

**Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Variabilität reaktiver
Stickstoffverbindungen im marinen Aerosol
küstenferner Gebiete der Nordsee**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Susanne Tamm
aus Hamburg

Hamburg 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker
2. Gutachter: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 17.7.2002

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis März 2002 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dannecker danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas und die stets wohlwollende Unterstützung und Förderung.

Herrn Dr. Michael Schulz danke ich ganz herzlich für die Betreuung, die fachlichen Diskussionen und die nicht endende Motivation.

Elke Plate, Andreas Rebers und Thomas Stahlschmidt waren mitverantwortlich für die sehr angenehme (Arbeits-) Atmosphäre in der Arbeitsgruppe Dr. Schulz.

Christine Stahlschmidt, Andrea Eisenhardt und Anette Henkel halfen durch ihren Einsatz bei der Probenahme (die z.T. unter widrigsten Bedingungen erfolgte) und unterstützten mich durch die vielen durchgeführten Messungen, sowie durch die äußerst schöne Zusammenarbeit.

Allen hier nicht namentlich genannten Hilfskräften danke ich für ihren Einsatz.

Torborg Krugmann trug durch das sorgfältige Ausführen von Analysen zum Gelingen dieser Arbeit bei, wofür ich ihr herzlich danke.

Dipl. Ing. Uwe Latarius möge gedankt sein für die Hilfe beim „Basteln“, Programmieren, Installieren etc.

Der restliche Arbeitskreis war für ein (- nicht selbstverständlich -) gutes Arbeitsklima verantwortlich, was das Arbeiten außerordentlich erleichterte.

Die Reederei Scandinavian Seaways ermöglichte mir diese Promotion durch die Erlaubnis zur Probenahme an Bord der Fähren. Hierfür und für die Unterstützung durch das Personal an Bord möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die finanzielle Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung und durch die Europäische Union (ANICE).

Meine Eltern ermöglichten mir durch ihre finanzielle Unterstützung das Studium, wofür ich ihnen sehr dankbar bin.

Thorsten Helms danke ich für die moralische Unterstützung, die Motivation und den Rückhalt. Ohne ihn wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung.....	9
3. Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen sowie analytische Konzentrationsbestimmungen.....	10
3.1. Die Sammeleinheit	10
3.1.1. Abtrennung partikulärer Aerosolbestandteile – die Filterkaskade	11
3.1.2. Abtrennung von Ammoniak und Salpetersäure – der Denuder	13
3.2. Aufarbeitung der Proben und analytische Konzentrationsbestimmungen	15
3.3. Förderpumpe und Durchflussbestimmung	17
3.4. Strategie der Probenahme.....	18
3.5. Ansteuerung der Regionen.....	23
3.6. Das Programm AUTOSCAN	26
3.7. Meteorologische Einordnung des Gesamtzeitraums der Probenahmen.....	30
4. Fehlerabschätzung für die Konzentrationsbestimmungen.....	40
4.1. Überblick über Einschränkungen bei Konzentrationsbestimmungen durch die Probenahme auf der Nordsee-Fähre	40
4.2. Nachweisgrenze	41
4.3. Analytischer Fehler verschiedener Konzentrationsbereiche	43
4.4. Verfälschte Probenkonzentrationen durch passiv gesammelten Anteil.....	46
4.4.1. Gasförmiger Blindwert.....	46
4.4.2. Partikulärer Blindwert.....	50
4.5. Auswirkung des Volumenfehlers auf die berechneten Konzentrationen.....	52
4.6. Verdampfung flüchtiger Verbindungen von den Partikelfiltern.....	54
4.7. Korrektur der Messwerte.....	59

5. Ergebnisse der Probenahmen.....	62
5.1 Skalisierung der Messwerte der nördlichen Regionen auf die Gesamtzeit der Probenahme auf der Fähre	62
5.2 Überblick über die Ergebnisse der Probenahmen	63
5.3. Ergebnis Ammoniak und Ammonium als reduzierte Stickstoffverbindungen	65
5.3.1. Überblick über Herkunft, Bedeutung und atmosphärische Modifikationen reduzierter Stickstoffverbindungen	65
5.3.2. Ergebnisse der Messung atmosphärischer Ammoniak- und Ammonium- Konzentrationen auf der Nordsee	71
5.3.2.1. Zeitliche Variabilität der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen.....	71
5.3.2.2. Räumliche Variabilität der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen.....	80
5.3.2.3. Vergleich der Ammoniak-Konzentrationen Seewasser – Atmosphäre.....	85
5.3.2.4. Berechnung der Deposition von Ammoniak.....	92
5.3.2.5. Zusammensetzung der Ammoniumsalze	96
5.4. Ergebnis Salpetersäure und Nitrat als oxidierte Stickstoffverbindungen	105
5.4.1. Stickoxide als Vorläuferverbindungen von Salpetersäure und Nitrat	105
5.4.2. Ergebnisse der Messung atmosphärischer Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen auf der Nordsee	111
5.4.2.1. Zeitliche Variabilität der Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen	112
5.4.2.2. Räumliche Variabilität der Salpetersäure- und Nitratkonzentrationen	124
5.4.2.3. Tag-Nacht-Gang der Salpetersäure- und Nitratkonzentrationen.....	132
5.4.2.4. Salpetersäure und Seesalz.....	135
5.4.2.5. Das System $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$ und sein thermodynamisches Gleichgewicht	141
6. Zusammenfassung.....	149
7. Literaturverzeichnis.....	157
8. Anhang	166

Abkürzungsverzeichnis

α	Aktivität
a	Jahr
ANICE	Atmospheric Nitrogen Inputs into the Coastal Ecosystem
AUTOSCAN	Automated Sampling and Chemical Analyzing
BADC	The British Atmospheric Data Centre
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
CLRTAP	Convention on Long-range Transboundary Air Pollution
d	Tage
DTB	Deutsche Bucht
DWD	Deutscher Wetterdienst
ECE	
EMEP	„Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe“
EU	Europäische Union
FTZW	Forschungs- und Technologiezentrum Westküste
K	Gleichgewichtskonstante
KMNI	Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut
kt	Kilo Tonnen
MIN	Mitte der Nordsee
MSC-W	Meteorological Synthesizing Centre-West
μm	Micrometer = 10^{-6} Meter
n	Anzahl
NBL	Nocturnal Boundary Layer
NLOE	Niedersächsisches Landesamt für Ökologie
nmol	Nano Mol = 10^{-9} Mol
nss-Sulfat	Nicht-Seesalz-Sulfat
NWN	Nordwestliche Nordsee
OSPAR	Oslo-Paris Kommission zum Schutz der marinen Umwelt des Nordost-Atlantiks
ppb	parts per billion
PTFE	Polytetrafluorethylen
SWN	Südwestliche Nordsee
T	Temperatur [K]
UBA	Umweltbundesamt
UN	United Nations
VOC	Volatile Organic Carbon
WFI	Westfrisische Inseln

1. Einleitung

Die Beeinflussung des menschlichen Lebensraumes durch anthropogene atmosphärisch-getragene Schadstoffe wurde in Europa erstmals in den siebziger Jahren mit dem Auftreten des „Sauren Regens“ und den daraus folgenden ausgedehnten Schäden am Ökosystem offensichtlich. Geschädigt wurden sowohl Wälder, Böden und Gewässer als auch Materialien einschließlich historischer Denkmäler. Die Problematik der luftgetragenen Schadstoffe zeigte auch, dass die Umweltprobleme des ausgehenden zweiten Jahrtausends sich nicht mehr regional oder national lösen ließen, sondern dass die internationale Begrenzung von Emissionen und die Beobachtung der Entwicklung der Immissionen nötig waren.

Emissionen und Bevölkerungsentwicklung

Zukunfts-Szenarios über die Entwicklung von Emissionen, wie z.B. der Stickstoffemissionen (speziell der oxidierten Stickstoffverbindungen) gehen global von einem weiteren Anstieg aus. Dieser Anstieg ist mit der Entwicklung der Weltbevölkerung verknüpft. Besonders der steigende Energieverbrauch in den sogenannten „Schwellenländern“ (Latein- und Südamerika, Nord- und Südafrika, Asien) führt zu höheren NO_x-Emissionen (GALLOWAY 1994). Das Resultat steigender Emissionen ist in den höher entwickelten Ländern bereits bekannt, und es wurden Maßnahmen ergriffen, um den negativen Einflüssen auf die Umwelt entgegen zu wirken. Für die Schwellenländer ist allerdings zu befürchten, dass deren Finanzkraft nicht ausreicht, um Regularien zur Eindämmung der Emissionen durchzusetzen. Da die weltweiten N-Emissionen weiter steigen werden, wird auch die hiermit verknüpfte Problematik mit Eutrophierung (Nährstoffangebot, das den tatsächliche Bedarf weit überschreitet), Versauerung und Anstieg der bodennahen Ozon-Konzentrationen weiter zunehmen.

Das Schelfmeer Nordsee

Für die Region Nord-Europa besitzt die Nordsee einen besonderen Stellenwert: Sie dient der Erholung und Entspannung, wirtschaftlichen Interessen im Bereich der Fischerei, der Rohstoffnutzung (Erdöl, Erdgas) und der Schifffahrt und stellt schließlich einen einzigartigen Lebensraum für Fauna und Flora dar. Eine derart unterschiedliche und z.T. auch widersprüchliche Nutzung eines Naturraumes muss zu Konflikten und Problemen führen. Soll die Nordsee auch weiterhin einer so vielschichtigen Nutzung zugänglich sein, so müssen die einzelnen Interessengruppen ihr Tun hinsichtlich der Nachhaltigkeit kritisch hinterfragen und u.U. auch Reglementierungen in Kauf nehmen.

Die Nordsee liegt auf dem Kontinentalschelf Nordwest Europas. Sie öffnet sich zum Atlantischen Ozean im Norden und über den Ärmelkanal im Südwesten sowie zur Ostsee im Osten. Küsten- oder Schelfmeere sind die Fortsetzung der Kontinente unter Wasser. Ihre Grenzen liegen per Definition dort, wo die Wassertiefe 200 Meter überschreitet. So gesehen umfassen die Schelfmeere 7.8 Prozent der globalen Meeresoberfläche. Sie enthalten allerdings nur 0.2 Prozent des im Weltmeer vorhandenen Wassers und produzieren 99 % der Weltfischerträge (DZU 2000). Diese Zahlen verdeutlichen den hohen ökologischen und ökonomischen Stellenwert der Schelfmeere.

Die Nordsee weist eine Fläche von 525000 km² auf. Sie wird unterteilt in die flachere südliche Nordsee (Wassertiefen von 20 m – 40 m) und Deutsche Bucht, die zentrale Nordsee, die nördliche Nordsee (Wassertiefen 40 m – 150 m), das Skagerrak und die Norwegische Rinne (mit 700 m Wassertiefe der tiefste Teil der Nordsee). Im Süden ergibt sich aufgrund der geringen Wassertiefe und der dort befindlichen Estuarien eine hohe Belastungssituation des Meerwassers. Das Wassereinzugsgebiet der Nordsee umfasst eine Fläche von ungefähr 850000 km² mit 164 Millionen Einwohner, die in dieser Region leben (DZU 2000).

Schadstoff-Einträge über die Flüsse und über die Atmosphäre belasten das Ökosystem der Nordsee, wobei sich Eutrophierung hauptsächlich in den Estuarien, den Fjorden und dem Wattenmeer findet.

Ökologie (Nährstoffsituation in der Nordsee)

Der atmosphärisch eingetragene Stickstoff ist für das Algenwachstum direkt verfügbar, während in Flüssen auch eine Fixierung des Stickstoffes an biologisches Material beobachtet wird.

Das Phytoplankton (einzellige Algen) stellt den Beginn der marinen Nahrungskette dar. Verschiedene Phytoplanktonarten haben unterschiedliche Ansprüche an die Nährstoff-situation. Eine Veränderung der Nährstoff-Konzentration kann somit zu einer Verschiebung der Zusammensetzung des Phytoplanktons führen. Etwa 20 verschiedene Phytoplanktonarten in der Nordsee produzieren Toxine (Giftstoffe). Einige dieser Toxine sind für Fische direkt giftig, während der Mensch meistens indirekt bedroht ist (z.B. beim Verzehr von Muscheln, in denen die Toxine angereichert werden).

Im Experiment konnte nachgewiesen werden, dass bestimmte Algenarten bei Stickstoff-überschuss toxische Eigenschaften entwickeln. 1988 trat eine dieser Algenarten massenhaft im Skagerrak, Kattegatt sowie in einigen Fjorden auf und führte zu einem massiven Fischsterben (z. B. auch in Lachsfarmen).

Der Nährstoffhaushalt und das Algenwachstum werden in der deutschen Bucht seit über 30 Jahren von der Biologischen Anstalt Helgoland (BAH) beobachtet. Diese Untersuchungen zeigen einen Anstieg der Phosphat-Konzentrationen bis Mitte der achtziger Jahre. Durch Maßnahmen, wie die Einführung phosphatfreier Waschmittel, wurde seit 1985 eine signifikante Abnahme der Phosphat-Einträge in die Nordsee und in den neunziger Jahren ein starker Rückgang der Phosphat-Konzentrationen beobachtet, während die Gesamteinträge für Stickstoff relativ unverändert blieben (OSPAR 2000). Die Flusseinträge sind aufgrund der Abhängigkeit von den jeweiligen Abflussmengen sehr variabel.

Die Nitratkonzentrationen stiegen dagegen erst in den achtziger Jahren an. Sie verdreifachten sich im Jahresmittel innerhalb weniger Jahre und zeigen bis heute keine eindeutige Tendenz hin zu sinkenden Konzentrationen. Die ungleiche Entwicklung der Stickstoff- und Phosphor-Konzentrationen führte zu Veränderungen des N:P-Verhältnisses, wobei diese Veränderung, wie bereits oben erwähnt, für die Entwicklung des Algenartenspektrums wichtiger ist als die absoluten Nährstoffkonzentrationen.

Der Eintrag von Nährstoffen über die Flüsse beeinflusst hauptsächlich die Küstengewässer der Nordsee. Negative Einflüsse sind hier das periodische Auftreten von Störungen des Ökosystems wie z.B. eine Sauerstoff-Abreicherung und das Absterben benthischer Organismen (auf dem Meeresboden lebend). In überdüngten Gewässern ist die Sauerstoffproduktion in den oberflächlichen Wasserschichten durch das Plankton sehr hoch. Das abgestorbene Pflanzenmaterial sinkt aber in tiefere Schichten, und wenn es dort abgebaut wird, führt dies zu einem gesteigerten Sauerstoffverbrauch am Meeresboden und im Sediment, wobei es zum völligen Sauerstoffschwund kommen kann. Unter solchen Bedingungen können nur wenige Organismen überleben.

Maßnahmen zur Emissionsminderung

Bereits 1972 wurde das Übereinkommen zur Verhütung von Meeresverschmutzungen durch das Einbringen von Abfällen durch Schiffe und Luftfahrzeuge in Oslo (Norwegen) unterzeichnet. Diese ersten Maßnahmen, direkte Verschmutzungen des Nordostatlantiks und der Nordsee zu verhindern, wurden 1974 in Paris mit dem Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt des Nordostatlantiks erweitert. Schon damals haben die Mitgliedsstaaten die Bedeutung der Belastung der Meere durch terrestrische Emissionen erkannt und entsprechende Maßnahmen eingeleitet. Im Jahr 1992 wurde das OSPAR (Oslo-Paris)-Übereinkommen getroffen, welches die beiden Vorgänger einschließlich der Zusatzprotokolle ablöste.

Zu Beginn der achtziger Jahre wurde dann im Rahmen des "Übereinkommens über weiträumige, grenzüberschreitende Luftverunreinigung" (Convention on Long-range Trans-boundary Air Pollution, UN/ECE-CLRTAP) mit der systematischen Untersuchung dieser Problematik begonnen

Die Emissionen von SO_2 und NO_x (später auch von NH_3) wurden europaweit quantifiziert und reglementiert. Die Bundesrepublik Deutschland verpflichtete sich zu einer Verringerung der Emissionen stickstoffhaltiger Luftschadstoffe. Im Rahmen des UN ECE-Protokolls, welches die Schädigungen durch Versauerung, Eutrophierung und bodennahes Ozon berücksichtigt, sollten die NO_x -Emissionen bis zum Jahr 2010 auf 1081 kt und die NH_3 -Emissionen auf 550 kt reduziert werden.

Die Ziele des ersten NO_x -Protokolls des CLRTAP, nämlich die Emissionen bis zum Jahr 1994 auf die Werte des Jahres 1987 zurückzuführen, wurden von den meisten Unterzeichner-Staaten in Europa erreicht. Als nächstes Ziel wurde die Reduzierung der europäischen NO_x -Emissionen um 30 % im Zeitraum 1990 bis 2000 angestrebt. Das Erreichen dieses Zieles scheint u.a. aufgrund der Zunahme des Straßenverkehrs, speziell des Fernlastverkehrs, fraglich, es sind jedoch auf EU-Ebene Maßnahmen zur weiteren Reduzierung der NO_x -Emissionen geplant. Die Ammoniak-Emission sind in den oben erwähnten Protokollen noch nicht berücksichtigt worden. Sie werden seit einigen Jahren aber ebenfalls verstärkt untersucht, da auch sie zur Eutrophierung und Bodenversauerung beitragen.

Bei der Beurteilung der Maßnahmen zur Verringerung der Emissionen ist zu beachten, dass Ökosysteme wie z.B. die Nordsee mit einem Zeitversatz auf Veränderungen der Einträge reagieren. Die Verringerungen der Emissionen in Europa führten z.B. nicht in gleichem Maße zu geringeren Schadstofffrachten der Flüsse. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in der Remobilisierung der Schadstoffe aus dem Sediment der Flüsse (OSPAR 2000).

Außerdem fehlt für eine Vielzahl von atmosphärischen Prozessen noch immer eine genaue Parametrisierung, und somit sind die modellhaft vorhergesagten atmosphärischen Depositionen in die Nordsee entsprechend unsicher. Die Veränderungen im Aerosol (Phasenumwandlung, Reaktion, Emission und Deposition) sind für die Bestimmung der Einträge der Nährstoffe in die Nordsee von großer Bedeutung und müssen deswegen genau erforscht werden.

Atmosphäre und atmosphärische Einträge

Die Einträge von Schadstoffen in die Nordsee werden (speziell im Winter) von den Flusseinträgen dominiert (SANDERS *et al.* 1997). Im Sommer und Herbst sind dagegen die atmosphärischen Einträge in die Nordsee von größerer Bedeutung als in den übrigen Jahreszeiten.

Die größte Fraktion der partikulären Einträge machen Ammonium und Nitrat aus anthropogenen Quellen aus. Hier nehmen die atmosphärischen Einträge die gleiche Größenordnung ein wie die Flusseinträge (RENDELL *et al.* 1993).

Während in der letzten Dekade die atmosphärischen Einträge der Schwermetalle z.T. stark zurückgingen, haben sich die atmosphärischen Stickstoffeinträge wenig verändert, obwohl seit 1990 die Emissionen der Stickoxide in Europa um 10-15 % reduziert worden sind. (OSPAR 2000)

Von den Kommissionen zum Schutz der Meeresumwelt (OSPAR-Kommission für die Nordsee und Helsinki-Kommission für die Ostsee) werden periodisch Abschätzungen der Einträge von Nähr- und Schadstoffen in die Meere vorgenommen. Danach werden Nord- und Ostsee zusätzlich zu den über die Flüsse eingebrachten Nährstoffen erheblich durch den Eintrag von Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus der Luft belastet. So stammt nach Abschätzungen der Kommissionen ein Drittel der Gesamt-Stickstoffeinträge in die Nord- und Ostsee aus der Atmosphäre. Die atmosphärischen Stickstoffeinträge in die Nordsee werden auf 330 kt jährlich geschätzt. Über die Flüsse der Nordsee-Anliegerstaaten wurden 1996 nach Angaben der OSPAR-Kommission rund 830 kt Stickstoff eingebracht (Abbildung 1). Im mehrjährigen Mittel beträgt der Anteil der atmosphärischen Einträge an den Gesamteinträgen für den Stickstoff 20-35 % (OSPAR 2000). Der Luftpfad besitzt damit neben den Frachten, die über die Flüsse mitgeführt werden, eine hohe Bedeutung in Bezug auf die Eutrophierung der Nordsee.

Für gelöste und partikuläre Schadstoffe, die über Flusseinträge die Nordsee erreichen, finden sich unterschiedliche Verteilungen. Während die gelösten Schadstoffe prinzipiell der Bewegung der eintretenden Wassermassen folgen, erfolgt für die partikel-gebundenen Schadstoffe die Sedimentation z.B. im Estuar oder im Wattengebiet. Aus dem Sediment kann Stickstoff unter anoxischen (sauerstoffarmen bzw. sauerstofffreien) Bedingungen (z.B. im Estuar) bakteriell denitrifiziert werden. Somit sollten bei der Bewertung der Flusseinträge derartige Prozesse berücksichtigt werden.

Die atmosphärischen Einträge sind aufgrund der weitflächigeren Verteilung von großer Bedeutung, denn auch küstenfernere Regionen können von luftgetragenen Schadstoffen

beeinflusst werden. Aufgrund der relativ niedrigen atmosphärischen Verweildauer von stickstoffhaltigen reaktiven Gasen wie Ammoniak und Salpetersäure deponiert allerdings der größte Teil dieser Schadstoffe nahe der Küstenlinie. Die Bildung feiner Partikel aus diesen Gasen kann aber zu einem längeren Transport führen und somit auch die entlegeneren Bereiche der Nordsee beeinflussen.

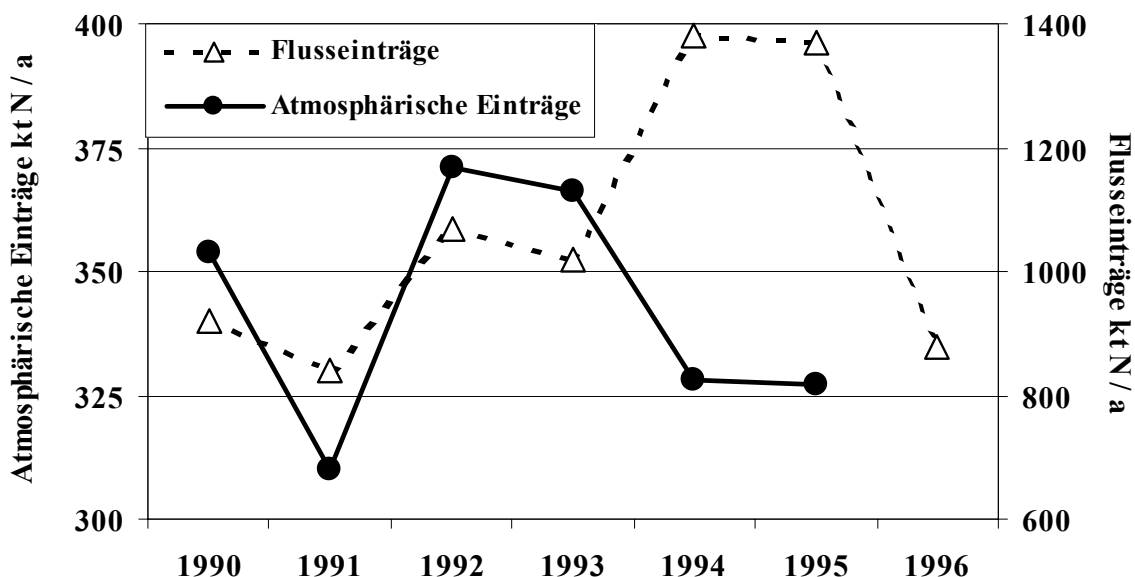


Abb. 1: Stickstoffeinträge in die Nordsee über den atmosphärischen Pfad und über die Flüsse (OSPAR 1998a und OSPAR 1998b).

Das Aerosol

Das Aerosol ist definiert als Suspension von Partikeln und Flüssigkeitströpfchen in der umgebenden Gasphase. Natürliche Prozesse, wie z.B. die Erosion von Böden oder die Erzeugung von Sea-Spray (Seewasser-Tröpfchen), führen global zu großen Mengen an Aerosol-Partikeln. Vulkanismus (u.a. SO_2), Gewitterblitze (NO_x), bakterieller Stoffwechsel (u.a. N_2) sowie das Veratmen des Sauerstoffes (erzeugt CO_2) bei Säugetieren führen zu großen Mengen natürlich emittierter Gase. Demgegenüber steht eine anwachsende Menge an Gasen und Partikeln, die aufgrund anthropogener Aktivitäten (z.B. bei Verbrennungsprozessen) in die Atmosphäre gelangen und von ganz unterschiedlichem Gefährdungspotential für das Ökosystem sind. Während die von Schwermetallen und persistenten organischen Verbindungen (POPs) ausgehende Gefahr erkannt wurde und in Europa die eingeleiteten Maßnahmen zur Reduzierung der Emissionen auch zu Verringerungen der Immissionen führten, wurden für die stickstoffhaltigen luftgetragenen Nährstoffe kaum geringere atmosphärische Konzentrationen beobachtet. (DZU 2000)

Das Aerosol als Suspension von Partikeln und Flüssigkeitströpfchen in Gasen ist nicht statisch, sondern eine Vielzahl von Reaktionen und Phasenübergängen ist möglich, wobei eine Abhängigkeit der stattfindenden Reaktionen und Reaktionsraten von den meteorologischen Bedingungen (Temperatur, relative Luftfeuchte, Strahlung, turbulente Durchmischung (Wind)) zu finden ist. Klimaänderungen in Form von veränderten Windrichtungshäufigkeiten und Windgeschwindigkeiten bewirken somit auch Änderungen in der Menge und Zusammensetzung des Aerosols.

Wird ein Schadstoff emittiert, so ist dessen atmosphärische Ausbreitung von seiner Depositionsgeschwindigkeit abhängig. Erfolgen nun Reaktionen oder Phasenumwandlungen, so ändert sich die Depositionsgeschwindigkeit und damit auch die Ausbreitung des Schadstoffes. Eine genaue Zuordnung zur partikulären oder gasförmigen Phase ist deswegen von großer Bedeutung.

Detaillierte Untersuchungen der Zusammensetzung des marinen Aerosols verbessern nicht nur das Verständnis für die Deposition und die Mechanismen, die diese kontrollieren, sondern sie sind auch wichtig, um die Genauigkeit von Modellen zu erhöhen, die beispielsweise Depositionsprozesse bilanzieren wollen.

Vorhandene Datensätze

Die Bestimmung der Stickstofffrachten in die Nordsee erfolgt für Flusseinträge und atmosphärischen Einträge auf unterschiedliche Weise. Während die Flusseinträge aus Konzentrations-Messungen des Fluss-Wassers und den Abflussmengen abgeschätzt werden können, sind Immissions-Messungen auf See nicht flächendeckend und repräsentativ möglich. Die atmosphärischen Einträgen werden entweder bestimmt, indem an Küstenstationen gemessene atmosphärische Konzentrationen auf die Bereiche der offenen See extrapoliert werden, oder es müssen Modellrechnungen durchgeführt werden.

Die Extrapolation der Küstendaten vernachlässigt häufig die Effekte der Küstenlinie mit den sich ändernden chemischen und physikalischen Bedingungen beim Transport von Luftmassen von Land auf die offene See, oder berücksichtigt sie nur sehr vereinfacht.

In atmosphärischen Transportmodellen kann unter Berücksichtigung der meteorologischen Situation die trockene und nasse Deposition auf offener See berechnet werden. Speziell die Vorhersage der nassen Deposition ist allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet, da zeitlich hochaufgelöste Fernerkundungs-Daten zur exakten Bestimmung des Niederschlages (sowie der Strahlung und der Wolkenbedeckung) nicht zur Verfügung stehen (KRELL und SCHLÜNZEN 2001). Die nasse Deposition ist von besonderer Bedeutung, da ein Nieder-

schlagssereignis, das benötigte Nährstoffe liefert, u.U. für den Ausbruch einer Algenblüte verantwortlich sein kann. Diese Situationen treten besonders in Phasen mit hoher Primärproduktion und limitiertem Nährstoffangebot auf.

Des Weiteren fehlen genaue Daten zur Seesalz-Produktion, wobei das Seesalz speziell für die Reaktion mit Salpetersäure von großer Bedeutung ist, da die Depositionsgeschwindigkeit beeinflusst wird.

Atmosphärischen Modellen mangelt es momentan noch an der genauen Beschreibung der chemischen Prozesse in der Atmosphäre und an der Kopplung dieser Algorithmen mit Modellen, die die Wechselwirkungen zwischen Ozean und Atmosphäre berücksichtigen. Die Kopplung von Chemie-Modulen, die Reaktionen in allen Phasen (fest, flüssig und gasförmig) berücksichtigen, mit der modellhaft berechneten Wolkenbildungen muss ebenfalls noch verbessert werden, da das *In-Cloud-Scavenging* (Einschluss von Gasen und Partikeln in Tropfen des Wolkenwassers) und die folgenden Reaktionen in der wässrigen Phase für viele Verbindungen von Bedeutung sind (Oxidation von SO_2 zum Sulfat etc.) (SCHLÜNZEN 2001).

Um Modellrechnungen zu validieren, ist der direkte Vergleich mit Messungen am besten geeignet, da durch Variation der Parameter des Modells systematische Fehler identifiziert werden können.

Messungen auf der offenen See sind aufgrund der Schwierigkeiten in Zusammenhang mit der Erreichbarkeit der Messeinrichtungen (Bojen und Plattformen), der zeitlichen Begrenzung (Forschungsfahrten) und der Durchführbarkeit bei hohen Windstärken (Forschungsfahrten) seltener als Messungen an Landstationen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Datensituation in dem Zeitraum 1972 – 1999 in der Nordsee-Region.

Tab. 1: Übersicht über die Messungen stickstoffhaltiger Verbindungen in dem Zeitraum 1972 – 1999 im Gebiet der Nordsee, wie sie in der Daten-Basis von SYKON (Synthesis and New Conception of North Sea Research) nach SCHULZ (2001) zusammengestellt sind. Der Anteil der Proben auf offener See korrespondiert mit der Anzahl der Proben. Die Angabe der Konzentration bezieht sich auf Gas- und Aerosolmessungen, während „Deposition“ die Messung der Nassdeposition, der Gesamtdposition und, in einer geringen Anzahl, der Trockendeposition beschreibt.

Stickstoff- haltige Verbindung	Anzahl der Proben		Anteil „offene See“		Akkumulierte Probenahme-Zeit
	Konzentration	Deposition	Konzentration	Deposition	Konz. + Dep.
	[n]	[n]	[%]	[%]	[d]
Salpetersäure	750	-	33.1	-	1480
Nitrat	1380	10610	29.5	5.3	36500
Ammoniak	8429	-	47.4	-	1500
Ammonium	1000	10490	40.6	5.2	26660

2. Aufgabenstellung

Um die Auswirkungen steigender Nährstoff-Einträge in das Ökosystem Nordsee besser zu verstehen, ist es notwendig, sowohl die Größenordnung als auch die (saisonale) Variabilität der Einträge zu kennen. Speziell extreme Depositionsereignisse in Situationen mit einem eingeschränkten Nährstoff-Angebot (z.B. im Sommer oder frühen Herbst) sind aufgrund ihrer Seltenheit und als mögliche Ursache für eine Algenblüte von großer Bedeutung (SPOKES *et al.* 1993).

Da die ständige Kontrolle der Nährstoff-Einträge auf der gesamten Nordsee aus logistischen und finanziellen Gründen nicht durch Probenahmen erfolgen kann, sollte im Rahmen dieser Arbeit ein Datensatz erstellt werden, der einen langen Zeitraum und eine große Fläche abdeckt. Unter Verwendung eines derartigen Datensatzes lassen sich dann auch atmosphärische Transportmodelle überprüfen und verbessern.

Um bei der Bestimmung der Immissions-Situation bezüglich der stickstoffhaltigen Nährstoffe die unterschiedlichen Ausbreitungs- und Depositions-Eigenschaften von partikulären und gasförmigen Verbindungen zu berücksichtigen, sollten die mengenmäßig bedeutendsten Verbindungen beider Phasen für den Bereich der Nordsee quantifiziert werden. Für die Gasphase sind diese Verbindungen das Ammoniak neben der Salpetersäure und entsprechend für die partikuläre Phase das Ammonium sowie das Nitrat.

Da die angestrebte Langzeit-Datenbasis nicht durch individuelle Forschungsfahrten erreicht werden konnte (aus finanziellen und personellen Gründen), wurde die Alternative des *Ships of Opportunity* gewählt. Hierbei handelt es sich um Fracht- oder Fährschiffe mit sich wiederholenden Fahrrouten, die mit notwendigen automatisierten Geräten ausgerüstet werden können. Für die Probenahme auf der Nordsee wurde die Personen- und Autofähre zwischen Hamburg und Harwich (GB) ausgewählt.

Die Probenahme auf der England-Fähre setzte die Entwicklung einer automatisierten Apparatur mit Mess- und Steuersoftware voraus. Auch die Möglichkeit der Fernabfrage des Systems sollte implementiert werden, da dies die Kontrolle der Funktionsfähigkeit erlaubte und die Wahrscheinlichkeit von Datenlücken verringerte.

3. Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen sowie analytische Konzentrationsbestimmungen

Die Probenahme an Bord der Nordseefähre musste den Anforderungen, die vom marinen Umfeld gestellt werden, genügen. Hierbei sind besonders die schnelle Korrosion unedler Metalle und die Dichtigkeit gegen Spritzwasser von Bedeutung. Aber auch durch die Gestaltung der Fahrpläne der Fähre mussten Einschränkungen gemacht werden. Es standen für die Betreuung der Probenahme maximal 4 Stunden zur Verfügung. In dieser Zeit musste der Wechsel der Proben und die Sicherung der Daten erfolgen. Ein zusätzliches Zeitkontingent für eventuelle Reparaturen musste ebenfalls noch vorhanden sein.

Der Aufbau und die Strategie der Probenahme sowie die zu deren Realisierung entwickelte Mess- und Steuertechnik werden in diesem Kapitel präsentiert.

Im Folgenden wird die Sammeleinheit zur separaten Bestimmung partikulärer und gasförmiger Aerosolbestandteile vorgestellt und die anschließende Analytik beschrieben.

3.1. Die Sammeleinheit

Das Ziel der Probenahme war die separate Bestimmung von partikulären und gasförmigen Bestandteilen des Aerosols. Die Beprobung dieser Spezies wurde durch Wissenschaftler unterschiedlichster Nationen im Laufe der letzten 15 Jahre immer weiter optimiert und führte zu unterschiedlichen Techniken. Die Gase wurden entweder auf beschichteten Filtern, oder aber, aufgrund ihres höheren Diffusions-Koeffizienten gegenüber den Partikeln, in sogenannten Denudern (Diffusionsabscheidern) absorbiert. Eine kombinierte Probenahme-Technik aus einer Partikel- und einer Gas-sammelnden Einheit erwies sich als sicherste Methode. Diese kombinierte Methode garantiert neben hoher Sammeleffizienz auch geringste Artefakte, welche zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen würden. Mit dieser Methode gab es bereits langjährige Erfahrung im Arbeitskreis Dannecker (SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991, SCHMOLKE 1994, BEHLEN 1996, PLATE 2000). Eine Sammeleinheit bestand aus einer Filterkaskade und zwei Denudern. In der Partikel-sammelnden Filterkaskade wird ein Partikelfilter benutzt, um Partikel abzutrennen. Um die Verdunstung von flüchtigen Salzen nachträglich quantifizieren zu können, wurden dem Partikelfilter sogenannte Backup-Filter nachgeschaltet. Diese Backup-Filter sammeln die aus Salzen verdunsteten Gase. Durch die Bildung der Differenz zur Gas-sammelnden Einheit, den Denudern, konnte der verdunstete Anteil von dem tatsächlich vorhandenen gasförmigen Anteil separiert werden.

Im Folgenden sollen die partikel- und die gassammelnde Einheit vorgestellt werden.

3.1.1. Abtrennung partikulärer Aerosolbestandteile – die Filterkaskade

Die Abtrennung von Partikeln aus dem Aerosol erfolgt meist durch Akkumulation auf Filtern. Diese Sammeltechnik kann von einer Reihe von Fehlerquellen beeinträchtigt werden. Die Partikel können über die gesamte Zeit der Beprobung mit den Gasen des Aerosols reagieren. Solche Reaktionen können zu positiven oder negativen Artefakten führen. Die Änderung anderer Eigenschaften des Aerosols, wie z.B. der Wassergehalt in der Luft oder die Temperatur, können ebenfalls die Komposition der auf dem Filter gesammelten Partikel verändern, da Salze abdampfen oder Gase kondensieren können.

Die Abscheidung der Partikel auf Partikelfiltern wird durch den Unterdruck über die Fläche des Filters erzeugt. Bei der idealen isokinetischen Filterprobenahme erfolgt eine Anströmung des Filters derart, dass Eintrittsgeschwindigkeit gleich Windgeschwindigkeit ist. Erfolgt die Probenahme nicht isokinetisch, so ist das Spektrum der Partikelgrößen, die auf dem Filter gesammelt wurden, zu kleineren Partikeln hin verschoben. Bei konstantem Unterdruck ist die Sammeleffizienz von den herrschenden Windverhältnissen abhängig. Je höher die Windgeschwindigkeit ist, desto kleiner werden die Partikel, die auf die Filteroberfläche abgelenkt werden können, da die Flugbahn größerer Partikel aufgrund deren Trägheit nicht leicht verändert werden kann.

Bei hohen Windgeschwindigkeiten muss allerdings auch ausgeschlossen werden, dass die Filteroberfläche turbulent angeströmt wird, da sonst nicht-reproduzierbare Probenahme-Bedingungen herrschen würden. Um den einströmenden Fluss zu laminarisieren, wurden zu Beginn der Probenahme auf der Nordsee-Fähre zusätzliche Einlass-Öffnungen aus Teflon benutzt. Danach wurde das Innere der Holzkiste (siehe Abbildung 2) durch eine untere Abdeckung geschützt. Die Anströmung wurde durch breite seitliche Öffnungen zwischen der unteren Öffnung und der Holzkiste gewährleistet.

Im marinen Aerosol liegen die Partikel zum größten Teil als gesättigte oder übersättigte Lösungen vor, da die im Aerosol vorhandenen Salze zum Teil einen hygroskopischen Charakter zeigen und an der Küste und über dem offenen Meer durchschnittliche relative Luftfeuchten von 70-80 % herrschen. Das bedeutet für einige Salze das Erreichen des Deliqueszenzpunktes und somit der Übergang in eine konzentrierte Lösung. Die Tatsache, dass das Aerosol über dem Meer zum größten Teil in Form von Flüssigkeitströpfchen vorliegt, und dass hohe Luftfeuchten herrschen, stellt besondere Anforderungen an das zur Partikelabtrennung verwendete Filtermaterial. Das Filter darf sich nicht zusetzen, das heißt, dass ein hydrophobes Material von Vorteil wäre. Teflon (PTFE) als Filtermaterial kann all diesen Anforderungen genügen.

Ein spezielles Problem der Partikelsammlung mit Filtern stellt die Flüchtigkeit mancher Salze bzw. konzentrierter Salzlösungen dar. Steht der Dampfdruck einer Komponente über den Lösungsströpfchen nicht mit der Konzentration in der Lösung im Gleichgewicht, so kann es zum Abdampfen von flüchtigen Komponenten kommen. Hier sind speziell die ammoniumhaltigen Salze, wie z.B. NH_4NO_3 oder NH_4Cl zu nennen.

Sinkt während einer Filterprobenahme die gasförmige Konzentration einer flüchtigen Spezies in der zu beprobenden Luft, z.B. weil die Fähre durch unterschiedlich stark belastete Regionen fährt, so führt dies zum Abdampfen der Spezies, die sich nicht mehr im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befinden. Um diese flüchtigen Salze trotzdem mit der Filterkaskade erfassen zu können, waren stromabwärts hinter dem Partikelfilter zwei sogenannte Backup-Filter angebracht. Das Prinzip der Filterkaskade beruht auf der Kombination eines Partikelfilters aus PTFE (SARTORIUS, 50 mm Durchmesser, 5 μm Porenweite) mit zwei Backup-Filtern. Die Backup-Filter sollen Gase aufnehmen, die vom Partikelfilter abdampfen. Für saure Gase wurde ein Nylon-Filter (GELMAN, 50 mm Durchmesser, 1 μm Porenweite) benutzt. Basische Gase wurden auf einem imprägnierten Papierfilter (WHATMAN; Typ 41, 50 mm Durchmesser) absorbiert.

Die Papierfilter mussten vor der Imprägnierung gewaschen werden, da ansonsten ein hoher Ammonium-Blindwert zu berücksichtigen gewesen wäre. Nach dem Waschen und Trocknen wurde jedes Filter mit 500 μl Phosphorsäure (5 %) benetzt und getrocknet. Die Filter wurden maximal 2 Monate gelagert, da nach längerer Lagerung deutliche Veränderungen am Filter zu beobachten waren. Die Trockenlagerung erfolgte in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure.

Für die PTFE- und Nylon-Filter waren keine vorbereitenden Maßnahmen nötig, da sie blindwertarm sind und nicht weiter modifiziert werden mussten. Die Filter wurden in einem Filterkopf aus PTFE fixiert. Eine ausführliche Konstruktionszeichnung des Filterkopfes findet sich bei BEHLEN (1996). Die Filterkaskade wurde so mit den Filtern bestückt, dass die einströmende Luft zuerst das Partikelfilter passiert. Direkt hinter dem Partikelfilter befindet sich das Nylon-Backup-Filter. Ein Abstandshalter trennt die beiden ersten Filter von dem sauer-beschichteten Whatman-Backup-Filter. Diese Trennung ist notwendig, da ansonsten eine Kontamination des Nylonfilters möglich wäre.

Nach Beendigung der Probenahme wurden die Filterkaskaden sorgfältig in Polyethylen-Beuteln verpackt und in das Labor transportiert. Im Labor erfolgte dann sofort die Überführung der einzelnen Filter in Polypropylen-Schraubröhrchen. Bis zur Eluierung wurden die Röhrchen bei 4°C gekühlt.

Sollte eine neue Probenahme begonnen werden, so wurden die Filterkaskaden erst kurz vor der Abfahrt zur Fähre mit Filtern belegt, um mögliche Kontaminationen zu vermeiden. Die einzelnen Filterkaskaden wurden in Polyethylen-Beutel verpackt und so transportiert, dass die Filteroberfläche des Partikelfilters nicht berührt oder gar beschädigt wurden.

3.1.2. Abtrennung von Ammoniak und Salpetersäure – der Denuder

Der Diffusionsabscheider – Denuder genannt – ist ein Glasrohr, an dem Veränderungen vorgenommen wurden und dessen innere Oberfläche beschichtet ist. Abhängig von der Modifizierung werden verschiedene Denudertypen unterschieden. Die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Typen sind den Ringspalt- oder Annular-Denudern zuzuordnen. Die Annular-Denuder sind mit einem Glaskörper gefüllt, und das Aerosol passiert den Denuder durch einen ringförmigen Spalt zwischen innerem Glaskörper und dem äußeren Glasrohr.

Die innere Oberfläche der Denuder muss vor der Benutzung spezifisch beschichtet werden. Die Beschichtung bewirkt die Absorption des zu beprobenden Gases. Das Prinzip des Denuders beruht darauf, dass er *laminar* und *senkrecht* von dem zu beprobenden Aerosol durchströmt wird. Diese Anordnung schließt eine Abscheidung der Partikel durch Impaktion bei turbulenter Anströmung oder durch die Wirkung der Schwerkraft aus. Bei ausreichender Länge des Denuders erfolgt eine quantitative Absorption des Gases.

Der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten von Gasen und Partikeln ist so groß, dass die feinen Partikel, die den Denuder passieren, nicht von der inneren Oberfläche absorbiert werden. Die Anströmgeschwindigkeit des Aerosols in den Denuder ist so gering, dass grobe Partikel meist gar nicht hinein gelangen. Der innere Glaskörper des Annular-Denuders verkürzt die Weglänge, die ein Gasmolekül zurücklegen muss, um die Innenwand zu erreichen, d.h. es wird eine höhere Effizienz erreicht. Außerdem ist durch den Glaskörper die innere Oberfläche vergrößert.

Um eine quantitative Absorption zu gewährleisten, ist es notwendig, die Länge des Denuders mit dem Diffusionskoeffizienten des zu bestimmenden Gases abzustimmen. Die Dimensionierung der in dieser Arbeit verwendeten Denuder geht auf FERM (1979) und POSSANZINI *et al.* (1983) zurück.

Je Denuder lässt sich bei unterschiedlicher chemischer Reaktivität nur ein Gas bestimmen. Ist das Ziel nun die Bestimmung von Ammoniak und Salpetersäure, so ist für jede Spezies ein eigens beschichteter Denuder notwendig. Die Zusammensetzung der Beschichtungslösungen zur Absorption von Ammoniak und Salpetersäure sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tab. 2: Verwendete Beschichtungslösungen für die Bestimmung von Ammoniak bzw. Salpetersäure mit Annular-Denudern.

zu beprobendes Gas	Zusammensetzung der Beschichtungslösung
Salpetersäure	2 % NaCl, 1 % Glycerin, Spatelspitze SiO ₂
Ammoniak	2 % Citronensäure, 1 % Glycerin, Spatelspitze SiO ₂

Die Zusätze von Glycerin und Siliciumdioxid sollten die Absorption der Gase auf der inneren Oberfläche erleichtern. Glycerin gibt der Oberfläche einen feuchten Charakter und erleichtert dadurch speziell bei Trockenheit die Absorption des zu beprobenden Gases, während das Siliciumdioxid zum einen die Größe der Oberfläche erhöht und zum anderen bei hohen Luftfeuchtigkeiten ein Abfließen der Beschichtung verhindert.

Die Funktionsfähigkeit eines Denuders ist stark davon abhängig, dass er laminar durchströmt wird. Speziell Probenahmen auf See unterliegen nun allerdings häufig rauen Wetterbedingungen. Um zu verhindern, dass der Denuder bei höheren Windgeschwindigkeiten turbulent angeströmt wird, wodurch auch der Eintrag von Partikeln an der Einlass-Öffnung möglich ist und zu Kontaminationen führen kann, wurde jeder Denuder mit einem zusätzlichen Einlass versehen. Dieser Einlass bestand aus einem 5 cm langem Polypropylen-Röhrchen. Das Röhrchen war mit einem kurzen Silikonschlauch, der der Befestigung diente, versehen. Der Silikonschlauch wurde über die Einlass-Öffnung des Denuders gestülpt (siehe Abbildung 2). Dieses separate Wegstück gewährleistete eine Beruhigung der Luftströmung vor Erreichen des beschichteten Denuderteils. Die Einlassröhrchen sind zwar gut geeignet, um eine Laminarisierung zu bewirken, sie können allerdings auch zu Artefakten führen, da auf ihnen bereits eine Absorption des zu beprobenden Gases erfolgen kann. Auch sind Partikel, die am Einlass impaktierten, in der Lage, mit den Gasmolekülen zu reagieren und diese somit dem Nachweis zu entziehen. Diese Tatsache ist speziell bei der Beprobung von Salpetersäure im marinem Umfeld von Bedeutung, da aufgrund der hohen Seesalz-Konzentration des Aerosols sicherlich Seesalzpartikel am Denuder-Einlass impaktieren und die Reaktion der Salpetersäure mit den Seesalzpartikeln zu Minderbefunden führt.

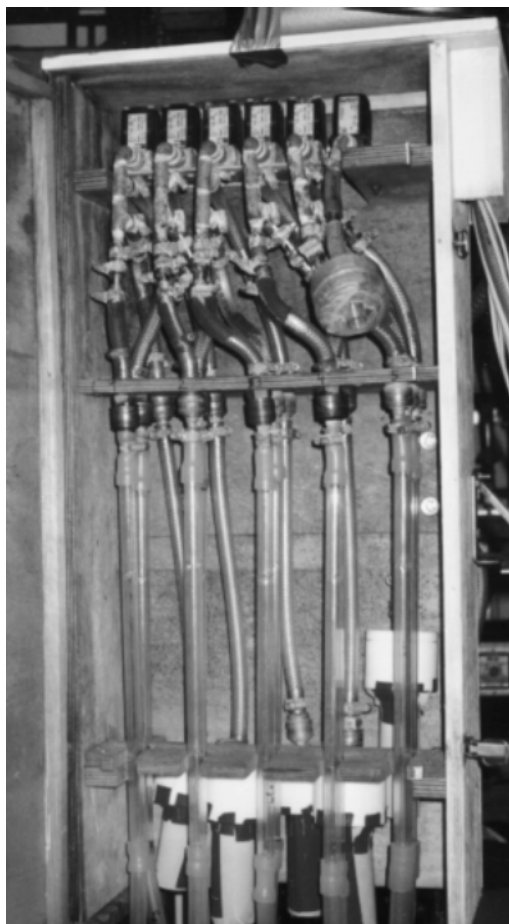


Abb. 2: Anordnung der Denuder (Vordergrund) und der Filterkaskaden (Hintergrund) in der Holzkiste.

Während der Probenahme auf der Nordseefähre befanden sich die Denuder und die Filterkaskaden in einer eigens gebauten Holzkiste:

Im oberen Teil der Abbildung sind die Magnetventile zur Ansteuerung der einzelnen Sammeleinheiten zu erkennen. Das sogenannte Hafenventil mit einem ungenutzten Partikelfilter befindet sich auf der Abbildung rechts. Die Versorgungsleitungen der Magnetventile und der Anschluss an die Pumpe wurden durch die Abdeckung am rechten oberen Bildrand in die Kiste geführt. Die Filterkaskaden wurden während der ersten Probenahme ebenfalls mit einem Einlass betrieben. Danach wurde die Kiste nach unten hin abgedichtet. Die Luftzufuhr wurde durch breite Lüftungsschlitze realisiert. Während der Probenahme war die Denuderkiste vorne mit einer Holzplatte verschlossen.

3.2. Aufarbeitung der Proben und analytische Konzentrationsbestimmungen

Die Zeiträume der Probenlagerung wurden möglichst kurz gehalten, d.h. es wurde spätestens eine Woche nach Einlagerung mit der Aufarbeitung der Proben begonnen.

Die Extraktion der wasserlöslichen Komponenten von den einzelnen Filter erfolgte durch Zugabe von 10 ml entionisiertem Wasser (Qualität SERALPUR) zu den Papierfiltern, 13 ml entionisiertem Wasser zu den Teflonfiltern und 10 ml $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ - Pufferlösung (2.5 mmol/0.75 mmol) zu den Nylonfiltern. Danach wurden die Proben für 45 Minuten dem Ultraschall ausgesetzt.

Die Denuder wurden mit 10 ml entionisiertem Wasser befüllt und 30 Minuten auf einer Schüttelmaschine extrahiert.

Vor der Analyse erfolgte die Filtration der Denuder- und der Papierfilter-Proben, um das SiO_2 aus der Beschichtungslösung der Denuder und die Papierfasern der Papierfilter aus den Proben zu entfernen.

Ionenchromatographie

Chlorid, Nitrat und Sulfat wurden in den Lösungen der Partikelfilter und Nitrat in den Lösungen der Denuder und der Nylonfilter mittels Ionenchromatographie (DIONEX 2000i) analysiert. Die Detektion der Anionen erfolgte mit dem Leitfähigkeitsdetektor CDM-1 der Firma DIONEX. Da Probelösungen der Salpetersäure-Denuder hohe Konzentrationen von NaCl (aus der Beschichtungslösung) aufwiesen, zeigte das Leitfähigkeits-Chromatogramm einen breiten Chlorid-Peak. Um eine Beeinträchtigung der Auswertung des neben dem Chlorid-Peak gelegenen Nitrat-Peaks zu vermeiden, wurden die Proben der HNO₃-Denuder anhand der Signale eines UV-Detektors (SHIMADZU, SPD-6AV) ausgewertet. Als Vorsäule der Chromatographie wurden Säulen des Typs AG9-SC 4 mm (DIONEX) zusammen mit den Trennsäulen AS9-SC 4 mm (DIONEX) verwendet. Die Verringerung der Hintergrundleitfähigkeit erfolgte durch einen selbstregenerierenden Suppressor (DIONEX SRS I). Die Dosierung der Proben und Standardlösungen fand statt durch einen Autosampler (TSP SPECTRA SERIES AS 100) unter Verwendung der Pumpe TSP CONSTRA METRIC 3200. Die Ansteuerung von Pumpe und Autosampler sowie die Datenaufnahme und die Auswertung der Chromatogramme wurde unter Verwendung der Software DART (WAGNER 1993) realisiert. Details bezüglich der Ionenchromatographie finden sich in WEIß (1991).

Photometrie

Die Ammonium-Konzentrationen der Eluate der Partikelfilter, der Papierfilter und der Ammoniak-Denuder wurden mit einem UV-Vis-Photometer (PERKIN ELMER LAMBDA 2) bestimmt. Hierbei wurde die Bildung des Indophenol-Farbstoffes nach der BERTHELOT-Reaktion für die photometrische Bestimmung genutzt (siehe auch REBERS 1997).

Atomabsorptionsspektrometrie

Die Bestimmung der übrigen Kationen (Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium) erfolgte mit dem Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer Typ 5000 (PERKIN ELMER). Die Beschreibung der Messmethode findet sich u.a. in WELZ und SPERLING (1997).

3.3. Förderpumpe und Durchflussbestimmung

Während der gesamten Probenahme auf der Fährer wurde eine Kohleschieberpumpe der Firma BECKER verwendet. Die Pumpe erreicht einen maximalen Unterdruck von 0,86 bar bei 6 m³/h Durchfluss. Die Bestimmung des durchgesetzten Volumens erfolgte mit einer Gasuhr (ELSTER, Typ G4), die mit einem Impulsgeber ausgerüstet war. Die Abbildung 6 gibt den schematischen Aufbau der Probenahme und der Steuertechnik wieder. Während der Fahrzeit der kleineren Fährer *Admiral of Scandinavia* wurden sowohl die Pumpe als auch die Gasuhr in einer großen Holzkiste gelagert. Dies führte dazu, dass von der Gasuhr das Volumen einer stark erwärmten Abluft der Pumpe angezeigt wurde. Berechnungen zur Korrektur dieser fehlerhaften Volumenbestimmung erfolgen in Kapitel 4 (*Fehlerabschätzung für die Konzentrationsbestimmung*).

Während der Sommermonate 1999 und 2000 wurde auf der *Prince of Scandinavia* ein sogenannter LVS (Low Volume Sampler) anstelle der Pumpe verwendet. Der LVS enthält ebenfalls eine BECKER-Pumpe. Zusätzlich hat der LVS Kühlrippen zur Abluftkühlung und eine Gasuhr. Die Auswertung der Volumenmessung der LVS-Gasuhr zeigte allerdings trotz Abluftkühlung noch eine sehr stark erwärmte Abluft an. Auch hier war also eine Korrektur des angezeigten Volumens notwendig.

Die Bestimmung des zu einer Probenahme zugehörigen Volumens erfolgte mit der Software AUTOSCAN (Automated Sampling and Chemical Analyzing, siehe Abschnitt 3.6). Mittels der Software wurden die Signale des Impulsgebers ausgewertet. Bei dem von der Gasuhr angezeigten Volumen handelt es sich um das Gesamtvolumen. Für die Bestimmung der drei einzelnen Volumina (Ammoniak-Denuder, Salpetersäure-Denuder und Filterkaskade) war es notwendig, den Durchfluss durch die Denuder bzw. Filterkaskade zu kennen und auch konstant zu halten. Eine Beschränkung des Durchflusses lässt sich erreichen, indem kritische Düsen in die Schlauchwege eingebracht werden. Kritische Düsen setzen einen Druckunterschied von 53 % voraus, d.h. der Druck hinter der Düse muss um den Faktor 0.53 kleiner sein als der Druck vor der Düse. Wird diese Bedingung erfüllt, kann die Düse maximal mit Schallgeschwindigkeit passiert werden und begrenzt so den Gasfluss.

Zur Bestimmung des Probenvolumens mussten die Düsen kalibriert werden. Diese Kalibration erfolgte mit einer angeschlossenen Filterkaskade, da speziell das Nylonfilter einen Widerstand für den Luftstrom darstellt. Die aus der Kalibration erhaltenen Durchflussraten der kritischen Düsen konnten unter AUTOSCAN direkt berücksichtigt werden, und das beprobte Volumen wurde in kurzen Zeitabständen (zwei Minuten) abgespeichert.

3.4. Strategie der Probenahme

Um eine möglichst effiziente Probenahme durchzuführen, mussten im Vorwege verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Zum einen musste abgeschätzt werden, welche Probenahmedauer mindestens nötig war, um Konzentrationen zu erhalten, die größer als die Nachweisgrenze waren. Des Weiteren musste zwischen einer möglichst hohen zeitlichen Auflösung der Beprobung und den zur Verfügung stehenden personellen Kapazitäten abgewogen werden. Schließlich war es auch notwendig, ein Konzept bezüglich der Aufteilung der Fahrtstrecke der Fähre zu entwickeln, da eine Messung über die gesamte Fahrtstrecke nicht sinnvoll erschien, weil eine Vielzahl verschiedener Immisions- und Windsituationen in einer Probenahme vermischt worden wären und der Nutzen einer derartig angelegten Datenbasis fraglich erschien.

Es ist notwendig ein Mindestvolumen zu beproben, um auch bei einer geringen Belastungssituation der Atmosphäre nicht in den Bereich der Nachweisgrenzen zu geraten. Die in Kapitel 4.2 (*Nachweisgrenze*) ermittelten Nachweisgrenzen beziehen sich auf ein zugrunde gelegtes, beprobtes Volumen von 10 m³ für die Filterkaskade und 7 m³ für die Denuder.

Wie oben bereits beschrieben, wurde der Fluss durch die Denuder und durch die Filterkaskade durch kritische Düsen limitiert. Die verwendeten Düsen begrenzten den Fluss durch die Denuder auf ca. 0.2 m³/h und durch die Filterkaskade auf ca. 0.6 m³/h. Ausgehend von den Denudern, die den geringeren Durchfluss aufweisen, ist von einer Probenahmedauer von mindestens 35 Stunden auszugehen, wenn die Atmosphäre Hintergrundkonzentrationen aufweist. Da im Bereich der südlichen Nordsee allerdings meistens von einer sehr viel höheren Belastungssituation ausgegangen werden muss, stellen 35 Stunden eine Probenahmedauer dar, bei der alle beprobten Komponenten mit hoher Sicherheit nachgewiesen werden können. Auch wurde jede Region während einer Probenahme mehrmals mit einem zeitlichen Abstand von mehreren Stunden beprobt, d.h. die Wahrscheinlichkeit, eine Mischung aus verschiedenen Belastungssituationen zu beproben, war groß. Werden verschiedene Belastungssituationen in einer Probe vereint, so ist die Repräsentativität dieser Probe für die betreffende Region größer, als wenn nur einzelne Belastungssituationen eingehen würden.

Neben einer möglichst hohen zeitlichen Auflösung (wegen der Untersuchung der Reproduzierbarkeit, der Variabilität **und** wegen des Risikos, dass eine sehr lange ununterbrochene Probenahme scheitern könnte und dadurch wertvolles Datenmaterial verloren geht) war eine langfristige Bestimmung der Immissionssituation in der südlichen Nordsee das Ziel. Da die verschiedenen Bereiche der Nordsee den anthropogenen Einflüssen der Anrainerstaaten unterschiedlich stark ausgesetzt sind, war es sinnvoll, die Probenahme in Regionen zu unter-

teilen. Ein derartige Unterteilung bewirkt, dass verschiedene Belastungssituationen in verschiedenen Bereichen der Nordsee nicht in einer Probe verwischt werden, sondern dass sich über einen langen Zeitraum mögliche regionale Unterschiede in der Belastung manifestieren lassen.

Des Weiteren kann auch die Probenahmefrequenz, nämlich der Wechsel der Sammel-einheiten, durch eine derartige Strukturierung verringert werden. Bei der Probenahmefrequenz war zu berücksichtigen, dass nicht nur eine nachträgliche Aufarbeitung der Proben erfolgen musste, sondern zusätzlich die neuen Probenahmen vorbereitet werden mussten. Es musste auch ein Zeitkontingent für die Beseitigung von Fehlern und die Instandhaltung der Geräte auf der Fähre eingeplant werden. Eine sinnvolle Strukturierung war die Aufteilung der Fahrtstrecke der Fähre in fünf Regionen wie in Abbildung 3 dargestellt.

Ausgehend vom Hamburger Hafen erfolgte beim Start einer Probenahme die Aufzeichnung der Windgeschwindigkeit, der Windrichtung, der Position des Schiffes sowie dessen Kurs und Geschwindigkeit; es wurde allerdings noch kein Ventil geöffnet, um eine Sammeleinheit zu aktivieren. Für die nicht beprobten Anteile der Fahrtstrecke stand eine besondere Ventil-Einstellung („HAFEN“) bereit, während der die Umgebungsluft durch einen Partikelfilter gesogen wurde. Der Partikelfilter schützte die Pumpe vor einer zu hohen Partikelfracht und verlängerte dadurch die Lebensdauer der Kohleschieber der Pumpe. Durch die Einstellung „HAFEN“ konnte außerdem das An- und Ausschalten der Pumpe vermieden werden.

Ein häufiges An- und Ausschalten hätte dazu geführt, dass man nach jedem Einschalten die Pumpe benutzte, ohne dass diese bereits einen konstanten Fluss erreicht hätte. Außerdem konnte vermieden werden, dass in der Schaltlogik mit Spannungen von 230 V (Versorgungsspannung der Pumpe) gearbeitet werden musste. Für die gesamte Schaltlogik waren so maximal 24 V (Versorgungsspannung der schaltenden Relais) ausreichend, was speziell hinsichtlich der rauen Witterung im Winter für eine erhöhte Sicherheit bei der Betreuung der Probenahme sorgte.

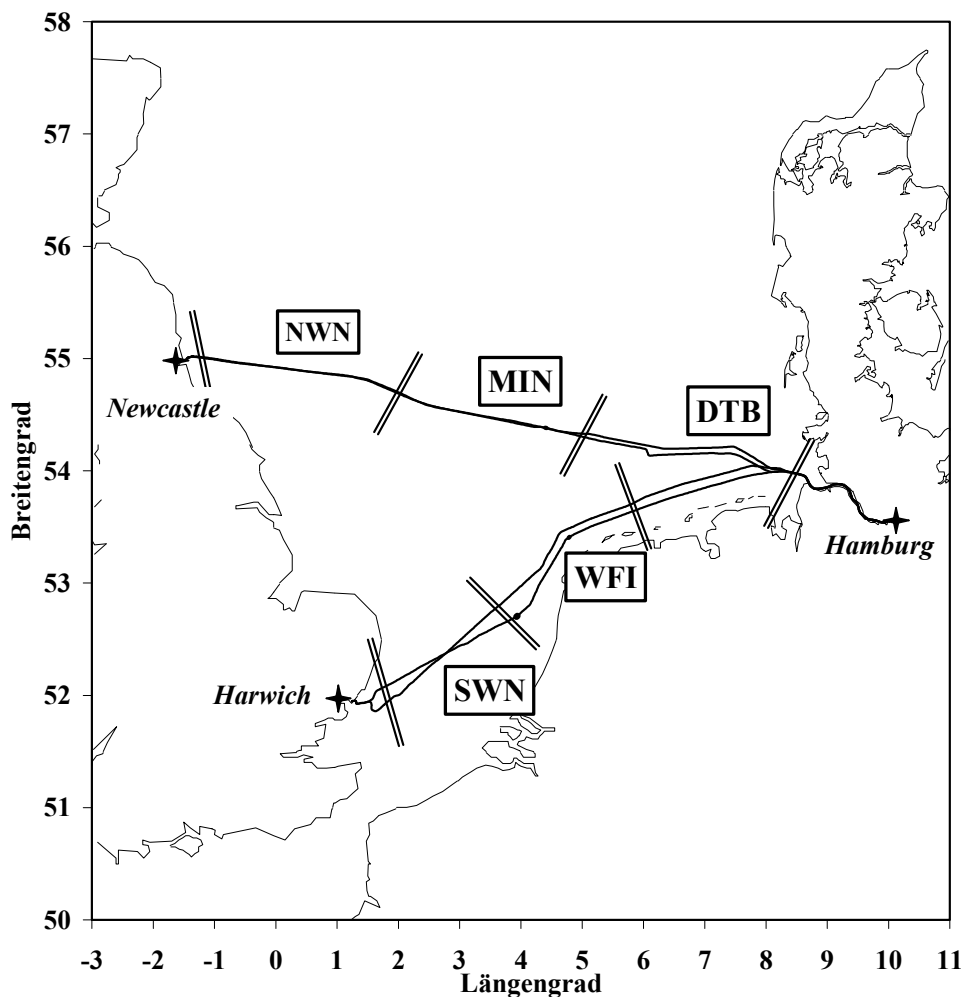


Abb. 3: Einteilung der Fahrtstrecke der Fähre in fünf Regionen. Die Häfen Hamburg, Harwich und Newcastle sind mit einem Stern markiert. Der Wechsel einer Region ist mit einem Doppelstrich gekennzeichnet. Die Abkürzungen der Regionen bedeuten: DTB= Deutsche Bucht, WFI= Westfriesische Inseln, SWN= Südwestliche Nordsee, MIN= Mitte der Nordsee, NWN= Nordwestliche Nordsee.

Auch während der Passage der Elbe wurde auf der HAFEN-Einstellung verblieben, da aufgrund der hohen Schiffsverkehrsdichte hier sicherlich mit lokalen Emissionen und Einflüssen zu rechnen war. Im Gegensatz zur offenen Nordsee musste in der Elbe auch die Fahrtgeschwindigkeit öfter reduziert werden, wodurch es auch zu einem Wechsel der relativen Windrichtung kommen konnte. Wechselnde Windrichtungen konnten auch zu Situationen mit Rückenwind führen, die dann eine Kontamination durch die Fähre selbst bedeuteten. Die eigentliche Probenahme begann jeweils in der Region DTB (Deutsche Bucht) ca. 15 km von der Ostfriesischen Küste entfernt. Das Umschalten auf die nächste Region WFI (Westfriesische Inseln) erfolgte vor der Westfriesischen Insel Ameland. Das Ende der Region WFI und somit der Start von SWN (Südwestliche Nordsee) erfolgte etwa auf dem geographischen Längengrad von Amsterdam. Die Region SWN wurde 9 km vor der Südenglischen Küste beendet. Bis zum Anlegen und für den Aufenthalt im Hafen von

Harwich wurde wieder die Einstellung HAFEN benutzt. Im Sommer 1999 wurde als zusätzliches Ziel auch der Nordenglische Hafen Newcastle angelaufen. Der Fahrplan sah jeweils zwei Fahrten nach Harwich gefolgt von einer Fahrt nach Newcastle vor. Das Umschalten von DTB auf die Region MIN (Mittlere Nordsee) erfolgte ebenfalls auf der geographischen Länge der Westfriesischen Inseln. Auf die westliche Region NWN (Nordwestliche Nordsee) wurde allerdings im Vergleich mit der südlichen Fahrtroute „sehr viel später“ umgeschaltet. Der Grund liegt in einer vordefinierten räumlichen Maske, die zur Identifizierung der Region jeweils mit der aktuellen Position verglichen wurde. Die Position des Wechsels von MIN auf NWN ist vergleichbar mit der westlichen Begrenzung der Region SWN. Die Probenahme endete 9 km vor der Nordenglischen Küste. Für den Zeitraum bis zum erneuten Einschalten von NWN auf der Rücktour wurde ebenfalls die HAFEN-Einstellung verwendet. Die folgende Tabelle fasst die mittleren Start- und Stop-Positionen der einzelnen Regionen zusammen:

Tab. 3: Übersicht über die geographische Ausdehnung der fünf beprobten Regionen.

	Start Längengrad	Start Breitengrad	Stop Längengrad	Stop Breitengrad
DTB (Harwich)	8°28' E	53°58' N	5°01' E	54°19' N
DTB (Newcastle)	8°28' E	53°58' N	5°49' E	53°42' N
WFI	5°44' E	53°40' N	3°39' E	52°44' N
SWN	3°41' E	52°40' N	1°47' E	52°03' N
MIN	4°58' E	54°16' N	2°01' E	54°42' N
NWN	2°00' E	54°40' N	1°15' W	55°01' N

Die Probenahme erfolgte auf beiden Schiffen auf dem höchstmöglichen Deck. Die Windfahne und das Anemometer wurden während der ersten Messperiode von April 1999 bis September 1999 an einer Stange in ca. 2.5 m Höhe direkt neben der Denuder- und Filterkaskadenkiste befestigt. Nach dem Wechsel der Fähren erfolgte von Oktober 1999 bis April 2000 die Windmessung auf dem Peilmast der Fähre, ca. 20 m über dem Probenahmedeck. Nach dem erneuten Wechsel wurde die Windmessung während des Sommers 2000 auf einem großen Dreibein, das auf der Fähre zur Befestigung von Antennen etc. diente, angebracht. Die Instrumente zur Windmessung befanden sich hier ca. 3 m über dem Probenahmedeck.

Die *Prince of Scandinavia* konnte im Sommer 1999 und 2000 für die Probenahmen genutzt werden.

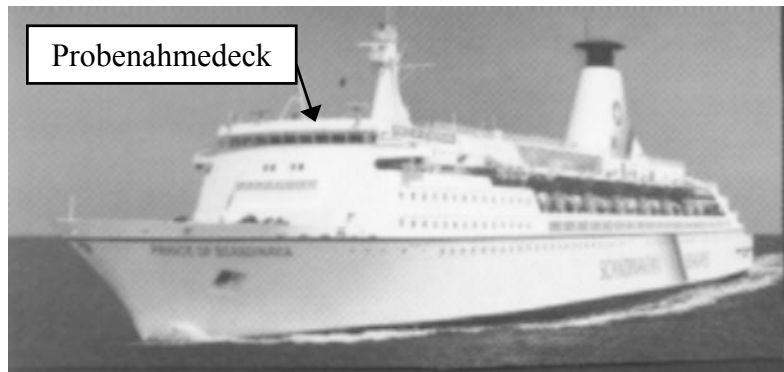


Abb. 4: Nordsee-Fähre *Prince of Scandinavia* (Abb.: DFDS Seaways, See- und Städtereisen (Katalog)).

Während der Wintermonate 1999 / 2000 kam die Fähre Admiral of Scandinavia zum Einsatz:



Abb. 5: Nordsee-Fähre *Admiral of Scandinavia*

Die mittlere Probenahmedauer über den gesamten Zeitraum von April 1999 bis August 2000 betrug sieben Tage, wobei die kürzeste Probenahme drei Tage und die längste 13 Tage dauerte. Dies beinhaltete, dass während einer Probenahme die Britischen Zielhäfen mehrfach angefahren wurden. Im Sommer 1999 z.B. vereinten die Probenahmen eine Fahrt nach Newcastle mit mehreren Fahrten nach Harwich. In diesen Fällen besteht ein Probenahme aus fünf Regionen. Für die restliche Zeit deckten die Probenahmen nur die drei südlichen Regionen ab. Die fünf (bzw. drei) Filterkaskaden wurden nach einer abgeschlossenen Probenahme beim Anlegen der Fähre im Hamburger Hafen zusammen gewechselt.

