

**Variabilität der Zusammensetzung anorganischer Aerosole  
- insbesondere der reaktiven Stickstoffverbindungen -  
in küstennahen Gebieten der Nordsee und Ostsee**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Elke Plate  
aus Hannover

Hamburg 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker
2. Gutachter Prof. Dr. R. Kramolowsky

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 11.02.2000

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1995 bis Dezember 1999 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. W. Dannecker danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas und seine wohlwollende Unterstützung und Förderung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Einen besonderen Dank sage ich Michael Schulz, aus dessen unermüdlichem Forscherdrang die Projekte hervorgingen, innerhalb derer diese Arbeit durchgeführt wurde. Auch stand er mir mit vielfältigen Ideen und intensiven Diskussionen zur Seite.

Meinen Kollegen im Labor Andreas Rebers, Thomas Stahlschmidt und Susanne Tamm danke ich herzlich für das offene Arbeitsklima. Besonders danke ich auch Andreas Behlen für die Unterstützung bei der Probenahme mit Filterkaskaden und Denudern.

Den vielen helfenden Händen, ohne die derartig umfassende Probenahmen nicht möglich gewesen wären, und die ungeachtet der Tages- oder Nachtzeit sowie bei jedem Wetter tätig waren, danke ich ganz besonders herzlich. Dies waren im wesentlichen Holger Gerwig und Götz Steinhoff, welche die Messungen in Westerhever durchführten. Lise Lotte Sörensen und Bjarne Jensen unterstützten mich bei Probenahmen vertikaler Konzentrationsprofile in Vindeby und auf Östergarnsholm. Am Strand von Lubiatoowo sowie an der Netzwerkstation auf der Halbinsel Hel erfuhr ich die unermüdliche Hilfe von Roman Marks und Anita Nadstazik. Die Stationen Kap Arkona und Hoburg wurden von Bernd Schneider und Ines Petersen bzw. John Munthe betreut. Sorgfältigste Probenahmen wurden von Dalia Sopauskiene und Snieguole Stapcinskaite an der Dünenstation Preila durchgeführt.

Herzlich danken möchte ich auch Martin Ferm für die Zusammenarbeit im Rahmen der Interkalibrierung in Preila sowie Marke Hongisto und ihrer Arbeitsgruppe dafür, dass sie ihre modellierten Aerosolkonzentrationen dem Vergleich mit gemessenen Ergebnissen zur Verfügung stellten.

Dem Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover danke ich für den unkomplizierten mehrfachen Verleih von zwei BERNER-Impaktoren.

Torborg Krugmann, vielen studentischen Hilfskräften und Roswitha Richter (Institut für Ostseeforschung) danke ich für die sorgfältige Durchführung zahlreicher Analysen. Für ihre freundliche Hilfe im Büro danke ich Katrin Brüggmann. Die geduldige Lösung vielfältiger EDV-Probleme verdanke ich Rüdiger Harmel.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die finanzielle Förderung durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technik (KUSTOS), das Marine Forschungsprogramm der Vereinigten Staaten (ASEPS) und der Europäischen Union (BAEX, BASYS).

Herzlichen Dank sage ich meinen Eltern und Freunden für ihre geduldige Begleitung und Unterstützung während der Studien- und Promotionszeit.

*Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens  
endet nicht mit einem Schlusspunkt,  
sondern mit Fragezeichen.*

*Ein Plus an Wissen bedeutet ein Plus an Fragestellungen,  
und jede von ihnen wird immer wieder  
von neuen Fragestellungen abgelöst.*

*Hermann Hesse*

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Speziation der Stickstoffkomponenten</b>	<b>6</b>
2.1 Depositionsabschätzung auf Basis der Aerosolkonzentrationen	6
2.2 Umwandlungsprozesse im marinen Aerosol	7
<b>3 Probenahme- und Analysetechniken</b>	<b>11</b>
3.1 Probenahme des Aerosols mit einer Filterkaskade	11
3.2 Separate Probenahme der Gase HNO <sub>3</sub> und NH <sub>3</sub> sowie der Aerosolpartikel	13
3.3 Messung der Größenverteilung der Komponenten des Aerosols mit dem BERNER-Impaktor	16
3.4 Probenaufarbeitung und chemische Analyse	17
<b>4 Probenahmestrategien und Meßorte</b>	<b>20</b>
4.1 Zeitserien und Monitoring	20
4.2 Modellrechnungen	21
4.3 Vergleichende Messungen (Interkalibrierung)	22
4.4 Netzwerkstudien	22
4.5 LAGRANGE-Messungen, Meßachsen	23
4.6 Vertikalprofile des Aerosols	24
4.7 Experimente und Probenahmeorte	25
<b>5 Fehlerabschätzung der Aerosolprobenahme anorganischer Inhaltsstoffe</b>	<b>31</b>
5.1 Systemische Untersuchungen	31
5.2 Fehleranalyse durch Vergleichsmessungen	42
<b>6 Charakterisierung der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Zusammensetzung des Aerosols</b>	<b>57</b>
6.1 Tages- und Nachtkonzentrationen von Salpetersäure und Nitrat	57
6.2 Zeitlich parallele Experimente in der Nordsee und in der Ostsee	61
6.3 Regionale Konzentrationsunterschiede an den Stationen in der Nordsee und Ostsee	63
6.4 Regionaler Vergleich der Aerosolkonzentrationen in der Ostsee	69
6.5 Saisonaler Vergleich der Aerosolkonzentrationen in der Ostsee	71
6.6 Bewertung der Modellrechnungen von Aerosolkonzentrationen mit dem HIRLATAR-Modell	74

<b>7 Zusammensetzung des Aerosols</b>	<b>85</b>
7.1 Versuch der Schließung der Ionenbilanz	85
7.2 Berechnung der Zusammensetzung des Aerosols	88
<b>8 Störung der Zusammensetzung des kontinentalen Aerosols durch Seesalz</b>	<b>104</b>
8.1 Vertikale Konzentrationsprofile	104
8.2 LAGRANGE-Studien in der Nordsee	117
<b>9 Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>10 Literatur</b>	<b>136</b>
<b>11 Anhang</b>	<b>143-215</b>

## Verwendete Symbole und Abkürzungen

Äq	Äquivalent
ASEPS	Air Sea Exchange Prozess Studies
BAEX	Baltic Aerosol Experiment
BASYS	Baltic Sea System Study
c	Konzentration
D	Denuder
DB	Deutsche Bucht
EMEP	„Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe“
FK	Filterkaskade
FS ALK	Forschungsschiff ALKOR
FS AVH	Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT
FS HEI	Forschungsschiff HEINCKE
FS PAP	Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK
GD	geometrischer Durchmesser von Partikeln [ $\mu\text{m}$ ]
GOT	Probenahmestation auf Insel Östergarnsholm, westl. Gotland (S)
h	Stunden
HEL	Probenahmestation auf der Halbinsel Hel (Polen)
HOB	Probenahmestation bei Hoburgen auf Gotland (S)
IAAC	Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Univ. Hbg.
IVL	Schwedisches Umwelt- und Forschungsinstitut, Göteborg (S)
IPV	Physikalisches Institut, Vilnius (Litauen)
KAP	Probenahmestation bei Kap Arkona auf Rügen (D)
KUSTOS	Küstennahe Stoff- und Energieflüsse – Der Übergang Land-Meer in der südöstlichen Nordsee
LUB	Probenahmestation bei Lubiatowo (Polen)
METRAS	Mesoskaliges Transport- und Strömungsmodell
N	Anzahl
NH <sub>x</sub>	$\Sigma (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$
NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Nicht-Seesalz-Sulfat
PRE	Probenahmestation bei Preila (Litauen)
SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Seesalz-Sulfat
$\sigma$	Standardabweichung
ü. NN	über Normal Null
VIN	Probenahmestation bei Vindeby, nördlich der Insel Lolland (Dk)
WHA	Probenahmestation bei Westerhever - Adamssiel

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Atmosphäre umfasst einen sehr geringen Massenanteil der Erde und kann schnell auf natürliche und anthropogene Einflüsse reagieren. Zunehmend wichtig ist es, den menschlichen Einfluss auf die Atmosphäre gegenüber natürlichen Trends und sich daraus ergebende Änderungen des Klimas zu erkennen und zu quantifizieren. Dafür ist es unerlässlich, das Zusammenspiel der Atmosphäre mit Ozeanen, Landoberflächen und ökologischen Systemen im allgemeinen zu erforschen.

Die Atmosphäre ist mehr als *nur* die Mischung von verschiedenen Gasen. Jeder Kubikzentimeter Luft enthält Hundert bis Millionen feiner Partikel und konzentrierter Flüssigkeitströpfchen. Laut Definition umfasst der Begriff „Aerosol“ die Suspension von festen und gelösten Partikeln in einer Gasmischung. Die Zusammensetzung der Aerosolpartikel, die von Ort zu Ort und von Partikel zu Partikel enorm variiert, bestimmt Interaktionen mit dem umgebenden Gas.

Aerosolpartikel spielen in der Atmosphäre bedeutende Rollen: Sie transportieren wenig flüchtiges Material über große Distanzen. Spezies wie z.B. Eisen, Nitrat oder Ammonium, können weite Strecken über das Meer transportiert werden, bevor sie auf der Wasseroberfläche deponieren (u.a. SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991, SCHULZ 1993, REBERS 1997) und in einer an Nährstoff verarmten Umgebung eutrophierend wirken. Sie bestimmen wesentliche optische Eigenschaften der Atmosphäre. Dazu gehört, neben spektakulären Sonnenuntergängen, der Einfluss auf unser Klima durch Absorption und Streuung des Sonnenlichts, welches so nur zum Teil bis zur Erdoberfläche vordringt. Aerosolpartikel wirken als Kondensationskeime, auf denen sich Wolken- und Nebeltröpfchen bilden. Einige Spezies können gas- oder partikelförmig vorliegen. Ihre Verteilung über beide Phasen bestimmt deren Transport in der Atmosphäre, da Gase und Partikel unterschiedlich lange Aufenthaltsdauern im Aerosol haben. Und im Aerosol finden chemische Reaktionen statt.

Im Jahr 1999 wurde der 6.000.000.000ste Erdenbürger geboren! Parallel zur immer schneller wachsenden Weltbevölkerung nehmen Energieverbrauch, Industrialisierung und Emissionen von Schadstoffen zu. Nach VITOUSEK et al. (1997) liegen derzeit die anthropogen bedingten Emissionen von Stickoxiden und Ammoniak noch in der gleichen Größenordnung wie die natürlichen, steigen aber an. Es wird prognostiziert, dass mit steigenden Bevölkerungszahlen und weiterhin zunehmendem fossilen Energieverbrauch besonders in den Entwicklungsländern die  $\text{NO}_x$ -Emissionen bis zum Jahr 2020 um



25 - 50 % ansteigen (GALLOWAY et al. 1994). Globale Auswirkungen auf die Atmosphäre, auf das Klima und den Lebensstandard der meisten Menschen sind bisher nicht verlässlich vorherzusagen.

Dennoch wurde in Europa in den letzten Jahren für die wichtigsten anthropogen emittierten Stoffe  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$  eine leichte Abnahme der Emissionen konstatiert (EMEP 1998). Auf diesen Werten beruhende Depositionsabschätzungen folgen in etwa dem abnehmenden Trend.

### *Bislang verfügbare Datenbasis*

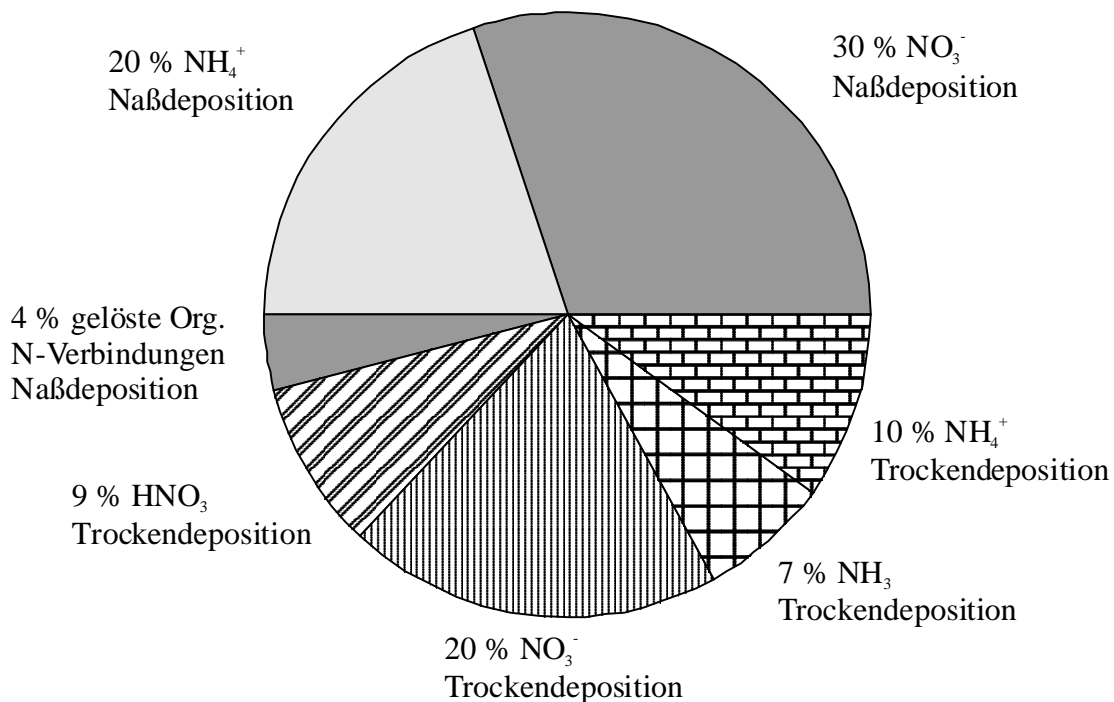
Überwachungsstationen, an denen über Jahre die atmosphärischen Konzentrationen gemessen werden, sind aus logistischen Gründen meistens an Land oder an der Küste lokalisiert. Nur wenige atmosphärische Langzeitmessungen wurden bisher auf Plattformen und Schiffen in der offenen Nordsee und Ostsee durchgeführt (REBERS 1997, TAMM und SCHULZ 1999). Im Rahmen des EMEP-Programms (Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe) werden seit 1979 in einer breit angelegten Zusammenarbeit der Europäischen Länder Emissionskataster erstellt, die Luftqualität überprüft und mit Modellen Transport sowie Deposition von anthropogen emittierten Schadstoffen berechnet (z.B. EMEP 1998 und 1999). Trotz Anstrengungen, an den diversen Stationen eine vergleichbare Qualität der Messungen zu gewährleisten, werden Filterhalter ungleicher Bauart, unterschiedliche Pumpensysteme und Filtermaterialien sowie Beschichtungslösungen verwendet (z.B. EMEP 1996), so dass der resultierende Datensatz bezüglich einer vergleichbaren Qualität kritisch betrachtet werden muss. Dieses Problem betrifft weitere in diversen Projekten erstellte Datensätze, die von unterschiedlichen wissenschaftlichen Gruppen erhoben wurden.

### *Atmosphärische Einträge von Stickstoffverbindungen in Nordsee und Ostsee*

Für die Nordsee, insbesondere den Bereich der Deutschen Bucht ( $24500 \text{ km}^2$ ), die durch hohe Flusseinträge und durch die Nähe zu industriell und landwirtschaftlich hochproduktiven Ländern charakterisiert ist, wurde von BEDDIG et al. (1997) ein Stickstoffbudget aufgestellt. Berücksichtigt wurden Stickstoffbeiträge aus der Atmosphäre, Flüssen, Strömungen aus dem Ozean, Sedimentation und Remineralisierung. Der atmosphärische Beitrag belief sich nach Hochrechnungen aus Messungen auf  $70000 \text{ t N a}^{-1}$  für den Zeitraum 1991 - 1992, das sind ca. 30 % des Gesamteintrags.

In Abb. 1-1 wird der relative Stickstoffeintrag verschiedener Spezies durch Nass- und Trockendeposition gezeigt, wie RENDELL et al. (1993) ihn aus Mes-

sungen für die südliche Nordsee extrapoliert hatten. Danach macht die Trocken-  
deposition mehr als 40 % des atmosphärischen Eintrags aus. Nach Messungen  
von SCHWIKOWSKI-GIGAR (1991) trägt die Trockendeposition mit  
20 – 40 % zur Totaldeposition bei.



**Abb. 1-1:** Relativer Beitrag wesentlicher Stickstoffspezies zur Deposition in die südliche Nordsee (230000 km<sup>2</sup>), nach RENDELL et al. (1993).

Die Ostsee ist ein Nebenmeer und nur durch einen engen Durchlass über die Nordsee mit dem Atlantik verbunden. Die ständige Frischwasserzufuhr aus Flüssen, der nur gelegentliche Austausch mit Nordseewasser und die starke Schichtung von Wasserkörpern unterschiedlichen Salzgehalts bedingen den Brackwassercharakter der Ostsee. Das Wasser in der Ostsee hat eine lange mittlere Verweilzeit von 25 - 35 Jahren. Das Meeresökosystem wird daher durch den Eintrag von Schadstoffen besonders empfindlich getroffen.

In einem Bericht der HELSINKI-Kommission (HELCOM 1997) wird der atmosphärische Eintrag oxidiert und reduzierter Stickstoffverbindungen in die Ostsee (415000 km<sup>2</sup>) für die Jahre 1991 – 1995 auf 274000 t N a<sup>-1</sup> geschätzt. Für die Jahre 1986 – 1990 ist der N-Eintrag noch mit 324000 t N a<sup>-1</sup> angegeben worden. Die abnehmende Deposition gilt für die reduzierten und oxidierten Stickstoffverbindungen gleichermaßen und kann zum Teil durch günstige Wetterlagen während des betrachteten Zeitraums bedingt sein.

## Aufgabenstellungen

Aerosolforschung wird von diversen Fachrichtungen durchgeführt. Daher war eine interdisziplinäre und internationale Zusammenarbeit im Rahmen von Projekten unerlässlich, zumal das bisherige Verständnis der atmosphärischen Prozesse nicht ausreicht, um die Folgen zunehmender Emissionen und damit einhergehender Deposition von Schadstoffen einschätzen zu können. Für die Erstellung und Parameterisierung von Aerosolmodellen werden akkurate Datensätze benötigt, die in aufwendigen Feldexperimenten erstellt werden müssen. Auch dies spricht für die Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Variabilität der Zusammensetzung des Aerosols in marinen Regionen der Nordsee und Ostsee bezüglich der anorganischen wasserlöslichen Inhaltsstoffe charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk lag auf den Stickstoffspezies  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , die als Nährstoffe im Meerwasser von besonderer Bedeutung sind. Dazu sollten in den Feldexperimenten Probenahmen mit Filterkaskaden und Denudern durchgeführt werden, wie sie technisch von BEHLEN (1996) ausführlich beschrieben wurden.

Bei der Durchführung von Intensivmesskampagnen sollten gezielt Messstrategien getestet werden, die Untersuchungen zum Einfluss von Seesalz auf ein kontinental und anthropogen geprägtes Aerosol erlauben. Messungen auf dem offenen Meer sind für diese Studien besonders geeignet, weil kaum störende anthropogene Emissionen hinzukommen. Ein Schwerpunkt sollte auf die Durchführung von LAGRANGE-Experimenten (Erläuterung in Kapitel 4.5) in der Deutschen Bucht gelegt werden, um Veränderungen in der Aerosolzusammensetzung beim Transport eines Luftpakets zu bestimmen. Darüber hinaus sollten Studien über den Austausch von Stoffen an der Grenzfläche Luft – Meer durch Messungen von vertikalen Konzentrationsprofilen durchgeführt werden.

Während zahlreicher Messkampagnen wurden neben gezielt eingesetzten Prozessstudien Zeitserien der anorganischen Aerosolkonzentrationen gemessen. Die daraus resultierenden Datensätze sollten in sich konsistent sein und hinsichtlich Durchführung und Qualität der Probenahme dokumentiert werden, um deren Nutzung von modellierenden Arbeitsgruppen zu ermöglichen.

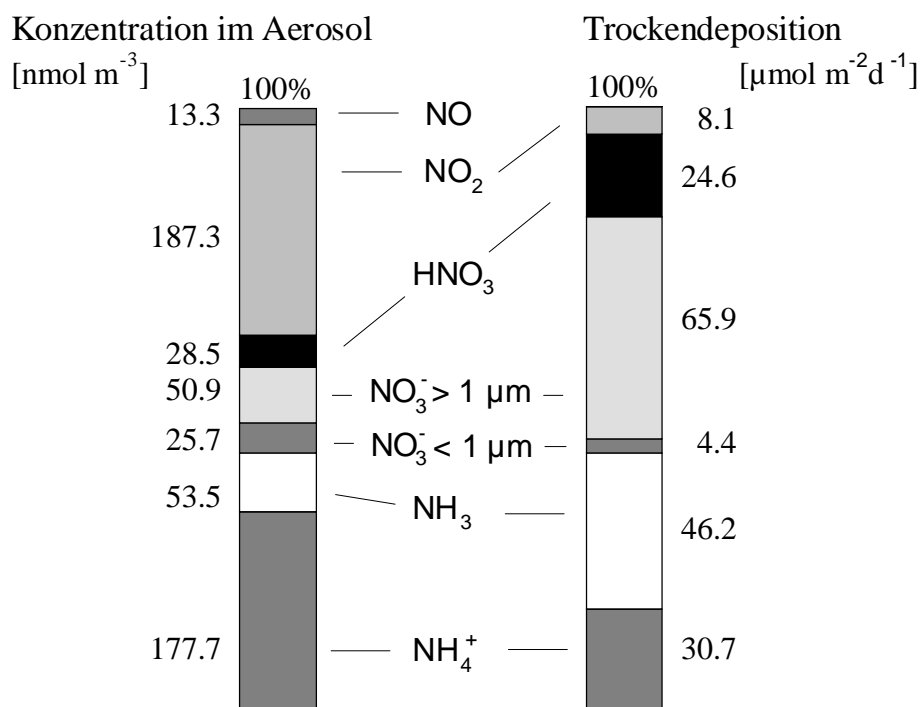
Die Bereitstellung von experimentell erhobenen Daten und die Durchführung von Prozessstudien stellen hohe Qualitätsanforderungen an Messungen im Feldexperiment, da geringe Konzentrationsunterschiede leicht von Fehlern der Probenahme überdeckt werden können. Mit Hilfe von Interkalibrierungen sollte



## 2 Speziation der Stickstoffkomponenten

### 2.1 Depositionsabschätzung auf Basis der Aerosolkonzentrationen

Die Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre setzen sich aus sehr unterschiedlichen Spezies zusammen. Mit den Datensätzen, die während zweier intensiver Messkampagnen (1994/1995) in der Deutschen Bucht gewonnen wurden, haben SCHULZ et al. (1999) eine Bilanzierung der Stickstoffkomponenten im Aerosol der marinen Atmosphäre und darauf aufbauend eine Quantifizierung des Beitrags der wichtigsten Spezies zur trockenen Deposition vorgenommen (Abb. 2-1).



