

6. Zusammenfassung

Die Nordsee stellt für die Bevölkerung der Anrainerstaaten in Nordeuropa ein Ökosystem dar, das 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, das 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 Fähre

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 -Konzentrationen.

trationen überstiegen die aus den Meerwasser-Konzentrationen berechneten Gleichgewichtskonzentrationen.

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.