3.5. Ansteuerung der Regionen

Die Steuertechnik der Probenahme berücksichtigte aktuelle Wind- und Positionsmeldungen. Anhand dieser Informationen erfolgte dann die Aktivierung der aktuellen Sammeleinheit. Zur Veranschaulichung des Aufbaus dient Abbildung 6. Der Weg der beprobten Luft wird in Abbildung 6 mit „∇“ symbolisiert. Dargestellt sind alle fünf Sammeleinheiten, welche jeweils aus den Denudern für Ammoniak und Salpetersäure sowie dem Partikelfilter bestehen. Außerdem ist das Hafenfilter zum Schutz der Pumpe dargestellt. Während die Fähre sich in Regionen befand, die beprobt werden sollten, wurde über die Magnetventile (in der Abbildung als „Ventil DTB“ etc. bezeichnet) die jeweils aktuelle Sammeleinheit aktiviert. Die Luft strömt durch die Einlässe der Denuder. Diese Einlässe sollten eine Laminarisierung der Luftströmung bewirken. Nach der Passage des Einlasses strömte die Luft dann durch die zwei Denuder der aktiven Sammeleinheit. Parallel wurden die Partikelfilter direkt (ohne Einlass) angeströmt. Der Volumenfluss wurde durch kritische Düsen (Σ) begrenzt. Von der Pumpe aus wurde die Luft durch eine kommerzielle Gasuhr mit Impulsausgang geleitet, wobei ein Volumen von 10 L Luft durch zwei Impulse beschrieben wurde. Alle Wege analoger und digitaler Signale sind in der Abbildung 6 mit „▼“ gekennzeichnet. An den Steuerrechner waren außerdem noch ein GPS-Gerät (Global Positioning System, GARMIN GPS 12XL) zur Positionsbestimmung und ein Schalenanemometer sowie eine Windfahne (FA. THEODOR FRIEDRICHS) zur Bestimmung der Windrichtung und -geschwindigkeit angeschlossen. Außerdem konnte über ein angeschlossenes Mobiltelefon (SIEMENS S10) eine Fernabfrage des Status des Systems erfolgen, und es konnte Einfluss auf den Programmablauf genommen werden.

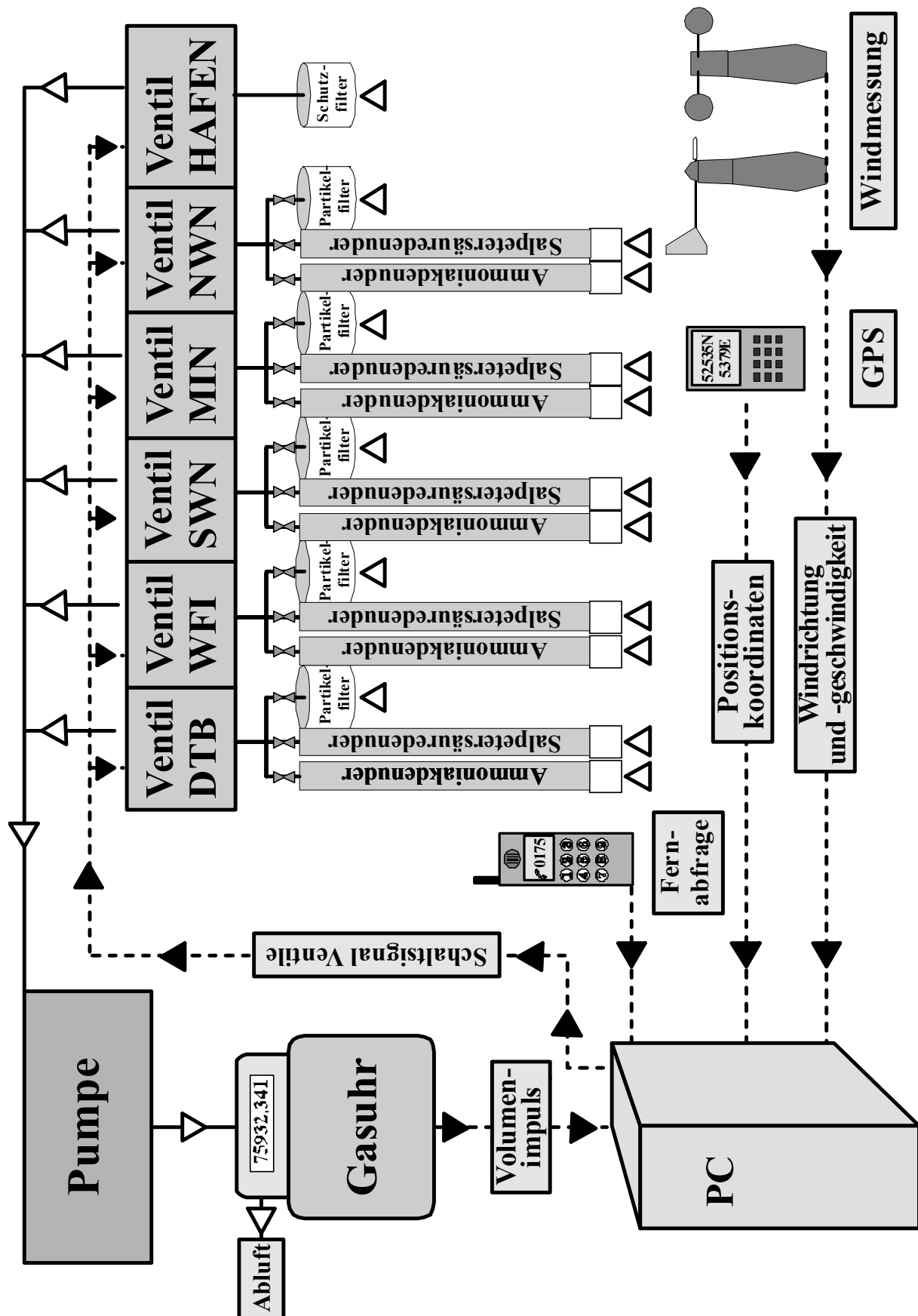


Abb. 6: Übersicht über die Verknüpfung der einzelnen Komponenten der Probenahme-Einrichtung.

Aus den Daten der Windmessung und aus der Positionsmeldung, die im zweiminütigen Abstand gespeichert wurden, ermittelte der Steuerrechner die zu aktivierende Region. Erhielt der Steuerrechner aufgrund einer Fehlfunktion keine Positionsmeldung vom GPS, so wurde im Programmablauf eine Fahrplanabfrage aktiviert. Anhand des Datums und der Uhrzeit wurde auf der Grundlage des Fahrplans der Fähre die zu beprobende Region ausgewählt. In einem solchen Fall wurde zudem ein Neustart des GPS ausgelöst, um dessen Funktionsfähigkeit wiederherzustellen.

Die Aufnahme der analogen Signale und deren Umwandlung in digitale Informationen, die für den Steuerrechner lesbar waren, erfolgte über eine Analog-Digital-Wandlerkarte (IOTECH, DAQBOOK 200). Die Ausgabe der Signale zur Ansteuerung der Magnetventile erfolgte ebenfalls über die Wandlerkarte. Die Signale des Steuerrechners wurden von der AD-Wandler-Karte in sogenannten TTL-Signale („Transistor-Transistor-Logik“) umgewandelt. Die TTL-Signale wurden dann von Darlington-Treibern (UDN 2981 A) verstärkt. Mit diesen verstärkten Signalen konnten die Magnetventile geschaltet werden. Die Magnetventile wurden nicht direkt ein- und ausgeschaltet, sondern ihre Stromversorgung konnte durch Relais unterbrochen werden. Der Neustart des GPS erfolgte ebenfalls über die Schaltung von Relais. Abbildung 7 zeigt die Schaltlogik mit den Relais und den Treiberchips ausgehend von den Steuersignalen des PC.



Abb. 7: Aufsicht auf den Schaltkasten zur Verknüpfung des Mess- und Regel-PC mit den Messinstrumenten und der Probenahme-Einheit.

Am unteren Rand der Abbildung sind an der Front des Schaltkastens die Anschlüsse für die Windrichtung und -geschwindigkeit sichtbar. An der Frontseite konnten außerdem maximal zwei Gasuhr-Impulsgeber und das GPS sowie sechs Magnetventile angeschlossen werden.

An der Rückseite des Schaltkastens befanden sich die Anschlüsse der Stromversorgung. Für die verschiedenen Bauteile im Schaltkasten, aber auch für die Instrumente außerhalb des Kastens waren drei verschiedene Spannungsquellen mit 5 V, 12 V und 24 V notwendig. Neben den Anschlüssen für die Stromversorgung wurde auch die parallele Datenverbindung zum PC an der Rückseite des Schaltkastens untergebracht.

3.6. Das Programm AUTOSCAN

Die Steuersoftware AUTOSCAN (**A**utomated **S**ampling and **C**hemical **A**nalyzing) wurde von M. Schulz und U. Latarius 1999 entwickelt. Sie war speziell auf die Probenahme auf der Nordsee-Fähre ausgelegt, allerdings können durch Änderungen der Konfiguration noch ein Vielzahl anderer Aufgaben im Bereich der Mess- und Regeltechnik von der AUTOSCAN-Software erfüllt werden. AUTOSCAN dient dem Auslesen von analogen Signalen, die an acht bipolar- oder 16 unipolar-konfigurierten Kanälen des DaqBook 200 (IOTECH) abgegriffen werden können. Bei der Verwendung der unipolaren Einstellung sind alle Kanäle an eine gemeinsame Masse angeschlossen. Die Masse stellt den 0 V-Wert dar. Zu diesem 0 V-Wert werden dann die gemessenen Signale in Bezug gesetzt. Auf der Fähre erwies es sich als problematisch, mit einer gemeinsamen Masse für die verschiedenen Messkanäle zu arbeiten und deshalb wurde die bipolare Konfiguration gewählt. In dieser Einstellung wird die Spannungsdifferenz zwischen zwei Kanälen gemessen.

In Abhängigkeit von den aufgenommenen Signalen führte das Programm Steuersequenzen aus. Im Hauptmenü von AUTOSCAN waren die verschiedenen Programmteile auf einen Blick ablesbar. In Abbildung 8 ist in der oberen Statuszeile die Bezeichnung der Probenahme erkennbar (hier „AUTOSCANNULL“ als default-Einstellung). Oben links kann zwischen einem manuellen oder automatischen Start ausgewählt werden. Beim automatischen Start wird beim Einschalten des Steuerrechners eine Messung gestartet, während die Einstellung „manuell“ das Starten der Messung von der Software aus erforderlich macht.

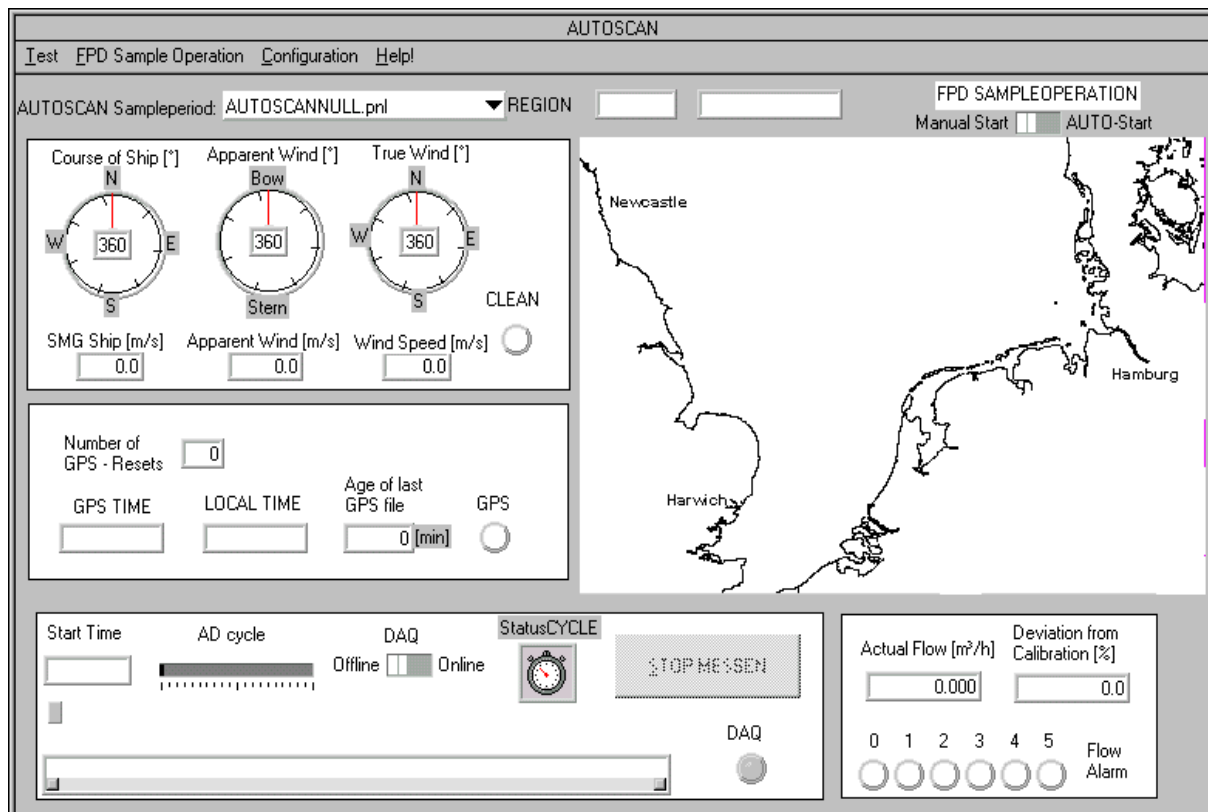


Abb. 8: Hauptmenü der AUTOSCAN Software.

Die drei Windrosen (oben links) geben den Kurs und die Geschwindigkeit des Schiffes (aus den GPS-Daten ermittelt) sowie die scheinbare und die wahre Windrichtung und Windgeschwindigkeit an. Anhand der scheinbaren Winddaten wird auch eine akute Kontaminationsgefahr („CLEAN“) angezeigt, wenn vorher die Software entsprechend konfiguriert wurde.

Unter den Windrosen findet sich der Bereich für die Statusanzeige des GPS. Hier erfolgt die Meldung, ob das Programm einwandfrei mit Positionsdaten vom GPS versorgt wird. Ist das letzte Datenpaket, dass vom GPS gesendet wurde, zu alt, so wird ein Alarm ausgelöst und im Programm die Fahrplan-Routine benutzt. Außerdem wird versucht, das GPS durch einen Neustart wieder funktionsfähig zu machen.

In die Landkarte wird alle zwei Minuten die Positionen der Fähre eingetragen. Ein Ausfall wäre hier auf einen Blick sichtbar, da die fortlaufende Linie des Schiffskurses unterbrochen wäre.

Der Bereich unten links gibt den Status der eigentlichen analogen Datenaufnahme wieder. Die Messung erfolgt in Zyklen von zwei Minuten („AD cycle“). Die „Start Time“ hält den Beginn der zweiminütigen Messung fest. Über diese Periode werden die aufgenommenen Messwerte gemittelt und nach Ablauf der zwei Minuten in der Statuszeile unten links angezeigt. Die Kontrollleuchte „DAQ“ gibt an, ob eine funktionsfähige Verbindung zur A/D-Wandlerkarte (DaqBook) besteht.

Der Bereich unten rechts visualisiert die Ergebnisse der Volumenflussmessung der Gasuhr. Zum einen wird der mittlere Volumenfluss (korrigiert um die in der Konfiguration angegebene Ablufttemperaturerhöhung) des letzten zweiminütigen Messzyklus angegeben, zum anderen gleichzeitig die prozentuale Abweichung des aktuellen vom kalibrierten Volumenflusses angezeigt.

Eine „Alarm“-Anzeige wird aktiv, wenn eine, in der Konfiguration einzustellende, prozentuale Abweichung des aktuellen Volumenflusses vom kalibrierten überschritten wird. Der Volumenfluss durch die Sammeleinheiten ist durch ein rotes (Alarm wurde bei der Beprobung ausgelöst) oder ein grünes (kein Alarm während der Beprobung) Kontrolllämpchen nachträglich zu beurteilen, und Störungen sind einfach zu erkennen.

Vom Hauptmenü konnten alle anderen Menüs erreicht werden. Neben den üblichen Bedienungselementen zum Speichern, Schließen etc. sollen hier nur noch die speziell für die Probenahme relevanten Menüs beschrieben werden.

Die Konfiguration der Probenahme erfolgte im Untermenü „DAQ CONFIGURATION AND TEST“ (Abbildung 9).

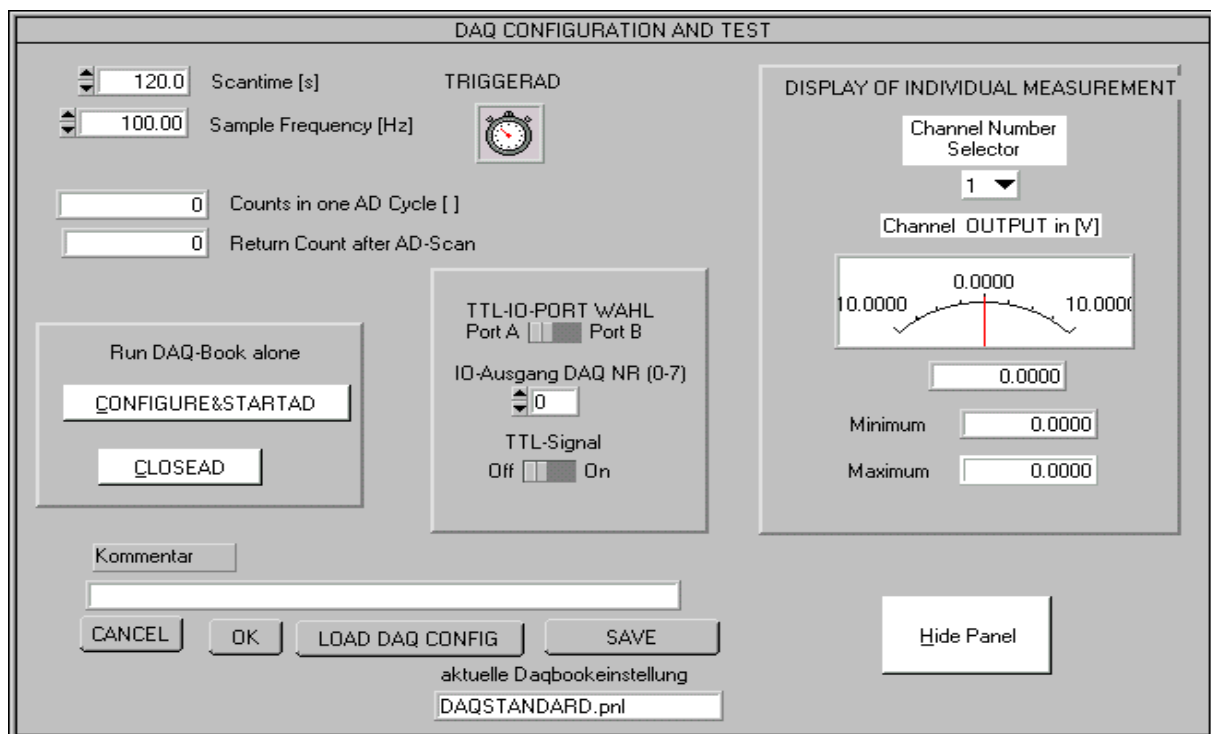


Abb. 9: Untermenü zur Konfiguration des Messzyklus und zum Testen von ein- und ausgehenden Signalen.

Um während eines Messzyklus nicht die Pufferkapazität der A/D-Wandler-Karte zu überschreiten, wurde ein Kontrollmechanismus programmiert, der bei der Eingabe der Dauer eines Messzyklus und der Abtastrate der Kanäle während dieses Messzyklus berechnet, ob die

Kapazität überschritten wurde. Für diesen Fall muss eine neue Konfiguration eingestellt werden.

Die TTL-Signale des DaqBooks können auch in diesem Menü ausgelöst werden. Dieser Test dient der Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Steuerfunktionen des DaqBooks. Ein weiterer Test ist das Auslesen einzelner Kanäle zur analogen Datenaufnahme. Am Ende des Messzyklus wird der maximale und der minimale gemessene Wert und der Mittelwert in Volt angegeben. Auch dieser Test kann zur Überprüfung der einzelnen Kanäle dienen. Eine derartige Überprüfung der Funktionsfähigkeit ist bei Messungen, die unter marinem Einfluss stehen, nicht trivial. Es hat sich gezeigt, dass – bedingt durch den hohen Salzgehalt der Umgebungsluft – mit einer weitaus schnelleren Korrosion gerechnet werden muss. Ein Fehlfunktion der analogen Kanäle kann anfangs nur ein leichtes Abweichen des Signals bedeuten und somit lange unerkannt bleiben.

Ein weiteres Menü („Flowcontrol“ Abbildung 10) diene u.a. der Aufnahme der Signale der Gasuhr. Wenn von der Gasuhr ein Impuls ausgelöst wurde, so musste dieser auch als analoges Signal von der AD-Wandlerkarte ausgelesen werden. Um dieses Signal dann von der AUTOSCAN-Software auswerten zu lassen, war es nötig, die Sprungspannung beim Auslösen des Gasuhr-Impulses vorzugeben. Die Festlegung des Spannungssprunges konnte auch auf dem Menü „Flowcontrol“ erfolgen.

Um eine weitere nachträgliche Bearbeitung der Werte für den Volumenfluss zu vermeiden, konnte bereits in der Software ein Ablufttemperaturerhöhung vorgegeben werden. Der Volumenfluss wurde dann unter Berücksichtigung der Kalibration der kritischen Düsen auf 298°K korrigiert. Die Kalibration der kritischen Düsen, d.h. die Bestimmung des Volumenflusses durch die Düsen, wurde durch das Untermenü „Flowcontrol“ ebenfalls erleichtert. An den Schaltkasten (Abbildung 7) konnte eine zweite Gasuhr angeschlossen werden, mit der es möglich war, die Durchflussraten der einzelnen kritischen Düsen zu bestimmen. Die Gasuhr für die normale Probenahme liefert nur den Gesamtvolumenfluss der Filterkaskade und der beiden Denuder. Im Menü „Flowcontrol“ war auch das manuelle Wechseln der Magnetventile möglich.

The screenshot shows the 'Flowcontrol' software interface. The window title is 'Flowcontrol'. The menu bar includes 'Run & Show' and 'Help!'. The main area contains several input fields and a table of flow rates.

Input fields at the top:

- Channel with Countfunktion: 8
- Sprungspannung [V]: 3.00
- Ablufttemp.erhöhung [K]: 20.00
- % Alarmschwelle: 10.00
- 2. Kanal zum Flowmessen: 7
- 2. Flow [m³/h]: 0.000
- Start und Direktwahl eines Ventils für das Flowmessen: XXX

Table of flow rates (m³/h):

	1: DTB	2: WFI	3: SWN	4: MIN	5: NWN	0: XXX, CON, HAM, HRW, NWC
Filterpack	0.487	0.498	0.499	0.494	0.454	0.751
HNO3	0.189	0.238	0.244	0.230	0.333	
NH3	0.192	0.243	0.240	0.269	0.242	

Below the table are 'FLOWALARM' checkboxes and 'Total'/'Messung' values for each channel. The 'Anzahl der Counts' is set to 0.

Buttons at the bottom: CANCEL, OK, LOAD FLOW CONFIG, SAVE. The current flow measurement setting is 'FLOWSTANDARD.pnl'.

Abb. 10: Untermenü zur Festlegung der Parameter des Volumenflusses.

Die aus der Kalibration erhaltenen Werte wurden in diesem Menü direkt eingetragen und abgespeichert. Auch die Alarmschwelle für das Abweichen der tatsächlichen von den kalibrierten Werten des Volumenflusses konnten hier gespeichert werden.

Die Aufzeichnung der Winddaten ließ nun auch eine Einschätzung der beprobten Zeiträume bezüglich ihrer Repräsentativität für die einzelnen Regionen zu. Diese Einschätzung wird im Detail im folgenden Abschnitt vorgenommen.

3.7. Meteorologische Einordnung des Gesamtzeitraums der Probenahmen

Um abzuschätzen, ob während der Probenahmen auf der Nordsee-Fähre repräsentative Wetterbedingungen herrschten, sollte hier ein Vergleich der Windrichtungen und Windgeschwindigkeiten gemessen in den fünf Regionen und gemessen an meteorologischen Stationen durchgeführt werden.

Die zu diesem Zweck verwendeten Daten stammen von den in Abbildung 11 dargestellten meteorologischen Stationen verschiedener nationaler Messnetze. Die Abkürzungen für die Stationen werden in der nachfolgenden Tabelle erklärt. Waren für einige Regionen mehrere meteorologische Stationen vorhanden, so wurde aus den Verteilungen der Häufigkeiten der

einzelnen Windrichtungen und der Häufigkeiten der Windgeschwindigkeitsklassen die Stationen ausgewählt, die größte Ähnlichkeit mit den Daten der Fähre zeigte .

Tab. 4: Übersicht über die Stationen, die zur Einschätzung der meteorologischen Situation verwendet wurden. Die Kürzel der gemessenen Parameter bedeuten: DD= Windrichtung, UU= Windgeschwindigkeit, T= Lufttemperatur, HUM= relative Luftfeuchtigkeit und PR= Luftdruck. Die Abkürzungen der Datenurheber sind im Abkürzungsverzeichnis aufgeführt.

Station	Kurzform	Parameter	Datenurheber
Tynemouth	TYN	DD, UU	BADC
Walton-on-the-Naze	WAL	DD, UU	BADC
Boulmer	BOU	DD, UU	BADC
NSB II	NSB	DD, UU	BSH
Borkum	BOR	DD, UU	DWD
FS Ems	FEM	DD, UU, T	DWD
FS Alte Weser	FAW	DD, UU, T	DWD
Forschungsplattform Nordsee	FPN	DD, UU	FWG
Büsum	BÜS	DD, UU, T, PR	FTZW
Europattform	EUR	DD, UU	KNMI
K13 α	K13	DD, UU	KNMI
Meetpost Noordwijk	MPN	DD, UU	KNMI
Terschelling	TER	DD, UU	KNMI
Texelhors	TEX	DD, UU	KNMI
Huibertgat	HUI	DD,UU	KNMI
Ligtheiland Goeree	GOE	DD;UU	KNMI
Norderney	NOR	DD,UU,T,HUM,PR	NLOE
Helgoland	HEL	DD,UU,T,HUM	UBA

In Abbildung 11 sind die Stationen auf die Karte der südliche Nordsee gedruckt. Da die mittleren Positionen der Regionen mit keiner der meteorologischen Stationen genau übereinstimmen, wurden für den Vergleich Mittelwerte aus den Daten mehrerer meteorologischer Stationen gebildet:

- DTB Feuerschiff „Alte Weser“, Norderney, Büsum
- WFI Huibertgat, Borkum, Terschelling
- SWN Ligtheiland Goeree, Walton-on-the-Naze, MPN, K13 α , Europattform
- MIN Nordseeboje II
- NWN Boulmer, Tynemouth.

Für die Mittelwert-Bildung wurden nur zeitgleiche Werte zur Fahren-Probenahme berücksichtigt. Hieraus ergab sich ein direkter Vergleich der Winddaten der meteorologischen Stationen mit den Winddaten der Fähre.

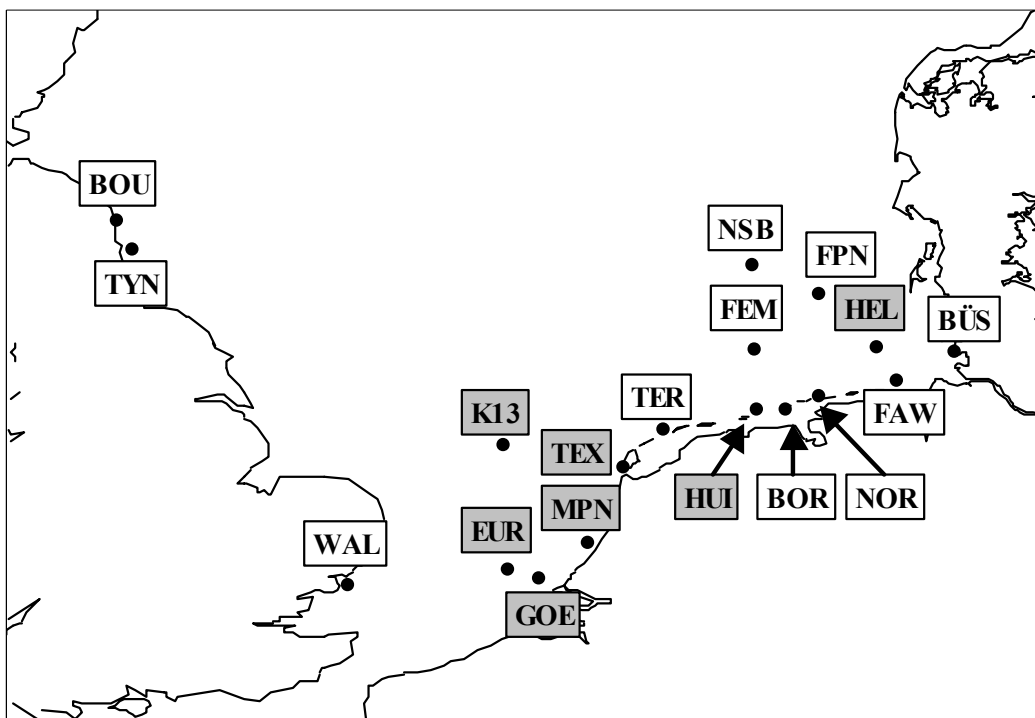


Abb. 11: Geographische Lage der meteorologischen Stationen in der südlichen Nordsee. Die grau unterlegten Stationen wurden zusätzlich für die Erstellung der langjährigen Windstatistik genutzt.

In den folgenden Abbildungen wird die Windsituation, wie sie sich aus den Messungen auf der Fähre ergibt, mit den Messwerten der meteorologischen Stationen verglichen. Zu diesem Zweck wurden die Stunden-Mittelwerte von den Daten der Fähre gebildet und jeweils die Häufigkeiten der Windrichtungen und der Windgeschwindigkeits-Klassen bestimmt. Von den meteorologischen Stationen lagen meist ebenfalls Stundenmittelwerte vor, die dann entsprechend der oben aufgeführten Zusammenstellung gemittelt wurden. Es wurden dann für einen direkten Vergleich die entsprechenden Häufigkeiten für den Zeitraum der Probenahme auf der Fähre gebildet. Des Weiteren wurde eine langjährige Windstatistik erstellt. Für diese Statistik wurden die Messwerte der Jahre 1990 bis 2001 (Helgoland 1990 bis 1998) von den folgenden Stationen berücksichtigt:

- Texelhors (TEX),
- Meetpost Noordwijk (MPN),
- Huibertgat (HUI),
- K13 alpha (K13),
- Europlattform (EUR),
- Lichteiland Goeree (GOE),
- Helgoland (HEL).

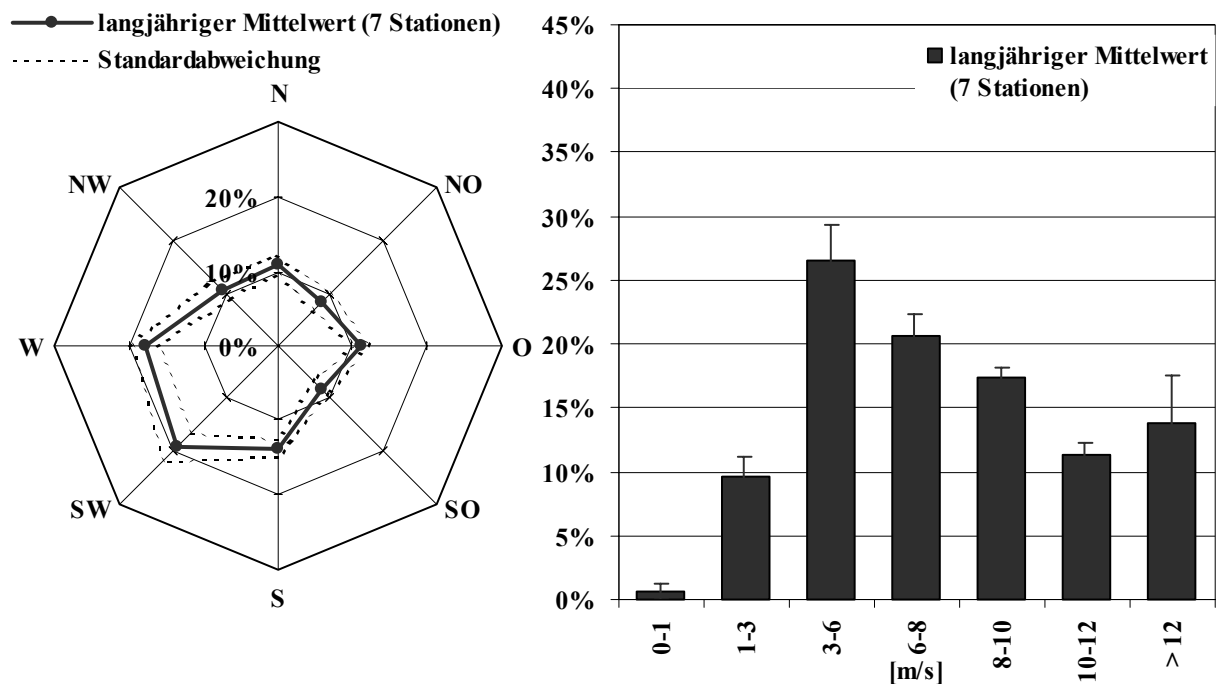


Abb. 12: Mittlere Häufigkeitsverteilung der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit an sieben meteorologischen Stationen (TEX, MPN, HUI, K13, EUR, GOE, HEL, siehe Tabelle 4 und Abbildung 11) in der südlichen Nordsee über den Zeitraum 1990 bis 2001 (HEL 1990 bis 1998). Die Standardabweichungen der Windrichtungen und Windgeschwindigkeiten, die sich durch Mitteln über die Stationen ergaben, sind ebenfalls angegeben.

Aus Abbildung 12 wird deutlich, dass die vorherrschende Windrichtung in der südlichen Nordsee Südwest bis West ist. Zwischen den einzelnen Stationen wird für die Häufigkeit der Windrichtungen eine geringe (absolute) Standardabweichung von 1 % bis 2.5 % beobachtet. Für die Häufigkeiten der Windgeschwindigkeiten zeigen sich zwischen den Stationen Standardabweichungen von 0.6 % bis 3.7 %.

Die geringen Standardabweichungen zwischen den Stationen legen die Vermutung nahe, dass auf einer langen Zeitskala nur geringe räumliche Unterschiede der Windsituation in der südlichen Nordsee zu finden sind. Zu diesem Ergebnis gelangten auch SIEGISMUND und SCHRUM (2001) bei der Berechnung einer Windstatistik für die Nordsee für eine Periode von 40 Jahren (1958-1997) unter Verwendung von Modelldaten. Sie teilten die Nordsee in drei Sektoren auf (West, Ost und Nord, wobei die südliche Begrenzung des Nord-Sektor auf der Höhe der Nordspitze Großbritanniens lag). Für den Winter (Oktober bis Januar) zeigten die beiden südlichen Sektoren „West“ und „Ost“ eine sehr ähnliche Verteilung der Windrichtungen und Windgeschwindigkeiten. Auch die Änderungen zwischen den vier Dekaden traten in West und Ost in gleichem Maße auf. Die höchsten Windgeschwindigkeiten fanden sich in dieser Statistik bei südwestlichen Windrichtungen und die niedrigsten bei nordöstlichen Windrichtungen.

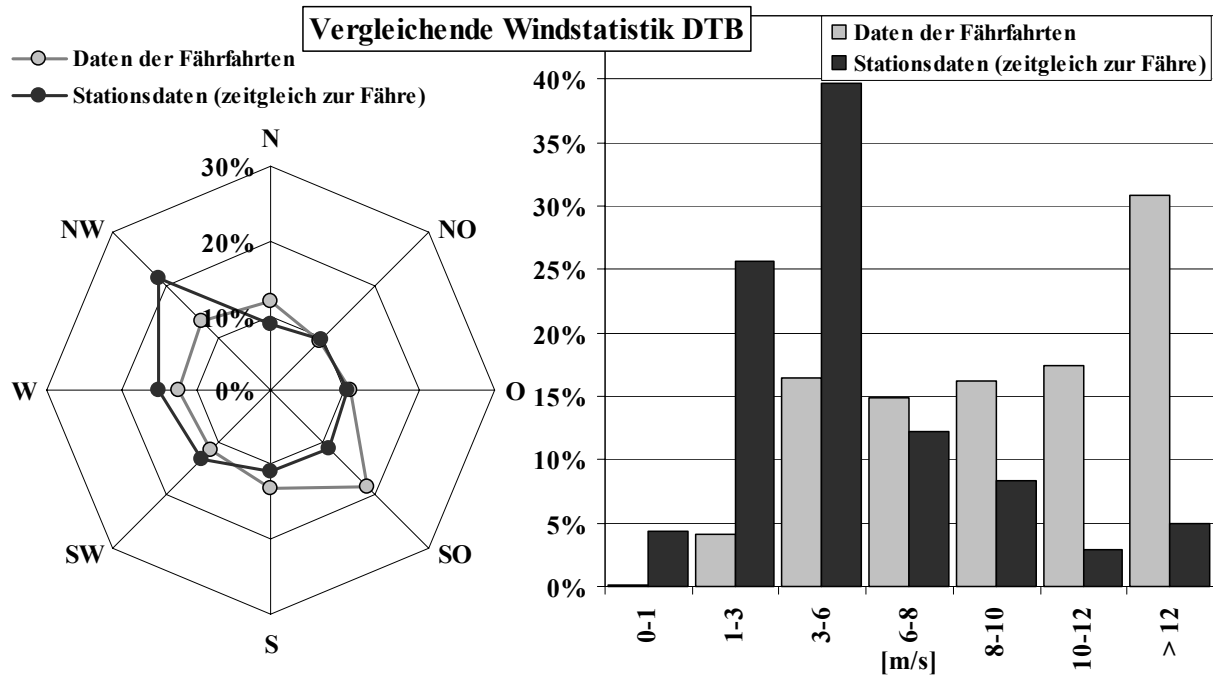


Abb. 13: Vergleich der Häufigkeiten der acht Windsektoren (linker Teil der Abbildung) und der Windverteilung (rechter Teil der Abbildung) in der Region DTB mit den Mittelwerten aus den Daten der Stationen *Feuerschiff Alte Weser*, Büsum und Norderney. Es wurden die Stationswerte für den Zeitraum parallel zur Probenahme auf der Fähr (schwarz) berücksichtigt.

Die Messungen der Windrichtung auf der Fähr lieferten einen größeren Anteil südöstlicher Windrichtungen gegenüber den Stationswerten, die einen ausgeprägteren Anteil im nordwestlichen Sektor zeigten. Die restlichen Windrichtungen weisen sehr ähnliche Häufigkeiten zwischen Fähr und den meteorologischen Stationen auf.

Der Vergleich der Windgeschwindigkeiten zeigt für die Messung auf der Fähr eine Verschiebung der Häufigkeiten hin zu höheren Windgeschwindigkeiten. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass die Windmessung auf der Fähr nicht ideal war und durch Beschleunigung über dem Schiffskörper verfälscht war. Werden die Windgeschwindigkeiten der Fähr nur mit den Daten des Feuerschiffes *Alte Weser* verglichen und nicht mit dem Mittelwert der drei Stationen (FS *Alte Weser*, Büsum und Norderney), verändert sich die Häufigkeitsverteilung kaum. Das Feuerschiff ist allerdings sehr viel kleiner und besitzt einen anderen Aufbau als die Nordsee-Fähr, so dass die Turbulenzen über den beiden Schiffskörpern nicht ähnlich sind.

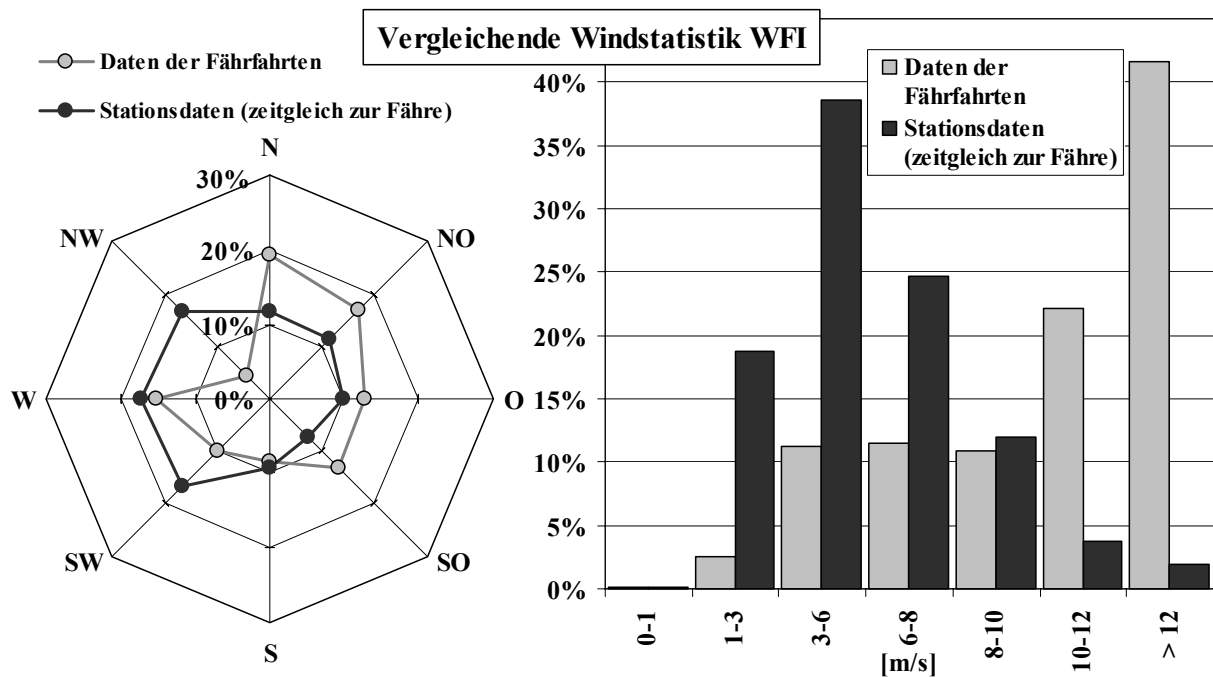


Abb. 14: Vergleich der Häufigkeiten der acht Windsektoren (linker Teil der Abbildung) und der Windverteilung (rechter Teil der Abbildung) in der Region WFI mit den Mittelwerten aus den Daten der Stationen Huibertgat, Borkum und Terschelling. Es wurden die Stationswerte für den Zeitraum parallel zur Probenahme auf der Fähre (schwarz) berücksichtigt.

Die Station Huibertgat befindet sich im Südosten der Westfriesischen Insel Schiermonnikoog und wurde zusammen mit den Stationen auf Borkum und Terschelling zur Beurteilung der meteorologischen Situation der Region WFI benutzt. Es wird auch hier ein häufigeres Auftreten der östlichen Windrichtungen auf der Fähre beobachtet.

Die Verteilung der Windgeschwindigkeiten ist ebenfalls interessant. Hier zeigt sich, dass zu 65 % der Probenahmezeit auf der Fähre Windstärken von über 10 m/s herrschten und der Anteil an Windstärken unter 3 m/s vernachlässigbar ist. Der Vergleich mit der Station zeigt systematisch höhere Werte für die Messung auf der Fähre.

Die Windstatistik von SIEGISMUND und SCHRUM (2001) weist für den Sektor Nord bis Ost die niedrigsten Windgeschwindigkeiten auf. Dieser Sektor tritt bei der Häufigkeitsverteilung der Windrichtungen allerdings mit einer Häufigkeit von 50 % auf. Wenn Windgeschwindigkeiten von mehr als 10 m/s mit einer Häufigkeit von 65 % beobachtet wurden, so besteht für die Region WFI eine große Wahrscheinlichkeit hoher Windstärken aus diesem Sektor.

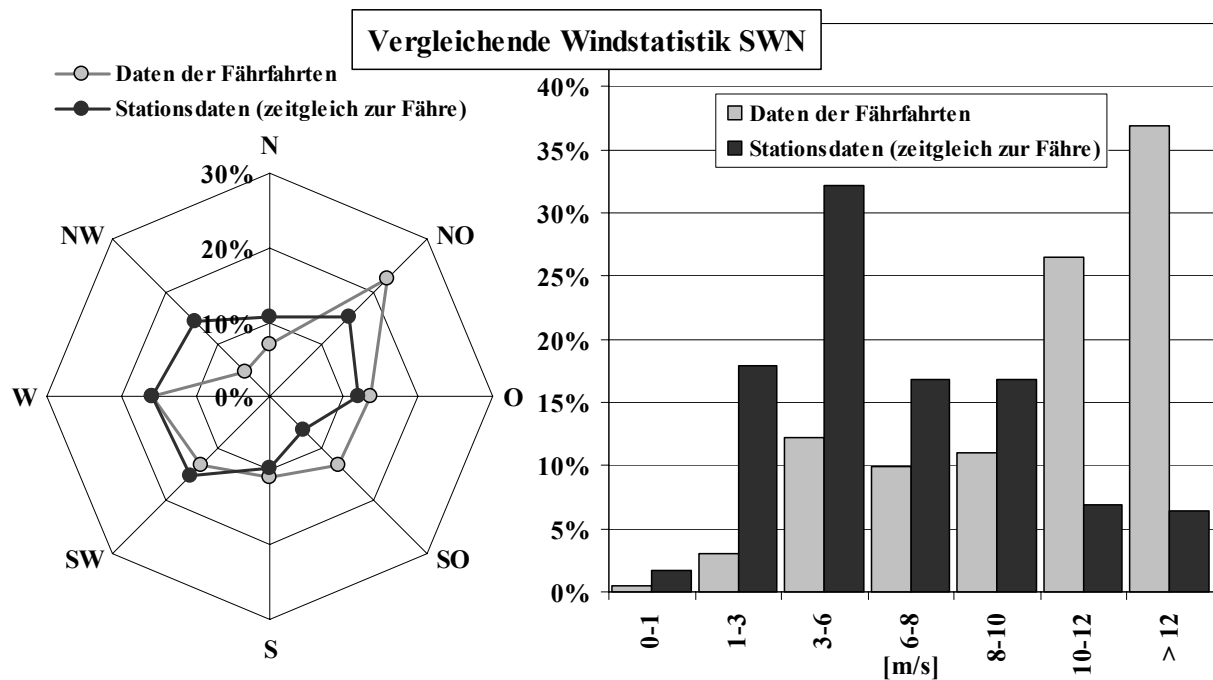


Abb. 15: Vergleich der Häufigkeiten der acht Windsektoren (linker Teil der Abbildung) und der Windverteilung (rechter Teil der Abbildung) in der Region SWN mit den Mittelwerten aus den Daten der Stationen Ligtheiland Goeree, Meetpost Noordwijk, K13 alpha, Europlattform und Walton-on-the-Naze. Es wurden die Stationswerte für den Zeitraum parallel zur Probenahme auf der Fähre (schwarz) berücksichtigt.

Die Beurteilung der Region SWN erfolgte unter Verwendung der Daten der südholändischen Station LE Goeree, der Forschungsplattform Meetpost Noordwijk, der Plattform K13 alpha, der Europlattform und der englischen Station Walton-on-the-Naze. Der direkte Vergleich der Verteilungen der Windrichtungen auf der Fähre mit den Mittelwerten der Stationen zeigt eine gute Übereinstimmung, bis auf die Tatsache, dass die Häufigkeit der Südost-Sektors auf der Fähre im Vergleich zu den Station häufiger auftritt und der Nordwest- und Nord-Sektor dafür sehr viel seltener vorkommt.

Die Windgeschwindigkeitsverteilung zeigt wiederum auf der Fähre die Verschiebung zu höheren Geschwindigkeiten gegenüber den Stationen. Wie schon in der Region WFI beobachtet, wird in rund 60 % der Probenahmezeit eine Windgeschwindigkeit über 10 m/s beobachtet.

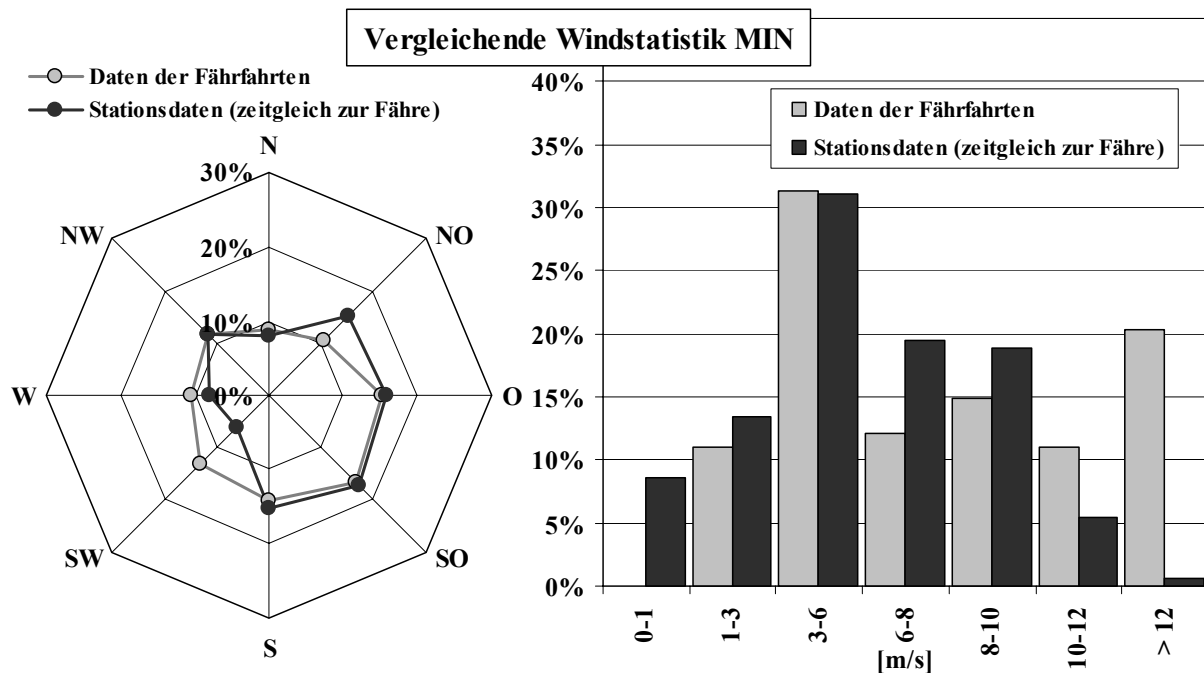


Abb. 16: Vergleich der Häufigkeiten der acht Windsektoren (linker Teil der Abbildung) und der Windverteilung (rechter Teil der Abbildung) in der Region MIN mit den Daten der Station Nordseeboje II. Es wurden die Stationswerte für den Zeitraum parallel zur Probenahme auf der Fähre (schwarz) berücksichtigt.

Die Region MIN wurde mit den Daten der Nordsee-Boje II verglichen. Die bessere Übereinstimmung der Verteilungen lässt sich bei diesem Vergleich wohl auch darauf zurückführen, dass die beiden nördlichen Regionen über einen kürzeren Zeitraum beprobt wurden als die südlichen Regionen. Die Verteilungen repräsentieren nur vier Monate im Sommer. Die Wetterbedingungen im Sommer sind normalerweise nicht von Stürmen geprägt, sondern es herrscht ruhigeres Wetter. Außerdem befindet sich die Nordsee-Boje II auf offener See und kommt somit der Situation in der Region MIN nahe.

Die Windrichtungsverteilungen der Region MIN und der NSB II stimmen sehr gut überein. Es zeigt sich auf der Fähre ein etwas höherer Südwest-Anteil gegenüber einem leicht erhöhten Anteil des nordöstlichen Sektors auf der NSB II. Auffallend ist auch das „Übergewicht“ der östlichen Windrichtungen während des betrachteten Halbjahres-Zeitraums. Die geringen Abweichungen der Windrichtungs-Verteilung von NSB II parallel zur Fähr-Probenahme gegenüber dem gesamten Zeitraum von Mai bis September 1999 deuten darauf hin, dass die Windrichtungs-Situation auf der offenen Nordsee über längere Zeiträume relativ konstant ist. Die Windgeschwindigkeits-Verteilung zeigt nun für die Fähre auch ein verändertes Bild gegenüber den drei zuvor diskutierten südlichen Regionen. In der Region MIN treten nun auch höhere Anteile an niedrigeren Windgeschwindigkeiten auf.

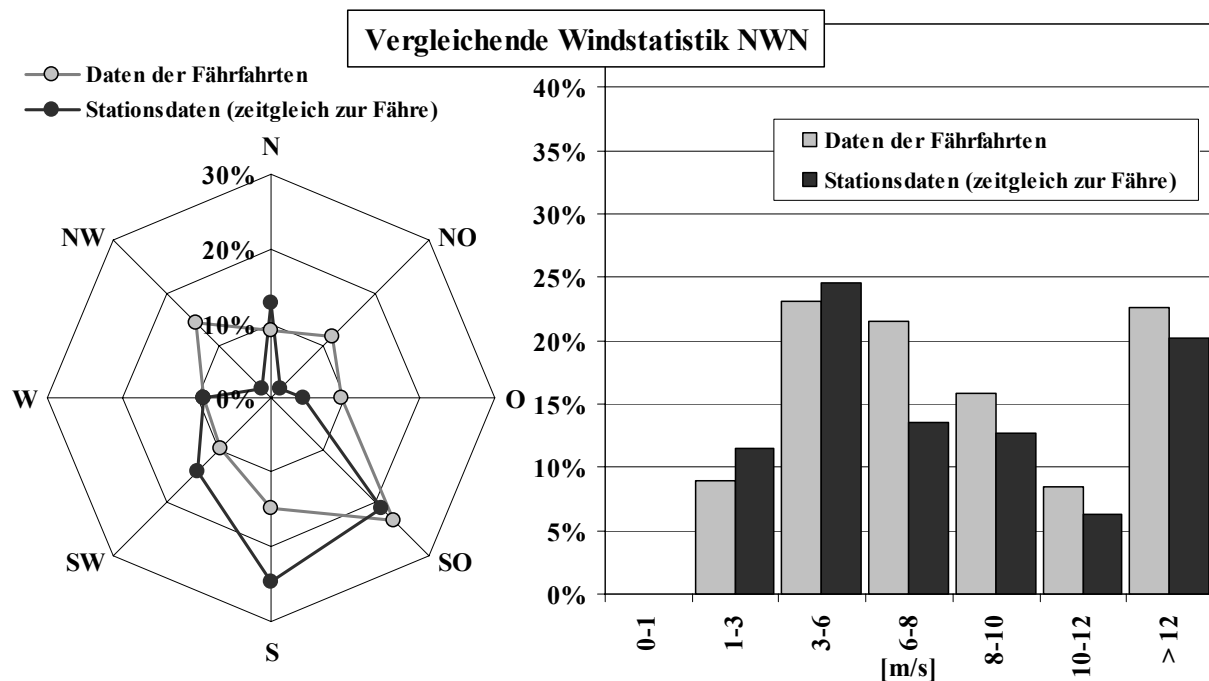


Abb. 17: Vergleich der Häufigkeiten der acht Windsektoren (linker Teil der Abbildung) und der Windverteilung (rechter Teil der Abbildung) in der Region NWN mit den Mittelwerten aus den Daten der Stationen Boulmer und Tynemouth. Es wurden die Stationswerte für den Zeitraum parallel zur Probenahme auf der Fähre (schwarz) berücksichtigt.

Die Station Boulmer liegt nördlich der Mündung des Flusses Tyne und die Station Tynemouth liegt direkt an dessen Mündung.

Die Windrose zeigt eine eher schlechte Übereinstimmung zwischen den Windrichtungen auf der Fähre und der Station. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass die Küstenstation nicht sehr repräsentativ für die Probenahme auf der offenen See ist. Die nördlichen Windrichtungen weisen an der Station eine eigentümliche Häufigkeitsverteilung auf: Wind aus Norden tritt mit einer Häufigkeit von 13 % auf, während aus Nord-Nordost und Nord-Nordwest jeweils nur Häufigkeiten von 2 % beobachtet wurden. Dieser Trend wird allerdings an beiden Stationen beobachtet und ist somit nicht auf einen systematischen Fehler zurückzuführen.

Während der Probenahme sind an den Stationen die Richtungen Süd bis Südost am stärksten ausgeprägt. Die Fähre zeigt die größten Windhäufigkeiten um Südost.

Bei den Windgeschwindigkeiten zeigt sich im direkten Vergleich der Stationen mit der Fähre eine recht gut Übereinstimmung mit einem leichten Trend der Fähre zu höheren Windgeschwindigkeiten

Der Vergleich der meteorologischen Messungen auf der Fähre mit den Messungen an den Stationen der internationalen Messnetze soll dokumentieren, inwieweit diese Messungen übereinstimmen. Die Vergleiche zeigen, dass die aktuellen Windrichtungen im Großen und

Ganzen auf der Fähre richtig gemessen wurden. Die Windverteilung ist auf der Fähre deutlich zu höheren Werten verschoben.

Zusammenfassung des Kapitels

- Die verwendete Probenahme mit der Sammeleinheit und der Mess- und Steuertechnik wurde vorgestellt und ein besonderes Augenmerk auf die Probleme auf See (hohe Luftfeuchten, hohe Salzgehalte in der Luft) gelegt.
- Die Strategie der Probenahme beruht auf der Einteilung der Fahrtstrecke der Fähre in Regionen. Hierdurch wird eine höhere räumliche Auflösung des beprobten Gebietes erreicht. Gleichzeitig dauert eine Probenahme durchschnittlich sieben Tage, so dass die Betreuung nicht zu zeitaufwendig wird.
- Die Software AUTOSCAN steuert unter Berücksichtigung der eingehenden Informationen Windrichtung und Position (bei Ausfall der Positionsmeldung: Datum und Uhrzeit) die zu beprobende Region an und verwaltet die Datenaufzeichnung. Die Fernabfrage und der Eingriff in Programmabläufe sind über eine Mobiltelefon-Verbindung möglich.
- Die beprobten Zeiträume in den einzelnen Regionen werden meteorologisch eingeordnet, um die Repräsentativität der erhaltenen Daten zu überprüfen. Zu diesem Zweck werden die Windrichtungs- und Windgeschwindigkeits-Messungen der Fähre mit den Messungen an meteorologischen Stationen im Bereich der einzelnen Regionen verglichen. Die Übereinstimmungen sind unterschiedlich gut. Für die nördlichen Regionen zeigt MIN sehr gute Übereinstimmungen der Windrichtungsverteilung mit der Station NSB II, die sich auf offener See befindet. Die Übereinstimmungen von NWN mit den Landstationen Boulmer und Tynemouth sind weniger gut, wobei aber sowohl auf der Fähre als auch an den Landstationen eine Häufung der Windrichtungen Südost bis Ost zu beobachten war. In den drei südlichen Regionen fanden die Probenahmen auch im Winter statt, so dass hier ein längerer Zeitraum verglichen wurde. Die Windgeschwindigkeits-Klassen mit Windstärken über 10 m/s fanden sich in den südlichen Regionen häufiger als in den nördlichen, was auf die Probenahme im Winter in den südlichen Regionen zurückzuführen ist. Die Verteilung der Windrichtungen zeigt für die südlichen meteorologischen Stationen in dem betrachteten Zeitraum nicht eindeutig die vorherrschend südwestlichen Windrichtungen, sondern es wird die Tendenz zu einem etwas häufigeren Auftreten von Windrichtungen um West beobachtet.

4. Fehlerabschätzung für die Konzentrationsbestimmungen

4.1. Überblick über Einschränkungen bei Konzentrationsbestimmungen durch die Probenahme auf der Nordsee-Fähre

Bei der Bestimmung von Aerosolkonzentrationen mit dem im Kapitel *Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen* beschriebenen Aufbau der Probenahme sowie der dort erläuterten Aufarbeitung und analytischen Bestimmung können verschiedene Faktoren zu einer Unsicherheit der Konzentrationsangaben führen.

Für ein analytisches Verfahren ist bei der Beurteilung von Konzentrationsangaben und bei deren Vergleich die Angabe der Nachweisgrenze und des Fehlers der analytischen Bestimmung sinnvoll. In diesem Kapitel soll auch die Herleitung dieser Parameter verdeutlicht werden.

Während der Probenahme war die zu einer Region zugehörige Sammeleinheit nicht ununterbrochen in Betrieb. In den Ruhezeiten konnten speziell die umgebenden Gase, aber auch die partikulären Aerosolkomponenten passiv von der Sammeleinheit aufgenommen werden. Dieser passiv-gesammelte Anteil führte zu einer Überschätzung der Konzentration und wurde anhand der hier beschriebenen Berechnungen korrigiert.

Ein weiterer, durch die Probenahme bedingter Faktor, der die Präzision der Konzentrationsangaben beeinflusste, war die genaue Bestimmung des beprobten Luft-Volumens. Hier führte eine zu hohe Ablufttemperatur dazu, dass das beprobte Volumen überschätzt und die daraus folgende Konzentration somit unterschätzt wurde. Die Korrektur der Ablufttemperatur und daraus folgend die Volumenkorrektur werden in diesem Kapitel erläutert.

Auf den Partikelfiltern gesammelte Salze oder Lösungströpfchen stehen während der Gesamtzeit der Probenahme mit dem umgebenden Aerosol in Kontakt. Eine veränderte Zusammensetzung dieses umgebenden Aerosols wirkt sich auf die akkumulierten Partikel auf der Filteroberfläche aus, da diese Reaktionen eingehen können oder einer Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht durch Verdunstung entgegenwirken. In diesem Kapitel sollen verdampfte Anteile des Aerosols näher untersucht werden.

4.2. Nachweisgrenze

Die Bestimmung sehr kleiner Konzentrationen wird durch die Nachweisgrenze eines analytischen Verfahrens limitiert. Aerosolproben aus sehr schwach belasteten Regionen oder Proben, die nur über ein kurzes Messintervall gesammelt wurden, weisen häufig sehr geringe Konzentrationen auf.

Die Festlegung der Nachweisgrenze erfolgt am sinnvollsten durch die Angabe der dreifachen Standardabweichung (3σ) des Blindwertes. Um einen realistischen Wert zu erhalten, sind für diese Rechnung mindestens zehn Messungen des Blindwertes durchzuführen. Bei der Vermessung von zehn Lösungen direkt hintereinander werden Schwankungen, die von Messung zu Messung oder durch unterschiedliche messende Personen auftreten, vernachlässigt. Es ist daher sinnvoll, nach jedem Messtag eine Blindwertlösung und die verwendeten Standardlösungen noch einmal zu vermessen und mit dieser Wiederholungsmessung die langfristige Qualität der Messungen zu beurteilen und eine Datenbasis zur Bestimmung analytischer Kenngrößen anzulegen. Aus der Standardabweichung einer großen Anzahl solcher Messwerte lässt sich dann eine Nachweisgrenze errechnen, die auch Schwankungen in einem größeren Zeitraum repräsentiert. Langfristig liefern diese Messwerte eine Datenbasis, mit der sich Aussagen über die Qualität (z.B. in Form von Nachweisgrenzen und Fehlern) der analytischen Bestimmungen machen lassen.

Tabelle 5 und Tabelle 6 geben einen Überblick über die Nachweisgrenzen der verschiedenen verwendeten analytischen Methoden.

Tab. 5: Nachweisgrenzen der Ionenchromatographie aus Blindwertmessungen (Angaben in [nmol] unter Verwendung der Elutionsvolumina bzw. in [nmol/m³] unter Annahme eines Probeluftvolumens von 10 m³ (Filterkaskade) bzw. 7 m³ (Denuder)).

IONENCHROMATOGRAPHIE:						
	Cl ⁻ (Teflon)	NO ₃ ⁻ (Teflon)	NO ₃ ⁻ (Denuder)	NO ₃ ⁻ (Nylon)	SO ₄ ⁻ (Teflon)	SO ₄ ⁻ (Denuder)
3σ [mg/L]	0.044	0.074	0.074	0.027	0.036	0.036
3σ [nmol]	16.0	15.5	11.9	4.3	4.8	2.0
3σ [nmol/m ³]	1.6	1.6	1.7	0.4	0.5	0.3
Anzahl n	23	21	21	15	20	20

Tab. 6: Nachweisgrenzen der Photometrie und der Atomabsorptionsspektrometrie aus Blindwertmessungen (Angaben in [nmol] unter Verwendung der Elutionsvolumina bzw. in [nmol/m³] unter Annahme eines Probeluftvolumens von 10 m³ (Filterkaskade) bzw. 7 m³ (Denuder)).

	PHOTOMETRIE		ATOMABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE			
	NH ₄ ⁺ (Teflon)	NH ₄ ⁺ (Denuder/ Whatman)	Na ⁺ (Teflon)	K ⁺ (Teflon)	Ca ⁺⁺ (Teflon)	Mg ⁺⁺ (Teflon)
3σ [mg/L]	0.029	0.029	0.02	0.02	0.04	0.01
3σ [nmol]	20.7	15.9	10.8	5.8	13.9	4.5
3σ [nmol/m ³]	2.1	2.3 / 1.6	1.1	0.6	1.4	0.5
Anzahl n	90	90	20	20	20	20

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen der ionenchromatographischen und photometrischen Messungen erfolgte nur unter Verwendung von Blindwertmessungen, die einen niedrig gelegenen Kalibrationsbereich verwendeten (bis ca. 1.5 mg/L). Die Lage einer Regressionsgeraden wird von hohen Standardkonzentrationen stärker beeinflusst als von niedrigen, da die Regressionsrechnung versucht, die Abweichungsquadrate zu minimieren. Um möglichst genaue Konzentrationsbestimmungen im Bereich der Nachweisgrenze durchzuführen, ist es deshalb nötig, niedrige Standardkonzentrationen für die Kalibration zu verwenden.

OTTLEY und HARRISON (1992) ermittelten auf sieben Forschungsfahrten (Februar bis Oktober 1989) in der Nordsee für unbelastete Luftmassen marinen Ursprungs folgende Hintergrundkonzentrationen:

Tab. 7: Hintergrundkonzentrationen im Vergleich mit den erzielten Nachweisgrenzen der analytischen Methoden.

	Hintergrundkonzentration [nmol/m ³]	Nachweisgrenze [nmol/m ³]
NH ₃	9	2.3
HNO ₃	10	1.7
NO ₃ ⁻	23	1.6
NH ₄ ⁺	23	1.6
Nicht-Seesalz-SO ₄ ⁻	23	0.5

Der Vergleich mit den in dieser Arbeit erzielten Nachweisgrenzen zeigt, dass selbst sehr gering belastete Luftmassen noch mit ausreichender Sicherheit charakterisiert werden konnten.

4.3. Analytischer Fehler verschiedener Konzentrationsbereiche

Der absolute Fehler einer analytischen Bestimmung ist nahe der Nachweisgrenze klein, da auch nur sehr niedrige Konzentrationen gemessen werden. Errechnet man aber den relativen Fehler (als Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert), so erhält man hier hohe Werte. Der umgekehrte Fall liegt bei hohen Konzentrationen vor, wobei der absolute Fehler im Vergleich zu Messungen von niedrigen Konzentrationen sehr viel höher ist, der relative Fehler hat allerdings stark abgenommen. Das Ziel der hier durchgeführten Fehlerbetrachtung ist nun eine realistische Angabe des Fehlers der analytischen Bestimmungen. Zur Berechnung dieses Fehlers wurden zwei Wege verfolgt: Zum Einen wurden die Wiederholungsmessungen am Ende einer Messung zugrunde gelegt (siehe Tabelle 8). Es handelt sich hierbei um das erneute Vermessen der für die Kalibrationen benutzten Standardlösungen am Ende einer Messreihe. Diese Messwerte waren allerdings nur für die ionenchromatographischen (Chlorid, Nitrat und Sulfat) und die photometrischen (Ammonium) Bestimmungen verfügbar. Dabei wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen von acht verschiedenen, mehrfach gemessenen Standardkonzentrationen ermittelt. Die Anzahl der Messungen schwankte zwischen 3 und 51 pro Standardkonzentration. Gesucht wurde außerdem die Konzentration, oberhalb derer ein relativer Fehler zu verwenden ist. Aufgrund der Entwicklung des Verhältnisses des absoluten / relativen Fehlers mit steigender Konzentration (Vergrößerung des absoluten und gleichzeitig Verkleinerung des relativen Fehlers) wurde für jede Ionenspezies eine derartige Konzentrationsgrenze (c_{krit}) ermittelt. Der Mittelwert des relativen und absoluten Fehlers wurde aus den Ergebnissen der Wiederholungsmessungen je Standardlösung unter Berücksichtigung der Anzahl der Messungen gewichtet gebildet.

Tabelle 8 zeigt die Ionenspezies mit den entsprechenden Konzentrationsgrenzen und den zugehörigen Fehlern. Die Größenordnung der aus den Wiederholungsmessungen erhaltenen absoluten und relativen Fehler konnte noch auf eine weitere Art bestätigt werden. Die große Anzahl an Doppelbestimmungen (IC und Photometrie) erlaubte, sowohl die relativen als auch die absoluten Standardabweichungen dieser Doppelbestimmungen zu ermitteln. Alle Werte wurden dann 4 Konzentrationsklassen zugeordnet. Der relative und der absolute Fehler wurde über jede Konzentrationsklasse gemittelt. Man erhielt somit pro Ionenart und pro Konzentrationsklasse einen mittleren absoluten und einen mittleren relativen Fehler (siehe Anhang, Tabelle A1 und A2). Dieser Fehler repräsentiert die statistische Schwankung einer Doppelbestimmung, wobei die beiden Messungen direkt hintereinander durchgeführt wurden.

Tab. 8: Abgrenzung (c_{krit}) der beiden Bereiche, in denen der absolute und der relative Fehler verwendet wurde. Die Fehler wurden aus den Wiederholungsmessungen der Kalibrationsstandards berechnet. Für die Abgrenzungskonzentration c_{krit} und den absoluten Fehler sind zudem die entsprechenden Stoffmengen [nmol] auf den Filtern bzw. Denudern angegeben.

	Abgrenzung c_{krit} absoluter/relativer Fehler		absoluter Fehler ($c < c_{\text{krit}}$)		relativer Fehler ($c > c_{\text{krit}}$)
	[nmol]	[mg/L]	[nmol]	[mg/L]	[%]
Ammonium (Denuder/ Whatman)	158	0.30	11.1	0.021	4.5
Ammonium (Teflon)	205	0.30	14.5	0.021	4.5
Chlorid (Teflon)	275	0.75	15.2	0.041	7.0
Chlorid (Nylon)	212	0.75	9.3	0.033	4.8
Nitrat (Denuder)	56	0.35	3.6	0.023	5.3
Nitrat (Nylon)	24	0.15	2.0	0.012	2.9
Nitrat (Teflon)	157	0.35	4.7	0.023	5.3
Sulfat (Teflon)	61	0.45	4.1	0.030	5.5
Sulfat (Nylon)	47	0.45	1.7	0.017	4.1

Die oben erwähnten Bestimmungen der Standardlösungen jeweils am Ende eines Messtages (Wiederholungsmessungen) spiegeln dagegen noch ein ganze Reihe weiterer Parameter wieder. Zum einen waren die Kalibrationen, aufgrund derer die Konzentrationen berechnet wurden, von unterschiedlicher Güte. Die ermittelte Standardkonzentration unterliegt somit einer unterschiedlich erfolgreichen Bestimmung der Kalibrationsgeraden. Zum anderen wurden die Wiederholungsmessungen über einen Zeitraum von ca. zwei Jahren durchgeführt. Dies bewirkte, dass Standardlösungen neu angesetzt werden mussten und die Messungen von verschiedenen Personen durchgeführt wurden. Alle diese aufgeführten Parameter sollten zu einer höheren Standardabweichung der Wiederholungsmessungen gegenüber der Standardabweichung innerhalb von Doppelbestimmungen führen.

Der Vergleich dieser auf zwei verschiedene Arten gewonnenen Fehler zeigt, dass die Fehlerwerte der Wiederholungsmessungen der Standardlösungen durchweg größer waren als der Fehler, der aus der Auswertung der Doppelbestimmungen hervorging. Für die Korrektur der Messwerte, die am Ende dieses Kapitels ausführlich beschrieben wird, wurde der größere Fehler der Wiederfindungen benutzt.