**Abb. 2-1:** Anteile der häufigsten Stickstoffverbindungen und -ionen im Aerosol, gemessen auf dem Forschungsschiff in der Deutschen Bucht 1994/1995, sowie ihr Beitrag zur trockenen Deposition.

Emissionen der Stickoxide NO und NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>) sowie NH<sub>3</sub> sind weitgehend anthropogenen Ursprungs. Sie unterliegen in der Atmosphäre physikalischen und chemischen Prozessen, aus denen ein komplexes luftchemisches Gleichgewicht hervorgeht. Abhängig von ihrer Wasserlöslichkeit, ihres Diffusionskoeffizienten oder der Masse des Partikels, in dem sie vorliegen, verbleiben die N-Spezies unterschiedlich lange im Aerosol. Es zeigt sich, dass die Stickoxide, welche ca. 1/3 der N-Verbindungen ausmachen, einen nur sehr geringen Beitrag zur Deposition liefern. Ihre lange Aufenthaltsdauer im Aerosol bewirkt dagegen eine weite Verteilung bis in entfernte, vom Menschen weitgehend unbeeinträchtigte Gebiete.

tigte Gebiete. Weil die Stickoxide wenig wasserlöslich sind, ist die photochemische Bildung von gasförmiger  $\text{HNO}_3$ , die schnell weiter zu partikulärem  $\text{NO}_3^-$  reagiert, für die Auswaschung der oxidierten N-Verbindungen aus der Atmosphäre bedeutend.  $\text{HNO}_3$  ist sehr gut wasserlöslich und reagiert schnell. Grobes Nitrat, welches aus der Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit Seesalz oder Mineralstaub entsteht, hat eine kurze atmosphärische Aufenthaltsdauer und liegt daher nur in geringen Mengen im Aerosol vor, macht jedoch mehr als 1/3 der trockenen Stickstoffdeposition aus. Im Feinstaub ( $< 1 \mu\text{m}$ ) liegt  $\text{NO}_3^-$  als wenig stabiles  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vor, das abhängig von Luftfeuchtigkeit und -temperatur in die Gase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$  dissoziiert (STELSON und SEINFELD 1982).

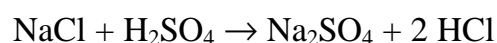
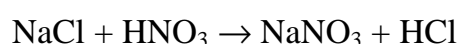
$\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$  tragen mit mehr als 1/3 zu den N-Spezies bei. Während die Base  $\text{NH}_3$  durch Neutralisation atmosphärischer Säuren und auf Grund sehr guter Wasserlöslichkeit schnell deponiert und daher eine relativ kurze Aufenthaltsdauer im Aerosol hat, wird die Feinstaubkomponente  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hauptsächlich durch Nassdeposition ausgewaschen und hat eine längere mittlere Lebensdauer im Aerosol.

In der Bilanz wurde das sehr stabile Distickstoffoxid  $\text{N}_2\text{O}$ , das aus diffusen anthropogenen Quellen freigesetzt wird, nicht berücksichtigt, da es in der Troposphäre, im Gegensatz zur Stratosphäre, keine bedeutende Rolle spielt (VITOUSEK et al. 1997).

Mittlerweile zeichnet sich ab, dass organische Stickstoffverbindungen ebenfalls signifikant zum atmosphärischen Budget beitragen. An der Nassdeposition sind die gelösten organischen Stickstoffverbindungen mit 31 – 88 % in Neuseeland (TIMPERLEY et al. 1985) und mit nur 4 % im Bereich der Nordsee (RENDELL et al. 1993, Abb. 1-1) beteiligt.

## 2.2 Umwandlungsprozesse im marinen Aerosol

Besondere Beachtung finden in den letzten Jahren die Reaktionen von freien atmosphärischen Säuren ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit Seesalzaerosol, bei denen  $\text{HCl}$  von weniger flüchtigen Säuren aus dem Aerosoltröpfchen nach folgenden Reaktionsgleichungen verdrängt wird:



In Tab. 2-1 wird ein Überblick einiger experimentell ermittelter Daten bezüglich des  $\text{Cl}^-$ -Verlustes in Seesalzaerosol für verschiedene Regionen gegeben.

Die Massenverteilung von  $\text{NO}_3^-$  und Nicht-Seesalz-Sulfat ( $\text{NS-SO}_4^{2-}$ ) in groben Partikeln geht mit der Oberflächenverteilung von Seesalz einher (z.B. HARRISON und PIO 1983, MAMANE und GOTTLIEB 1992). Dieser Zusammenhang lässt vermuten, dass die Austauschreaktion an der Partikeloberfläche stattfindet.

TEN BRINCK et al. (1997) erklären dem widersprechend, dass die Substitution von  $\text{Cl}^-$  durch  $\text{HNO}_3$  hauptsächlich in Partikelgrößen von 1 – 2  $\mu\text{m}$ , der Austausch durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in feineren Partikeln von 0.5 – 1  $\mu\text{m}$  stattfindet. Diese Abhängigkeit der reagierenden Säure von der Größenverteilung des Seesalzes wird auch in den Ergebnissen von PIO und LOPES (1998) reflektiert (Tab. 2-1). Demnach kann eine von der Oberfläche bestimmte Reaktion nicht gleichermaßen bei der Substitution durch beide Säuren stattfinden. TEN BRINK (1998) untersuchte die Reaktion von Seesalzpartikeln mit  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer Aerosolkammer. Die Substitution durch  $\text{HNO}_3$  erfolgte langsam mit der Freisetzung von  $\text{HCl}$  als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt. Die Reaktion konnte nur an Aerosoltröpfchen beobachtet werden und war unerwartet nicht abhängig von der Größenverteilung. Anders die Reaktion von Seesalz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sie wird von der Partikelgröße beeinflusst. Daraus folgt, dass für diesen Fall der Transport der Säure zum Partikel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die anschließende Substitution erfolgt schnell und irreversibel. Zusätzlich kann  $\text{NO}_3^-$  aus feinen Seesalzpartikeln von kondensierender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ähnlich wie  $\text{Cl}^-$ , verdrängt werden. Das unterschiedliche Verhalten beider Säuren begründet TEN BRINK (1998) mit der Tatsache, dass  $\text{HNO}_3$  als Gas und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorwiegend in Tröpfchen kondensiert im Aerosol vorliegen. Die unterschiedlichen Größenverteilungen von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  werden danach nur durch die Reaktion von Seesalz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestimmt.

In feinen Seesalzpartikeln (< 1  $\mu\text{m}$  AD) haben PIO et al. (1996) im Winter einen mittleren Chloridverlust von 16 % und im Sommer von 94 % bestimmt (siehe auch PIO und LOPES 1998). Den großen saisonalen Unterschied erklären sie mit einem höheren Dampfdruck der  $\text{HCl}$  bei hoher Umgebungstemperatur und geringerer relativer Feuchtigkeit während der Sommermonate. Zusätzlich können höhere  $\text{HNO}_3$ -Vorkommen im Sommer den  $\text{Cl}^-$ -Verlust verstärkt haben.

Bei der Aerosolprobenahme mit Filtern kann eine chemische Reaktion mit bereits abgeschiedenen Partikeln auf der Filteroberfläche über die Probenahmedauer nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Daher sind positive Artefakte bezüglich der Reaktion von Seesalz mit anthropogenen Gasen möglich. Bei

Probenahmen mit Impaktoren und anschließender Bestimmung der Einzelpartikel z.B. mittels eines Elektronenmikroskops und energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse wird dieser Fehler weitgehend vermieden. In anthropogen belasteten Luftmassen wurde auch auf diese Art eine große Anzahl von Seesalzpartikeln bestimmt, in denen  $\text{Cl}^-$  vollständig durch  $\text{NO}_3^-$  verdrängt war (z.B. ROTH und OKADA 1998, MAMANE und GOTTLIEB 1992).

**Tab. 2-1:** Experimentelle Daten und Erkenntnisse zur Reaktion von Seesalz mit atmosphärischen Säuren.

Ort		Cl <sup>-</sup> -Verlust [%]	NaNO <sub>3</sub> [nÄq m <sup>-3</sup> ]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [nÄq m <sup>-3</sup> ]	Autoren
Areao, portugiesische Atlantikküste	> 2µm, Sommer	24	52.3	34.7	PIO und LOPES (1998)
	< 2µm, Sommer	67	20.4	50.1	
	> 2µm, Winter	4	13.3	3.7	
	< 2µm, Winter	9	8.0	2.1	
Mamodeiro, 24 km landeinwärts	> 2µm, Sommer	60	34.0	15.8	
	< 2µm, Sommer	81	9.0	18.2	
	> 2µm, Winter	10	8.9	1.3	
	< 2µm, Winter	44	9.2	4.2	
O. Bairro, 30 km landeinwärts	> 2µm, Sommer	68	26.7	13.0	
	< 2µm, Sommer	86	13.3	23.2	
	> 2µm, Winter	20	12.8	3.6	
	< 2µm, Winter	48	9.6	4.5	
Küste Nordfinnland	3.5 – 7.5 µm	43 ± 32	Cl <sup>-</sup> -Verlust durch SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> sowie zu geringem Anteil MSA <sup>-</sup> , Oxalat, Malonat, Succinat		KERMINEN et al. 1998b
	1.8 – 3.5 µm	65 ± 29			
	0.94 – 1.8 µm	90 ± 17			
	< 1µm	~ 100			
Küste Südfinnland bei Helsinki	> 10 µm	~ 30	Cl <sup>-</sup> -Verlust aus Seesalz und Mineralstaub durch SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		KERMINEN et al. 1997
	~ 1 µm	> 95			
Puerto Rico, Karibik		7 – 25			MARTENS et al. (1973)
Bucht von San Francisco		6 – 90			

Die Bedeutung dieser Reaktion für die Aufenthaltsdauer der oxidierten Stickstoffverbindungen im Aerosol ist in der Literatur umstritten. Die NO<sub>x</sub>-Verbindungen liegen lange im Aerosol vor und werden daher weit transportiert. Mit der Bildung von HNO<sub>3</sub> entsteht eine reaktive Spezies, die gut wasserlöslich ist und schnell deponiert. Ihre Reaktion zu groben NaNO<sub>3</sub>-haltigen Partikeln kann die Deposition der oxidierten N-Verbindungen verzögern oder beschleunigen. Nach LAMMEL (1997) ist die Verweildauer der Stickoxide und ihrer Folgeprodukte im Aerosol auf Grund einer erhöhten Depositionsrate von groben NaNO<sub>3</sub>-Partikeln verkürzt. Modellrechnungen von PRYOR und SÖRENSEN (1999) ergaben - abhängig von der Windgeschwindigkeit u - ein variierendes



relatives Depositionsverhalten von  $\text{NaNO}_3$  zur freien  $\text{HNO}_3$ . Danach deponiert  $\text{HNO}_3$  nur bei sehr geringen oder sehr hohen Windgeschwindigkeiten ( $u < 3.5 \text{ m s}^{-1}$  oder  $u > 10 \text{ m s}^{-1}$ ) langsamer als  $\text{NaNO}_3$ -Partikel. Für mittlere Windgeschwindigkeiten von  $3.5 < u < 10 \text{ m s}^{-1}$  berechneten sie eine geringere Depositionsgeschwindigkeit der  $\text{NaNO}_3$ -Partikel ( $3.2 \mu\text{m GD}$ ) gegenüber der freien Säure. Diese Windverhältnisse herrschen häufig vor und haben die Verteilung der oxidierten N-Spezies in weiter entfernte Gebiete zur Folge.

Eine ähnliche Austauschreaktion wird auch zwischen Mineralstaub und atmosphärischen Säuren beobachtet, wobei  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{CaSO}_4$  entstehen (HARRISON und KITTO 1990, DENTENER et al. 1996, PAKKANEN 1996, LI-JONES und PROSPERO 1998). Diese Reaktion gewinnt an Bedeutung, wenn kein Seesalzaerosol präsent ist. Es ist bisher nicht eindeutig geklärt, mit welcher Spezies atmosphärische Säuren reagieren, wenn ein gemischtes Aerosol mit Mineralstaub und Seesalz vorliegt.

### 3 Probenahme- und Analysetechniken

Die eingesetzten Probenahmeverfahren sowie die darauffolgende Analytik zur Bestimmung der wasserlöslichen Aerosolbestandteile und der gasförmigen Salpetersäure und Ammoniak sind in der Literatur beschrieben, wurden bereits früher im Arbeitskreis optimiert und erfolgreich eingesetzt (SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991, SCHMOLKE 1994, BEHLEN 1996). Es wurden Filterkaskaden und Gasdiffusionsabscheider, sogenannte Denuder, angewandt, mit denen die Bestandteile des Aerosols diskontinuierlich über ein bestimmtes Probenahmeintervall integriert gemessen werden können. Für die separate Bestimmung der partikulären und gasförmigen Bestandteile wurden diese Techniken unterschiedlich miteinander kombiniert.

Es wird hier ein kurzer Überblick der angewandten Probenahme- und der anschließenden Analysemethoden gegeben, die für unterschiedliche Probenahmestrategien eingesetzt wurden (siehe Abschnitt 4). Detaillierte Betrachtungen zur Präzision und Repräsentativität der durchgeführten Probenahmen erfolgen in Abschnitt 5.

#### 3.1 Probenahme des Aerosols mit einer Filterkaskade

Die Probenahme mit der Filterkaskade (FK) ist eine filtrierende Sammeltechnik für die Gesamtheit der partikulären und gasförmigen Bestandteile des Aerosols (z.B. HARRISON und KITTO 1990). Für diese Arbeit wurden aus PTFE gefertigte Filterkaskaden verwendet, wie sie von BEHLEN (1996) konzipiert wurden (PLATE 1995). Die anströmende Luft trifft zuerst auf einen Partikelfilter aus PTFE, an dem partikuläre Bestandteile zurückgehalten werden. Saure Gase wie  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  absorbieren auf dem nachfolgenden, basisch wirkenden Nylonfilter, und  $\text{NH}_3$  wird schließlich auf einem letzten, mit Phosphorsäure imprägnierten Papierfilter abgeschieden. Eine Übersicht der verwendeten Filtermaterialien und deren Vorbehandlung ist in Tab. 3-1 gegeben.

Neben den gasförmigen Substanzen im Aerosol werden auf dem basisch wirkenden Nylon- und dem sauer beschichteten Papierfilter auch Dissoziationsprodukte der Partikel vom PTFE-Filter abgeschieden. Gleichzeitig ist es möglich, dass auf bereits abgeschiedenen Partikeln Gase absorbieren und somit erhöhte Konzentrationen auf dem PTFE-Filter analysiert werden. Diese sogenannten Artefakte machen es unmöglich, allein mit einer Filterkaskade die partikulären Konzentrationen und die der Gase sicher zu bestimmen (APPEL et al. 1980, HARRISON et al. 1990).

**Tab. 3-1:** Filtertypen und deren Vorbehandlung im Rahmen der Bearbeitung verschiedener Projekte.

Filtertyp	Firma	Porenweite [µm]	Vorbehandlung	Projekt
PTFE	Sartorius	0.45	keine	KUSTOS 1994-96
		5.0	keine	alle anderen
Nylon	Sartorius	0.45	keine	KUSTOS, BAEX 1994
			gewaschen mit $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ Pufferlösung	KUSTOS 1995-96, ASEPS 1994
	Gelman	1.0	keine	alle anderen
Papier	Whatman 41		imprägniert mit 0.5 ml 5 %iger $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung	KUSTOS, BAEX 1994
			gewaschen, imprägniert mit 0.5 ml 5 %iger $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung	alle anderen

Im Laufe der Arbeit wurden kleinere Änderungen des Verfahrens eingeführt. So wurde versucht, den Volumenstrom durch die Filterkaskade zu erhöhen, indem der Filterwiderstand verringert wurde. Dafür wurden Partikelfilter mit einer größeren Porenweite von 5 µm angewandt. Eine Abschätzung möglicher Verluste an kleinen Partikeln, die auf dem Partikelfilter nicht zurückgehalten werden können, wird in Kapitel 5 gegeben. Aus dem gleichen Grund wurde zu Nylonfiltern mit Porenweiten von 1 µm gewechselt. Diese Filter erwiesen sich gleichzeitig als blindwertarm (Tab. 5-1), wodurch sich die reinigende Vorbehandlung erübrigte.

Die Ansaugöffnung der Filterkaskade zeigt bei der Probenahme senkrecht nach unten. Um Verwirbelungen im Probeluftstrom und damit das Abscheiden von Gischt, feinen Nebel- oder Regentropfen auf dem Partikelfilter zu vermeiden, bestanden die Ansaugöffnungen einheitlich aus 10 cm langen PTFE-Stützen mit einem Innendurchmesser von 4 cm (PLATE 1995), womit eine Laminarisierung des Probeluftstromes erzielt werden sollte, bevor dieser auf den Partikelfilter trifft.

Die Probenahme mit der Filterkaskade erfolgte meistens über 12 Stunden, variierte jedoch je nach logistischem oder experimentellem Bedarf zwischen 6 und 45 Stunden. Nach der Probenahme wurden die Filter einzeln in Polypropylen-Proberöhrchen verschlossen und bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

Die atmosphärische Konzentration einer bestimmten Komponente setzt sich aus der Summe der für die drei verschiedenen Filter einzeln gemessenen Konzentrationen einer Kaskade unter Berücksichtigung des Probenahmevolumens zusammen.

### 3.2 Separate Probenahme der Gase $\text{HNO}_3$ und $\text{NH}_3$ sowie der Aerosolpartikel

Bei der Probenahme mit Filterkaskaden können partikuläre und gasförmige Bestandteile des Aerosols nicht sicher getrennt voneinander bestimmt werden. Daher werden kombinierte Probenahmen mit Filterkaskaden und Annular-Denudern angewandt. Zunächst wurde in dieser Arbeit die Denuder-Differenz-Methode eingesetzt, bei der die Konzentrationen gasförmiger  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  und auch  $\text{HCl}$  durch Differenzbildung der Konzentrationen, bestimmt in einer Filterkaskade ohne Denuder und einer Filterkaskade mit Denuder, ermittelt werden (Tab. 3-2). Besonders in Reinluftgebieten mit niedrigen atmosphärischen Konzentrationen resultiert dabei, bedingt durch die Fehlerfortpflanzung, ein großer Fehler (BEHLEN 1996). Durch den Einsatz von einer Filterkaskade und zwei Annular-Denudern, die hinsichtlich  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{NH}_3$  analysiert werden, konnte der Fehler der Probenahme gesenkt werden (Tab. 5-5).

**Tab. 3-2:** Berechnung der Partikel- und Gaskonzentrationen bei der Denuder-Differenz-Methode und der Annular-Denuder-Methode.

	Denuder-Differenz-Methode				Filterkaskade / Annular-Denuder			
	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$
Berechnung	$\text{FK}-\text{FK}_D$	$\text{FK}_D$	$\text{FK}-\text{FK}_D$	$\text{FK}_D$	D	$\text{FK}-D$	D	$\text{FK}-D$

FK:  $\Sigma$  (Konzentration der Komponente, bestimmt in einer Filterkaskade ohne Denuder)

$\text{FK}_D$ :  $\Sigma$  (Konzentration partikulärer Komponenten, bestimmt in der Filterkaskade hinter zwei Denudern)

D: Konzentration, direkt bestimmt mittels Annular-Denuder

#### *Annular-Denuder*

Zur Probenahme von Gasen wurden Ringspalt-Gasdiffusionsabscheider, sogenannte Annular-Denuder, verwendet, bei denen sich das Verhältnis der beschichteten Denuderoberfläche zum Probevolumen günstig auf die Sammel-effizienz auswirkt. Die Probeluft strömt laminar durch einen Denuder, dessen Wandungen beschichtet sind und dadurch als Senke für die untersuchte gasförmige Komponente wirken (Tab. 3-3). Weil Gase größere Diffusionskoeffizienten als Partikel haben, werden sie an den Wandungen absorbiert,

während Partikel im Luftstrom verbleiben. Die Dimensionierung der Annular-Denuder geht auf eine Berechnung von POSSANZINI et al. (1983) zurück.

**Tab. 3-3:** Verwendete Beschichtungslösungen für Annular-Denuder (AD) zur Absorption von Salpetersäure und Ammoniak, bzw. für Annular-Denuder zur Vorabscheidung bei der Denuder-Differenz-Methode (DDM).

Beschichtungslösung	Probegas
2 %ig NaCl, 1 %ig Glycerin, SiO <sub>2</sub> (Korngröße 0.45 µm)	HNO <sub>3</sub> (AD)
2 %ig MgO, 1 %ig Glycerin	HNO <sub>3</sub> (DDM)
2 %ig Zitronensäure, 1 %ig Glycerin, SiO <sub>2</sub> (Korngröße 0.45 µm)	NH <sub>3</sub> (AD)
2 %ig Zitronensäure, 1 %ig Glycerin	NH <sub>3</sub> (DDM)

Der Beschichtung wird Glycerin zugesetzt, um die Wandungen der Denuder während der Probenahme leicht feucht zu halten und eine optimale Absorption der Gase zu gewährleisten. Damit die Beschichtung auch bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit, wie in der marinen Atmosphäre häufig vorkommend, an den Wandungen der Denuder haftet, wird fein gemahltes SiO<sub>2</sub> in der Beschichtung eingesetzt.