Für die Bestimmung des Fehlers der AAS-Messungen lag kein so umfangreiches Datenmaterial zur statistischen Auswertung bezüglich des Messfehlers vor, wie dies für die ionenchromatographischen und photometrischen Messungen der Fall war. Hier musste ein anderer

Weg gegangen werden. Die Nachmessung von Proben mit einem zeitlichen Abstand von acht Monaten ließ eine Abschätzung des relativen Fehlers zu. Da diese Proben bis zu einem Faktor 200 verdünnt wurden, repräsentieren sie nur den höheren Konzentrationsbereich inklusive eines Verdünnungsfehlers.

Um nun trotzdem eine Fehlerangabe für den absoluten Fehler im Bereich der niedrig konzentrierten Proben machen zu können, wurde die Standardabweichung σ der Blindwerte benutzt. Tabelle 9 gibt einen Überblick über die so erhaltenen Fehlerwerte. Angegeben ist der Konzentrationsbereich, indem die Messungen stattfanden, und die Mittelwerte der absoluten und der relativen Standardabweichungen.

Tab. 9: Fehler der AAS-Messungen, ermittelt aus Nachmessungen (zeitlicher Abstand: acht Monate). Die Proben wurden bis Faktor 200 verdünnt.

		Natrium	Magnesium
Konzentrationsbereich	[nmol]	5655 - 123838	391 – 14441
Konzentrationsbereich	[mg/L]	10 - 219	0.6 – 27
Mittelwert der Standardabweichung	[nmol]	1142	219
Mittelwert der Standardabweichung	[%]	2.1	4.0
Anzahl der Proben	N	19	22

4.4. Verfälschte Probenkonzentrationen durch passiv gesammelten Anteil

Die Messstrategie für die automatisierte Probenahme an Bord der Fähren zwang dazu, die Filterkaskaden und Denuder während der gesamten Probenahme dem umgebenden Aerosol auszusetzen. Eine Probenahme dauerte durchschnittlich eine Woche und während dieser Zeit wurde jede Region maximal 15 h beprobt. Zwangsläufig führte ein so gestalteter Aufbau dazu, dass jede Filterkaskade (bzw. jeder Denuder) die längste Zeit während der Probenahme nicht aktiv beprobt wurde, sondern passiv unter dem Einfluss des umgebenden Aerosols stand. Dieser Einfluss sollte aufgrund der hängenden Filterkopf-Anbringung - mit nach unten weisender Öffnung - gering sein.

Die Abschätzung des diffus-passiv gesammelten Anteils gegenüber dem Anteil, der einem Sektor direkt zugeordnet werden kann, ist von großer Bedeutung, um präzise Angaben über die Immissionssituation in den einzelnen Sektoren machen zu können.

Die Denuder und Filterkaskaden befanden sich während der Probenahme in einer lackierten Holzkiste. Diese war nach unten durch eine Prellplatte abgeschlossen, wobei der Zustrom des Aerosols durch breite Lüftungsschlitze gewährleistet wurde (siehe auch Kapitel 8 *Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen*). In Hinblick auf den Aufbau der Probenahme ist nun sicherlich zwischen einem partikulären und einem gasförmigen Blindwert streng zu unterscheiden. Für Gase stellt der Einlass der Kiste keine Barriere dar. Somit musste eine Möglichkeit gefunden werden, den gasförmigen Blindwert zu quantifizieren. Für die Partikel hingegen ist, abhängig von ihrer Größe, durch die untere Prellplatte der Holzkiste die passive Diffusion zur Filteroberfläche erschwert. Bei hohen Windgeschwindigkeiten führten allerdings lokale Turbulenzen sicherlich auch zu einem Antransport großer Partikel zur Filteroberfläche.

4.4.1. Gasförmiger Blindwert

Ein kontinuierlich arbeitendes Messinstrument zur Konzentrationsbestimmung von NH_3 (SOERENSEN *et al.* 1994), das auf dem Prinzip der Auswaschung der zu beprobenden Luft beruht (Wet Effluent Diffusion Scrubber), wurde im Sommer 1999 auf der *Prince of Scandinavia* zusätzlich zur vorhandenen Probenahme-Apparatur installiert und ermöglichte einen Vergleich der ermittelten Konzentrationswerte.

Der Vergleich der gemessenen Konzentrationen (diskontinuierlich mittels Denuder und kontinuierlich mittels Diffusion Scrubber) führte zu folgenden Ergebnissen:

Tab. 10: Ammoniak-Konzentrationen in nmol/m^3 aus zeitgleichen Messungen mit Denudern und einem Diffusion-Scrubber auf der *Prince of Scandinavia* während der Probenahme vom 30.8.1999 bis zum 7.9.1999 und der zugehörige Fieldblank in nmol .

Region	Diffusion-Scrubber-Messung	Denuder-Messung
DTB	87.2	77.3
WFI	64.2	56.3
SWN	31.9	17.0
MIN	38.9	35.2
NWN	47.6	20.0
mittlere Konz. über die gesamte Probenahme (inkl. Hafen, Estuar-Region und Elbe): 92.5 nmol/m^3		passiv-gesamelter Fieldblank: 9.9 nmol

Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend, wenn berücksichtigt wird, dass es sich um zwei unterschiedliche Messverfahren handelt. Erwähnenswert ist, dass die Denuder-Messungen zu niedrigeren Werten führten. Die zufriedenstellende Übereinstimmung der Wertepaare ließ nun auch eine Abschätzung des passiv-gesammelten Anteils zu. Der Fieldblank war während der gesamten Zeit der Probenahme geöffnet, d.h. er repräsentiert den passiv-gesammelten Anteil inklusive der Passage des Elbe-Estuars und der Elbe sowie der Aufenthalte in den Häfen. Der so erhaltenen Wert des passiv-gesammelten Anteils während einer Fahren-Probenahme sollte zu der integralen Konzentration der gesamten Diffusion-Scrubber-Messung in Bezug gesetzt werden. Für die Diffusion-Scrubber-Messung ergab sich ein mittlerer Konzentrationswert über die gesamte Probenahme von 92.5 nmol/m^3 . Da der Fieldblank einen Wert von 9.9 nmol aufwies, wurde der passiv-gesammelte Anteil wie folgt ermittelt:

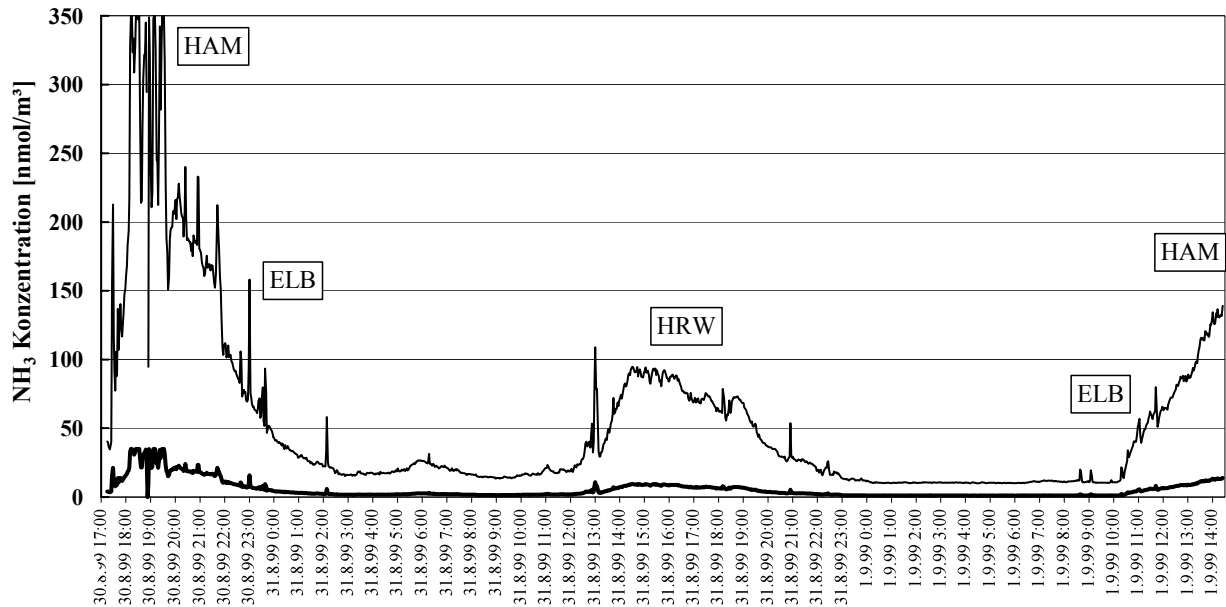


Abb.18: Schematische Darstellung des Beitrages des passiv-gesammelten Ammoniaks zur gefundenen Ammoniak-Menge je Denuder (bzw. Filter) und Region. Die Konzentrationen stammen aus den Messungen des Diffusion-Scrubbers.

Der Anteil des passiv-gesammelten NH_3 wurde auf 10 % gerundet. In Abbildung 18 wird der passiv-gesammelte Anteil (fett-gedruckte Linie) an Ammoniak dem aktiv-gesammelten Anteil gegenübergestellt. Die Abbildung zeigt NH_3 -Konzentrationen während der Probenahme 30.8. – 7.9.1999, wobei exemplarisch nur eine Hin- und Rückfahrt der Fähre dargestellt ist. Der tatsächliche Konzentrationsverlauf (dünne Linie) stammt aus der Parallelmessung mit dem Diffusion-Scrubber. Um eine Abschätzung des passiv-gesammelten Anteils machen zu können, wurde dieser mit den oben erklärten 10 % der aktiv-gemessenen Konzentration angesetzt. Aus Abbildung 18 wird nun deutlich, welche passiven Beiträge zu erwarten sind: Im Bereich des Hamburger Hafens (HAM), der Elbe (ELB) und des Hafens Harwich (HRW) finden sich die Konzentrationsmaxima. Dieser passive Anteil würde sich in gleichem Maße bei allen beprobten Regionen (hier die südlichen Regionen DTB, WFI und SWN) finden, da diese während der Hafenzeit nicht betrieben wurden. Eine hohe Konzentration in einer beprobten Region wirkt sich hingegen nicht gleichmäßig auf alle Proben aus, sondern beeinflusst nur die Messungen in den restlichen Regionen.

Für eine quantitative Abschätzung des gasförmigen Blindwertes wurden sogenannte „Feldblank“ (FB)-Denuder während der gesamten Probenahmedauer in der Holzkiste exponiert. Sie blieben oben verschlossen. Die nach unten weisende Öffnung war bei allen Denudern mit dem gleichen Einlass versehen (siehe Kapitel 3, *Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen*). Von Mai 1999 bis März 2000 wurde jeweils ein Blindwert-Denuder für Salpetersäure und einer für Ammoniak benutzt. Von März 2000 bis zum Ende

der Probenahme im August 2000 wurden zwei FB-Denuder für Salpetersäure und zwei für Ammoniak verwendet. Zusätzlich zu den Fieldblank-Denudern gab es für jede Probenahme nicht exponierte Blindwert-Denuder. Diese Denuder ermöglichten eine Abschätzung des Blindwertes, der sich direkt aus der Denuderhandhabung ergab. Die Tabelle A 3 im Anhang gibt einen Überblick über die Stoffmengen der FB- und der nicht exponierten (Beschichtungs-) Blindwert-Denuder. Die Korrektur der Messwerte hinsichtlich der Blindwerte wird in dem Abschnitt 4.7 (*Korrektur der Messwerte*) am Ende dieses Kapitels ausführlich beschrieben.

Über alle Probenahmen gemittelt ergaben sich die Anteile des Blindwertes an der gesammelten Stoffmenge nach der folgenden Tabelle.

Tab. 11: Verhältnis der mittleren prozentualen Anteile der passiv gesammelten Stoffmenge auf den „Fieldblank“-Denudern zur Stoffmenge auf den beprobten Denudern.

	NH ₃ [%]	HNO ₃ [%]
gesamt	20	23
DTB	11	16
WFI	16	14
SWN	19	23
MIN	36	35
NWN	40	49

QUINN *et al.* (1988) ermittelten während einer 14-tägigen Messkampagne im Mai 1987 im Nordwesten der USA an einer Küstenstation für Ammoniak einen Blindwertanteil von durchschnittlich 30 % der Stoffmenge der Probe.

Die hohen Anteile der Blindwert-Denuder in den beiden nördlichen Regionen gehen darauf zurück, dass hier eine geringere Anzahl an Proben vorlag, wobei zwei Probenahmen in diesem Zeitintervall für alle Regionen einen sehr hohen Blindwert aufwiesen, welcher somit zu den höheren Anteilen in den Regionen MIN und NWN führte.

4.4.2. Partikulärer Blindwert

Das passive Sammeln von Partikeln auf dem PTFE-Filter ist durch die Anordnung der Filterkaskaden in einer nach unten geschlossenen Kiste, die nur seitlich durch breite Lüftungsschlitze angeströmt werden kann, sicherlich erschwert. Im Gegensatz zu Gasen, deren Diffusion in die Denuder durch den Aufbau der Probenahme nicht gestört wird, ist die Diffusion der Partikel stark behindert. Bei hohen Windstärken ist allerdings davon auszugehen, dass aufgrund von Turbulenzen auch Partikel bis zur Oberfläche des Partikelfilters gelangen konnten. Diese führten dann zu ganz erheblichen Blindwerten, wie aus Tabelle 12 ersichtlich ist.

Einen Eindruck von diesen Blindwerten verschaffen drei Probenahmen aus dem Winter 2000. Während jener Probenahmen konnte durch einen Fehler in der Steuerungselektronik die Sammeleinheit „Südwestliche Nordsee“ (SWN) nicht in Betrieb genommen werden. Die Sammeleinheit SWN repräsentiert somit einen Blindwert über den gesamten Zeitraum der jeweiligen Probenahme. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die Stoffmengen von vier ausgewählten Spezies auf den Partikelfiltern. Die Winddaten entstammen dem Messnetz des Deutschen Wetterdienstes (DWD) für die Station Borkum und sind für die Zeiten, in denen sich die Fähre in den einzelnen Regionen befand, berechnet worden.

Tab. 12: Die Blindwert-Probenahme (SWN) im Vergleich mit den beprobten Regionen (DTB und WFI). Angegeben sind die Stoffmengen der Partikelfilter in nmol. Für die Abschätzung der Windverhältnisse sind die prozentualen Anteile der vier Windrichtungen und der vier angegebenen Windgeschwindigkeitsklassen aufgeführt.

Region	Dauer	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	Windrichtung [%]				Häufigkeit der Windge- schwindigkeit (m/sec) in [%]			
	[h]	[nmol]	[nmol]	[nmol]	[nmol]	N	O	S	W	x < 2	2<x<6	6<x<10	x > 10
5.1. – 11.1.2000													
DTB	21	670	906	66535	81575	0	0	6	3	9	28	39	25
WFI	25	543	903	86867	115144	3	6	5	0	12	35	27	26
<u>SWN</u>	140	22	15	2697	3546	0	0	7	2	2	31	42	25
11.1. – 16.1.2000													
DTB	20	2289	1482	78785	90938	3	0	5	1	0	59	26	15
WFI	17	1232	1007	59822	72661	0	0	1	8	0	13	37	50
<u>SWN</u>	122	53	55	18623	19851	2	4	6	6	5	42	32	21
24.1. – 3.2.2000													
DTB	19	1000	863	9310	7560	0	0	2	7	0	0	68	32
WFI	19	1160	1370	8252	6996	0	0	7	2	7	41	53	0
<u>SWN</u>	160	33	40	5404	6098	0	0	2	7	0	21	33	46

Die Beprobung der einzelnen Regionen erfolgte jeweils ca. 20 h. Die Gesamtdauer der Probenahmen reichte von 122 h bis 160 h. Für Ammonium und Nitrat betrug der Anteil des

Blindwertes am Messwert für alle drei Probenahmen zwischen 2 % und 5 %. Der Anteil des Blindwertes der Seesalz-Spezies Natrium und Chlorid am Messwert hingegen variierte von rund 4 % (Probenahme 5.-11.1.2000) bis zu einem Anteil von 87 % des Chlorid-Messwertes für die Region WFI (Probenahme 24.1.-3.2.2000).

Der Versuch, die hohen Seesalz-Mengen auf den Blindwert-Filtern mit bestimmten Windrichtungen oder -geschwindigkeiten zu korrelieren, schlug fehl. Die niedrigsten relativen Seesalz-Blindwerte ergaben sich für eine Probenahme mit einem zeitlichen Anteil von 25 % mit Windgeschwindigkeiten über 10 m/sec. Die beiden anderen Probenahmen zeigten für diese Windgeschwindigkeitsklasse einen Anteil von 21 % (11.-16.1.2000) bzw. 46 % (24.1.-3.2.2000). Bei der Windrichtungsverteilung ergab sich der höchste relative Seesalz-Blindwert für die dritte Probenahme (24.1.-3.2.2000), die zusammen mit den höchsten Windgeschwindigkeiten auch nur Windrichtungen in den Sektoren „West“ und „Süd“ aufwies. Die Annahme, dass ein langer Fetch (Fetch = Länge der Strecke, die der Wind ungestört zurücklegt) höhere Salzfrachten der Luft verursacht als ein kurzer (südliche Windrichtungen), konnte aus dem vorliegenden Datenmaterial nicht ersehen werden. Nördliche Windrichtungen führen in der südlichen Nordsee zu dem längsten Fetch. Westliche Windrichtungen bewirken für die Region WFI allerdings auch schon einen Fetch von ca. 300 km.

Eine Abschätzung des partikulären Blindwertes aus den diskutierten Daten ist nur sehr eingeschränkt möglich, da die in Tabelle 12 dokumentierten Probenahmen alle im Januar unter ungünstigen Witterungsbedingungen stattfanden und somit keine Rückschlüsse auf die Situation während des restlichen Jahres zulassen. Sicherlich ist bei hohen Windgeschwindigkeiten und speziell einer südwestlichen Windrichtung die Gefahr der „Kontamination“ durch Sea Spray am größten, eine Quantifizierung dieses Effektes ist jedoch anhand des vorliegenden Datenmaterials nicht möglich. Aus Tabelle 12 wird allerdings auch deutlich, dass die Bestimmung der *stickstoffhaltigen* partikulären Verbindungen durch den Seesalz-„Blindwert“ nicht gestört wird.

4.5 Auswirkung des Volumenfehlers auf die berechneten Konzentrationen

Die Bestimmung der zu jeder Probenahme zugehörigen Volumina erfolgte mit Hilfe der AUTOSCAN-Software (siehe Kapitel 3 *Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen*). Hierbei wurde die Abluft der Pumpe durch eine Gasuhr geleitet. Die Gasuhr besaß einen Impulsausgang und das Auslösen zweier Impulse wurde einem Volumen von zehn Litern zugeordnet. Da es sich bei dem Volumenfluss um das Gesamtvolumen handelte, musste per Software eine Aufteilung auf die drei Düsen einer Sammeleinheit, die den Durchfluss durch den Ammoniak-Denuder, den Salpetersäure-Denuder und durch die Filterkaskade begrenzten, erfolgen. Bei der Berechnung wurde auf vorher kalibrierte Werte für den Volumenfluss durch die kritischen Düsen zurückgegriffen.

Die genaue Bestimmung des Volumenflusses setzt voraus, dass die Temperatur der Abluft bekannt ist. Eine starke Temperaturerhöhung zwischen Zuluft- und Ablufttemperatur führt dazu, dass das Volumen der ausgedehnten Luftmasse von der Gasuhr bestimmt wird. Dieses Volumen entspricht allerdings nicht dem beprobten Volumen sondern muss auf das Volumen bei Umgebungstemperatur (oder einer anderen Bezugstemperatur) zurück gerechnet werden. Geschieht dies nicht, wird eine zu niedrige Gas- und Partikel-Konzentration berechnet.

Im Rahmen der Probenahme wurde die Temperatur der Abluft nicht immer gemessen. Es wurde bei der Datenaufzeichnung eine mittlere Umgebungstemperatur von 10° C und eine Ablufttemperaturerhöhung um 20° C angenommen und bei der Berechnung der Volumina von der Software berücksichtigt.

Der nachträgliche Vergleich zwischen dem aufgezeichneten Volumenfluss und den kalibrierten Werten der kritischen Düsen zeigte eine Diskrepanz auf. Diese Diskrepanz konnte zum einen mit einer stärkeren Erwärmung der Abluft als zuvor angenommen erklärt werden. Außerdem fand sich eine stetige Verringerung des Volumenflusses, die auf das Zusetzen der Partikelfilter (abhängig von der Partikelfracht und der Dauer der Probenahme) hindeutete. Da der Volumenfluss nicht konstant war, kann davon ausgegangen werden, dass bei zunehmender Beladung der Partikelfilter der Druckabfall über die Düse nicht mehr ausreichte, um die Druckbedingungen (Druck-Abfall von 53 % vor und hinter der Düse) für den kritischen Arbeitsbereich der Düse (die Luft kann maximal mit Schallgeschwindigkeit durch die Düse strömen) zu erfüllen.

Um nun die genannten Probleme bei der Bestimmung des beprobten Volumens zu berücksichtigen, sollte eine Korrektur-Rechnung durchgeführt werden.

Für die Korrektur der Volumina wurden folgende Variablen verwendet:

HR	=	fortlaufende Stunde seit Beginn der Probenahme
S	=	Steigung der Ausgleichsgeraden der Beladung (HR gegen VT_{Gasuhr}), mittlere Abnahme des Flusses pro Stunde
T_{kal}	=	Temperatur, bei der die Kalibration der Flüsse durch die einzelnen kritischen Düsen stattfand (in K)
T	=	mittlere Außentemperatur (war in der Software auf 283° K gesetzt)
T_{neu}	=	stündliche Temperaturwerte vom Feuerschiff „Ems“ (in K)
TAB	=	mittlere Ablufttemperaturerhöhung (war in der Software auf 303° K gesetzt)
TAB_{neu}	=	neu berechnete Ablufttemperaturerhöhung (in K)
$VD1_{\text{kal}}$	=	kalibrierter Fluss durch den HNO_3 -Denuder [m^3/h]
$VD2_{\text{kal}}$	=	kalibrierter Fluss durch den NH_3 -Denuder [m^3/h]
VFP_{kal}	=	kalibrierter Fluss durch die Filterkaskade [m^3/h]
VT_{kal}	=	kalibrierter Gesamtfluss
$VT_{283\text{K}}$	=	von der Software auf 283° K zurückgerechneter Fluss
VT_{Gasuhr}	=	nicht-korrigierter Volumenfluss an der Gasuhr [$\text{in m}^3/\text{h}$] wurde aus $VT_{283\text{K}}$ unter Berücksichtigung von T und TAB zurück gerechnet
$VT_{\text{kal+Beladung}}$	=	kalibrierter Fluss unter Berücksichtigung der mittleren Abnahme des Volumenflusses pro Stunde
$VT_{292\text{K}}$	=	unter Berücksichtigung der neuen Ablufttemperatur korrigierter Fluss (auf 292° K bezogen)

Für die Berechnung der neuen Ablufttemperaturerhöhung und der sich daraus ergebenden Verringerung des Flusses wurde nun wie folgt vorgegangen:

Die von der Software berechneten Flüsse ($VT_{283\text{K}}$) wurden für jede Region und Probenahme mit stündlichen Mittelwerten und der fortlaufenden Stunde (HR) seit Beginn der Beprobung aufgelistet. Dies geschah, um das Zusetzen der Filterkaskade mit zunehmender Partikel-Beladung, also das Absinken des Volumenflusses mit der Zeit (S), zu berücksichtigen. Die Umgebungstemperatur (T_{neu}) wurde einem Datensatz des Deutschen Wetterdienstes (Feuerschiff *Ems*: 54°10'N 6°21'E) entnommen. Es lagen stündliche Mittelwerte vor, die konsistent mit den Stundenmittelwerten des Flusses ($VT_{283\text{K}}$) waren.

Die Steigung der Ausgleichsgeraden der Beladung (S) wurde benutzt, um den kalibrierten Fluss an die Veränderung mit zunehmender Dauer der Beprobung anzupassen:

$$VT_{\text{kal+Beladung}} = \frac{S \cdot T_{\text{kal}}}{TAB_{\text{neu}} \cdot HR} + VT_{\text{kal}} \quad (1)$$

Der an der Gasuhr bestimmte, nicht korrigierte Fluss (VT_{Gasuhr}) wurde unter Verwendung der bei der Kalibration herrschenden Temperatur T_{kal} und der neu errechneten Ablufttemperaturerhöhung TAB_{neu} neu berechnet:

$$VT_{292K} = \frac{VT_{\text{Gasuhr}} \cdot T_{\text{kal}}}{TAB_{\text{neu}}} \quad (2)$$

Für die Berechnung wurde der Quotient

$$\frac{VT_{292K}}{VT_{\text{kal+Beladung}}} = 1 \quad (3)$$

gleich eins gesetzt und eine bestmögliche Anpassung der durch die Gleichungen verknüpften Werte durchgeführt. Als Ergebnis dieser Anpassung erhielt man die neue Ablufttemperaturerwärmung sowie den korrigierten Fluss VT_{292K} . Die Berechnung der Volumina wird im Abschnitt 8.4.7 (*Korrektur der Messwerte*) erläutert.

Tabelle A4 im Anhang zeigt die aus der Anpassungsrechnung erhaltenen Werte.

4.6. Verdampfung flüchtiger Verbindungen von den Partikelfiltern

Bei der Bestimmung des partikulären Nitrat- und Ammonium-Anteils ist zu berücksichtigen, dass Salze wie z.B. NH_4Cl oder NH_4NO_3 verdampfen können und sich somit dem Nachweis auf den Filtern entziehen.

Das Abdampfen eines Salzes ist die Reaktion des Systems auf einen Zustand, der nicht den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen entspricht. Aerosolpartikel liegen, speziell im marinen Aerosol, aufgrund ihres hygroskopischen Charakters meist als gesättigte oder übersättigte Lösungen vor. STELSON und SEINFELD (1981) fanden für das Aerosol in Los Angeles Lösungströpfchen mit Konzentrationen von 8 bis 26 Molen pro Liter. Die Lösungen streben bezüglich der gelösten Komponenten ein Gleichgewicht mit den im umgebenden Gasraum vorhandenen Konzentrationen dieser Komponenten an, wenn es sich bei den Ionen des gelösten Salzes um flüchtige Spezies handelt. Unterschreiten die atmosphärischen Gas-konzentrationen die Gleichgewichtskonzentration, so dampft unter Umständen das entsprechende Salz ab, um dem Entfernen vom Gleichgewichtszustand entgegen zu wirken.

HARRISON *et al.* (1990b) untersuchten die Abdampfraten von NH_4Cl und NH_4NO_3 an künstlich erzeugtem Aerosol und fanden, dass die Abdampfrate für NH_4Cl von trockenem Aerosol doppelt so groß war wie die Abdampfrate von NH_4NO_3 . Für Aerosoltröpfchen erhöhte sich die Abdampfrate des NH_4Cl sogar noch um das 4.5-fache des trockenen

Aerosols, während der Wert für NH_4NO_3 fast unverändert blieb. D.h. in Hinblick auf ein marines Aerosol sollte wegen der herrschenden hohen Luftfeuchten von einem Unterschied in den Abdampfraten zwischen NH_4Cl und NH_4NO_3 in der Größenordnung von Faktor 4.5 ausgegangen werden.

Die Abdampfraten sind allerdings nicht nur von dem Konzentrationsverhältnis Lösung zu Gasraum abhängig, sondern sie werden von weiteren Faktoren beeinflusst. STELSON und SEINFELD (1982a, 1982b) untersuchten die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von NH_4NO_3 sowohl von der relativen Feuchte und Temperatur (1982a) als auch von der rel. Feuchte und dem pH-Wert (1982b). Eine Temperaturerhöhung führt zu einem Anstieg der Gleichgewichtskonstanten K , während die Zunahme der Luftfeuchte ab dem Erreichen der Deliqueszenz eine exponentielle Abnahme von K (bei konstanter Temperatur) zur Folge hat, die bis zum Erreichen einer relativen Luftfeuchte von 100 % einige Größenordnungen beträgt. Der Einfluss des pH-Wertes einer Lösung auf die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der relativen Feuchte ist im Bereich pH 1 - 7 nur sehr gering. Einen sehr viel stärkeren Einfluss übt die Ionenstärke der Lösung auf die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Feuchte aus.

TANG (1980) betrachtete die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes von Ammoniak und Salpetersäure vom pH-Wert des Aerosoltröpfchens. Er ging von einer wässrigen Ammoniumnitratlösung aus und machte die Annahme, dass die Erhöhung der H^+ -Ionenkonzentration durch das Lösen von Schwefelsäure erfolgte. Bei konstanter Luftfeuchte bewirkt ein Absenken des pH-Wertes die Erhöhung des Gleichgewichtsdampfdruckes von HNO_3 , d.h. der Gleichgewichtsdampfdruck ist proportional zur H^+ -Ionenkonzentration, während für NH_3 die Absenkung des pH-Wertes zu einer Abnahme des Gleichgewichtsdampfdruckes führt (siehe auch Abbildung 58 in Kapitel 5.4 *Salpetersäure und Nitrat*).

Wird für eine bestehende wässrige Lösung aus Ammoniumnitrat und Schwefelsäure die relative Luftfeuchte variiert, so zeigt der Gleichgewichtsdampfdruck von HNO_3 eine exponentielle Abnahme mit zunehmender Feuchte. Der Gleichgewichtsdampfdruck von NH_3 ist von dem Quotienten aus Ammonium-Konzentration und Schwefelsäurekonzentration abhängig. Da dieser Quotient bei zunehmender Verdünnung (d.h. Erhöhung der Luftfeuchte) konstant bleibt, zeigt der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak erst ab ca. 99.8 % relativer Luftfeuchte ein Absinken. Bei niedrigeren Feuchten ist ein konstanter Wert zu beobachten.

Für die Messungen auf der Fähre war nun zu berücksichtigen, dass die Konzentrationen von Ammonium und Nitrat, die ausgehend vom Partikelfilter bestimmt wurden, einen Minder-

befund darstellen konnten, wenn es während der Probenahme zu Verdampfungs-Vorgängen gekommen war. Um einen möglicherweise verdampften Anteil auch einer Analyse zugänglich zu machen, wurden sogenannte Backup-Filter für die beiden Gase NH_3 und HNO_3 benutzt. Diese Filter wurden hinter dem Partikelfilter („stromabwärts“) angebracht und akkumulierten sowohl die direkt aus der Atmosphäre stammenden Anteile an Ammoniak und Salpetersäure wie auch den Anteil, der aus dem Abdampfen von Partikeln entstammte. Das Backup-Filter für Salpetersäure (Nylonfilter) befand sich direkt hinter dem Partikelfilter und das Backup-Filter für Ammoniak wurde durch einen Abstandshalter in ca. 1 cm Entfernung gehalten.

Rechnerisch ergibt sich die wahre partikuläre Konzentration von Ammonium und Nitrat aus der Summe der auf dem Partikelfilter bestimmten Konzentration und dem verdampften Anteil. Dieser lässt sich als Differenz zwischen der Gaskonzentration aus der Denuder-Messung und der Gaskonzentration, die mit dem Backup-Filter bestimmt wurde, berechnen. Abbildung 19 gibt eine Übersicht der mittleren, vom Filter verdampften Konzentration an Ammoniak und Salpetersäure während der Probenahme auf der England-Fähre.

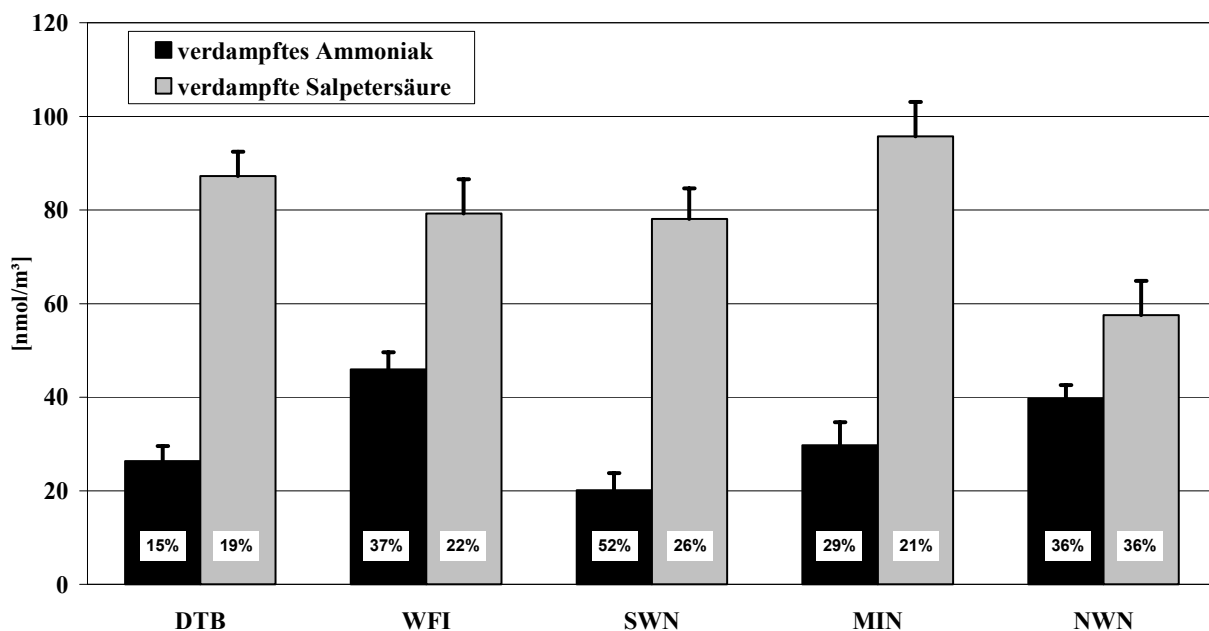


Abb. 19: Mittelwerte der vom Partikelfilter verdampften Konzentrationen an Ammoniak und Salpetersäure pro Region mit dem mittleren Fehler. Der Wert in den Säulen gibt an, in wieviel Prozent der Proben in den Regionen Verdampfung auftrat.

Es konnte aufgrund der untergeordneten Bedeutung von NH_4Cl im atmosphärischen Einzugsbereich der Nordsee davon ausgegangen werden, dass das partikuläre Ammonium und Nitrat zum größten Teil aus Ammoniumnitrat stammt und somit im Fall der Verdampfung ein molares Verhältnis der beiden Komponenten von etwa 1:1 gefunden wird. Die oben ausgeführten thermodynamischen Betrachtungen liefern jedoch Hinweise dafür, dass es Abweichungen von dem 1:1-Verhältnis geben kann. Erfolgt das Absinken des pH-Wertes von

Ammoniumnitrat-haltigen Aerosoltröpfchen, z.B. durch die Aufnahme von H_2SO_4 , so steigt der Gleichgewichtsdampfdruck der Salpetersäure an. Für Ammoniak wird dieser Effekt nicht beobachtet. Sind die atmosphärischen Salpetersäure-Konzentrationen ausreichend niedrig, so kann Salpetersäure abdampfen, während die thermodynamischen Gleichgewichts-Bedingungen Ammoniak weiterhin in gelöster Form vorsehen. Eine Überprüfung der Proben mit verdunsteten HNO_3 -Konzentrationen in Hinblick auf die Korrelation mit den nss-Sulfat-Konzentrationen ließ keinen Zusammenhang zwischen diesen Verbindungen erkennen :

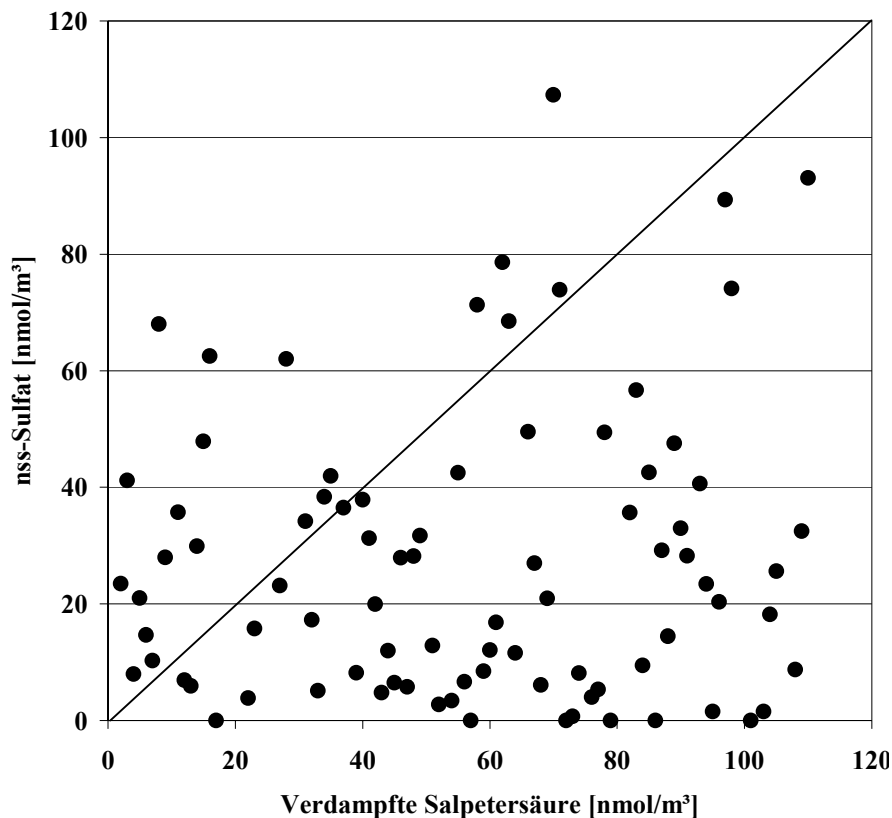


Abb. 20: Korrelation der Konzentrationen der verdampften Salpetersäure mit den nss-Sulfat-Konzentrationen. Die 1:1 Gerade ist ebenfalls eingezeichnet.

Des Weiteren wirkt sich eine sinkende relative Luftfeuchte Dampfdruck-erhöhend auf die Salpetersäure des oben beschriebenen Systems (NH_4NO_3 -Lösung mit H_2SO_4 angesäuert) aus. Auch in diesem Fall würde Ammoniak gelöst bleiben, während HNO_3 u.U. abdampft.

Wie aus Abbildung 19 deutlich wurde, finden sich in der Tat Diskrepanzen zwischen den abgedampften Konzentrationen von Salpetersäure und Ammoniak. In 37 % aller Proben wurde das Abdampfen von Nitrat beobachtet, während nur 26 % aller Proben das Abdampfen von Ammoniak aufwiesen. Der Mittelwert aller verdunsteten Konzentrationen beträgt für die Salpetersäure $79 \pm 4 \text{ nmol/m}^3$ und für das Ammoniak $32 \pm 7 \text{ nmol/m}^3$. D.h. Ammoniak verdunstete seltener und mit geringeren Konzentrationen.

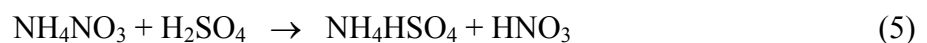
Bemerkenswert ist außerdem, dass es einige Probenahmen mit „negativen verdunsteten Konzentrationen“ (= abgedampften Anteilen) gab, was aus der Abbildung 19 nicht ersichtlich ist. Während der Probenahme am 7.6.1999 treten in allen fünf Regionen unterschiedlich große negative Werte für verdampftes Ammoniak und verdampfte Salpetersäure auf, wobei die negativen Wertepaare für jede einzelne Region nahe dem 1:1-Verhältnis sind, so dass eine Kontamination bei der Vorbereitung oder Aufarbeitung unwahrscheinlich erscheint. Für die Probenahmen am 1.6. und am 7.6.1999 wurden auch die höchsten Konzentrationen auf den Blindwert-Denudern bestimmt, so dass u.U. die Ursache für diese negativen Werte in einem noch unterschätzten passiv-gesammelten Anteil zu suchen ist.

Eine weitere Erklärung für scheinbar negative, verdampfte Anteile und auch für Abweichungen vom 1:1-Verhältnis Ammoniak / Salpetersäure ist die Tatsache, dass es während einer Probenahme natürlich auch zu Reaktionen der auf dem Filter gesammelten Partikel kommen kann (HARRISON *et al.* 1990c). Zum einen sind Reaktionen von Gasen mit den auf dem Partikelfilter gesammelten Partikeln denkbar. Ein mögliche Reaktion zeigt die folgende Gleichung:



Gleichung (4) würde zu einer Überbewertung des partikulären Ammoniums und einer Unterbewertung des gasförmigen Ammoniaks des Backup-Filters führen, da das gasförmige Ammoniak aufgrund der Reaktion nicht mehr bis zu dem Backup-Filter gelangen kann. Diese Reaktion kann somit auch das Auftreten von „negativen verdunsteten Anteilen“ erklären.

Auch sind Reaktionen zwischen Partikeln (bzw. Lösungen) auf dem Filter denkbar:



Diese Reaktion würde zu einem Überschätzen der Salpetersäure auf dem Backup-Filter und zu einem Unterschätzen der Partikelkonzentration von Nitrat führen.

Die Korrektur der Messwerte hinsichtlich des verdampften Anteils wird im folgenden Abschnitt erläutert.

4.7 Korrektur der Messwerte

Die analytisch erhaltenen Konzentrationen wurden hinsichtlich folgender Größen korrigiert bzw. präzisiert:

- Korrektur des beprobten Volumens aufgrund der Erhöhung der Ablufttemperatur
- Berücksichtigung der Blindwerte, speziell des passiv-gesammelten Anteils
- Bestimmung der wahren partikulären Konzentrationen von Nitrat und Ammonium in Hinblick auf verdampfte Anteile
- Angabe des zu jedem Konzentrationswert gehörigen Fehlerwertes.

Der aus den Korrekturrechnungen des Volumenflusses erhaltene Fluss durch die Filterkaskade berücksichtigt auch das Zusetzen des Partikelfilters mit zunehmender Beladung. Die Denuder sollten keinen derartigen Effekt aufweisen. Somit wurde aus der Dauer der Beprobung der jeweiligen Region und den kalibrierten Werten für die kritischen Düsen der Denuder das Probenahme-Volumen pro Denuder bestimmt. Für die Filterkaskaden ergab die Korrekturrechnung einen neuen mittleren Volumenfluss, der unter Berücksichtigung der Dauer der Probenahme ebenfalls das durchgesetzte Volumen ergab.

Bei der Blindwert-Korrektur der Denuder wurde zum einen der Beschichtungs-Blindwert von der Stoffmenge pro Denuder subtrahiert. Zum anderen wurde der sogenannte „Fieldblank“ um den Beschichtungs-Blindwert korrigiert und zeitanteilig für jede Region berechnet und ebenfalls von der Stoffmenge subtrahiert. Erst nach diesen Korrekturen erfolgte die Berechnung der Konzentration, indem die erhaltenen Werte durch das beprobte Volumen dividiert wurden. Die Partikel- und Back-up-Filter wurden jeweils um den Blindwert korrigiert, der sich aus den Blindwert-Filtern ergab. Hierbei handelte es sich um Filter, die der gleichen Charge wie die beprobten Filter entstammten und, ohne dem umgebenden Aerosol lange ausgesetzt gewesen zu sein, analysiert wurden.

Für die Berücksichtigung der Verdampfung galt, dass eine Korrektur der partikulären Konzentrationen der Partikelfilter dann stattfand, wenn positive Werte für verdampfte Konzentrationen von Nitrat und Ammonium berechnet wurden. Ergab die Berechnung des verdampften Anteils einen negativen Wert, so wurde dieser vernachlässigt und die partikuläre Konzentration aus den Werten der Partikelfilter berechnet.

Bei der Ermittlung des Fehlers jeder Konzentrationsangabe musste nun der oben beschriebene Weg der Blindwert-Korrektur berücksichtigt werden. Das Fehlerfortpflanzungsgesetz schreibt für die Bildung von Summen und Differenzen von Fehlern die Addition der absoluten Werte der Fehler vor:

$$g = \sqrt{(g_{\text{Konzentration}} + g_{\text{Blindwert}})^2} \quad (\text{SCHÖNWIESE 1992}) \quad (6)$$

Bei der Berechnung des Fehlers der Denudermessungen sind nun insgesamt drei Fehler (Messwert, Beschichtungs-Blindwert und Fieldblank) unter Berücksichtigung der Fortpflanzung des Fehlers zu addieren. Für die Bestimmung des partikulären Anteils von Ammonium und Nitrat unter Berücksichtigung eines verdampften Anteils mussten neben den Fehlern der Bestimmung der Partikelkonzentrationen (Messwert und Blindwert-Filter) zusätzlich die Fehler der Bestimmung der gasförmigen Konzentrationen durch Denudermessung berücksichtigt werden. Die Bestimmung des verdampften Anteils von Ammonium und Nitrat ist somit von einem Fehler beeinflusst, der sich aus der Wurzel von 5 Summanden zusammensetzt. Die gelegentlich aufgetretenen negativen Werte von verdampftem Ammonium und Nitrat sind sicherlich mit auf den Fehler bei der Bestimmung dieser Konzentrationen zurückzuführen. Aufgrund dieser Prozedur ergibt sich der im Anhang je Probe dokumentierte Fehler.

Zusammenfassung des Kapitels

- Die Nachweisgrenzen (bestimmt als 3σ des Blindwertes) der eingesetzten analytischen Methoden sind auch für Proben, die in Situationen mit niedrigen atmosphärischen Konzentrationen genommen wurden, ausreichend. Dies ergibt der Vergleich mit Konzentrationen unbelasteter Luftmassen (OTTLEY und HARRISON 1992).
- Der Fehler der Konzentrationsbestimmungen konnte für die ionenchromatographischen und photometrischen Bestimmungen auf der Grundlage einer umfangreichen Datenbasis bestimmt werden, da über etwa zwei Jahre am Ende eines jeweiligen Messtages die Konzentrationen der Standardlösungen erneut vermessen wurden. Auf dieser Basis wurden kritische Konzentrationen (c_{krit}) für Chlorid, Nitrat, Sulfat und Ammonium bestimmt, oberhalb derer der relative und unterhalb derer der absolute Fehler verwendet wurde. Für die Atomabsorptionsspektrometrie wurde der Fehler aus Wiederholungsmessungen mit einem zeitlichen Abstand von acht Monaten gebildet.
- Aufgrund des Aufbaus der Probenahme ergab sich die Konzentration der partikulären und der gasförmigen Spezies über die Dauer einer Probenahme aus einem aktiv gesammelten Anteil, der einer bestimmten Region zugeordnet ist, und einem diffus-passiv gesammelten Anteil über die Zeit der Probenahme, während der keine aktive Beprobung stattfand.

gasförmig:

Zur Abschätzung des passiven Anteils der gasförmigen Spezies wurden sogenannte „Fieldblank“-Denuder während der gesamten Zeit der Probenahmen exponiert. Die Denuder-Messwerte der einzelnen Regionen wurden zeitanteilig um die auf den Fieldblank-Denudern gesammelte Stoffmenge korrigiert. Dass dieses Vorgehen sinnvoll war, konnte durch den Vergleich mit einem kontinuierlich arbeitenden Analysegerät (Wet Effluent Diffusion Scrubber) für Ammoniak gezeigt werden. Im Mittel über alle Regionen und Probenahmen ergab sich ein passiv gesammelter Anteil an den gasförmigen Konzentrationen von 20 % für Ammoniak und 23 % für Salpetersäure.

partikulär:

Der diffus-passiv gesammelte Anteil sollte aus drei Probenahmen im Winter bestimmt werden, während derer die Sammeleinheit in einer Region nicht angesteuert werden konnte. Für Ammonium und Nitrat fanden sich in diesen drei Probenahmen diffus-passiv gesammelte Anteile von 2 -5 %. Für die Seesalz-Komponenten Natrium und Chlorid wurden passiv gesammelte Anteile bis 87 % gefunden. Der Versuch, besonders hohe Seesalz-Konzentrationen auf den Filtern mit speziellen Windsituationen zu korrelieren, schlug fehl.

- Der Volumenfluss durch die Filterkaskaden und Denuder wurde anhand kritischer Düsen fest eingestellt. Da Abweichungen von den kalibrierten Werten der Volumenflüsse durch die Düsen gefunden wurden, lag die Annahme nahe, dass die angenommene Ablufttemperatur zu niedrig war. Unter Verwendung der kalibrierten Werte der kritischen Düsen wurden die korrekten Ablufttemperaturen berechnet und daraus die tatsächlich beprobten Volumina bestimmt, die auch das langsame Zusetzen der Filter berücksichtigten.
- Da sich der Partikelfilter während der Probenahme ständig im Kontakt mit dem umgebenden Aerosol (wobei das Aerosol neben der Partikel- auch die Gasphase bezeichnet) befand, wurden die vom Partikelfilter abgedampften Anteile von Salpetersäure und Ammoniak untersucht. In 24 % aller Proben wurde abgedampftes Ammoniak und in 34 % abgedampfte Salpetersäure gefunden. Die Mittelwerte der abgedampften Anteile betrugen $32 \pm 7 \text{ nmol/m}^3$ Ammoniak und $79 \pm 4 \text{ nmol/m}^3$ Salpetersäure. Mögliche Erklärungen für das verstärkte Abdampfen der Salpetersäure sind die Erhöhung des Gleichgewichts-Dampfdruckes bei Aufnahme von Schwefelsäure in Aerosoltröpfchen, die Ammoniumnitrat enthalten, und eine sinkende relative Luftfeuchte. Beide Faktoren wirken sich auf den Gleichgewichts-Dampfdruck der HNO_3 , nicht aber (oder nur sehr viel schwächer) auf NH_3 aus.

5. Ergebnisse der Probenahmen

Bevor die wichtigsten Ergebnisse im Detail in den Abschnitten 5.3 (*Ammoniak und Ammonium*), bzw. 5.4 (*Salpetersäure und Nitrat*) diskutiert werden, sollen in diesem Abschnitt bereits übergreifende Überlegungen kurz vorgestellt werden.

Eine Besonderheit des Fahrplans der Fähre machte die *Skalierung* der nördlichen Regionen nötig. Die Berechnung wird ebenfalls kurz vorgestellt.

5.1. Skalierung der Messwerte der nördlichen Regionen auf die Gesamtzeit der Probenahme auf der Fähre

In den beiden nördlichen Regionen wurden weniger Messungen durchgeführt, da die Fähre das Fahrtziel Newcastle nur im Sommer 1999 anfuhr. Die Daten der beiden Regionen MIN und NWN mussten also bei der Mittelwert- und Median-Bildung auf die gesamte Dauer der Probenahme von Mai 1999 bis August 2000 skaliert werden. In der Zeit von Mai bis September 1999 wurden 14 Probenahmen durchgeführt. In der restlichen Zeit (bis August 2000) wurden in den südlichen Regionen DTB, WFI und SWN weitere 13 Probenahmen ausgeführt, d.h. die nördlichen Regionen werden von 14 Probenahmen repräsentiert und die drei südlichen Regionen von 27 Probenahmen. Um nun die Daten der beiden nördlichen Regionen mit denen der drei südlichen Regionen vergleichen zu können, wurde für jede Komponente ein Skalierungsfaktor berechnet. Der Skalierungsfaktor ergab sich aus dem Quotienten des Konzentrations-Medians während der Gesamtzeit dividiert durch den Konzentrations-Median aus den Probenahmen Mai bis September 1999. Die Skalierungsfaktoren wurden für die drei südlichen Regionen berechnet. Aus den drei Faktoren der südlichen Regionen wurde ein mittlerer Skalierungsfaktor ermittelt. Dieser Skalierungsfaktor wurde für jede gemessene Komponente berechnet, und die Mediane der Konzentrationen der Regionen MIN und NWN wurden mit diesem Skalierungsfaktor auf die Gesamtdauer der Probenahmen hochgerechnet. Diese Art der Anpassung setzt voraus, dass sich die räumliche Verteilung der Konzentrationen vom Sommer zur Gesamtzeit der Probenahme nicht ändert.

5.2. Überblick über die Ergebnisse der Probenahmen

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Skalierung der Messwerte der nördlichen Regionen ergaben sich die in der folgenden Tabelle aufgeführten Konzentrationen.

Tab. 13: Gemessene Konzentrationen [nmol/m^3] von Ammoniak, Salpetersäure, Ammonium, Nitrat, Chlorid und Natrium für die Regionen DTB, WFI, SWN, MIN und NWN. Die Konzentrationen von Nicht-Seesalz-(nss-)Kalium, Calcium und Sulfat wurden anhand ihres Verhältnisses zum Natrium im Seesalz berechnet. Natriumnitrat wurde aus dem Chlorid-Verlust und dem zur Verfügung stehenden Nitrat berechnet. Die Konzentrationen für die Regionen MIN und NWN wurden skaliert (siehe Text).

		NH_3	HNO_3	NH_4^+	NO_3^-	Cl^-	Na^+	nss- K^+	nss- Ca^{++}	nss- SO_4^{--}	NaNO_3
Median	DTB	39.7	13.5	62.6	61.3	149.9	166.8	1.3	1.9	25.6	40.0
	WFI	27.2	15.4	61.1	57.0	62.3	99.6	0.9	1.7	27.0	31.2
	SWN	35.2	15.0	71.5	64.8	49.4	83.3	2.2	2.0	24.0	36.5
	MIN	22.5 ^a	13.5	52.0	51.9	64.4	103.1	1.2	1.7	29.7	38.6
	NWN	21.6	6.6	30.5	32.6	157.0	95.6	1.1	1.3	8.5	15.0
Mittelwert	DTB	47.4	22.2	77.2	66.4	1600	1400	2.5	2.3	29.2	40.5
	WFI	42.1	22.9	79.4	78.0	800	800	1.5	2.8	31.8	37.3
	SWN	37.5	25.6	83.7	78.2	800	700	3.6	2.3	36.3	38.2
	MIN	40.6 ^a	32.2	51.3	67.1	1500	1300	2.2	2.4	25.1	34.5
	NWN	33.5	24.2	46.7	45.6	7400	4600	1.5	1.7	14.4	20.2
Minimum	DTB	6.25	2.68	14.50	5.51	3.43	26.90	0.04	0.34	3.97	5.51
	WFI	6.56	0.53	11.27	3.62	1.89	0.01	0.04	0.05	1.02	3.62
	SWN	5.89	2.21	18.22	4.46	3.86	0.01	0.29	0.66	1.34	4.46
	MIN	6.98	0.90	2.55	1.64	0.21	10.17	0.06	0.61	5.63	4.01
	NWN	4.69	0.90	3.64	2.18	0.80	5.00	0.21	0.22	2.73	2.75
Maximum	DTB	96.5	197.6	204.8	199.7	21600	18200	18.1	5.0	73.4	101.8
	WFI	177.3	102.9	245.0	238.0	12200	10600	4.8	10.3	93.1	107.5
	SWN	105.2	137.3	264.5	241.9	9700	8000	18.1	6.2	107.4	117.4
	MIN	184.4a	225.2	172.8	225.0	3200	3200	5.7	6.9	41.9	83.5
	NWN	240.9	219.7	170.3	180.9	18300	14900	2.4	4.5	42.5	96.5

^a = In der Region MIN wurden nur 12 Proben genommen und die Gesamtzeit der Probenahme betrug 113 h.

DTB (Anzahl der Proben N=27, Gesamtzeit der Probenahme t=780 h)

WFI (n=27, t=640 h),

SWN (n=27, t=495 h),

MIN (n=14, t=139 h),

NWN (n=14, t=151 h), alle Regionen korrespondieren mit den Regionen auf der Nordsee in Abbildung 2 im Kapitel *Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen*.

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der vergleichenden Betrachtung der reduzierten und der oxidierten Stickstoffverbindungen im Vorwege kurz skizziert werden:

Aus der Tabelle wird deutlich, dass sowohl die Mediane als auch die Mittelwerte der gasförmigen Verbindungen (NH_3 , HNO_3) niedriger sind als die entsprechenden Werte der

partikulären Verbindungen (z.B. Mediane von NH_3 im Vergleich zu NH_4^+). Ebenso zeigen die N-haltigen Verbindungen zwischen den Regionen geringe Unterschiede.

Die Betrachtung des Gesamtzeitraumes der Probenahme zeigte in Form der zeitlichen Konzentrationsverläufe für die reduzierten und die oxidierten Stickstoffverbindungen ein ähnliches Bild mit geringen Konzentrations-Unterschieden zwischen den Regionen innerhalb einer Probenahme gegenüber der Variabilität während mehrerer Monate in einer Region.

Bei der zusammenfassenden Bewertung der Proben nach der Jahreszeit der Probenahme findet sich der gleiche saisonalen Trend für die reduzierten und die oxidierten N-Verbindungen, jedoch mit unterschiedlich hohen Werten für die Konzentrationsmediane. In den nördlichen Regionen MIN und NWN und auch in SWN fand sich ein Anstieg der Konzentrationsmediane der partikulären Konzentrationen vom Frühling zum Sommer. In DTB und WFI hingegen erfolgte sowohl für die Ammonium- als auch für die Nitrat-Konzentrationsmediane ein Absinken vom Frühling zum Sommer. Die gefundenen Median-Verläufe wurden mit Unterschieden in den Salzkompositionen erklärt (Verschiebungen zwischen den Anteil von NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Der räumliche Vergleich der Konzentrationen von N(-III) und N(+V) führte zu dem Ergebnis, dass für keine der beiden Spezies ein ausgeprägter Gradient zwischen den Konzentrationen im Süden und im Norden zu finden war, was dafür spricht, dass auch die südlichen Regionen repräsentativ für die Situation auf offener See sind. Dies gilt sowohl für die oxidierten als auch für die reduzierten N-Verbindungen.

Die oxidierten N-Verbindungen liegen zu einem größeren Anteil in der partikulären Form vor als die reduzierten. Ein Grund für dieses Ergebnis ist in der Seesalzreaktion von NaCl und Salpetersäure zu nennen. Die Reaktion führt unter Freisetzung von HCl zur Bildung von partikulärem Natriumnitrat.

Die Untersuchung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung zwischen dem flüchtigen partikulären Ammoniumnitrat und den gasförmigen Vorläufer-Verbindungen Ammoniak und Salpetersäure führte auf Grundlage der Werte der Probenahme auf den Fähren zu dem Schluss, dass die Konzentrationen der Gase nicht ausreichend waren, um die Gleichgewichts-Konzentrationen zu erreichen.

5.3. Ergebnis Ammoniak und Ammonium als reduzierte Stickstoffverbindungen

5.3.1. Überblick über Herkunft, Bedeutung und atmosphärische Modifikationen reduzierter Stickstoffverbindungen

Ammoniak ist in der Atmosphäre von besonderer Bedeutung, da es die einzige gasförmige Base ist, die in nennenswerten Konzentrationen auftritt. Als Neutralisationspartner der gasförmigen bzw. flüssigen Säuren HNO_3 und H_2SO_4 , die aus der Oxidation der Verbrennungsprodukte SO_2 und NO_x hervorgehen, wirkt Ammoniak der Versauerung des Aerosols und des Niederschlages entgegen. Das Ammonium als Produkt der Neutralisationsreaktionen ist ein bedeutsamer Bestandteil der partikulären Aerosolfracht. Der Gas-zu-Partikel-Übergang vom Ammoniak zum Ammonium bewirkt auch eine Änderung der Transporteigenschaften der reduzierten N-Verbindungen, da Ammonium eine niedrigere Depositionsgeschwindigkeit aufweist als Ammoniak. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Depositionsgeschwindigkeiten.

Tab. 14: Vergleich der Trockendepositionsgeschwindigkeiten von Ammonium und Ammoniak über Land und über See.

	Land [m/s]	See [m/s]
$V_d(\text{NH}_3)$	$18 \cdot 10^{-3}$ (DUYZER <i>et al.</i> 1987)	$8 \cdot 10^{-3}$ (LINDFORS <i>et al.</i> 1991)
$V_d(\text{NH}_4^+)$	$0.5 \cdot 10^{-3}$ (LEE <i>et al.</i> 1998)	$0.2 \cdot 10^{-3}$ (HERTEL <i>et al.</i> 1995)

Auffällig sind die niedrigeren Depositionsgeschwindigkeiten sowohl der gasförmigen als auch der partikulären Verbindung über See. Diese Tatsache ist auf eine geringere Rauigkeit der Meeresoberfläche gegenüber dem Land zurückzuführen. Die niedrigeren Depositionsgeschwindigkeiten führen zu einem entfernten Transport über See.

Der größte Teil der in der Atmosphäre vorhandenen Ammoniumverbindungen resultieren aus der Vorläuferverbindung Ammoniak. Ammonium selbst wird kaum emittiert. Reduzierte Stickstoffverbindungen gelten als besser biologisch-verfügbare Verbindungen in Ökosystemen, deren biologische Aktivität durch N-Verbindungen limitiert ist (z.B. Küstengewässer und Estuarien) (PEARL 1997). Obwohl Stickstoffverbindungen essentielle Nährstoffe für Pflanzen, Mikroorganismen und Säugetiere sind, können doch beim Überschreiten kritischer Grenzwerte nachteilige Auswirkungen beobachtet werden. Außerdem ist in Böden die Oxidation des Ammonium zur Salpetersäure möglich, was zu einer Versauerung des Bodens führen kann.

Wurde die Erforschung der chemischen Zusammensetzung des Aerosols in den achtziger Jahren noch stark von den Säuren, die in Form des „Sauren Regens“ hohen volkswirtschaftlichen Schaden bewirkten, dominiert, so erfolgte im Laufe der neunziger Jahre eine Neuorientierung. Aufgrund von Ereignissen, wie dem Auftreten toxischer Algenblüten in Küstennähe, wurde die Rolle von atmosphärisch-getragenen Nährstoffen, wie z.B. den stickstoffhaltigen Verbindungen, stärker untersucht. Speziell deren Wirkung auf sogenannte oligotrophe (nährstoffarme) Systeme, die sich weit entfernt von den Quellregionen der Emissionen befinden, ist von Interesse. In diesen Systemen ist der Pfad des atmosphärischen Eintrags von großer Bedeutung, da das episodenhafte Auftreten von Nährstoffeinträgen das Ausmaß der Primärproduktion limitiert und sich somit auf die gesamte marine Nahrungskette auswirkt.

Im Gegensatz zu anderen Verbindungsklassen, deren Emissionen in Richtlinien und Verordnungen schon seit längerer Zeit geregelt und limitiert werden, sind die Bemühungen zur Verringerung von Ammoniak-Emissionen noch nicht sehr weit fortgeschritten. Im Rahmen von regionalen und nationalen Abkommen (Multikomponentenprotokoll der UN/ECE, NEC - Richtlinie der EU) wurden nationale Emissionsobergrenzen für Ammoniak beschlossen. Deutschland hat sich in diesen Abkommen verpflichtet, seine Ammoniak-Emissionen bis zum Jahr 2010 auf 550 kT zu reduzieren. Die Summe aller Ammoniak-Emissionen betrug in Deutschland für das Jahr 1998 noch 625 kT (DZU 2000).

SUTTON *et al.* (2000) schätzten den nicht aus der Landwirtschaft stammenden Anteil der Ammoniak-Emissionen von Großbritannien für das Jahr 1996 auf 54 kT $\text{NH}_3\text{-N}/\text{Jahr}$ bei 229 kT $\text{NH}_3\text{-N}/\text{Jahr}$ landwirtschaftlicher Emissionen. Somit haben für das Jahr 1996 81 % der Ammoniak-Emissionen in Großbritannien landwirtschaftlichen Ursprung. ASMAN und BERKOWICZ (1994) schätzten die atmosphärischen Ammoniak-Einträge in die südliche Nordsee (südlich von 56°N) auf 7.6 kT $\text{NH}_3\text{-N}/\text{Jahr}$ ab.

Emissionen von Ammoniak erfolgen am Erdboden (Gülle, mineralische Dünger) oder aus geringer Höhe (Massentierhaltung, Düngerherstellung). Sie sind eng mit den meteorologischen Bedingungen verknüpft. Höhere Temperaturen begünstigen die Emission, während z.B. hohe Windgeschwindigkeiten zu einer stärkeren Deposition des Ammoniaks führen können. Die Diffusion bewirkt u.a. die vertikale Verteilung des emittierten Ammoniaks und ist von der Temperatur und der Stabilität der Mischungsschicht abhängig. Für Nordeuropa schätzten ASMAN und VAN JAARSVELD (1992) die mittlere Emissionsrate von Ammoniak mittags als doppelte und um Mitternacht als halbe mittlere Emissionsrate ab. Dies verdeutlicht den Einfluss der meteorologischen Bedingungen auf die Emission von

Ammoniak. ASMAN und VAN JAARSVELD berichteten jedoch auch über erhöhte gemessene und modellierte Ammoniak-Konzentrationen in der Nacht, da aufgrund niedrigerer Windgeschwindigkeiten eine größerer Stabilität der Mischungsschicht besteht und der vertikale Austausch somit behindert ist. Die Höhe der planetaren Mischungsschicht ist in der Nacht geringer als am Tage, wodurch ein geringeres Volumen für die Durchmischung zur Verfügung steht und sich somit, trotz geringerer Emissionen in der Nacht, höhere bodennahe Konzentrationen als am Tage ausbilden können.

Die Ammoniak-Emissionen weisen außer Tagesgängen einen deutlichen Jahresgang auf, da die Ausbringung der Gülle in Nordeuropa im Frühjahr und im Sommer erfolgt. Aufgrund der relativ kurzen atmosphärischen Lebensdauer des Ammoniaks von einigen Tagen und der geringen Höhe, in der die Emissionen erfolgen, wird davon ausgegangen, dass 20-40 % des emittierten Ammoniaks in der Nähe der Quelle deponieren (ANEJA *et al.* 2001).

Geht man von einer Punktquelle für Ammoniak aus (z.B. einem Bauernhof), so ist bereits nach 200-500 m Entfernung von der Quelle die Anfangskonzentration soweit verringert, dass sie sich nicht mehr von der „Hintergrundkonzentration“ in der Region unterscheiden lässt. Diese Hintergrundkonzentration spiegelt natürlich das Spektrum der lokalen Emittenten wieder und ist somit keine Hintergrundkonzentration, die einen vom Menschen unbeeinflussten Zustand darstellt. Die starke horizontale Abnahme der Konzentration wird nicht nur durch die Deposition bewirkt. Aufgrund vertikaler Durchmischung ausgehend von einer Punktquelle ergibt sich für Ammoniak ein stark ausgeprägter horizontaler Konzentrationsgradient (ASMAN 2001).

Abbildung 21 und 22 stammen aus Modellrechnungen von ASMAN *et al.* (1989). Sie betrachten in Abbildung 21 ein Gebiet mit landwirtschaftlich genutzter Fläche, das an ein Naturschutzgebiet mit Wald- und Moorlandschaft anschließt. Ausgehend von einer Trockendepositionsgeschwindigkeit für Ammoniak von $v_d = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ und einer Gleichgewichtskonstanten $k = 8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, wurden die Konzentrationen in einer Luftmasse berechnet, die zuerst das bewirtschaftete Land passiert und dann über die naturbelassene Wald- und Moorlandschaft hinweg strömt. Die Ammoniak-Konzentration der Luftmasse erreicht an der Grenze zum Naturschutzgebiet ein Maximum. Danach ist das stetige Abfallen der Konzentration aufgrund fehlender Quellen zu beobachten. Eine Luftmasse, die von Land auf See advektiert, sollte einen sehr ähnlichen Konzentrationsverlauf aufweisen.

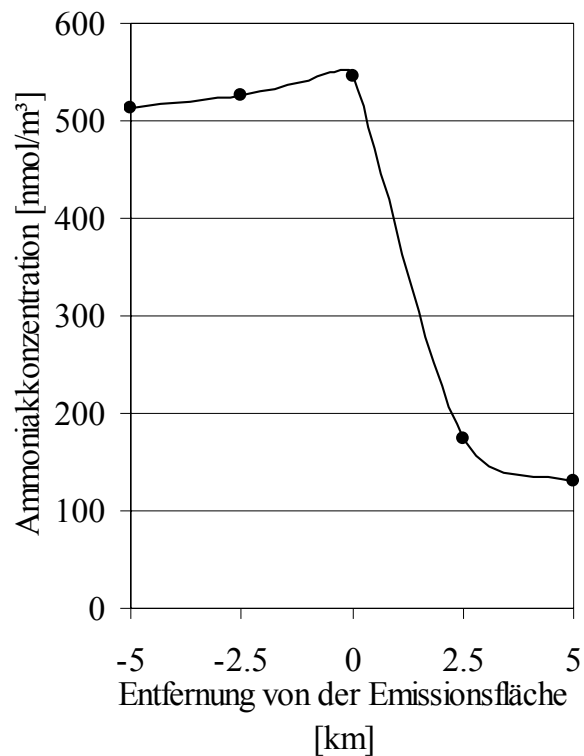


Abb. 21: Horizontaler Konzentrationsgradient der Ammoniak-Konzentration (nach ASMAN *et al.* 1989).

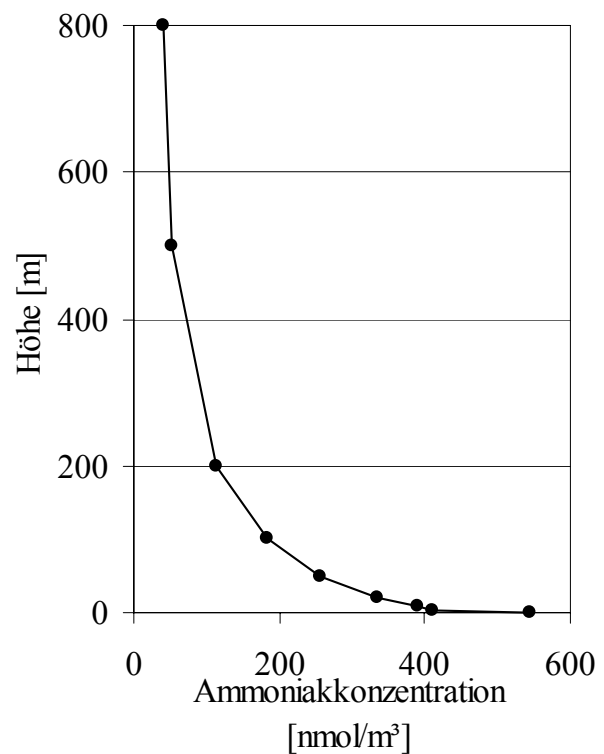


Abb. 22: Vertikaler Konzentrationsgradient der Ammoniak-Konzentration (nach ASMAN *et al.* 1989).

Abbildung 22 beschreibt den Konzentrationsgradienten, der durch vertikale Verdünnung entsteht. Die zu Beginn zugrunde gelegte Konzentration entstammt dem landwirtschaftlich genutzten Gebiet, das schon für die Berechnung der Emissionen in Abbildung 21 verwendet wurde, wodurch auch der relativ hohe Anfangswert der Ammoniakkonzentration erklärt wird. Der Effekt der vertikalen Verdünnung ist auf den ersten 200 Höhenmetern am stärksten ausgeprägt. Ab 200 m bis zum Erreichen der Mischungsschichthöhe fällt die Konzentration dann schwächer ab. Geht man von einer niedrigeren Anfangskonzentration aus, so ist das relative Absinken auf den ersten 200 m sehr viel schwächer ausgeprägt, da die gleiche atmosphärische Gleichgewichtskonzentration (in diesem Fall ca. 40 nmol/m³) angestrebt wird. Betrachtet man eine punktförmige Quelle für das Ammoniak, so erfolgt entlang der Transportstrecke der Luftmasse über eine Entfernung von einigen hundert Metern nur die Trocken-deposition des Ammoniaks, da die Konversion vom Ammoniak zum Ammonium mit einer Rate von etwa 30 % / h erfolgt (ASMAN und VAN JAARSVELD 1992), d.h. unmittelbar nach der Emission ist Ammonium noch nicht in nennenswerten Konzentrationen vorhanden. Das Ausmaß der Konversion zum Ammonium ist von den vorhandenen Konzentrationen an Schwefelsäure und Salpetersäure abhängig, somit ist auch die Verteilung der Säuren über die Mischungsschicht von Bedeutung. Die Bildung der Säuren aus den Vorläuferverbindungen erfolgt, im Gegensatz zur direkten bodennahen Emission des Ammoniaks, über die gesamte

Höhe der Mischungsschicht. Modellrechnungen von ASMAN und VAN JAARSFELD führen zu folgenden durchschnittlichen Anteilen der Nass- und Trocken-Deposition an der Entfernung von Ammoniak und Ammonium aus der Atmosphäre: 44 % des emittierten Ammoniaks werden trocken und 6 % nass deponiert. Die restlichen 50 % des Ammoniaks werden zum Ammonium umgewandelt. Das Ammonium deponiert zu 14 % trocken und zu 36 % nass. Anhand dieser Einteilung wird deutlich, dass die trockene Deposition für Ammoniak und die nasse Deposition für Ammonium von größerer Bedeutung sind.