Mit Hilfe von kritischen Düsen wurde ein laminarer Probeluftstrom von ca. 7 L min<sup>-1</sup> im Denuder gewährleistet. Zur Beruhigung der Probeluft wurde die untere Öffnung der Denuder während der Probenahme durch ein Polypropylen-Röhrchen verlängert. Damit sollten Kontaminationen durch Partikel und feine Tröpfchen infolge von Verwirbelungen im Denudereinlass vermieden werden (Kapitel 5).

Die atmosphärische Konzentration des untersuchten Gases ergibt sich direkt aus der Analyse des Denudereeluats unter Berücksichtigung des Probenahmevolumens (Tab. 3-2).

#### *Denuder-Differenz-Methode*

Bei der Denuder-Differenz-Methode wird die Konzentration von Gasen über eine Kombination von zwei Annular-Denudern und zwei Filterkaskaden bestimmt (SHAW et al. 1982, FORREST et al. 1982). Hinter zwei in Reihe geschaltete Annular-Denuder zur Abscheidung von NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> werden mit einer Filterkaskade die partikulären Bestandteile des Aerosols einschließlich der Dissoziationsprodukte vom Partikelfilter gesammelt. In einer zweiten, parallel laufenden Filterkaskade wird gleichzeitig das gesamte Aerosol einschließlich der gasförmigen Anteile gesammelt.

Ohne eine Analyse der in den Denudern abgeschiedenen Gase kann man dann aus der Konzentrationsdifferenz beider Filterkaskaden den gasförmigen Anteil in der Probeluft berechnen (Tab. 3-2) (SHAW et al. 1982, PLATE 1995, BEHLEN 1996).

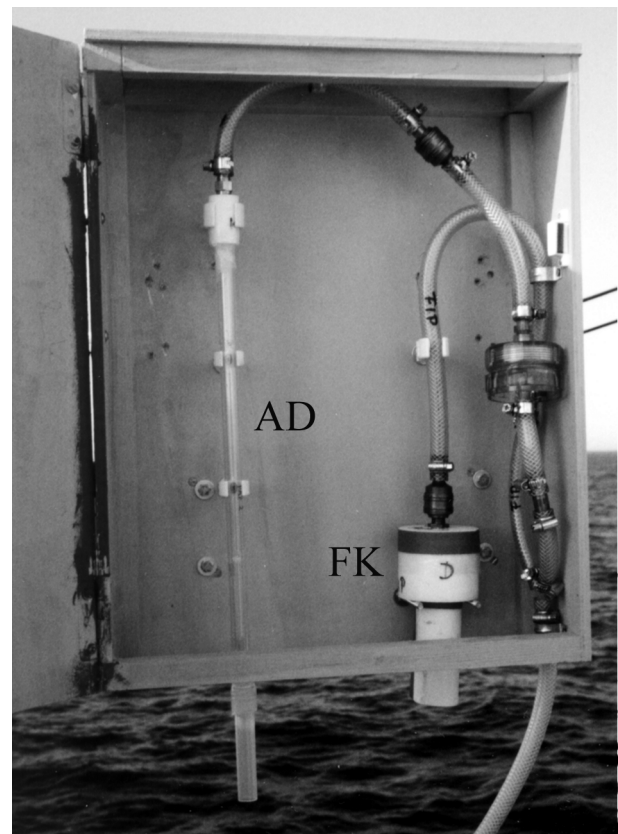
### Probenahme von Aerosolpartikeln

Die Aerosolprobenahme mit der Filterkaskade ermöglicht, wie bereits erwähnt, die Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und an Partikel gebundenen Substanzen, separiert diese jedoch nicht. Erst über eine Kombination von Filterkaskaden und Denuder ist es möglich, den partikulären Anteil einer flüchtigen bzw. reaktiven Substanz im Aerosol zu bestimmen.

#### *Filterkaskade und Annular-Denuder*

Über die parallele Probenahme mit zwei Annular-Denudern ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ) und einer Filterkaskade (Abb. 3-1) lässt sich die Konzentration von partikulärem  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NH}_4^+$ ) aus der Differenz des gesamten Nitrats, bestimmt mit der Filterkaskade, und des gasförmigen  $\text{HNO}_3$  ( $\text{NH}_3$ ), gemessen mit dem Annular-Denuder, berechnen (Tab. 3-2).

**Abb. 3-1:** Probenahme mit einem Annular-Denuder (AD) und einer Filterkaskade (FK) in einer nach unten offenen Holzummantelung, die als Wetterschutz dient und zum Probenwechsel geöffnet werden kann.



#### *Denuder-Differenz-Methode*

Bei der Denuder-Differenz-Methode werden mit einer Filterkaskade hinter zwei Annular-Denudern zweifellos nur die partikulären Bestandteile des Aerosols sowie deren Dissoziationsprodukte gesammelt (Tab. 3-2). Grobe Partikel gehen wegen der langen Laufstrecke für die Probeluft undefiniert verloren.

### **Bestimmung des Probevolumens**

Zum Ansaugen der Probeluft wurden Filterkaskaden und Denuder über ein Schlauchsystem mit einer einzigen Kohleschieberpumpe der Firma BECKER (maximal 6 m<sup>3</sup>/h, -860 mbar) verbunden. Für parallel arbeitende Filterkaskaden, mit und ohne vorhergehenden Denudern, ergaben sich daher streng kohärente Pumpenleistungen. Der Volumenstrom wurde für jede Filterkaskade und jeden Annular-Denuder einzeln mit kritischen Düsen geregelt und im Labor mit Hilfe eines Rotameters (ROTA, L 63) überprüft. Das gesamte Volumen der Probeluft wurde über eine Gasuhr mit Temperaturfühler hinter der Pumpe bestimmt und auf 25°C korrigiert.

Während der KUSTOS-Experimente trat ein relativ hoher Filterwiderstand in den Filterkaskaden auf, und die kritischen Düsen arbeiteten nicht im optimalen Unterdruckbereich, so dass der Volumenstrom mehr durch die Bauweise der Filterkaskade und die Porenweite der angewandten Filter als von der kritischen Düse bestimmt wurde. Für diese Experimente wurde das Volumen der Probenahme zweier paralleler Filterkaskaden daher mit einer Gasuhr hinter der Pumpe gemessen und auf 25°C normiert. Mit dem Verhältnis der Durchflüsse beider Filterkaskaden wurde anschließend das Volumen der Probenahme für die einzelne Filterkaskade berechnet. Für weitere Experimente wurden Filter mit größeren Porenweiten benutzt (Tab. 3-1), wodurch der Strömungswiderstand in einer Filterkaskade sank und der Volumenstrom tatsächlich durch die kritischen Düsen bestimmt wurde.

Während der Messkampagne in Preila (Litauen) 1996 wurden die Volumenströme eines Schlauchsystems mit einer Filterkaskade und zwei Annular-Denudern zusätzlich am Einlass mit einer geeichten Gasuhr (SCHLUMBERGER,  $V_{\max} = 1.6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) vom schwedischen Umweltinstitut (IVL) überprüft. Die Durchsätze wichen um ca. 1 % für die Annular-Denuder und um ca. 3 % für die Filterkaskade von den im Labor mit dem Rotameter ermittelten Durchsätzen ab.

### **3.3 Messung der Größenverteilung der Komponenten des Aerosols mit dem BERNER-Impaktor**

Die Größenverteilung der Bestandteile des Aerosols zwischen mittleren Durchmessern von 0.02 – 11.3 µm wurde mit einem 10-stufigen Unterdruck-Impaktor (LPI 25-14) nach BERNER bestimmt, dessen Funktionsweise sehr anschaulich bei SCHMOLKE (1994) erklärt ist. Der Volumenstrom wird durch eine kritische Düse am Impaktorauslass auf genau 25.12 L min<sup>-1</sup> bei 20°C und 1013 mbar geregelt. Die Probenahme erfolgte auf Polycarbonatfiltern (Nucleopore ) mit

einem äußeren Durchmesser von 76 mm, einem ausgestanzten Innendurchmesser von 32 mm und einer Porenweite von 0.2  $\mu\text{m}$ . Für eine Vergleichsmessung im Rahmen des KUSTOS-Projektes und für die BASYS-LAGRANGE-Experimente wurden Leihgeräte der selben Bauart vom Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover eingesetzt. Die Anzahl der Proben wurde während der BASYS-LAGRANGE-Experimente auf acht Impaktorstufen für mittlere Partikeldurchmesser von 0.087 – 11.3  $\mu\text{m}$  reduziert. Mögliche Mehr- und / oder Minderbefunde durch die Art der Probenahme mit einem BERNER-Impaktor sind ausführlich bei SCHMOLKE (1994), TEN BRINCK et al. (1997), KERMINEN et al. (1997b) beschrieben.

### 3.4 Probenaufarbeitung und chemische Analyse

Die Proben wurden nach Möglichkeit bis zur Laboranalyse im Kühlschrank aufbewahrt. Die PTFE-, Papier- und Polycarbonatfilter wurden mit ca. 12 ml entionisiertem Wasser (SERALPUR) und die Nylonfilter mit ca. 10 ml einer  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Pufferlösung (2.5 mmol/0.75 mmol) für 45 Minuten im Ultraschallbad extrahiert (SCHWIKOWSKI-GIGAR 1991). Die Annular-Denuder wurden mit ca. 10 ml entionisiertem Wasser (SERALPUR) über 30 Minuten in einer Schüttelmaschine extrahiert. Vor der Analyse wurden die Extrakte der Papierfilter sowie die der Annular-Denuder filtriert, um Papierfasern bzw.  $\text{SiO}_2$  aus der Lösung zu entfernen.

Bei allen eingesetzten Analysemethoden wurde darauf geachtet, dass sich die Präzision und die Richtigkeit der Analyse für verschiedene Proben entsprechen. Um eine bestmögliche Vergleichbarkeit korrespondierender Proben mit nur geringen Konzentrationsunterschieden (Höhenprofil, bzw. LAGRANGE-Situation) zu erzielen, wurden zusammengehörige Proben in Serie analysiert.

Matrixeffekte wurden vermieden, indem die Kalibrationslösungen den Proben entsprechend zubereitet wurden. Dies galt für die Eluate der Nylonfilter ( $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Pufferlösung) und die sauren Lösungen der Papierfilter und  $\text{NH}_3$ -Denuder ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Zitronensäure). Alle Analysen wurden zweifach durchgeführt.

### Ionenchromatographie

Die Extrakte der PTFE-, Nylon- und Polycarbonatfilter wurden an einem Ionenchromatographen mittels Leitfähigkeitsdetektion (Fa. DIONEX, Modell CDM-1) hinsichtlich der Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  bestimmt. Die Lösungen der NaCl-beschichteten  $\text{HNO}_3$ -Denuder wurden über UV-Detektion (Fa. SHIMADZU, SPD-6AV) auf  $\text{NO}_3^-$  analysiert, um den Einfluss der Chloridmatrix auf die



Nitratbestimmung auszuschließen. Verwendet wurden Chromatographiesäulen vom Typ DIONEX AS9-SC 4 mm mit einer Vorsäule vom Typ AG9-SC 4 mm. Zur Verbesserung des Signal-Untergrund-Verhältnisses wurde ein ASRS I-Suppressor benutzt. Eine Pumpe der Firma THERMO SEPARATION PRODUCTS (TSP CONSTRA METRIC 3200) gewährleistete eine Eluenten-Fließgeschwindigkeit von  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . Die Probenaufgabe erfolgte über einen Autosampler (TSP SPECTRA SERIES AS 100), wobei nach jeweils 8-12 Proben eine lineare 3-Punkt-Kalibration durchgeführt wurde. Die Datenaufnahme und Auswertung der Messungen erfolgte über das Programm DART (Discrete Analytical Research Tool), welches von WAGNER (1993) im Rahmen einer Diplomarbeit erstellt worden war. Nach Durchführung einer Untergrundkorrektur wurden die Messungen über die Peakflächen ausgewertet. Eine ausführlichere Beschreibung der Ionenchromatographie, der verwendeten Gerätekomponenten und der Auswertung mittels DART kann bei DORN (1997) und REBERS (1997) nachgelesen werden.

### **Ammonium-Bestimmung mittels der Fließinjektionsanalyse**

Die Mehrzahl der Probelösungen wurden mittels einer Gasdiffusionsmethode mit photometrischer Detektion am Fließinjektionsanalysator (FIA) der Firma ISMATEC auf ihren Gehalt an  $\text{NH}_4^+$  untersucht. Durch Zugabe von Natronlauge zur Probelösung wird Ammoniak aus der Probelösung verdrängt und gelangt durch eine PTFE-Membran in eine pH-Indikatorlösung (Bromkresolpurpur). Die Farbänderung wird photometrisch bei 570 nm bestimmt und über die Peakhöhe ausgewertet. Kalibriert wurde das System für einen Konzentrationsbereich zwischen  $0.1$  und  $2.0 \text{ mg L}^{-1}$  über ein Polynom 2. Grades (FUNK et al. 1985). Die gesamte Methode ist ausführlich bei TAMM (1996) und besonders bei REBERS (1997) beschrieben.

### **Ammonium-Bestimmung mittels der Photometrie**

Um das große Probenaufkommen zu bewältigen, wurden die PTFE-Proben des 2. BASYS-Experimentes (1998) unter Verwendung eines UV-Photometers (PERKIN ELMER Lambda 2) unter Einsatz der BERTHELOT-Reaktion analysiert. Dabei wird die Bildung eines Indophenol-Farbstoffes mit einem Absorptionsmaximum von  $\lambda = 660 \text{ nm}$  bestimmt (DRECKMANN 1992, TAMM 1996). Die Auswertung erfolgte nach einer 5-Punktkalibration mit Konzentrationen zwischen Null,  $0.1$  und  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  mit Hilfe eines Polynoms.

### Atomspektrometrische Verfahren

Die Eluate der PTFE-Filter und der Impaktorproben wurden am Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer (PERKIN ELMER, Typ 5500) auf die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  vermessen. Eine gute Beschreibung der atomspektrometrischen Methoden gibt SCHNEIDER (1987).

### Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen der chemischen Analyse einer wässrigen Probelösung wurden als 3fache Standardabweichung der Konzentrationen von 10 Messungen einer Blanklösung ermittelt (Tab. 3-4) und zum besseren Vergleich mit Aerosolmessungen auf ein Probenahmeluftvolumen entsprechend einer Sammelzeit von ca. 14 Stunden umgerechnet.

**Tab. 3-4:** Nachweisgrenzen ( $3 \cdot \sigma_{10 \cdot \text{Blanklösung}}$ ) [ $\text{nmol m}^{-3}$ ] der analytischen Methoden, errechnet für ein Probenahmenvolumen von  $10 \text{ m}^3$  (FK) bzw.  $7 \text{ m}^3$  (D).

Komponente	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Probenträger \ Methode	AES	AES	AAS	AAS	FIA	IC	IC	IC
PTFE-Filter, Polycarbonatfilter	1.2	0.5	2.4	0.5	2.6	1.2	1.4	0.7
Nylonfilter (extrahiert mit $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ )	-	-	-	-	2.6	1.7	0.5	0.5
Papierfilter ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	-	-	-	-	1.9	-	-	-
Annular-Denuder (Zitronensäure bzw. $\text{NaCl}$ )	1.2	-	-	-	3.5	-	1.2	-

TEN BRINCK et al. (1997) ermittelten eine Hintergrund-Konzentration für die hauptsächlich anthropogen emittierten Aerosolspezies von  $1.6 \text{ nmol NO}_3^- \text{ m}^{-3}$  und  $1.0 \text{ nmol SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3}$  in arktischen marinen Luftmassen. Diese geringen Reinluftkonzentrationen könnten mit einer  $10 \text{ m}^3$ -Probenahme noch nicht sicher bestimmt werden. In den meisten Fällen wurden jedoch Proben in höher belasteten Luftmassen genommen, so dass die Dauer der Probenahme auch verkürzt werden konnte, ohne dass die analytische Nachweisgrenze erreicht wurde.

## 4 Probenahmestrategien und Messorte

In den Jahren 1994 bis 1998 fanden im Rahmen verschiedener internationaler und interdisziplinärer Projekte mehrwöchige Messkampagnen in der Deutschen Bucht/Nordsee, der dänischen Beltsee sowie der zentralen Ostsee statt. Spezifische Prozess-Studien wurden zur Untersuchung bestimmter Eigenschaften des Aerosols durchgeführt. Die Strategie solcher Feldexperimente wird in diesem Abschnitt vorgestellt und eine kurze Beschreibung der Probenahmeorte gegeben.

### 4.1 Zeitserien und Monitoring

Im Verlauf einer Messkampagne wird abhängig von den meteorologischen Bedingungen Aerosol unterschiedlicher Zusammensetzung an den jeweiligen Probenahmeort transportiert. Je nach Dauer der Probenahme lassen sich Änderungen der Aerosolkonzentration, die durch meteorologische oder tageszeitliche Parameter verursacht werden, detektieren. Während intensiv durchgeführter Messkampagnen werden deshalb über einen begrenzten Zeitraum zeitlich möglichst hoch aufgelöst die wichtigsten Parameter des Aerosols gemessen. Zum Erkennen von saisonalen Unterschieden sowie Langzeittrends in der Zusammensetzung des Aerosols müssen diese intensiven Messkampagnen mehrfach am gleichen Ort und zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit sind sogenannte Überwachungsstationen (Monitoring), wie sie in dem HELCOM-Programm von der HELSINKI-Kommission zur Bewertung der Luftqualität betrieben werden (z.B. HEIDAM 1992). Im Rahmen dieser Luftüberwachungsprogramme werden wenige, möglichst automatisierte Probenahmegeräte über lange Zeiträume betrieben. Der resultierende Datensatz umfasst jedoch oft nicht die gleiche Vielfalt an Informationen wie bei intensiv durchgeführten Messkampagnen.

Über einen längeren Zeitraum können atmosphärische Messungen über dem Meer aus logistischen Gründen nur selten durchgeführt werden. REBERS (1997) betrieb über eineinhalb Jahre einen automatischen Regensammler auf dem FS GAUSS und entwickelte einen automatischen Regensammler, der - kombiniert mit Aerosolprobenahmen (TAMM und SCHULZ 1999) - auf einer Nordseefähre zwischen Hamburg und Harwich (England) eingesetzt werden soll. Neben diesen Schiffsmessungen existieren nur wenige Forschungsplattformen, auf denen kontinuierlich über größere Zeiträume Aerosol gemessen werden kann. Die meisten Langzeit-Messstationen für maritimes Aerosol liegen

in der Regel an der Küste. Sie sind - abhängig von der Windrichtung - kontinental oder maritim beeinflusst, so dass oft auch Aerosol gemessen wird, das eine Mischung aus beiden Aerosolquellregionen darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zeitserien von 2 bis 3 Wochen auf Forschungsschiffen in der Nordsee und in der Ostsee sowie an Küstenstationen über Zeiträume von bis zu 2 Monaten durchgeführt.

## 4.2 Modellrechnungen

Numerische Transport-Modelle für die Atmosphäre werden entwickelt, um komplexe chemische, physikalische und biologische Prozesse in einem globalen Zusammenhang zu beschreiben. Von besonderem Interesse ist dabei die Simulation der räumlichen Verteilung und zeitlichen Entwicklung der Zusammensetzung des Aerosols, weil es sich dabei um ein komplexes Ineinandergreifen verschiedener Phänomene handelt. Definitionsgemäß wurden Modelle entwickelt, um erstellte Hypothesen zu testen. Dafür beinhalten Modelle mathematische und physikalische Gesetzmäßigkeiten sowie Parameterisierungen, welche Prozesse in der Atmosphäre und Geosphäre beschreiben, um z.B. die zeitliche Entwicklung der Aerosolfelder zu simulieren. Gleichzeitig können sie bei der Interpretation von experimentellen Daten helfen und ermöglichen Sensitivitätsstudien. Abweichungen zwischen simulierten und experimentellen Daten signalisieren ein ungenügendes Verständnis der beobachteten und berechneten Prozesse. Stimmen für ein Modell die berechneten mit den experimentellen Ergebnissen generell überein, kann es für Vorhersagen genutzt werden. Die meisten Transport-Modelle leiten sich von solchen zur Erstellung von Wettervorhersagen und zur Berechnung globaler Klimaänderungen ab. Sie können auch die chemische Zusammensetzung des Aerosols und die Deposition weitgehend exakt berechnen. Weiterhin bleiben Feldmessungen wichtig, um die Modelle zu überprüfen und weiter an die tatsächlichen Gegebenheiten anzupassen. Mit zunehmender Glaubwürdigkeit solcher Vorhersagen können die zeit- und kostenintensiven Messungen auf ein Minimum reduziert werden.

Anhand der Aerosolkonzentrationen und deren Größenverteilungen, die im Rahmen dieser Arbeit an zwei Stationen in der Deutschen Bucht gemessen wurden, konnte VON SALZEN (1997) das Aerosolmodell SEMA testen. Weiterhin konnten die über zwei Monate an vier Küstenstationen der Ostsee gemessenen Zeitserien wichtiger Aerosolkonzentrationen mit den über den selben Zeitraum simulierten Konzentrationen von HONGISTO et al. (1999) verglichen werden.

### **4.3 Vergleichende Messungen (Interkalibrierung)**

Die Unsicherheit einer Probenahme kann anhand von parallel durchgeführten Messungen mit identischen Probenahmegeräten bestimmt werden (Kap. 5). Zum Erkennen von systematischen Fehlern einer bestimmten Probenahme und für die Beschreibung der Güte eines Datensatzes müssen Vergleichsmessungen mit anderen wissenschaftlichen Gruppen und deren Probenahmegeräten unter typischen Bedingungen im Freiland durchgeführt werden.

So wurde in Preila 1996 als Vorbereitung für die Ostsee-Netzwerkstudien und LAGRANGE-Experimente eine Interkalibrierung durchgeführt. Da die Abweichungen der Konzentrationen, gemessen mit unterschiedlichen Probenahmegeräten verschiedener Institute, größer waren als die zwischen identischen Probenahmegeräten eines Institutes, wurden für die folgenden Messkampagnen in der Ostsee (1997/98) nur identische Probenahmegeräte an bis zu sechs verschiedenen Stationen gleichzeitig betrieben.

Leider können aus Kostengründen nicht alle Methoden international interkalibriert werden. Für die Einbindung und Vergleichbarkeit der Datensätze in internationalen Datenbanken sind deshalb möglichst genaue Fehlerangaben zur Probenahme erforderlich.

### **4.4 Netzwerkstudien**

Werden im Rahmen von sogenannten Netzwerkstudien an unterschiedlichen Stationen zur gleichen Zeit Probenahmen durchgeführt, können regionale und lokale Einflüsse auf das Aerosol bewertet werden. Zeigt sich z.B. über große Entfernungen in den Zeitserien einzelner Komponenten an verschiedenen Stationen ein weitgehend paralleler Verlauf, so gilt dies als Hinweis auf den geringen Einfluss lokaler Quellen.

Neben den Netzwerkstudien in der Ostsee (1997/98) fanden weitere parallele Messkampagnen mit dem Ziel der Untersuchung räumlicher Unterschiede in der Deutschen Bucht/Nordsee (DB, WHA) und in der dänischen Beltsee 1995 (VIN) sowie auf Östergarnsholm bei Gotland (GOT) und an der Dünenstation Preila (PRE) 1996 statt.

### **4.5 LAGRANGE-Messungen, Messachsen**

Als Prozess-Studien der in der Atmosphäre stattfindenden Vorgänge dienen sogenannte LAGRANGE-Messungen, bei denen wiederholte Messungen in einer

bestimmten Luftmasse während ihres Transports über das Meer durchgeführt werden. Darüber erlangt man die Einsicht in komplexe chemische und physikalische Vorgänge in der Atmosphäre. Von Vorteil ist dabei, dass die Luftmasse von anthropogenen Emissionen weitgehend unbeeinflusst über das Meer transportiert wird. Konzentrationsunterschiede verschiedener Aerosolspezies zwischen nach dem LAGRANGE-Prinzip angeordneten Probenahmeorten deuten auf chemische Reaktionen, trockene oder nasse Deposition, Emissionen aus dem Meerwasser oder Vermischung des Aerosols einer Luftmasse mit solchen aus vertikal oder horizontal angrenzenden Luftpaketen (SCHULZ 1993, HARRISON et al. 1994). Demgegenüber können Laborversuche mit Simulationskammern dazu dienen, Probenahmegeräte zu testen (z.B. ZETSCH 1991, KARLSSON und LJUNGSTRÖM 1995, KHLYSTOV et al. 1996, BEHLEN 1996) und isolierte Reaktionen unter bestimmten physikalischen Bedingungen zu untersuchen (z.B. KHLYSTOU et al. 1996, TEN BRINCK 1998, u.a.). Die chemische und meteorologische Vielfalt, wie sie real in der Atmosphäre vorliegt, kann nur eingeschränkt im Labor nachgestellt werden.

Drei Messkampagnen wurden mit einer semi-LAGRANGE-Strategie in der Nordsee/Deutschen Bucht getätigt (1994-1996). Auf einem Forschungsschiff und an der Küstenstation Westerhever (DB, WHA) wurden die Probenahmen des Aerosols in Abhängigkeit von Schiffsposition und meteorologischen Parametern wie Windrichtung und -geschwindigkeit derart koordiniert, dass nach Möglichkeit das Aerosol eines Luftpaketes zweimal, d.h. vor und nach seinem Transport übers Meer gemessen wurde. Da diese Forschungsfahrt nicht ausschließlich atmosphärischen Untersuchungen galt, konnte das Forschungsschiff nicht immer an gewünschte Positionen geleitet werden, vielmehr driftete es die meiste Zeit mit einem Unterwassersegel und veränderte seine Position nur wenig. Mit einer festen Küstenstation konnte auch bezüglich der Windrichtungen nicht jede Probenahme dem LAGRANGE-Prinzip folgen. Daher mussten aus einem großen Datensatz die Situationen herausgefunden werden, in denen der Zeitversatz der Probenahmen mit Windgeschwindigkeit, Windrichtung und der Messachse weitgehend korrespondiert.

Auf diesen Erfahrungen basierend, wurden zwei umfassende LAGRANGE-Experimente, eingebettet in Netzwerkstudien, in der Ostsee durchgeführt. Zwei Forschungsschiffe operierten in der Zentralen Ostsee und bildeten, nach Möglichkeit unter Einbeziehung von Küstenstationen, Messachsen entlang der Trajektorie einer gewählten Luftmasse.

#### 4.6 Vertikalprofile des Aerosols

Schließlich ist es von großem Interesse, den Fluss der Aerosole aus der Atmosphäre ins Meerwasser (Deposition) oder aus dem Meerwasser in die Atmosphäre (Emission) zu quantifizieren. Ein Weg, Stoffflüsse zu messen, besteht darin, die Korrelation der Fluktuation einer Konzentration mit der vertikalen Windgeschwindigkeit zu messen (Eddy-Korrelation). Eine Spezies, die etwa vom Meer emittiert wird, ist in aufsteigenden Luftkompartimenten höher konzentriert als in absinkenden. Derartige Messungen von Konzentrationen und Windimpulsen erfordern schnelle Mess-Sensoren, die im Bereich von 1 Hz bis 10 Hz arbeiten. Im Hinblick auf Stickstoffverbindungen konnten entsprechende Geräte bisher lediglich für NO und NO<sub>2</sub> entwickelt und angewandt werden.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Bestimmung eines Höhenprofils, die allerdings auch sehr exakte Messungen erfordert, damit geringe Konzentrationsunterschiede signifikant bestimmt werden können. Höhenprofile werden derzeit vornehmlich für gasförmige Spezies beschrieben (z.B. BUSINGER und DELANY, 1990), welche keinen schnellen Prozessen in der Atmosphäre unterliegen. Für gasförmige HNO<sub>3</sub> werden besondere Höhenprofile erwartet, in denen sich deren chemische Reaktion mit Seesalz widerspiegelt (SCHULZ et al. 1995).

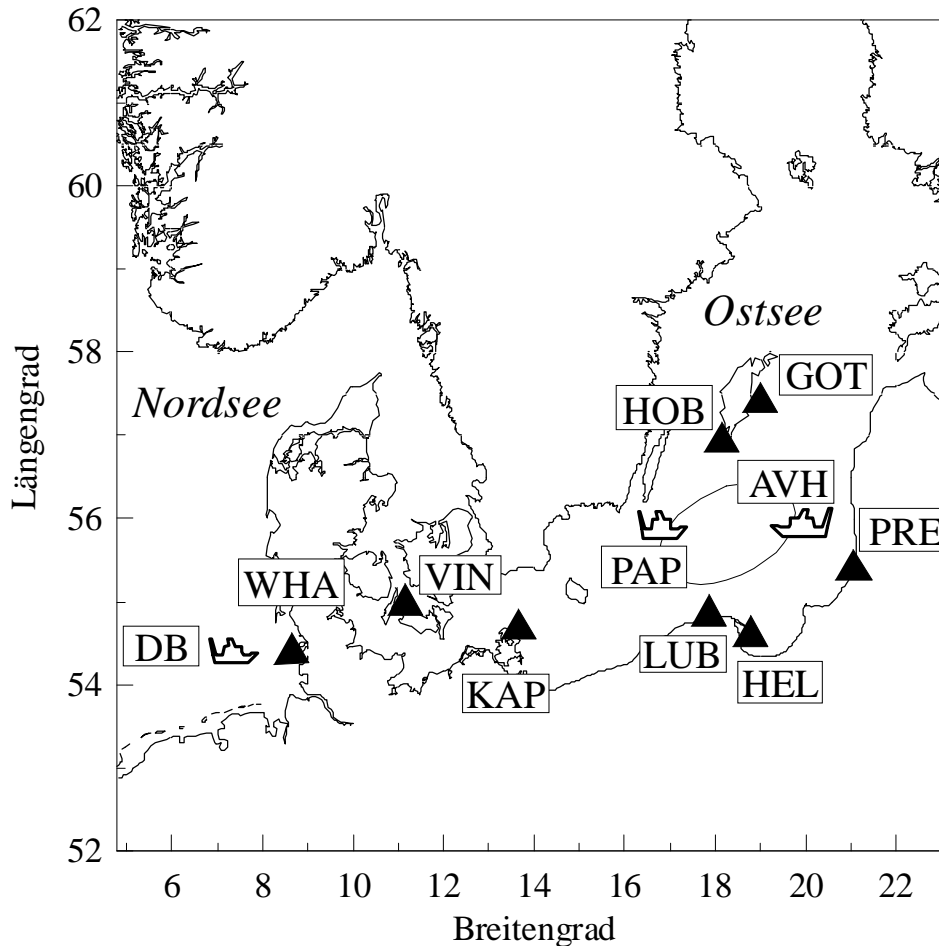
In Zusammenarbeit mit den dänischen Umweltinstituten NERI (National Environmental Research Institute, Roskilde) und RISOE (Risø National Laboratory, Wind Energy and Atmospheric Physics Department, Roskilde) wurden Höhenprofile in der dänischen Beltsee und auf Östergarnsholm bei der schwedischen Insel Gotland zwischen 2.5 m und 10 m Höhe gemessen.

Neben diesen speziell für vertikale Konzentrationsgradienten ausgerichteten Experimenten ergab sich während einer speziellen meteorologischen Situation, bedingt durch unterschiedliche Höhen der Peildecks, der Fall, dass auf den Forschungsschiffen PROFESSOR ALBRECHT PENCK und ALEXANDER VON HUMBOLDT 1997 in der Ostsee ein Höhenprofil gemessen wurde.

Zusätzlich wurden bei Lubiatowo (Polen) Höhenprofile bis 30 m über dem Wasserspiegel mit einer horizontalen Ausdehnung von ca. 100 m über dem Inland und 260 m in die Brandungszone bestimmt.

#### 4.7 Experimente und Probenahmeorte

Eine Übersicht der durchgeführten Experimente an den unterschiedlichen Standorten wird in Tab. 1 gegeben. In diesem Abschnitt sollen die Probenahmeorte kurz vorgestellt werden (Abb. 4-1).



**Abb. 4-1:** Probenahmestationen in der Nordsee und Ostsee. Die Bezeichnung der Probenahmestationen wird in Tab. 4-1 erläutert.

#### Östliche Nordsee / Deutsche Bucht (KUSTOS)

Im Rahmen des interdisziplinären Projektes „Küstennahe Stoff- und Energieflüsse - Der Übergang Land-Meer in der südöstlichen Nordsee“ (KUSTOS) wurden über drei Messkampagnen Aerosolprobenahmen auf einem Forschungsschiff (FS HEINCKE, FS ALKOR) in der Deutschen Bucht (DB) und gleichzeitig an einem Messcontainer nahe dem Leuchtturm Westerhever (WHA) ( $54^{\circ}23'N$ ,  $8^{\circ}25'O$ ) auf der Halbinsel Eiderstedt durchgeführt (DANNECKER et al. 1994, 1995, 1996). Das Forschungsschiff folgte einem Unterwasserdriftsegel und veränderte daher während der Hauptzeit der Experimente seine Position nur gering (60-70 km westlich von WHA). Die Küstenstation WHA liegt, umgeben

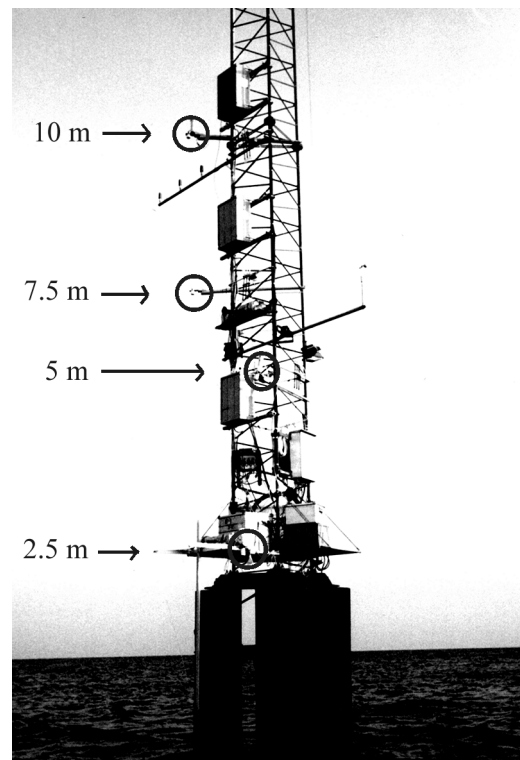


von Salzwiesen, direkt am Deich. Dort wurde die Probenahme ca. 5 m über dem Grund auf dem Dach eines Messcontainers durchgeführt. Bei unterschiedlichen Windrichtungen wurden verschiedenartige Zusammensetzungen des Aerosols

beprobt. Wenig verunreinigte Luftmassen, die einen hohen Seesalzanteil hatten und gering anthropogen beeinflusst waren, wurden mit Wind aus NW-N heran transportiert. Das Aerosol aus den Windrichtungen W-SW-S war trotz des Transportes der Luftmasse über die Nordsee neben einem hohen Seesalzanteil von Emissionen der westeuropäischen Industrieländer geprägt. Aus Osten kommend unterlag dagegen das Aerosol dem Einfluss Mittel- und Osteuropas.

### Westliche Ostsee / Dänische Beltsee und nördliche zentrale Ostsee (ASEPS)

Im Rahmen des Projektes ASEPS (Air Sea Exchange Process Studies) wurden zwei Feldexperimente an einem im Meer stehenden Mess-Mast zur Messung von Höhenprofilen durchgeführt, der vom Risoe National Laboratory ca. 1.5 km nördlich der Insel Lolland (Dänemark) ( $54^{\circ}58'N$ ,  $11^{\circ}09'O$ ) nahe des Dorfes Vindeby (VIN) errichtet worden war. Der Standort dieser Probenahmestation liegt in der flachen Beltsee mit einer Meerestiefe von etwa 2 m. In Abhängigkeit von der Windrichtung unterlagen die beprobten Luftmassen dem ländlich geprägten Einfluss der Insel und einem nur kurzen Transport von 1.5 km übers Meer, bzw. einem Transport von über 200 km über die westliche Beltsee. Eine Beschreibung des Probe-nahmeortes sowie erste Ergebnisse sind bei SCHULZ et al. (1995) und VIGNATI et al. (1999) beschrieben.



**Abb. 4-2:** Mess-Mast in der dänischen Beltsee, 2 km nördlich der Insel Lolland / Vindeby (VIN). Die 4 Positionen der Filterkaskaden sind mit Kreisen markiert.

Ein vergleichbares Feldexperiment wurde auf Östergarnsholm ( $54^{\circ}58'N$ ,  $18^{\circ}59'O$ ), einer unbewohnten schwedischen Insel östlich von Gotland (GOT), durchgeführt. Östergarnsholm ist eine mit Gras bedeckte Insel, mit felsiger Uferlinie. An der südlichen Spitze direkt an der Wasserlinie war ein Mess-Mast

aufgebaut, auf dem die Probenahme durchgeführt wurde. Bei Windrichtungen aus NO-O-S wurden die ankommenden Luftmassen über weite Strecken unbeeinflusst vom Land über die Ostsee transportiert.

### **Südliche zentrale Ostsee (BAEX)**

Das Projekt BAEX (Baltic Aerosol Experiment) konzentrierte sich auf die Untersuchung der Atmosphäre an der polnischen Küste nahe bei Lubiatowo (LUB) ( $54^{\circ}50'N$ ,  $17^{\circ}51'O$ ) nordwestlich der Danziger Bucht (SCHULZ et al. 1996). Während zweier Messkampagnen wurden Probenahmen an einem Strand, ca. 20 m von der Wasserlinie entfernt, durchgeführt. Landeinwärts begrenzte ein mehrere Kilometer breiter Waldgürtel den Strand. Ablandige Windrichtungen aus SW-S-SO transportierten ein Aerosol an die Probenahmestation, das nicht direkt von lokalen Quellen beeinflusst wurde, jedoch durch das ca. 80 km südöstlich gelegene Danziger Ballungsgebiet. Nördliche Windrichtungen brachten dagegen eine maritime Luftmasse mit sich, die über lange Zeit anthropogen unbeeinflusst über die Ostsee transportiert worden ist. Zusätzlich wurde etwa 100 m landeinwärts auf einem ehemaligen Beobachtungsturm in einer Höhe von 30 m gemessen. Auf einer kleinen Plattform in der Brandungszone (260 m seewärts) wurde ebenfalls eine Filterkaskade betrieben, deren Erreichbarkeit nur zwei Wechsel der Probenahmen innerhalb des Feldexperimentes zuließ. Mit dieser Probenanordnung wurden horizontale und vertikale Messungen von Konzentrationsgradienten nahe der Wasserlinie ermöglicht.

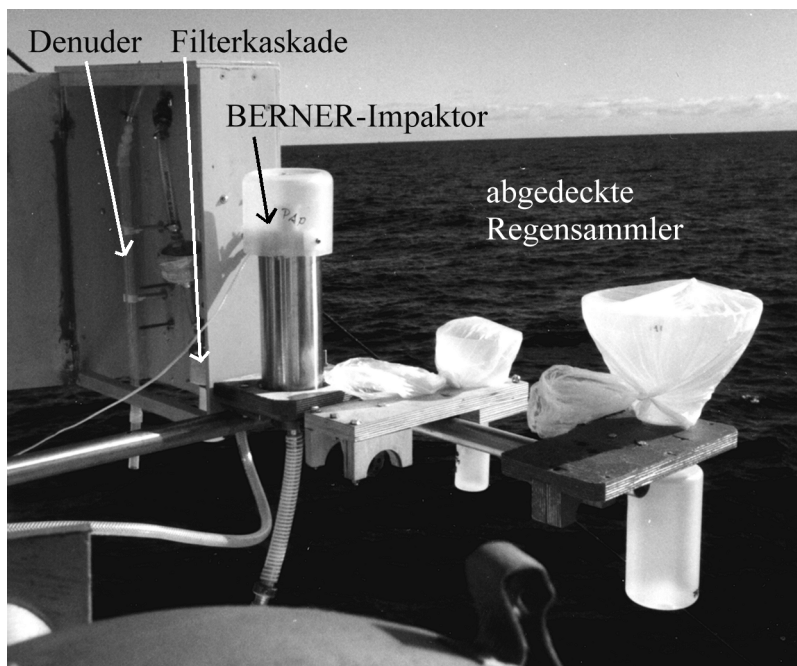
### **Zentrale Ostsee (BASYS)**

Im Rahmen des Projekts BASYS (Baltic Sea System Study) konzentrierte sich die Projektuntergruppe ATMOSPHERIC LOAD auf die Atmosphäre über der zentralen Ostsee und führte eine Interkalibrierung, Netzwerkstudien und LAGRANGE-Experimente an den folgenden Stationen im zentralen Ostseeraum durch (SCHULZ et al. 1999a):

- Die Forschungsstation Preila (PRE) ( $55^{\circ}20'N$ ,  $21^{\circ}13'E$ ) auf der Kurischen Nehrung (Litauen) liegt in den Dünen, ca. 50 m landeinwärts. Die Halbinsel ist bis zu 2 km breit und grenzt im Osten an die kurischen Boddengewässer und im Westen an die Ostsee.
- An der östlichen Spitze der Halbinsel Hel (HEL) ( $54^{\circ}35'N$ ,  $18^{\circ}47'O$ ) in der Danziger Bucht (Polen) wurden die Probenahmen auf der Plattform eines Radarturms oberhalb der Baumkronen durchgeführt.

- Bei dem Leuchtturm Hoburg (HOB) ( $56^{\circ}55'N$ ,  $18^{\circ}08'O$ ) auf der Insel Gotland (Schweden) konnten die Probenahmen auf einem offenen Feld durchgeführt werden.
- Auf der Insel Rügen (Deutschland) beim Leuchtturm von Kap Arkona (KAP) ( $54^{\circ}40'N$ ,  $13^{\circ}39'O$ ) wurde auf auf einem Kliff gelegenen Grundstück des Deutschen Wetterdienstes in einer Entfernung von ca. 300 m zur Küstenlinie gemessen.

Zeitlich eingebettet in zwei Netzwerkstudien wurde je ein LAGRANGE-Experiment durchgeführt, bei denen zusätzlich die zwei Forschungsschiffe „PROFESSOR ALBRECHT PENCK“ (PAP) und „ALEXANDER VON HUMBOLDT“ (AVH) vom Institut für Ostseeforschung in Warnemünde in der Ostsee operierten. Nach Möglichkeit wurden die Positionen der Schiffe und die Probenahmezeiten zwischen allen Stationen nach dem LAGRANGE-Messprinzip koordiniert.



**Abb. 4-3:** Probenahme mit Denuder / Filterkaskade und dem BERNER-Impaktor neben abgedeckten Regensammlern auf dem Peildeck des Forschungsschiffs PROFESSOR ALBRECHT PENCK, 1998.

Jedes Experiment war durch die Eigenschaften des Standortes sowie durch seine meteorologischen Parameter gekennzeichnet. Ein Überblick der mittleren Wetterdaten wird in Tab. 4-2 gegeben.

Tab. 4-1: Übersicht der Experimente.