Aufgrund der unterschiedlichen Depositionsgeschwindigkeiten beeinflussen die reduzierten Stickstoffverbindungen das Ökosystem sowohl lokal in Form des Ammoniaks als auch über weite Entfernungen in partikulärer Form. Die atmosphärische Lebensdauer beträgt für das Ammonium 1-15 Tage (ANEJA *et al.* 2000). Ammoniumsalze erfahren in der Atmosphäre u.U. auch noch Veränderungen. Abhängig von den vorherrschenden Konzentrationsverhältnissen von Ammoniak und gasförmigen Säuren sowie der Temperatur kann bei einer Entfernung von den Gleichgewichtsbedingungen das erneute Verdampfen des Ammoniumnitrats (bzw. Ammoniumchlorids) erfolgen. Das entstandene Ammoniak ist nun wieder zu Neutralisationsreaktionen befähigt. Abbildung 23 verdeutlicht die wichtigsten chemischen und physikalischen Prozesse, denen Ammoniak und Ammonium in der Atmosphäre unterliegen.

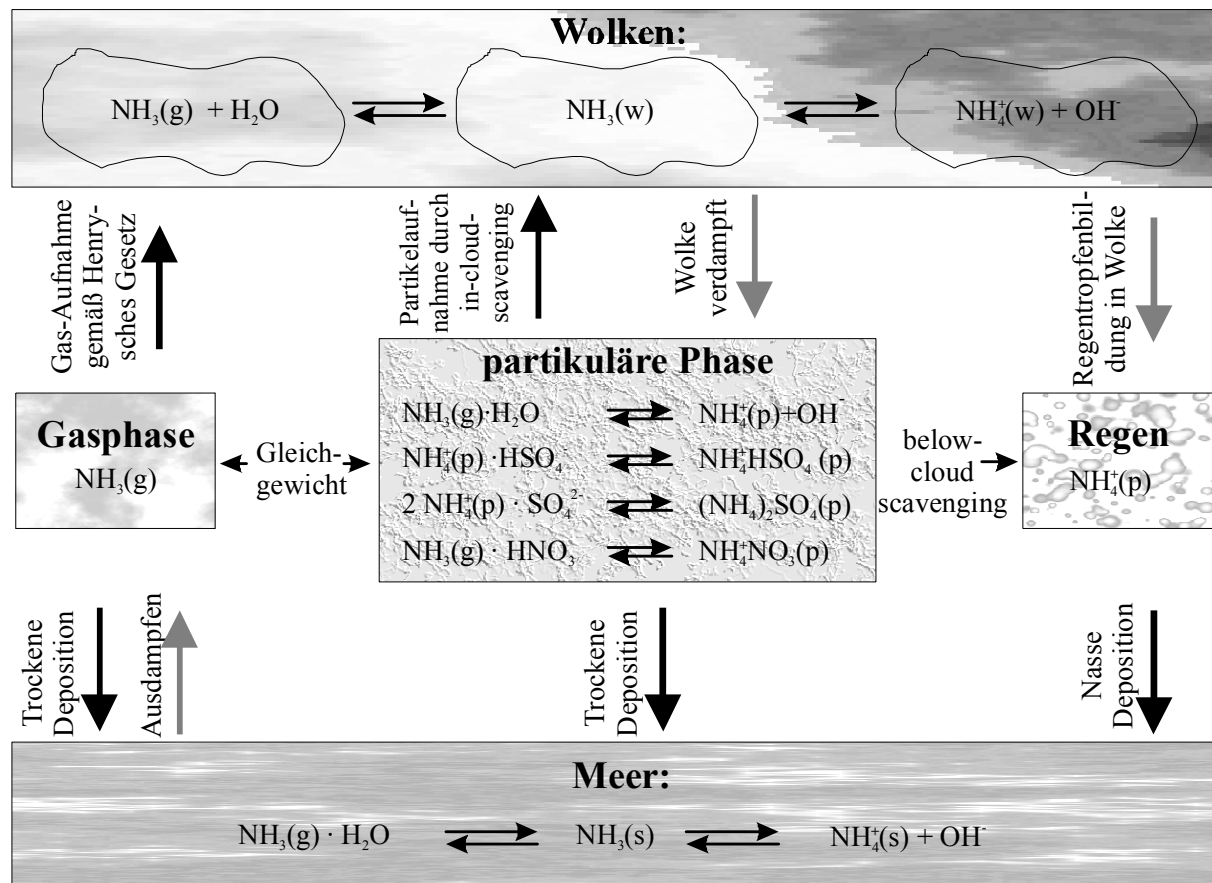


Abb. 23: Schematische Darstellung der physikalischen und chemischen Umwandlungsprozesse von Ammoniak und Ammonium im Aerosol (nach QUINN *et al.* 1992).

Die schwarzen Pfeile markieren die Anteile, die aus dem Aerosol entfernt werden und die grauen Pfeile jene, die dem Aerosol zugeführt werden. Das Wolkensystem wurde hierbei vom Aerosol separiert. Im Aerosol sind Phasenübergänge und Reaktionen möglich. Die Indizes in Klammern hinter den Komponenten haben folgende Bedeutung: (g) = Gasphase, (s) = Seewasser, (p) = partikulär, (w) = Wolkenwasser.

Ammoniak existiert im Meer sowohl gelöst als auch in Form des Ammoniumions. Die Konzentration des gelösten Ammoniaks steht normalerweise mit der darüber liegenden Gasphase (Atmosphäre) im Gleichgewicht. Dies bedeutet, dass das Meer theoretisch sowohl als Senke (atmosphärische Konzentration > Konzentration im Meerwasser) als auch als Quelle (atmosphärische Konzentration < Konzentration im Meerwasser) für Ammoniak fungieren kann. Die Tatsache, dass das Meer u.U. auch als Ammoniakquelle agiert, kann für die Abschätzung von atmosphärischen Stickstoffeinträgen in marinen Regionen von Bedeutung sein. Die Voraussetzungen für einen Emissionsfluss von Ammoniak aus dem Meer sind hohe Ammonium-Konzentrationen im Meerwasser und niedrige atmosphärische Konzentrationen, wobei Erstere in Estuarien zu finden sind. Niedrige atmosphärische

Ammoniak-Konzentrationen (z.B. im Winter) können in diesen Bereichen sicherlich Emissionsflüsse von Ammoniak erzeugen.

5.3.2. Ergebnisse der Messung atmosphärischer Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen auf der Nordsee

Aufgrund der bereits erwähnten zeitlichen Variabilität der Ammoniak-Emissionen ist von einer starken zeitlichen Variabilität der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen auszugehen. Die auf der Nordsee-Fähre ermittelten Konzentrationen sollen in diesem Kapitel näher untersucht werden. Neben der zeitlichen Variabilität ist auch die räumliche Verteilung der Konzentrationen von großem Interesse. Lässt sich ein Konzentrations-Gradient mit zunehmender Entfernung von den Quellen aufzeigen und inwieweit spiegeln die Konzentrationen in den einzelnen Regionen das Ausmaß der Deposition während des Transportes wieder?

In Abschnitt 5.3.1. wurde bereits darauf hingewiesen, dass unter bestimmten thermodynamischen Voraussetzungen das Meer als Ammoniak-Quelle fungieren kann. In diesem Abschnitt soll nun geklärt werden, ob diese Quelle während der Probenahme auf den Nordsee-Fähren als bedeutsam identifiziert werden konnte.

Schließlich wird die partikuläre Aerosolfracht hinsichtlich der Ammoniumsalze näher untersucht. Kann aus der Zusammensetzung der Ammoniumsalze eine Aussage über die Herkunft und „Vorgeschichte“ des Aerosols über der Nordsee abgeleitet werden?

5.3.2.1. Zeitliche Variabilität der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen

Ammoniak wird bodennah und großflächig emittiert. Im Bereich der Nordsee-Anrainerstaaten findet sich aufgrund der intensiven landwirtschaftlichen Nutzung und der Massentierhaltung ein hohes terrestrisches Emissionspotential für Ammoniak. Betrachtet man die Advektion einer Luftmasse auf die offene See, so sollte aufgrund der relativ kurzen atmosphärischen Verweildauer des Ammoniaks ein deutlicher Gradient vom Land zur See beobachtet werden. Wie aus Abbildung 21 ersichtlich ist, erstreckt sich dieser Gradient über eine Distanz von wenigen Kilometern. Der Abstand zur Küste bei Beginn der Messungen auf der Fähre betrug jeweils 9 km für die Regionen SWN und NWN und 15 km für die Region DTB, somit kann davon ausgegangen werden, dass in den beprobten Regionen kein extremer Einfluss der Quellregionen mehr vorhanden war. In den folgenden Abbildungen werden die Zeitserien der Luftkonzentrationen auf der Fähre bezüglich der reduzierten Stickstoffverbindungen vorgestellt.

Abbildung 24 gibt bereits einen ersten Eindruck über die Variabilität der Messwerte. Eine Übersicht über die ermittelten Konzentrationen der einzelnen Proben mit den dazugehörigen Fehlern befindet sich im Anhang (Tabelle A5).

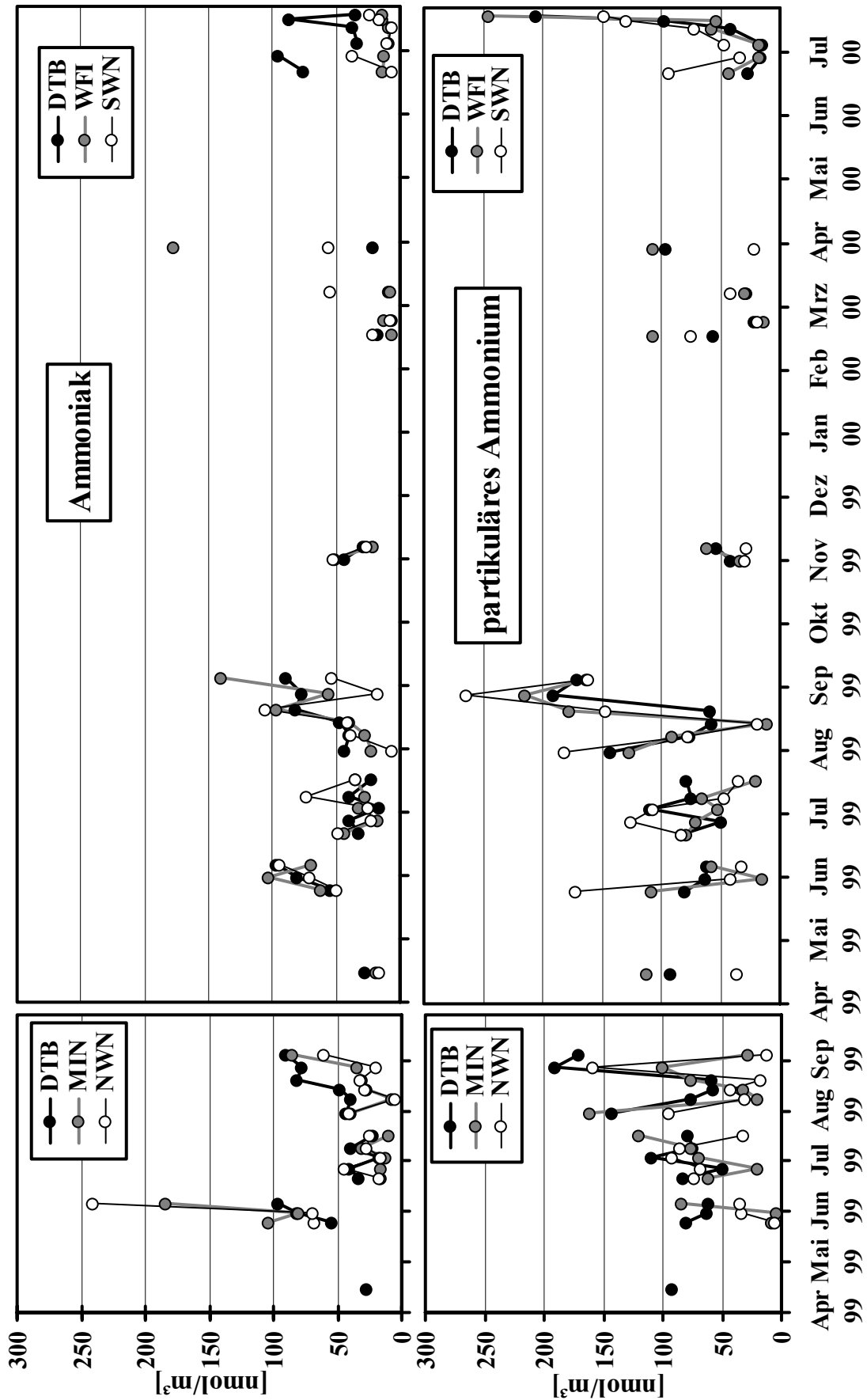


Abb. 24: Zeitreihe der Konzentrationen reduzierter Stickstoffverbindungen der Proben auf der Nordsee-Fähre.

Die Variabilität zwischen den einzelnen Regionen *innerhalb* einer Probenahme (als relative Standardabweichung: NH_3 : 56 %, NH_4^+ : 42 %) ist dabei weniger stark ausgeprägt als die Variabilität *zwischen* verschiedenen Probenahmen (NH_3 : 90 %, NH_4^+ : 75 %). Aus dem relativ ähnlichen Kurvenverlauf in allen fünf (bzw. drei) Regionen lässt sich entnehmen, dass die Belastungssituation der beprobten Nordseeregionen während der einzelnen Zeitabschnitte der Probenahmen recht konstant war, d.h. für die Dauer einer Probenahme von durchschnittlich sieben Tagen wurden in den südlichen und nördlichen Regionen ähnliche Luftmassen beprobt.

Außer einer saisonalen Variabilität sind Konzentrationsschwankungen sicherlich auf unterschiedliche Wetterlagen, die entweder belastete Luftmassen aus den Quellregionen oder unbelastete Luftmassen atlantischen Ursprungs herantransportieren, zurückzuführen. Die Variabilität zwischen den Probenahmen zeigt aber auch, dass durch die Langzeitprobennahme unterschiedlichste Belastungssituationen mit episodenhaft auftretenden höheren Konzentrationen abgedeckt worden sind und somit ein Datensatz erstellt wurde, der die Immissions-situation über der südlichen Nordsee repräsentativ wiedergibt.

Die Ammoniak-Konzentrationen der nördlichen Regionen NWN und MIN weichen nicht deutlich von den im Süden gemessenen Konzentrationen ab. Die höchste gemessene Ammoniak-Konzentration aller Proben wurde in der Region NWN beobachtet. Die Episoden hoher Ammonium-Konzentrationen fallen nicht mit den Episoden hoher Ammoniak-Konzentrationen zusammen, was aufgrund der Mechanismen der Ammonium-Bildung aber auch nicht weiter überraschend ist.

In der Form der Zeitreihe lassen sich über die Unterschiede zwischen den Konzentrationen in den Regionen nur sehr eingeschränkt Aussagen machen, deshalb wurden die Werte in Abbildung 25 nach Jahreszeiten zusammengefasst und mittels Boxplots dargestellt. Die Boxen geben die 25 % (untere Box-Grenze) und die 75 % (obere Box-Grenze) Quartile wieder. In der Box liegt der Konzentrationsmedian. Oberhalb und unterhalb der Boxen sind außerdem die Extremwerte angegeben.

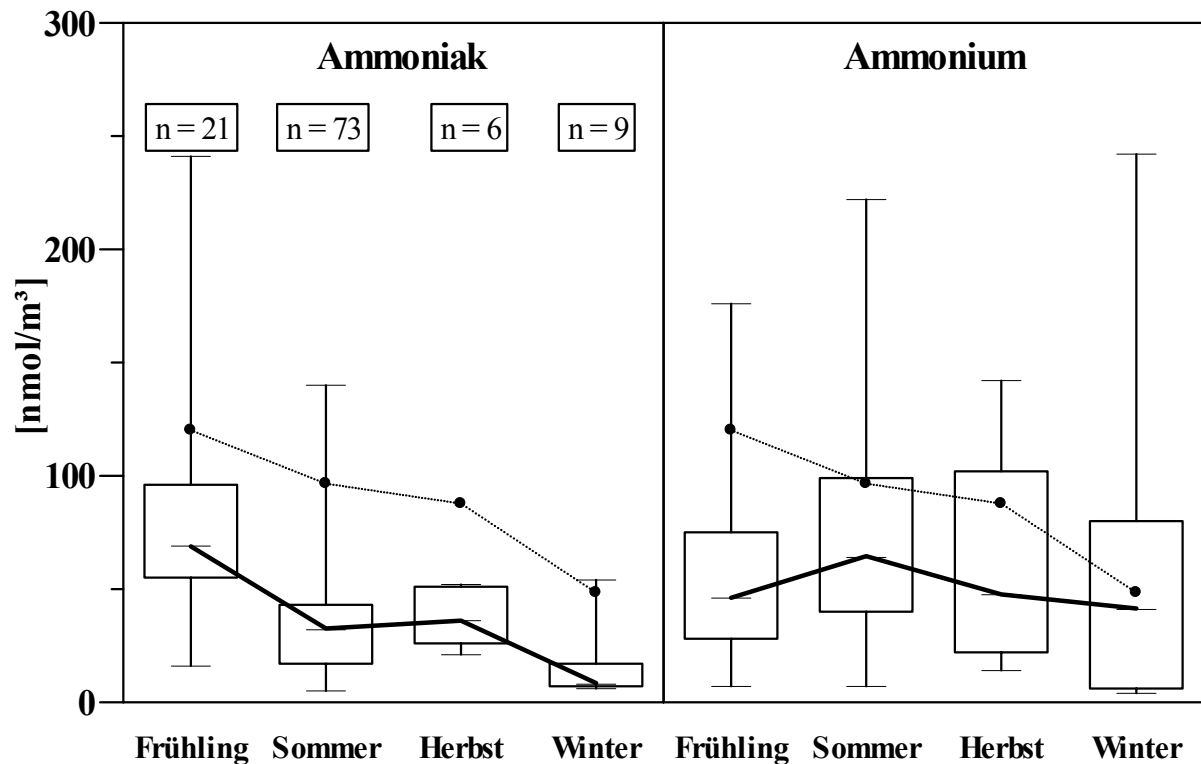


Abb. 25: Variabilität der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen aller Proben, wobei die Werte nach Jahreszeiten geordnet sind. Die Anzahl der Proben, die in die Verteilung eingegangen sind, ist für Ammoniak und Ammonium gleich und wurde ebenfalls angegeben. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf der Konzentrationsmediane von NH_x (Summe $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) wieder.

Ammoniak zeigt das Maximum der Medianwerte im Frühjahr, während das Maximum der Ammonium-Konzentrationen im Sommer beobachtet wird. Vom Frühjahr zum Sommer findet somit eine Veränderung der Zusammensetzung des Aerosols hinsichtlich der reduzierten Stickstoffverbindungen statt. Der höhere partikuläre Anteil im Sommer, begleitet von einer höheren Variabilität der Werte, deutet auf ein älteres Aerosol hin. Dieses könnte z.B. das Resultat eines insgesamt langsameren Transportes sein.

Um eine Aussage über Veränderungen der Transportgeschwindigkeit machen zu können, wurden die auf einer Ölbohrinsel (K 13 α , siehe Kapitel 3. *Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen sowie analytische Konzentrationsbestimmung*) gemessenen Windgeschwindigkeiten und Windrichtungen für die einzelnen Jahreszeiten statistisch ausgewertet. Die auf der Fähre gemessenen Winddaten sind sicherlich repräsentativer, da sie räumlich unmittelbar mit den beprobten Konzentrationen zusammenfallen, allerdings deckt der Winddatensatz der Fähre jeweils nur die gleichen Stunden des Tages in den einzelnen Regionen ab und enthält zusätzlich die Hafen-Aufenthalte, die diese Auswertung verfälschen. Um eine Aussage über das Transportgeschehen zu machen, ist es sicher sachbezogener, die kontinuierliche Windmessung von der Bohrinsel zu verwenden, auch wenn hierdurch regionale Unterschiede der Windgeschwindigkeiten und Windrichtungen auf der Nordsee ins Spiel kommen.

Tab. 15: Windgeschwindigkeits-Statistik der Bohrinsel K13 α (53°13'N 3°13'E) für den Zeitraum 1.4.1999 – 31.8.2000. Der Berechnung liegen Stundenmittelwerte zugrunde.

Jahreszeit	mittlere Windgeschwindigkeit
Frühling	6.7 ± 3.2 m/s
Sommer	5.5 ± 2.6 m/s
Herbst	9.4 ± 3.5 m/s
Winter	8.9 ± 3.8 m/s

Die Verringerung der mittleren Windgeschwindigkeit vom Frühling zum Sommer ist von einer Veränderung der Windrichtungsverteilung begleitet.

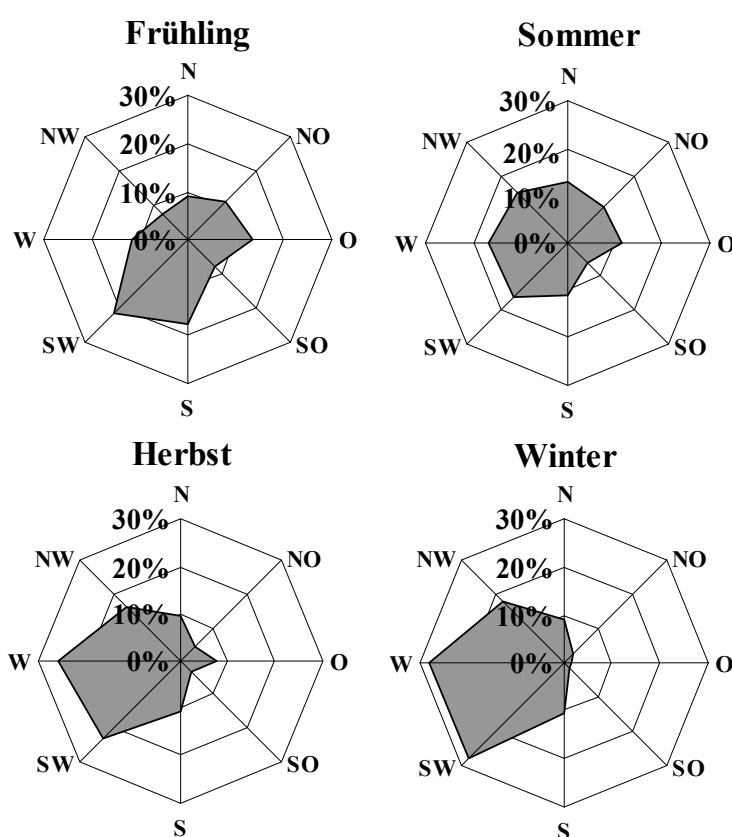


Abb. 26: Prozentuale Häufigkeiten der Windrichtungen auf der Bohrinsel K13 α (53°13'N 3°13'E) für den Zeitraum 1.4.1999 – 31.8.2000. Der Berechnung liegen Stundenmittelwerte zugrunde.

Die Anteile der östlichen Windrichtungen gehen im Herbst und Winter stark zurück. Im Frühling und Sommer sind die östlichen Windrichtungen etwa gleich häufig. Der Frühling zeichnet sich allerdings durch stärker ausgeprägte südwestliche Luftströmungen aus, während im Sommer alle westlichen Windrichtungen mit etwa 10-15 % Häufigkeit auftreten.

Das Absinken der NH_x -Konzentrationen (Summe aus Ammoniak und Ammonium) vom Frühjahr zum Sommer könnte auf veränderte Aktivitäten im landwirtschaftlichen Bereich zurückzuführen sein. Aus der Windstatistik lässt sich aber auch ein verändertes Muster der

Luftströmungen über der Nordsee erkennen. Mit Dänemark und Norddeutschland befinden sich starke Emittenten reduzierter N-Verbindungen im Einzugsgebiet östlicher Luftströmungen, deren prozentuale Häufigkeit im Sommer etwas abnimmt. Die Verringerung der südwestlichen Anteile an den Windrichtungen und das gleichzeitig häufigere Auftreten nordwestlicher Winde im Sommer bewirkt ein Absinken der NH_x -Konzentration und eine Verschiebung vom Ammoniak zum Ammonium.

Die Verschiebung der Zusammensetzung des Aerosols vom Frühjahr zum Sommer ist sicherlich durch die verringerte mittlere Windgeschwindigkeit mitverursacht, wenn von „konstanter“ Quellstärke ausgegangen wird. Ein zeitlich längerer Transport bei niedrigeren Windstärken bewirkt zum einen höhere Depositionen, zum anderen kann in verstärktem Maße die Partikelbildung durch Reaktion des Ammoniaks mit gasförmigen Säuren erfolgen.

Die hohen Windgeschwindigkeiten im Herbst und Winter sollten folglich dazu geführt haben, dass frisches Aerosol mit einem hohen Gasanteil beprobt wurde. Im Herbst und Winter sind allerdings die niedrigeren Bodentemperaturen zu berücksichtigen. Diese führen zusammen mit der fehlenden landwirtschaftlichen Aktivität zu sehr viel geringeren Emissionen.

Das gefundene Konzentrationsmuster Ammoniak / Ammonium kann also aus der Windstatistik begründet werden.

Der Verlauf der NH_x -Median-Kurve zeigt deutlicher die Verknüpfung der Konzentrationen mit der landwirtschaftlichen Aktivität, bzw. der Ausbringung von Gülle und mineralischen Düngern. Dieses geschieht bevorzugt kurz vor der Saat (Frühjahr) und kurz vor dem Beginn der Wachstumsphase (Frühsommer).

PLATE (2000) ermittelte aus über 800 Proben, die im Küstengebiet von Nord- und Ostsee in den Jahre 1994 - 1998 genommen wurden, den höchsten Konzentrationsmedian für NH_x für den Monat Mai. Der Median betrug 250 nmol/m^3 . Für April (152 nmol/m^3) und Juni (116 nmol/m^3) fanden sich deutlich geringere Werte, womit eine gute Übereinstimmung zu dem Medianwert aus der Beprobung auf der Nordsee-Fähre für das Frühjahr ($\text{NH}_x=120 \text{ nmol/m}^3$) gegeben ist, da PLATE nicht ausschließlich auf See sondern zum größten Teil an Küstenstationen ihre Probenahmen durchführte. Diese Küstenstationen sind höheren Ammoniakfrachten ausgesetzt. Die gute Übereinstimmung der Werte von PLATE für April und Juni mit dem Frühjahrs-Median der Probenahme auf der Nordsee-Fähre überrascht allerdings auch, da die quellferne Probenahme auf der Nordsee im Vergleich mit der Probenahme von PLATE niedrigere Konzentrationen erwarten ließ.

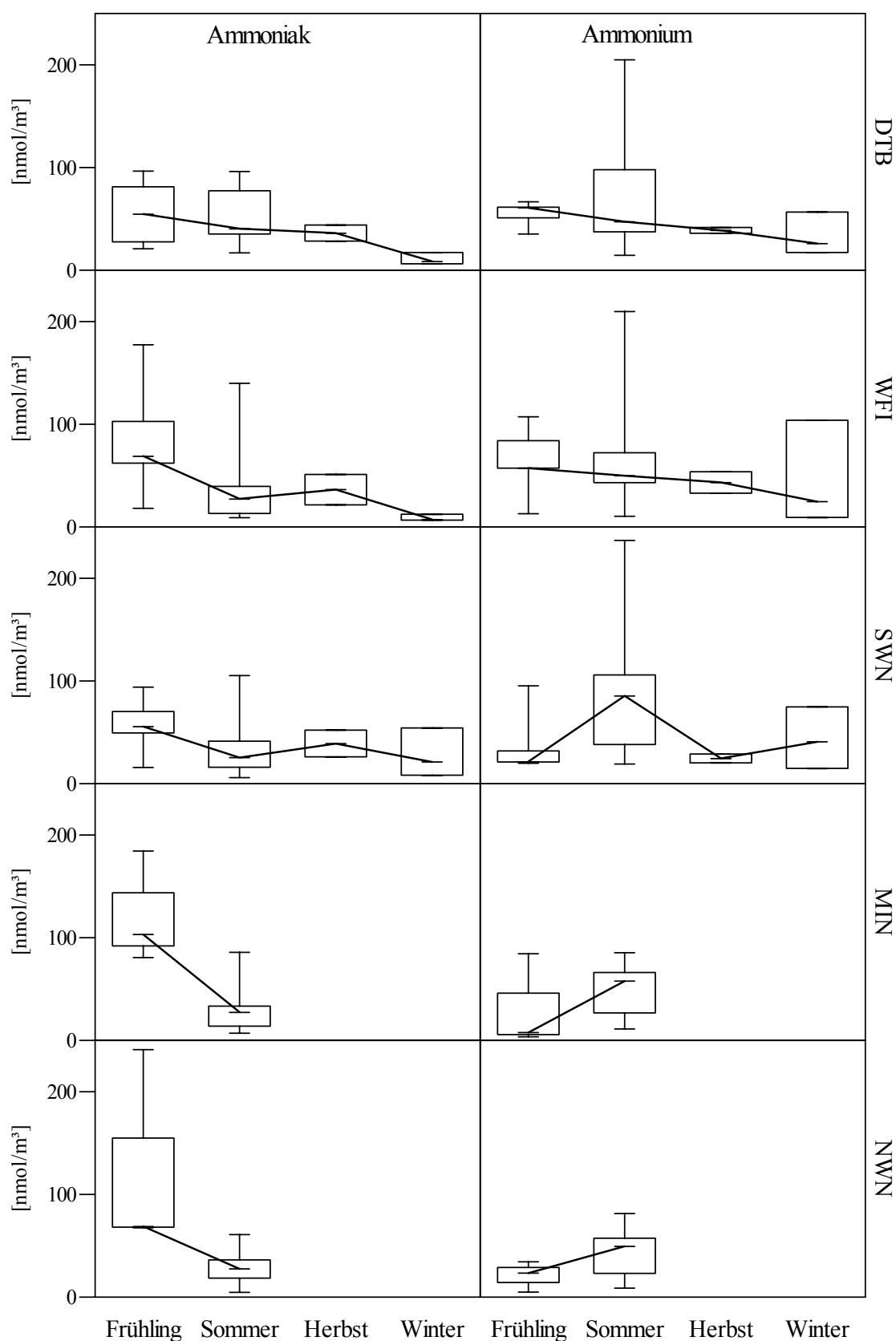


Abb. 27: Verteilung der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen in den vier Jahreszeiten unter Berücksichtigung der Regionen (DTB= Deutsche Bucht, WFI= Westfrisische Inseln, SWN= Südwestliche Nordsee, MIN= Mittlere Nordsee und NWN= Nordwestliche Nordsee).

Um den Jahresgang der Konzentrationen genauer charakterisieren zu können, wird die saisonale Konzentrationsverteilung von jeder einzelnen Region in Abbildung 27 dargestellt.

Der Übergang vom Frühling zum Sommer zeigt für alle Regionen eine Verkleinerung des Konzentrationsmedians von Ammoniak. Diese Konzentrationsveränderung ist für die Region MIN am stärksten ausgeprägt. MIN zeigt auch den höchsten Konzentrationsmedian für Ammoniak überhaupt, wobei sich diese Region am weitesten von den Quellen entfernt befindet.

Unter Berücksichtigung der Verläufe der Konzentrationsmediane in Abbildung 27 wird erkennbar, dass das in Abbildung 25 gefundene Muster mit einem starken Absinken der Ammoniak-Konzentrationen vom Frühling zum Sommer zum größten Teil durch die nördlichen Regionen MIN und NWN bewirkt wird. Die drei südlichen Regionen zeigen ebenfalls eine fallende Tendenz der Ammoniak-Konzentrationen, jedoch weniger ausgeprägt.

Betrachtet man die veränderte Windrichtungsverteilung (Abbildung 26), so wird deutlich, dass sich die Verlagerung der Windrichtungen von Süd bis Südwest im Frühling hin zu Südwest bis Nordwest im Sommer in den beiden nördlichen Regionen bezüglich der Ammoniak-Konzentrationen sehr viel stärker auswirkt als in den südlichen Regionen. Da sich die Ammoniak-Quellen in Großbritannien im Süden des Landes befinden, besteht die Wahrscheinlichkeit, dass durch die veränderte Windrichtung die beiden nördlichen Regionen im Sommer sehr viel weniger unter dem Einfluss der englischen Ammoniak-Quellen standen. Für die südlichen Regionen hat die Änderung der Windrichtung vielleicht zu einer stärkeren Beteiligung der englischen Emissionen mit gleichzeitig schwächerem Einfluss der kontinental-europäischen Emissionen geführt. Somit ersetzen in den südlichen Regionen englische Emissionen die kontinental-europäischen. Dies führte zu geringeren Veränderungen der Konzentrationsmediane von Ammoniak in den südlichen Regionen im Vergleich zu den nördlichen.

Im Frühling finden sich in den nördlichen Regionen (und in SWN) die niedrigsten Mediane der Ammonium-Konzentrationen. Dies spricht für ein im Vergleich mit DTB und WFI weniger stark gealtertes Aerosol in diesen Regionen. Für die Regionen MIN, NWN und SWN erfolgt allerdings im Sommer eine Veränderung der Zusammensetzung der reduzierten N-Verbindungen, die das oben Gesagte unterstützt. Das Aerosol ist in diesen Regionen nun ebenfalls stärker gealtert, mit einem geringeren gasförmigen und einem erhöhten partikulären Anteil. Das stärkere Altern lässt sich auf längere Transportweg zurückführen und macht somit deutlich, dass eine Verschiebung der wirkenden Quellen erfolgte.

5.3.2.2. Räumliche Variabilität der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen

In dem folgenden Abschnitt soll die räumliche Verteilung der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen betrachtet werden. Um die Daten räumlich besser zuordnen zu können, wurde eine Darstellungsweise gewählt, in der die fünf Regionen durch Blasen gekennzeichnet sind, welche auf die Karte der südlichen Nordsee projiziert wurden. Die Flächen der Blasen (siehe Abbildung 29) geben die Konzentrations-Mediane der Regionen wieder und können somit gut verglichen werden. Die Fahrtroute der Fähre ist ebenfalls in die Abbildungen eingezeichnet.

Ammoniak

Die Zentren der Ammoniak-Emissionen liegen in Nordeuropa in Belgien, den Niederlanden, im nordwestlichen Frankreich und in Norddeutschland.. Diese Verteilung der Emissionsquellen findet sich auch im Konzentrationsmuster der Summe der reduzierten Stickstoffverbindungen für 1999 (Abbildung 28) wieder, so wie es vom EMEP/MSC-W modelliert wurde (TARRASON 2001).

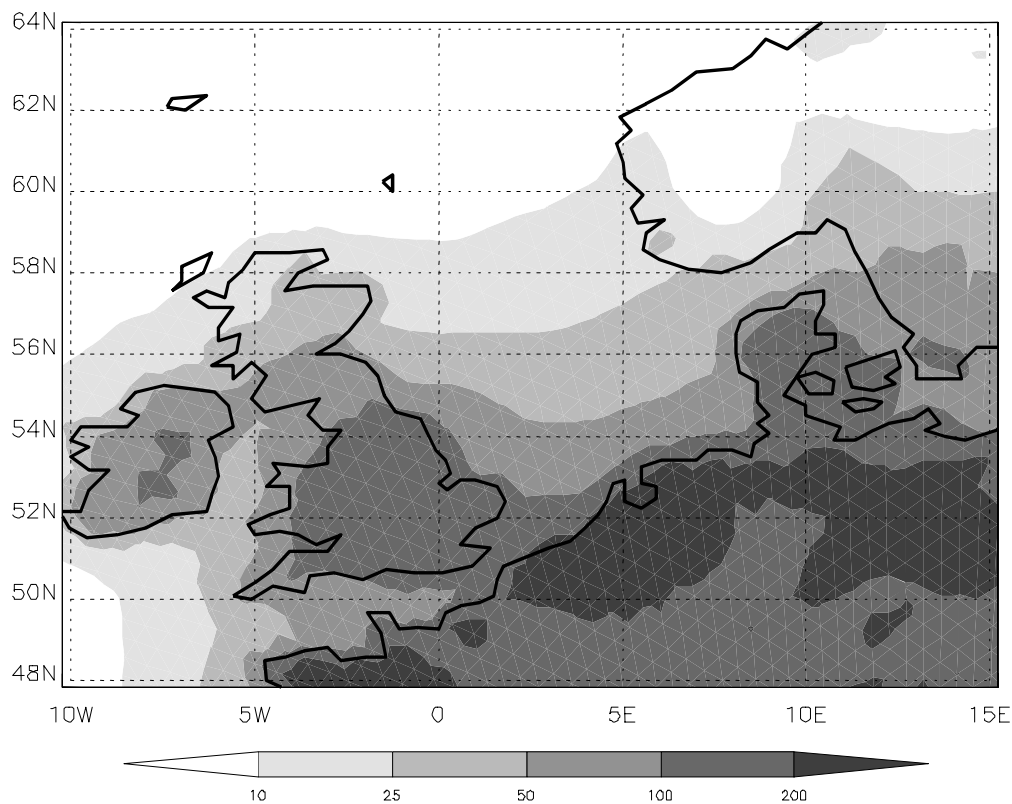


Abb. 28: Konzentrationen der reduzierten N-Verbindungen ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) in nmol/m^3 für das Jahr 1999. Die Ergebnisse entstammen Modellrechnungen der EMEP/MSC-W unter Verwendung des „Eulerian Acid Deposition Model“.

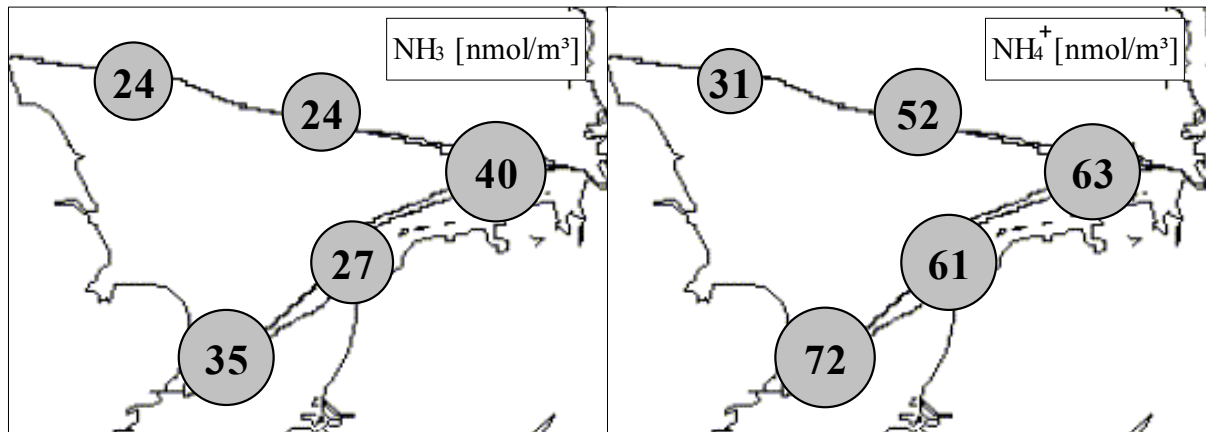


Abb. 29: Räumliche Verteilung der Mediane der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen aus den Probenahmen auf der Nordsee-Fähre.

In Abbildung 29 lässt sich in der Verteilung der Mediane der Ammoniak-Konzentrationen die Lage der Quellen wiedererkennen, wenn man davon ausgeht, dass die vorherrschende Windrichtung „Südwest“ ist und somit die Ammoniak-Konzentrationen in SWN und DTB aus der Beprobung von Luftmassen entlang der Transportachsen aus den stark belasteten Regionen entstanden. Abbildung 30 zeigt, dass die südwestliche und westliche Windrichtung mit jeweils über 15% am häufigsten auftraten.

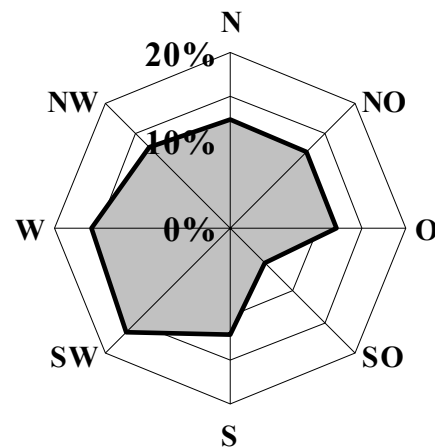


Abb. 30: Prozentuale Häufigkeiten der Windrichtungen auf der Bohrinsel K13 α für den Zeitraum der Probenahme auf der Nordsee-Fähre. Der Berechnung liegen Stundenmittelwerte zugrunde.

Vergleicht man die drei südlichen Regionen mit den beiden nördlichen, so ist eindeutig ein Süd-Nord-Gradient zu beobachten. SCHULZ *et al.* (1999) ermittelten für den Übergang von der Küste auf die offene Nordsee (ca. 70 km Entfernung von der Küste) einen sehr viel stärker ausgeprägten Gradienten. Die Werte für die offene Nordsee stimmen mit den hier gefundenen überein, während für die Küstenstation im Mittel 320 nmol/m³ gefunden wurden. Aufgrund des Vergleiches mit den Werten von SCHULZ *et al.* kann davon ausgegangen werden, dass der sehr viel kleinere Gradient (Süd-Nord) während der Fahren-Probenahme und die erhaltenen Werte nicht mehr direkt von den Quellen beeinflusst wurden, sondern dass es sich hier um einen Datensatz handelt, der die Situation auf der offenen Nordsee repräsentiert.

Für Ammoniak ist die Verteilung der Konzentrationsmediane im Süden mit der niedrigsten Konzentration für die Region WFI auf den ersten Blick nicht recht schlüssig, da die

Entfernung der Fähre zur Küste in dieser Region nicht größer war als in der Region DTB und im Mittel sogar geringer als die Entfernung zur Küste in der Region SWN. Ebenso weist im Norden die Region NWN mit einer geringeren Entfernung zur Küste einen niedrigeren Konzentrationsmedian auf als die Region MIN. Die Ursache für die geringen Ammoniakkonzentration in den Regionen NWN und SWN ist sicherlich in der regionalen Verteilung der Quellen zu sehen. Die Hauptemittenten im Bereich der Nordsee-Anrainerstaaten befinden sich südlich und südwestlich der Nordsee. Bei vorherrschend südwestlichen Winden erreichen diese Emissionen nicht die Nordseeküste im Bereich von NWN und MIN. Die aus dem Süden Englands stammenden Emissionen beeinflussen allerdings die beiden nördlichen Regionen.

Eine weitere mögliche Erklärung für die geringeren Ammoniakkonzentrationen in WFI könnte neben einem längeren Transportweg (verbunden mit der Umwandlung Ammoniak $\rightarrow$ Ammonium) auch die Tatsache sein, dass in dieser Region der Einfluss der nächtlichen Instabilität der marinen Grenzschicht zum Tragen kommt. Diese Instabilität entsteht durch höhere Temperaturen der Wasseroberfläche im Vergleich zu den darüber befindlichen Luftmassen. Das Resultat ist eine verstärkte vertikale Durchmischung. Diese nächtliche Verstärkung der Durchmischung wird von einer geringeren Quellaktivität aufgrund niedrigerer Bodentemperaturen begleitet und kann somit zu systematisch niedrigeren Konzentrationen führen. Warum sollte sich diese Instabilität nun besonders in der Region WFI auswirken? Die Labilisierung ist am stärksten ausgeprägt, wenn die Temperaturunterschiede Wasser – Luft am größten sind. Die Lufttemperatur ist normalerweise kurz vor Sonnenaufgang am niedrigsten, d.h. zu diesem Zeitpunkt ist auch die Labilisierung am größten. In den beiden westlichen Regionen SWN und NWN fand die Probenahme nie während dieser Zeit statt, somit ist der Unterschied der Ammoniak-Konzentrationen zwischen den Regionen SWN und WFI möglicherweise mit einer Labilisierung zu begründen. Weil diese allerdings auch in der Region DTB erfolgt sein musste, da jene Region genau wie die Region WFI nachts bis in die frühen Morgenstunden beprobt wurde, sind die geringeren Ammoniak-Konzentration in WFI doch eher Resultat einer größeren Entfernung zu den Ammoniak-Quellen.

Ammonium

Der Anteil der partikulären Phase an der Summe der reduzierten Stickstoffverbindungen beträgt im Mittel über alle Proben 56 % und ist somit 12 % (Differenz der Mittelwerte: 30 nmol/m³) höher als der gasförmige Anteil (44 %). In der Verteilung der Ammonium-Mediane wird deutlich, dass mit zunehmender Entfernung von den Quellen und durch die

Konversion von Ammoniak zu Ammonium ein Veränderung des Konzentrationsmusters erfolgt. Das Verteilungsmuster der Mediane von Ammonium wird außer von regionalen Ammoniakquellen auch noch von Anteilen bestimmt, die über längere Entfernungen transportiert wurden. Die Konzentrationsmediane der südlichen Regionen weisen untereinander für das Ammonium geringere Unterschiede auf als für das Ammoniak. Dieses ausgeglicheneres Bild deutet auch darauf hin, dass die südlichen Regionen dem Einfluss von Luftmassen ausgesetzt sind, deren partikuläre Ammoniumfracht über längere Distanzen transportiert wurde.

Von den südlichen Regionen zeigt die Region SWN den höchsten Ammonium-Median. Die in dieser Region beprobten Luftmassen sind bereits weiter transportiert worden und enthalten durch den Übergang des Ammoniaks in die partikuläre Phase ein gealtertes Aerosol. Das Ausmaß des Alterns lässt sich u.a. am Quotienten aus den Anteilen in der partikulären und gasförmigen Phase quantifizieren (siehe Abbildung 31). In der Region SWN findet sich allerdings nicht der größte Quotient für die drei südlichen Regionen, sondern es wird ein Anstieg des Quotienten von Ost (DTB) nach West (SWN) beobachtet. Die Region NWN zeigt den niedrigsten Quotienten und weist somit das Aerosol mit dem höchsten Gasanteil auf („frisch“). Das älteste Aerosol findet sich in der Region MIN mit der größten Entfernung zu den NH_3 -Quellen. Obwohl die Regionen NWN und MIN benachbart sind, finden sich hier die größten räumlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der reduzierten Aerosolbestandteile.

Um einen Vergleich der Belastungssituation der verschiedenen Regionen der Nordsee durchzuführen, ist es sinnvoll, die Summe aus Ammoniak und Ammonium (NH_x) zu betrachten, da dieser Wert das Fortschreiten der Konversion von Ammoniak zu Ammonium außer Acht lässt.

Die Verteilung der NH_x -Konzentrationsmediane zeigt die höchsten Summen für die südlichen Regionen. Hierin findet sich das Emissionsmuster in Nordeuropa wieder. Die niedrigeren NH_x -Konzentrationen in NWN im Vergleich zu MIN lassen sich auf die unterschiedlich stark belasteten Luftmassen zurückführen. Während stark belastete Luftmassen in der Region MIN trotz Deposition und Dispersion entlang des Transportweges noch zu einer Konzentration von 79 nmol/m^3 führen, erreichen sehr viel weniger belastete Luftmassen die Region NWN und bewirken trotz größerer Nähe zur Küste nur eine NH_x -Konzentration von 56 nmol/m^3 .

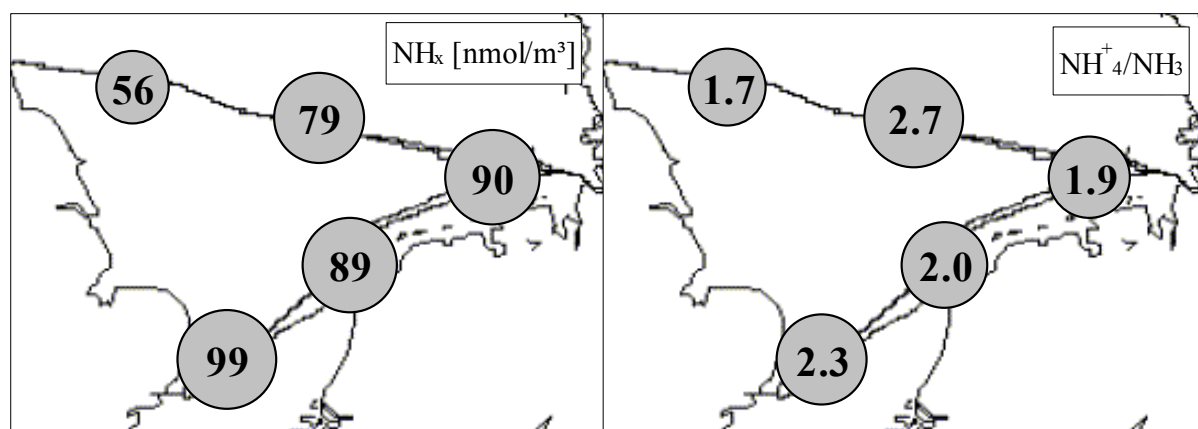


Abb. 31: Räumliche Verteilung der Mediane der Ammoniak- plus Ammonium-Konzentrationen (NH_x) und der Mediane der Quotienten NH_4^+ dividiert durch NH_3 aus den Probenahmen auf der Nordsee-Fähre.

Literaturvergleich

Um abzuschätzen, ob die ermittelten Konzentrationsmediane für die südliche Nordsee plausibel sind, wurden aus allen in dieser Arbeit ermittelten Ammoniak- und Ammonium-Werten die Konzentrationsmediane gebildet und mit Literaturdaten verglichen.

PLATE (2000) führte auf drei Forschungsfahrten (1994 - 1996) in der Deutschen Bucht Probennahmen analog denen auf der Fähre durch. OTTLEY und HARRISON (1992) unternahmen von Februar bis Oktober 1989 sieben Forschungsfahrten auf der Nordsee, wobei ebenfalls der gleiche Aufbau der Probenahme verwendet wurde, allerdings wurden Partikel-filter mit einer geringeren Porenweite eingesetzt.

Aus der Tabelle 16 wird deutlich, dass innerhalb einer Größenordnung die Mediane von Ammoniak und Ammonium mit den Literaturdaten übereinstimmen. PLATE ermittelte aus ihren Probenahmen insbesondere höhere Ammonium-Konzentrationen. Die Unterschiede können z.B. aus speziellen meteorologischen Bedingungen während der Forschungsfahrten resultieren. Auch lag der räumliche Schwerpunkt der Probenahme bei PLATE in der Deutschen Bucht, und weniger belastete nördlichere Regionen wurden hierdurch nicht repräsentiert.

Tab. 16: Vergleich der Mediane der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen der Probenahme auf der Nordsee-Fähre mit Literaturangaben.

	NH_3 [nmol/m³]	NH_4^+ [nmol/m³]	Anzahl der Proben	Gesamtdauer der Probenahmen
PLATE (2000)	15	122	64	600 [h]
OTTLEY und HARRISON (1992)	24	79	140	1380 [h]
diese Arbeit	33	61	109	2500 [h]

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit bieten die Modellrechnungen des Meteorological Synthesizing Centre - West (MSC-W), welches eines der Zentren des EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air pollutants in Europe) ist. Da bei EMEP-Modellrechnungen von einem Gitter mit Gitterboxen von 50 km x 50 km ausgegangen wird, ist die räumliche Auflösung der Ergebnisse im Vergleich zu der Fahrtstrecke der Nordsee-Fähre nicht sehr hoch. Das MSC-W berechnet für das Jahr 1999 für die Bereiche der Nordsee, die den beiden nördlichen Regionen MIN und NWN entsprechen, eine durchschnittliche atmosphärische Konzentration reduzierter Stickstoffverbindungen (Ammoniak plus Ammonium) von 42 nmol/m³, während für die südlichen Regionen DTB, WFI und SWN Konzentrationen von 84 nmol/m³ erhalten wurden. Die Ergebnisse der Messungen auf der Nordsee-Fähre sind für die beiden nördlichen Regionen höher. Da das MSC-W allerdings eine Spannweite von 28 - 56 nmol/m³ für die nördlichen Regionen angibt, verringert sich der Unterschied der Konzentrationen zwischen Modell-Vorhersage und Ergebnis der Messungen. Die höheren Werte der Fahren-Messung sind u.U. auf die Überinterpretation des vom Partikelfilter verdampften Anteils NH₄NO₃ zurückzuführen (siehe Kapitel 2 *Fehlerbetrachtung*).

ASMAN (2001) verwendete zur Modellierung von Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen das sogenannte TREND-Modell und berechnete Jahresmittelwerte für 1996. Das Jahr 1996 war in Dänemark im langjährigen Mittel trocken, somit sind die ermittelten atmosphärischen Konzentrationen 10-20 % höher als in Jahren mit durchschnittlicher Niederschlagsintensität. Für Ammoniak ergab das Modell eine jährliche Durchschnittskonzentration auf offener See (Nordsee) von weniger als 29 nmol/m³. Dieser Wert korreliert gut mit dem Konzentrationsmedian in den beiden nördlichen Regionen und in WFI. Es zeigte sich ein stark ausgeprägter Konzentrationsgradient von Land zur See, der nach ASMAN zum größten Teil auf die vertikale Durchmischung zurückgeht und sehr viel weniger von Reaktions- oder Depositionsprozessen beeinflusst wird.

Für das Ammonium liefert das TREND-Modell im Bereich der Deutschen Bucht eine mittlere Jahreskonzentration von 111-172 nmol/m³. Diese Werte wurden im Rahmen der Messungen auf der Nordsee-Fähre nicht erreicht.

5.3.2.3. Vergleich der Ammoniak-Konzentrationen Seewasser – Atmosphäre

Betrachtet man ein marines Aerosol, so zeigt sich sehr schnell die Komplexität des Systems Meerwasser-Atmosphäre, da Komponenten in verschiedenen Aggregatzuständen in beiden Kompartimenten des Systems vorliegen können.

In einem System mit den beiden Kompartimenten „flüssig“ und „gasförmig“ kann ein Stoffaustausch in beide Richtungen über die Phasengrenze erfolgen, wobei bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes der Stoffaustausches ungerichtet erfolgt.

Wie schon in Abbildung 23 dargestellt, tritt das Ammoniak sowohl gelöst im Meerwasser als auch partikulär oder gasförmig im darüber befindlichen Gasraum auf, wobei die Verteilung auf die Kompartimente von den vorherrschenden meteorologischen und chemischen Bedingungen bestimmt wird.

Die atmosphärische Ammoniak-Konzentration im Bereich der Nordsee ist aufgrund der bedeutenden terrestrischen Quellstärke meist viel höher als eine sich im Gleichgewicht mit dem Meerwasser befindliche atmosphärische Konzentration.

In diesem Abschnitt soll nun gleichwohl der NH_3 -Transfer vom Meerwasser in die Atmosphäre und seine Bedingungen näher untersucht werden. Zu diesem Zweck ist es sinnvoll, zum einen Bereiche zu untersuchen, die geringste atmosphärische Ammoniak-Konzentrationen aufweisen und zum anderen Bereiche mit sehr hohen Ammonium-Konzentrationen im Meerwasser. Die Bereiche geringster atmosphärischer Konzentrationen lassen sich aus den Daten in Kapitel 5.3.2.2 (*Räumliche Variabilität der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen*) identifizieren. Es wurden für den Vergleich mit den Meerwasser-Konzentrationen die beiden Regionen MIN und NWN ausgewählt.

Bereiche mit hohen Ammonium-Konzentrationen im Meerwasser finden sich in den Estuarien. Zu diesem Zweck wurde die Region DTB ebenfalls in den Vergleich mit einbezogen, da das Meerwasser in diesem Bereich unter dem Einfluss des Elbe-Estuars steht.

Die Messungen der atmosphärischen Ammoniak-Konzentration in den beiden nördlichen Regionen MIN und NWN erfolgten in den Monaten Mai bis September 1999. Da auf der Fährte keine parallelen Messungen der Ammonium-Konzentrationen im Meerwasser durchgeführt wurden, musste sich mit einem Datensatz beholfen werden, der die Bildung langjähriger Mittelwerte der Ammonium-Konzentrationen in den zu betrachtenden Regionen zulässt. Das Datenmaterial der Arbeitsgruppe BROCKMANN (Abt. für Organomeereschemie im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg) aus einer Vielzahl von Forschungsfahrten auf der Nordsee aus den Jahren 1984 bis 2000 war für diesen Zweck geeignet.

Als Begrenzungen für die Auswahl der Meerwasser-Konzentrationen wurden die in Tabelle 17 aufgelisteten Koordinaten verwendet.

Tab. 17: Koordinaten zur räumlichen Begrenzung der verwendeten Ammonium-Konzentrationen im Meerwasser. Angaben in Grad und Minuten.

	nördlich	südlich	westlich	östlich
DTB	56° N	54° N	5° E	8° E
MIN	56° N	54° N	2° E	5° E
NWN	56° N	54° N	1°15' W	2° E

Die Wasserproben der Arbeitsgruppe BROCKMANN waren aus unterschiedlichen Meerestiefen entnommen worden. Von allen Messwerten wurden hier nur diejenigen verwendet, die aus Wassertiefen bis maximal 10 m stammen. In der Nordsee existiert für die Verteilung von Nährsalzen in der Wassersäule bei ca. 10 m Wassertiefe eine Grenzschicht. In dem Bereich oberhalb dieser erfolgt eine relativ homogene Verteilung der Nährsalze.

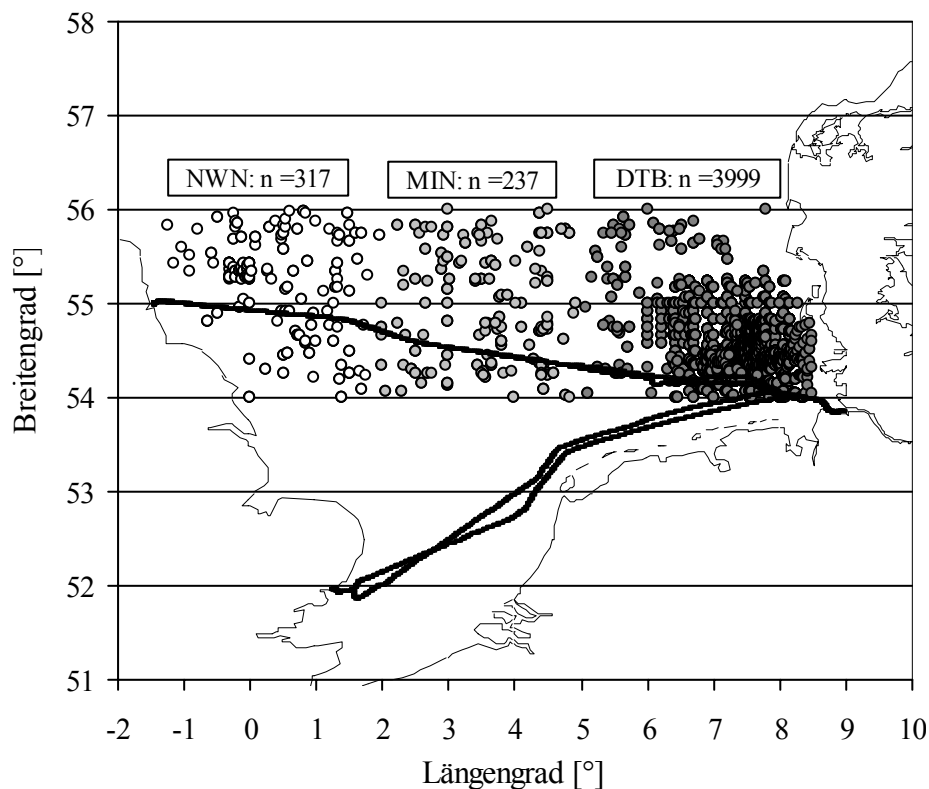


Abb. 32: Messpunkte für die Bestimmung der Ammonium-Konzentrationen im Meerwasser für die Monate Juni-September und für Wassertiefen bis 10 m. Die Daten stammen aus den Jahren 1984 - 2000 (BROCKMANN, 2001). Die verschiedenen Farben symbolisieren die Zugehörigkeit zu folgenden Regionen: Schwarz = DTB, grau = MIN und weiß = NWN. Die Anzahl der verwendeten Einzelwerte ist neben der Bezeichnung der Region angegeben. Die schwarze Linie gibt die Fahrtroute der Fähre wieder.

Aus den Meerwasser-Konzentrationen wurden drei Mittelwerte gebildet (entsprechend der Regionen DTB, MIN, NWN). Für diese mittleren Meerwasser-Konzentrationen des Ammoniums wurden dann die atmosphärische Gleichgewichtskonzentrationen des

Ammoniaks berechnet. In einem zweiten Ansatz wurden die Daten der Biologischen Anstalt Helgoland verwendet (BSH 2001). Auf Helgoland waren werktäglich Meerwasser-Schöpfproben (Wassertiefe ca. 1 m) an der Reede genommen worden. In diesem Datensatz lagen außer der Ammonium-Konzentration und der Wassertemperatur auch noch die Salinität vor. Diese drei Parameter wurden benötigt, um aus Seewasserkonzentrationen die atmosphärischen Gleichgewichtskonzentration der Luft zu berechnen.

Folgende Berechnungen wurden durchgeführt, um zu den vorhandenen Mittelwerten der Ammonium-Konzentrationen im Meerwasser die Gleichgewichtskonzentrationen im darüber liegenden Gasraum zu berechnen (ASMAN und BERKOWICZ 1994):

- Die Henry-Konstante H_{NH_3} wurde für die bei der Probenahme herrschenden Temperaturen berechnet

$$H_{NH_3} = 56 \exp\left(4092\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad (\text{DASGUPTA } et al. 1986) \quad (7)$$

- Die Dissoziationskonstante $K_{NH_4^+}$ wurde ebenfalls für die bei der Probenahme bestehenden Temperaturen berechnet

$$K_{NH_4^+} = 5.67 \cdot 10^{-10} \exp\left(-6286\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad (\text{BATES und PINCHING 1950}) \quad (8)$$

- Die bei der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von NH_3 (γ_{NH_3}) und NH_4^+ ($\gamma_{NH_4^+}$) im Meerwasser zu berücksichtigende Ionenstärke ist eine Funktion der Salinität.
- Der pH-Wert des Meerwassers beträgt etwa pH 8 (BUTLER 1982).

Die Berechnung der atmosphärischen Ammoniakkonzentration, die mit der vorgegebenen Meerwasserkonzentration im Gleichgewicht steht, wurde nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$c_{eq} = \frac{M_{NH_3} \cdot [NH_x]}{RTH_{NH_3} \cdot \left[\frac{1}{\gamma_{NH_3}} + \frac{10^{-pH}}{\gamma_{NH_4^+} K_{NH_4^+}} \right]} \quad (9)$$

mit	c_{eq}	=	atmosphärische Gleichgewichtskonzentration von Ammoniak ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	M_{NH_3}	=	Molmasse Ammoniak (g/mol)
	$[\text{NH}_x]$	=	Ammonium-Konzentration im Meerwasser ($\mu\text{mol}/\text{l}$)
	R	=	Gaskonstante ($8.2075 \cdot 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
	T	=	Temperatur (K)
	H_{NH_3}	=	Henry-Konstante (Mol atm^{-1})
	γ_{NH_3}	=	Aktivitätskoeffizient von $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\gamma_{\text{NH}_4^+}$	=	Aktivitätskoeffizient von NH_4^+ im Meerwasser

Die aus Gleichung (9) berechnete atmosphärische Konzentration des Ammoniaks ist im Gleichgewicht mit der verwendeten Ammonium-Konzentration im Meerwasser. Zur Berechnung des Ammoniakflusses wurde von folgender Gleichung ausgegangen:

$$F = v_d (c_{eq} - c_{\text{Luft}}) \quad (10)$$

mit v_d = Depositionsgeschwindigkeit des Ammoniaks ($8 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$).

Die Abbildung 33 stellte die Ergebnisse der Berechnungen dar. Aus den werktäglichen Schöpfproben auf Helgoland wurden die Ammoniakflüsse zum einen *synchron* zu der Probenahmen in der Region DTB berechnet, d.h. es wurden die Konzentrationswerte verwendet, die an den Werktagen bestimmt wurden, an denen auch die Fähre die Region DTB passierte. Des Weiteren wurden die langjährigen Mittelwerte der Arbeitsgruppe BROCKMANN zur Berechnung der *mittleren* Flüsse benutzt. Es ergibt sich, dass nur Depositionsflüsse errechnet wurden. Der größte Depositionsfluss des Ammoniaks wird in der Region DTB beobachtet, wobei diese eine geringere atmosphärische Gleichgewichtskonzentration aufweist als die Regionen MIN und NWN (siehe Tabelle 18). Der kleinere Wert der Gleichgewichtskonzentration beruht auf der niedrigeren Seewasser-Ammonium-Konzentration in der Region DTB.

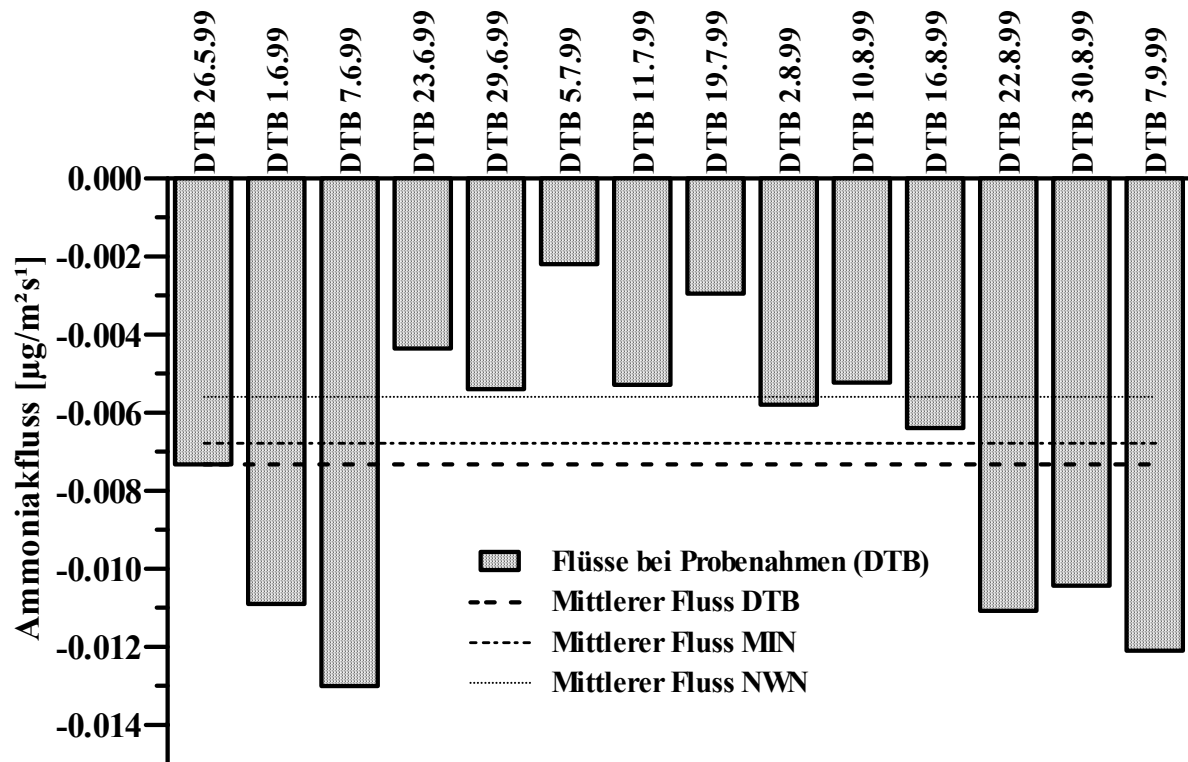


Abb. 33: Mittlere Ammoniakflüsse in den Regionen DTB, MIN und NWN, berechnet aus Ammonium-Konzentrationen des Meerwassers aus den Jahren 1984 – 2000 und Depositionsfluss des Ammoniaks der Region DTB, berechnet aus werktäglichen Schöpfproben auf Helgoland.

Die niedrigere DTB-Meerwasserkonzentration im Vergleich zu MIN und NWN ist bemerkenswert, da im Bereich der Deutschen Bucht noch mit einem starken Einfluss des Elbe-Estuars gerechnet werden muss, und dieser sicherlich zu erhöhten Ammonium-Konzentrationen führt. Allerdings ist auch mit einer höheren biologischen Aktivität aufgrund der Nährstoffsituation in dieser Region zu rechnen, was einen verstärkten Verbrauch des Ammoniaks zur Folge hat. Es ist außerdem die Datensituation mit einer Datenmenge in DTB zu berücksichtigen, die um den Faktor 10 größer ist als in MIN und NWN.

Aus Abbildung 33 wird außerdem deutlich, welche Variabilität der Depositionsfluss des Ammoniaks aufweist. Die Berechnung des Ammoniakflusses aus den einzelnen atmosphärischen Konzentrationen, die auf der Fährre bestimmt wurden, weist deutliche Schwankungen auf, wobei die gemessenen atmosphärischen Konzentrationen in dem Zeitraum vom 26.5.-7.9.1999 um 48 % schwanken, während die Meerwasser-Ammonium-Konzentrationen an der Station Helgoland-Reede um 52 % variierten. Für DTB ergibt sich ein mittlerer Depositionsfluss von $7.38 \pm 3.52 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tab. 18: Parameter der Berechnung des mittleren Ammoniak- und Ammonium-Flusses in den Regionen DTB, MIN und NWN für den Zeitraum Mai-September 1999.

	gemessene mittlere atmosphärische NH₃-Konzentration [nmol/m³]	Mittelwert NH₄⁺-Seewasser-Konzentration [μmol/L]	berechnete atmosphärische NH₃-Gleichgewichtskonzentration [nmol/m³]
DTB	54.5	1.82	0.62
MIN	50.6	2.11	0.72
NWN	41.9	2.06	0.70

ASMAN und BERKOWICZ (1994) berichteten von Berechnungen des Ammoniakflusses aufgrund von 7 Forschungsfahrten auf der Nordsee im Zeitraum Februar bis Oktober 1989. Sie ermittelten einen mittleren Depositionsfluss von $1.28 \pm 2.75 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die mittlere atmosphärische Ammoniakkonzentration betrug damals $0.48 \pm 0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die für die Flussberechnungen zugrunde gelegten Ammoniakkonzentrationen der Probenahme auf der Fähre betrugen im Mittel $0.93 \pm 0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Hierin ist sicherlich der Grund für die höheren Ammoniakflüsse der Fährenprobenahme zu sehen. Da ASMAN und BERKOWICZ im Winter ihre Probenahmen durchführten, resultieren im Vergleich zu den Werten, die im Sommer auf der Fähre bestimmt wurden, niedrigere mittlere Ammoniak-Konzentrationen, die zu niedrigeren Depositionsflüssen führen.

SOERENSEN GEERNAERT *et al.* (1998) ermittelten aus drei Messkampagnen während der Frühjahre 1991 und 1992 an einer Küstenstation (Ostsee) Depositionsflüsse bis zu $3.3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ und Emissionsflüsse bis zu $7.7 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$.

QUINN *et al.* (1988) bestimmten an einer Küstenstation im nordöstlichen Pazifik Emissionsflüsse in der Größenordnung $5.1\text{-}3.1 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$. Außerdem berichten QUINN *et al.* (1990) über Messungen im Mittleren Pazifischen Ozean und finden einen mittleren Emissionsfluss von $1.4 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$.