Messzeitraum	Probenahmeorte und Kürzel (Abb.: 4-1)	Aerosol- messungen	Größen- verteilung	Strategie der Probenahme	Projekt
27.7.-11.8.1994	FS in der Deutschen Bucht/Nordsee,	DDM	DB 94/95	semi-LAGRANGE-	KUSTOS
28.4.-9.5.1995	Küstenstation Westerhever	(NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> )	WHA 96	Experimente	
23.2.-6.3.1996					
20.9.-29.9.1994	Strandstation bei Lubiatowo/Polen	FK,	ja	Höhenprofile, quasi-iso-	BAEX
12.9.-28.9.1995	(Abb.: 8-6)	z.T. DDM		kinetische Probenahme	
27.10.-10.11.1994	Off-shore Mess-Mast, dänische Beltsee,	FK	nein	Höhenprofile,	ASEPS
27.4.-10.5.1995	bei Vindeby (Lolland)			u.a. quasi-isokinetische	
18.-24.9.1996	Mast auf Östergarnsholm bei Gotland	GOT		Probenahme 1995/96	
16.-26.9.1996	Dünenstation Preila	PRE	ja	Interkalibrierung	BASYS
		(NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> )			
16.6.-11.8.1997	Dünenstation Preila (LIT)	PRE	nein	Netzwerkstudien	
3.2.-31.3.1998	am Leuchtturm Kap Arkona/Rügen (D)	KAP			
	am Leuchtturm Hoburg/Gotland (S)	HOB			
	auf ehem. Radarturm, Halbinsel Hel (Pl)	HEL			
2.-15.7.1997	Forschungsschiffe (Abb.: 8-3, 8-4)	FK/D	ja:	LAGRANGE-	
3.-14.3.1998	ALEXANDER VON HUMBOLDT	(HNO <sub>3</sub> ,	AVH, PAP,	Experimente	
	PROF. ALBECHT PENCK	teilw. NH <sub>3</sub> )	HEL		

FK: Filterkaskade

DDM: Denuder-Differenz-Methode

FK/D: Kombination von Filterkaskade und Annular-Denudern

**Tab. 4-2:** Mittlere Wetterdaten für die durchgeführten Experimente in der Nordsee und in der Ostsee.

Station	Zeitraum	Lufttemperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]	Wind- geschwindigkeit [m s <sup>-1</sup> ]	Luftdruck [mbar]
DB	27.7.-19.8.1994	20.6	83.8	6.3	1015.4
	28.4.-9.5.1995	10.4	NV	5.8	1021.1
	23.2.-3.3.1996	0.1	95.0	6.2	1018.3
WHA	27.7.-19.8.1994	20.5	83.4	6.3	1015.5
	28.4.-9.5.1995	10.1	NV	5.8	1020.8
	23.2.-3.3.1996	0.1	93.4	5.8	1019.3
LUB	20.9.-29.9.1994	NV	NV	4.8	NV
	12.9.-28.9.1995	12.3	94.6	3.3	1011.8
VIN	27.10.-10.11.1994	8.4	95.5	5.8	NV
	27.4.-10.5.1995	10.2	NV	4.0	NV
GOT	18.-24.9.1996	10.5	68.3	4.3	NV
PRE	16.-26.9.1996	13.0	84.1	4.8	NV
	16.6.-11.8.1997	16.6	87.7	3.7	NV
	3.2.-31.3.1998	1.7	83.5	6.6	NV
KAP	16.6.-11.8.1997	17.1	83.0	5.9	NV
	3.2.-31.3.1998	3.8	82.1	9.9	NV
HOB	16.6.-11.8.1997	17.8	NV	4.4	NV
	3.2.-31.3.1998	1.2	NV	4.9	NV
HEL	16.6.-11.8.1997	17.7	83.5	3.3	NV
	3.2.-31.3.1998	2.5	84.8	4.5	NV
PAP	2.-15.7.1997	17.1	89.3	6.5	1015.8
	3.-14.3.1998	1.8	78.5	8.1	1009.5
AVH	2.-15.7.1997	17.1	82.0	7.3	1016.2
	3.-14.3.1998	1.8	73.3	9.3	1009.0

NV: nicht verfügbar

## **5 Fehlerabschätzung der Aerosolprobenahme anorganischer Inhaltsstoffe**

Während der Probenahme und Analyse treten unterschiedliche Fehler auf, durch welche die Güte eines Datensatzes entscheidend geprägt wird. Zunächst sollen in diesem Abschnitt systembedingte Fehler, zu denen die Blindwerte der Probenträger gehören, sowie Falschbefunde durch die Art der Probenträger und deren Beschichtung, die Vorabscheidung von Partikeln im Probeneinlass oder im Denuder untersucht werden. Daran anschließend werden parallele Messungen identischer und unterschiedlicher Probenahmegeräte im Hinblick auf systematische Fehler untersucht. Aus dem Vergleich von größenklassierenden Probenahmen mit dem Impaktor und Filterkaskaden wird u.a. die Vorabscheidung großer Partikel am Probeneingang der Filterkaskade diskutiert.

### **5.1 Systemische Untersuchungen**

Bevor eine umfassende Diskussion über die gesamte Probenahme geführt wird, sollen Fragestellungen zu einzelnen Aspekten der Probenahme erläutert werden.

#### **Blindwerte**

Hohe und stark schwankende Blindwerte beeinträchtigen die Bestimmung von Aerosolkonzentrationen in mäßig belasteter und relativ sauberer Atmosphäre, wie man sie häufig in maritimer Umgebung vorfindet. Während der Experimente wurden von Filtern und aus Denudern Blindwertproben genommen, um deren Werte die Messwerte korrigiert wurden. Blindwertproben, die der vollständigen Prozedur einer Probenahme unterzogen wurden, um mögliche Kontaminationen bei der Probenahme zu erkennen, zeigten keine signifikant erhöhten Werte und wurden den einfachen Blindwerten gleichgestellt. Tab. 5-1 zeigt die mittleren Blindwerte sowie deren in Luftkonzentrationen umgerechnete Standardabweichung, wie sie separat für die Experimente ermittelt wurden. Lagen die Blindwerte unterhalb der analytischen Nachweisgrenze (Tab. 3-4), wurden sie mit „<“ und dem Wert der Nachweisgrenze in die Tabelle aufgenommen.

Die PTFE-Filter sind sehr blindwertarm und überwiegend inert gegenüber reaktiven Gasen wie  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$ . Für die meisten der untersuchten Komponenten weisen sie daher Blindwertkonzentrationen auf, die unterhalb der analytischen Nachweisgrenze lagen. Für nur wenige Ausnahmen wurden geringe Werte oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt.



Die 1994 verwendeten Nylonfilter zeigten im KUSTOS- und BAEX-Experiment hohe Blindwerte, die für weitere Experimente durch Waschen der Filter mit einer  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Pufferlösung gesenkt werden konnten (PLATE 1995). Abgesehen von den KUSTOS-Experimenten wurden ab 1995 weitgehend blindwertarme Nylonfilter (Kapitel 3) benutzt, bei denen auf eine reinigende Vorbehandlung verzichtet werden konnte, da sie kleinere Blindwerte mit geringer Varianz zeigten. Im BASYS-Experiment 1998 wurden auf den Nylonfiltern hohe Chlorid-Blindwerte gefunden. Restliche Nylonfilter aus dem Experiment 1997 wurden über ein halbes Jahr an den Probenahmestationen gelagert, wobei sie möglicherweise nicht vollständig von der Umgebungsluft abgeschlossenen waren. Die basisch wirkenden Nylonfilter können in diesem Zeitraum als Senke für HCl fungiert haben.

Für die Experimente KUSTOS und BAEX 1994 wurden die Papierfilter vor dem Beschichten mit Phosphorsäure nicht gewaschen, was sich in hohen Blindwerten niederschlägt. Das Waschen dieser Filter für die folgenden Experimente führte zu niedrigeren Blindwerten sowie abnehmenden Standardabweichungen. Diese Filter wurden im beschichteten Zustand nicht gelagert, sondern direkt für jedes Experiment vorbereitet.

Die Blindwerte für die Annular-Denuder ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ) sind klein und zeigen nur geringe Standardabweichungen. Um eine mögliche Vorabscheidung von groben Partikeln im Denuder zu detektieren, wurde im Zitronensäure beschichteten  $\text{NH}_3$ -Denuder Natrium analysiert (Kapitel 5), wofür ebenfalls Blindwerte bestimmt wurden.

Die Schwankungen der Blindwerte der Probenahmeträger zeigt, dass eine ständige Kontrolle dieser Werte für jedes Experiment notwendig ist. Die Werte werden von den Bedingungen bei der Vorbereitung im Labor und beim Wechsel von Filtern und Denudern am Probenahmeort sowie von den jeweils handhabenden Personen in messbarer Weise geprägt.

### **Partikelminderbefunde durch große Porenweiten des Partikelfilters**

Der Volumendurchsatz während einer Probenahme wurde nach 1995 für die meisten Experimente durch Verwenden von Partikelfiltern mit größeren Porenweiten von  $5.0 \mu\text{m}$  erhöht (Tab. 3-1). Für die Abschätzung eines daraus resultierenden Minderbefundes von feinen und nicht verdampfenden Partikeln auf dem PTFE-Filter eignet sich die Betrachtung von  $\text{SO}_4^{2-}$ , da diese Komponente zumeist in feinen Partikeln ( $< 1 \mu\text{m}$ ) vorliegt und auch auf dem nachfolgenden Nylonfilter bestimmt wurde. Störend muss in Betracht gezogen werden, dass



SO<sub>2</sub> teilweise auf dem Nylonfilter oxidiert und abgeschieden wird (KIM und ALLEN 1997). Während der KUSTOS- und BAEX-Experimente wurden Filterkaskaden mit und ohne vorgeschaltete Denuder (DDM) eingesetzt. Unter der Annahme, dass ein mit MgO beschichteter Denuder das SO<sub>2</sub> aus der Probenluft weitgehend absorbiert, weist das SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> auf dem Nylonfilter auf feine Partikel hin, die vom Partikelfilter nicht zurückgehalten wurden. In Tab.5-2 lässt sich erkennen, dass die Annahme über die vollständige Abscheidung von SO<sub>2</sub> in dem MgO-Denuder gerechtfertigt ist. Bei Verwenden von Partikelfiltern mit feinen Porenweiten von 0.45 µm (DB, WHA) wurden weniger als 0.5 % des analysierten SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> auf dem Nylonfilter gefunden. Für die BAEX-Experimente (LUB), in denen Partikelfilter mit großen Porenweiten von 5 µm verwendet wurden, kann deshalb die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Fraktion auf dem Nylonfilter mit vorangestellter Gasabscheidung auf den Verlust von feinen Partikeln vom Partikelfilter zurückgeführt werden. Ein Verlust von feinen Partikeln auch bei Verwenden von den PTFE-Filtern mit großen Porenweiten ist daher von minderer Bedeutung (2 %).

Für Papierfilter mit einer nicht definierten Porenweite wurde festgestellt, dass sie feine Partikel bei geringem Probeluftstrom nicht effektiv sammeln, da die Partikel genügend Zeit haben, dem kurvigen Verlauf des Luftstroms im Filter zu folgen. Erst bei schnellerem Probeluftstrom werden auch die feinen Partikel durch Impaktion auf den Fasern des Filters abgeschieden. In den verwendeten PTFE-Filtern scheint das Verhältnis aus Probeluftstrom und definierter Porenweite bis 5 µm für eine sehr gute Abscheidung zu sorgen.

**Tab. 5-2:** Abschätzung der Partikelverluste für Partikelfilter (PTFE) unterschiedlicher Porenweite anhand der mittleren Sulfatkonzentrationen, die während der KUSTOS- und BAEX-Experimente in Filterkaskaden mit und ohne vorangestellte Denuder gemessen wurden.

Experiment	Partikelfilter Porenweite [µm]	hinter MgO-Denuder		ohne MgO-Denuder	
		PTFE + N Σ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [nÄq m <sup>-3</sup> ]	Partikelverlust SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Nylonfilter)	PTFE + N Σ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [nÄq m <sup>-3</sup> ]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Partikelverlust SO <sub>2</sub> -Gasabsorption (Nylonfilter)
DB 1994-96	0.45	98	0.3 %	112	14.4 %
WHA 1994-96	0.45	99	0.5 %	113	8.0 %
LUB 1994/1995	5.0	52	2.2 %	66	14.2 %

PTFE: Partikelfilter

N: Nylonfilter

### Abscheidung von SO<sub>2</sub> auf Nylonfiltern

In Filterkaskaden ohne vorangestellte Denuder wurden im Mittel größere Sulfatkonzentrationen festgestellt, wovon bis zu 14 % auf absorbiertes SO<sub>2</sub> auf dem Nylonfilter zurückgehen (Tab. 5-2). Dass SO<sub>2</sub> auf Nylonfiltern aber nicht quantitativ adsorbiert wird, sollen Vergleiche mit Messungen dieses Gases von anderen Instituten zeigen. An der HELCOM-Netzwerkstation Leba ca. 30 km westlich von Lubiatowo wurden atmosphärische SO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit Denudern gemessen. Der monatliche Mittelwert im September 1994 betrug 58.6 nmol m<sup>-3</sup> und für den gleichen Monat im Jahr 1995 18.7 nmol m<sup>-3</sup>. Unsere Experimente in Lubiatowo fanden im September dieser Jahre statt, dauerten jedoch nicht den gesamten Monat. Da die Bestimmung auf Nylonfiltern viel geringere mittlere SO<sub>2</sub>-Konzentrationen von etwa 6 nmol m<sup>-3</sup> ergaben, kann eine quantitative Absorption von SO<sub>2</sub> auf Nylonfiltern wohl ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Vergleich von SO<sub>2</sub>-Konzentrationen, gemessen auf Nylonfiltern der Filterkaskade und vom schwedischen Umwelt- und Forschungsinstitut IVL sowie von der Universität Vilnius IPV (Litauen), ist für den Zeitraum der Interkalibrierung in Preila 1996 möglich. Im Mittel wurde bei 10 parallelen Probenahmen auf den Nylonfiltern der Filterkaskade nur 12 % des von IVL bzw. 17 % des von IPV mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-beschichteten Backupfiltern gemessenen SO<sub>2</sub> gefunden.

In der Literatur werden unterschiedliche Erkenntnisse über das Abscheideverhalten von SO<sub>2</sub> auf Nylonfiltern beschrieben. KARAKAS und TUNCEL (1997) bestimmten in einer Filterkaskade hinter dem Nylonfilter SO<sub>2</sub> auf einem mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beschichteten Filter. Bei Laborversuchen mit einer SO<sub>2</sub>-Permeationsquelle sowie in Feldversuchen konnten sie auf vorangestellten Nylonfiltern sogar überhaupt kein SO<sub>2</sub> analysieren. Dies widerspricht Erkenntnissen von KIM und ALLEN (1997), die 29 % des atmosphärischen SO<sub>2</sub> (1.56 µg SO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>) auf Nylonfiltern bei einem Volumenfluss von 2 L min<sup>-1</sup> bestimmten. Bei einem höheren Volumenfluss von 5 L min<sup>-1</sup> sank die Abscheidung auf 16.3 % bei einer mittleren atmosphärischen Konzentration von 1.39 µg SO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>. Die abnehmende Abscheideeffizienz führen sie auf die geringere Verweilzeit des Gases an der Nylonfilteroberfläche und einer zunehmenden Sättigung des Filters durch saure Komponenten zurück. Die nicht quantitative Abscheidung von SO<sub>2</sub> wurde auch von KASPER und PUXBAUM (1994) gefunden.

### **Adsorption von NH<sub>3</sub> auf Nylonfiltern**

Überraschenderweise fanden MASIA et al. (1994) eine Adsorption von gasförmigem NH<sub>3</sub> auf dem basisch wirkenden Nylonfilter. Bei hohen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Werten von mehr als 1 µmol / Nylonfilter bestimmten sie mehr als 0.25 µmol NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Nylonfilter. Andernfalls lagen die Werte für NH<sub>4</sub><sup>+</sup> unterhalb der Nachweisgrenze. Sie erklärten dies mit der Adsorption saurer Komponenten wie HNO<sub>3</sub> und HCl an die Amidgruppen des Polymers. Durch die zunehmende Sättigung des Polymers mit starken Säuren wirken die entstehenden Polymer-Säure-Addukte wie schwache Säuren und ermöglichen die Adsorption von NH<sub>3</sub>. Die atmosphärischen NH<sub>x</sub>-Konzentrationen könnten daher bei Vernachlässigung der Nylonfilter unterschätzt werden. Dies wurde von KARAKAS und TUNCEL (1997) bestätigt, die bis zu 25 % des gasförmigen NH<sub>3</sub> auf dem Nylonfilter analysierten.

Während der KUSTOS-Messungen in der Deutschen Bucht herrschten relativ hohe Aerosolkonzentrationen vor und im Mittel wurden 5 % des gesamten NH<sub>x</sub> (NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) der Filterkaskade auf dem Nylonfilter festgestellt (Tab. 7-1). Während der Probenahmen in der Ostsee bei geringeren Aerosolkonzentrationen wurden dagegen 3 % und weniger des gesamten NH<sub>x</sub> auf dem Nylonfilter nachgewiesen. Daraufhin wurden für die weiteren Experimente in der Ostsee (BASYS) die NH<sub>x</sub>-Werte auf dem Nylonfilter vernachlässigt.

### **Abscheidung grober NaNO<sub>3</sub>-Partikel im Annular-Denuder**

Strömt die Probeluft im Denuder nicht laminar, können Verwirbelungen eine Abscheidung grober Partikeln an den Wandungen des Denuders bewirken. Dies führt zu einer Überschätzung der gasförmigen Substanzen, so etwa für HNO<sub>3</sub>, wenn das Gas und grobes NaNO<sub>3</sub> im Denuder abgeschieden werden. Für NH<sub>3</sub> besteht diese Gefahr in geringerem Ausmaß, weil NH<sub>4</sub><sup>+</sup> hauptsächlich in feinen Partikeln vorkommt, die kaum im Denuder impaktieren.

Das Ausmaß der Vorabscheidung wurde anhand der Na<sup>+</sup>-Konzentrationen abgeschätzt (Tab. 5-3), welche in den Eluaten der NH<sub>3</sub>-Denuder gemessen werden konnten. Die Eluate der HNO<sub>3</sub>-Denuder eignen sich auf Grund ihrer Beschichtung mit NaCl nicht für diese Untersuchung. NH<sub>3</sub>-Denuder wurden für Vergleichsmessungen in Preila (PRE-A, PRE-B) 1996 und auf dem Forschungsschiff „Alexander von Humboldt“ 1998 (AVH) eingesetzt.

Bei der folgenden Auswertung wurden Proben nicht berücksichtigt, bei denen die Na<sup>+</sup>-Konzentrationen im NH<sub>3</sub>-Denuder die tatsächlichen Na<sup>+</sup>-Konzentrationen, gemessen auf dem Partikelfilter einer Filterkaskade, um den 5fachen

Wert überstiegen. Dabei handelt es sich um 4 Proben, die offensichtlich bei der Handhabung oder durch Impaktieren frischer Seesalztröpfchen im unten offenen Denuder kontaminiert wurden. Bei der Bildung von Mittelwerten wurden unterschiedlich lange Probenahmezeiten gewichtet berücksichtigt. Die Berechnung der  $\text{NaNO}_3$ -Konzentrationen wird in Kapitel 7 erläutert.

**Tab. 5-3:** Vergleich der im Eluat des  $\text{NH}_3$ -Denuders (Minimum-, Maximumwerte) gemessenen  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen mit denen im Aerosol [ $\text{nmol m}^{-3}$ ] sowie eine Abschätzung des  $\text{HNO}_3$ -Mehrfundes.

Station	Aerosol			NH <sub>3</sub> -Denuder		HNO <sub>3</sub> -Denuder
	Na <sup>+</sup>	davon NaNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	„Mehrfund“ HNO <sub>3</sub>
PRE-A 1996 (N=8, 175 Stunden)	8.1	35 %	4.1	3.2 (0 – 9.4)	1.0	24 %
PRE-B 1996 (N=8, 175 Stunden)	7.7	31 %	3.2	2.0 (0 – 4.8)	0.6	19%
AVH 1998 (N=10, 151 Stunden)	28.0	28 %	10.1	13.8 (0 – 58.0)	3.9	38%

An beiden Stationen sind die mittleren  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen, gemessen im Denuder, geringer als die tatsächliche  $\text{Na}^+$ -Konzentration im Aerosol, wie sie mit Filterkaskaden bestimmt wurden. Während der Dauer des Experimentes traten in Preila überwiegend schwache, ablandige Winde ( $2.6 \text{ m s}^{-1}$ ) auf, die für geringe Seesalzkonzentrationen in der Luft sorgten. Während der Messungen auf dem Forschungsschiff AVH wurden, bedingt durch die Nähe zur Quelle und durch stürmische Winde ( $9.3 \text{ m s}^{-1}$ ), deutlich höhere  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen im Aerosol gemessen. Dass sich hohe Windgeschwindigkeiten auf die Vorabscheidung grober Partikel im Denuder auswirkt, sieht man an den Extremwerten, gemessen auf dem FS AVH, die einen relativ größeren Konzentrationsbereich abdecken als in Preila.

Wie in Kapitel 7 gezeigt wird, liegen 28 % bis 35 % des  $\text{Na}^+$  (22 % bis 27 % des Seesalzes) als grobe  $\text{NaNO}_3$ -Partikel vor. Rechnet man mit diesen Prozentsätzen den Anteil an vorabgeschiedenem  $\text{NO}_3^-$  im Denuder aus, wird für die Station Preila übereinstimmend mit zwei parallelen Probenahmen bei moderaten Windverhältnissen ein Mehrbefund an  $\text{HNO}_3$  von 19 % bzw. 24 % erhalten. Auf dem FS AVH bei stürmischen Winden wurden geschätzte 38 % zuviel  $\text{HNO}_3$  gemessenen. Aus drei Gründen muss diese Abschätzung des Probenahmefehlers für die  $\text{HNO}_3$ -Bestimmung als maximal angesehen werden:

- Die  $\text{Na}^+$ -Blindwerte im  $\text{NH}_3$ -Denuder (Tab. 5-1, 5-3) waren für die Preilamessungen etwa dreimal so hoch wie die mittleren Messwerte, wodurch diese Proben für eine genaue Auswertung der Vorabscheidung grober Partikel im Denuder nur bedingt geeignet sind.
- Für das FS AVH lagen die Blindwerte zwar deutlich niedriger, daher sollte dieser Datensatz eine genauere Auswertung erlauben. Allerdings verweisen die stark schwankenden und hohen  $\text{Na}^+$ -Werte im Denuder auf Gischtkontamination. Derartige Gischt-Tröpfchen sollten kaum  $\text{NO}_3^-$  enthalten.
- Anhand der Impaktordaten lassen sich die Durchmesser der  $\text{Na}^+$ -haltigen Aerosolpartikel berechnen. An beiden Stationen war der Massenmedian des geometrischen Durchmessers der  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Partikel (PRE: 2.20  $\mu\text{m}$ , FS AVH: 1.89  $\mu\text{m}$ ) gegenüber den  $\text{Na}^+$ -haltigen Partikeln (PRE: 2.59  $\mu\text{m}$ , FS AVH: 2.71  $\mu\text{m}$ ) zur feineren Fraktion verschoben. Feinere Partikel unterliegen der Abscheidung in geringerem Ausmaß, wodurch eine Fraktionierung von  $\text{Na}^+$ - gegenüber  $\text{NO}_3^-$ -haltigen Partikeln eintritt.

Aus diesen Gründen müssen die in der Tabelle als Mehrbefunde angegebenen Konzentrationen als Maximalangaben angesehen werden. Die tatsächliche Abscheidung von  $\text{NaNO}_3$  im Denuder ist auf Grund der Fraktionierung bei der Abscheidung unterschiedlich großer Partikel im  $\text{HNO}_3$ -Denuder wohl geringer.

Eine weitere Fehlerabschätzung zur Abscheidung von  $\text{NaNO}_3$  bei der  $\text{HNO}_3$ -Bestimmungen wird für die Denuder-Differenz-Methode durchgeführt, die hauptsächlich in der Nordsee eingesetzt wurde. Von zwei parallel eingesetzten Filterkaskaden wurde in einer die Probeluft gemessen, nachdem diese bereits zwei Annular-Denuder passiert hatte, während mit der anderen Filterkaskade das Gesamtaerosol gesammelt wurde (Tab. 5-4). Zum Vergleich: Die Übereinstimmung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen zwischen beiden Partikelfiltern liegt bei 95 % (WHA) bzw. > 99 % (DB).

Auf dem Partikelfilter hinter zwei Annular-Denudern wurde für die Grobstaubkomponente  $\text{Na}^+$  ein deutlicher Verlust durch Impaktion in den Denudern festgestellt. Die hier abgeschätzten  $\text{HNO}_3$ -Mehrbefunde (DDM) sind allgemein geringer als sie für Annular-Denuder gefunden wurden (Tab. 5-3). Insbesondere an der Küstenstation WHA, wo halb so hohe Seesalzkonzentrationen gemessen wurden wie in der Deutschen Bucht, bedingt die Abscheidung von groben Seesalzpartikeln im Denuder nur eine Überschätzung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration von ca. 6 % (DDM). Auch diese Werte müssen als maximale Abschätzungen ange-

sehen werden, da der geometrische Durchmesser der  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Partikel gegenüber Seesalz zu einer feineren Fraktion verschoben ist und bevorzugt grobe Partikel im Denuder impaktieren.

**Tab. 5-4:** Abschätzung des mittleren  $\text{HNO}_3$ -Mehrfbefunds durch Vergleich der  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen [ $\text{nmol m}^{-3}$ ], gemessen im Eluat der Partikelfilter ohne und mit vorangestellter Gasvorabscheidung in Annular-Denudern (AD) bei der Denuder-Differenz-Methode (DDM).

	Aerosol			Abscheidung im Denuder		$\text{HNO}_3$ - „Mehrfbefund“
	$\text{Na}^+$	davon $\text{NaNO}_3$	$\text{HNO}_3$ DDM	$\text{Na}^+$ (T-DT)	davon $\text{NaNO}_3$	
DB (N=46)	58	34 %	26	12	4.1	16 %
WHA (N=46)	29	39 %	33	5	2.0	6 %

(T-DT): Differenz der Konzentrationen auf Partikelfiltern ohne und mit vorangestelltem Denuder

### Quasi-Isokinetische Probenahme

Die nicht definierte Vorabscheidung von großen Partikeln und eine damit verbundene Fraktionierung des Aerosols bei der Probenahme stellt ein allgemeines Problem dar. Strömungsgeschwindigkeit und -richtung der Aerosolpartikel ändern sich an der Ansaugöffnung der Probenahmegeräte relativ zu den äußeren Windverhältnissen. Dabei kommt es insbesondere zum Nichterfassen von groben Partikeln (Seesalz, Mineralstaub), die - bedingt durch ihre Trägheit - dem umgelenkten Probeluftstrom nicht folgen können (z.B. PLATE 1995). Feine Partikel, die dem Probeluftstrom besser folgen können, werden gegenüber der groben Fraktion überproportional gefunden.

VAWDA et al. (1992) untersuchten isokinetische Probenahmen mit Impaktoren und fanden dabei höhere Konzentrationen von in groben Partikeln vorliegendem  $\text{SO}_4^{2-}$  als bei nicht-isokinetischer Probenahme mit dem gleichen Impaktortyp.

An den Stationen LUB 1995 und GOT 1996 wurden quasi-isokinetische Untersuchungen durchgeführt, indem die Öffnung einer Filterkaskade bei gleicher Saugleistung der Pumpe verengt wurde (Abb. 5-1). Dadurch sollte die Strömungsgeschwindigkeit an der Öffnung des Probenahmegerätes erhöht und den äußeren Windverhältnissen angenähert werden. So wurde in LUB 1995 der Probeluftstrom an der quasi-isokinetischen Probenöffnung ( $\varnothing$  5 mm statt  $\varnothing$  40 mm) von  $0.055 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  entsprechend einer Windgeschwindigkeit  $u$  von  $0.01 \text{ m s}^{-1}$  auf  $3.5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  ( $u = 49 \text{ m s}^{-1}$ ) erhöht. Für GOT 1996 wurde der Probeluftstrom nur auf  $2.30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  erhöht, was immer noch einer Windgeschwindig-

keit von  $32 \text{ m s}^{-1}$  entsprach. Zusätzlich wurde die Filterkaskade horizontal mit der Öffnung in den Wind zeigend angebracht, wodurch eine Richtungsänderung der angesaugten Probeluft weitgehend vermieden wurde. Da während der Probenahme weder die Strömungsgeschwindigkeit der Probenahmeeinrichtung noch die Orientierung der Filterkaskade zur Windrichtung regelmäßig an die äußeren Bedingungen angepasst werden konnten, wurden allerdings keine optimalen, sondern quasi-isokinetische Probenahmebedingungen erreicht. Der Vergleich zu Filterkaskaden mit herkömmlich senkrecht nach unten zeigenden Öffnungen soll Aufschluss über das Ausmaß der Fraktionierung des Aerosols bei der Probenahme geben.



**Abb. 5-1:** Quasi-isokinetische und nicht-isokinetische Probenahme auf Östergarnsholm (GOT 1996) in 7.7 m Höhe über dem Meeresspiegel.

In Tab. 5-5 sind Mittelwerte der Konzentrationen aus parallel durchgeführten quasi-isokinetischen und nicht-isokinetischen Probenahmen einander gegenüber gestellt. In GOT 1996 fanden die Probenahmen in zwei unterschiedlichen Höhen über dem Meeresspiegel statt (3.2 m und 7.7 m). Generell wurden mit der quasi-isokinetischen Probenahme höhere Konzentrationen für die Grobstaubkomponenten (Mineralstaub, Seesalz) bestimmt. Auch das Verhältnis  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ , welches bei der Berechnung der Aerosolzusammensetzung eine zentrale Rolle spielt (Kapitel 7), zeigt für die quasi-isokinetische Probenahme größere Werte. Dies reflektiert den geringeren Chlorid-Verlust in der groben, quasi-isokinetisch gesammelten Partikelfraktion. Die größten Unter-

schiede zwischen parallelen Messungen wurden in GOT in 3.2 m Höhe für die Mineralstaubkomponenten  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  bestimmt. Die Nähe zum Erdboden, der

Quelle für diese Mineralstaubelemente, wird im Vergleich mit der Messung in 7.7 m Höhe deutlich. Die Seesalzkomponenten  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zeigen einen einheitlichen Mehrbefund von 26 % bis 29 % mit der quasi-isokinetischen Probenahme.

**Tab. 5-5:** Gegenüberstellung der Aerosolkonzentrationen [ $\text{nmol m}^{-3}$ ], gemessen mit quasi-isokinetischem und nicht-isokinetischem Probeneinlass an der Filterkaskade sowie z.T. in unterschiedlichen Höhen über dem Meeresspiegel.

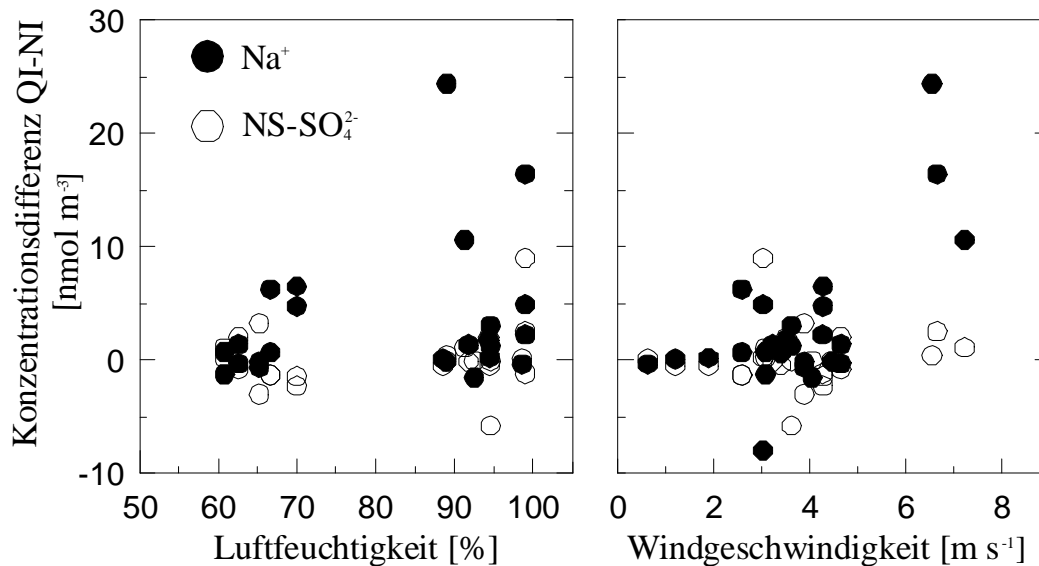
	LUB 1995 N=14		GOT 1996 7.7 m ü. NN, N=6		GOT 1996 3.2 m ü. NN, N=6	
	quasi- isokinetisch	nicht isokinetisch	quasi- isokinetisch	nicht isokinetisch	quasi- isokinetisch	nicht isokinetisch
$\text{Na}^+$	27.9	24.1	6.9	5.8	12.8	10.1
$\text{K}^+$	3.1	3.2	2.5	2.6	4.1	2.8
$\text{Ca}^{2+}$	4.2	3.3	15.0	14.1	16.5	11.4
$\text{Mg}^{2+}$	3.8	2.9	2.7	1.8	3.5	2.5
$\text{NH}_4^+$	48.0	45.5	28.1	25.8	31.2	26.4
$\text{Cl}^-$	23.9	16.2	1.8	1.1	6.1	4.5
$\text{NO}_3^-$	21.4	20.3	12.5	12.8	15.3	15.2
$\text{SO}_4^{2-}$	25.9	24.7	9.8	11.6	12.9	12.4
$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$	0.86	0.67	0.26	0.20	0.48	0.45

Signifikante Unterschiede für die Feinstaubkomponenten  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$  wurden nicht beobachtet. Die Diskrepanz zwischen der nicht- und der quasi-isokinetischen Probenahme nimmt mit zunehmender Windgeschwindigkeit zu. In Abb. 5-2 wurde exemplarisch für  $\text{Na}^+$  als Grobstaubelement und  $\text{SO}_4^{2-}$  als Feinstaubkomponente der Mehrbefund der quasi-isokinetischen gegenüber der nicht-isokinetischen Probenahme gegen meteorologische Parameter aufgetragen. Besonders überzeugend ist der Zusammenhang mit der Windgeschwindigkeit. Gute Übereinstimmungen bei niedrigen Windgeschwindigkeiten stehen große Diskrepanzen besonders für  $\text{Na}^+$  bei hohen Windgeschwindigkeiten gegenüber. Negative Werte, die geringere Konzentrationen bei der quasi-isokinetischen Probenahme bedeuten, können durch eine falsche Ausrichtung der Probenahmeöffnung relativ zur Windrichtung zustande kommen, welche nicht automatisch an die vorherrschende Windrichtung angepasst werden konnte.

Einschränkend muss gesagt werden, dass die quasi-isokinetische Probenahme anfällig ist gegenüber feinen Regen- und Nebeltröpfchen, welche mit beschleunigter Strömungsgeschwindigkeit vermehrt gesammelt werden. Daher nimmt bei der quasi-isokinetischen Probenahme unter typischen Schlechtwetter-



Bedingungen die Qualität der Probenahme ab, während die nicht-isokinetische Probenahme zuverlässig weiter arbeiten kann, was für die Kontinuität eines Datensatzes dringend erforderlich ist. Aus diesem Grund wurde die quasi-isokinetische Probenahme lediglich als zusätzliche Studie an wenigen Messstationen durchgeführt.



**Abb. 5-2:** Konzentrationsdifferenzen von Na<sup>+</sup> und NS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zwischen der quasi-isokinetischen (QI) gegenüber der nicht-isokinetischen (NI) Probenahme in Abhängigkeit von Windgeschwindigkeit und Luftfeuchte.

## 5.2 Fehleranalyse durch Vergleichsmessungen

Die Qualität der Probenahme insgesamt muss durch vergleichende Messungen sichergestellt werden. Die Fehler der chemischen Analyse sind in der Regel von geringerem Ausmaß als Fehler, die bei der Probenahme auftreten, da sie nicht von äußeren meteorologischen Parametern beeinflusst werden. Die Vorbereitung und Handhabung der Probenahmeträger sowie Umwelteinflüsse am Probenahmeort kommen zum analytischen Fehler hinzu. Vergleicht man zusätzlich unterschiedliche Probenahmemethoden, erweitern sich die Standardabweichungen um systematische Differenzen. Zur einführenden Übersicht dient Tab. 5-6, in der die mittleren Fehler der chemischen Analyse, der identischen Probenahmen und der unterschiedlichen Methoden einander gegenübergestellt sind. Diese Untersuchungen werden im folgendem Abschnitt diskutiert.

**Tab. 5-6:** Mittlere absolute und relative Standardabweichungen  $\sigma$  für die Analyse sowie für Konzentrationsbestimmungen mit identischen und unterschiedlichen Probenahmetechniken mit Filterkaskaden, Denudern und Niederdruck-Impaktoren (BERNER) für die wasserlöslichen Aerosolkomponenten und die Gase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$ . Für die Impaktormessungen wird zusätzlich der Fehler für die Berechnung der mittleren geometrischen Durchmesser GD angegeben sowie ein mittlerer geometrischer Durchmesser aus 80 Impaktormessungen.

Komponente	Analytischer Fehler <sup>†)</sup> 1994-1998 (Fehlerfortpflanzung)		DDM BEHLEN 1996		FK/D (PRE 1996) IAAC (N=2*9)		FK/D (PRE 1996) IAAC-IVL <sup>#</sup> (N=2*9)		BERNER-Impaktoren pro Stufe (N=2*3)			FK/D – BERNER IAAC (N=80)		
	$\pm \sigma$ [nmol m <sup>-3</sup> ]	$\pm \sigma$ [%]	$\pm \sigma$ [nmol m <sup>-3</sup> ]	$\pm \sigma$ [%]	$\pm \sigma$ [nmol m <sup>-3</sup> ]	$\pm \sigma$ [%]	$\pm \sigma$ [nmol m <sup>-3</sup> ]	$\pm \sigma$ [%]	$\pm \sigma$ [nmol m <sup>-3</sup> ]	$\pm \sigma$ [%]	GD [ $\mu\text{m}$ ]	$\pm \sigma$ [nmol m <sup>-3</sup> ]	$\pm \sigma$ [%]	
$\text{HNO}_3$	1.0	2	5.0	16	0.5	16	0.7	23	0.6	11	0.98 ± 0.03	9.6	29	2.10
$\text{NO}_3^-$	0.9	4	3.9	4	0.9	4	3.4	17	0.6	11	0.98 ± 0.03	9.6	29	2.10
$(\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)_{\text{FK}}$	0.6	3		4	0.1	4	3.9	17						
$\text{NH}_3$	2.3	2	16.0	11	4.0	11	15.2	60	1.0	10	0.58 ± 0.02	13.7	24	0.60
$\text{NH}_4^+$	2.3	5	11.6	9	4.7	9	6.7	12	1.0	10	0.58 ± 0.02	13.7	24	0.60
$(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)_{\text{FK}}$	2.0	4		3	2.2	3	10.9	14						
$\text{SO}_4^{2-}$	0.5	2		2	0.4	2			0.3	8	0.64 ± 0.01	7.9	25	0.70
$\text{Cl}^-$	0.8	3		5*	0.4*	5*			0.5	35	1.70 ± 0.18	10.0	43	3.40
$(\text{Cl}^- + \text{I}^-)_{\text{FK}}$	1.5	5		16	2.1	16								
$\text{Na}^+$	0.8	1		4	0.3	4			0.2	13	2.52 ± 0.24	7.7	29	3.40
$\text{K}^+$	0.4	2		4	0.3	4			0.04	23	0.68 ± 0.03	2.8	36	2.40
$\text{Ca}^{2+}$	0.8	1		84	12.0	84			0.3	45	2.49 ± 0.50	4.5	49	4.20
$\text{Mg}^{2+}$	0.3	1		73	4.6	73			0.04	21	2.50 ± 0.48	3.9	44	3.50

FK: Filterkaskade

IAAC: Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

IVL: Schwedisches Umwelt- und Forschungsinstitut, Göteborg (S)

\*) auf dem PTFE-Filter gemessen

#) Die Art der Probenahme von IVL wird im Text erläutert.

+) berechnet für ein Probenvolumen von 10 m<sup>3</sup> (FK) bzw. 7 m<sup>3</sup> (D)

### **Analytischer Fehler**

Zur Bestimmung des analytischen Fehlers der an einem Tag analysierten Proben wurden am Ende jeder Reihe an den verschiedenen Analysegeräten die Wiederfindung für verwendete Kalibrationslösungen bestimmt. Daraus lassen sich für den gesamten Analysezeitraum 1994 bis 1998 die mittleren Fehler als Standardabweichung der Messungen berechnen (SCHÖNWIESE 1992). Während der absolute Fehler über den Messbereich konstant bleibt, verringert sich der relative Fehler mit zunehmender Konzentration auf einen ebenfalls konstanten Prozentsatz. In Tab. 5-6 wird der analytische Fehler in  $[\text{nmol m}^{-3}]$  und  $[\%]$  für ein typisches Probenahmenvolumen von  $10 \text{ m}^3$  angegeben. Setzen sich die Konzentrationen für bestimmte Komponenten, aus der Analyse mehrerer Probenträger zusammen, wurde eine Fehlerfortpflanzung der Einzelfehler berücksichtigt.

Für alle betrachteten Komponenten liegen die analytischen Fehler unter 5 % bzw. unter  $2.5 \text{ nmol m}^{-3}$ .  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Spezies zeigen die größten Fehler, während die anderen Komponenten analytische Fehler kleiner als  $1 \text{ nmol m}^{-3}$  aufweisen.

### **Fehlermarge bei Messungen des Aerosols mit gleichen Filterkaskaden und Denudern (DDM, FK/D)**

In Tab. 5-6 sind ebenfalls die Standardabweichungen für die Aerosolbestimmung mittel der Denuder-Differenz-Methode (DDM) und der Filterkaskaden-Annular-Denuder-Methode (FK/D) angegeben. Die Diskussion über das Ausmaß des Probenahmefehlers bei der Denuder-Differenz-Methode wurde von BEHLEN (1996) sehr kritisch geführt. Er berücksichtigt bei der Berechnung der  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen sowie der partikulären Substanzen mögliche Partikelverluste in den Denudern, die zu Mehrbefunden bei der Gasbestimmung (positives Artefakt) bzw. zu Minderbefunden bei der Bestimmung von partikulären Substanzen (negatives Artefakt) führen können. Als Korrekturfaktor dient ihm das Verhältnis der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen, gemessen in den Filterkaskaden mit und ohne Denuder. Seine Bestimmung des Fehlers bezüglich der DDM mittels Fehlerfortpflanzung berücksichtigt diese Sulfatkorrektur. Der resultierende Fehler ist groß und reflektiert die unsichere Berechnung von geringen Gaskonzentrationen mittels Subtraktion großer Konzentrationen, die mit zwei Filterkaskaden bestimmt wurden (Tab. 3-2). Da nur die Analysefehler in diese Fehlerrechnung eingingen, ist die Fehlermarge für die  $\text{NH}_x$ -Spezies ( $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$ ) am größten. In Tab. 5-4 wurde für die vorliegende Arbeit bereits eine Abschätzung des  $\text{HNO}_3$ -Mehrbefunds durch Abscheidung grober Partikel im

Denuder gegeben. Dabei ergaben sich maximale Überschätzungen von 6 % an der Küstenstation WHA und 16 % auf dem Forschungsschiff in der Deutschen Bucht (DB) bezüglich  $\text{HNO}_3$ . Auf die Anwendung einer Sulfatkorrektur wurde daraufhin in dieser Arbeit verzichtet.

Anhand von 9 parallel durchgeführten identischen Probenahmen in Preila 1996 wurde der Gesamtfehler der Kombination einer Filterkaskade mit zwei Annular-Denudern (FK/D) ermittelt. Es ist illustrativ, jeweils die relativen und absoluten Fehler dieser parallelen Probenahmen dem der chemischen Analyse gegenüberzustellen. Für die meisten Komponenten dominiert der relative Fehler der Probenahme über dem der Analyse, während die absoluten Fehler sich annähern. Dies liegt an den geringen atmosphärischen Konzentrationen, die während der Probenahme in Preila vorherrschten. Hohe relative Fehler von 11 % für  $\text{NH}_3$  und 16 % für  $\text{HNO}_3$  sind die Folge sehr niedriger Gaskonzentrationen.