BARRETT (1998) führte, unter Verwendung von gemessenen Seewasser-Ammonium-Konzentrationen, Modellrechnungen durch. Er ermittelte für den in dieser Arbeit betrachteten Bereich der Nordsee die Emissionsflüsse des Ammoniaks. Danach quantifizierte er den Anteil der Ammoniak-Emissionen, welche ja zum größten Teil ebenfalls auf der Meeresoberfläche deponieren, in Relation zu den gesamten atmosphärischen Depositionen von NH_x. BARRETT berechnete einen Beitrag der Emissionsflüsse von 1-3 % an den marinen NH_x-Depositionen. Sowohl bei der Berechnung des mittleren Flusses als auch bei den einzelnen Flussberechnungen.

nungen konnte in dieser Arbeit keine Emission, d.h. ein Ammoniakfluss von der Meeresoberfläche in die Atmosphäre, ermittelt werden.

Ein positiver Ammoniakfluss (Emissionsfluss) setzt eine sehr niedrige atmosphärische Konzentration mit gleichzeitig hohen Ammonium-Konzentrationen im Meerwasser voraus. Die große Anzahl an Ammoniakquellen im atmosphärischen Einzugsbereich der Nordsee bewirkt, dass trotz fehlender Quellen auf der offenen See eine ausreichend hohe atmosphärische Konzentration an Ammoniak vorhanden ist, um Deposition zu erzwingen. Eine Ammoniakquelle auf offener See könnte auch das Ammoniumnitrat darstellen, das in partikulärer Form weiter transportiert werden kann. Sinken auf offenen See die Ammoniak-Konzentrationen immer weiter ab, so können die Gleichgewichtsbedingungen durch ein Verdampfen des Ammoniumnitrats aufrecht erhalten werden. Somit stellt partikuläres Ammonium in Form des Ammoniumnitrats oder -chlorids auch eine potentielle Ammoniakquelle weiter entfernt von den primären Quellen dar.

5.3.2.4. Berechnung der Deposition von Ammoniak

Das Fehlen von Ammoniak-Quellen auf der Nordsee führt dazu, dass Änderungen der atmosphärischen Ammoniak-Konzentration entlang der Transportachse in sehr starkem Maße von Depositionsprozessen bestimmt sind.

In diesem Abschnitt sollen nun die räumlichen Zusammenhänge der Ammoniak-Konzentrationen unter Berücksichtigung der Deposition betrachtet werden.

Um abzuschätzen, welche Regionen sich gegenseitig beeinflussen, wurden „Ursprungs“-Konzentrationen ausgewählt und daraus Konzentrationen *berechnet*. Für die Berechnungen wurde davon ausgegangen, dass die Konzentrationen der einzelnen Regionen sich gegenseitig beeinflussen. Unter der Voraussetzung einer vorherrschend (süd-)westlichen Luftströmung sollten die Regionen WFI, SWN und NWN als „Quellen“ dienen. Aus diesen „Ursprungs“-Konzentrationen wurden dann die Ammoniak-Konzentrationen der Regionen berechnet, die aufgrund südwestlicher Winde von den „Ursprungs“-Regionen hätten beeinflusst werden können. Die Mediane der berechneten Konzentrationen konnten dann mit den gemessenen Konzentrationsmedianen verglichen werden. Für die Berechnungen wurden außer den West-Ost- auch die Süd-Nord-Gradienten berücksichtigt.

Um die Berechnungen durchführen zu können, wurde jeder Region eine mittlere Position zugeordnet und dann die Entfernung x zwischen den mittleren Positionen bestimmt. Tabelle 19 zeigt die auf diese Weise ermittelten Entfernungen.

Tab. 19: Entfernungen der geographischen Mittelpunkte der Regionen für die Berechnung des deponierten Anteils an Ammoniak.

	West-Ost-Gradient			Süd-Nord-Gradient		
	SWN– WFI	WFI– DTB	NWN– MIN	SWN– NWN	WFI– MIN	SWN– MIN
Entfernung der mittleren Positionen [km]	180	160	208	325	143	238

Des Weiteren wurde als Trockendepositionsgeschwindigkeit für Ammoniak $v_d = 8 \cdot 10^{-3}$ m/s verwendet. Es wurde von einer planetaren Grenzschichthöhe von $H=1000$ m und einer mittleren Windgeschwindigkeit über See von $v = 3.5$ m/s ausgegangen.

Folgende Gleichung wurde für die Berechnung benutzt:

$$C = C_{Ursprung} \cdot e^{\frac{-v_d \cdot x}{H \cdot v}}, \quad (11)$$

wobei die berechnete Konzentration C das Ergebnis unter Verwendung der gemessenen „Ursprungs“-Konzentration $C_{Ursprung}$ darstellt. Aus den für jede Probenahme errechneten Konzentrationen C wurde dann der Median berechnet. Da den südlichen Regionen eine größere Datenbasis zugrunde liegt als den nördlichen Regionen, wurde in dieser Berechnung zum Zwecke der Vergleichbarkeit nur der Zeitraum Mai – September 1999 berücksichtigt. In der Abbildung 34 sind die errechneten und die gemessenen Konzentrationsmediane nebeneinander dargestellt.

Die beiden südlichen Regionen WFI und DTB weisen höhere Konzentrationen auf, als aus den „Ursprungs“-Konzentrationen berechnet. Diese Abweichungen lassen sich sicherlich durch den Einfluss weiterer Ammoniak-Quellen auf die südlichen Regionen erklären.

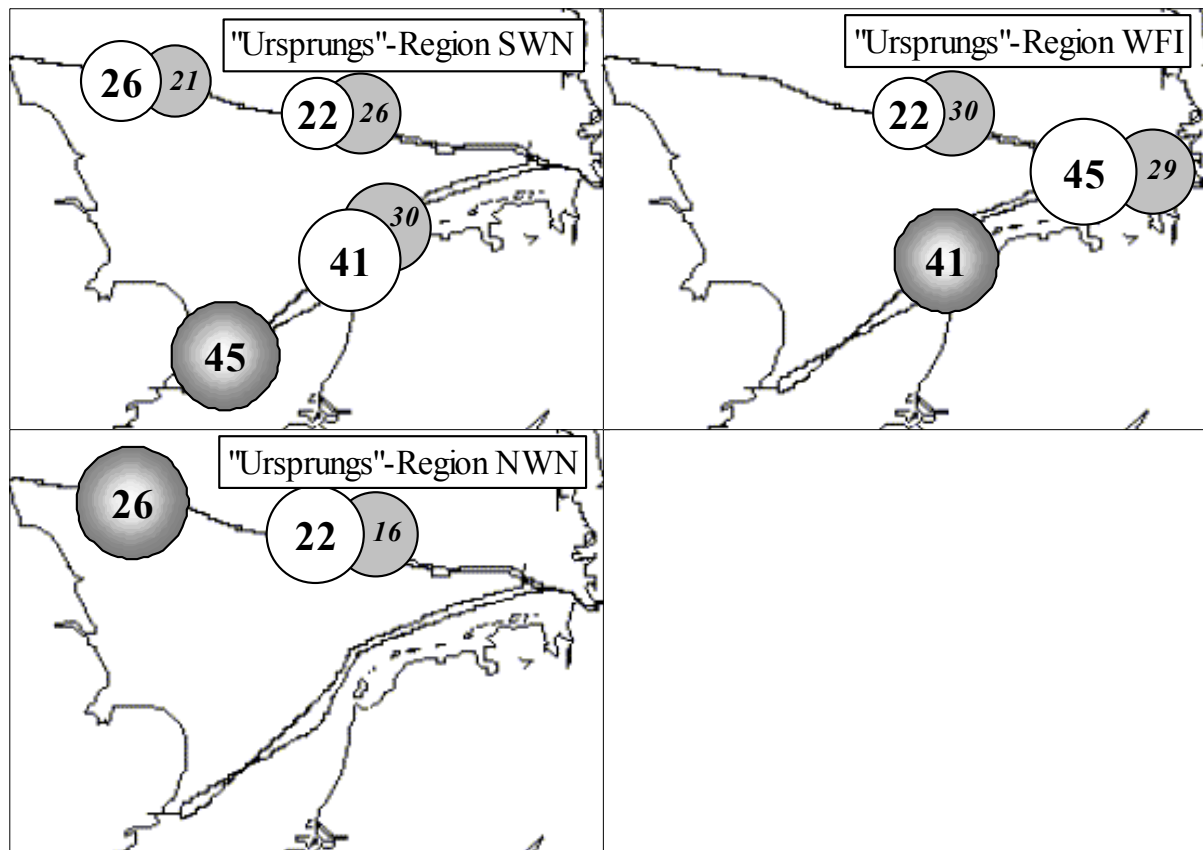


Abb. 34: Konzentrationsmediane für Ammoniak in nmol/m^3 . Die „Ursprungs“-Regionen (grau) wurden zur Berechnung der Deposition benutzt. Die weißen Blasen stellen die gemessenen Konzentrationsmediane dar. Die grauen Blasen geben die aus der „Ursprungs“-Region unter Berücksichtigung der Deposition berechneten Konzentrationsmediane wieder.

Für die nördliche Region MIN ergibt sich unter Verwendung der „Ursprungs“-Konzentrationen NWN ein zu niedriger Konzentrationsmedian und die „Ursprungs“-Region SWN führt zu einem zu hohen Konzentrationsmedian. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass der gemessene Konzentrationsmedian in der Region MIN durch Luftmassen aus dem Westen (NWN) und dem Südwesten (SWN) bestimmt wird. Aufgrund der größeren Entfernung der Region MIN zu den Ammoniak-Quellen südlich der Nordsee ist dieses Ergebnis sicherlich plausibel.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man bei der Betrachtung der Zeitreihen, welche die gemessenen Konzentrationen den berechneten gegenüberstellen. Die Zeitreihen zeigen, dass die angenommenen Transport-Zusammenhänge in West-Ost- und in noch sehr viel stärkerem Maße in Süd-Nord-Richtung ihre Berechtigung haben, obwohl der zeitliche Ablauf der Probenahme in NWN und SWN (7:00 Uhr bis Mittag und 19:00 Uhr bis Mitternacht) gegenüber DTB, WFI und MIN (22:00 Uhr bis 8:00 Uhr) das Auffinden von Gemeinsamkeiten sicherlich noch erschwert. Die gute Übereinstimmung der beiden nördlichen Regionen

NWN und MIN mit der „Ursprungs“-Region SWN muss betont werden, da zwischen diesen Regionen die größten Entfernungen vorliegen.

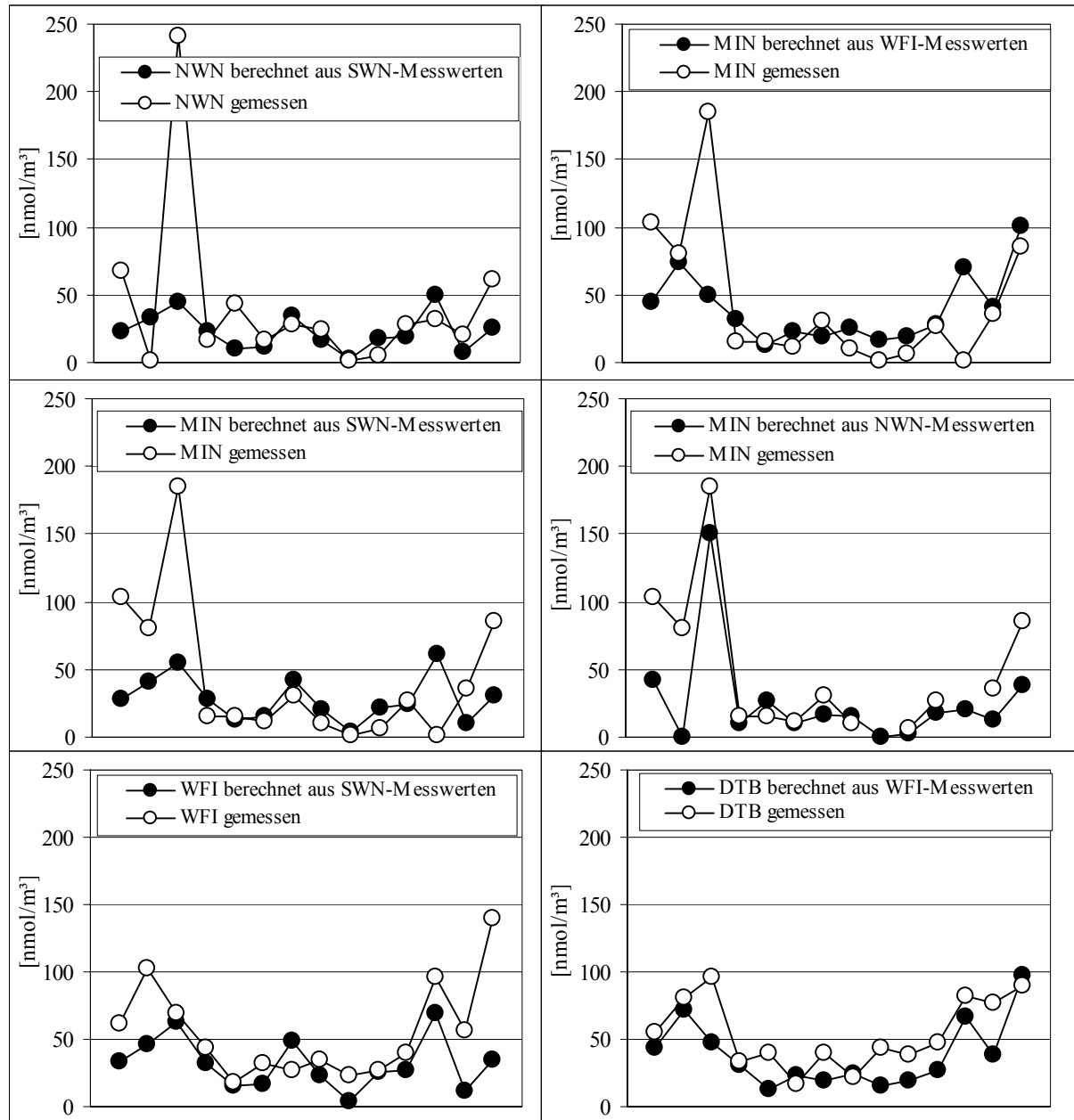


Abb. 35: Die in dem Zeitraum Mai - September 1999 *gemessenen* Ammoniak-Konzentrationen in den Regionen und die auf Grundlage der Deposition aus den Konzentrationen der „Ursprungs“-Regionen *berechneten* Ammoniak-Konzentrationen für diese Regionen.

5.3.2.5. Zusammensetzung der Ammoniumsalze

Um sich eine genauere Vorstellung von der Vorgeschichte des Aerosols machen zu können, ist es sinnvoll, die Zusammensetzung der Ammoniumsalze näher zu betrachten. Die am häufigsten anzutreffenden Ammoniumsalze sind das Ammoniumsulfat und das Ammoniumnitrat. Die Zusammensetzung der Ammoniumsalze und die Häufigkeit, mit der bestimmte Salze im Aerosol identifiziert wurden, lässt möglicherweise Rückschlüsse auf Transportvorgänge zu.

Zu diesem Zweck wurden, ausgehend von den gemessenen Partikelkonzentrationen, Berechnungen durchgeführt, die für jede Probe die Komposition der Salze im Aerosol ergeben. Diese Berechnungen wurden bei PLATE (2000) ausführlich beschrieben und sollen im Folgenden kurz skizziert werden.

- **Seesalz:**

Ausgehend von der Komposition im Seesalz (MILLERO 1996) werden die molaren Verhältnisse der Kationen K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} und der Anionen Cl^- , SO_4^{2-} zu Na^+ benutzt, um deren Anteile dem marinen und/oder dem geogenen Ursprung zuzuordnen. Hierbei wird angenommen, das gesamte Natrium entstamme dem Seesalz.

- **$NaNO_3$:**

Ist das Verhältnis Cl/Na kleiner als im Seesalz (1.164), so wird der *Chlorid-Verlust* der Reaktion des $NaCl$ mit HNO_3 , H_2SO_4 , und SO_2 zugeschrieben. Wie viel $NaNO_3$ gebildet wurde, hängt sowohl vom Chlorid-Verlust als auch von der zur Verfügung stehenden Menge an Nitrat ab.

- **$Na_2(SO_4)$:**

Kann der Chlorid-Verlust nicht vollständig durch das vorhandene Nitrat ausgeglichen werden, so wird die Reaktion des $NaCl$ mit H_2SO_4 und SO_2 in Betracht gezogen und die Bildung von $Na_2(SO_4)$ angenommen.

- **$(Ca, Mg, K)_x (HCO_3)_y$:**

Zeigt die Ionenbilanz einer Probe einen Kationenüberschuss, so wird dieser dem geogenen Anteil zugeordnet. Als Gegenion des Mineralstaubanteiles wird von nicht-analysiertem Hydrogencarbonat oder organischen Anionen ausgegangen.

- **(Ca, Mg, K)_x (NO₃ oder SO₄)_y:**

Bleibt ein Anteil an Kationen, der nicht mit der Zugehörigkeit zum Seesalz oder zur Hydrogencarbonat-Fraktion erklärt werden kann, so wird die Reaktion von Mineralstaub mit HNO₃ oder H₂SO₄ angenommen (HARRISON und KITTO 1990c; PAKKANEN 1996; LI-JONES und PROSPERO 1998).

- **NH₄NO₃ und (NH₄)₂SO₄:**

Nach der Berechnung des NaNO₃ und des Na₂SO₄ erfolgt die Zuordnung von restlichem Nitrat oder Sulfat zu den Ammoniumsalzen.

- **NH₄⁺-Überschuss**

Steht am Ende der Berechnungen ein Ammonium-Überschuss, so ist dieser nur mit dem Vorhandensein organischer Anionen erklärbar. Die Fehlerfortpflanzung als mögliche Ursache sei an dieser Stelle jedoch auch erwähnt.

Ein Resultat der Berechnungen der einzelnen Salzfraktionen ist die Komposition der Ammoniumsalze, die in Abbildung 36 dargestellt wird. Die graphische Darstellung gibt die prozentuale Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Spezies bzw. der Kombination bestimmter Spezies wieder. Die in der Abbildung 36 betrachteten Anteile der Ammoniumsalze stammen zum einen aus den Probennahmen im Sommer 1999 in allen fünf Regionen und zum anderen aus den Probenahmen in den drei südlichen Regionen im Herbst/Winter 1999/2000 sowie Frühling/Sommer 2000. Beide Teile der Abbildung beziehen sich jeweils auf 13 Probenahmen.

Es ist erkennbar, dass in einer anthropogen-belasteten marinen Atmosphäre die flüchtigen Salze Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid und das nicht-flüchtige Ammoniumsulfat (bzw. Ammoniumhydrogensulfat) gebildet werden können.

Ammoniumchlorid ist um einen Faktor 2 leichter flüchtig als Ammoniumnitrat. Für beide Salze ist das Verdampfen u.a. von der relativen Luftfeuchtigkeit und der Temperatur abhängig (STELSON und SEINFELD 1982a).

Die Bildung oder das Verdampfen der Ammoniumsalze wird durch die Lage des Gleichgewichtes zwischen den Konzentrationen der gasförmigen Vorläuferverbindungen (Ammoniak, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure) und den Konzentrationen der partikulären Salze bestimmt. Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht konnten speziell bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden (HARRISON und ALLEN 1990a), da in diesen Fällen kinetische Effekte die Gleichgewichtseinstellung verzögern.

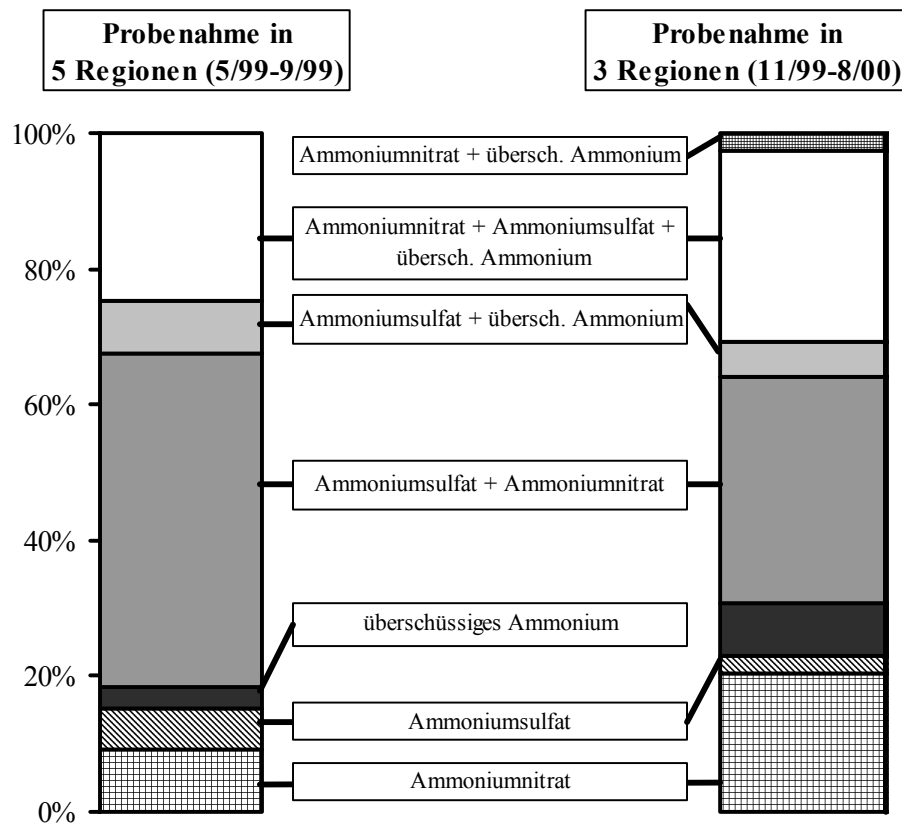


Abb. 36: Übersicht über die prozentualen Häufigkeiten des Auftretens der drei Ammoniumspezies NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und „überschüssiges“ NH_4^+ , bzw. deren Kombinationen.

WEXLER und SEINFELD (1990) ermittelten Zeitkonstanten bis zu einem Tag für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes.

Falls nur *ein* Ammoniumsalz auftritt, ist es vor allen Dingen NH_4NO_3 . D.h. in 9 % aller Proben im Sommer 1999 und in 20.5 % von 11/99 - 8/00 wurde Ammoniumnitrat als einziges Ammoniumsalz gefunden. Dieses Ergebnis ist kein Artefakt der „Berechnung“ der Salze des Aerosols, da die Berechnung zuerst den Chloridverlust des Seesalzes auszugleichen versucht (Bildung von Natriumnitrat, Natriumsulfat) und danach das übrige Nitrat und Sulfat dem Ammonium zuordnet. Die beiden anderen Fraktionen mit Proben, in denen nur eine einzige Spezies der Ammoniumsalze auftritt, zeigen niedrigere Werte. Bemerkenswert ist jedoch, dass mit einer Häufigkeit von 3 % (Sommer 1999) bzw. 8 % (restliche Zeit) Ammonium in der partikulären Phase gefunden wurde, „ohne“ dass die entsprechenden Gegenionen (Nitrat, Sulfat) in ausreichendem Maße vorhanden gewesen wären. Natriumnitrat findet sich allerdings in allen Proben, die überschüssiges Ammonium aufweisen, während Natriumsulfat lediglich in der Hälfte der Proben, die nur überschüssiges Ammonium enthalten, berechnet werden konnte. Um die Konzentrationen des überschüssigen Ammoniums zu berechnen, sind mehrere Rechenschritte, die die Konzentrationen von Natrium, Chlorid, Nitrat, Sulfat und schließlich Ammonium beinhalten, notwendig. Die Fehlerfortpflanzung dieser Berechnung

führt bei der Bestimmung der Konzentrationen des überschüssigen Ammoniums zu einem mittleren relativen Fehler von 175 % (Mittelwert aller Konzentrationen von überschüssigem Ammonium ist 20 nmol/m^3 mit einem mittleren absoluten Fehler von 10 nmol/m^3). Die Bestimmung der Konzentrationen des überschüssigen Ammoniums ist also mit einem großen Fehler behaftet.

Die größten Fraktionen insgesamt werden von den Proben markiert, die sowohl Ammoniumnitrat/Ammoniumsulfat (49 % im Sommer und 33 % in der restlichen Zeit) als auch Ammoniumnitrat/Ammoniumsulfat/überschüssiges Ammonium (25 % im Sommer und 28 % in der restlichen Zeit) enthalten. Diese Tatsache spiegelt die Emissionssituation im Raum der südlichen Nordsee wieder. Das Verhältnis von NO_x - zu SO_2 -Emissionen ist nach Modellrechnungen des MSC-W (Meteorological Synthesizing Centre-West) für 1999 relativ ausgeglichen, d.h. das Gebiet der südlichen Nordsee wird von etwa den gleichen Mengen an Stickoxiden und Schwefeldioxid belastet. Obwohl u.a. unterschiedliche Umwandlungsraten der primären Emissionsprodukte (NO_x und SO_2) die Verfügbarkeit der sekundären Aerosolbestandteile H_2SO_4 und HNO_3 als Reaktionspartner des Ammoniaks noch mit beeinflussen, zeigt die Verteilung, dass nicht Ammoniak limitierend wirkt, da die Fraktion „überschüssiges Ammonium“ mit 3 % im Sommer (8 % in der restlichen Zeit) belegt ist und in 25 % (Sommer, restliche Zeit = 28 %) aller Proben neben Ammoniumsulfat und -nitrat auch noch überschüssiges Ammonium gefunden wird.

Die Verteilung der Häufigkeiten der einzelnen Ammoniumsalze ist allerdings sicherlich dadurch geprägt, dass beide Säulendiagramme eher das Sommerhalbjahr repräsentieren (in der Zeit von 11/99 bis 8/00 wurden nur insgesamt fünf Probenahmen im Herbst und Winter durchgeführt). Bei der Betrachtung von „Winterproben“ ist eine geringere Häufigkeit der Ammonium-Überschüsse zu erwarten, da zum einen im Winterhalbjahr aufgrund niedrigerer Bodentemperaturen und einer stark eingeschränkten landwirtschaftlichen Aktivität von niedrigeren Ammoniak-Emissionen in Nordeuropa ausgegangen werden kann, und zum anderen erhöhter Hausbrand und verstärkte Kraftwerks-Leistungen zu höheren NO_x - und SO_2 -Emissionen führen. Die Folgeprodukte dieser Emissionen neutralisieren die vorhandenen Ammoniak-Emissionen und erzeugen Ammoniumsulfat und -nitrat.

Die beiden Säulendiagramme in Abbildung 36 unterscheiden sich nicht nur bezüglich der beprobten Jahreszeiten, sondern auch bezüglich der Regionen. Vergleicht man die Säulendiagramme, so fällt auf, dass sich der Anteil der größten Fraktion eines einzelnen Ammoniumsalzes (Ammoniumnitrat) vom Sommer 1999 zur restlichen Zeit der Probenahme verdoppelt hat (9 % im Sommer 1999 und 21 % in der restliche Zeit).

Der Anteil der größten Fraktion (Ammoniumsulfat + -nitrat) verringert sich um 16 % (Sommer=49 %, Rest=33 %). Da der Ammoniumnitrat-Anteil vom Sommer 1999 zur restlichen Zeit angestiegen ist, kann angenommen werden, dass die Abnahme der Fraktion Ammoniumsulfat plus -nitrat nicht auf eine Abnahme des Ammoniumnitrates zurückgeht, sondern durch das Ammoniumsulfat bewirkt wird. Die Betrachtung der Mittelwerte der Konzentrationen des Nicht-Seesalz-(nss)-Sulfates in Abbildung 37 unterstützt diese These:

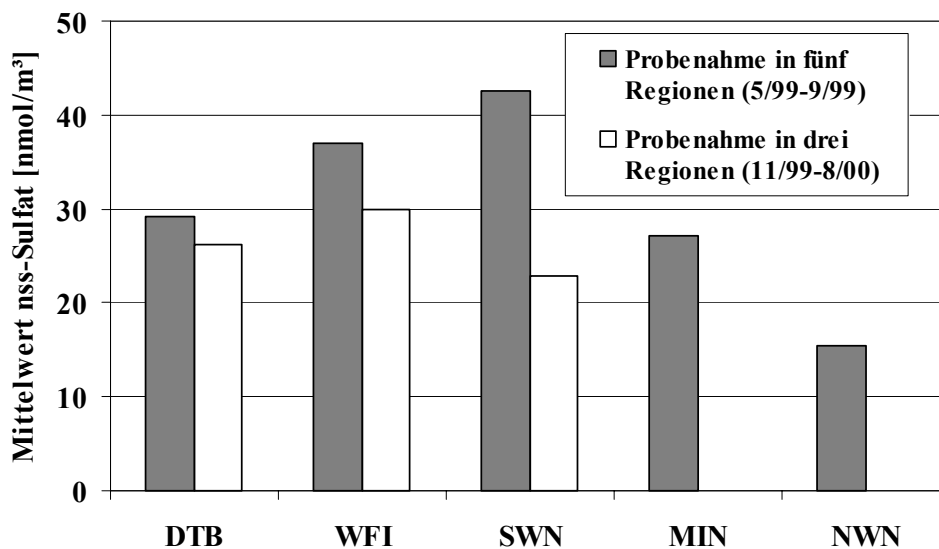


Abb. 37: Vergleich der Mittelwerte des nss-Sulfats während der Probenahme-Episoden in allen fünf Regionen und in den drei südlichen Regionen.

Es finden sich tatsächlich niedrigere mittlere nss-Konzentrationen während der Probenahmen von 11/99 bis 8/00. Der Unterschied ist allerdings geringer, als es in der Abbildung 37 den Anschein hat, da ja auch die beiden nördlichen Regionen MIN und NWN berücksichtigt werden müssen. Diese zeigen geringere mittlere nss-Sulfat-Konzentrationen als die südlichen Regionen. Bildet man die Mittelwerte der nss-Sulfat-Konzentrationen über alle Regionen für die beiden verschiedenen Zeiträume, so ergibt sich für die Zeit 5/99 bis 9/99 ein Wert von 31 nmol/m³ und für die restliche Zeit 26 nmol/m³.

Die Zusammensetzung der Ammoniumsalze für die fünf Regionen einer Probenahme wird in Abbildung 38 für den Sommer 1999 dargestellt.

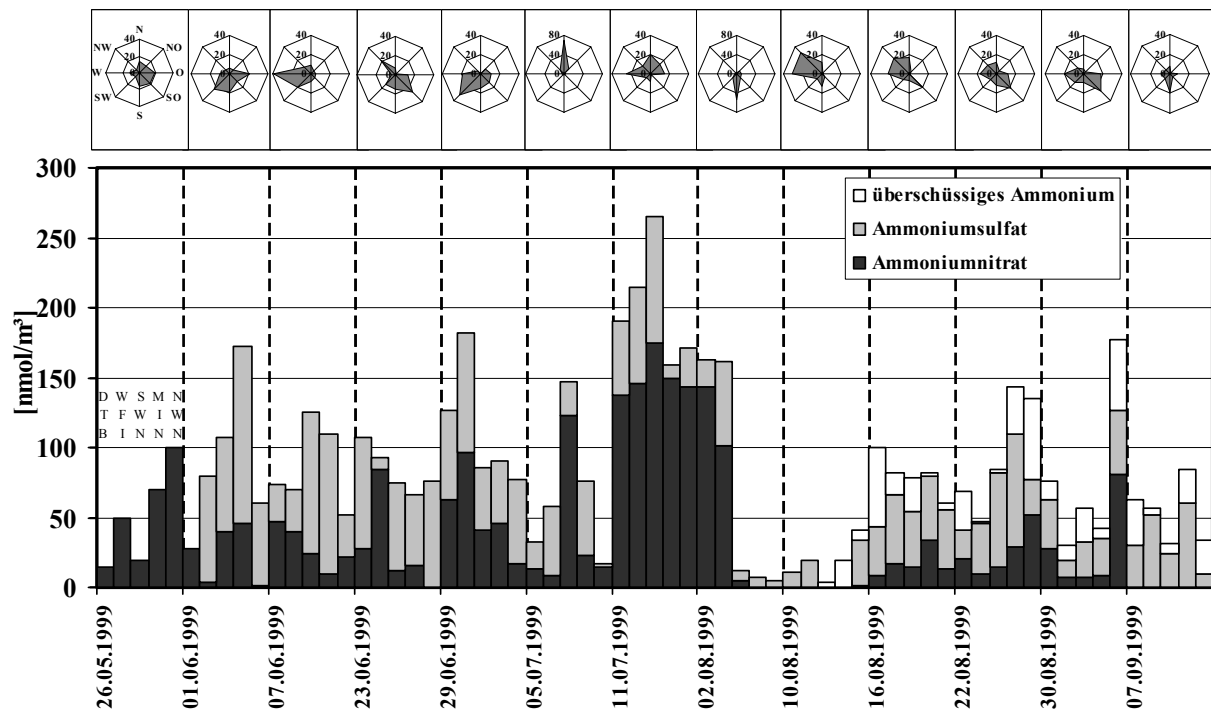


Abb. 38: Zusammensetzung der Ammoniumsalze in den einzelnen Regionen im Sommer 1999. Die Reihenfolge der Regionen entspricht der in der Probenahme ab 26.5.1999 gekennzeichneten Reihenfolge. Die einzelnen Probenahmen sind durch die gestrichelten vertikalen Linien getrennt. Auf der Zeitachse ist der Beginn der Probenahmen und im oberen Teil der Abbildung sind die prozentualen Häufigkeiten der Windrichtungen für jede Probenahme aufgetragen. Es ist zu beachten, dass die Skalen dieser Häufigkeiten für die Probenahmen 5.7.99 und 2.8.99 bis 80% reichen.

Die Anordnung der einzelnen Proben einer Probenahme in Abbildung 38 erfolgte derart, dass von links nach rechts gelesen die Regionen von Ost nach West (zuerst im Süden DTB-WFI-SWN, dann im Norden MIN-NWN) durchlaufen werden.

Es wird deutlich, dass Situationen mit hohen partikulären Frachten episodenhaft auftreten. Unter Verwendung der Windstatistik während der Fahrenprobenahme soll das Muster der Ammoniumsalze näher untersucht werden. Die prozentualen Häufigkeiten der einzelnen Windrichtungen sind im oberen Teil der Abbildung 38 aufgeführt.

In den Proben vom 26.5. findet sich bei seltenen westlichen Windrichtungen ein Anstieg der Ammoniumsalz-Konzentrationen von Ost (DTB) nach West (WFI, SWN). Diese Tatsache lässt sich mit der fortschreitenden Konversion der Gase zu Partikeln entlang des Transportweges begründen. Auch findet sich im älteren Aerosol in den westlicheren Regionen ein höherer Ammoniumnitrat-Anteil. Die Bildung des Ammoniumnitrates erfolgt zeitlich nach der Ammoniumsulfat-Bildung, vorausgesetzt die beteiligten Gase stehen alle in ausreichendem Maße zur Verfügung. Durch diese Tatsache lassen sich ebenfalls Rückschlüsse auf das unterschiedliche Alter der Aerosole in den drei südlichen Regionen gewinnen. Die nördlichen Regionen (MIN und NWN) wurden bei der vorherrschenden Luftströmung nur in viel geringerem Maße von der Partikelfracht erreicht.

Die Proben, welche mit Beginn am 7.6.1999 genommen wurden, zeigten in den Regionen WFI, SWN, MIN und NWN nur das Auftreten von Ammoniumsulfat und überschüssigem Ammonium. Einzig in DTB findet sich ein sehr geringer Anteil Ammoniumnitrat und kein überschüssiges Ammonium. Das Aerosol scheint hier „frischer“ zu sein, obwohl Ammoniumsulfat allerdings auch über große Distanzen transportiert werden kann. Die Bildung des Ammoniumnitrates hat in der Probenahme 7.6.1999 noch nicht eingesetzt. Auch zeigen die nördlichen und die südlichen Regionen keine systematischen Konzentrationsunterschiede. Die Proben sind stark von westlichen bis südwestlichen Windrichtungen beeinflusst. Man erkennt sowohl im Süden als auch im Norden einen Gradienten steigender Partikelkonzentrationen von West nach Ost.

In der folgenden Probenahme (23.6.1999) steigt der Anteil östlicher Windrichtungen wieder an, und es findet sich auch wieder ein Ammoniumnitrat-Anteil.

Am 29.6.1999 findet sich bei einer ausgeprägten südwestlichen Luftströmung ein Gradient von West nach Ost mit abnehmenden Partikelkonzentrationen. Das Ammoniumsulfat scheint während der Probenahme von SWN über WFI nach DTB (von West nach Ost) zu deponieren, während Ammoniumnitrat nachgebildet wird. Für die beiden nördlichen Regionen findet sich ebenfalls eine Abnahme der Partikelkonzentration von West nach Ost.

Bei einer nordwestlichen Luftströmung (Probenahme 16.8.1999) werden jedoch insgesamt verringerte Partikelkonzentrationen mit geringen Anteilen an Ammoniumnitrat gefunden.

Eine südöstliche Luftströmung hingegen (Probenahmen 30.8. und 7.9.1999) führte zu hohen Frachten an Ammoniumsalzen im Aerosol. Die Proben vom 30.8.1999 und 7.9.1999 unterscheiden sich allerdings bezüglich der Salzkonzentrationen in den nördlichen Regionen. Die niedrigen Konzentrationen in MIN und NWN während der Probenahme 7.9.1999 lassen sich gegenüber der Probenahme 30.8.1999 mit den fehlenden westlichen Anteilen in der Windrichtungsstatistik begründen.

Es zeigt sich, dass charakteristische Unterschiede in verschiedenen Probenahmen u.U. mit unterschiedlichen Windrichtungsverteilungen begründet werden können.

Zusammenfassung dieses Kapitels

- Die Zeitreihen der Konzentrationen von Ammoniak und Ammonium zeigen einen ähnlichen Verlauf in den verschiedenen Regionen. Von Probenahmen zu Probenahme wird eine höhere Variabilität beobachtet. Die höchste NH_3 -Konzentration findet sich in der Region NWN (241 nmol/m^3) und die höchste Ammonium-Konzentration in der Region SWN (265 nmol/m^3).
- Die Betrachtung der saisonalen Variabilität zeigt einen Anstieg des Medians der Ammonium-Konzentrationen vom Frühjahr zum Sommer mit steigender kurzzeitiger Variabilität der Werte. Die Ammoniak-Mediane hingegen zeigen ein Absinken vom Frühjahr zum Sommer, begleitet von einer geringeren kurzzeitigen Variabilität der Konzentrationswerte. Die regionale Betrachtung ergibt, dass für diesen Trend die Konzentrationsmediane in den Regionen MIN und NWN (z.T. auch SWN) verantwortlich sind. Die Windstatistik weist vom Frühling zum Sommer eine Verschiebung der Windrichtungen von Süd bis Südwest nach Südwest bis Nordwest auf. Hierdurch ändern sich auch die wirkenden Quellen, was dazu führt, dass in MIN und NWN ein starkes Absinken der Konzentrationsmediane gefunden wird (Fehlen der englischen Quellen), während in WFI und DTB geringere Veränderungen der Konzentrationsmediane beobachtet wurden (Verschiebung von den kontinental-europäischen Quellen zu den englischen).
- Die räumliche Verteilung der Konzentrationsmediane zeigt für die Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen einen Süd-Nord-Gradienten (Ammoniak: SWN-NWN= $35-24$ und WFI-MIN= $27-24$; Ammonium: SWN-NWN= $44-26$ und WFI-MIN= $52-35$ (alle Mediane in nmol/m^3)), der die größere Nähe der südlichen Regionen zu den Quellen widerspiegelt. Allerdings ist dieser Gradient schwächer ausgeprägt als der küstennahe Land-See-Gradient (beschrieben z.B. für die Deutsche Bucht bei SCHULZ *et al.* 1999). Der vorliegende Datensatz beschreibt daher die quellferne Immissionssituation auf dem offenen Meer.
- Die Region WFI ist geprägt durch eine Zwischenlage im Vergleich zu den südlichen oder den nördlichen Regionen. In dieser Region wurde im Vergleich zu den beiden benachbarten südlichen Regionen ein älteres Aerosol mit niedrigeren Ammoniak- und höheren Ammonium-Konzentrationen gefunden.
- Der Literaturvergleich der hier vorgestellten Werte sowohl mit Messungen von PLATE (2000) und OTTLEY *et al.* (1992) als auch mit Modellergebnissen des MSC-W bzw. mit ASMAN (2001) zeigt generell eine gute Übereinstimmung. Unterschiede lassen sich auf die verschiedenartigen Probenahmezeiträume zurückführen.

- Die Berechnungen der atmosphärischen Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks anhand von Mittelwerten der Ammonium-Konzentration im Meerwasser führten bei den betrachteten Probenahmen zu dem Ergebnis, dass es während der Fährprobenahme nur zur Deposition des Ammoniaks kam. Die gemessenen atmosphärischen Ammoniak-Konzentrationen waren stets größer als die aus Seewasserkonzentrationen errechneten Gleichgewichtskonzentrationen.
- Unter Berücksichtigung der Deposition und der vorherrschenden Windrichtung „Südwest“ wurden Konzentrationen für Ammoniak berechnet. Dabei wurden sowohl die Konzentrationsmediane als auch die Einzelwerte der Probenahmen als „Ursprungs“-Konzentrationen verwendet. Der Vergleich der berechneten und gemessenen Konzentrationsmediane zeigte speziell bei den südlichen Regionen große Abweichungen. Diese deuten auf den Einfluss weiterer Ammoniak-Quellen in den südlichen Regionen hin. Die Zeitreihen der berechneten und gemessenen Einzelwerte jeder Region zeigten gute Übereinstimmungen; speziell bei Episoden mit hohen Ammoniak-Konzentrationen wurden jedoch Abweichungen festgestellt, die ebenfalls mit dem Einfluss lokaler Quellen begründet werden können.
- Die Zusammensetzung der Ammoniumsalze der Proben wurde berechnet und die Häufigkeit bestimmt, mit der die einzelnen Spezies und deren Kombinationen auftraten. Die häufigsten Kombinationen sind Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat mit einer Häufigkeit von 40 % sowie Ammoniumnitrat mit Ammoniumsulfat und überschüssigem Ammonium mit einer Häufigkeit von 30 %. Des Weiteren konnte das Auftreten von Episoden mit hohen und niedrigen Ammoniumsalzfrachten und verschiedene Muster der Zusammensetzung der Ammoniumsalze unter Verwendung einer Windstatistik näher erläutert werden.

5.4. Ergebnis Salpetersäure und Nitrat als oxidierte Stickstoffverbindungen

5.4.1. Stickoxide als Vorläuferverbindungen von Salpetersäure und Nitrat

Entstehung und Bedeutung der Stickoxide

Salpetersäure und Nitrat sind atmosphärische Folgeprodukte der Stickoxide (NO_x) und werden als sekundäre Aerosolbestandteile bezeichnet. Die Emission von Stickoxiden erfolgt zum größten Teil als Stickstoffmonoxid. Dieses ist bei Hochtemperatur-Verbrennungsprozessen fossiler Brennstoffe der Hauptbestandteil der Stickoxide im Abgas, allerdings sind die Anteile von NO und NO_2 von den bei der Verbrennung herrschenden Bedingungen (Verbrennungstemperatur, Druck, Verweilzeit und Luftüberschuss) abhängig. Die höchsten Emissionen je Einheit verbrauchter Energie treten im Verkehrsbereich auf, gefolgt von den Kraftwerken und Industriefeuerungen. Die niedrigsten spezifischen Emissionen erfolgen durch Kleinf Feuerungen der Haushalte. Für Deutschland findet sich folgende Aufteilung der Stickoxid-Emissionen:

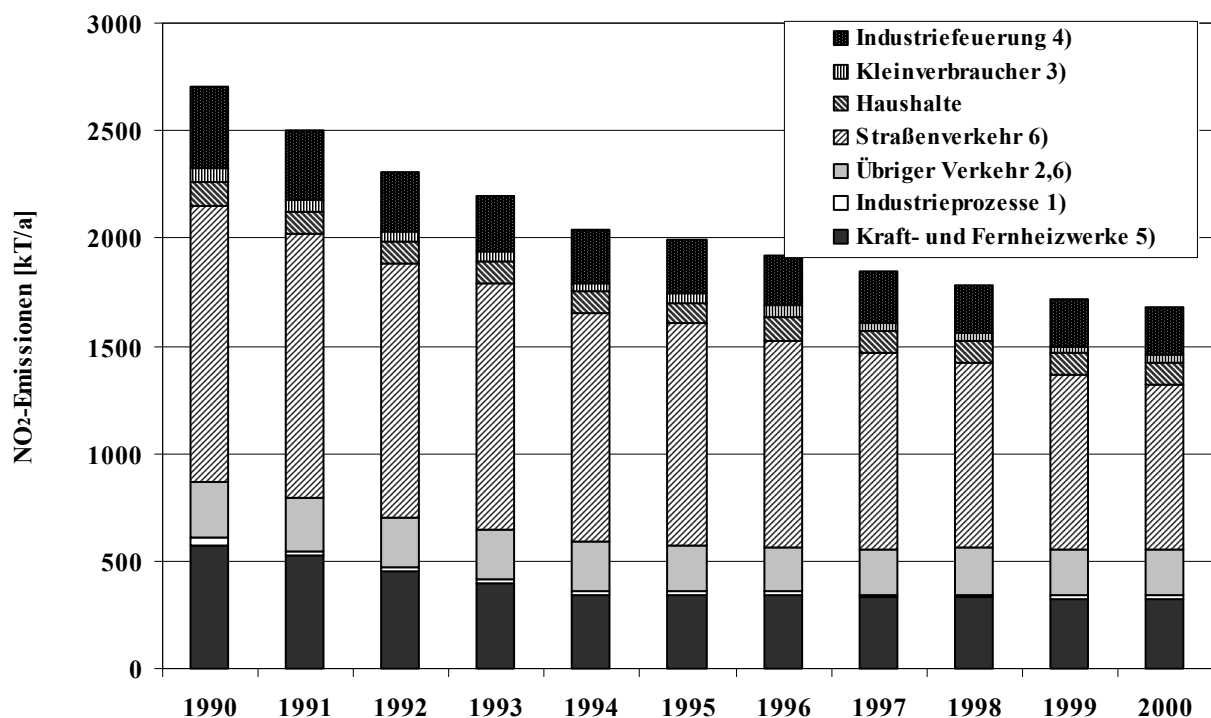


Abb. 39: Verteilung der NO_2 -Emittenten für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland. (Quellen: Zeitreihe bis 1998: UBA; Projektion bis 2000: ISI-Berechnung, 1) Ohne energiebedingte Emissionen, 2) Land-Forst- und Bauwirtschaft, Militär-, Schienen-, Küsten- und Binnenschiffsverkehr, nationaler Luftverkehr, 3) Einschließlich Militärische Dienststellen, 4) Übriger Umwandlungsbereich, Verarbeitendes Gewerbe und übriger Bergbau; Erdgasverdichterstationen; bei Industriekraftwerken nur Wärmeerzeugung, 5) Bei Industriekraftwerken nur Stromerzeugung, 6) Unterschiede zur Energiebilanz bzgl. Abgrenzungen, insbesondere internationaler Luftverkehr nicht erfasst).

Der laut Emissionskataster allgemein rückläufige Trend der Emissionen für Deutschland beträgt von 1990 bis 1999 ca. 40 % und erfolgte in allen Emittentengruppen. Der stärkste Rückgang (35 %) wurde beim Straßenverkehr verzeichnet. Der insgesamt rückläufige Trend ist allerdings nicht auf einen Rückgang des Verbrauchs fossiler Brennstoffe zurückzuführen, sondern beruht auf einer Verbesserung der Abgasnachbehandlung (geregelter Drei-Wege-Katalysator für Otto-Motoren und SCR (Selektive Catalytic Reduction) bzw. DENOX-Anlagen für Großfeuerung), der Verwendung von Brennstoffen, die in Hinblick auf niedrigere Emissionen verbessert wurden, und der energiewirtschaftlichen Umstrukturierung in den neuen Bundesländern.

Die folgende Abbildung zeigt den Trend im Verbrauch der fossilen Brennstoffe für den Straßenverkehr, auf den laut Bundesministerium für Verkehr der größte Anteil (ca. 60 %) der NO_2 -Emissionen fällt. PACYNA und JOERSS (1991) ermittelten für Westeuropa ebenfalls einen Anteil von ca. 60 % an den Gesamtemissionen, der durch mobile Quellen verursacht wird. Für Osteuropa lag dieser Anteil bei 40 %.

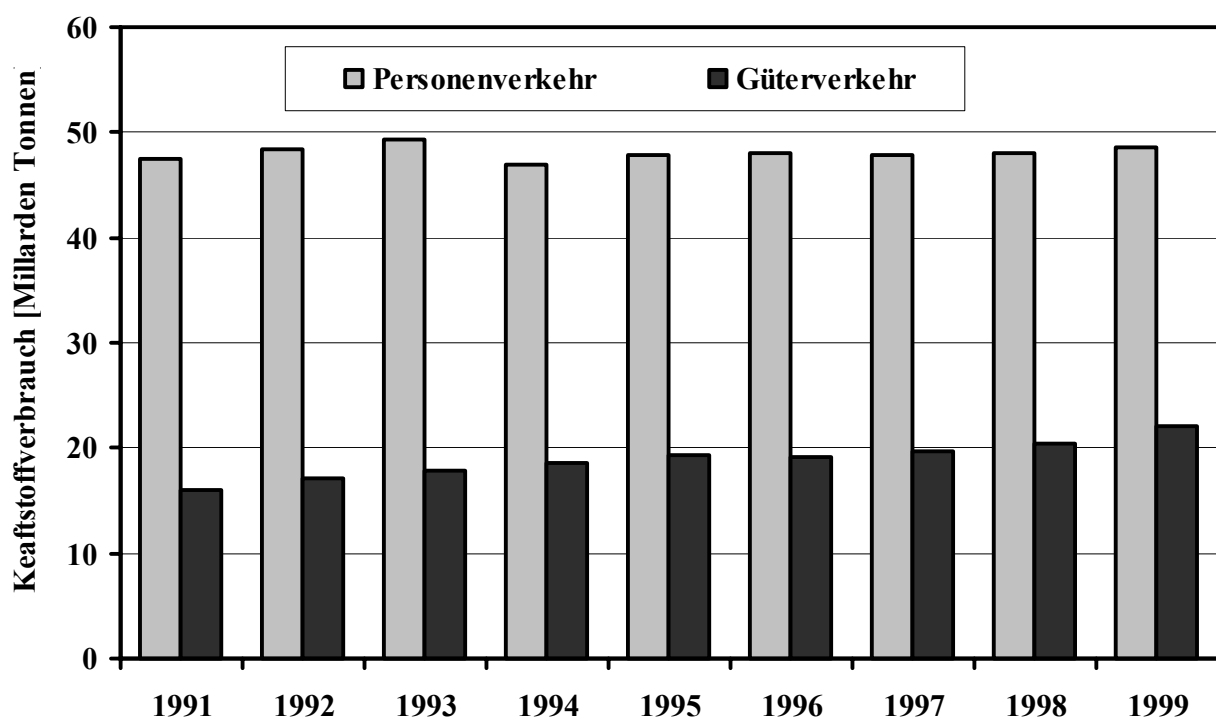


Abb. 40: Kraftstoffverbrauch des Personen- und Güterverkehrs für die Jahre 1991 bis 1999 (Quelle: Bundesministerium für Verkehr).

Eine weitere NO_x -Quelle stellen Gewitter-Blitze dar. In den nördlichen gemäßigten Breiten tragen Blitze insbesondere zur sommerlichen Variabilität der NO_x -Konzentrationen in der höheren Troposphäre bei (GREWE *et al.* 2001). In der tropischen Klimazone (35°N - 35°S) beträgt der Anteil der NO_x -Emissionen aus Blitzen je nach Jahreszeit und Region bis zu 90% (BOND *et al.* 2002) gegenüber den NO_x -Emissionen, die auf anthropogene Aktivitäten, der

Verbrennung von Biomasse und dem NO_x -Austritt aus Böden zurückgehen. Über den Ozeanen stellen Blitze neben dem Schiffsverkehr die einzige NO_x -Quelle dar. BOND *et al.* ermittelten ihre Ergebnisse aus Satellitendaten, mittels derer sie die Häufigkeit von Blitzen in der tropischen Klimazone bestimmten. Unter Berücksichtigung der saisonalen und räumlichen Variabilität des Auftretens von Blitzen ermittelten sie einen durchschnittlichen jährlichen Beitrag von 23 % des durch Blitze erzeugten NO_x an den gesamten NO_x -Emissionen in dieser Region.

Sowohl NO als auch NO_2 sind für den Menschen giftig und erzeugen bereits in niedrigen Konzentrationen eine Reizung der Atemwege. NO_2 zeigt eine höhere Toxizität als NO. Dieser Tatsache kommt bei Inversionswetterlagen (warme Luftschichten über den bodennahen kalten Luftschichten) eine besondere Bedeutung zu, da es in Ballungsräumen bei fehlender vertikaler Durchmischung zu hohen gesundheitlichen Belastungssituationen für den Menschen (Wintersmog) kommen kann. Im Sommer kann dagegen bei hoher Strahlungsintensität und hohen Stickoxidkonzentrationen die verstärkte photochemische Ozonbildung („Sommersmog“) erfolgen. Des Weiteren haben die Folgeprodukte der Stickoxide (Salpetersäure und Nitrat) zu einer Versauerung des Regens und zu hohen Nährstoffeinträgen in Küstengewässer (Eutrophierung) und Böden geführt. Aufgrund all dieser Tatsachen wurden Maßnahmen zur Verringerung der NO_x -Emissionen beschlossen.

Atmosphärische Reaktionswege der Stickoxide

NO ist wenig wasserlöslich und wird unter troposphärischen Bedingungen schnell zu NO_2 oxidiert. NO_2 bildet beim Lösen in Wasser Salpetersäure und unbeständige Salpetrige Säure. Im Gegensatz zum Ammoniak (siehe Kapitel 5.3 *Ammoniak und Ammonium*) wird die Salpetersäure nicht direkt am Boden emittiert, sondern es erfolgt die in-situ-Bildung der Salpetersäure in der Troposphäre aus dem Pool der verschiedenen Stickoxidverbindungen. Hierbei ist das Hydroxylradikal von großer Bedeutung. Die Reaktionen der oxidierten Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre sind deshalb eng mit der herrschenden Strahlungssituation verknüpft.

Die Bildung der Salpetersäure erfolgt tagsüber und nachts auf verschiedenen Reaktionspfaden, die auch unterschiedlich schnell ablaufen. Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die troposphärischen Reaktionsmöglichkeiten der Stickoxide.

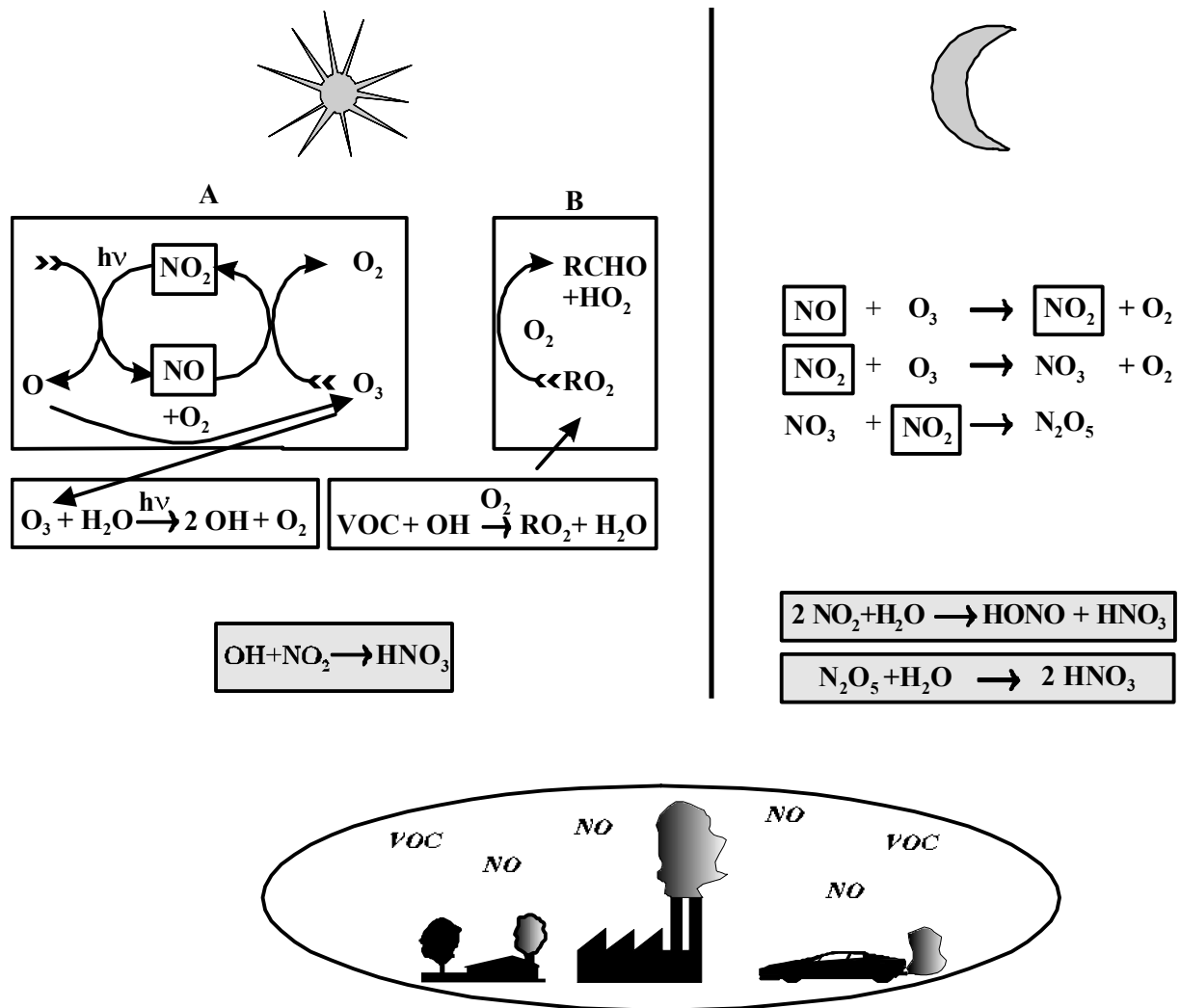


Abb. 41: Übersicht über einige wichtige atmosphärische Reaktionen der Stickoxide am Tage und in der Nacht unter Beteiligung von Ozon und VOC (Volatile Organic Compounds= flüchtige Kohlenwasserstoffe).

Den größten Anteil der Stickoxide in Abgasen nimmt das NO ein. Die Luft in unmittelbarer Nähe von Straßen weist einen Anteil von 80 % NO auf, wohingegen die „Hintergrundkonzentration“ in der Stadt ein in etwa ausgeglichenes NO/NO₂-Verhältnis aufweist (NIELSEN *et al.* 1996).

Auf die Emission des NO erfolgt rasch die Oxidation zum NO₂. Diese Oxidation tritt tagsüber in einer photochemischen Gleichgewichtsreaktion ein. In diesem Gleichgewicht oxidiert Ozon das Stickstoffmonoxid unter Bildung von NO₂ und molekularem Sauerstoff (siehe Modul A in Abbildung 41). NO₂ zerfällt unter Einwirkung von UV-Strahlung zu NO und einem Sauerstoffatom. Das Sauerstoffatom reagiert mit molekularem Sauerstoff und einem Stoßpartner zu Ozon. Aus diesem photochemischen Gleichgewicht resultiert keine Nettoproduktion von Ozon.

Eine Störung des Gleichgewichtes erfolgt allerdings bei Beteiligung der VOC (Volatile Organic Compounds). Diese Verbindungsklasse ist ebenfalls Produkt der Verbrennung

fossiler Brennstoffe und ist in der Lage, über intermediäre Radikale NO zu oxidieren (siehe Modul B in Abbildung 41). Somit entfällt der Ozon-Verbrauch bei der Oxidation von NO. Dies hat u.U. eine Anreicherung des bodennahen Ozons zur Folge. Eine hohe NO₂-Konzentration führt bei hoher Strahlungsintensität zusätzlich zu einem verstärkten photolytischen NO₂-Abbau, in dessen Verlauf Ozon gebildet wird. Eine atmosphärische Belastungssituation mit hohen Ozon-Konzentrationen wird auch als Photo- oder Sommer-Smog bezeichnet.

Das oxidative Potential der Atmosphäre geht nicht nur vom Ozon direkt aus. Auch das Hydroxyl-Radikal trägt in hohem Maße zu den Oxidationen in der Troposphäre bei. Das OH-Radikal entsteht tagsüber photochemisch aus Ozon und Wasserdampf. Die Oxidation des NO₂ durch das OH-Radikal mit der Bildung der Salpetersäure ist tagsüber einer der wichtigsten Reaktionswege zur Verringerung der atmosphärischen NO_x-Konzentrationen.

Die Oxidation des NO₂ durch das Hydroxyl-Radikal ist nachts nicht möglich, da das OH-Radikal nur am Tage durch photolytischen Zerfall von Ozon (oder HONO u.a.) entsteht. Nachts erfolgt der Abbau der Stickoxide u.a. über die Kombination von NO₂ und NO₃ unter Bildung von N₂O₅. Das oxidative Milieu in der Troposphäre bewirkt auch die Oxidation des NO₂. Bei diesem Prozess wird wiederum Ozon verbraucht. Das Produkt der NO₂-Oxidation ist das NO₃-Radikal. NO₃ besitzt tagsüber eine sehr kurze Lebensdauer und zerfällt zu NO₂ und O. Nachts treten jedoch messbare NO₃-Konzentrationen auf (ALIWELL und JONES 1998). Diese Tatsache geht nicht nur auf die fehlende UV-Strahlung zurück, sondern wird auch durch die veränderten meteorologischen Bedingungen verursacht. Nachts bildet sich über Land die NBL (Nocturnal Boundary Layer) aus. Die NBL ist durch eine Temperaturinversion charakterisiert und erstreckt sich über einige hundert Höhenmeter. Darüber befindet sich die Luftmasse, die der planetaren Grenzschicht des Vortages entspricht. Aufgrund der Temperaturinversion erfolgt in der NBL eine weitaus geringere vertikale Durchmischung als tagsüber und ein Anstieg der NO₃-Konzentration. Dieser Anstieg wird in den obersten Höhenmetern der NBL beobachtet (FISH *et al.* 1999), da der NO₃-Bildung die Oxidation des emittierten NO vorangehen muss, und diese Reaktionsschritte mit der langsamen vertikalen Durchmischung einher gehen. Das NO₃ bildet nachts mit NO₂ das Distickstoffpentoxid (N₂O₅). Die Hydrolyse von N₂O₅ liefert die Salpetersäure, wobei sowohl der in der Luft vorhandene Wasserdampf als auch die Oberfläche von Aerosolpartikeln für diese Hydrolyse in Frage kommen.

Neben der Salpetersäure ist auch die Salpetrige Säure (HONO) bei der Umsetzung der Stickoxide von Bedeutung. Tagsüber erfolgt die Bildung von HONO aus der Oxidation von

NO mit dem Hydroxyl-Radikal. Wie bereits oben erwähnt ist das Hydroxyl-Radikal nachts so gut wie nicht existent. Nachts wird HONO durch die heterogene Hydrolyse von NO_2 (Disproportionierung des Stickstoff zu HONO und HNO_3) gebildet. Aufgrund des leichten Zerfalls der Salpetrigen Säure in NO und OH unter Einwirkung von UV-Strahlung wird in den Morgenstunden häufig ein kurzfristiges steiles Ansteigen der OH-Konzentration beobachtet, da die Radikale in Form von HONO sozusagen „gespeichert“ waren.

FITZGERALD (1991) schlägt in marinen Regionen einen weiteren Mechanismus der Salpetersäure-Bildung vor: Das Lösen von NO_2 in den alkalischen Seesalztröpfchen bzw. in deliqueszenten Seesalzpartikeln und die nachfolgende Oxidation zur Salpetersäure.

Aufgrund der engen Verknüpfung der Reaktionswege der Stickoxide mit den Strahlungsbedingungen ist ein Tag-Nacht-Gang des Produktes Salpetersäure verständlich (PLATE 2000; HARRISON und ALLEN 1990a ; DANALATOS *et al.* 1995).

KITTO und HARRISON (1992) fanden eine Korrelation von Salpetriger Säure (HONO) mit den Stickoxidkonzentrationen. Sie führten eine parallele Beprobung von HONO und HNO_3 an verschiedenen Messstationen im Südosten Englands durch. Die Korrelation der Salpetersäure mit den NO_x -Konzentrationen ist demgegenüber nur noch indirekt vorhanden. KITTO und HARRISON beobachteten an Tagen, die Nächten mit hohen HONO-Konzentrationen folgten, erhöhte HNO_3 -Konzentrationen. Dies führten sie darauf zurück, dass der Zerfall der Salpetrigen Säure in den Morgenstunden einen kurzfristigen Anstieg der OH-Konzentration bewirkt. Aus diesen hohen OH-Konzentrationen folgt dann eine verstärkte photochemische Aktivität. Unter diesen Voraussetzungen kommt es vermehrt zur Bildung von Salpetersäure. Somit besteht ein zeitversetzter Zusammenhang zwischen hohen NO_x -Konzentrationen und daraus resultierenden hohen Salpetersäure-Konzentrationen.

Nähere Untersuchungen der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messwerte hinsichtlich eines derartigen signifikanten Tag-Nacht-Ganges der Salpetersäure-Konzentrationen werden später in diesem Kapitel vorgestellt.

Die Veränderung in der Zusammensetzung der oxidierten Stickstoffverbindungen hat, wie schon bei den reduzierten Stickstoffverbindungen aufgeführt, Auswirkungen auf deren Depositionsverhalten. Tabelle 20 gibt eine Übersicht über die Depositionsgeschwindigkeiten.

Tab.20: Depositionsgeschwindigkeiten einiger oxidierter N-Verbindungen über Land und über See. „g“ = gasförmig und „p“ = partikulär.

Depositionsgeschwindigkeit [cm/s]		
	Seewasser	Land
NO (g)	$3.5 \cdot 10^{-5}$ (ASMAN und BERKOWICZ 1994)	0,15 (HERTEL <i>et al.</i> 1994)
NO ₂ (g)	$2.2 \cdot 10^{-4}$ (ASMAN und BERKOWICZ 1994)	0.6 (Tag) (ASMAN und BERKOWICZ 1994)
HNO ₃ (g)	0.64 (ASMAN und BERKOWICZ 1994)	1,3 (HERTEL <i>et al.</i> 1994)
NO ₃ (p)	0.02 (ASMAN und BERKOWICZ 1994)	0,1 (HERTEL <i>et al.</i> 1994)

Die Tabelle zeigt die im Allgemeinen sehr viel geringere Trockendepositionsgeschwindigkeiten auf See. Diese entstehen durch die geringere Rauigkeit der Meeresoberfläche, verglichen mit der Oberflächenstruktur an Land.

Die niedrigen Depositionsgeschwindigkeiten von NO_x würden bei fehlenden alternativen Abbauwegen zu einer starken Anreicherung in der Atmosphäre führen, da NO_x speziell in Ballungsräumen in hohem Ausmaß emittiert wird. Auch ist die geringere Depositionsgeschwindigkeit von Nitrat gegenüber der Salpetersäure von Bedeutung, da die Konversion von HNO₃ zu NO₃⁻ bei Anwesenheit von Seesalz zu einer Umschichtung der Senken für HNO₃ führt, und somit die Möglichkeit eines längeren Transportes dieser Komponente besteht.

5.4.2. Ergebnisse der Messung atmosphärischer Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen auf der Nordsee

In Analogie zur Vorstellung der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen in Kapitel 5.2. wird im Folgenden die zeitliche und räumliche Variabilität der Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen charakterisiert. Zusätzliches Augenmerk soll in diesem Kapitel auf die vergleichende Betrachtung der reduzierten und oxidierten N-Spezies gelegt werden.

Die bereits im Abschnitt 5.4.1 ausgeführten möglichen Bildungsmechanismen der Salpetersäure führen dazu, dass – u.a. in Abhängigkeit von der Strahlungssituation – systematische zeitliche Konzentrationsänderungen postuliert werden. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob signifikante zeitliche Konzentrationsänderungen der Salpetersäure am Tage und in der Nacht während der Probenahme auf der Fähre identifiziert werden können.

Eine Reaktion, die im Bereich der partikulären Phase anthropogen belasteter mariner Luftmassen von eminenter Bedeutung ist, stellt die Bildung des groben Natriumnitrates aus der Reaktion des Seesalzes mit Salpetersäure dar. Diese sogenannte Seesalzreaktion wird im Kapitel 5.4.2.4 näher erläutert. Es wird versucht, die Änderung der Depositionsgeschwin-

digkeit oxidierter Stickstoffverbindungen aufgrund der Seesalzreaktion auf das auf der Nordsee-Fähre gewonnene Probenmaterial zu beziehen.

Im partikulären Bereich ist die Flüchtigkeit des Ammoniumnitrates von Interesse. Die Möglichkeit des erneuten Verdampfens dieses Salzes führt dazu, dass zwischen den gasförmigen Vorläuferverbindungen Ammoniak und Salpetersäure und dem Salz selbst ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand angestrebt wird. Daher soll das Datenmaterial hinsichtlich der Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen in der marinen Atmosphäre untersucht werden.

5.4.2.1. Zeitliche Variabilität der Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen

Das Emissionsmuster für Salpetersäure und Nitrat im Einflussbereich der Nordsee-Anrainerstaaten ergibt sich zum einen aus der Verteilung der NO_x -Quellen und ist zum anderen auch von den meteorologischen Situationen abhängig, da diese das Ausmaß der Oxidation von NO_x mitbestimmen. Aufgrund dieser Tatsachen ist für die Salpetersäure der Zusammenhang zwischen Immissionsmessung und wirkender NO_x -Quellstärke sehr viel komplexer als zum Beispiel der Zusammenhang der Quellverteilung und -stärken mit Konzentrationsmessungen des Ammoniaks.

Bei der Interpretation von Salpetersäure-Konzentrationen in anthropogen weniger belasteten Regionen, wie dem Bereich der offenen Nordsee, sollte man von der Vorstellung eines „ NO_y -Pools“ ausgehen ($\text{NO}_y = \Sigma \text{NO}_x$, HNO_3 , HONO , Peroxyacetylnitrat (PAN), $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Dieser NO_y -Pool speist sich aus den Quellen, da die Depositionsgeschwindigkeiten von NO und NO_2 sehr niedrig sind und NO_x somit auch weit transportiert werden kann. Während der horizontalen Verdriftung von Luftmassen wird mit zunehmender Entfernung von den Quellen deren NO_x -Konzentration sicherlich auch durch Verdünnung (horizontal und vertikal) verringert. Das Ausmaß der Umwandlung von NO zu NO_2 (und auch weiter zu Folgeprodukten, die schneller deponieren) unterliegt dem oxidativen Milieu der Luftmasse und der Einwirkung der UV-Strahlung. Der „Nachschub“ in den NO_x -Pool quellferner Regionen unterliegt einem Tagesgang und, speziell in den gemäßigten Zonen mit Jahreszeiten-Klima, auch einem Jahreszeitengang.

Die folgende Abbildung zeigt die Zeitreihen der Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen, die den Messungen auf der Nordseefähre entstammen.

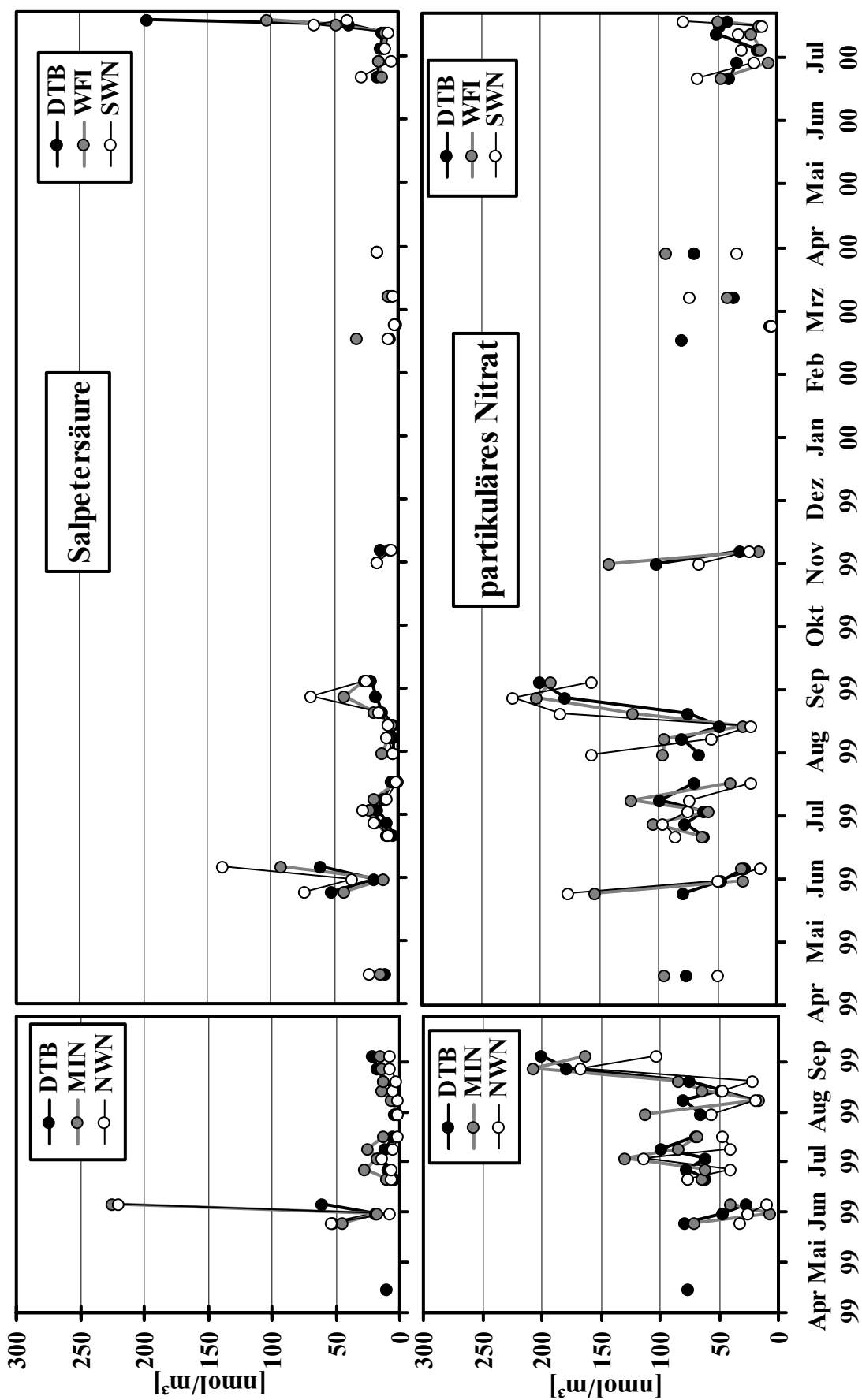


Abb. 42: Zeitreihe der Konzentrationen oxidierten Stickstoffverbindungen der Proben; auf der Nordsee-Fähre.

Die Zeitreihen der Salpetersäure-Konzentrationen zeigen für die fünf Regionen einen ähnlichen Konzentrationsverlauf. Episodenhaft treten Situationen mit höheren Konzentrationen auf. Die Episoden mit höheren Salpetersäure-Konzentrationen führen nicht gleichzeitig auch zu höheren Nitrat-Konzentrationen. Der Mittelwert aller Salpetersäure-Konzentrationen beträgt $24 \pm 39 \text{ nmol/m}^3$ und $73 \pm 56 \text{ nmol/m}^3$ für die Nitrat-Konzentrationen.

Die Salpetersäure sollte aufgrund ihrer Depositionsgeschwindigkeit nicht sehr weit transportiert werden. Bemerkenswert ist jedoch, dass die beiden höchsten Salpetersäure-Konzentrationswerte in den Regionen MIN und NWN (Probenahme-Beginn 6.7.1999, $\text{HNO}_3(\text{MIN}) = 225 \text{ nmol/m}^3$ und $\text{HNO}_3(\text{NWN}) = 220 \text{ nmol/m}^3$) gemessen wurden. Diese Regionen befinden sich weiter entfernt von den Quellen der NO_x -Emissionen. Es handelt sich um die gleiche Probenahme und die gleichen Regionen, die bereits im Kapitel 5.3 (*Ammoniak und Ammonium*) zu den höchsten Ammoniak-Konzentrationen führten. Während der Probenahme scheint es somit in den beiden nördlichen Regionen MIN und NWN zur Beprobung einer stark belasteten Luftmasse gekommen zu sein. Bis auf die Konzentrationsspitzen im Juni 1999 und Juli 2000 (hier in den Regionen DTB und WFI) zeigt sich für die Salpetersäure ein recht ausgeglichenes Bild mit Konzentrationen, die ansonsten unter 50 nmol/m^3 lagen. Auffällig ist auch, dass im Sommer 1999 für Salpetersäure in allen fünf Regionen ein ähnlicher Konzentrationsverlauf beobachtet wird, obwohl der zeitliche Versatz bei der Beprobung der einzelnen Regionen dazu führen könnte, dass aufgrund veränderter meteorologischer Bedingungen und der daraus resultierenden Beprobung unterschiedlicher Luftmassen kein derart einheitliches Bild des Konzentrationsverlaufes in allen fünf Regionen gefunden wird.

Das Nitrat zeigt insgesamt höhere Konzentrationen als die Salpetersäure. Die Konzentrations-Spitze des Nitrats ist größer als die der Salpetersäure. Erstere wird im Februar 2000 von der Region SWN (242 nmol/m^3) markiert. Der Quotient aus NO_3^- über die Summe der oxidierten Stickstoffverbindungen ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) erreicht einen Mittelwert aus allen Probenahmen und in allen Regionen von 76 %, d.h. es lagen im Mittel 76 % der oxidierten Stickstoffverbindungen in der partikulären Form vor. Dieses quantifiziert den visuellen Eindruck der höheren Nitrat-Konzentrationen gegenüber den Salpetersäure-Konzentrationen.

Auch beim Nitrat ist der ähnliche Verlauf der Kurven der Konzentrationen insgesamt für alle Regionen festzustellen. SCHAAP *et al.* (2002) kommen ebenfalls zu einem Konzentrationsverlauf des Nitrats nach der Auswertung von Messergebnissen an sechs Monitoring-Stationen in den Niederlanden, der für alle sechs Stationen zeitlich ähnliche Schwankungen aufwies. D.h. auch hier waren die Nitrat-Konzentrationen stärker von den herrschenden

überregionalen Luftströmungen bestimmt als von lokal-wirkenden Unterschieden der nahen Emissionsquellen.

TOERSETH *et al.* (2000) bestimmten bei Aerosol-Messungen an der südnorwegischen Küste ebenfalls den partikelförmigen Anteil an der Summe von Nitrat plus Salpetersäure zu 75 - 90 %. SONG und CARMICHAEL (2001) fassten die Ergebnisse von Messungen der partikulären und gasförmigen Anteile am Gesamtnitrat (KANEYASU *et al.* 1995, HARRISON und KITO 1990c) in belasteten Regionen zusammen und kamen auf einen Anteil von 81 % für das partikuläre Nitrat.

Der ähnliche Konzentrationsverlauf in allen fünf (bzw. drei) Sammel-Regionen lässt sich anhand der Standardabweichungen quantifizieren. In Tabelle 21 werden die mittleren relativen Standardabweichungen über die Regionen einer Probenahmen mit den relativen Standardabweichungen jeder einzelnen Region verglichen.

Tab. 21: Variabilität der Messwerte für verschiedene Proben-Ensembles, dargestellt als relative Standardabweichung [%].

	HNO ₃	NO ₃ ⁻
Mittlere Variabilität der Konz. über die Regionen einer Probenahmen:		
Sommer 1999 (in 5 Regionen)	61	42
restliche Zeit (in 3 Regionen)	38	44
Variabilität in einer Region über alle Probenahmen:		
DTB	170	65
WFI	108	79
SWN	123	76
MIN	180	75
NWN	242	76

Die relativen Standardabweichungen zeigen für die Salpetersäure höhere Werte als für das Nitrat. Dies liegt sicherlich darin begründet, dass für die Salpetersäure im Allgemeinen niedrige Konzentrationswerte gefunden wurden, die kurzzeitig durch belastete Episoden mit sehr hohen Konzentrationen unterbrochen wurden. Ein derartiger Konzentrationsverlauf weist auf die kurze atmosphärische Lebensdauer der Salpetersäure hin.

Der ähnliche Konzentrationsverlauf in allen Regionen wird durch die sehr viel niedrigere Standardabweichung innerhalb einer Probenahme gegenüber der Standardabweichung zwischen den Probenahmen in einer Region deutlich.

Um die Variabilität der Konzentrationen besser zu überblicken, soll nun auch für die oxidierten Stickstoffverbindungen, wie im Kapitel 5.3.2.1 (*Zeitliche Variabilität der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen*) bereits für die reduzierten N-Verbindungen geschehen, der Vergleich der Konzentrations-Mediane der einzelnen Jahreszeiten erfolgen. Diese Betrachtungsweise ermöglicht es, Trends zu identifizieren, die in der Darstellung der Zeitreihen nicht so offensichtlich sind. Die Abbildung 43 stellt die Verteilung der Konzentrationen von Salpetersäure und Nitrat in Form der Boxplots dar (Erläuterung siehe Kapitel 5.3.2.1)

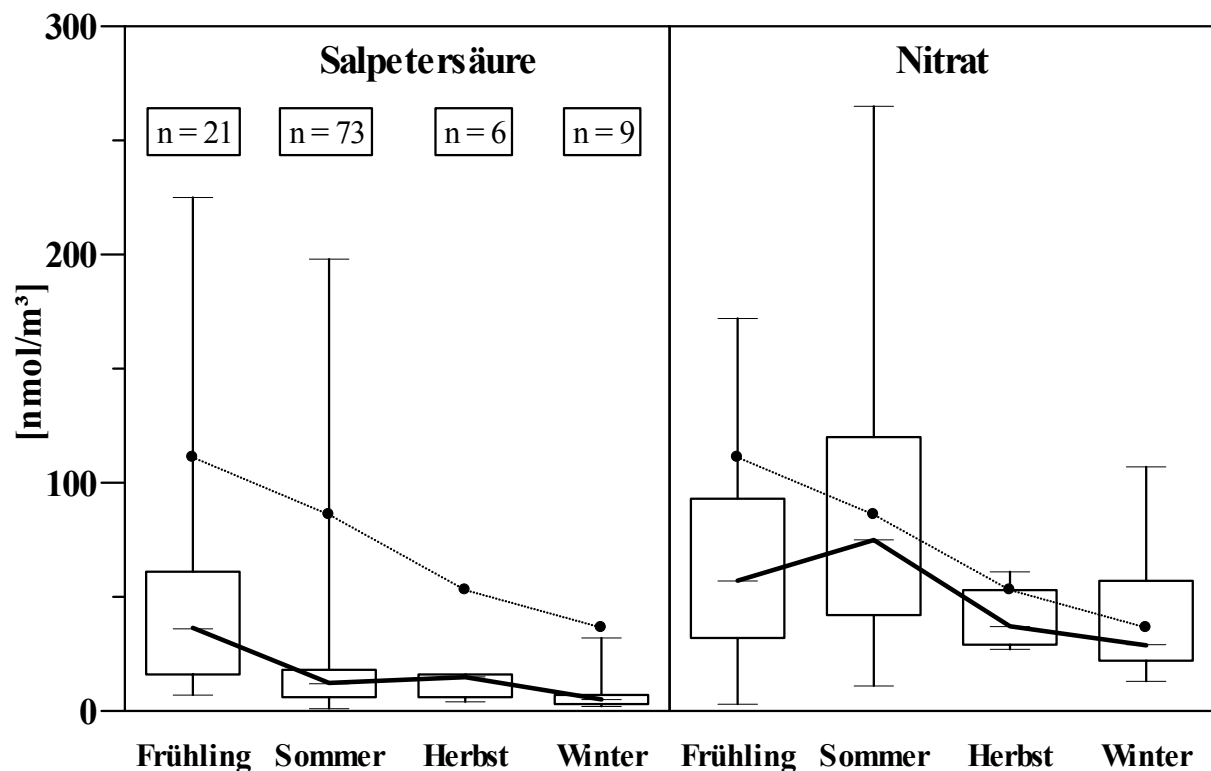


Abb. 43: Variabilität der Salpetersäure- und Nitrat-Konzentration aller Proben, geordnet nach Jahreszeiten. Angegeben sind sowohl die Anzahl n der in die Verteilung eingegangenen Proben als auch der Kurvenverlauf $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$ (dünne Linie).

Die Variabilität der Salpetersäure-Konzentrationen ist sehr viel schwächer ausgeprägt als die der Nitrat-Konzentrationen, was an den meist flacheren Boxen für die 25 %- und 75 %-Perzentile zu erkennen ist. Dies widerspricht allerdings den Ergebnissen aus Tabelle 21, da dort die höheren Standardabweichungen für die Salpetersäure gefunden wurden. In Tabelle 21 wurden die relativen Standardabweichungen betrachtet, während in Abbildung 43 die absoluten Standardabweichungen dargestellt sind. Zusätzlich vermischen sich in Tabelle 21 saisonale Unterschiede der Salpetersäure-Konzentrationen.

Im Frühjahr zeigt HNO_3 den größten Konzentrationsmedian und auch die größte Variabilität der Messwerte. Um herauszufinden, ob der hohe Konzentrationsmedian der Salpetersäure im

Frühjahr in allen Regionen gefunden wird, oder ob sich bestimmte Regionen identifizieren lassen, die für diesen Median verantwortlich sind, wurde in der Abbildung 44 die Variabilität der Konzentrationen in den Jahreszeiten nach Regionen unterschieden.

Das Nitrat zeigt über das gesamte Jahr ein gleichförmigeres Bild der Konzentrationsmediane und der Variabilität. Im Sommer und im Winter werden höhere Extremwerte beobachtet und die Variabilität der Werte ist im Winter am größten. Es scheint, dass das Nitrat als sekundäres Aerosol von jahreszeitlichen Konzentrationsschwankungen der Vorläuferverbindungen kaum beeinflusst wird.

Die Summe der oxidierten N-Verbindungen ist in Abbildung 43 als dünne Linie dargestellt. Der Verlauf der Mediane $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ zeigt vom Frühjahr zum Winter eine fallende Tendenz, wobei der gasförmige Anteil im Sommer, Herbst und Winter den geringeren Anteil der Konzentrationen der oxidierten N-Verbindungen ausmacht. Für das Frühjahr zeigt sich ein Verhältnis von ungefähr 1:1 für die beiden Konzentrations-Mediane Salpetersäure zu Nitrat. Diese fallende Tendenz vom Frühling über den Sommer zum Winter wurde ebenfalls für den Median-Verlauf der Summen von Ammoniak und Ammonium gefunden.

HARRISON *et al.* (2000) führten an der Englischen Nordseeküste Messkampagnen unter Berücksichtigung der Herkunft der Luftmassen durch. Neben der Salpetersäure und dem Nitrat wurden NO , NO_2 , PAN und HONO bestimmt. Die Summe all dieser Verbindungen wird auch mit NO_y bezeichnet. Es ergaben sich im Winter höhere NO_y -Konzentrationen als im Sommer, und für die Sommer-Kampagne wurde eine Abhängigkeit der NO_y -Konzentration von der Herkunft der Luftmasse gefunden, d.h. die Passage von Luftmassen über dicht besiedelte Gebiete führt zu einem Anstieg der NO_y -Konzentration. Der Anteil der am höchsten oxidierten Verbindungen des NO_y , Salpetersäure und Nitrat, ist im Winter niedriger (ca. 8 %) als im Sommer (20-25 %). Für die Probenahme auf der Nordsee-Fähre finden sich die höheren Werte der Summe der Konzentrationen $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ im Sommer. Der Unterschied zu den Konzentrationen im Winter beträgt 8 %.

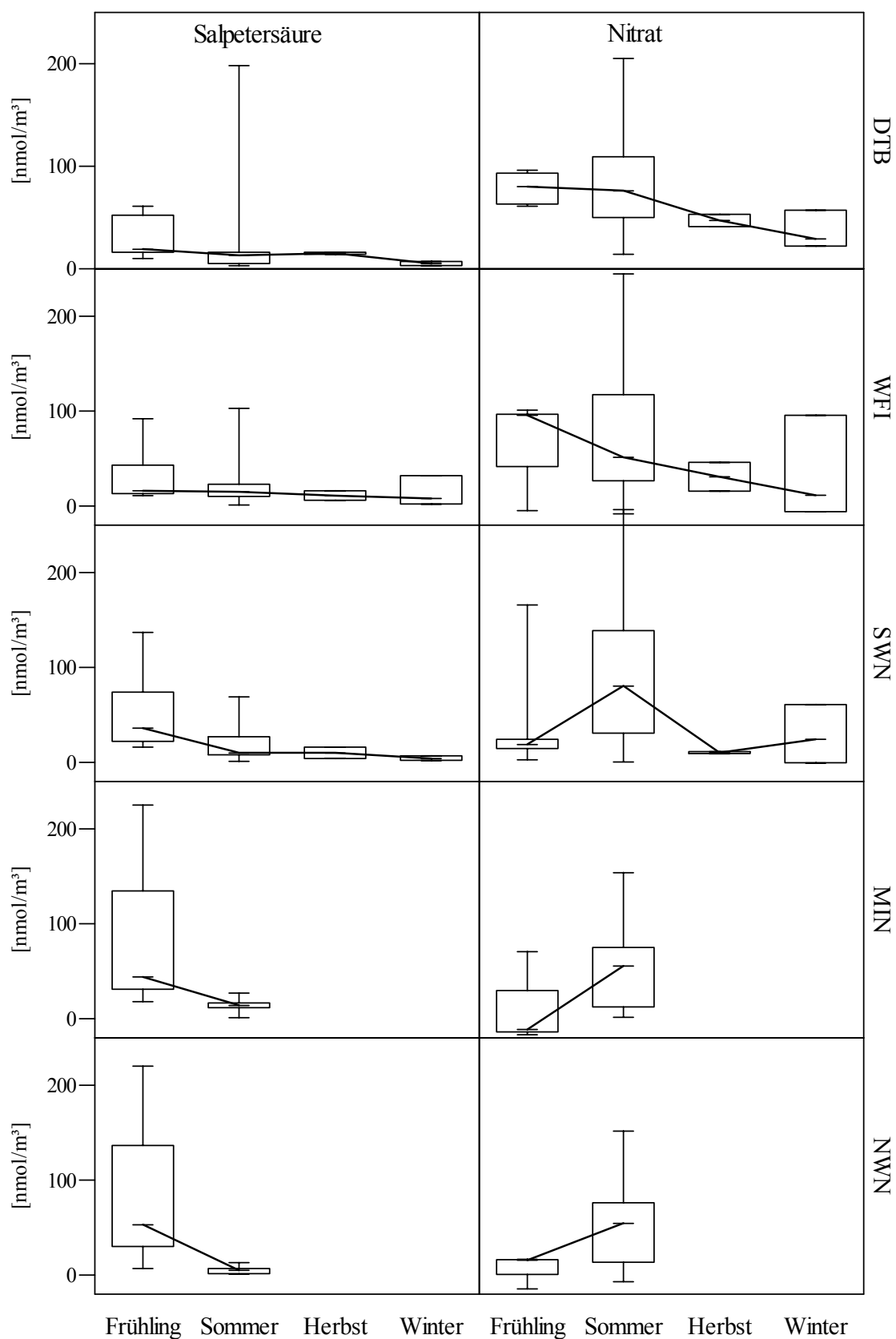


Abb. 44: Variabilität der HNO_3 - und NO_3^- -Konzentrationen in den vier Jahreszeiten unter Berücksichtigung der Sammel-Regionen.

Salpetersäure

Die Konzentrationsmediane weisen in allen Sammel-Regionen das Maximum der Salpetersäurekonzentration im Frühling auf. Auch ist die höchste Variabilität der Gaskonzentrationen (die an der Höhe der Boxen zu erkennen ist) in allen Regionen in dieser Jahreszeit zu beobachten. Die Regionen DTB, WFI und SWN, in denen die Beprobung auch im Herbst und Winter stattfand, zeigen zudem eine Verringerung der Salpetersäure-Konzentrationen vom Frühling über den Sommer zum Winter (siehe auch Abbildung 45). Allerdings gehen die Verteilungen für den Herbst und Winter auf wenige Probenahmen zurück und sind deshalb statistisch weniger gut abgesichert.

Der größte Unterschied der Konzentrationsmediane zwischen zwei aufeinander folgenden Jahreszeiten findet sich in Analogie zum Verlauf der Ammoniak-Konzentrationen auch beim Übergang vom Frühling zum Sommer in den beiden nördlichen Regionen (und SWN). Diese Konzentrationsänderungen gehen sowohl bei der Salpetersäure als auch beim Ammoniak mit einer geringeren Variabilität im Sommer einher. Einen besseren Vergleich und Möglichkeiten der Erklärung der gefundenen Median-Verläufe bietet Abbildung 45 und der Abschnitt *Vergleichende Betrachtung der Konzentrationsmediane reduzierter und oxidierter N-Verbindungen*.

Nitrat

Für die partikuläre Phase ergibt sich ein interessanter Verlauf der Nitrat-Mediane. Ein möglicher saisonaler Trend vom Frühling über den Sommer zum Winter mit eher abfallenden Medianen wie bei der Salpetersäure zeigt sich bei den Nitratkonzentrationen nur in den Regionen DTB und WFI. In den übrigen Regionen erfolgt vom Frühling zum Sommer ein Anstieg der Nitratkonzentrationen. Genau das gleiche Bild fand sich bei der Betrachtung der Ammoniummediane. Die Regionen SWN, MIN und NWN zeigen vom Frühling zum Sommer sinkende Gas- und steigende Partikelkonzentrationen. Da allerdings sowohl für das Ammoniak als auch für die Salpetersäure von einer Erhöhung der atmosphärischen Konzentrationen vom Frühling zum Sommer ausgegangen werden kann (Ammoniak aufgrund höherer Bodentemperaturen sowie der Gülleausbringung und Salpetersäure aufgrund verstärkter photochemischer Aktivität), steht das Absinken der Gaskonzentrationen u.U. mit der Bildung von partikulären Verbindungen (Ammoniumnitrat) in Zusammenhang. Diese Annahmen kann allerdings durch das an dieser Stelle vorweggenommene Ergebnis des Kapitels 5.4.2.5 (*Das System NH_3 – NH_4NO_3 – HNO_3 und sein thermodynamisches Gleichgewicht*) widerlegt werden. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die Produkte der

Konzentrationen der Gase (Ammoniak und Salpetersäure) sämtlicher Probenahmen auf der Nordsee-Fähre zu niedrig waren, um die thermodynamischen Voraussetzungen für die Bildung von Ammoniumnitrat zu erfüllen.

Eine weitere mögliche Erklärung für die gefundenen Verläufe der Konzentrationsmediane liefern PIO *et al.* (1996). Sie führten vier Messkampagnen in den vier Jahreszeiten an der Portugiesischen Küste (November 1993 - August 1994) durch und konnten für die stickstoffhaltigen Verbindungen keine saisonalen Muster feststellen. Sie deuteten dieses Ergebnis dahingehend, dass die atmosphärischen Konzentrationen an einer abgelegenen Küstenstation eine überaus große Abhängigkeit von der Herkunft der Luftmassen aufweisen. Mögliche saisonale Trends werden somit nach PIO *et al.* von den viel bedeutenderen vorherrschenden Windbedingungen überschattet. Der ähnliche saisonale Verlauf der Konzentrationsmediane der oxidierten und der reduzierten Stickstoffverbindungen während der Probenahme auf der Fähre könnte durch die These von PIO *et al.* erklärt werden. Für die Immissionen auf der offenen Nordsee wäre damit die Herkunft einer Luftmasse von größerer Bedeutung als die jahreszeitlichen Änderungen der Emissionen an Land und die gefundenen saisonalen Unterschiede der Konzentrationen wären auf unterschiedliche Wind- und damit auch Transportverhältnisse zurückzuführen.

Vergleichende Betrachtung der Konzentrationsmediane reduzierter und oxidierter Stickstoff-Verbindungen

Für die folgenden vergleichenden Betrachtungen wurden die Konzentrationsmediane der partikulären und gasförmigen N-Verbindungen nach Regionen und Jahreszeiten aufgetragen (siehe Abbildung 45). In den Regionen SWN, MIN und NWN werden vom Frühling zum Sommer kleinere Werte der Mediane der Salpetersäure- und Ammoniak-Konzentrationen beobachtet, wobei die Abnahme der beiden Konzentrationen je Region in SWN und NWN relativ parallel erfolgt. In MIN sinkt die Ammoniak-Konzentration stärker ab als die Salpetersäure-Konzentration. Dieser Verlauf der gasförmigen Konzentrationsmediane in den Regionen SWN, MIN und NWN wird von steigenden Konzentrationsmediane der partikulären Phase (Nitrat und Ammonium) begleitet, wobei in allen drei Regionen ein steilerer Anstieg der Konzentrationsmediane des Ammoniums vom Frühling zum Sommer beobachtet wird. Die Konzentrationsmediane des Nitrates erhöhen sich weniger stark. Dieses Ergebnis könnte durch eine Veränderung der Salzzusammensetzung zustande gekommen sein. Weicht das Verhältnis der Konzentrationsmediane von Ammonium und Nitrat nun deutlich zugunsten eines Ammonium-Überschusses ab, so ist von noch anderen

Ammoniumsalzen auszugehen. Neben dem Ammoniumnitrat ist das Ammoniumsulfat eine Hauptkomponente der partikulären Phase. Der Verlauf der Konzentrationsmediane des nss- (nicht-Seesalz-) Sulfates ist in Abbildung 46 wiedergegeben.

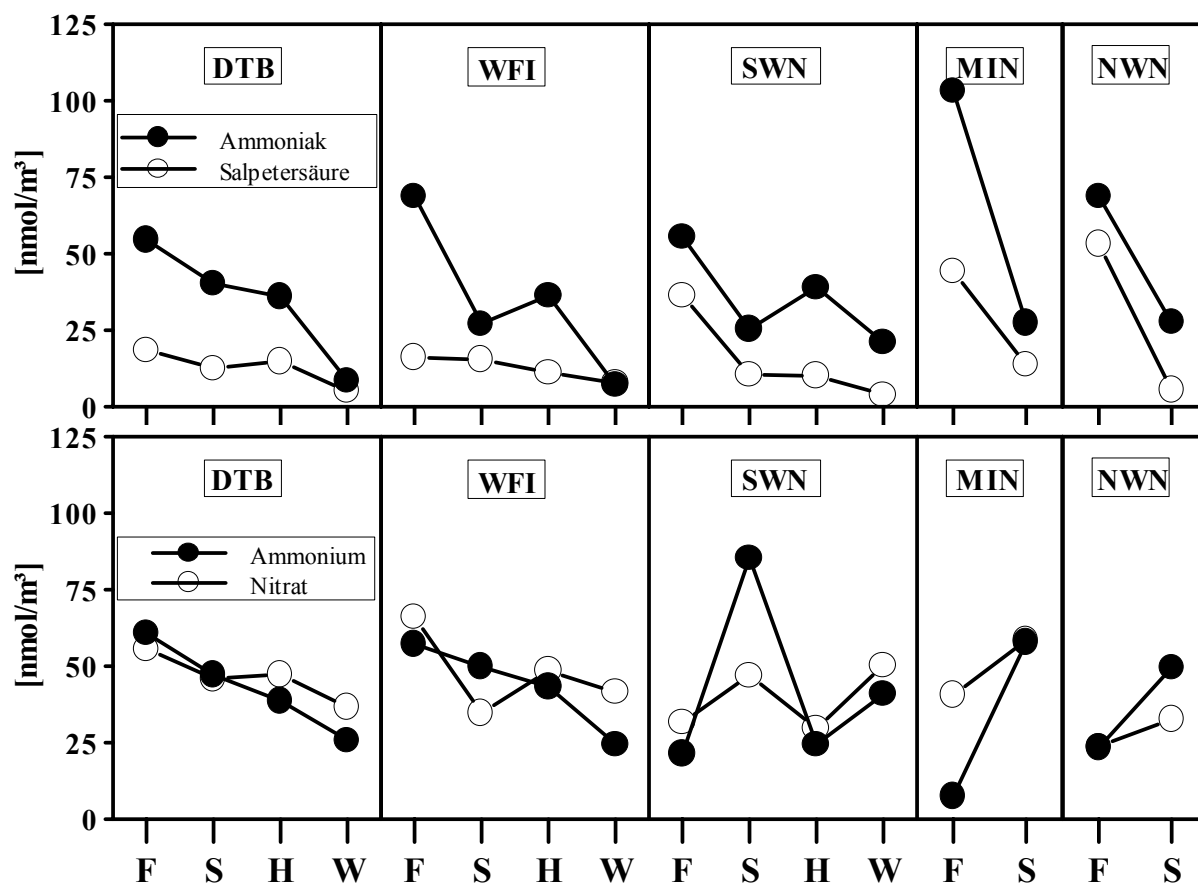


Abb. 45: Saisonale Variabilität der Ammoniak- und Ammoniumkonzentrationsmediane sowie der Salpetersäure- und Nitratkonzentrationsmediane (F = Frühling, S = Sommer, H = Herbst, W = Winter).

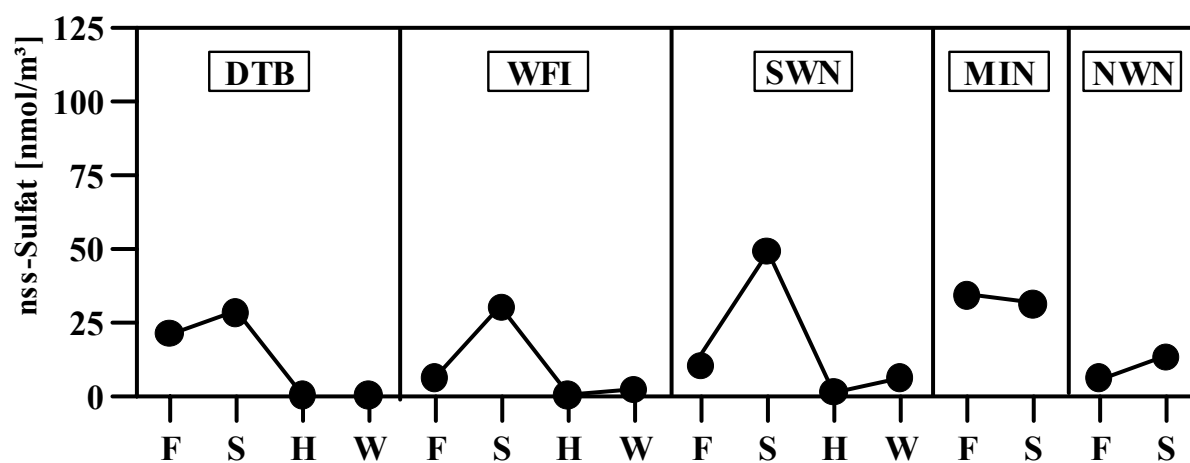


Abb. 46: Saisonale Variabilität der nss-Sulfat-Konzentrationsmediane (F = Frühling, S = Sommer, H = Herbst, W = Winter).

Die Konzentrationsmediane des nss-Sulfates zeigen vom Frühling zum Sommer in der Region SWN eine Erhöhung, welche die These unterstützt, dass der Ammonium-Überschuss relativ zum Nitrat auf das Vorhandensein von Ammoniumsulfat zurückgeht. Der höhere Konzentrationsmedian des Ammoniums vom Frühling zum Sommer in der Region MIN wird nicht von einer Erhöhung des nss-Sulfatmedians begleitet. In MIN übersteigen die Ammonium-Konzentrationen allerdings auch nicht die Nitrat-Konzentrationen, so dass die gleichbleibenden nss-Sulfat-Konzentrationen dem Verlauf der Ammonium- und Nitratmediane nicht widersprechen und es möglicherweise zur vermehrten Bildung von Ammoniumnitrat gekommen ist. In NWN finden sich im Frühling gleich große Konzentrationsmediane von Ammonium und Nitrat. Zum Sommer zeigt Ammonium höhere Werte als Nitrat. Gleichzeitig erfolgt aber auch wieder der Anstieg des nss-Sulfatmedians, so dass wiederum von höheren Ammoniumsulfat-Anteilen im Sommer ausgegangen werden kann.

In der Region WFI findet sich ebenfalls im Sommer eine Ammoniummedian, der größer ist als der Nitratmedian. Und auch hier lässt sich die Erhöhung der nss-Sulfat-Konzentration vom Frühling zum Sommer beobachten.

Eine weitere interessante Schlussfolgerung lässt sich über den Verlauf der Ammonium- und Nitrat-Mediane im Herbst und Winter in der Region DTB ziehen. Gegenüber dem Frühling und dem Sommer mit etwa gleich großen Ammonium- und Nitrat-Medianen sind im Herbst und Winter größere Nitrat-Konzentrationen zu beobachten. Diese Nitrat-Konzentrationen zeichnen den Verlauf der Salpetersäure-Konzentrationen nach und sind somit wahrscheinlich nicht auf Nitrat-Verbindungen zurückzuführen, die über weite Entfernungen heran transportiert wurden. Möglicherweise ist das – im Vergleich zum Ammonium – „überschüssige“ Nitrat durch die Seesalzreaktion von Salpetersäure mit Natriumchlorid entstanden. In der Region DTB wird für den Herbst und Winter kein nss-Sulfat gefunden, d.h. das Ammonium liegt zum größten Teil als Ammoniumnitrat vor. Somit muss für das „überschüssige“ Nitrat die Seesalzreaktion verantwortlich sein.

Literaturvergleich für die saisonalen Konzentrationsunterschiede

Die Ergebnisse folgender Messkampagnen sollen mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen verglichen werden: NADSTAZIK *et al.* (2000) führten von Februar 1997 bis März 1998 Probenahmen an einer Küstenstation (Ostsee) durch, wobei das gleiche Equipment wie bei den Probenahmen auf der Nordsee-Fähre verwendet wurde. Die Probenahmen von PLATE (2000) wurde bereits bei der vergleichenden Betrachtung der Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen beschrieben. Zu der folgenden Tabelle ist zu bemerken, dass im

Gegensatz zu Abbildung 43 aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Literaturdaten nicht mehr die Mediane, sondern wie in den Literaturquellen, die Mittelwerte angegeben sind.

Tab. 22: Mittelwerte der atmosphärischen Salpetersäure- und Nitratkonzentrationen in [nmol/m³] aus Messkampagnen an Küstenstationen (Ostsee, Nordsee und Atlantischer Ozean) und auf der Nordsee.

	Frühling	Sommer	Herbst	Winter	
Salpeter- säure	10	22	12	11	NADSTAZIK <i>et al.</i> (2000)
	10	24			PLATE (2000) Ostsee
	43	33		9	PLATE (2000) Deutsche Bucht
	33	36		15	PLATE (2000) Küste
	56	18	12	8	Diese Arbeit
Nitrat	13	41	39	98	NADSTAZIK <i>et al.</i> (2000)
	18	8			PLATE (2000) Ostsee
	170	101		106	PLATE (2000) Deutsche Bucht
	159	67		99	PLATE (2000) Küste
	57	63	78	65	Diese Arbeit

Allgemein sind im Winterhalbjahr höhere HNO₃- und NO₃-Emissionen als im Sommerhalbjahr zu erwarten, da es in den gemäßigten Breiten zu einem verstärkten Hausbrand und auch einer höheren Kraftwerksleistung kommt. Demgegenüber steht allerdings die verminderte photochemische Aktivität aufgrund eines flacheren Einstrahlungswinkels der Sonne.

Das Winterhalbjahr bewirkt auch eine Veränderung der Schichtung der troposphärischen Luftmassen. Über Land kommt es nachts häufig zur Ausbildung der NBL (Nocturnal Boundary Layer) mit einer bodennahen Temperaturinversion und dadurch verminderter vertikaler Durchmischung. Über See bewirkt die hohe Wärmekapazität des Wassers im Winter ein sehr viel langsames Abkühlen gegenüber den darüber befindlichen Luftmassen. Durch diese Temperaturdifferenzen kann es zu einer instabilen Schichtung der Luftmassen mit einer verstärkten vertikalen Durchmischung aufgrund turbulenter vertikaler Luftströmungen kommen.

Der Vergleich der Messungen auf der Nordsee-Fähre mit den drei Nordsee-Messkampagnen von PLATE zeigt, dass die höchsten Salpetersäurekonzentrationen ebenfalls im Frühjahr bestimmt worden sind. Da die Mittelwerte bei PLATE in drei verschiedenen Jahren bestimmt wurden, ist der Trend ebenfalls gut bestätigt.

Eine gute Übereinstimmung wird für sämtliche Mittelwerte der Salpetersäure im Winter sowohl auf offener See als auch mit den Küstenstationen von Nord- und Ostsee erreicht.

Die Messungen auf der Ostsee sowie an der Küstenstationen der Ostsee (NADSTAZIK *et al.* 2000) zeigen im Gegensatz zu den Messungen auf der Fähreroute allerdings für den Frühling ähnlich niedrige HNO_3 -Konzentrationen wie für den Winter.

5.4.2.2. Räumliche Variabilität der Salpetersäure- und Nitratkonzentrationen

Die Darstellung der räumlichen Verteilung der Konzentrationen oxidierteter N-Verbindungen erfolgt, wie schon im Kapitel Ammoniak und Ammonium erläutert, in Form von Blasen, deren Fläche zu den ermittelten Konzentrationsmedianen proportional ist.

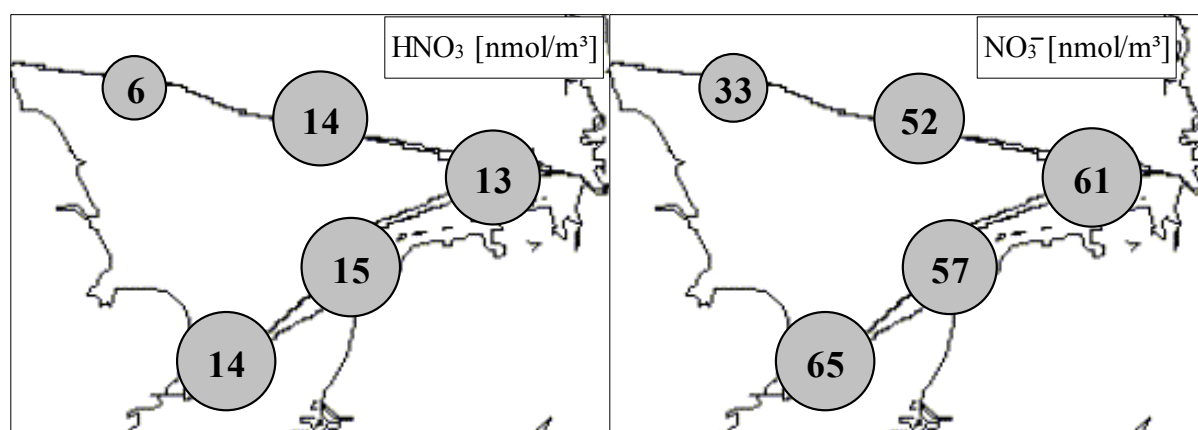


Abb. 47: Räumliche Verteilung der Mediane der Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen während der Probenahme auf der Nordsee-Fähreroute. Die Werte der Regionen MIN und NWN sind auf den Gesamtzeitraum der Probenahme skaliert.

In Übereinstimmung mit der Verteilung der Konzentrationsmediane des Ammoniaks findet sich auch für die Salpetersäure der niedrigste Median in der Region NWN. Ansonsten zeigt sich in Abbildung 47 für die Salpetersäure ein anderes Bild der räumlichen Konzentrationsverteilung als für das Ammoniak. Bis auf die Region NWN sind die Salpetersäure-Konzentrationen in den restlichen Regionen nicht zu unterscheiden. NWN scheint über die gesamte Dauer der Probenahmen in sehr viel geringerem Maße den verschmutzten Luftmassen kontinental-europäischen Ursprungs ausgesetzt gewesen zu sein. Bemerkenswert sind die Konzentrationen in der Region MIN. Diese Region zeigt die größten Entfernungen zu den europäischen NO_x -Quellen und weist einen Konzentrationsmedian auf, der nicht von denen der drei südlichen Regionen unterschieden werden kann. Diese Tatsache untermauert erneut die These, dass auf der offenen Nordsee die Möglichkeit einer stetigen Neubildung von Salpetersäure aus einem NO_y -Pool vorhanden ist. Auch die Betrachtung der Variabilität der Konzentrationsmediane der Salpetersäure unterstützt die These der Neubildung der Säure aus dem NO_y -Pool: Alle vier Regionen (NWN ausgenommen) weisen eine relative Standardabweichung der Konzentrationsmediane von 9 % untereinander auf. Die Ammoniak-Mediane

variierten im Vergleich hierzu um 26 %. Die niedrigere Standardabweichung der Konzentrationsmediane der Salpetersäure ist auf die gleichmäßige Nachbildung in allen Regionen zurückzuführen.

Mit Ausnahme der Region NWN ist für die Salpetersäure kein ausgeprägter Süd-Nord-Gradient zu identifizieren. Bereits bei der Charakterisierung der räumlichen Ammoniak-Verteilung wurde festgestellt, dass die ermittelten Konzentrationen für die offene See repräsentativ sind, d.h. dass die südlichen Regionen nicht signifikant höhere Immissionen aufweisen als die nordöstlichen. Gleiches gilt auch für die Salpetersäure.

Die Nitrat-Konzentrationen ähneln in ihrer Verteilung den Salpetersäure-Konzentrationen. SCHAAP *et al.* (2002) entwickelten unter Verwendung langjähriger Datensätze (EMEP) eine „Konzentrationskarte“ der Nitrat-Konzentrationen in Europa. Durch Interpolation erhielten sie auch Konzentrations-Werte für den Bereich der Nordsee:

NWN:	entspricht bei SCHAAP	32 – 48 nmol/m ³
MIN:	entspricht bei SCHAAP	48 – 65 nmol/m ³
DTB, WFI, SWN:	entspricht bei SCHAAP	65 – 81 nmol/m ³

SCHAAP *et al.* ermittelten in ihrer Konzentrationsverteilung ebenfalls die niedrigsten Nitrat-Konzentrationen in der Region NWN. Die Werte stimmen insgesamt gut mit den Probenahmen auf der Fähre überein. SCHAAP *et al.* vermuteten einen Konzentrationsgradienten zwischen der Region MIN und den drei südlichen Regionen DTB, WFI und SWN. Jener Gradient der Nitrat-Konzentrationen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig identifiziert werden.

Der oxidierte Stickstoff liegt in stärkerem Maße in der partikulären Form vor, als dieses bei Ammoniak / Ammonium der Fall war. Die Abbildung 48 stellt das Verhältnis von gasförmigem Anteil zu der Summe aus gasförmigem plus partikulärem Anteil für die oxidierten und reduzierten N-Verbindungen dar .

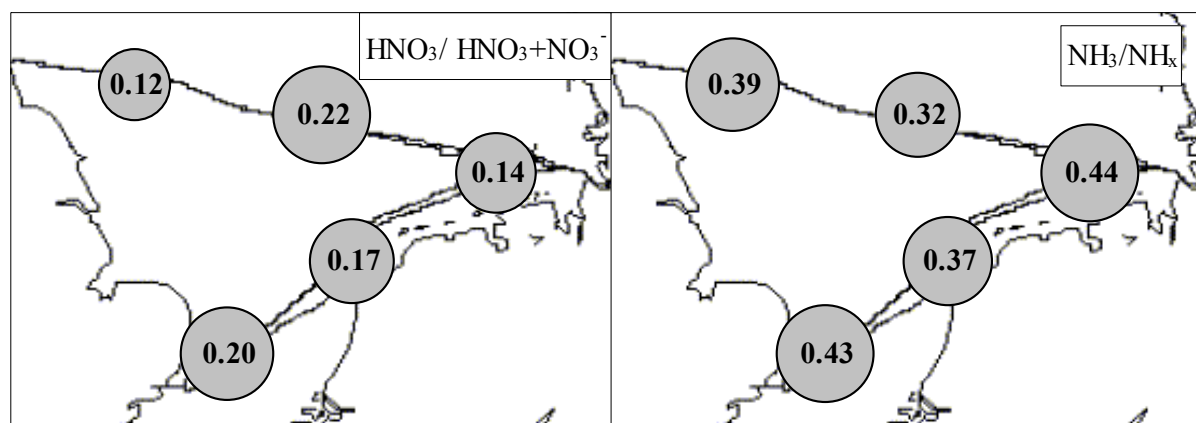


Abb. 48: Verteilung der Mediane der Quotienten aus gasförmigem Anteil dividiert durch die Summe von gasförmigem und partikulärem Anteil für die oxidierten und reduzierten Stickstoffverbindungen während der Probenahme auf der Nordsee-Fähre. Die Werte der Regionen MIN und NWN sind auf den Gesamtzeitraum der Probenahme skaliert.

Aus Abbildung 48 wird deutlich, dass insgesamt niedrigere gasförmige Anteile an der Gesamtkonzentration für die oxidierten Stickstoffverbindungen gefunden werden. Im Mittel über alle Probenahmen und Regionen finden sich 24 % der oxidierten Stickstoffverbindungen in der Gasphase, während die reduzierten N-Verbindungen einen gasförmigen Anteil von 38 % aufweisen.

Auch das Verteilungsmuster der Quotienten „gasförmig / partikulär“ zeigt Unterschiede zwischen den oxidierten und den reduzierten Verbindungen: Die höchsten gasförmigen Anteile finden sich für die oxidierten N-Verbindungen in den Regionen SWN und MIN, während sie für die reduzierten N-Verbindungen in den Regionen SWN und DTB gefunden werden. Ein höherer gasförmiger Anteil kann größere Nähe zu den Quellregionen bedeuten, wenn eine gasförmige Verbindung durch Reaktionen oder Phasenumwandlungen in die partikuläre Phase übergehen kann. Diese Aussage trifft sicherlich im Fall der reduzierten N-Verbindungen zu, die den höchsten Wert des Quotienten in der Region DTB aufweisen. Für die oxidierten N-Verbindungen lässt sich aus Abbildung 48 erkennen, dass die Region MIN einen höheren gasförmigen Anteil aufweist. Dieses könnte auf die Emissionen der Quellregion England und die Umwandlung aus dem NO_y -Pool zurückzuführen sein.

Obwohl die oxidierten und die reduzierten Stickstoffverbindungen etwas unterschiedliche Emissionsmuster in Europa aufweisen, so sind doch die Konzentrationen sehr ähnlich verteilt. Dieses wird aus Modellrechnungen des EMEP deutlich (TARRASON 2001, siehe auch das Kapitel *Ammoniak und Ammonium*). Allerdings sind die vom EMEP berechneten Konzentrationen der reduzierten Stickstoffverbindungen um durchschnittlich Faktor 2 größer als die Konzentrationen der oxidierten Stickstoffverbindungen.

Der höhere partikuläre Anteil der oxidierten N-Verbindungen geht möglicherweise auch auf die Größenverteilungen der verschiedenen stickstoffhaltigen Salze des Aerosols zurück. Aus Impaktormessungen ermittelten u.a. HARRISON und PIO (1983) und PLATE *et al.* (1996) die Größenverteilungen von Nitrat und Ammonium. HARRISON und PIO unterteilten die beprobten Luftmassen in „sauber-marin“ und „verschmutzt-marin“. Das Nitrat zeigt in der „sauber-marinen“ Luft einen sehr breiten, flachen Kurvenverlauf der Größenverteilung, der sich in der Form und Lage kaum von der Größenverteilung des Ammoniums unterscheidet.

Dieser Kurvenverlauf bedeutet, dass über den gesamten betrachteten Größenbereich der Partikel keine Anreicherung in einer Größenklasse erfolgt. Sehr viel interessanter ist der Vergleich der Kurvenverläufe der Größenverteilungen des Nitrats und des Ammoniums in den „verschmutzt – marinen“ Luftmassen.

In diesen Fällen nimmt die Kurve der Nitrat-Größenverteilung eine bimodale Form an, d.h. sich weicht von der Verteilung der Ammoniumpartikel ab.

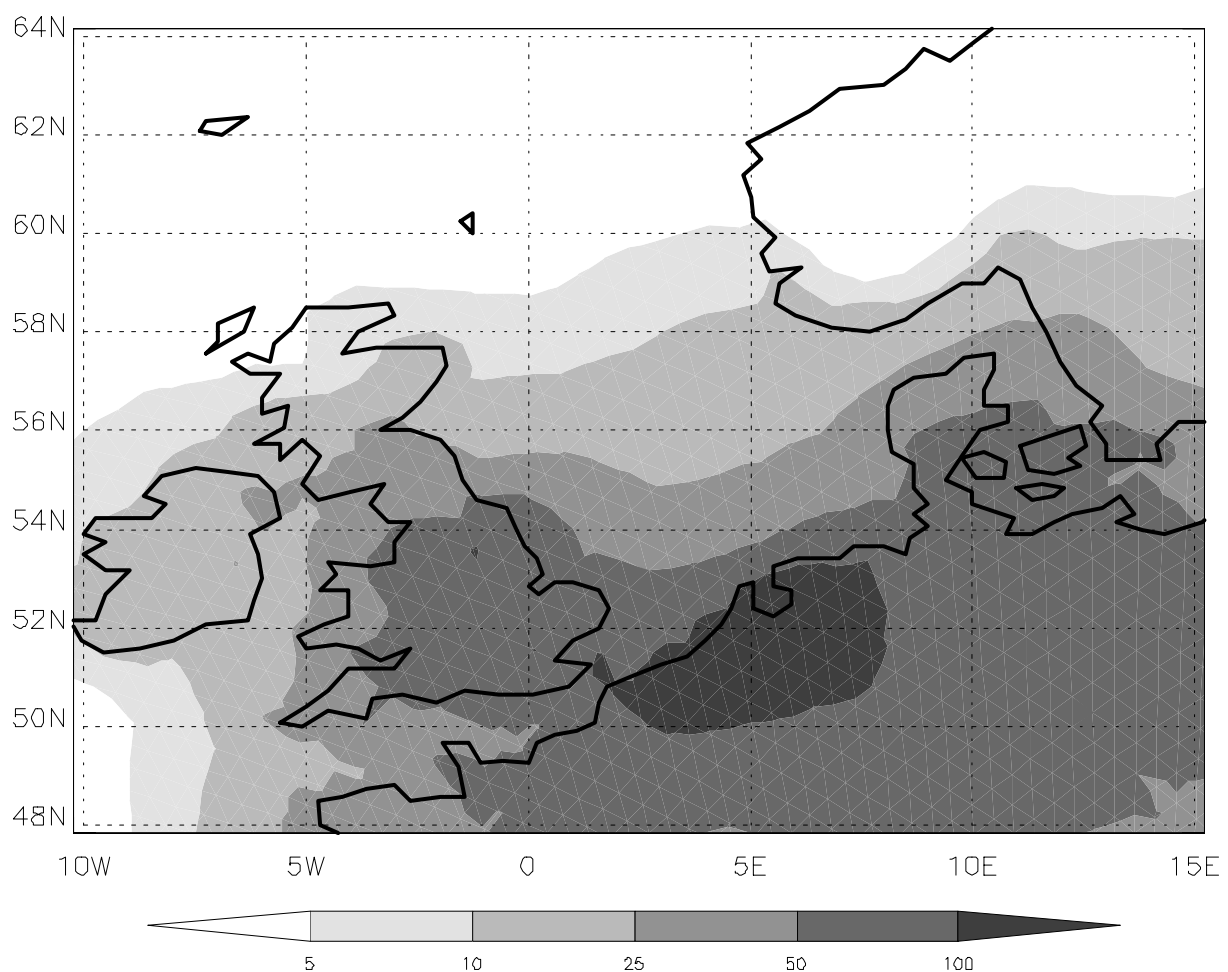


Abb. 49: Modellhaft berechnete Konzentrationen (EMEP/MSC-W unter Verwendung des „Eulerian Acid Deposition Model“) der Summe aus Salpetersäure und Nitrat für das Jahr 1999 in nmol/m^3 (TARRASON 2001).

Die beiden Modes der Größenverteilung des Nitrats finden sich im Bereich von 3 – 7 μm und 1 μm des aerodynamischen Durchmessers. Ammonium zeigt einen Mode bei 1 μm aerodynamischen Durchmesser. Der Ammonium-Mode besitzt außerdem ein ausgeprägteres Tailing (d.h. der Peak läuft breit aus) in Richtung der kleinen Partikeldurchmesser als der Nitrat-Mode. Die bimodale Form der Nitrat-Größenverteilung in „verschmutzt-marinen“ Luftmassen geht auf zwei verschiedene Bildungsmechanismen der Partikel zurück. Das grobe Nitrat ($> 1\mu\text{m}$) entsteht aus der Seesalz-Reaktion auf der Oberfläche von Seesalzpartikeln. Mechanisch erzeugte Partikel (wie z.B. das Seesalz) liegen zum größten Teil in der Grobstaub-Fraktion vor. Partikel, die hingegen aus Gasphasenreaktionen entstehen, finden sich in der Feinstaub-Fraktion mit Partikeldurchmessern $< 1\mu\text{m}$.

Eine Erklärung der Unterschiede zwischen den Quotienten aus gasförmiger und partikulärer Phase könnte in der Reaktivität der Salpetersäure gegenüber dem Seesalz begründet sein (siehe auch Abschnitt 5.4.2.4). Die Seesalz-Reaktion stellt eine Senke für Salpetersäure dar und führt zugleich zu einem Anstieg der Nitrat-Konzentration. D.h. die Seesalz-Reaktion verschiebt den Quotienten „gasförmig / partikulär“ hin zu kleineren Werten. Um in erster Näherung abzuschätzen, welche Werte die Mediane der Quotienten aufweisen würden, ohne dass die Seesalz-Reaktion stattgefunden hätte, wurden die Salpetersäure-Konzentrationen korrigiert. Der durch die Seesalz-Reaktion verursachte Chloridverlust wurde nun verwendet, um die Salpetersäure-Konzentration auf ihren „ursprünglichen“ Wert zurückzurechnen.

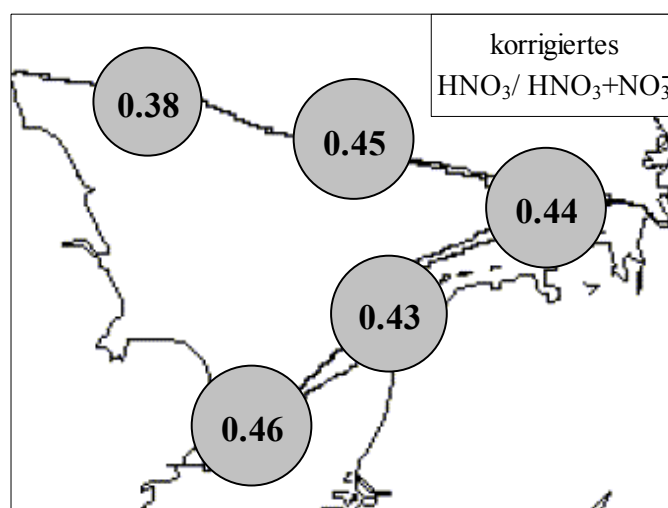


Abb. 50: Korrigierte Verteilung der Mediane von Salpetersäure dividiert durch die Summe $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$. Die Korrektur erfolgte anhand des Chlorid-Verlustes jeder Probe und die Werte für MIN und NWN wurden auf den Gesamtzeitraum der Probenahme skaliert.

Um deutlich zu machen, wie sich das Verhältnis der Quotienten zueinander nach der Korrektur-Rechnung verändert hat, wurden in Abbildung 51 die mittleren Quotienten jeder Region aufgetragen.

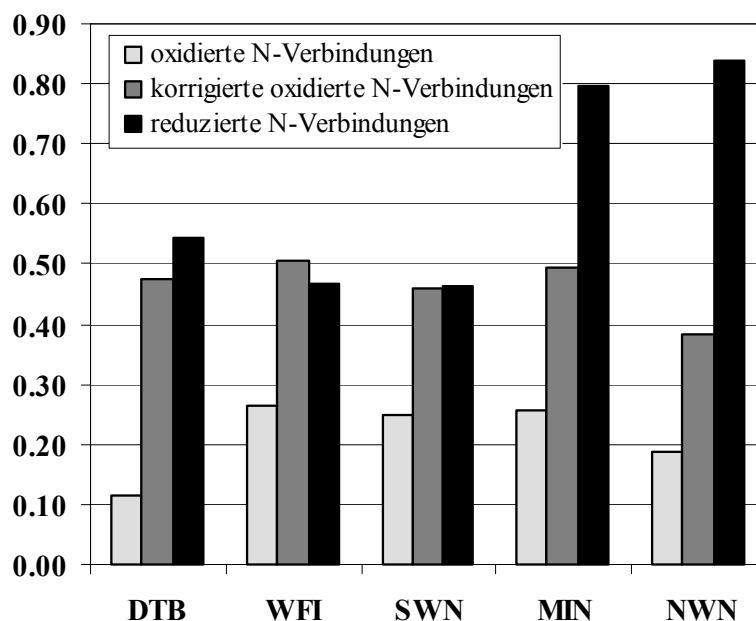


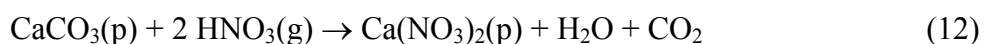
Abb. 51: Vergleich der Mittelwerte der Quotienten aus gasförmigem Anteil über die Summe aus gasförmigen + partikulären Anteilen für die reduzierten, die oxidierten und die korrigierten oxidierten N-Verbindungen (alle Konzentrationen in nmol/m^3). In den Vergleich sind alle validen Proben von Mai 1999 bis August 2000 eingegangen.

Abbildung 51 zeigt, dass die Korrektur-Rechnung in allen fünf Regionen zu einer Verringerung der Differenzen zwischen den Quotienten von oxidierten und reduzierten N-Verbindungen führt. Die Korrektur führt in der Region WFI allerdings zu einem mittleren Quotienten der oxidierten Stickstoffverbindungen, der größer ist als der mittlere Quotient für die reduzierten N-Verbindungen. In dieser Region wurde der höchste Median für die Umwandlungsraten des Seesalzes bestimmt (siehe Abbildung 56), somit ist möglicherweise hier ein größerer gasförmiger Anteil der oxidierten N-Verbindungen vorhanden gewesen. Die absoluten Differenzen der in Abbildung 51 dargestellten Mittelwerte der Quotienten haben sich auch für die Region WFI verringert.

Die Regionen NWN und MIN zeigen die größten Unterschiede zwischen den Quotienten der reduzierten und der oxidierten Verbindungen. Hier führte die Korrektur-Rechnung zu einer Angleichung der Quotienten, jedoch nicht in dem Maße wie für die südlichen Regionen. Die Diskrepanzen der gasförmigen Anteile oxidierter und reduzierter Stickstoffverbindungen scheinen somit u.a. auf die Seesalz-Reaktion zurückzuführen sein.

Für die oxidierten Stickstoffverbindungen sind noch andere Reaktionen denkbar, die zu einer veränderten Aufteilung zwischen der gasförmigen und der partikulären Phase führen können.

Die Reaktion der Salpetersäure mit Calcium-Carbonat gemäß folgender Summenformel:



mit p = partikulär und g = gasförmig.

führt zu einer Erhöhung des partikulären Anteils. Aufgrund der größeren Flüchtigkeit des CO_2 im Vergleich zu HCl ist die Reaktion der Salpetersäure mit CaCO_3 gegenüber der Reaktion mit Seesalz sogar bevorzugt. In Regionen mit hohen Mineralstaub-Konzentrationen (z.B. Ost-Asien) finden sich gute Korrelationen der Calcium- und Nitrat-Konzentrationen (SONG und CARMICHAEL 2001). Im Rahmen der Probenahmen auf der Fährre wurden allerdings nur sehr niedrige Konzentrationen von nss-Calcium bestimmt. Das Maximum dieser nss-Calcium-Konzentrationen betrug 10 nmol/m^3 und der Mittelwert 2 nmol/m^3 . Somit stellt im Bereich der Nordsee die Reaktion der HNO_3 mit CaCO_3 keine bedeutende Senke für Salpetersäure dar.

Betrachtet man die Verteilung der Summe der oxidierten und reduzierten Stickstoffverbindungen, so ergibt sich das folgende Bild:

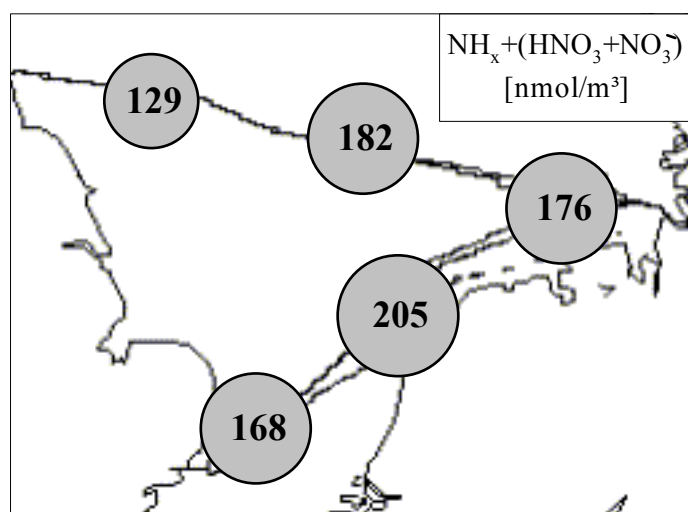


Abb. 52: Summe der oxidierten und reduzierten Stickstoffverbindungen während der Messungen auf der Nordsee-Fährre von April 1999 bis August 2000.

Die Unterschiede der Konzentrationsmediane in Abbildung 52 in Form der relativen Standardabweichungen führt ohne Berücksichtigung der Region NWN zu einem Wert von 9 %. Wird die Region NWN berücksichtigt, so erhöht sich die Standardabweichung auf 16 %. ASMAN und BERKOWICZ (1994) ermittelten eine Abnahme der *Deposition* der Summe reduzierter und oxidierter N-Verbindungen vom südlichen zum nördlichen Teil der Nordsee um den Faktor drei. Der Vergleich von Konzentrationen mit Depositionen ist sicherlich immer riskant, da die Depositionen noch weitaus stärker mit den meteorologischen Bedingungen, speziell den Niederschlagsereignissen, verknüpft sind. Da ein Gradient vom

südlichen Teil der Nordsee zum nördlichen Teil im Rahmen dieser Probenahme nicht identifiziert werden konnte, können die Abweichung von den Ergebnissen von ASMAN und BERKOWICZ möglicherweise darauf zurückgehen, dass die nördlichen Regionen der Probenahmen auf der Fähre noch zu südlich liegen und somit ähnlich stark dem Einfluss der Quellregionen ausgesetzt sind wie die südlichen Regionen.

Vergleich der räumlichen Konzentrationsunterschiede mit Literaturdaten

In der folgenden Tabelle 23 werden die Daten der Probenahme auf der Fähre mit den Literaturdaten von PLATE (2000) sowie OTTLEY und HARRISON (1992) verglichen.

Bemerkenswert sind die niedrigen Salpetersäure-Konzentrationen, die PLATE an der Küstenstation ermittelte, da für die Küstenstation im Vergleich mit der Deutschen Bucht mit höheren Konzentrationen gerechnet worden wäre. Da die Küstenstation sehr abgelegen ist, und somit wenig von lokalen Quellen beeinflusst wird, herrschten während der Probenahmen von PLATE für die Salpetersäure dort bereits annähernd gleiche Bedingungen wie auf offener See.

Tab. 23: Vergleich der Konzentrationsmediane von Salpetersäure und Nitrat [nmol/m^3] von Forschungsfahrten mit den Werten, die auf der Nordsee-Fähre ermittelt wurden.

HNO_3	NO_3^-	
11	68	PLATE (2000) Deutsche Bucht
12	75	PLATE (2000) Küstenstation
22	48	OTTLEY und HARRISON (1992) Nordsee
13	61	Diese Arbeit

Dass es sich bei dem fehlenden Gradienten der Salpetersäure-Konzentrationen von der Küstenstation zur offenen See nicht um einen Fehler handelt, zeigt die zeitgleiche Messung des Ammoniaks. Die NH_3 -Konzentrationen auf See werden (fast) nur durch terrestrische Quellen beeinflusst und weisen einen gut ausgeprägten Gradienten von der Küstenstation zur offenen See auf.

OTTLEY und HARRISON dagegen scheinen im Mittel ein weniger stark gealtertes Aerosol mit einem höheren Gasanteil und niedrigeren Nitrat-Konzentrationen beprobt zu haben.

Die Nitrat-Werte von PLATE stimmen gut mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen überein.

5.4.2.3. Tag-Nacht-Gang der Salpetersäure- und Nitratkonzentrationen

Die Bildung von Salpetersäure aus den Vorläufer-Verbindungen unterliegt, wie bereits in Abschnitt 5.4.1 beschrieben, am Tage und in der Nacht unterschiedlichen Prozessen. Des Weiteren kommen die meteorologischen Einflüsse zum Tragen, die die vertikale Durchmischung tagsüber und nachts unterschiedlich beeinflussen. Außerdem sind die Emissionsstärken und -muster stark mit der anthropogenen Aktivität – nachts wird weniger Energie verbraucht – verknüpft, d.h. auch hier sollten Unterschiede zwischen den Tages- und Nachtmissionen zu beobachten sein.

Für die Identifizierung eines möglichen Tag-Nacht-Ganges, der u.a. bereits von PLATE (2000), HARRISON und ALLEN (1990a), MEHLMANN und WARNECK (1995) und DANALATOS *et al.* (1995) beschrieben wurde, ist es bei den Probenahmen auf der Fähre nötig, sich noch einmal zu vergegenwärtigen, dass die Regionen DTB, WFI und MIN abends bzw. nachts (von ca. 22:00 Uhr bis 8:00 Uhr) beprobt wurden. In den Regionen SWN und NWN fanden in der Zeit von etwa 8:00 Uhr morgens bis mittags und auf den Rückfahrten in der Zeit von 19:00 Uhr bis etwa Mitternacht Probenahmen statt. Für SWN und NWN ergibt sich somit eine Mischung aus Tages- und Nacht-Probenahme.

Die Verwendung der oben abgebildeten Konzentrationsmediane für die Beurteilung von Konzentrationsunterschieden eignet sich nicht, da die beiden nördlichen Regionen NWN und MIN auf den Gesamtzeitraum der Probenahme skaliert wurden. Für die südlichen Regionen unterscheiden sich die Konzentrationsmediane der Salpetersäure und des Nitrates nur sehr gering, so dass auch hier auf eine andere Betrachtungsweise der Messwerte zurückgegriffen werden sollte. Abbildung 53 korreliert die Regionen, die während der Nacht beprobt wurden (WFI, NWN) mit den Regionen, die am Tage und in der Nacht beprobt wurden (SWN, NWN) und sich in nächster Nähe zu den erst genannten befinden. In den südlichen Regionen streuen die Werte für Salpetersäure und Natriumnitrat relativ gleichmäßig um die 1:1-Gerade. In den nördlichen Regionen MIN und NWN werden sowohl für die Salpetersäure als auch für das Natriumnitrat höhere Konzentrationen in MIN beobachtet. D.h. die Korrelation liefert als Ergebnis keine sichtbar erhöhten Konzentrationen in den Regionen, die unter Einfluss von Tageslicht beprobt wurden.

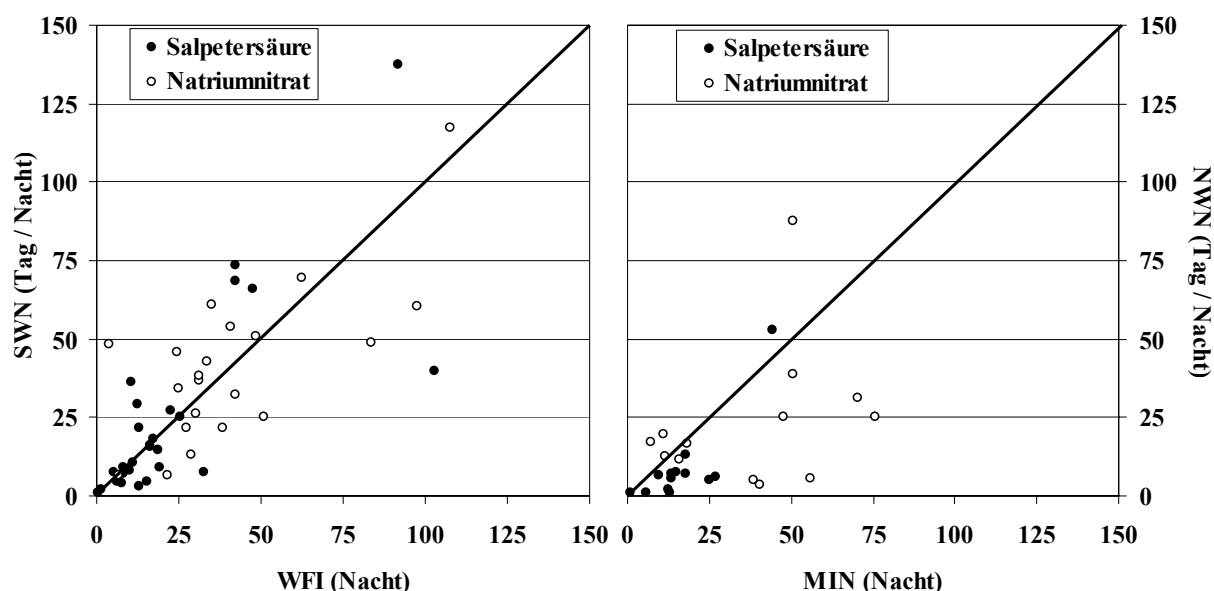


Abb. 53: Korrelation der Salpetersäure- und Natriumnitrat-Konzentrationen in nmol/m^3 in den Regionen, die während unterschiedlicher Tageszeiten beprobt wurden.

Der Vergleich der Mittelwerte von Salpetersäure und Natriumnitrat ist in der folgenden Tabelle dargestellt. Der Mittelwert von Natriumnitrat ist bei der nächtlichen Beprobung sogar höher als während der Probenahmen am Tag und in der Nacht.

Tab. 24: Vergleich der Mittelwerte von Salpetersäure und Natriumnitrat (in nmol/m^3) während der Probenahmen im Sommer 1999. Die Mittelwerte mit der Bezeichnung „Tag und Nacht“ entstammen den Regionen NWN und SWN, die „Nacht“-Werte stammen aus den Regionen MIN, WFI und DTB.

	Tag und Nacht	Nacht
Salpetersäure	28	24
Natriumnitrat	35	43

Zur statistischen Absicherung der Differenzen der Mittelwerte wurde der zweiseitige t-Test für verschiedene Gruppierungen der Messwerte aus dem Sommer 1999 durchgeführt:

- Es wurde der Mittelwert aus DTB, WFI und MIN (alle nachts) mit dem Mittelwert SWN und NWN (tagsüber und nachts) von jeder Probenahme verglichen. Es gab somit pro Probenahme ein Wertepaar Tag / Nacht.
- Eine Stichprobe wurde aus allen Werten DTB, WFI und MIN gebildet, die andere Stichprobe aus den Werten SWN und NWN.
- Die Werte der Region SWN wurden mit den Werten der Region WFI verglichen und die der Region NWN mit MIN.

Der einzige signifikante Unterschied der Mittelwerte ließ sich für die Salpetersäure-Konzentrationen der Regionen NWN und MIN feststellen. Hier wurde sogar ein 99-prozentiges Signifikanz-Niveau erreicht. Allerdings wurden der höhere Mittelwert (32 nmol/m^3) in der

Region MIN (Nacht) beobachtet. Ansonsten konnte sowohl für Salpetersäure als auch für Natriumnitrat kein signifikanter Unterschied der Mittelwerte der Konzentrationen für die Messwerte mit und ohne Tagesanteil festgestellt werden. Die Tests wurde nacheinander für die Signifikanz-Niveaus 99 % und 95 % durchgeführt.