Für  $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)_{\text{FK}}$ ,  $(\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)_{\text{FK}}$ , für partikuläres  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  wurden ähnlich niedrige Fehler von 2 – 5 % gemessen.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und teilweise  $\text{NO}_3^-$  treten gemeinsam in feinen Partikeln auf, deren Probenahme wenig von äußeren Parametern wie Windgeschwindigkeit und Ansauggeschwindigkeit der Probeluft am Probeneinlass beeinflusst wird (siehe Kapitel 5.1), so dass für diese Substanzen der Fehler der Probenahme gering ist. Reinluftkonzentrationen von  $1.5 \text{ nmol NO}_3^- \text{ m}^{-3}$  und  $1.0 \text{ nmol SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3}$ , wie sie nach TEN BRINCK et al. (1997) im sogenannten Hintergrundaerosol vorliegen, können daher mit der vorliegenden Probenahme (FK/D) gut bestimmt werden.

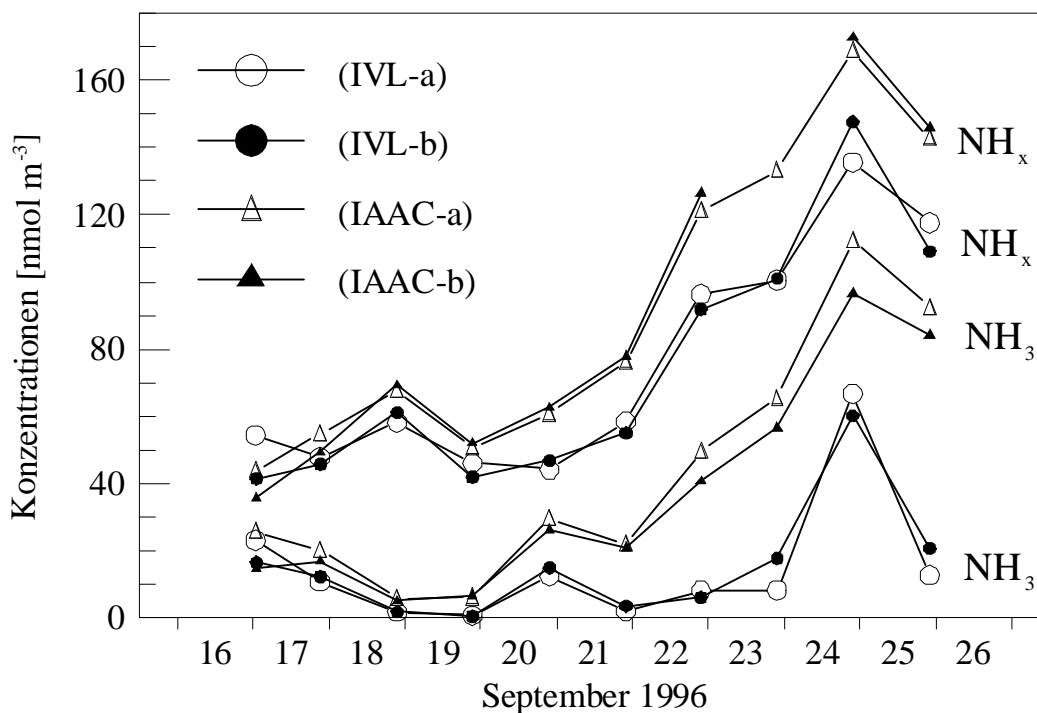
Für die Komponenten  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , die zumeist in groben Partikeln ( $> 2 \mu\text{m}$ ) auftreten, wurden extrem hohe Fehler für die Probenahme mit der Filterkaskade bestimmt. Da gleichzeitig der analytische Fehler gering ist, muss die Ursache bei der Probenahme liegen. Grobe Partikel unterliegen, wie oben bereits diskutiert, nicht definierten Vorabscheidungen im Probeneinlass und willkürlichen Minderbefunden auf dem Partikelfilter. Dabei ist zu beachten, dass wenige grobe Partikel die gefundene Konzentration entscheidend verändern.

### **Vergleich von Messungen mit unterschiedlichen Filterkaskaden und Denuder-Systemen (IAAC-IVL)**

Während der Interkalibrierung in Preila 1996 wurde die Zusammensetzung des Aerosols auch von M. FERM vom schwedischen Umwelt- und Forschungsinstitut IVL mit zwei identischen Probenahmegeräten gemessen. Zur Probenahme von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$  wurden von innen beschichtete Glasrohre (NaCl bzw. Oxalsäure) als Denuder benutzt. Mit Papierfiltern, die mit der gleichen Lösung beschichtet waren, wurde hinter dem jeweiligen Denuder partikuläres

$\text{NO}_3^-$  bzw.  $\text{NH}_4^+$  gesammelt. Diese Denuder und Filter wurden von einer gewärmten Aluminiumbox vor Witterungseinflüssen geschützt (PAKKANEN et al. 1999).

Die Standardabweichungen der parallelen IVL-Probenahmen liegen in der gleichen Größenordnung wie der IAAC-Messungen. Augenfällig ist in Abb. 5-3 die sehr gute Übereinstimmung der Probenahmen beider Institute, die nach vier Tagen deutlich schlechter wird. Es werden systematische Abweichungen zwischen den Ergebnissen der beiden Probenahmemethoden sichtbar. Im Mittel bestimmte IVL halb so große  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen von  $15 \text{ nmol m}^{-3}$  (IAAC:  $35 \text{ nmol m}^{-3}$ ). Dagegen wurde für partikuläres  $\text{NH}_4^+$  eine bessere Übereinstimmung gefunden. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die mit Oxalsäure (ohne Glycerin) beschichteten IVL-Denuder  $\text{NH}_3$  nicht quantitativ absorbieren, oder dass die Erwärmung des Denuders in der Aluminiumbox das Verdampfen von bereits absorbierten  $\text{NH}_3$  zur Folge hat.



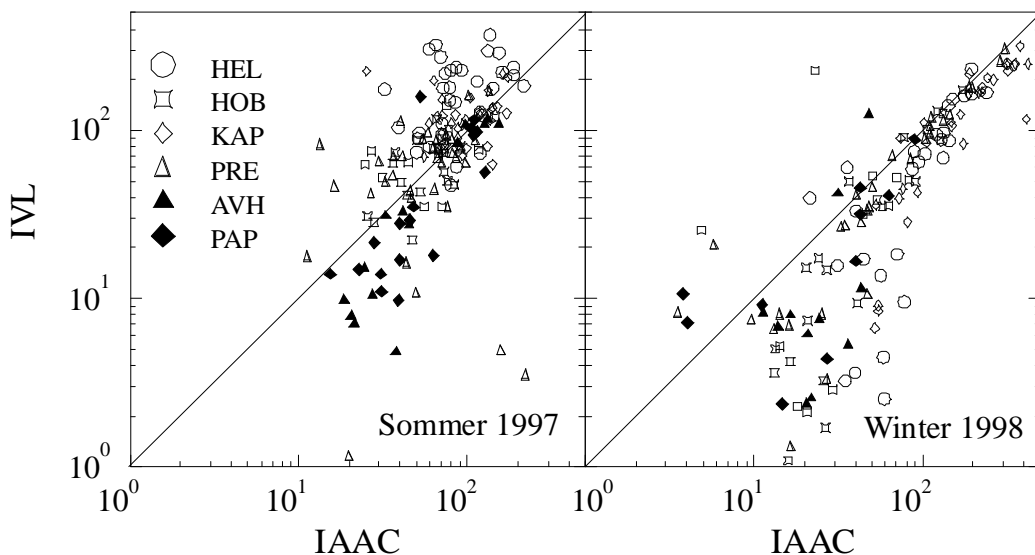
**Abb. 5-3:** Parallele  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NH}_x$ -Messungen mit Denudern und Filterkaskaden von IVL und IAAC während der Interkalibrierung in Preila 1996.

Bei mittleren atmosphärischen Konzentrationen von  $3.4 \text{ nmol HNO}_3 \text{ m}^{-3}$  und  $23.0 \text{ nmol NO}_3^- \text{ m}^{-3}$  wurden Standardabweichungen zwischen den Probenahmen der beiden Institute von 23 % und 17 % bestimmt. Absolut ist der Fehler der  $\text{HNO}_3$ -Messungen zwischen beiden Instituten mit Denudern, die beide mit  $\text{NaCl}$  beschichtet waren, so klein wie für identische Probenahmen. Die demgegenüber

gefundenen signifikanten absoluten Abweichungen für partikuläres  $\text{NO}_3^-$  resultieren daher aus der Filterprobenahme hinter dem Denuder (IVL) oder mit der Filterkaskade. Eine unterschiedliche Sammeleffizienz des mit NaCl beschichteten Papierfilters (IVL) und des Nylon-Backupfilters (IAAC) kann zu den leichten Abweichungen der IVL- gegenüber der IAAC-Probenahme geführt haben.

Die absoluten  $\text{SO}_4^{2-}$ -Standardabweichungen zwischen unterschiedlichen Probenahmemethoden sind geringer als für partikuläres  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$ , weil die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration direkt gemessen werden kann und nicht über die Kombination von Denudern und Filterkaskade berechnet wird.

Nach diesen Interkalibrierungen wurden die folgenden Netzwerkstudien und LAGRANGE-Experimente derart durchgeführt, dass identische Probenahmegeräte an den Stationen eingesetzt wurden, um zumindest die regionale Vergleichbarkeit zu gewährleisten.



**Abb. 5-4:** Korrelation der  $\text{NH}_x$ -Messungen von IVL mit IAAC für die Netzwerkstudien 1997 und 1998.

Weitere  $\text{NH}_x$ -Vergleichsmessungen zwischen IVL und IAAC wurden während der Netzwerkstudien an der Ostsee durchgeführt (Abb. 5-4). Dabei stellte sich heraus, dass die Qualität der  $\text{NH}_x$ -Probenahme abhängig von dem Experiment und der Station war. Für die geringen Konzentrationen lässt sich im Mittel ein Minderbefund an  $\text{NH}_x$  bei den IVL-Messungen erkennen, was möglicherweise auf Verdampfen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei der Probenahme in der beheizten Aluminiumbox ( $\sim 30 - 40^\circ\text{C}$ ) zurückgeht. Die relativen Standardabweichung der  $\text{NH}_x$ -Messungen schwanken für die Netzwerkstudie im Sommer 1997 zwischen 18 % (AVH) und 43 % (HEL) bzw. im Winter 1998 zwischen 12 % (PAP) und 67 %

(AVH). Zeitweise sehr geringe Konzentrationen und durch Winterstürme erschwerte Probenahmebedingungen lassen sich in der großen Schwankungsbreite der Standardabweichungen zwischen den Stationen erkennen.

Trotz großer Standardabweichungen der  $\text{NH}_x$ -Messungen lassen die Messungen von IVL und IAAC eine gute Übereinstimmung im Konzentrationsverlauf erkennen (Abb. 5-3). Für die Bestimmung geringer Unterschiede in der Zusammensetzung des Aerosols an verschiedenen Stationen müssen jedoch, wie oben bereits gefordert, identische Probenahmemethoden eingesetzt werden.

### **Messung der Größenverteilung von Aerosolbestandteilen mit zwei BERNER-Impaktoren**

Bei der Fehlerdiskussion bezüglich Messungen mit dem Niederdruck-Impaktor nach BERNER können zwei verschiedene Messinformationen betrachtet werden: die erhaltene Größenverteilung der Aerosolkomponenten, aus der z.B. die Berechnung geometrischer Durchmesser erfolgt und weiterhin die Aerosolkonzentration als Summe über alle Impaktorstufen. Für die Betrachtung der Gesamtaerosolkonzentration werden im nachfolgenden Abschnitt parallele Messungen von Impaktor und Filterkaskade ausgewertet. Zuerst sollen die Fehler diskutiert werden, welche die Bestimmung der Größenverteilung des Aerosols, d.h. der geometrischen Durchmesser beeinflussen.

An der Küstenstation Westerhever ( $N=2 \times 1$ ) und in der Innenstadt von Hamburg vor den Chemischen Instituten ( $N=2 \times 2$ ) wurden parallele Messungen mit zwei BERNER-Impaktoren durchgeführt (Tab. 5-6). Verglichen wurden auf die Gesamtkonzentration normierte Einzelkonzentrationen je Größenklasse. Dadurch werden unterschiedliche Probenahmen und Komponenten beim statistischen Vergleich und der Ableitung von Parametern der Größenverteilung gleich wichtig.

Obwohl für alle Komponenten der absolute Fehler der Bestimmung der Konzentration auf einer Stufe einer Impaktormessung sehr klein ist, ist er relativ deutlich größer als der Analysefehler für sich. Ähnlich der Probenahme mit Filterkaskaden zeigen die Feinstaubspezies  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  ( $< 1 \mu\text{m}$ ) geringe Fehler um 10 %. Die Komponenten im Grobstaub weisen insbesondere für große geometrische Durchmesser mittlere relative Fehler bis 45 % auf. Die absoluten Fehler bei der Probenahme sind gering. Demnach können mit Hilfe von BERNER-Impaktoren Konzentrationsunterschiede von  $\leq 1 \text{ nmol m}^{-3}$  in einer Größenklasse signifikant bestimmt werden.

Die geometrischen Durchmesser (GD) für die Parallelmessungen sind in Tab. 5-6 mit Standardabweichungen angegeben. Mit relativen Fehlern für die Konzentrationsbestimmungen je Größenklasse der Feinstaubkomponenten ( $< 1 \mu\text{m}$ )  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  um 10 %, bzw. 23 % für  $\text{K}^+$  sind die Abweichungen des berechneten geometrischen Durchmessers sehr gering und liegen bei 1 % bis 4 %. Für die Grobstaubkomponenten ( $> 1 \mu\text{m}$ ) erhöhen sich die Standardfehler der Bestimmung des geometrischen Durchmessers auf ca. 11 % für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  sowie auf ca. 20 % für  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ . Da zwei der parallelen Messungen nicht an der Küste durchgeführt wurden, spiegeln die Durchmesser der Partikel eher ein kontinentales Aerosol wieder. Verglichen mit den mittleren Durchmessern für ca. 80 Impaktormessungen in mariner Umgebung liegen im kontinental beeinflussten Aerosol die betrachteten Komponenten in Partikeln anderer Zusammensetzung und kleinerem Durchmesser vor. In diesem Fall trifft das besonders für  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  statt  $\text{NaNO}_3$ ) und  $\text{K}^+$  als typische Seesalzkomponente zu.

Fehler bei der Bestimmung der Größenverteilung mit dem BERNER-Impaktor werden auch in der Literatur beschrieben. So kann nach WANG und JOHN (1988) besonders bei Luftfechtigkeiten  $> 70 \%$ , wie sie in marinen Gegenden meistens vorliegen, eine Verschiebung der Abscheidegrenzen stattfinden, weil sich die relative Luftfeuchtigkeit der Probenluft durch den zunehmenden Unterdruck im Impaktor bei der stufenweisen Aerosolabscheidung ändert. Das würde sich besonders auf feine Größenklassen auswirken.

Die hier für den BERNER-Impaktor bestimmten Standardabweichungen der Klassifizierung von Aerosolpartikeln in verschiedene Größenordnungen sind kleiner als von TEN BRINCK et al. (1997) angegeben wird. Sie gehen generell von 35 % Fehler aus, der durch die Form und durch ein Anwachsen der Partikel in hohen Luftfechtigkeiten bedingt ist. Dieser Wert entspricht in etwa den in dieser Arbeit gefundenen Werten für die Grobstaubkomponenten. Für Feinstaubkomponenten wurden jedoch deutlich geringere Fehler bezüglich ihrer Aufteilung in Größenklassen ermittelt.

HOWELL et al. (1998) schätzen den Gesamtfehler der BERNER-Impaktor-Probenahme auf nur 10 % – 13 %. Diese Angaben entsprechen sehr gut den in dieser Arbeit gefundenen Fehlern für Feinstaubkomponenten sowie  $\text{Na}^+$  in jeder Größenklasse.

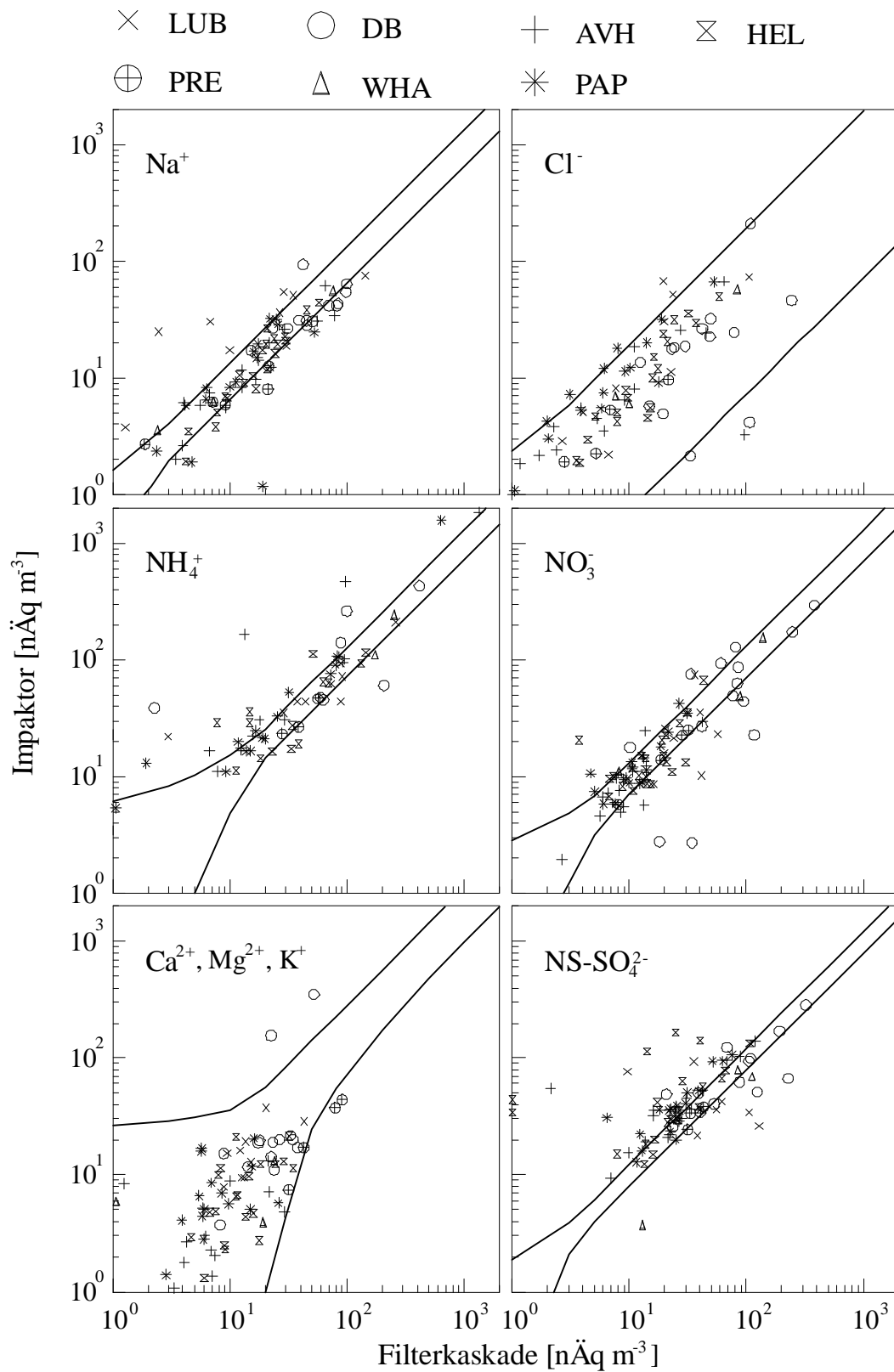


### Vergleich der Probenahmen mit Filterkaskaden und BERNER-Impaktor

Bei dem Vergleich der Messungen mit Filterkaskaden und Impaktoren werden unterschiedliche Probenahmeverfahren betrachtet. Während in der Filterkaskade die Probenluft durch verschiedene Filtermaterialien filtriert und die Summe von Partikeln und bestimmten gasförmigen Verbindungen gesammelt wird, werden im Impaktor nur Partikel, in Abhängigkeit von ihrer Größe, auf verschiedenen Stufen abgeschieden. Neben der Größenverteilung der Aerosolbestandteile kann aus der Impaktormessung auch die Konzentration partikelförmiger Bestandteile durch Aufsummieren der Konzentrationen über alle Stufen bestimmt werden. Verschiedenartige Sammeltechniken führen grundsätzlich zu größeren Abweichungen zwischen den Messungen, als es für gleichartige Probenahmemethoden der Fall ist (Tab. 5-6, Abb. 5-5).

Weil eine Impaktormessung oft mehrere Probenahmen mit der Filterkaskade überdauert, wurden die mittels Filterkaskade erfassten Konzentrationen über die Dauer der Probenahme mit Impaktor gewichtet gemittelt. Die mittleren Standardabweichungen in Tab. 5-6 resultieren aus ca. 80 Impaktormessungen und den entsprechenden Probenahmen mit der Filterkaskade.

Für jede Substanz ist der mittlere Fehler zwischen den unterschiedlichen Verfahren der Probenahme mit dem BERNER-Impaktor und der Filterkaskade erheblich größer als er für parallele Messungen mit identischen Probenahmeverfahren bestimmt wurde. In Abb. 5-5 wurde der Fehlerbereich beidseitig einer nicht gezeigten 1:1-Diagonalen eingezeichnet, wie er mittels einer Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern für Partikelfilter- und einzelne Impaktorstufenmessungen ermittelt wurde. Dabei wird sichtbar, dass die Abweichungen zwischen beiden Verfahren für viele Messungen außerhalb des Fehlerbereichs liegen. Gleichzeitig ist kein systematischer Trend einer Methode zu Über- oder Unterschätzung von Konzentrationen bestimmter Aerosolkomponenten zu erkennen. Unerwartet wurden auch für die Feinstaubkomponenten  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  im Mittel relative Abweichungen bis 30 % gemessen (Tab. 5-6).



**Abb. 5-5:** Fehlerbereich und Korrelation der Konzentrationen wichtiger Aerosolbestandteile gemessen mit dem BERNER-Impaktor und der Filterkaskade.