Die These, dass die unterschiedlichen Bildungsmechanismen tagsüber und nachts zu höheren Salpetersäure-Konzentrationen am Tage führen, konnte mit dem Fahren-Datensatz nicht bestätigt werden.

PLATE (2000) konnte auf Forschungsfahrten in der Deutschen Bucht im Frühjahr und Sommer ebenfalls keinen Tag-Nacht-Gang der Salpetersäure-Konzentrationen feststellen, wobei eine zeitlich parallele Probenahme an einer Küstenstation sehr wohl signifikante Unterschiede sowohl für Salpetersäure als auch für Natriumnitrat zeigte. Ihre Proben repräsentieren dabei, im Gegensatz zur Probenahme auf der Fähre, tatsächliche Tag- und Nacht-Probenahmen. PLATE begründet den fehlenden Tagesgang der Salpetersäure-Konzentration über See mit einer möglicherweise labileren Grenzschicht über dem Meer im Vergleich zum Land (Küstenstation). Durch die stabile Schichtung über Land erfolgt nachts die stetige Deposition der Salpetersäure. Über dem Meer kann aufgrund der turbulenten Luftbewegung eine vertikale Durchmischung erfolgen, die ein Absinken der Konzentrationen an der Meeresoberfläche aufgrund von Deposition durch Einmischung von Luft aus höheren Luftschichten effektiv ausgleicht.

Die Ausbildung eines Tag-Nacht-Ganges der Salpetersäure-Bodenkonzentrationen scheint somit auf See ohne Bedeutung. Allerdings endete die „Tag“-Probenahme auf der Nordsee-Fähre bereits mittags, die höchsten Salpetersäure-Konzentrationen werden an Land hingegen meist nachmittags beobachtet (KITTO und HARRISON 1992). Somit wurde der Zeitraum der höchsten Konzentrationen nicht erfasst.

MEHLMANN und WARNECK (1995) untersuchten die Ausbildung eines Tag-Nacht-Ganges der Salpetersäure durch Probenahmen mit Filterkaskade und Berner-Impaktor im Sommer 1985 an der UBA-Station in Deuselbach. Sie korrelierten u.a. auch den Anteil der Salpetersäure am Gesamtnitrat mit der relativen Luftfeuchte. Es ergab sich eine negative Korrelation mit sinkenden gasförmigen Anteilen bei steigender relativer Luftfeuchte. Ein Wiederanstieg der gasförmigen Anteile ab 85 % relativer Luftfeuchte wurde von MEHLMANN und WARNECK damit begründet, dass die Messungen unter sehr hohen relativen Luftfeuchten nach Niederschlags-Ereignissen erfolgten und möglicherweise das effektivere Auswaschen der Nitrat-Partikel gegenüber der Salpetersäure für diese Verschiebung des Verhältnisses gasförmig zu partikulär verantwortlich ist.

Der Mittelwert der relativen Luftfeuchte an der meteorologischen Station auf Helgoland betrug für den Zeitraum Mai bis September 1999 80 %. Für die Probenahme auf der Nordsee-Fähre kann sicherlich sogar von noch einer höheren mittleren Feuchte ausgegangen werden, da die Entfernung der Probenahme zur Wasseroberfläche noch geringer ist und die Schiffsbewegung zusätzlich Gischt erzeugt. Möglicherweise ist die hohe Luftfeuchte mitverantwortlich für den fehlenden Tag-Nacht-Gang der Salpetersäure-Konzentrationen.

5.4.2.4. Salpetersäure und Seesalz

Die Erdoberfläche ist zu ca. 70% mit Meerwasser bedeckt. Seesalzpartikel stellen neben abgetragenen Erdkrustenmaterial mengenmäßig den größten Anteil natürlich emittierter Partikel dar. Die Anzahl der gebildeten Seesalzpartikel ist von der Windgeschwindigkeit abhängig. Die Abhängigkeit der Partikelanzahl von der Windgeschwindigkeit ist eine Funktion der Partikelgröße, d.h. eine Veränderung der Windgeschwindigkeit bewirkt nicht nur eine Veränderung der Gesamtkonzentration der Partikel, sondern auch eine Veränderung der Partikelgrößen-Verteilung. Die Partikelgrößen-Verteilung des Seesalzes zeigt im Größenbereich von 0.1 – 100 μm einen trimodalen log-normalen Verlauf. Der trimodale Verlauf kommt durch drei verschiedene Bildungsmechanismen der Seesalzpartikel zustande. Höhere Windgeschwindigkeiten bewirken in Zusammenhang mit der Wellenbewegung das Eindringen von Luft in die obere Wasserschicht. Das Platzen der eingeschlossenen Luftblasen führt zur Bildung von Tröpfchen, wobei zwei Tröpfchen-Arten unterschieden werden. Jede platzende Luftblase erzeugt je nach Größe bis zu 10 „jet drops“ und einige Hundert „film drops“. Die meisten „jet drops“ weisen Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$ auf und die „film drops“ zeigen meistens Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$. Neben dieser indirekten Erzeugung von Seesalzpartikel durch platzende Bläschen werden durch das mechanische Einwirken des Windes auf den Wellenkamm Gischttröpfchen aus dem Wasser herausgerissen. Diese Gischttröpfchen tragen ab Windgeschwindigkeiten $> 10 \text{ m/s}$ signifikant zur Anzahl der Seesalzpartikel $> 10 \mu\text{m}$ bei (MONAHAN *et al.* 1986).

Frisch emittierte Seesalztröpfchen besitzen entsprechend dem Seewasser $\text{pH}=8$ (BUTLER 1982), somit werden Säuren bevorzugt Reaktionen mit diesen Partikeln eingehen. Um den Gleichgewichtszustand bezüglich der Wasseraktivität der Umgebung zu erreichen, verdampft der Wasseranteil frisch emittierter Seesalztröpfchen zügig und die Teilchen verringern dadurch ihren Radius. Diese Verkleinerung der Seesalztröpfchen geht mit einem Anstieg der Ionen-Konzentration und somit auch des pH-Wertes der Tröpfchen und einer verringerten

Depositionsgeschwindigkeit einher. Die Deliqueszenzfeuchte des reinen NaCl beträgt bei 25°C 75.3 % relative Luftfeuchte (TANG und MUNKELWITZ 1993) während für Seesalz Werte von 71 bis 75 % relativer Feuchte (TWOMEY 1953) ermittelt wurden. Als Deliqueszenzfeuchte bezeichnet man die relative Luftfeuchte, bei der Salzpartikel spontan unter Wasseraufnahme in Lösung gehen. Nimmt die relative Feuchte weiter ab, so werden metastabile übersättigte Lösungen bis hinunter zu 44 % relativer Feuchte beobachtet.

Weitere Veränderungen der Zusammensetzung frisch emittierter Seesalztröpfchen erfolgen durch das Scavenging (Auswaschen) von Gasen aus der Atmosphäre, Flüssig-Phasen-Reaktionen in den Tröpfchen und das Abdampfen flüchtiger Verbindungen aus den Tröpfchen (VOGT *et al.* 1996).

Reaktionen von Bedeutung in Zusammenhang mit dem Seesalz sind sicherlich die Austauschreaktionen mit anthropogen emittierten Verbindungen, wie z.B. SO_2 , H_2SO_4 und HNO_3 unter Freisetzung von HCl. Diese Verbindungen sind in ausreichenden Konzentrationen vorhanden, um signifikant Einfluss auf das Depositionsgeschehen auf der offenen Nordsee zu nehmen.

Die Reaktion des Seesalzes mit der Salpetersäure führt zu einem vertikalen Konzentrationsverlauf der HNO_3 , den VIGNATI *et al.* (2001) durch Modellrechnungen für ablandige Winde folgendermaßen darstellte:

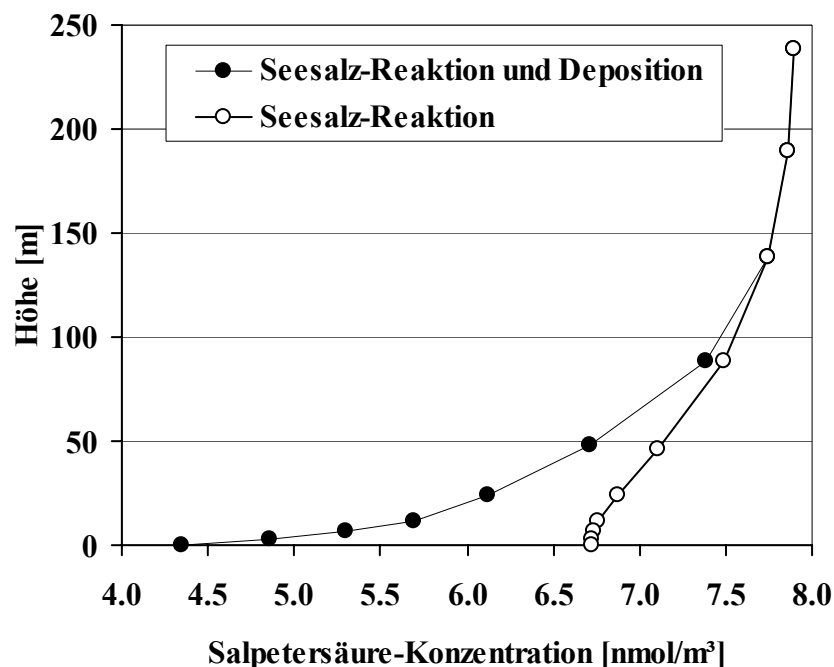
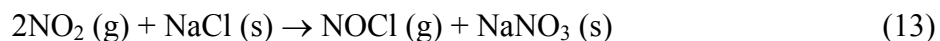


Abb. 54: Vertikaler Konzentrationsverlauf der Salpetersäure in 25 km Entfernung zur Küste auf offener See bei einer Windgeschwindigkeit von 8 m/s. Die Berechnungen wurden unter Verwendung des CAT-Modells (Coastal Aerosol Transport Model, VIGNATI *et al.* (2001)) durchgeführt und berücksichtigen die Seesalz-Reaktion und die Deposition der HNO_3 auf der Meeresoberfläche.

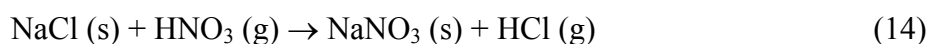
Im Folgenden sollen die Messdaten von der Probenahme auf der Nordsee-Fähre hinsichtlich des Einflusses von Seesalz auf die erfolgten atmosphärischen Reaktionen untersucht werden.

KARLSSON und LJUNGSTRÖM (1995) untersuchten die Reaktion trockener Seesalzpartikel mit NO_2 :



Die betrachtete Reaktion führt zur Bildung von grobem Nitrat (Partikeldurchmesser $> 2\mu\text{m}$), da sie auf der Oberfläche der Seesalzpartikel erfolgt und daher mit der Oberflächenverteilung der Aerosolpartikel einhergeht. KARLSSON und LJUNGSTRÖM fanden eine Limitierung der Reaktion nach Erreichen einer monomolekularen NaNO_3 -Schicht auf trockenen Seesalzpartikeln. Diese Limitierung wird bei Seesalztröpfchen nicht beobachtet. Die Autoren führten für eine moderat verschmutzte Küstenregion modellhaft die Berechnung der aus Reaktion (13) resultierenden Nitrat-Konzentrationen durch. Sie ermittelten für trockenes Seesalz und Seesalztröpfchen eine Nitratproduktion von 0.02, bzw. 0.05 $\text{nmol NO}_3^- / \text{hm}^3$. Geht man von einem im Rahmen dieser Arbeit ermittelten marinen Mittelwert für Nitrat von 72 nmol/m^3 aus, so ist der Beitrag, der aus Reaktion (13) folgt, zu vernachlässigen.

Die Reaktion von Seesalzpartikeln mit Salpetersäure führt zu grobem ($> 1\mu\text{m}$) Natriumnitrat-Partikeln.



Reaktion (14) ist mit einem Phasenübergang verbunden. Salpetersäure geht aus der gasförmigen in die partikuläre Phase über und gleichzeitig erfolgt die Bildung von Salzsäure. HCl ist in konzentrierten Seesalz-Tröpfchen die flüchtige Komponente und dampft ab. Die Seesalz-Aerosol-Komponenten Natrium und Chlorid weisen deshalb Abweichungen von dem molaren Verhältnis im Seesalz (1.164 mol/mol, MILLERO 1996) auf, wenn Reaktionen der Seesalzpartikel mit HNO_3 (und auch H_2SO_4) stattgefunden haben. Die Abbildung 55 gibt einen Überblick über die errechnete Umwandlungsrate des Seesalzes während der Probenahme auf der Nordsee-Fähre.

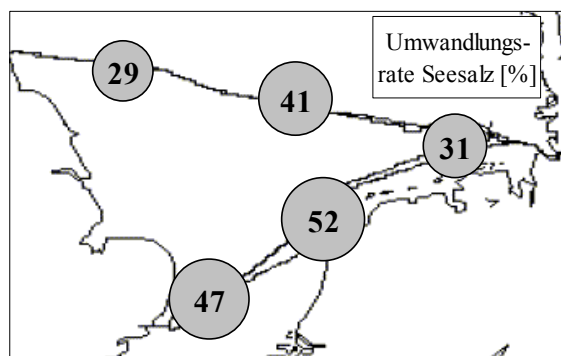


Abb. 55: Mediane der Umwandlungsraten [%] des Seesalzes aufgrund der Reaktion mit Salpetersäure. Die Umwandlungsraten wurde aus dem Chloridverlust des Seesalzes berechnet.

Tab. 25: Minima und Maxima [%] der Umwandlungsrate des Seesalzes in den einzelnen Regionen der Probenahme auf der Nordsee-Fähre.

	Max.	Min.
DTB	93	0.4
WFI	94	1
SWN	92	0.8
MIN	98	12.8
NWN	93	12.7

Es wird deutlich, dass ein erheblicher Teil des Seesalzes unter Bildung von HCl und Verlust von Salzsäure umgewandelt wurde. Der Mittelwert der Umwandlungsraten aller Probenahmen in allen Regionen beträgt 44 % und der Median 43 %. Der niedrigste Median der Umwandlungsraten findet sich in der Region NWN, die auch den niedrigsten Median der Salpetersäure-Konzentrationen aufwies. PLATE (2000) ermittelte aus Forschungsfahrten auf der Nordsee den Median der Umwandlungsrate mit 34 % und KERMINEN *et al.* (1998) errechneten eine mittlere Umwandlungsrate aus größenklassifizierten Messungen in Nord-Finnland von 43 % (Partikeldurchmesser 3.5 - 7.5. μm).

In der folgenden Abbildung 56 werden die bei Probenahmen auf der Nordsee-Fähre gemessenen bzw. errechneten Seesalzkonzentration mit der Umwandlungsrate des Seesalzes korreliert.

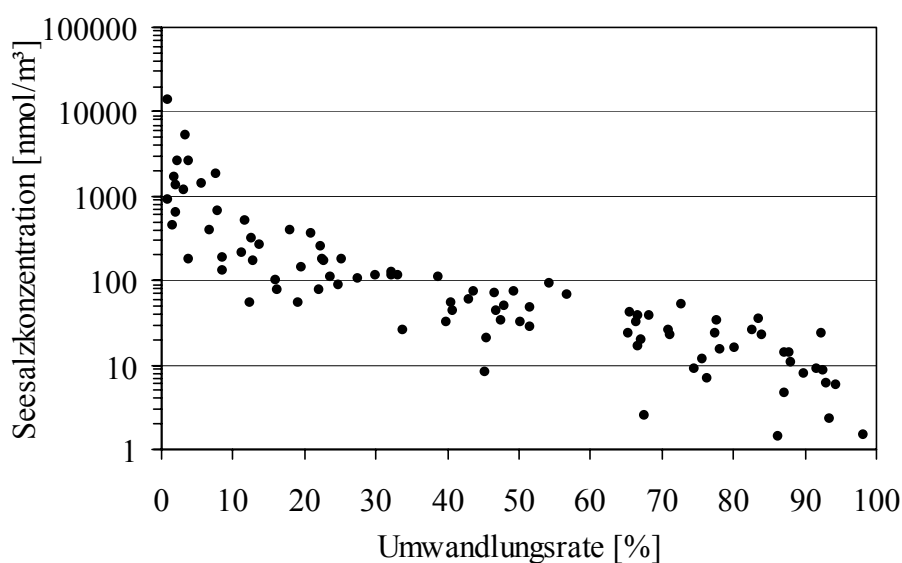


Abb. 56: Umwandlungsrate des Seesalzes [%] in Abhängigkeit von der Seesalz-Konzentration für die Probenahme auf der Nordsee-Fähre (1999-2000).

Aus Abbildung 56 wird deutlich, dass Umwandlungsraten größer als 40 % nur bei Probenahmen erreicht wurden, deren Seesalz-Konzentrationen kleiner als 100 nmol/m^3 waren. Hohe Seesalz-Konzentrationen entstehen bei hohen Windgeschwindigkeiten. Diese bedingen häufig kurze Verweilzeiten der Luftmassen über Gebieten mit hohen Emissionen und eine effektive vertikale Durchmischung, d.h. in Situationen mit hohen Seesalzkonzentrationen ist die Salpetersäure der limitierende Faktor für die Umwandlung des Seesalzes. Der Datensatz der Probenahme auf der Fähre zeigt für Seesalz-Konzentrationen größer 200 nmol/m^3 nur noch Salpetersäure-Konzentrationen kleiner 50 nmol/m^3 .

Die Zugehörigkeit des Nitrats entweder zur Gasphase oder zur flüssigen (bzw. partikulären) Phase ist von großer Bedeutung, da hierdurch die atmosphärische Aufenthaltsdauer und somit auch das Ausmaß der Ausbreitung des oxidierten Stickstoffes entschieden mitbestimmt wird. Salpetersäure ist das Folgeprodukt anthropogener Emissionen und die Ausbreitung dieser Emissionen in marine Regionen, die weit von den Quellen entfernt liegen, davon abhängig, wie schnell die Salpetersäure (bzw. das Nitrat) aus der Atmosphäre entfernt wird.

Im Gegensatz zu dem flüchtigen Ammoniumnitrat, das bei entsprechender thermodynamischer Voraussetzung wieder in die gasförmigen Vorläufer-Verbindungen übergeht, stellt die Reaktion zum Natriumnitrat in seine partikuläre Form eine bleibende Veränderung der Depositionsgeschwindigkeit oxidierten Stickstoff-Verbindungen dar.

Die Bedeutung dieses Phasenüberganges hinsichtlich unterschiedlicher Depositionsgeschwindigkeiten von gasförmiger Salpetersäure und partikulärem Nitrat soll im Folgenden näher untersucht werden.

PRYOR und SOERENSEN (2000) berechneten mittels Modellrechnungen die Depositionsgeschwindigkeit der Salpetersäure und des Natriumnitrats in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit. Für die Abschätzung der Depositionsgeschwindigkeit des Natriumnitrats gingen PRYOR und SOERENSEN von der Verteilung der Oberflächen der Seesalzpartikel aus, da die Bildung des NaNO_3 auf der Oberfläche der Seesalzpartikel stattfindet. Die Depositionsgeschwindigkeit von Partikeln $< 1 \text{ }\mu\text{m}$ ist für Windgeschwindigkeiten $> 15 \text{ m/s}$ nicht mehr von dem Partikeldurchmesser abhängig. Die normalisierte Oberflächenverteilung der NaCl-Tröpfchen lieferte ein Maximum zwischen $1.0\text{-}6.4 \text{ }\mu\text{m}$ Partikeldurchmesser.

PRYOR und SOERENSEN (2000) kamen anhand dieser Berechnungen zu dem Ergebnis, dass für mittlere (intermediäre) Windgeschwindigkeiten zwischen 3.5 m/s und 10 m/s das Natriumnitrat eine geringere Depositionsgeschwindigkeit besitzt als die Salpetersäure. D.h. in diesem Bereich der Windgeschwindigkeiten führt die Seesalzreaktion zu einem verstärkten horizontalen Transport gegenüber der Deposition.

Jede Aerosolprobe aus den Beprobungen auf der Nordsee-Fähre beinhaltet ein Integral verschiedenster Windbedingungen. Um nun abschätzen zu können, ob die unterschiedlichen Depositionsgeschwindigkeiten in dem Verhältnis der Konzentrationen von Natriumnitrat zur Salpetersäure im Rahmen der Probenahme auf der Fähre nachzuweisen sind, wurden für jede Probe Gewichtungsfaktoren in Form des Anteils der beiden Windgeschwindigkeitsklassen (extrem = $u > 10$ m/s und $u < 3.5$ m/s sowie die Klasse intermediär mit $3.5 < u < 10$ m/s) ermittelt. Die gewichteten Konzentrationen von Salpetersäure und Natriumnitrat wurden getrennt nach den beiden Windgeschwindigkeitsklassen „extrem“ und „intermediär“ aufsummiert, und für beide Klassen wurden dann Verhältnisse gebildet (siehe Abbildung 57).

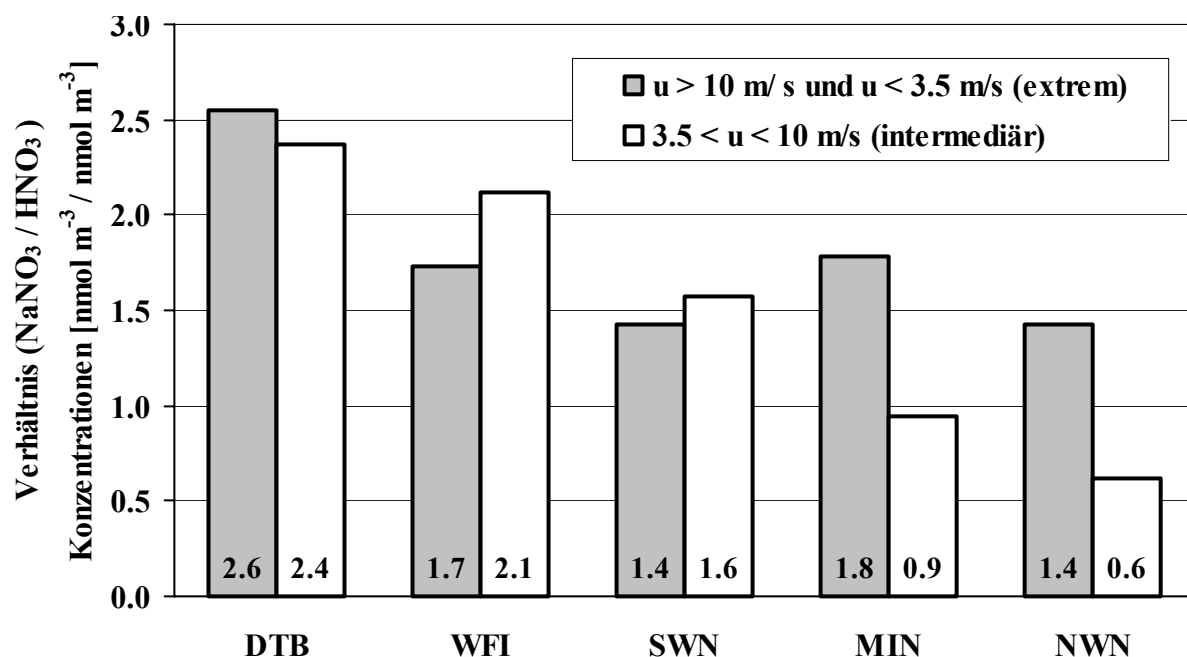


Abb. 57: Verhältnisse der Konzentrationen von Natriumnitrat zu Salpetersäure für zwei Windgeschwindigkeitsklassen. Die Konzentrationen wurden von Mai bis September 1999 auf der Nordsee-Fähre ermittelt.

Für die intermediäre Windgeschwindigkeitsklasse besitzt die Salpetersäure die höhere Depositionsgeschwindigkeit, d.h. das Verhältnis $\text{NaNO}_3 / \text{HNO}_3$ sollte hier größer sein als in der „extremen“ Windklasse. Wie aus Abbildung 57 ersichtlich, ist dies nicht durchgängig der Fall.

Es zeigt sich, dass das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Spezies Natriumnitrat und Salpetersäure nicht allein durch deren Depositionsverhalten bestimmt ist, sondern in einem nicht zu vernachlässigenden Ausmaß auch von der Immissionssituation in der jeweiligen Region geprägt ist. Die Immissionssituation wiederum geht neben der Transportgeschichte der Luftmassen auch auf die meteorologischen Bedingungen zurück.

Eine weitere Einschränkung des einfachen Vergleiches der Konzentrationen von Salpetersäure und Natriumnitrat besteht in der Art der Bestimmung der Natriumnitrat-Konzentration. Diese wurde nicht direkt bestimmt, sondern folgte aus dem ermittelten Chloridverlust und dem zur Verfügung stehenden partikulären Nitrat. Im Rahmen der Fehlerfortpflanzung ist die Natriumnitrat-Konzentration somit durch die Fehler der Chlorid-, Natrium- und Nitrat-Bestimmungen belastet.

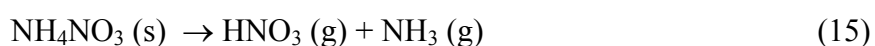
Natriumnitrat bildet sich in der Grobstaubfraktion mit Partikeldurchmessern $> 1 \mu\text{m}$. Durch die nicht-isokinetische Probenahme (siehe auch Kapitel 3 *Automatisierte Probenahme unter marinen Bedingungen und analytische Konzentrationsbestimmungen*) fehlt ein nicht bekannter Anteil der sehr großen Partikel ($\geq 10 \mu\text{m}$) der Grobstaubfraktion. Die Grenze der Durchmesser für grobe Partikel, die nicht mehr auf der Oberfläche der Partikelfilter fixiert werden können, ist von der Windgeschwindigkeit abhängig. Da während der Probenahme auf der Nordsee häufiger hohe Windgeschwindigkeiten auftraten, muss aufgrund des Probenahme-Aufbaus auch in Betracht gezogen werden, dass sich ein Teil der Natriumnitrat-haltigen Partikel der Sammlung entzogen haben kann.

5.4.2.5. Das System NH_3 – NH_4NO_3 – HNO_3 und sein thermodynamisches Gleichgewicht

Um Vorhersagen über die Verteilung von Depositionen machen zu können, so wie es z.B. von zahlreichen atmosphärischen Transportmodellen angestrebt wird, ist die Zuordnung von Verbindungen zur partikulären bzw. gasförmigen Phase in der Atmosphäre von fundamentaler Bedeutung. Diese Zuordnung wird erschwert, wenn Verbindungen einen derart großen Dampfdruck besitzen, dass sie sowohl in der partikulären als auch in der gasförmigen Phase vorliegen können. Zu diesen Verbindungen zählen Ammoniumnitrat und -chlorid.

Im Bereich der marinen Atmosphäre ist bei thermodynamischen Betrachtungen des Gleichgewichtes zu berücksichtigen, dass – aufgrund der hohen relativen Luftfeuchte – Partikel seltener in der kristallinen Phase, sondern meistens in Lösung vorliegen. Die relative Luftfeuchte, bei der Deliqueszenz eintritt, ist ebenfalls temperaturabhängig. Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes über Lösungen ist komplexer als bei Feststoffen, da neben der Aktivität der betrachteten Verbindung in Lösung auch noch der pH-Wert und die Ionenstärke der Lösung von Bedeutung sein können.

Die Dissoziationskonstante von kristallinem Ammoniumnitrat ist von der relativen Luftfeuchte unabhängig.



Ammoniumnitrat-Lösungen zeigen mit zunehmender Feuchte kleinere Werte der Gleichgewichtskonstanten (STELSON und SEINFELD 1982b), wobei die Annäherung an Luftfeuchten von 100% zu einem rapiden Absinken der Gleichgewichtskonstanten führt (Abbildung 58). Die Änderung des pH-Wertes einer Ammoniumnitrat-Lösung äußert sich in einer Änderung der Gleichgewichts-Partialdrucke von Ammoniak und Salpetersäure über der Lösung (Abbildung 59).

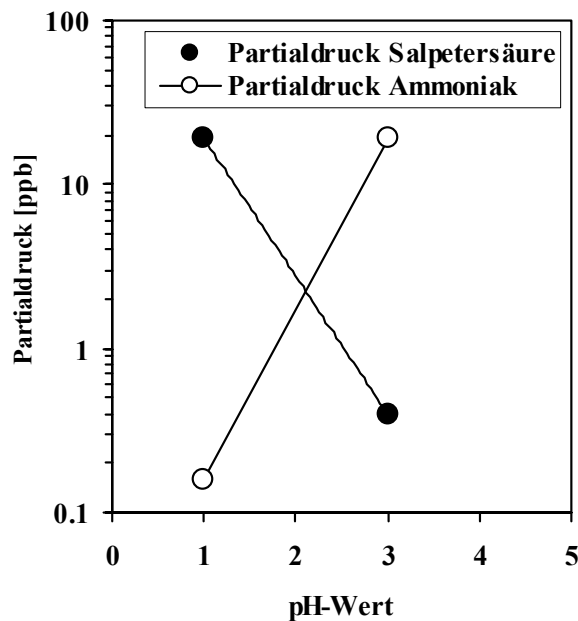


Abb. 58: Abhängigkeit des Gleichgewichts-Partialdrucks von Ammoniak und Salpetersäure vom pH-Wert der Lösung (TANG 1980).

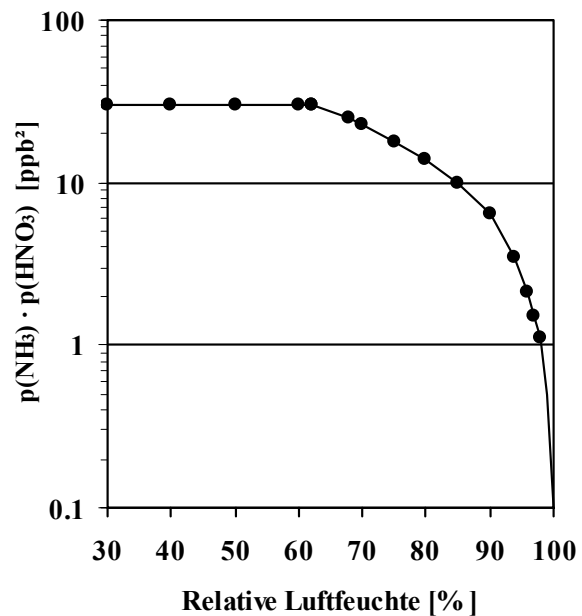


Abb. 59: Einfluss der relativen Luftfeuchte auf das Produkt der Partialdrucke von Ammoniak und Salpetersäure (STELSON und SEINFELD 1982b).

Zahlreiche Feldexperimente wurden durchgeführt, um aus gemessenen Konzentrationen von Ammoniak und Salpetersäure im Vergleich mit modellierten Daten die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen zu beurteilen (TANNER 1982, HARRISON und PIO 1983, HILDEMAN *et al.* 1984, LEWIN *et al.* 1986). Diese Messungen fanden zum Teil an Küstenstationen statt, aber die Betrachtung der Gleichgewichtsbedingungen auf See wurde vernachlässigt. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob über dem Meer ähnliche Ergebnisse für das Gleichgewicht zwischen partikulärer Phase und Gasphase erhalten werden, oder ob marine Bedingungen zu signifikanten Abweichungen führen.

STELSON und SEINFELD (1982a und 1982b) untersuchten die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von NH_4NO_3 sowohl von der relativen Feuchte, der Temperatur und dem pH-Wert. Sie leiteten Gleichung (16) für die Gleichgewichtskonstante von Ammoniumnitrat-Lösungen ab, indem sie die van't Hoffsche Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten integrierten und die Molalität der Lösung berücksichtigten:

$$\ln \frac{K}{a_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = 54.18 - \frac{15860}{T} + 11.206 \ln \left(\frac{T}{298} \right) \quad (16)$$

Auch MOZURKEWICH (1993) leitete die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von Ammoniumnitrat-Lösungen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Temperatur ab. Seine Ergebnisse zeigen höhere Werte der Gleichgewichtskonstanten als z.B. die von STELSON und SEINFELD (1982a)

Ammoniumnitrat konnte in 77 % der Proben aus Messungen auf der Nordsee-Fähre bestimmt werden. Der Mittelwert der Konzentrationen betrug dabei 39 nmol/m³. PLATE (2000) ermittelte auf den drei Forschungsfahrten in der Deutschen Bucht eine mittlere Konzentration des Ammoniumnitrates von 66 nmol/m³. Dieser höhere Mittelwert lässt sich mit der größeren Nähe zu den Quellen von Ammoniak und Salpetersäure in der Deutschen Bucht begründen.

Der Vergleich der auf diese Weise theoretisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten mit den Werten, die aus der Probenahme auf der Fähre stammten, führt zu folgendem Ergebnis:

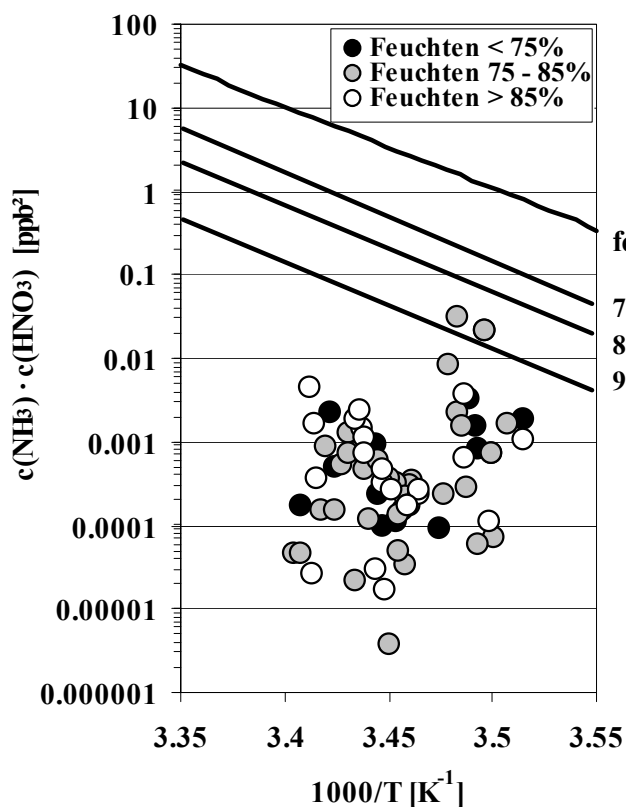


Abb. 60: Vergleich des gemessenen Konzentrationsproduktes von Salpetersäure und Ammoniak (Punkte) mit den theoretischen berechneten Gleichgewichts-Werten (Linien) (STELSON und SEINFELD 1982b) in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Luftfeuchte. Berücksichtigt wurden Konzentrationen aus allen fünf Region im Sommer 1999.

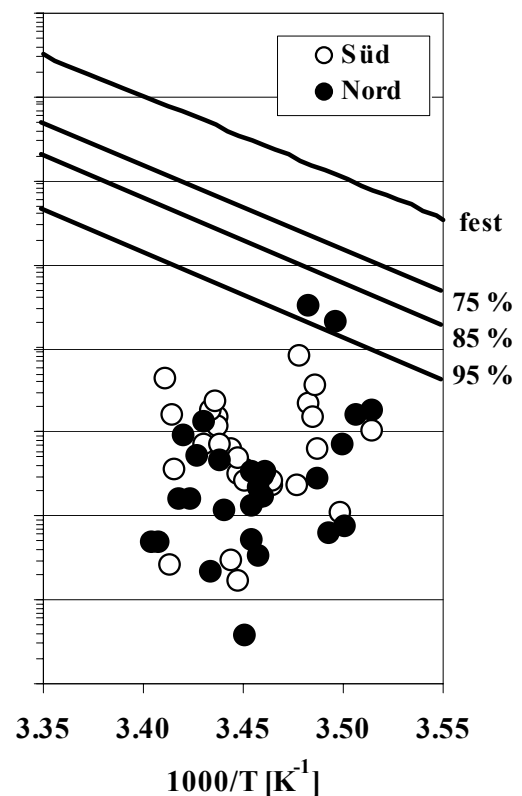


Abb. 61: Entsprechend Abbildung 60, jedoch wurden die Konzentrationsprodukte nach ihrer Zugehörigkeit zur Gruppe „Nord“ (MIN und NWN) und „Süd“ (WFI und SWN) unterschieden.

Die experimentellen Daten (Konzentrationen von Salpetersäure und Ammoniak) stammen aus allen fünf Regionen (Abbildung 60) bzw. aus den „Nord“-Regionen MIN, NWN und den „Süd“-Regionen SWN und WFI (Abbildung 61). Die Probenahmen wurden von Mai bis September 1999 durchgeführt. Die atmosphärischen Konzentrationen mussten unter Verwendung von Druck und Temperatur auf die Einheit „ppb“ umgerechnet werden, da die Konzentrationseinheit „nmol/m³“ von diesen beiden Parametern abhängig ist und der Vergleich mit den Gleichgewichtskonzentrationen von Lösungen und Feststoffen verfälscht werden würde. Die Druck- und Temperaturwerte stammen ebenso wie die Werte der relativen Luftfeuchtigkeit von der meteorologischen Station des Instituts für Küstenforschung auf Helgoland, wobei es sich bei den Werten um 6-Stunden-Mittelwerte handelt. Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen 60 und 61 stellen die theoretisch errechneten Werte der Dissoziationskonstanten in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur und bei konstanter relativer Luftfeuchte dar.

Die ermittelten Konzentrationsprodukte zeigen im Vergleich zu den errechneten Gleichgewichtskonzentrationen zu niedrige Werte, wobei die mittlere relative Luftfeuchte während der Probenahme kaum Einfluss auf die Lage des Konzentrationsproduktes zu haben scheint (Abbildung 60). PIO *et al.* (1996) kamen im Rahmen von vier Messkampagnen (verteilt über die 4 Jahreszeiten) an der Portugiesischen Küste zu einem ganz ähnlichen Ergebnis wie in Abbildung 60 dargestellt. Sie teilten die beprobten Luftmassen nach ihrer Herkunft in „marin“, „kontinental“ und „gemischt“ ein. Für die Luftmassen marinen Ursprungs konnte bei keiner Probenahme die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung erfüllt werden. Die Werte lagen alle unterhalb der Kurve für das theoretisch berechnete Gleichgewicht, während die Proben unter Einfluss kontinentaler Luftmassen deutlich über den Kurven lagen. In der Literatur (ALLEN *et al.* 1989, PIO *et al.* 1992, HARRISON und MSIBI 1994) findet sich ansonsten ein gegensätzlicher Trend zu Konzentrationsprodukten, die meist etwas größer sind als die theoretisch vorhergesagten. Diese Tatsache wird mit einer möglicherweise unzureichenden Durchmischung der Luftmasse und mit fehlender Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtes begründet. Die unzureichende Durchmischung konnten ERISMAN *et al.* (1988) anhand von Messungen in unterschiedlichen Höhen nachweisen. Sie ermittelten eine bessere Übereinstimmung des Konzentrationsproduktes in 100 m und 200 m Höhe im Vergleich zu Messungen in 2 m und 5 m Höhe.

Für die Messungen auf der Nordsee-Fähre kann von gut durchmischten Luftmassen ausgegangen werden, da diese vor der Ankunft auf der offenen Nordsee bereits lange Transportwege zurückgelegt haben. Die Deposition von Salpetersäure und Ammoniak auf der

Meeresoberfläche erzeugt einen vertikalen Konzentrationsgradienten und die fehlende Rauigkeit der Meeresoberfläche im Vergleich zur Oberflächenstruktur an Land bewirken eine verringerte Durchmischung der marinen Luftmassen. Die oben aufgeführte fehlende Durchmischung bezieht sich allerdings eher auf frisch emittierte Verbindungen, bei denen die kurze Verweildauer in den Luftmassen dazu führt, dass die Gleichgewichtseinstellung verzögert ist.

Eine weitere Erklärung eines möglicherweise vorhandenen „Nicht-Gleichgewichtes“ liefern WEXLER und SEINFELD (1990). Sie fanden einen Zusammenhang zwischen der Dauer der Gleichgewichtseinstellung und der Partikelgrößen-Verteilung. Bei einer hohen Konzentration von Partikeln im Submikron-Bereich erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes schnell. Betrachtet man größere Partikel, so verlangsamt sich die Gleichgewichtseinstellung. Diese Erkenntnis führten HARRISON und MSIBI (1994) als Begründung für die bessere Übereinstimmung ihrer Messwerte (Birmingham, urban) mit den theoretischen Gleichgewichtskonzentrationen im Vergleich zu den Messungen von ALLEN *et al.* (1989) (ländliche Probenahmeorte in Essex (UK) und Cabauw (NL)) an. In Birmingham wurden höhere Partikelkonzentrationen (10^4 - 10^5 cm⁻³) gemessen als für die beiden Stationen Essex und Cabauw abgeschätzt wurde (10^2 - 10^3). HARRISON und MSIBI vermuteten somit, dass aufgrund des höheren Anteils an groben Partikeln die Gleichgewichtseinstellung bei ALLEN verzögert war.

Die größten Abweichungen vom theoretischen Gleichgewicht fanden sowohl PIO *et al.* (1992) als auch ALLEN *et al.* (1989) sowie HARRISON und MSIBI bei relativen Luftfeuchten von 90-100 %. Diese Tatsache lässt sich wiederum mit dem Ergebnis von WEXLER und SEINFELD (1990) erklären, dass große feuchte Partikel eine längere Zeit zur Gleichgewichtseinstellung benötigen. Bei hohen relativen Luftfeuchten erfolgt ein Anwachsen der Partikel entweder durch Wasser, das auf den Partikeln kondensiert, oder bei hygroskopischen Salzen durch die Aufnahme des Wassers.

Die Partikelgrößenverteilung auf See weist sicherlich mehr grobe Partikel auf als im Landesinneren. Trotzdem ist aus den Abbildungen 60 und 61 zu erkennen, dass die Schar der Konzentrationsprodukte *unterhalb* der Gleichgewichtsggeraden liegt, womit zum Ausdruck kommt, dass die vorhandenen Gaskonzentrationen nicht ausreichend sind, um das theoretische Gleichgewicht zu erreichen. Über See sind die Bedingungen für die Bildung von NH₄NO₃ nicht gegeben, weil die reaktiven Gase in der marinen Grenzschicht erstens schnell deponieren und zweitens mit den Seesalzpartikeln eine zusätzliche Senke für HNO₃ vorliegt.

Da die gemessenen Gaskonzentrationen und auch die Dissoziationskonstante mit meteorologischen Daten der Station Helgoland berechnet werden mussten, bedeutet dies sicherlich eine Ungenauigkeit gegenüber der Situation bezüglich des Luftdrucks, der Temperatur und der relativer Luftfeuchte auf der Fähr.

Trotz aller Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Konzentrationsprodukte und der Dissoziationskonstanten wird in diesem Abschnitt noch einmal mit aller Deutlichkeit klargestellt, inwieweit die atmosphärische Situation auf See von der an Küstenstationen zu unterscheiden ist. Man kann die Situation auf See nicht einfach aus Daten von Küstenstationen extrapolieren, sondern muss beachten, dass das Fehlen von Emissionen auf See auch zu anderen atmosphärischen Reaktionen und Gleichgewichten führt.

Zusammenfassung dieses Kapitels:

- Die Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen zeigen eine geringere Variabilität *innerhalb* der Probenahmen (Mittelwert der relativen Standardabweichungen von $\text{HNO}_3 = 50\%$ und von $\text{NO}_3^- = 43\%$) als die einzelnen Regionen *zwischen* den Probenahmen (Mittelwert der relativen Standardabweichungen von $\text{HNO}_3 = 164\%$ und von $\text{NO}_3^- = 74\%$). Diese Ähnlichkeit der Konzentrationsverläufe zwischen den Regionen wurde bereits bei den reduzierten Stickstoff-Verbindungen gefunden. Die mittlere Konzentration über der Nordsee, aus allen validen HNO_3 -Bestimmungen, beträgt $24 \pm 39 \text{ nmol/m}^3$ und der NO_3^- -Bestimmungen $73 \pm 56 \text{ nmol/m}^3$.
- Die höchste Salpetersäure-Konzentration (in MIN = 225 nmol/m^3) trat bei der gleichen Probenahme auf in der auch die höchste Ammoniak-Konzentrationen gemessen wurde. Die höchste Nitrat-Konzentration wurde in SWN mit 242 nmol/m^3 bestimmt.
- Im Mittel über alle Probenahmen und Regionen verteilen sich 24% der oxidierten N-Verbindungen auf die Gasphase und 76% auf die partikuläre Phase.
- Die saisonale Änderung der Konzentrationen zeigt für die oxidierten Stickstoffverbindungen den gleichen Trend wie für die reduzierten. Vom Frühling zum Sommer sinken die gasförmigen Konzentrationen ab und die partikulären Konzentrationen steigen an. Für diesen Verlauf sind sowohl bei den oxidierten als auch bei den reduzierten N-Verbindungen die Sammel-Regionen MIN und NWN verantwortlich. Eine Erklärung dieses Trends ist möglicherweise in der veränderten Windsituation (geringere mittlere Windgeschwindigkeiten und Verschiebung der Windrichtungen von südwestlichen zu westlichen bis nordwestlichen Windrichtungen vom Frühjahr zum Sommer) zu sehen.

- Der saisonale Verlauf der Konzentrationsmediane von Nitrat und Ammonium in den Regionen lässt sich unter Berücksichtigung von ferntransportiertem Ammoniumsulfat, der „gas-to-particle“-Umwandlung von HNO_3 und NH_3 zu Ammoniumnitrat und schließlich der Seesalzreaktion von NaCl mit HNO_3 erklären.
- Die Konzentrationsbestimmungen von Salpetersäure und Nitrat ergänzen konsistent die Arbeiten von PLATE (2000) und NADSTAZIK *et al.* (2000) um eine ausschließlich marine Komponente.
- Die räumliche Verteilung der Salpetersäure- und Nitrat-Konzentrationen ist recht homogen. Mit Ausnahme der Region NWN sind die Konzentrationsmediane in den übrigen Regionen (relative Standardabweichung 9 %) nicht zu unterscheiden. NWN zeigt ebenso wie für die reduzierten N-Verbindungen die niedrigsten Konzentrationsmediane für Salpetersäure und Nitrat.
- Die räumliche Verteilung des Quotienten „gasförmig“ / „gasförmig + partikulär“ unterscheidet sich für die oxidierten und reduzierten Stickstoffverbindungen. Die höchsten gasförmigen Anteile wurden für die oxidierten N-Verbindungen in den Regionen SWN und MIN gefunden (WFI und DTB zeigen die höchsten gasförmigen Anteile der reduzierten N-Verbindungen).
- Es findet sich für die oxidierten Stickstoffverbindungen ein größerer partikulärer Anteil als für die reduzierten N-Verbindungen. Erklärbar wird diese Tatsache zum einen durch unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen der Nitrat- und Ammoniumsalze (NaNO_3 in der Grobstaubfraktion, Ammonium(hydrogen)sulfat in der Feinstaubfraktion), und zum anderen durch die Seesalzreaktion, durch welche die Salpetersäure-Konzentration verringert und die Nitrat-Konzentration erhöht wird. Eine „Korrektur-Rechnung“, die unter Berücksichtigung des Chloridverlustes auf die ursprüngliche Salpetersäure-Konzentration zurückrechnet, führt zu einer Angleichung des Verhältnisses der gasförmigen und partikulären Anteile der oxidierten N-Verbindungen an die reduzierten.
- Die Summe aus oxidierten und reduzierten N-Verbindungen zeigt zwischen den Regionen, mit Ausnahme von NWN, sehr ähnliche Werte. Die relative Standardabweichung der Summen untereinander beträgt 9 % ohne NWN und 16 % mit NWN.
- Aus den Daten der Probenahmen auf der Nordsee-Fähre konnte kein Tag-Nacht-Gang der Salpetersäure-Konzentrationen erkannt werden. Gründe hierfür könnten in der Beendigung der Probenahme jeweils um Mittag (die höchsten Salpetersäure-Konzentration werden nachmittags beobachtet) und in den vermutlich höheren nächtlichen Salpetersäure-Konzentrationen auf See liegen. Diese höheren nächtlichen Konzentrationen auf See

können durch eine gut durchmischte marine Grenzschicht im Gegensatz zur stabileren nächtlichen Schichtung an Land entstehen, da die Deposition von HNO_3 auf der Meeresoberfläche durch Einmischen von Luft aus höheren Schichten ausgeglichen wird. An Land hingegen nehmen in der Nacht die bodennahen HNO_3 -Konzentrationen durch Deposition ab, ohne dass ein Austausch mit höheren Luftmassen erfolgt.

- Die Reaktion der Salpetersäure mit Seesalz führte im Mittel zu einer Umwandlungsrate des Seesalzes über alle Probenahmen und Regionen von 44 %, wobei die Region NWN die niedrigste Umwandlungsrate zeigte.
- Der Übergang des oxidierten Stickstoffes in Form der Salpetersäure zum partikulären Natriumnitrat kann zu einer Windgeschwindigkeits-abhängigen Änderung der Depositionsgeschwindigkeit führen. Über die zeitanteilige Gewichtung der NaNO_3 - und der HNO_3 -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit konnte anhand des Verhältnisses von $\text{NaNO}_3 / \text{HNO}_3$ die systematische Verringerung bzw. Erhöhung der Depositionsgeschwindigkeit nur in zwei Regionen ermittelt werden. Das bedeutet, dass die Deposition für die Immissionssituation in den Regionen mitverantwortlich ist, und dass auch andere Parameter (Transportzeiten der Luftmasse und sonstige meteorologische Bedingungen) relativ großen Anteil haben können.
- Ammoniumnitrat ist flüchtig und kann unter entsprechenden thermodynamischen (und kinetischen) Voraussetzungen (atmosphärische Konzentrationen $<$ Gleichgewichtsdampfdruck) in Ammoniak und Salpetersäure übergehen. Trotzdem wurde in 77 % aller Proben NH_4NO_3 beobachtet. Offensichtlich wird das von Land heran transportierte NH_4NO_3 nur langsam zersetzt. Es stellt daher auf See eine Quelle für NH_3 und HNO_3 dar, sofern die Annahmen über die Gleichgewichtskonstanten-Berechnung stimmen. Der Mittelwert aller NH_4NO_3 -Konzentrationen betrug 39 nmol/m^3 . Der Vergleich der theoretischen Gleichgewichtskonstanten bei konstanter Luftfeuchte in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt für die Probenahme auf der Nordsee-Fähre Werte, die *unterhalb* der Gleichgewichtskonstanten liegen. In der Literatur fanden sich fast ausschließlich Werte, die *oberhalb* der Gleichgewichtskonstanten lagen. Fehlende Quellen von Ammoniak und Salpetersäure sowie die trockene Deposition als auch die Reaktion mit Seesalz über der offenen See scheinen der Grund für diese Beobachtung zu sein.

6. Zusammenfassung

Die Nordsee stellt für die Bevölkerung der Anrainerstaaten in Nordeuropa ein Ökosystem dar, dass von großer Bedeutung ist und vielfältig genutzt wird (Fischfang, Öl- und Erdgasgewinnung, Naturreservat, Erholungsgebiet, Wasserstraße, Mündungsbereich großer Flüsse). Um diese unterschiedlichen Nutzungen auch in Zukunft zu gewährleisten, ist es notwendig, die Veränderungen im Ökosystem Nordsee zu erfassen und Erhaltungs- bzw. Gegenmaßnahmen einzuleiten.

Eine der größten Belastungen für das Ökosystem Nordsee ist der hohe Eintrag von Nährstoffen über Flüsse und Atmosphäre. Der Anstieg der Nährstoff-Konzentrationen führt u.a. zu einer veränderten Artenzusammensetzung des Phytoplanktons, dass am Beginn der marinen Nahrungskette steht. Durch hohe Nährstoff-Konzentrationen kann es zu Algenblüten kommen, wobei die Blüte einer toxischen Algenart eine direkte Gefährdung darstellt. Algenblüten aller Algenarten ist gemein, dass der nachfolgende Zersetzungs-Prozess auf dem Meeresboden (Benthos) Sauerstoff verbraucht, womit es zu einem Sauerstoffmangel kommt, der den benthischen Lebensraum bedroht.

Einer der mengenmäßig am stärksten vertretenen Nährstoffe sind die stickstoffhaltigen Verbindungen. Diese in die Nordsee eingetragenen N-Verbindungen resultieren aus Verbrennungsprozessen (oxidierte N-Verbindungen) und aus der Massentierhaltung, der vor allem städtischen Abwasserentsorgung und der Bewirtschaftung landwirtschaftlicher Flächen (reduzierte N-Verbindungen). Die Emissionen erfolgen zum größten Teil an Land. Während des Transportes der Schadstoffe in einer Luftmasse auf die offene Nordsee können vielfältige Reaktionen und Änderungen der Verbindungsformen eintreten.

Um die Bedeutung der bisher gemessenen Stickstoffeinträge in die Nordsee zu verstehen ist es notwendig, die zeitlichen und räumlichen Variationen der Immissionen zu erfassen. Dieses erfolgt meistens unter Verwendung von Transportmodellen, welche, von den Emissionen ausgehend, die Konzentrationen und Depositionen für weitreichende Gebiete berechnen können. Die Validierung dieser Modelle kann allerdings nicht auf den direkten Vergleich mit realen Messwerten verzichten.

Die Messung der atmosphärischen Konzentrationen auf offener See erfolgt normalerweise auf Forschungsfahrten, die allerdings häufig nur einige Wochen andauern können, da sie sehr kostspielig sind, oder es werden Probenahmen auf Plattformen oder Bojen durchgeführt. Derartige ortsfeste Probenahmen lassen keine Aussage über die räumliche Verteilung der Immissionskonzentrationen zu, und ein Ausfall der Apparatur verursacht häufig große Datenlücken, da keine ständige Erreichbarkeit besteht. Daten von Messungen auf offener See sind

deswegen selten, sie werden jedoch dringend benötigt um die oben erwähnten Modellrechnungen zu überprüfen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Datenbasis erstellt werden, welche die Lücke an Messwerten auf offener See schließen und auch die zeitliche Variabilität dieser Werte gut wiedergeben kann. Die zeitliche Variabilität der Immissionen geht auf die verschiedenen Jahreszeiten sowie das unterschiedliche Emissionsverhalten und auf wechselnde meteorologische Situationen zurück. Somit ist eine zeitlich ausreichend lang angelegte Probenahme nötig, um viele dieser verschiedenen Situationen zu erfassen und repräsentative Mittelwerte zu erarbeiten.

Ein langfristige Probenahme setzt ein hohes Maß an Automatisierung voraus. Aus diesem Grunde wurde eine Messapparatur entwickelt, die zum einen den Bedingungen auf offener See standhielt und zum anderen derart automatisiert war, dass ein autonomes Arbeiten der Apparatur über den Zeitraum einer Probenahme (ca. 1 Woche) möglich war.

Die Probenahmen konnten an Bord der regelmäßig verkehrenden Fähre Hamburg – Harwich und Hamburg-Newcastle durchgeführt werden, wodurch eine Zeitspanne von 15 Monaten (Mai 1999 bis August 2000) abgedeckt werden konnte. Allerdings wurde die Probenahme durch einen zweimaligen Wechsel des Fährschiffes (Sommer: *Prince of Scandinavia*, Winter: *Admiral of Scandinavia*) und durch widrige Witterungsbedingungen im Winter behindert, was dazu führte, dass Datenlücken entstanden. Im Sommer 1999 fuhr die Fähre Hamburg und Harwich an, und auf jeder dritten Fahrt Newcastle. Das Ziel Newcastle wurde im Sommer 2000 nicht mehr angesteuert. Für die Entfernung Hamburg - Harwich benötigte die Fähre ca. 20 h und für Hamburg-Newcastle ca. 23 h.

Die Fährstrecke Hamburg-Harwich wurde für die Beprobung in 3 Regionen (DTB= Deutsche Bucht, WFI= Westfriesische Inseln und SWN= Südwestliche Nordsee) unterteilt und Hamburg-Newcastle in zwei Regionen (MIN= Mittlere Nordsee und NWN= Nordwestliche Nordsee). Diese Unterteilung wurde so gewählt, um eine Probenahme-Dauer von etwa einer Woche zu erreichen dabei aber trotzdem eine räumliche Auflösung der gemessenen Konzentrationen zu realisieren.

Die automatisierte Probenahme-Einrichtung konnte so programmiert werden, dass – durch Verwendung eines Global Positioning Systems (GPS) – auf den Fährfahrten jeweils bei Erreichen einer der Sammel-Regionen die Sammeleinheit gewechselt wurde.

In der Gasphase wurden mittels Denudern die Salpetersäure- und Ammoniak-Konzentrationen erfasst und bestimmt, während mittels Filterkaskaden in der partikulären Phase die Nitrat- und Ammonium-Konzentrationen messbar waren. Um zusätzliche Informationen zu erhalten

wurde des Weiteren in der partikulären Phase Sulfat, Chlorid, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium gemessen.

Der Aufbau der Probenahme und das Umschalten zwischen den Regionen führte dazu, dass die nicht-aktiven Denuder und Filterkaskaden dem umgebenden Aerosol ausgesetzt waren wodurch ein gasförmiger (sowie ein partikulärer) Blindwert auftrat, der für jede einzelne Probenahme abgeschätzt und bei der Konzentrationsbestimmung berücksichtigt werden musste. Der partikuläre Blindwert erwies sich für die stickstoffhaltigen Verbindungen als nicht bedeutend. Der Mittelwert des gasförmigen Blindwertes über alle Probenahmen betrug 20%

Ergebnisse der Messungen auf der Fährre

Die Strukturierung der Messungen bewirkte, dass eine Probenahme von fünf (bzw. drei) Einzelproben aus den Regionen DTB, WFI, SWN, MIN und NWN (bzw. DTB, WFI und SWN) gebildet wurde. Durch diese Anordnung lässt sich die kurzzeitige Variabilität **innerhalb** einer Probenahme bestimmen, d.h. die Standardabweichung zwischen den Messwerten der fünf (bzw. drei) Regionen einer Probenahme. Folgende Ergebnisse wurden für die mittlere Variabilität innerhalb der Probnahmen erhalten: NH_3 : 56 %, HNO_3 : 50 %, NH_4^+ : 42 %, NO_3^- : 43 %. Diese Variabilität beschreibt die relativ homogene Immissions-situation über der Nordsee und die Beständigkeit von einzelnen Wetterlagen auf der Zeitskala der Probenahme. In der Zeitserie der einzelnen Komponenten lässt sich dieser Trend in Form eines ähnlichen Verlaufs der Konzentrationskurven in allen fünf (bzw. drei) Regionen feststellen.

Demgegenüber gibt die Langzeit-Variabilität der Messwerte **in einer** Region Aufschluss über die Verschiedenheit der beprobten Wetterlagen bzw. Immissionssituationen über die Gesamtzeit der Probenahme von April 1999 bis August 2000. Die Standardabweichungen wurden über die Regionen gemittelt und folgende Ergebnisse erhalten: NH_3 : 90 %, HNO_3 : 164 %, NH_4^+ : 75 %, NO_3^- : 74 %.

Die Höchstwerte der ermittelten Konzentrationen fanden sich für Ammoniak und Salpetersäure bei der gleichen Probenahme im Sommer 1999, allerdings in unterschiedlichen Regionen: Die Ammoniak-Konzentrationen zeigten den Höchstwert von 241 nmol/m^3 in der Region NWN (Mittelwert der NH_3 -Konz. über alle Regionen = $44 \pm 39 \text{ nmol/m}^3$) und die Salpetersäure-Konzentration mit 225 nmol/m^3 in der Region MIN (Mittelwert der HNO_3 -Konz. über alle Regionen = $24 \pm 39 \text{ nmol/m}^3$). Die höchsten partikulären Konzentrationen konnten für das Ammonium mit 265 nmol/m^3 in der Region SWN (Mittelwert NH_4^+ -Konz. über alle

Regionen= $75 \pm 55 \text{ nmol/m}^3$) und für Nitrat mit 242 nmol/m^3 in der gleichen Region bestimmt werden (Mittelwert NO_3^- -Konz. über alle Regionen= $73 \pm 56 \text{ nmol/m}^3$).

Betrachtet man den saisonalen Konzentrationsverlauf, so gleicht sich das Bild für die reduzierten und die oxidierten Stickstoffverbindungen. Vom Frühjahr zum Sommer geht das Absinken der gasförmigen Verbindungen mit dem Anstieg der partikulären Verbindungen einher. Die reduzierten N-Verbindungen verteilen sich im Frühjahr im Mittel zu 58 % auf die Gasphase (die oxidierten zu 44 %), während im Sommer ein Absinken des gasförmigen Anteils auf 33 % bei den reduzierten Stickstoffverbindungen (20 % bei den oxidierten) beobachtet wurde. Diese Tendenz ist in den beiden nördlichen Regionen MIN und NWN am stärksten ausgeprägt. Zusätzlich zu der veränderten Konzentrationsverteilung in gasförmige und partikuläre Phase wurden vom Frühjahr zum Sommer sinkende Gesamtkonzentrationen (Summen aus Gas- und Partikelphase) beobachtet. Eine denkbare Erklärung konnte in der veränderten Windsituation vom Frühjahr zum Sommer gefunden werden, wodurch es zu Unterschieden in den ferntransportierten Anteilen des Ammoniumsulfats, der „gas-to-particle“-Umwandlung von HNO_3 und NH_3 zu Ammoniumnitrat und schließlich der Seesalzreaktion von NaCl mit HNO_3 kommt. Für den Gesamtzeitraum der Probenahme lassen sich 24 % der oxidierten und 58 % der reduzierten Stickstoffverbindungen der Gasphase zuordnen.

Die räumlichen Verteilungen der reduzierten und oxidierten N-Verbindungen weichen voneinander ab. In der oxidierten Gasphase tritt einzig die Region NWN mit niedrigeren Konzentrationen hervor, während sich die Salpetersäure-Konzentrationen der übrigen Regionen nicht unterscheiden lassen. Dieses Konzentrations-Muster deutet auf die Möglichkeit der Neubildung von HNO_3 aus dem Pool der NO_y -Verbindungen über der offenen Nordsee hin. Für die reduzierten gasförmigen N-Verbindungen finden sich die höchsten Konzentrationen in den Regionen SWN und DTB mit größter Nähe zu den kontinental-europäischen Ammoniak-Quellen. Die NH_3 -Konzentrationen der Region WFI ähneln denen der beiden nördlichen Regionen, was möglicherweise auf die südwestlichen Windrichtungen und das damit verbundene Transportgeschehen zurückzuführen ist.

Die räumlichen Verteilungen der partikulären N-Verbindungen gleichen sich hinsichtlich eines Gradienten von Süd nach Nord. Die Konzentrations-Mediane sind auch in ihrer absoluten Größe sehr ähnlich.

Die Ammoniak-Konzentrationen wurden bezüglich des Gleichgewichtes mit den Meerwasser-Konzentrationen untersucht. Während der Probenahme auf der Fähre konnten nur Depositionsflüsse des Ammoniaks berechnet werden, d.h. die atmosphärischen NH_3 -Konzen-

trationen überstiegen die aus den Meerwasser-Konzentrationen berechneten Gleichgewichts-Konzentrationen.

In einem weiteren Ansatz wurden aus den gemessenen NH_3 -Konzentrationen einer Region unter Berücksichtigung der Deposition entlang des Transportweges die NH_3 -Konzentrationen der benachbarten Regionen berechnet. Speziell für die südlichen Regionen fanden sich große Abweichungen, die auf den Einfluss weiterer Ammoniak-Quellen hindeuten.

Um Aussagen über die Vorgeschichte des Aerosols machen zu können, wurde die Zusammensetzung der Ammoniumsalze berechnet und die Häufigkeiten des Auftretens bestimmter Salze unter Verwendung einer Windstatistik erläutert.

Die unterschiedliche Verteilung auf die Gas- und Partikelphase bei oxidierten und reduzierten N-Verbindungen konnte auf die Seesalz-Reaktion der Salpetersäure mit NaCl zurückgeführt werden. Eine „Korrektur“-Rechnung der Salpetersäure unter Berücksichtigung des in HCl umgewandelten Chlorids führte in den drei südlichen Regionen zu nahezu gleichen Quotienten „gasförmig/partikulär“ für die reduzierten und oxidierten Verbindungen. In den beiden nördlichen Regionen konnte die Korrektur-Rechnung die Quotienten angleichen, es blieb allerdings bei einem sehr viel größeren gasförmigen Anteil der reduzierten N-Verbindungen.

Eine eingehendere Betrachtung der Seesalzreaktion lieferte im Mittel über alle Regionen eine Umwandlungsrate des Seesalzes von 44 %. Die Seesalz-Reaktion ist mit dem Übergang der stickstoffhaltigen Spezies aus der Gas- in die Partikel-Phase verbunden. Da Partikel und Gase in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit unterschiedliche Depositionsgeschwindigkeiten besitzen, wurde das Verhältnisses $\text{NaNO}_3 / \text{HNO}_3$ auf Änderungen in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit untersucht. Die systematische Erhöhung bzw. Verringerung der Depositionsgeschwindigkeit konnte allerdings nur in zwei Regionen ermittelt werden. Das bedeutet, dass die Deposition für die Immissionssituation in den Regionen mitverantwortlich ist, dass aber noch zusätzliche Prozesse (wie z.B. Transportzeiten der Luftmasse und sonstige meteorologische Bedingungen) großen Anteil haben.

Auch die UV-Strahlung kann die Zusammensetzung des Aerosols bzw. der oxidierten N-Verbindungen wegen des photochemischen Bildungsweges der Salpetersäure mit beeinflussen. Aufgrund dieser Tatsache wurden die Regionen hinsichtlich der Tageszeit der Probenahme (die auf jeder Fahrt gleich war) gruppiert. Es wurden die HNO_3 - und NaNO_3 -Konzentrationen der zwei Regionen mit einem nächtlichen Anteil der Probenahme-Zeit (MIN und WFI) den Konzentrationen der beiden benachbarten Regionen ohne nächtliche Probenahme (SWN und NWN) gegenübergestellt. Aus den Daten der Probenahme auf der Nordsee-

Fähre konnte kein Tag-Nacht-Gang der Salpetersäure- bzw. Natriumnitrat-Konzentrationen bestimmt werden. Gründe hierfür sind vermutlich in der Beendigung der Probenahme zu Mittagszeit zu sehen, da die höchsten HNO_3 -Konzentrationen am Nachmittag gemessen werden und somit nicht von der Probenahme erfasst wurden. Auch ist die atmosphärische Schichtung auf See von der an Land zu unterscheiden, was zu einer besseren Durchmischung und höheren nächtlichen Konzentrationen auf See führen kann.

Neben der Möglichkeit für Salpetersäure durch die Seesalz-Reaktion in die partikuläre Phase überzugehen, kann auch die Bildung des Ammoniumnitrats aus den gasförmigen Vorläufer-Verbindungen NH_3 und HNO_3 erfolgen. Die Thermodynamik liefert, abhängig von den gasförmigen Konzentrationen, die Limitation für die Existenz von Ammoniumnitrat. Mit den Gaskonzentrationen von der Probenahme auf der Fähre wurden die Gleichgewichtskonzentrationen nicht erreicht, d.h. die Bildung von Ammoniumnitrat sollte nicht erfolgt sein.

Die vorliegende Arbeit kann einen guten Überblick über die Charakteristiken der reaktiven Stickstoffverbindungen über der Nordsee geben. Die gefundenen Konzentrationen und die Ergebnisse der Berechnungen fügen sich in die bisher veröffentlichten Resultate gut ein. Im Besonderen sind die hohen partikulären Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Stickstoffverbindungen in der küstenferneren Region (MIN) bemerkenswert.

Die Messreihe auf der Nordsee-Fähre stellt eine wichtige Ergänzung des vorhandenen Datenmaterials von Konzentrations-Bestimmungen des marinen Aerosols dar.

Summary

The North Sea is of particular economic and ecological interest for the habitants of the adjacent countries. The dense population around the North Sea causes via river discharges and via impacts from the atmosphere high loads of pollutants, e.g. nitrogen containing compounds. The spatial and temporal distribution of those nutrients is of special importance because high nutrient concentrations are suspected to trigger (harmful) algae blooms and to affect the biological diversity.

The knowledge of atmospheric concentrations of nitrogen containing compounds is sparse due to the fact that offshore sampling is expensive. Model calculations can substitute the lack of measurements and cover wider areas but they need validation of calculations by comparison with measurements.

The aim of this work was to provide a long term data set of atmospheric concentrations of reduced nitrogen compounds (they result from fertiliser usage, waste water and livestock) and oxidised nitrogen compounds (which result from combustion of fossil fuel). The long term aspect should cover the variety of different seasonal and meteorological situations.

To realise this goal the ferry travelling between Hamburg and Harwich (Hamburg and Newcastle, respectively) was chosen as a *ship of opportunity* and was equipped with a specially developed and automated aerosol sampler. The automated instrument was mounted on the ferry from April 1999 to August 2000. The ferry company used different ships in summer (Prince of Scandinavia) and winter (Admiral of Scandinavia) so the equipment had to be moved.

There was a specially adopted schedule of sampling to limit the number of samples and still be able to make statements about regional concentration differences: The distance between Hamburg and Harwich was divided in **three subregions** (DTB = German Bight, WFI = Westfrisian Islands and SWN = South West North Sea) and the one between Hamburg and Newcastle into **two subregions** (MIN = Middle North Sea, NWN = North West North Sea). The trip to Harwich took 20h and to Newcastle 23h respectively. No sampling was performed in the river Elbe and during the harbour visits. One sample represented a period of seven days (on average) and during that time the ferry reached the harbours of Harwich and Newcastle (since autumn 1999 Newcastle was not served anymore) more than once. That means until autumn 1999 one sample consists of five single samples (one for each subregion) and after that time one sample was composed of three single samples (DTB, WFI and SWN). The subregions had always been traversed at the same hours of a day.

Results of ferry measurements

The short term variability of concentrations can be given as the standard deviation between the concentrations of the five (three) subregions leading to one sample. The following values are averaged over the whole period: NH_3 : 56%, HNO_3 : 50%, NH_4^+ : 42%, NO_3^- : 43% and show a pretty homogenous spatial distribution of atmospheric concentrations. This fact becomes more obvious when compared to the variability of the concentrations in one subregion over the whole period of sampling: NH_3 : 90%, HNO_3 : 164%, NH_4^+ : 75%, NO_3^- : 74%.

The seasonal concentration pattern changes in the same way for oxidised and reduced nitrogen compound. From spring to summer an increase of particulate compounds went together with a decrease in gaseous compounds (on average 58 % of the reduced and 44% of the oxidised compounds are gaseous in spring with a change to 33% (red.) and 20% (ox.) in summer). The total concentrations of reduced and oxidised compounds respectively is also decreased from spring to summer.

The spatial distribution of oxidised and reduced nitrogen compounds differs from each other. Concentration medians (one for each subregion) of HNO_3 are homogenous distributed except lower concentrations in subregion NWN. This supports the idea of a NO_y -pool over the open North Sea with the possibility of replacing HNO_3 . NH_3 showed highest concentration medians in the subregions DTB and SWN with shortest distance to continental sources. NH_3 concentrations in WFI had been more similar in those to the north (MIN, NWN) which could result from resembling transport processes in those three subregions according to the prevailing wind direction south west.

The medians of the particulate compounds are more similar for the reduced and oxidised nitrogen compounds with gradients from south to north.

Concluding this thesis provides a good survey of the characteristics of reactive nitrogen compounds over the open North Sea. The measured concentrations and the results of calculations are consistent with previous published estimations. It is worth mentioning that there are still high concentrations of ammonium and nitrate in the subregion MIN with greatest distance to the shore.

The long term data set from the North Sea ferry represents an important supplement of the existing concentration data of marine aerosols.

7. Literaturverzeichnis

Aliwell S.R.; Jones R.L. (1998) Measurements of tropospheric NO₃ at midlatitude, *Journal of Geophysical Research* **103**, 5719-5727.

Allen A.G.; Harrison R.M.; Erisman J.M. (1989) Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride, *Atmospheric Environment* **23**, 1591-1599.

Aneja V.P.; Chauhan J.P.; Walker J.T. (2000) Characterization of atmospheric ammonia emissions from swine waste storage and treatment lagoons, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)* **105**, 11535-11545.

Aneja V.P.; Roelle P.A.; Murray G.C.; Southerland J.; Erisman J.W.; Fowler D.; Asman W.A.H.; Patni N. (2001) Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment, *Atmospheric Environment* **35**, 1903-1911.

Asman W.A.H.; Janssen A.J. (1987) A long-range transport model for ammonia and ammonium for Europe, *Atmospheric Environment* **21**, 2099-2119.

Asman W.A.H.; Pinksterboer; E.F.; Maas; H.F.M.; Erisman; J.-W.; Waijers-Ypelaan; A.; Slanina; J.; Horst T.W. (1989) Gradients of the ammonia concentration in a nature reserve: Model results and measurements, *Atmospheric Environment* **23**, 2259-2265.

Asman W.A.H.; van Jaarsveld J.A. (1992) A variable-resolution transport model applied for NH_x in Europe, *Atmospheric Environment* **26A**, 445-464.

Asman W.A.H.; Berkowicz R. (1994) Atmospheric Nitrogen Deposition to the North Sea, *Marine Pollution Bulletin* **29(6)**, 426-434.

Asman W.A.H. (2001) Modelling the atmospheric transport and deposition of ammonia and ammonium: an overview with special reference to Denmark, *Atmospheric Environment* **35**, 1969-1983.

Ayers G.P.; Gras J.L. (1983) The concentration of ammonia in Southern Ocean air, *Journal of Geophysical Research* **88**, 10655-10659.

Barrett K. (1998) Oceanic ammonia emissions in Europe and their transboundary fluxes, *Atmospheric Environment* **32**, 381-391.

Bates R.G.; Pinching G.D. (1950) Dissociation constant of aqueous ammonia at 0° to 50° from e.m.f. studies of the ammonium salt of a weak acid, *Journal of the American Chemical Society* **72**, 1393-1396.

Behlen A. (1996) Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre – Konzentrationsbestimmungen und trockene Deposition auf Natursteine. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik* **29**

- Bond D.W.; Steiger S.; Zhang R.; Tie X.; Orville R.E.** (2002) The importance of NO_x production by lightning in the tropics, *Atmospheric Environment* **36** (9), 1509-1519.
- Brockmann U.** (2001) Daten von Ammoniumkonzentrationen im Seewasser, Abt. f. Organomeereschemie im Inst. f. Organische Chemie der Univ. Hamburg, persönliche Kommunikation.
- Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie** (2001) Daten aus dem Monitoring-Programm, Hamburg
- Butler J.N.** (1982) *Carbon dioxide equilibria and their applications*. Addison-Wesley, Reading MA, 131.
- Danalatos D.; Glavas S.; Kambezidis H.** (1995) Atmospheric nitric acid concentrations in a mediterranean site, Patras, Greece, *Atmospheric Environment* **29** (15), 1849-1852.
- Dasgupta P.K.; Dong S.** (1986) Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia, *Atmospheric Environment* **20**, 565-570.
- Dentener F.J.; Crutzen P.J.** (1994) A three-dimensional model of the global ammonia cycle, *Journal of Atmospheric Chemistry* **19**, 331-369.
- Doerffel K.** (1987) Statistik in der analytischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Duyzer J.H.; Bouman A.M.H.; Diederer H.S.M.A.; van Aalst R.M.** (1987) Measurements of dry deposition velocities of NH₃ and NH₄⁺ over natural terrains, Report R 87/273, TNO Division of Technology for Society, Delft, The Netherlands.
- DZU** (2000) Daten zur Umwelt, herausgegeben von Umwelt Bundesamt.
- Erisman J.W.; Vermetten A.W.M.; Asman W.A.H.; Slanina J.; Waijers-Ijpelaan A.** (1988) Vertical distribution of gases and aerosols: the behaviour of ammonia and related components in the lower atmosphere, *Atmospheric Environment* **22**, 1153-1160.
- Fenter F.F.; Caloz F.; Rossi M.J.** (1994) Kinetics of nitric acid uptake by salts. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 9801-9810.
- Ferm M.** (1979) Method for determination of atmospheric ammonia, *Atmospheric Environment* **13**, 1385-1393.
- Fish D.J.; Shallcross D.E.; Jones R.L.** (1999) The vertical distribution of NO₃ in the atmospheric boundary layer, *Atmospheric Environment* **25A**, 533-545.
- Fitzgerald J.W.** (1991) Marine aerosols: a review, *Atmospheric Environment* **33**, 687-691.
- Galloway J.N.; Levy H.I.; Kasibhatla P.S.** (1994) Year 2020: Consequences of population growth and development on deposition of oxidized nitrogen, *Ambio* **23** (2), 120-123.

Georgii H.W.; Gravenhorst G. (1977) The ocean as a source or sink of reactive trace gases, *Pure and Applied Geophysics* **115**, 503-511.

Ghosal S.; Hemminger J.C. (1999) Effect of water on the HNO_3 pressure dependence of the reaction between gas-phase HNO_3 and NaCl surfaces, *Journal of Physical Chemistry A* **103** (25), 4777-4781.

Grewe V.; Brunner D.; Dameris M.; Grenfell J.L.; Hein R.; Shindell D.; Staehelin J. (2001) Origin and variability of upper tropospheric nitrogen oxides and ozone at northern mid-latitudes, *Atmospheric Environment* **35** (20), 3421-3433.

Harrison R.M.; Pio C.A. (1983) Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin, *Atmospheric Environment* **17** (9), 1733-1738.

Harrison R.M.; Allen A.G. (1990a) Measurements of atmospheric HNO_3 , HCl and associated species on a small network in eastern England, *Atmospheric Environment* **24A** (2), 369-376.

Harrison R.M.; Sturges W.T.; Kitto A.-M. N; Yuanqian L. (1990b) Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols, *Atmospheric Environment* **24A** (7), 1883-1888.

Harrison R.M.; Kitto A.-M. N. (1990c) Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants, *Atmospheric Environment* **24A** (10), 2633-2640.

Harrison R.M.; Msibi I.M. (1994) Validation of techniques for fast response measurements of HNO_3 and NH_3 and determination of the $[\text{HNO}_3][\text{NH}_3]$ concentration product, *Atmospheric Environment* **24A** (10), 2633-2640.

Harrison R.M.; Grenfell J.L.; Peak J.D.; Clemitshaw K.C.; Penkett S.A.; Cape J.N.; McFadyen G.G. (2000) Influence of air mass back trajectory upon nitrogen compound composition, *Atmospheric Environment* **34**, 1519-1527.

Hertel O.; Christensen J.; Hov Ø. (1994) Modelling of the end products of the chemical decomposition of DMS in the marine boundary layers, *Atmospheric Environment* **28**, 2431-2449.

Hertel O.; Christensen J.; Runge E.; Asman W.A.H.; Berkowicz R.; Hovmand M.F.; Hov Ø. (1995) Development and testing of a new variable scale air pollution model – ACDEP, *Atmospheric Environment* **29**, 1267-1290.

- Hildemann L.M.; Russell A.G.; Cass G.R.** (1984) Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experiment vs theory, *Atmospheric Environment* **18**, 1737-1750.
- Kaneyasu N.; Ohta S.; Murano N.** (1995) Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan, *Atmospheric Environment* **13**, 1559-1568.
- Karlsson R.; Ljungström E.** (1995) Nitrogen dioxide and sea salt particles – a laboratory study, *Journal of Aerosol Science* **26** (1), 39-50.
- Kerminen V.-M.; Teinilä K.; Hillamo R.; Pakkanen T.A.** (1998) Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. *Journal of Aerosol Science* **29**, 929-942.
- Kitto A.-M. N.; Harrison R.M.** (1992) Nitrous and Nitric Acid measurements at sites in South-East England, *Atmospheric Environment* **26A**, 235-241.
- Krell U.; Schlünzen K.H.** (2001) Synthesis and new conception of North Sea research (SYKON) Working group 4: Atmospheric parameters. *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg– Reihe Z*.
- LeBel P.J.; Hoell J.M.; Levine J.S.; Vay S.A.** (1985) Aircraft measurements of ammonia and nitric acid in the lower troposphere, *Geophysical Research Letters* **12**, 401-404.
- Lee D.S.; Halliwell C.; Garland J.A.; Dollard G.J.; Kingdon R.D.** (1998) Exchange of ammonia at the sea surface – A preliminary study, *Atmospheric Environment* **32** (3), 431-439.
- Lewin E.E.; Pena de R.G.; Shimshock J.P.** (1986) Atmospheric gas and particle measurements at a rural Northeastern U.S. site, *Atmospheric Environment* **20**, 59-70.
- Li-Jones X.; Prospero J.M.** (1998) Variations in the size distribution of non-sea salt sulphate aerosol in the marine boundary layer at Barbados: Impact of African dust, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)* **103**, 16073-16084.
- Lindfors V.; Joffre S.M.; Damski J.** (1991) Determination of the wet and dry deposition of sulphur and nitrogen compounds over the Baltic Sea using actual meteorological data. *Finnish Meteorological Institute Contributions No. 4*, Helsinki, Finland.
- Mehlmann H.; Warneck P.** (1995) Atmospheric gaseous HNO₃, particulate nitrate, and aerosol size distributions of major ionic species at a rural site in Western Germany. *Atmospheric Environment* **29**, 2359-2373.
- Millero F.J.** (1996) Chemical Oceanography. 2nd Ed. by Millero F.J., CRC Press, Inc. Boca Raton.

- Monahan E.C.; Spiel D.E.; Davidson K.L.** (1986) A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption, *Oceanic Whitecaps* (ediert von Monahan E.C. und MacNiocaill G.) Reidel, Hingham, MA.
- Mozurkewich M.** (1993) The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size, *Atmospheric Environment* **27A**, 261-270.
- Nadstazik A.; Marks R.; Schulz M.** (2000) Nitrogen species and macroelements in aerosols over the southern Baltic Sea, *Oceanologica* **42 (4)**, 411-424.
- Nielsen T.; Pilegaard K.; Egeloev A.H.; Granby K.; Hummelshøj P.; Jensen N.O.; Skov H.** (1996) Atmospheric nitrogen compounds: occurrence, composition and deposition, *The Science of the Total Environment* **189/190**, 459-465.
- OSPAR Commission** (1993) North Sea Quality Status Report 1993. North Sea Task Force, Oslo and Paris Commission, London, 132.
- OSPAR Commission** (1998a) Data report on the comprehensive study of riverine inputs and direct discharges (RID) in 1996. OSPAR Commission.
- OSPAR Commission** (1998b) Integrated assessment of inputs to the OSPAR Convention area 1990-1996. INPUT special assessment workshop OSPARCOM, The Hague, Netherlands.
- OSPAR Commission** (2000) Quality Status Report 2000; Region II – Greater North Sea. Published by OSPAR Commission, London, 136.
- Ottley C.J.; Harrison R.M.** (1992) The spatial distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North Sea, *Atmospheric Environment* **26A**, 1689-1699.
- Pacyna J.M.; Joerss K.E.** (1991) Proceedings of the EMEP workshop on emission inventory techniques, *EMEP/CCC 1/91*.
- Paerl H.W.** (1997) Coastal eutrophication and harmful algal blooms: importance of Atmospheric deposition and groundwater as new nitrogen and other nutrient sources, *Limnology and Oceanography* **42**, 1154-1165.
- Pakkanen T.A.** (1996) Study of information of coarse particle nitrate aerosol, *Atmospheric Environment* **30**, 2475-2482.
- Pio C.A.; Nunes T.V.; Leal R.M.** (1992) Kinetic and thermodynamic behaviour of volatile ammonium compounds in industrial and marine atmosphere, *Atmospheric Environment* **26A**, 505-512.

- Pio C.A.; Cerqueira M.A.; Castro L.M.; Salgueiro M.L.** (1996) Sulphur and nitrogen compounds in variable marine / continental air masses at the southwest European Coast, *Atmospheric Environment* **30** (18), 3115-3127.
- Plate E.; Schulz M.; Behlen A.; Dannecker W.** (1996) Studies on distribution and origin of Ammonia and Ammonium in the coastal atmosphere. A contribution to subproject ASE. Proceedings of EUROTRAC Symposium '96, Borrell P.M.; Borrell P.; Cvitas T.; Kelly K.; Seiler W. (Ed.), 357-360.
- Plate E.; Schulz M.** (1997) Coarse nitrate formation in a coastal area of the North Sea, *Journal of Aerosol Science* **28**, (Suppl.1), 333-334.
- Plate E.** (2000) Variabilität der Zusammensetzung anorganischer Aerosole – insbesondere der reaktiven Stickstoffverbindungen – in küstennahen Gebieten der Nordsee und Ostsee. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **37**.
- Possanzini M.; Febo A.; Liberti A.** (1983) New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants, *Atmospheric Environment* **17**, 2605-2610.
- Pryor S.C.; Soerensen L.L.** (2000) Nitric Acid-Sea Salt Reactions: Implications for nitrogen deposition to water surface, *Journal of Applied Meteorology* **39**, 725-731.
- Quinn P.K.; Charlson R.J.; Bates T.S.** (1988) Simultaneous observations of ammonia in the atmosphere and ocean, *Nature* **335** (22), 336-338.
- Quinn P.K.; Bates T.S.; Johnson J.E.** (1990) Interactions between the sulfur and reduced nitrogen cycles over the central Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research* **95**, 405-416.
- Quinn P.K.; Asher W.E.; Charlson R.J.** (1992) Equilibria of the marine multiphase ammonia system, *Journal of Atmospheric Chemistry* **14**, 11-30.
- Rebers A.** Deposition von luftgetragenen Schadstoffen über See sowie Entwicklung eines Sammel- und Analysengerätes für marine Naßdeposition, Dissertation *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **31**.
- Rendell A.R.; Ottley C.J.; Jickells T.D.; Harrison R.M.** (1993) The atmospheric input of nitrogen species to the North Sea, *Tellus* **45B**, 53-63.
- Sanders R.J.; Jickells T.D.; Malcolm S.; Brown J.; Kirkwood D.; Reeve A.; Taylor J.; Horrobin T.; Ashcroft C.** (1997) Nutrient fluxes through the Humber estuary, *Journal of Sea Research* **37**, 3-23.
- Schaap M.; Müller K.; ten Brink H.M.** (2002) Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analysed data, *Atmospheric Environment* **36** (8), 1323-1335.
- Schlünzen K.H.** (2001) Physical oceanography and meteorology, in SYKON, *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg – Reihe Z*.

- Schmolke S.** (1994) Der Einfluss physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Variabilität von atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **23**.
- Schönwiese C.D.** (1992) Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. 2. Auflage. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Schulz M.** (1993) Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **17**.
- Schulz M.; Plate E.; Stahlschmidt T.; Dannecker W.** (1995) The potential of vertical profiling of particulate nitrogen species to investigate air-sea-exchange of nitrogen species. *Third International Symposium on Air-Water Gas Transfer*, Jähne, B. Monahan E.C. (Ed.), 745-752.
- Schulz M.; van Beusekom J.; Bigalke K.; Brockmann U.; Dannecker W.; Gerwig H.; Graßl H.; Lenz C.-J.; Michaelsen K.; Niemeier U.; Nitz T.; Plate E.; Pohlmann T.; Raabe T.; Rebers A.; Reinhardt V.; Schatzmann M.; Schlünzen K.H.; Schmidt-Nia R.; Stahlschmidt T.; Steinhoff G.; von Salzen K.** (1999) The atmospheric impact on fluxes of matter and energy in the German Bight. *Deutsche Hydrographische Zeitschrift* **51**, 133-154.
- Schulz M.; Cachier H.; Ebinghaus R.; Ferm M.; Hongisto M.; Iverfeldt A.; Jylha K.; Krüger O.; Kusmierczyk-Michulec J.; de Leeuw G.; Marks R.; Moermann M.; Munthe J.; Nadstazik A.; Ruellan S.; Petersen G.; Plate E.; Ulevicius V.; Schneider B.; Schmolke S.; Sopauskiene D.** (1999) Evolution of the aerosol composition in the BASYS network study and Lagrangian experiments in summer 1997 and winter 1998. *Journal of Aerosol Science* **30**, 97-98.
- Schulz M.; Ferm M.; Hongisto M.; Jylha K.; de Leeuw G.; Marks R.; Nadstazik A.; Plate E.; Tamm S.; Sopauskiene D.; Ulevicius V.** (1999) Atmospheric nitrogen input to the Baltic Sea, *Proceedings of the Third BASYS Annual Science Conference*, Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Deutschland, Extended Abstract, 60-67.
- Schulz M.** (2001) Overview on measurements and monitoring of air-sea exchange of anthropogenic inorganic compounds in the North Sea region, Expertise in Synthesis and New Conception of North Sea Research (SYKON), *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg– Reihe Z*.
- Schwikowski-Gigar M.** (1991) Untersuchungen der Konzentration von Spurenstoffen – insbesondere Stickstoffverbindungen – in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrages in die Nordsee. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **12**.

- Siegismund F.; Schrum C.** (2001) Decadal changes in the wind forcing over the North Sea, *Climate Research* **18**, 39-45.
- Soerensen L.L.; Granby K.; Nielsen H.; Asman W.A.H.** (1994) Diffusion scrubber techniques for measurements of atmospheric ammonia, *Atmospheric Environment* **28 (22)**, 3637-3645.
- Soerensen Geernaert L.L.; Geernaert G.L.; Granby K.; Asman W.A.H.** (1998) Fluxes of soluble gases in the marine atmosphere surface layer, *Tellus* **50B**, 111-127.
- Song C.H.; Carmichael G.R.** (2001) Gas-particle partitioning of Nitric Acid modulated by alkaline aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry* **40**, 1-22.
- Spokes L. Jickells T.; Rendell A.; Schulz M.; Rebers A.; Dannecker W.; Krüger O.; Leermakers M.; Baeyens W.** (1993) High atmospheric nitrogen deposition events over the North Sea, *Marine Pollution Bulletin* **26**, 698-703.
- Stelson A.W.; Seinfeld J.H.** (1981) Chemical mass accounting of urban aerosol, *Environmental Science and Technology* **15**, 671-679.
- Stelson A.W.; Seinfeld J.H.** (1982a) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissoziation constant, *Atmospheric Environment* **16 (5)**, 983-992.
- Stelson A.W.; Seinfeld J.H.** (1982b) Relative humidity and pH dependence of the vapour pressure of ammonium nitrate-nitric acid solutions at 25°C, *Atmospheric Environment* **16 (5)**, 993-1000.
- Sutton M.A.; Dragosits U.; Tang Y.S.; Fowler D.** (2000) Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK, *Atmospheric Environment* **34**, 855-869.
- Tang I.N.** (1980) On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere, *Atmospheric Environment* **14**, 819-828.
- Tang I.N.; Munkelwitz H.R.** (1993) Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols *Atmospheric Environment* **27A**, 467-473.
- Tanner R.L.** (1982) An ambient experimental study of phase equilibrium in the atmospheric system: Aerosol, H^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} NO_3^- , NH_3 (g), HNO_3 (g), *Atmospheric Environment* **16**, 2935-2942.
- Tarrason L.** (2001) Transboundary acidification and eutrophication and ground level ozone in Europe. EMEP Summary Report 2001.
- Ten Brink H.M.; Kruisz C.; Kos G.P.A.; Berner A.** (1997) Composition of the light scattering aerosol in the Netherlands, *Atmospheric Environment* **31 (23)**, 3955-3962.
- Ten Brink H.M.** (1998) Reaktive uptake of HNO_3 and H_2SO_4 in sea salt (NaCl) particles, *Journal of Aerosol Science* **29 (1/2)**, 57-64.

- Toerseth K.; Semb A.; Schaug J.; Hanssen J.E.; Aamlid D.** (1990) Processes affecting deposition of oxidised nitrogen and associated species in the coastal areas of Norway, *Atmospheric Environment* **34**, 207-217.
- Twomey S.** (1953) The identification of individual hygroscopic particles in the atmosphere by a phase-transition method, *Journal of Applied Physics* **24**, 1099-1113.
- Vignati E.; de Leeuw G.; Berkowicz R.** (2001) Modeling coastal aerosol transport and effects of the surf-produced aerosols on processes in the marine atmospheric boundary layer, *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* **106 D17**, 20225-20238.
- Vogt R.; Crutzen P.J.; Sander R.** (1996) A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature* **383**, 327-329 .
- Wagner C.** (1993) Entwicklung eines Meßwertaufnahme- und Auswertesystems für chromatographische und elektrochemische Analyseverfahren. Diplomarbeit, Fachbereich Informatik, Universität Hamburg, unveröffentlicht.
- Weiß J.** (1991) Ionenchromatographie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge VCH.
- Welz B.; Sperling M.** (1997) Atomabsorptionsspektrometrie, 4. Auflage, Weinheim, New York, Chichester, Toronto, Brisbane, Singapur: Wiley-VCH.
- Wexler A.S.; Seinfeld J.H.** (1990) The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol, *Atmospheric Environment* **24A**, 1234-124.

8. Anhang

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Fehlerrechnung (A 1 und A 2, S. 167), die Stoffmengen der Blindwert-Denuder zur Ermittlung des passiv-gesammelten, gasförmigen Konzentrations-Anteils (A 3, S. 168), die Parameter der Volumenkorrektur-Rechnung (A 4, ab S. 169) und die atmosphärischen Konzentrationen der gemessenen und berechneten Aerosolspezies (A 5 und A 6, ab S. 171) aufgeführt. Bei den Tabellen A4 bis A6 ist zu beachten, dass eine Aufteilung über mehrere Seiten nötig war.

A 1: Absolute und relative Fehler der analytischen Bestimmung der einzelnen Ionenarten für die Konzentrations-Klassen < 0.1 mg/L und < 0.5 mg/L. Die Werte stammen aus Wiederholungsmessungen mittels Ionenchromatographie und Photometrie.

Ionenart	Sammel-medium	< 0.1 mg/L			< 0.5 mg/L		
		Standardabweichung			Standardabweichung		
		absolut	absolut	relativ	absolut	absolut	relativ
		[mg/L]	[nmol]	[%]	[mg/L]	[nmol]	[%]
Ammonium	Whatman	0.006	2.9	7.8	0.011	6.0	4.8
	Teflon	0.005	3.2	9.5	0.011	7.3	4.4
	Denuder	0.010	5.3	12.4	0.011	5.6	6.6
Chlorid	Teflon	0.007	2.6	9.0	0.026	9.4	8.8
	Nylon	-	-	-	0.015	4.3	8.2
Nitrat	Teflon	0.001	0.2	1.2	0.004	0.8	1.3
	Nylon	0.001	0.2	1.9	0.004	0.7	1.8
	Denuder	0.002	0.3	2.5	0.003	0.5	1.3
Sulfat	Teflon	-	-	-	0.003	0.4	1.2
	Nylon	-	-	-	0.007	0.8	3.1
	Denuder	-	-	-	0.010	1.0	2.8

A 2: Absolute und relative Fehler der analytischen Bestimmung der einzelnen Ionenarten für die Konzentrations-Klassen < 2 mg/L und < 4 mg/L. Die Werte stammen aus Wiederholungsmessungen mittels Ionenchromatographie und Photometrie.

Ionenart	Sammel-medium	< 2 mg/L			< 4 mg/L		
		Standardabweichung			Standardabweichung		
		absolut	absolut	relativ	absolut	absolut	relativ
		[mg/L]	[nmol]	[%]	[mg/L]	[nmol]	[%]
Ammonium	Whatman	0.040	21.1	3.0	0.025	13.2	1.0
	Teflon	0.013	8.8	1.4	0.029	19.6	1.0
	Denuder	0.013	6.6	1.4	0.006	3.3	0.2
Chlorid	Teflon	0.036	13.2	4.5	0.103	37.9	4.4
	Nylon	0.026	7.4	2.9	0.045	12.6	1.5
Nitrat	Teflon	0.007	1.4	0.8	0.031	6.5	0.9
	Nylon	0.014	2.3	1.6	0.013	2.2	0.5
	Denuder	0.007	1.2	0.7	0.015	2.4	0.5
Sulfat	Teflon	0.048	6.5	4.2	0.051	6.9	2.1
	Nylon	0.008	0.8	0.7	0.012	1.2	0.4
	Denuder	0.014	1.4	1.5	0.021	2.2	0.8

A 3: Stoffmengen [nmol] der Blindwerte der Ammoniak- und Salpetersäure-Denudermessungen. Der Beschichtungs-Blindwert repräsentiert die Präparation der Denuder und der Fieldblank des passiv-gesammelten Anteils während einer Probenahme.

Beginn der Probenahme	Beschichtungs-Blindwert B		Fieldblank FB	
	NH ₃ - Denuder [nmol]	HNO ₃ - Denuder [nmol]	NH ₃ - Denuder [nmol]	HNO ₃ - Denuder [nmol]
16.04.1999	55.2	6.3	-	-
26.05.1999	51.2	7.6	55.4	8.1
01.06.1999	37.8	3.7	345.6	47.1
07.06.1999	114.5	4.0	222.9	98.0
23.06.1999	-	-	89.6	5.6
29.06.1999	-	-	86.3	-
05.07.1999	-	-	75.9	5.8
11.07.1999	-	-	69.4	7.4
19.07.1999	101.4	2.9	132.6	34.1
02.08.1999	67.3	3.5	227.4	49.4
10.08.1999	19.8	7.6	116.5	32.6
16.08.1999	17.2	12.6	40.0	4.7
22.08.1999	17.2	2.0	48.3	21.2
30.08.1999	37.6	6.3	47.5	26.7
07.09.1999	23.4	6.1	68.4	7.1
02.11.1999	21.0	4.1	41.2	10.3
08.11.1999	9.2	10.4	14.6	8.5
22.02.2000	16.7	6.4	28.3	7.1
29.02.2000	112.0	8.0	111.0	13.1
14.03.2000	22.2	9.5	33.4	6.4
04.04.2000	45.6	8.1	52.2	10.0
29.06.2000	39.5	12.8	83.6	28.4
07.07.2000	42.6	17.9	62.4	20.3
13.07.2000	67.2	19.4	70.4	31.6
21.07.2000	44.1	20.6	70.1	27.0
25.07.2000	59.4	8.0	60.1	9.6
27.07.2000	46.6	15.9	81.2	12.2

A 4: Aus der Korrektur-Rechnung des Filterkaskaden-Volumens ermittelte Werte. Die Abkürzungen lauten wie folgt: TAB=Ablufttemperatur-Erhöhung, VF=gemessener Volumenfluss durch das Filterpack, VF_{neu}=neu berechneter Volumenfluss Filterpack, N=Korrekturfaktor des Filterpack-Volumens; S_D= Summe der Denuder-Volumina, V_{alt}=ursprüngliches Filterpack-Volumen, V_{korr}=korrigiertes Filterpack-Volumen. Ab April 2000 konnte aufgrund technischer Probleme keine Aufzeichnung des beprobten Volumens mehr erfolgen. Das Regions-Kürzel beinhaltet den Beginn der jeweiligen Probenahme (Monat, Tag).

Probenahme	TAB [°C]	VF [m³/h]	VF _{neu} [m³/h]	N	S _D [m³]	V _{alt} [m³]	V _{korr} [m³]
1999							
DTB0416	71	0.77	0.64	1.20	8.15	14.75	12.30
WFI0416	95	0.89	0.67	1.32	7.82	16.57	12.59
SWN0416	93	0.91	0.69	1.31	6.09	13.19	10.10
DTB0526	105	0.66	0.45	1.46	11.24	19.43	13.29
WFI0526	76	0.64	0.49	1.31	9.43	12.46	9.52
SWN0526	103	0.56	0.35	1.57	6.82	7.85	5.00
DTB0607	66	0.59	0.48	1.23	16.92	26.08	21.21
WFI0607	59	0.58	0.48	1.21	17.08	20.73	17.16
SWN0607	71	0.63	0.49	1.28	14.18	18.48	14.39
MIN0607	76	0.64	0.48	1.32	5.14	6.57	4.99
NWN0607	34	0.47	0.45	1.05	5.64	4.60	4.37
DTB0623	67	0.58	0.47	1.24	11.35	17.35	14.02
WFI0623	49	0.54	0.47	1.15	9.19	10.39	9.02
SWN0623	56	0.61	0.51	1.19	5.52	6.94	5.81
MIN0623	67	0.63	0.50	1.26	4.99	6.25	4.98
NWN0623	37	0.46	0.43	1.07	5.98	4.78	4.45
DTB0629	55	0.56	0.47	1.18	11.81	17.26	14.63
WFI0629	35	0.54	0.50	1.07	8.80	9.85	9.23
SWN0629	60	0.61	0.40	1.51	7.55	9.49	6.31
MIN0629	66	0.61	0.48	1.27	4.54	5.55	4.37
NWN0629	27	0.45	0.45	1.01	5.64	4.42	4.37
DTB0705	57	0.59	0.49	1.19	11.35	17.47	14.69
WFI0705	44	0.56	0.49	1.13	8.85	10.23	9.02
SWN0705	60	0.63	0.51	1.24	6.92	8.96	7.25
MIN0705	62	0.62	0.50	1.24	4.69	5.83	4.69
NWN0705	24	0.45	0.45	1.00	5.69	4.44	4.46
DTB0711	52	0.56	0.48	1.17	15.32	22.45	19.21
WFI0711	45	0.55	0.48	1.14	8.75	9.99	8.79
SWN0711	58	0.61	0.50	1.22	7.84	9.85	8.09
MIN0711	56	0.59	0.48	1.22	9.53	11.28	9.23
NWN0711	20	0.44	0.44	0.99	11.56	8.85	8.90
DTB0719	47	0.56	0.50	1.13	13.56	20.09	17.75
WFI0719	25	0.53	0.53	1.00	13.08	14.50	14.45
SWN0719	43	0.58	0.52	1.12	9.58	11.52	10.27
MIN0719	50	0.59	0.50	1.18	4.84	5.69	4.84
NWN0719	21	0.46	0.46	0.99	5.46	4.33	4.39
DTB0802	32	0.60	0.57	1.06	11.03	22.41	21.24
WFI0802	5	0.55	0.59	0.92	10.65	14.78	16.12
SWN0802	8	0.57	0.61	0.94	9.12	12.60	13.45
MIN0802	-1	0.50	0.58	0.87	4.29	4.32	4.95
NWN0802	-31	0.37	0.55	0.68	5.44	3.79	5.60
DTB0810	57	0.65	0.56	1.16	8.79	19.55	16.79
WFI0810	24	0.59	0.59	1.01	7.35	11.04	10.99
SWN0810	38	0.66	0.61	1.08	6.21	10.00	9.26
MIN0810	22	0.60	0.61	1.00	4.79	5.80	5.83
NWN0810	-22	0.41	0.57	0.72	5.39	4.08	5.69

A 4 (Fortsetzung): Aus der Korrektur-Rechnung des Filterpack-Volumens ermittelte Werte. Die Abkürzungen lauten wie folgt: TAB=Ablufttemperatur-Erhöhung, VF=gemessener Volumenfluss durch das Filterpack, VF_{neu}=neu berechneter Volumenfluss Filterpack, N=Korrekturfaktor des Filterpack-Volumens; S_D= Summe der Denuder-Volumina, V_{alt}=ursprüngliches Filterpack-Volumen, V_{korrr}=korrigiertes Filterpack-Volumen. Ab April 2000 konnte aufgrund technischer Probleme keine Aufzeichnung des beprobten Volumens mehr erfolgen. Das Regions-Kürzel beinhaltet den Beginn der jeweiligen Probenahme (Monat, Tag).

Probenahme	TAB [°C]	VF [m³/h]	VF _{neu} [m³/h]	N	S _D [m³]	V _{alt} [m³]	V _{korrr} [m³]
DTB0816	71	0.70	0.57	1.23	8.64	20.59	16.74
WFI0816	51	0.70	0.61	1.15	6.72	12.00	10.47
SWN0816	49	0.71	0.63	1.14	6.08	10.52	9.26
MIN0816	41	0.64	0.58	1.11	4.49	5.75	5.20
NWN0816	11	0.49	0.53	0.93	5.44	4.94	5.34
DTB0822	76	0.70	0.55	1.26	11.47	27.16	21.47
WFI0822	52	0.69	0.60	1.16	7.23	12.75	10.96
SWN0822	45	0.69	0.61	1.13	6.33	10.59	9.39
MIN0822	42	0.65	0.58	1.12	8.88	11.53	10.33
NWN0822	9	0.49	0.54	0.91	11.05	10.11	11.06
DTB0830	77	0.70	0.56	1.25	10.88	25.76	20.63
WFI0830	63	0.65	0.53	1.23	10.57	17.50	14.22
SWN0830	53	0.68	0.58	1.18	9.49	15.69	13.35
MIN0830	35	0.63	0.58	1.09	4.49	5.66	5.20
NWN0830	10	0.49	0.52	0.94	5.44	4.96	5.30
DTB0907	60	0.67	0.56	1.19	8.61	19.66	16.48
WFI0907	31	0.65	0.61	1.06	7.31	12.07	11.43
SWN0907	41	0.65	0.59	1.11	6.29	10.00	8.99
MIN0907	38	0.62	0.57	1.10	4.49	5.62	5.09
NWN0907	10	0.47	0.50	0.93	5.61	4.84	5.23
DTB1102	40	0.69	0.63	1.09	14.60	10.26	9.38
WFI1102	32	0.65	0.64	1.03	15.54	9.93	9.65
SWN1102	36	0.70	0.66	1.06	9.57	7.35	6.96
DTB1108	35	0.66	0.63	1.05	11.01	7.41	7.05
WFI1108	42	0.67	0.61	1.10	11.01	7.22	6.54
SWN1108	43	0.70	0.64	1.11	11.31	8.72	7.89
2000							
DTB0229	57	0.80	0.68	1.18	18.79	15.32	13.01
WFI0229	57	0.80	0.67	1.18	21.44	16.65	14.10
SWN0229	55	0.81	0.70	1.15	13.26	11.76	10.21
DTB0314	45	0.71	0.64	1.10	26.00	18.64	16.98
WFI0314	47	0.72	0.65	1.11	26.04	20.87	18.79
SWN0314	53	0.76	0.66	1.16	29.85	16.08	13.92
DTB0404	47	0.73	0.66	1.11	6.18	15.28	13.80
WFI0404	52	0.74	0.64	1.16	20.61	15.21	13.13
SWN0404	62	0.79	0.65	1.22	21.04	16.31	13.33

A 5: Alle Konzentrationswerte der Probenahme auf der Nordsee-Fähre von April 1999 bis August 2000 mit dazugehörigen Fehlern. Konzentrationsangaben in nmol/m³. Das Regions-Kürzel beinhaltet den Beginn der jeweiligen Probenahme (Monat, Tag).

Probe	NH ₃	HNO ₃	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1999									
DTB0416	27 ± 2	10 ± 1	93 ± 3	75 ± 3	92 ± 6	129 ± 0.2	3 ± 0.1	5 ± 0.1	6 ± 0.1
WFI0416	18 ± 1	13 ± 1	112 ± 4	95 ± 3	314 ± 22	341 ± 7.0	8 ± 0.1	9 ± 0.1	36 ± 1.5
SWN0416	16 ± 2	22 ± 1	36 ± 1	49 ± 3	198 ± 14	219 ± 0.3	3 ± 0.1	3 ± 0.1	15 ± 0.1
DTB0526	55 ± 4	52 ± 3	80 ± 3	79 ± 3	54 ± 4	108 ± 0.4	3 ± 0.2	3 ± 0.2	12 ± 0.1
WFI0526	62 ± 4	43 ± 2	108 ± 3	153 ± 4	21 ± 2	111 ± 0.5	3 ± 0.3	5 ± 0.3	12 ± 0.1
SWN0526	49 ± 4	74 ± 4	172 ± 5	176 ± 10	10 ± 4	109 ± 1.0	7 ± 0.5	6 ± 0.5	13 ± 0.3
MIN0526	103 ± 7	44 ± 3	8 ± 5	71 ± 4	336 ± 25	352 ± 1.2	8 ± 0.7	13 ± 0.7	1 ± 0.3
NWN0526	68 ± 6	53 ± 3	5 ± 5	31 ± 2	92 ± 8	108 ± 1.2	1 ± 0.6	3 ± 0.6	8 ± 0.3
DTB0601	81 ± 7	19 ± 2	63 ± 12	46 ± 2	100 ± 7	127 ± 0.3	3 ± 0.2	3 ± 0.2	11 ± 0.1
WFI0601	103 ± 12	11 ± 2	14 ± 19	28 ± 4	2 ± 4	5 ± 0.9	0 ± 0.5	1 ± 0.5	1 ± 0.2
SWN0601	70 ± 12	36 ± 3	41 ± 3	50 ± 3	98 ± 8	126 ± 0.9	2 ± 0.5	3 ± 0.5	12 ± 0.2
MIN0601	81 ± 12	18 ± 3	3 ± 4	7 ± 1	22 ± 4	31 ± 0.9	3 ± 0.5	1 ± 0.5	2 ± 0.2
NWN0601	69 ± 7	7 ± 2	101 ± 4	26 ± 1	90 ± 7	92 ± 1.1	2 ± 0.6	2 ± 0.6	9 ± 0.3
DTB0607	96 ± 6	61 ± 4	61 ± 3	27 ± 1	190 ± 13	184 ± 0.2	4 ± 0.1	5 ± 0.1	17 ± 0.1
WFI0607	69 ± 4	92 ± 5	57 ± 3	29 ± 2	10 ± 1	44 ± 0.3	1 ± 0.2	2 ± 0.2	5 ± 0.1
SWN0607	94 ± 6	137 ± 8	32 ± 2	13 ± 1	5 ± 1	17 ± 0.4	0 ± 0.2	1 ± 0.2	2 ± 0.1
MIN0607	184 ± 12	225 ± 14	84 ± 5	41 ± 2	29 ± 4	74 ± 1.0	1 ± 0.5	2 ± 0.5	7 ± 0.3
NWN0607	241 ± 16	220 ± 13	34 ± 5	10 ± 2	66 ± 6	68 ± 1.2	2 ± 0.6	2 ± 0.6	3 ± 0.3
DTB0623	33 ± 3	4 ± 1	82 ± 2	61 ± 2	150 ± 11	167 ± 0.4	5 ± 0.2	5 ± 0.2	15 ± 0.1
WFI0623	43 ± 4	8 ± 1	79 ± 9	63 ± 2	62 ± 5	95 ± 0.6	3 ± 0.3	3 ± 0.3	10 ± 0.2
SWN0623	49 ± 5	7 ± 2	82 ± 11	85 ± 3	58 ± 5	94 ± 0.9	4 ± 0.5	4 ± 0.5	11 ± 0.2
MIN0623	16 ± 6	10 ± 2	61 ± 4	64 ± 2	24 ± 4	62 ± 1.0	2 ± 0.5	2 ± 0.5	4 ± 0.3
NWN0623	17 ± 6	7 ± 1	73 ± 4	75 ± 4	37 ± 5	53 ± 1.1	2 ± 0.6	3 ± 0.6	4 ± 0.3
DTB0629	40 ± 3	8 ± 1	50 ± 7	77 ± 3	17 ± 1	27 ± 0.3	1 ± 0.2	1 ± 0.2	2 ± 0.1
WFI0629	18 ± 4	17 ± 1	70 ± 3	103 ± 4	29 ± 3	79 ± 0.6	3 ± 0.3	2 ± 0.3	6 ± 0.2
SWN0629	22 ± 4	18 ± 1	126 ± 5	95 ± 4	13 ± 3	71 ± 0.8	3 ± 0.4	1 ± 0.4	7 ± 0.2
MIN0629	16 ± 6	27 ± 2	20 ± 11	61 ± 5	22 ± 5	28 ± 1.2	1 ± 0.6	3 ± 0.6	3 ± 0.3
NWN0629	44 ± 6	6 ± 2	69 ± 13	40 ± 2	69 ± 6	76 ± 1.2	4 ± 0.6	1 ± 0.6	6 ± 0.3
DTB0705	17 ± 2	16 ± 1	109 ± 5	61 ± 3	16 ± 1	48 ± 0.3	2 ± 0.2	5 ± 0.2	7 ± 0.1
WFI0705	33 ± 3	23 ± 2	52 ± 3	57 ± 4	12 ± 2	32 ± 0.6	2 ± 0.3	5 ± 0.3	4 ± 0.2
SWN0705	25 ± 5	27 ± 2	107 ± 5	74 ± 4	18 ± 3	45 ± 0.7	2 ± 0.4	6 ± 0.4	6 ± 0.2
MIN0705	12 ± 6	18 ± 2	70 ± 4	129 ± 7	6 ± 5	21 ± 1.1	2 ± 0.6	4 ± 0.6	4 ± 0.3
NWN0705	16 ± 7	13 ± 2	93 ± 12	113 ± 6	2 ± 5	17 ± 1.1	2 ± 0.6	5 ± 0.6	3 ± 0.3
DTB0711	40 ± 3	11 ± 1	75 ± 3	99 ± 4	23 ± 2	87 ± 0.3	3 ± 0.1	6 ± 0.1	9 ± 0.1
WFI0711	27 ± 3	19 ± 1	66 ± 3	123 ± 4	37 ± 3	116 ± 0.6	4 ± 0.3	6 ± 0.3	12 ± 0.2
SWN0711	73 ± 5	9 ± 1	47 ± 2	73 ± 3	62 ± 5	105 ± 0.6	4 ± 0.3	6 ± 0.3	11 ± 0.2
MIN0711	31 ± 3	25 ± 2	76 ± 4	84 ± 3	16 ± 2	79 ± 0.6	3 ± 0.3	5 ± 0.3	9 ± 0.2
NWN0711	27 ± 3	5 ± 1	85 ± 3	40 ± 1	8 ± 2	29 ± 0.6	2 ± 0.3	2 ± 0.3	4 ± 0.2
DTB0719	22 ± 2	5 ± 1	78 ± 2	69 ± 3	7317 ± 512	6156 ± 123	124 ± 2.5	80 ± 1.6	649 ± 27
WFI0719	35 ± 3	1 ± 1	20 ± 1	38 ± 2	1554 ± 109	1447 ± 30	36 ± 0.2	28 ± 0.2	145 ± 6
SWN0719	35 ± 4	1 ± 1	34 ± 8	22 ± 1	1201 ± 84	1095 ± 22	24 ± 0.3	23 ± 0.3	100 ± 4
MIN0719	10 ± 6	13 ± 2	120 ± 12	67 ± 3	3191 ± 223	3207 ± 66	66 ± 0.6	49 ± 0.6	260 ± 11
NWN0719	24 ± 6	1 ± 2	32 ± 5	47 ± 2	18280 ± 1279	14936 ± 299	25 ± 0.6	217 ± 4.4	2677 ± 113
DTB0802	43 ± 4	3 ± 1	143 ± 4	66 ± 2	49 ± 4	74 ± 0.2	5 ± 0.1	8 ± 0.1	11 ± 0.1
WFI0802	23 ± 3	13 ± 1	127 ± 3	96 ± 4	23 ± 2	40 ± 0.3	3 ± 0.2	4 ± 0.2	5 ± 0.1
SWN0802	7 ± 3	3 ± 1	181 ± 9	156 ± 5	19 ± 2	56 ± 0.4	5 ± 0.2	5 ± 0.2	7 ± 0.1
MIN0802	39 ± 5	1 ± 3	85 ± 5	112 ± 3	42 ± 6	69 ± 1.0	7 ± 0.5	10 ± 0.5	13 ± 0.3
NWN0802	40 ± 6	1 ± 2	134 ± 13	56 ± 3	1 ± 4	5 ± 0.9	1 ± 0.5	3 ± 0.5	2 ± 0.2
DTB0810	39 ± 4	3 ± 1	76 ± 2	79 ± 3	153 ± 11	176 ± 0.3	5 ± 0.2	6 ± 0.2	17 ± 0.1
WFI0810	27 ± 4	8 ± 1	90 ± 3	95 ± 3	40 ± 3	70 ± 0.5	3 ± 0.2	4 ± 0.2	9 ± 0.1
SWN0810	38 ± 5	9 ± 2	77 ± 3	54 ± 2	37 ± 3	59 ± 0.5	3 ± 0.3	3 ± 0.3	6 ± 0.1
MIN0810	7 ± 6	6 ± 2	20 ± 10	16 ± 1	145 ± 10	142 ± 0.9	1 ± 0.5	3 ± 0.5	6 ± 0.2
NWN0810	5 ± 7	1 ± 2	30 ± 11	19 ± 1	48 ± 4	51 ± 0.9	2 ± 0.5	3 ± 0.5	5 ± 0.2

A 5 (Fortsetzung)

Probe	NH ₃	HNO ₃	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1999									
DTB0816	48 ± 4	4 ± 1	57 ± 8	48 ± 2	96 ± 7	118 ± 0.3	3 ± 0.2	3 ± 0.2	11 ± 0.1
WFI0816	39 ± 4	5 ± 2	11 ± 2	28 ± 1	88 ± 6	100 ± 0.5	2 ± 0.3	2 ± 0.3	10 ± 0.1
SWN0816	41 ± 4	8 ± 2	19 ± 2	22 ± 1	73 ± 5	83 ± 0.6	2 ± 0.3	3 ± 0.3	9 ± 0.1
MIN0816	27 ± 6	14 ± 2	32 ± 4	64 ± 2	107 ± 8	136 ± 1.0	3 ± 0.5	3 ± 0.5	11 ± 0.3
NWN0816	29 ± 6	5 ± 2	42 ± 4	47 ± 1	267 ± 19	263 ± 1.0	8 ± 0.5	9 ± 0.5	28 ± 0.3
DTB0822	82 ± 5	12 ± 1	58 ± 3	75 ± 3	31 ± 2	78 ± 0.2	3 ± 0.1	4 ± 0.1	9 ± 0.1
WFI0822	97 ± 5	19 ± 2	178 ± 18	121 ± 5	5 ± 2	40 ± 0.5	2 ± 0.2	3 ± 0.2	5 ± 0.1
SWN0822	105 ± 6	14 ± 2	147 ± 18	183 ± 7	8 ± 2	53 ± 0.5	3 ± 0.3	3 ± 0.3	5 ± 0.1
MIN0822	31 ± 2	13 ± 1	75 ± 4	84 ± 3	16 ± 2	62 ± 0.5	3 ± 0.3	3 ± 0.3	6 ± 0.1
NWN0822	32 ± 3	2 ± 1	17 ± 6	21 ± 1	7 ± 2	11 ± 0.5	0 ± 0.2	1 ± 0.2	1 ± 0.1
DTB0830	77 ± 4	18 ± 1	190 ± 8	179 ± 6	4 ± 1	31 ± 0.2	4 ± 0.1	3 ± 0.1	2 ± 0.1
WFI0830	56 ± 4	42 ± 3	215 ± 9	203 ± 9	2 ± 2	29 ± 0.4	4 ± 0.2	12 ± 0.2	1 ± 0.1
SWN0830	17 ± 3	69 ± 4	265 ± 11	222 ± 12	10 ± 2	40 ± 0.4	5 ± 0.2	4 ± 0.2	2 ± 0.1
MIN0830	35 ± 7	14 ± 2	100 ± 4	207 ± 10	0 ± 4	10 ± 1.0	1 ± 0.5	2 ± 0.5	0 ± 0.3
NWN0830	20 ± 8	7 ± 2	159 ± 5	166 ± 7	1 ± 4	11 ± 1.0	2 ± 0.5	2 ± 0.5	0 ± 0.3
DTB0907	90 ± 5	21 ± 1	171 ± 6	200 ± 9	3 ± 1	40 ± 0.3	5 ± 0.2	5 ± 0.2	4 ± 0.1
WFI0907	140 ± 8	25 ± 2	162 ± 7	190 ± 9	2 ± 2	30 ± 0.4	4 ± 0.2	6 ± 0.2	3 ± 0.1
SWN0907	53 ± 5	25 ± 2	161 ± 5	157 ± 7	4 ± 2	40 ± 0.6	4 ± 0.3	5 ± 0.3	4 ± 0.2
MIN0907	86 ± 7	15 ± 2	28 ± 4	162 ± 7	7 ± 4	50 ± 1.0	2 ± 0.5	4 ± 0.5	4 ± 0.3
NWN0907	61 ± 6	8 ± 1	12 ± 4	103 ± 4	74 ± 6	139 ± 1.0	4 ± 0.5	8 ± 0.5	13 ± 0.3
DTB1102	44 ± 3	16 ± 1	41 ± 2	102 ± 4	718 ± 54	1202 ± 24	27 ± 0.3	9 ± 0.3	131 ± 6.0
WFI1102	51 ± 3	16 ± 1	33 ± 2	142 ± 5	764 ± 57	404 ± 0.5	11 ± 0.3	2 ± 0.3	68 ± 3.3
SWN1102	52 ± 4	16 ± 1	29 ± 3	65 ± 3	1120 ± 83	740 ± 0.7	12 ± 0.4	2 ± 0.4	68 ± 3.5
DTB1108	28 ± 3	14 ± 1	53 ± 3	30 ± 2	456 ± 37	176 ± 0.7	0.3 ± 0.4	7 ± 0.4	0 ± 0.2
WFI1108	21 ± 3	6 ± 1	61 ± 9	14 ± 1	454 ± 37	367 ± 0.8	5 ± 0.4	7 ± 0.4	35 ± 0.2
SWN1108	26 ± 3	4 ± 1	27 ± 8	22 ± 2	17 ± 7	2 ± 0.6	0.1 ± 0.3	6 ± 0.3	0 ± 0.2

A 5 (Fortsetzung)

Probe	NH ₃	HNO ₃	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
2000									
DTB0222	17 ± 2	7 ± 1	57 ± 3	80 ± 4	2276 ± 159	2033 ± 41	39 ± 0.3	37 ± 0.3	212 ± 9.4
WFI0222	7 ± 2	32 ± 2	104 ± 5	95 ± 9	1076 ± 75	947 ± 19	18 ± 0.3	21 ± 0.3	103 ± 4.8
SWN0222	21 ± 4	7 ± 1	75 ± 4	242 ± 8	461 ± 33	449 ± 1	6 ± 0.4	9 ± 0.4	35 ± 0.2
DTB0229	6 ± 1	3 ± 1	22 ± 3	6 ± 1	5497 ± 385	5956 ± 122	148 ± 3.0	115 ± 2.3	727 ± 31
WFI0229	12 ± 1	2 ± 0	13 ± 3	4 ± 0	723 ± 51	2608 ± 52	58 ± 1.2	51 ± 1	305 ± 13
SWN0229	8 ± 3	2 ± 1	18 ± 5	4 ± 1	4630 ± 324	4115 ± 84	97 ± 2.0	74 ± 1.5	479 ± 21
DTB0314	8 ± 1	5 ± 0	29 ± 1	37 ± 2	578 ± 40	506 ± 10	9 ± 0.2	12 ± 0.2	52 ± 2.5
WFI0314	7 ± 1	8 ± 1	29 ± 1	41 ± 2	127 ± 9	135 ± 0	2 ± 0.1	4 ± 0.1	11 ± 0.1
SWN0314	54 ± 3	4 ± 0	41 ± 2	74 ± 3	240 ± 17	239 ± 0	3 ± 0.2	8 ± 0.2	22 ± 1.2
DTB0404	21 ± 2	16 ± 1	96 ± 7	69 ± 3	156 ± 11	173 ± 0	3 ± 0.2	4 ± 0.2	13 ± 0.1
WFI0404	177 ± 8	16 ± 1	107 ± 5	94 ± 5	600 ± 42	559 ± 12	11 ± 0.2	16 ± 0.2	57 ± 2.8
SWN0404	56 ± 4	16 ± 1	21 ± 2	33 ± 2	28 ± 2	45 ± 0	0 ± 0.2	4 ± 0.2	0 ± 0.1
DTB0629	76 ± 4	16 ± 1	27 ± 2	39 ± 2	46 ± 4	67 ± 0	1 ± 0.2	3 ± 0.2	3 ± 0.1
WFI0629	13 ± 1	12 ± 1	43 ± 2	47 ± 2	15 ± 1	39 ± 0	0 ± 0.1	3 ± 0.1	0 ± 0.1
SWN0629	7 ± 1	29 ± 2	93 ± 4	67 ± 4	26 ± 2	45 ± 0	1 ± 0.2	3 ± 0.2	0 ± 0.1
DTB0707	96 ± 7	15 ± 2	16 ± 3	33 ± 2	21615 ± 1512	18646 ± 373	391 ± 7.9	358 ± 7.2	2067 ± 86
WFI0707	13 ± 2	15 ± 1	18 ± 5	7 ± 1	12174 ± 852	10567 ± 217	193 ± 3.9	164 ± 3.3	1008 ± 43
SWN0707	38 ± 4	5 ± 1	33 ± 9	19 ± 2	10042 ± 703	8248 ± 165	193 ± 3.9	164 ± 3.3	1017 ± 43
DTB0713	33 ± 3	13 ± 1	14 ± 1	16 ± 1	1475 ± 105	1290 ± 26	26 ± 0.2	30 ± 0.2	147 ± 6.4
WFI0713	9 ± 1	11 ± 1	18 ± 1	13 ± 1	2336 ± 164	2054 ± 41	44 ± 0.9	47 ± 0.9	230 ± 9.9
SWN0713	9 ± 1	10 ± 1	47 ± 2	29 ± 2	3389 ± 238	2765 ± 56	62 ± 1.3	55 ± 1.1	328 ± 14
DTB0721	38 ± 4	13 ± 1	42 ± 3	51 ± 3	1224 ± 86	1072 ± 22	25 ± 0.3	18 ± 0.3	123 ± 5.7
WFI0721	9 ± 1	10 ± 1	58 ± 2	22 ± 1	357 ± 26	330 ± 0	8 ± 0.3	7 ± 0.3	46 ± 2.3
SWN0721	6 ± 3	8 ± 1	72 ± 3	32 ± 2	829 ± 59	718 ± 15	20 ± 0.3	15 ± 0.3	109 ± 5.1
DTB0725	87 ± 10	39 ± 4	98 ± 6	48 ± 2	163 ± 14	154 ± 1	5.5 ± 0.7	0.7 ± 0.7	0.2 ± 0.4
WFI0725	13 ± 3	48 ± 3	53 ± 4	14 ± 5	75 ± 7	6 ± 1	0.3 ± 0.5	0.7 ± 0.5	0.2 ± 0.3
SWN0725	16 ± 6	66 ± 4	130 ± 6	12 ± 2	116 ± 10	109 ± 1	0.3 ± 0.7	0.7 ± 0.7	0.2 ± 0.4
DTB0727	35 ± 4	198 ± 11	205 ± 9	42 ± 2	408 ± 29	356 ± 1	6 ± 0.3	0.7 ± 0.3	35 ± 1.9
WFI0727	14 ± 1	103 ± 5	245 ± 9	49 ± 1	49 ± 4	48 ± 0.3	1 ± 0.2	0.7 ± 0.2	5 ± 0.1
SWN0727	24 ± 2	40 ± 2	148 ± 7	78 ± 5	161 ± 12	144 ± 0.4	3 ± 0.2	0.7 ± 0.2	14 ± 0.1

A 6 : Konzentrationswerte der berechneten Verbindungen der Probenahme auf der Nordsee-Fähre von April 1999 bis August 2000 mit dazugehörigen Fehlern. Konzentrationsangaben in nmol/m³. Das Regionskürzel beinhaltet den Beginn der jeweiligen Probenahme (Monat, Tag).

Probe	NaNO ₃	ss-Sulfat	nss-Sulfat	Seesalz	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
1999							
DTB0416	58 ± 7	16 ± 2	23 ± 3	108 ± 6	14 ± 7.8	63 ± 7.8	0 ± 0.0
WFI0416	84 ± 23	41 ± 8	9 ± 8	357 ± 23	12 ± 24	60 ± 25	0 ± 0.0
SWN0416	49 ± 14	26 ± 1	0 ± 0	233 ± 14	0 ± 0.0	11 ± 14	8 ± 14
DTB0526	72 ± 5	13 ± 3	41 ± 4	68 ± 4	5 ± 6.1	76 ± 6.8	0 ± 0.0
WFI0526	107 ± 5	13 ± 3	43 ± 5	35 ± 2	39 ± 5.8	68 ± 6.0	0 ± 0.0
SWN0526	117 ± 6	13 ± 5	71 ± 7	24 ± 4	46 ± 8.4	126 ± 9.9	0 ± 0.0
MIN0526	71 ± 25	43 ± 3	0 ± 0	384 ± 25	0 ± 0.0	8 ± 26	3 ± 25
NWN0526	31 ± 8	13 ± 2	5 ± 2	109 ± 8	0 ± 0.0	5 ± 9.8	3 ± 8.6
DTB0601	46 ± 8	15 ± 1	8 ± 2	118 ± 7	0 ± 0.0	30 ± 7.6	2 ± 7.4
WFI0601	4 ± 4	1 ± 1	0 ± 0	3 ± 4	14 ± 5.2	0 ± 0.0	0 ± 0.0
SWN0601	48 ± 8	15 ± 2	8 ± 2	114 ± 8	1 ± 8.8	32 ± 8.6	0 ± 0.0
MIN0601	7 ± 4	4 ± 1	0 ± 0	33 ± 4	0 ± 0.0	0 ± 0.0	3 ± 4.3
NWN0601	17 ± 8	11 ± 2	12 ± 2	102 ± 7	9 ± 8.7	35 ± 8.9	0 ± 0.0
DTB0607	24 ± 13	22 ± 2	21 ± 3	214 ± 13	1 ± 14	59 ± 14	0 ± 0.0
WFI0607	29 ± 2	5 ± 2	29 ± 3	28 ± 1	0 ± 0.0	52 ± 4.1	12 ± 3.0
SWN0607	13 ± 2	2 ± 1	12 ± 1	9 ± 2	0 ± 0.0	24 ± 2.7	2 ± 2.0
MIN0607	41 ± 5	9 ± 3	34 ± 4	55 ± 4	0 ± 0.0	60 ± 7.7	17 ± 5.8
NWN0607	4 ± 6	8 ± 2	6 ± 2	84 ± 6	0 ± 0.0	10 ± 7.9	11 ± 6.4
DTB0623	44 ± 11	20 ± 2	15 ± 3	171 ± 11	17 ± 11	50 ± 11	0 ± 0.0
WFI0623	48 ± 5	12 ± 2	14 ± 2	74 ± 5	14 ± 5.6	40 ± 5.7	0 ± 0.0
SWN0623	51 ± 6	11 ± 2	17 ± 3	70 ± 5	34 ± 6.4	45 ± 6.4	0 ± 0.0
MIN0623	48 ± 5	7 ± 2	17 ± 3	32 ± 4	14 ± 6.5	42 ± 6.6	0 ± 0.0
NWN0623	25 ± 5	6 ± 2	28 ± 3	43 ± 5	46 ± 6.5	27 ± 7.1	0 ± 0.0
DTB0629	14 ± 2	3 ± 1	10 ± 1	20 ± 2	50 ± 2.2	0 ± 0.0	0 ± 0.0
WFI0629	62 ± 3	9 ± 3	48 ± 5	39 ± 3	38 ± 4.8	30 ± 6.3	0 ± 0.0
SWN0629	70 ± 4	9 ± 5	79 ± 7	22 ± 4	24 ± 6.4	101 ± 9.3	0 ± 0.0
MIN0629	11 ± 5	3 ± 2	5 ± 2	25 ± 5	20 ± 7.1	0 ± 0.0	0 ± 0.0
NWN0629	19 ± 6	9 ± 2	6 ± 2	79 ± 6	21 ± 7.9	21 ± 8.1	0 ± 0.0
DTB0705	40 ± 2	6 ± 4	68 ± 6	22 ± 2	9 ± 5.4	99 ± 7.9	0 ± 0.0
WFI0705	25 ± 3	4 ± 2	33 ± 3	17 ± 2	21 ± 3.9	30 ± 4.9	0 ± 0.0
SWN0705	34 ± 3	5 ± 4	68 ± 6	24 ± 3	27 ± 6.3	79 ± 8.5	0 ± 0.0
MIN0705	18 ± 5	3 ± 3	38 ± 4	9 ± 5	70 ± 6.4	0 ± 0.0	0 ± 0.0
NWN0705	17 ± 5	2 ± 2	28 ± 3	5 ± 5	82 ± 6.5	9 ± 7.0	0 ± 0.0
DTB0711	78 ± 4	10 ± 2	28 ± 3	34 ± 2	11 ± 5.0	63 ± 4.4	0 ± 0.0
WFI0711	98 ± 5	14 ± 2	28 ± 3	51 ± 3	17 ± 5.9	50 ± 5.4	0 ± 0.0
SWN0711	60 ± 6	13 ± 2	12 ± 2	75 ± 5	11 ± 6.0	36 ± 5.6	0 ± 0.0
MIN0711	76 ± 4	10 ± 3	42 ± 4	26 ± 2	0 ± 0.0	76 ± 5.9	0 ± 0.0
NWN0711	25 ± 3	3 ± 2	32 ± 3	12 ± 2	14 ± 4.1	67 ± 4.9	0 ± 0.0
DTB0719	0 ± 0	727 ± 125	0 ± 0	7752 ± 526	69 ± 527	0 ± 0.0	0 ± 0.0
WFI0719	38 ± 113	175 ± 30	0 ± 0	1829 ± 113	0 ± 0.0	0 ± 0.0	13 ± 116
SWN0719	22 ± 87	132 ± 23	0 ± 0	1391 ± 87	0 ± 0.0	0 ± 0.0	20 ± 90
MIN0719	67 ± 233	388 ± 67	0 ± 0	4072 ± 233	0 ± 0.0	0 ± 0.0	34 ± 243
NWN0719	0 ± 0	1763 ± 302	0 ± 0	18809 ± 1313	0 ± 0.0	0 ± 0.0	0 ± 0.0
DTB0802	37 ± 5	9 ± 3	36 ± 4	59 ± 4	29 ± 6.0	80 ± 6.6	0 ± 0.0
WFI0802	24 ± 3	5 ± 3	41 ± 4	28 ± 2	63 ± 4.5	64 ± 5.6	0 ± 0.0
SWN0802	46 ± 4	7 ± 3	50 ± 5	26 ± 2	97 ± 5.7	85 ± 6.8	0 ± 0.0
MIN0802	38 ± 7	8 ± 3	36 ± 4	50 ± 6	41 ± 8.5	45 ± 8.9	0 ± 0.0
NWN0802	5 ± 4	1 ± 2	13 ± 2	1 ± 4	51 ± 5.5	26 ± 5.8	0 ± 0.0
DTB0810	52 ± 11	21 ± 2	7 ± 2	175 ± 11	27 ± 11.4	35 ± 11	0 ± 0.0
WFI0810	42 ± 4	8 ± 2	23 ± 3	48 ± 3	45 ± 5.3	45 ± 5.0	0 ± 0.0
SWN0810	32 ± 4	7 ± 2	27 ± 3	44 ± 3	17 ± 4.5	60 ± 5.0	0 ± 0.0
MIN0810	16 ± 11	17 ± 1	0 ± 0	168 ± 11	0 ± 0.0	0 ± 0.0	0 ± 0.0
NWN0810	11 ± 5	6 ± 1	3 ± 2	54 ± 4	8 ± 5.8	12 ± 6.0	0 ± 0.0

A 6 (Fortsetzung)

Probe	NaNO ₃	ss-Sulfat	nss-Sulfat	Seesalz	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
1999							
DTR0816	41 ± 7	14 ± 1.2	6 ± 1.7	111 ± 6.9	7 ± 7.1	26 ± 7.2	0 ± 0
WFI0816	28 ± 7	12 ± 1.0	2 ± 1.3	101 ± 6.4	0 ± 0.0	11 ± 6.9	0 ± 0
SWN0816	22 ± 6	10 ± 1.2	6 ± 1.5	86 ± 5.5	0 ± 0.0	19 ± 6.1	3 ± 6
MIN0816	51 ± 9	16 ± 1.9	8 ± 2.5	124 ± 8.2	13 ± 9.4	19 ± 9.5	0 ± 0
NWN0816	39 ± 19	32 ± 2.1	0 ± 0.0	301 ± 19	8 ± 20	27 ± 20	0 ± 0
DTB0822	60 ± 4	9 ± 2.2	30 ± 3.1	41 ± 2.4	9 ± 4.7	50 ± 4.7	0 ± 0
WFI0822	41 ± 3	5 ± 1.5	20 ± 2.1	11 ± 2.0	79 ± 3.4	46 ± 3.6	0 ± 0
SWN0822	54 ± 3	6 ± 1.7	21 ± 2.3	14 ± 2.4	124 ± 4.2	24 ± 4.1	0 ± 0
MIN0822	56 ± 3	7 ± 2.6	38 ± 3.7	24 ± 2.1	23 ± 5.0	53 ± 5.6	0 ± 0
NWN0822	6 ± 2	1 ± 0.7	3 ± 0.9	8 ± 2.0	14 ± 2.8	3 ± 2.9	0 ± 0
DTB0830	33 ± 6	4 ± 2.9	48 ± 4.1	8 ± 1.1	139 ± 9.6	53 ± 8.7	0 ± 0
WFI0830	31 ± 3	4 ± 5.2	89 ± 7.3	6 ± 1.6	145 ± 10	68 ± 12	0 ± 0
SWN0830	37 ± 3	5 ± 6.2	107 ± 8.8	15 ± 1.7	175 ± 11	90 ± 14	0 ± 0
MIN0830	12 ± 4	1 ± 2.2	31 ± 3.0	1 ± 4.2	100 ± 5.9	0 ± 0.0	0 ± 0
NWN0830	12 ± 4	1 ± 2.8	43 ± 3.8	2 ± 4.2	149 ± 6.3	9 ± 7.3	0 ± 0
DTB0907	43 ± 2	5 ± 3.8	62 ± 5.3	8 ± 1.3	144 ± 6.1	27 ± 8.0	0 ± 0
WFI0907	33 ± 2	4 ± 4.4	74 ± 6.2	6 ± 1.9	143 ± 7.0	19 ± 9.2	0 ± 0
SWN0907	43 ± 3	5 ± 4.4	74 ± 6.3	9 ± 2.5	103 ± 6.0	60 ± 8.5	0 ± 0
MIN0907	50 ± 5	6 ± 2.0	20 ± 2.6	14 ± 4.3	28 ± 6.4	0 ± 0.0	0 ± 0
NWN0907	88 ± 7	17 ± 1.8	7 ± 2.4	91 ± 6.1	4 ± 8.4	8 ± 7.6	0 ± 0
DTB1102	0 ± 0	142 ± 25	0 ± 0.0	1613 ± 59	0 ± 0.0	0 ± 0.0	0 ± 0
WFI1102	0 ± 0	48 ± 1.5	0 ± 0.0	601 ± 57	33 ± 57	0 ± 0.0	0 ± 0
SWN1102	0 ± 0	87 ± 2.5	0 ± 0.0	1006 ± 83	29 ± 83	0 ± 0.0	0 ± 0
DTB1108	0 ± 0	21 ± 1.1	0 ± 0.0	223 ± 37	30 ± 37	0 ± 0.0	0 ± 0
WFI1108	0 ± 0	43 ± 1.7	0 ± 0.0	694 ± 37	14 ± 37	0 ± 0.0	0 ± 0
SWN1108	0 ± 0	1 ± 1.0	1 ± 1.2	17 ± 7	22 ± 7.5	2 ± 7.6	0 ± 0

A 6 (Fortsetzung)

Probe	NaNO ₃	ss-Sulfat	nss-Sulfat	Seesalz	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
2000							
DTB0222	0 ± 0	240 ± 41	0 ± 0.0	2560 ± 165	0 ± 0.0	0 ± 0.0	0 ± 0
WFI0222	35 ± 78	112 ± 21	0 ± 0.0	1188 ± 77	59 ± 78	0 ± 0.0	0 ± 0
SWN0222	61 ± 33	54 ± 3.6	8 ± 5.1	518 ± 33	75 ± 33	0 ± 0.0	0 ± 0
DTB0229	6 ± 404	721 ± 124	0 ± 0.0	7683 ± 404	0 ± 0.0	0 ± 0.0	133 ± 423
WFI0229	0 ± 0	308 ± 53	0 ± 0.0	3321 ± 73	0 ± 0.0	9 ± 91	0 ± 0
SWN0229	4 ± 335	498 ± 85	0 ± 0.0	5307 ± 335	0 ± 0.0	0 ± 0.0	0 ± 0
DTB0314	0 ± 0	60 ± 10	0 ± 0.0	636 ± 42	24 ± 42	0 ± 0.0	0 ± 0
WFI0314	31 ± 9	16 ± 1.1	2 ± 1.5	144 ± 8.9	9 ± 9	20 ± 9.1	0 ± 0
SWN0314	38 ± 17	29 ± 1.9	4 ± 2.7	270 ± 17	30 ± 17	11 ± 17	0 ± 0
DTB0404	46 ± 12	21 ± 1.5	4 ± 2.1	178 ± 11	24 ± 12	29 ± 12	0 ± 0
WFI0404	51 ± 44	68 ± 13	18 ± 13	671 ± 44	36 ± 44	72 ± 46	0 ± 0
SWN0404	25 ± 3	5 ± 0.8	5 ± 1.1	33 ± 2.4	3 ± 3.3	16 ± 3.0	0 ± 0
DTB0629	32 ± 4	8 ± 1.4	16 ± 2.0	55 ± 3.5	4 ± 4.2	22 ± 4.3	0 ± 0
WFI0629	30 ± 2	5 ± 1.8	26 ± 2.5	20 ± 1.4	12 ± 2.7	30 ± 3.5	0 ± 0
SWN0629	26 ± 2	5 ± 3.1	49 ± 4.4	32 ± 2.2	37 ± 4.7	57 ± 6.4	0 ± 0
DTB0707	0 ± 0	2201 ± 378	0 ± 0.0	23481 ± 1556	0 ± 0.0	0 ± 0.0	0 ± 0
WFI0707	7 ± 879	1279 ± 218	0 ± 0.0	13632 ± 879	0 ± 0.0	0 ± 0.0	0 ± 0
SWN0707	0 ± 0	974 ± 168	0 ± 0.0	10386 ± 722	19 ± 722	14 ± 742	0 ± 0
DTB0713	0 ± 0	152 ± 26	0 ± 0.0	1625 ± 108	0 ± 0.0	11 ± 111	0 ± 0
WFI0713	0 ± 0	242 ± 42	0 ± 0.0	2586 ± 170	0 ± 0.0	18 ± 174	0 ± 0
SWN0713	0 ± 0	326 ± 57	0 ± 0.0	3481 ± 245	29 ± 245	17 ± 251	0 ± 0
DTB0721	24 ± 89	130 ± 23	0 ± 0.0	1360 ± 89	21 ± 89	21 ± 92	0 ± 0
WFI0721	22 ± 26	40 ± 2.9	9 ± 4.0	404 ± 26	0 ± 0.0	53 ± 26	5 ± 26
SWN0721	7 ± 61	87 ± 15	0 ± 0.0	920 ± 61	14 ± 61	58 ± 63	0 ± 0

Lebenslauf

Persönliche Daten

Susanne Tamm

geb. am 1.3.1968 in Hamburg

ledig, ein Kind

Schule:

1974-1978 Grundschule Hinter der Lieth

1978-1987 Gymnasium Hartsprung

1987 Abitur

Studium:

1987 - 1996 Studium der Chemie,

1992 Vordiplom

1995 Mündliche Diplomprüfung

1995 - 1996 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von
Prof. Dr. W. Dannecker

Promotion:

1997 Beginn der Promotion

Berufstätigkeit:

1997 - 2001 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am
Institut für Anorganische und Ange-
wandte Chemie der Universität
Hamburg im Rahmen verschiedener
BMBF (KUSTOS)- und EU (ANICE)-
Forschungsvorhaben