Die  $\text{NH}_4^+$ -Bestimmung in Eluaten der Probenahmen mit Filterkaskaden im Winter 1998 erfolgte unter Nutzung der BERTHELOT-Reaktion (DRECKMANN 1992), während die Eluate der parallelen Impaktorproben weiterhin mit Hilfe der Fließinjektionsanalyse (FIA) photometrisch nach einer Säure-Base-Reaktion bestimmt wurden. Da für beide Methoden gleiche Nachweisgrenzen bestimmt wurden, können Unterschiede durch abweichende Empfindlichkeiten der Analysemethoden ausgeschlossen werden, und Abweichungen zwischen beiden Methoden müssen andere Gründe haben.

#### *Verflüchtigung von $\text{NH}_4\text{NO}_3$*

In Abb. 5-5 zeigt keines der beiden Verfahren eine systematische Abweichung von  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{NO}_3^-$ , die durch Kondensation oder Dissoziation des semivolatilen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erklärt werden könnte. In der Literatur werden voneinander abweichende Feststellungen bezüglich der Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Impaktor beschrieben. SCHMOLKE (1994) ermittelte für Nitrat eine sehr gute Korrelation zwischen beiden Probenahmen mit einem durchschnittlichen Minderbefund von 8 % bezüglich der Impaktorprobenahme, den er mit der Vernachlässigung der Grobstaubstufe sowie mit einer geringen Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Impaktor erklärt. Grundsätzlich schreibt er, dass die Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Impaktor von geringerer Bedeutung ist als in einer Filterkaskade, weil im Impaktor ein sehr kleines Verhältnis von gesammelter Probenmasse zur Oberfläche gegeben ist. Das abgeschiedene Aerosol konzentriert sich auf einige Punkte und wird von weiteren impaktierten Teilchen bedeckt und so vor Dissoziation und Reaktionen geschützt. In einer Filterkaskade verteilt sich die Probe auf die Oberfläche eines Filters und wird über die gesamte Dauer einer Probenahme von Luft durchströmt und steht daher dem ständigen Gasaustausch zur Verfügung.

TEN BRINCK et al. (1997) führten drei Vergleichsmessungen mit je einem Impaktor und einer Filterkaskade durch und fanden für  $\text{SO}_4^{2-}$  übereinstimmende Messergebnisse. Für  $\text{NO}_3^-$  ergab sich nur während einer Wintermessung Übereinstimmung. In Sommerexperimenten wurden mit der Filterkaskade 2 bis 10fach höhere  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen als mit dem Impaktor gemessen. Sie vermuten, der Beschreibung von SCHMOLKE widersprechend, dass  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Impaktor im Sommer weniger stabil ist als im Winter und auch generell in der Filterkaskade.

PAKKANEN et al. (1999) führten während eines Feldexperiments ebenfalls Vergleiche unterschiedlicher Probenahmeverfahren durch, während dessen sechs BERNER-Impaktormessungen und kombinierte Denuder-Filter-Systeme

für  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (IVL) parallel eingesetzt waren. Mit dem Impaktor bestimmten sie zu wenig  $\text{NO}_3^-$  ( $c_{\text{BERNER}}/c_{\text{Filter}} = 0.86$ ), was die Autoren mit dem Verlust von feinen  $\text{NO}_3^-$ -Partikeln durch Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und anschließendem Verdampfen erklären. Diesen Effekt konnten sie beim  $\text{NH}_4^+$  jedoch nicht beobachten, da es zum größten Anteil als stabiles  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vorlag, und die Übereinstimmung beider Methoden für diese Spezies sehr gut war.

#### *Vorabscheidung grober Partikel*

Um für die Impaktorprobenahme eine definierte obere Partikelgrenze festzulegen, wurde die Grobstaubstufe, die windabhängig von unterschiedlichen Partikelvorabscheidungen beeinträchtigt wird, aus der Berechnung herausgenommen. Gleichzeitig wurde dadurch die beste Übereinstimmung zwischen beiden Probenahmemethoden erzielt. Für die Messungen mit der Filterkaskade bedeutet dies, dass bei mittleren Windgeschwindigkeiten eine gute Sammeleffektivität für Partikel mit Durchmessern bis ca.  $8 \mu\text{m}$  (GD) gegeben ist. Das Ausmaß der Vorabscheidung variiert jedoch in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit.

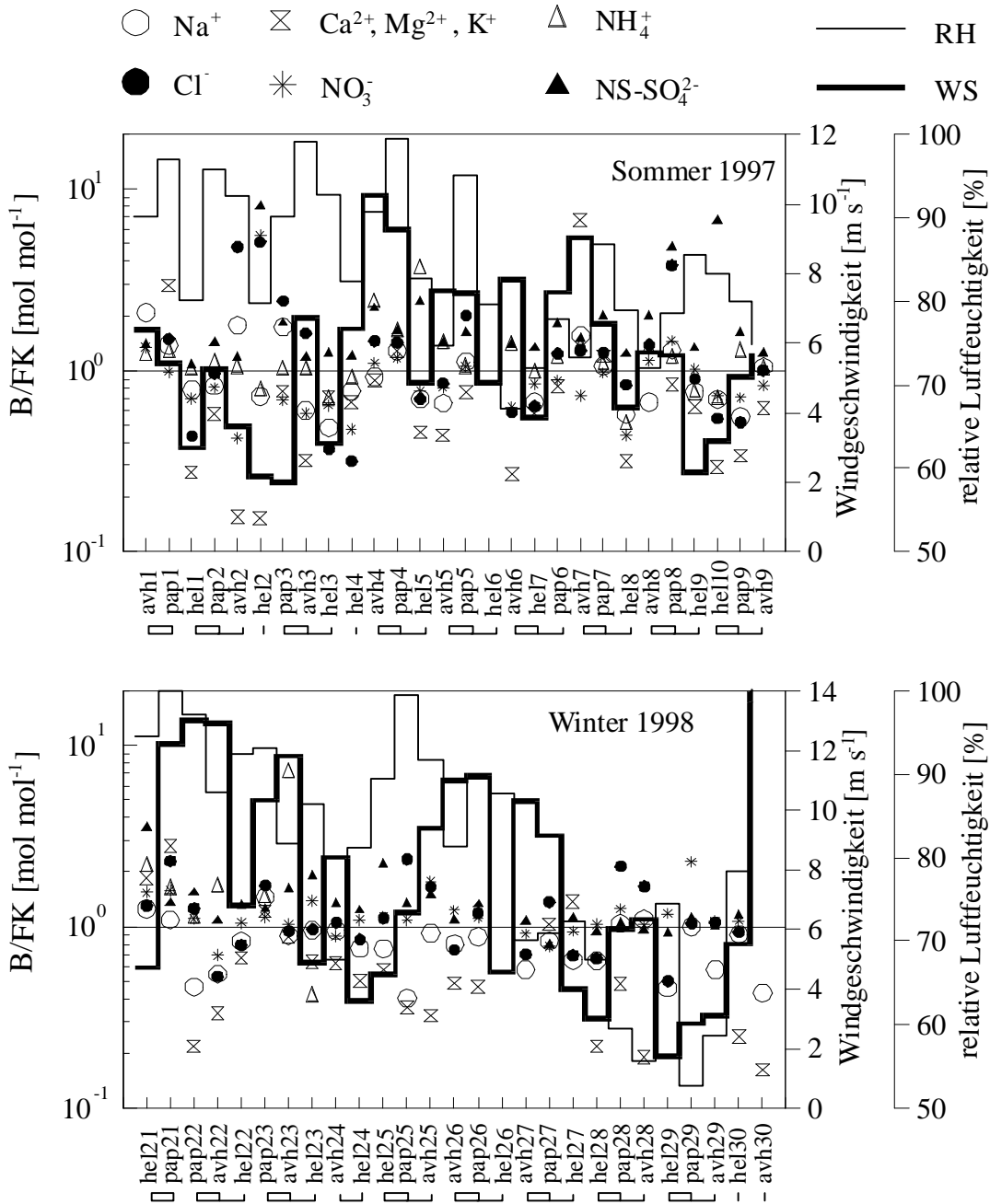
#### *Mögliche Partikelverluste bei der Probenahme mit dem BERNER-Impaktor*

Bei der Probenahme mit dem BERNER-Impaktor kommen andere mögliche Artefakte in Betracht: Statt hinter einer Düse auf dem Probenahmesubstrat abgeschieden zu werden, können manche Partikel abprallen, um auf einer späteren Stufe zu impaktieren oder an den inneren Wandungen des Impaktors haften zu bleiben, womit sie für die Probenahme verloren sind.

In Abb. 5-6 werden die Verhältnisse von Messungen mit Impaktor und Filterkaskade während der LAGRANGE-Experimente 1997 und 1998 gezeigt. Auch in dieser Darstellung fällt die breite Streuung der Ionenverhältnisse jeder Probenahme um die 1:1-Linie auf. Für wenige korrelierende Spezies können gleiche Tendenzen beobachtet werden. Z.B. wurden für die Seesalzionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  im Winter 1998 übereinstimmend höhere Konzentrationen mit der Filterkaskade bestimmt. Im Sommer 1997 wurden für  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  höhere Werte mit dem Impaktor gemessen. Oft zeigen die Spezies einer Probenahme keine erkennbare systematische Abweichung. Auch die meteorologischen Parameter Windgeschwindigkeit und relative Luftfeuchtigkeit üben keinen offensichtlichen Einfluss auf die Probenahmen aus. Für korrespondierende LAGRANGE-Messungen sind mitunter für einzelne Spezies Ähnlichkeiten festzustellen.

Obwohl quantitativ die Übereinstimmung der Probenahme mit Filterkaskaden und BERNER-Impaktoren nicht optimal ist, können durch eine kombinierte Probenahme Erkenntnisse über die Zusammensetzung und Größenverteilung des

Aerosols gewonnen werden. Z.B. werden in Kapitel 8 beide Verfahren zur Interpretation vertikaler Konzentrationsgradienten (Tab. 8-3) herangezogen, wobei sie unabhängig voneinander die gleichen Ergebnisse liefern.



**Abb. 5-6:** Verhältnis der Messergebnisse von BERNER-Impaktor / Filterkaskade sowie mittlere Luftfeuchtigkeit (RH) und Windgeschwindigkeit (WS) für LAGRANGE-Messungen an drei Stationen im Sommer 1997 und Winter 1998. Nach dem LAGRANGE-Prinzip korrespondierende Proben wurden unterhalb ihrer Stationsbezeichnung geklammert.

### *Zusammenfassung der Fehlerabschätzung*

- Es wurde gezeigt, dass die angewandten Methoden der Probenahme von maritimem Aerosol in Gebieten der Nordsee und Ostsee gerecht werden. Mit den vorliegenden Standardfehlern der Analytik sowie der kombinierten Probenahme mit Filterkaskade und Annular-Denudern (FK/D) können auch sehr geringe Konzentrationen von  $1.5 \text{ nmol NO}_3^- \text{ m}^{-3}$  und  $1.0 \text{ nmol SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3}$ , wie sie nach TEN BRINCK et al. (1997) im Hintergrundaerosol vorliegen, bestimmt werden.
- Am Beispiel von  $\text{SO}_4^{2-}$ , das vorwiegend in feinen Partikeln akkumuliert, wurde gezeigt, dass für die Probenahme von feinen Partikeln PTFE-Filter mit Porenweiten von  $5 \text{ }\mu\text{m}$  bei einem Volumenstrom von  $0.8 \text{ L min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  geeignet sind.
- Die Absorption von  $\text{SO}_2$  auf dem Nylonfilter erfolgt nicht quantitativ.
- Entgegen Befunden von MASIA et al. (1994) ist bei der Probenahme von  $\text{NH}_x$  mit Filterkaskaden bei gegebenen Volumenstrom und Vernachlässigung der  $\text{NH}_4^+$ -Werte auf Nylonfiltern nur mit einem Minderbefund von  $\sim 3 \%$  zu rechnen.
- Mit quasi-isokinetischer Probenahme konnten bis zu  $44 \%$  mehr Mineralstaub und  $26 \%$  mehr Seesalz gesammelt werden. Die angewandte quasi-isokinetische Probenahme ist jedoch anfällig gegenüber hoher Luftfeuchtigkeit (Nebeltröpfchen, Nieselregen) und wechselhaftem Wind, weil eine automatische Anpassung an die äußeren meteorologischen Parameter nicht gegeben war.
- Der größte analytische Fehler wurde für partikuläres  $\text{NH}_4^+$  bestimmt ( $5 \%$ ,  $2.3 \text{ nmol m}^{-3}$  für eine mittlere Probenahme von  $10 \text{ m}^3$ ). Die Standardabweichungen paralleler Probenahmen (FK/D, DDM, Impaktor) liegen für alle untersuchten Spezies deutlich über dem Fehler der Analytik. Bei der Bestimmung von gasförmiger  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$  mittels der DDM treten große Fehler auf, die auf die unsichere Berechnung der Gaskonzentrationen durch Subtraktion großer Konzentrationen aus Messungen mit zwei Filterkaskaden zurückgehen.

- Beim Vergleich von Messungen zweier identischer Filterkaskaden wurden für Feinstaubspezies geringe Standardabweichungen  $< 10\%$  bestimmt. Weil die Grobstaubkomponenten einer nicht definierten Vorabscheidung am Probeneingang unterliegen, und wenige Partikel den Massenfluss entscheidend beeinflussen, sind die Standardabweichungen für diese Spezies größer.
- Beim Vergleich unterschiedlicher Filterkaskaden und Denuder (IAAC und IVL) wurden für die Gase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$  auf Grund sehr geringer atmosphärischer Konzentrationen sehr hohe relative Fehler bestimmt. Die absolute Abweichung von  $0.7 \text{ nmol m}^{-3}$  für  $\text{HNO}_3$  ist klein, für  $\text{NH}_3$  von  $15.2 \text{ nmol m}^{-3}$  ist sehr groß und deutet auf systematische Abweichungen zwischen den Probenahmesystemen. Die  $\text{NH}_x$ -Zeitserien der IVL und IAAC-Messungen zeigen sehr gute Übereinstimmungen in den ersten vier Tagen. Danach werden die Abweichungen zunehmend größer, obwohl ähnliche Konzentrationsverläufe bestimmt wurden. Übereinstimmend mit vergleichenden Messungen während der Netzwerkstudien (1997, 1998) werden von IVL bei niedrigen  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen geringere Werte gemessen als von IAAC, was möglicherweise auf die Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in der beheizten Probenahmebox zurückgeht. Die Standardabweichungen der  $\text{NH}_x$ -Probenahmen an den Stationen der Netzwerkstudien offenbaren, dass die Qualität der Probenahmen entscheidend von äußeren Bedingungen an einer Station geprägt wurde.
- Mit dem BERNER-Impaktor lassen sich für die Feinstaubspezies  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$  die geometrischen Durchmesser mit einem Fehler von  $1\%$  -  $4\%$  angeben. Der Fehler steigt für Komponenten des Grobstaubs auf  $10\%$  für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ , bzw.  $20\%$  für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ . Die absoluten Standardabweichungen der Konzentrationen auf jeder Stufe des Impaktors sind  $\leq 1 \text{ nmol m}^{-3}$ .
- Beim Vergleich zeitgleicher Messungen der Aerosolspezies mit BERNER-Impaktor und Filterkaskade wurde die beste Übereinstimmung bei Vernachlässigung der Grobstaubstufe erzielt. Daraus folgt für Messungen mit der Filterkaskade, dass bei mittleren Windgeschwindigkeiten eine gute Sammel-effektivität für Partikel mit Durchmessern um ca.  $8 \mu\text{m}$  gegeben ist. Das Ausmaß der Vorabscheidung variiert jedoch mit der Windgeschwindigkeit.
- Die Abweichungen zwischen Messungen mit BERNER-Impaktor und Filterkaskade lassen sich nicht vollständig mit einer Fehlerfortpflanzung über alle Impaktorstufen erklären. Systematische Fehler durch hohe Windgeschwindigkeiten oder relative Luftfeuchtigkeit sind nicht offensichtlich.

## **6 Charakterisierung der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Zusammensetzung des Aerosols**

Über den betrachteten Zeitraum von 1994 – 1998 wurden Aerosolprobenahmen im wesentlichen mit identischen Mess- und Probenahmegeräten durchgeführt. Dadurch war eine vergleichbare Genauigkeit für den gesamten Datensatz an unterschiedlichen Stationen in der Deutschen Bucht/Nordsee und Ostsee gegeben. Zeitserien von einigen Wochen geben bereits gute Anhaltspunkte über die Variabilität der Aerosolzusammensetzung an einem bestimmten Ort. In diesem Kapitel wird außerdem ein regionaler Vergleich der Aerosolkonzentration an sechs Stationen entlang einer Messachse von der Nordsee bis in die zentrale Ostsee durchgeführt (1994 - 1996), bei dem saisonale Unterschiede berücksichtigt werden müssen. Parallel bestimmte Zeitserien an Stationen in der Nordsee und Ostsee 1995 wurden insbesondere daraufhin untersucht, ob lokale Quellen für eine der emittierten Spezies zu erkennen sind. Weiterhin erlauben die intensiven Netzwerkstudien von 1997/98 die wohl aussagekräftigste Diskussion regionaler als auch saisonaler Unterschiede der Aerosolzusammensetzung an vier Küstenstationen der Ostsee. An die Diskussion der experimentellen Ergebnisse aus den Netzwerkstudien schließt sich ein Vergleich zu Berechnungen mit dem HIRLATAR-Modell (HONGISTO et al. 1999) an, mit dem Aerosolkonzentrationen und Depositionen für die entsprechenden Experimentzeiträume in der Ostsee berechnet wurden.

### **6.1 Tages- und Nachtkonzentrationen von Salpetersäure und Nitrat**

Saisonal und tageszeitlich bedingte Unterschiede in der Konzentration und Zusammensetzung des Aerosols können durch meteorologische Parameter wie Temperatur, Strahlung und Höhe der Inversionsschicht sowie unterschiedlich starke Emissionen bedingt sein. Zum Beispiel bestimmten PLANTAZ et al. (1996) einen ausgeprägten Tag-Nacht-Gang der  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen über Weideland. In der Nacht, mit häufig geringen Windgeschwindigkeiten und einer niedrigen atmosphärischen Mischungsschicht, findet kaum ein Austausch mit höheren Luftmassen statt. Weil  $\text{NH}_3$  vom Boden emittiert wird, haben sie nachts höhere  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen gemessen als am Tage, an dem die Durchmischung der Luftmassen effektiver war, was dann zu einer Verdünnung der bodennahen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen führte. Ein derartiger Tag-Nacht-Unterschied der  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen konnte in dieser Arbeit nur an der Küstenstation Westerhever WHA gemessen werden (Tab. 6-1), einer Station nahe von Salzwiesen und Weideland für Schafe. Allerdings war die Differenz insignifikant klein. In der Deutschen Bucht und an der Küstenstation Lubiatowo, beide



Stationen sind wenig von  $\text{NH}_3$ -Quellen beeinflusst, wurde ein entgegengesetzter Trend gefunden. Möglicherweise spiegelt sich hier die am Tage größere Stabilität der marinen atmosphärischen Grenzschicht wieder, sofern Luft vom Land herantransportiert wird. Nachts ist das Meer tendenziell wärmer und führt zur Labilisierung der vom Land herantransportierten Luftmassen. In Lubiatoowo wurde außerdem im Herbst gemessen. In dieser Jahreszeit ist das Meer relativ warm und verstärkt daher möglicherweise diesen entgegengesetzten Trend.

Die Reaktionsprodukte von  $\text{NH}_3$  verhalten sich unterschiedlich.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  folgt diesem entgegengesetzten Trend an allen drei Stationen, indem am Tag größere mittlere Konzentrationen als bei Nacht gemessen wurden. Die mittleren Konzentrationen des leicht flüchtigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  differieren, wobei an den Küstenstationen nachts und in der Deutschen Bucht tagsüber höhere Werte gemessen wurden.

Konträr zum  $\text{NH}_3$  findet die Bildung von  $\text{HNO}_3$  aus  $\text{NO}_x$  in höheren Luftmassen statt und erfolgt bei Tag und Nacht über unterschiedliche Reaktionsmechanismen. Am Tage bei genügender Strahlungsintensität bilden sich Hydroxylradikale  $\text{OH}^\cdot$  ( $10^5$ - $10^6$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ), die mit  $\text{NO}_2^\cdot$  und einem weiteren Stoßpartner zu Salpetersäure reagieren. Nachts bilden sich in geringerem Ausmaß in einer sogenannten Dunkelreaktion aus Ozon und  $\text{NO}_2^\cdot$  Stickstofftrioxidradikale ( $\text{NO}_3^\cdot$ ), welche unter Einwirkung von Licht sofort gespalten würden. Im Dunkeln dimerisieren  $\text{NO}_2^\cdot$  und  $\text{NO}_3^\cdot$  zu  $\text{N}_2\text{O}_5$ , welches als Anhydrid der Salpetersäure leicht zu dieser hydrolisiert. Die unterschiedlichen Bildungswege der Salpetersäure am Tage und bei Nacht bewirken einen Tag-Nacht-Gang der Salpetersäurekonzentrationen.

In Tab. 6-1 können Tages- und Nachtkonzentrationen von  $\text{HNO}_3$ , dem Reaktionsprodukt  $\text{NaNO}_3$ , gesamtpartikulärem  $\text{NO}_3^-$  sowie  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  eingesehen werden. Um zwischen den Nordseestationen DB und WHA einen direkten Vergleich ziehen zu können, wurden für diese beiden Stationen nur zeitlich korrespondierende Proben ausgewählt. Probenahmen an anderen Stationen umfassten nicht die separate Bestimmung von Ammoniak und Salpetersäure oder ließen keine Einteilung in Tages- und Nachtprobenahmen zu. Bei der Bildung von Mittelwerten wurde die unterschiedliche Dauer der Probeahmeintervalle berücksichtigt. Für die Bestimmung signifikanter Unterschiede zwischen Tages- und Nachtkonzentrationen wurde ein beidseitiger Student-t-test (SCHÖNWIESE 1992) angewendet.

**Tab. 6-1:** Zeitlich gewichtete Mittelwerte über Tages- und Nachtkonzentrationen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  und das gesamte partikuläre  $\text{NO}_3^-$  in der Nordsee (DB, WHA) und in der Ostsee (LUB). Signifikante Unterschiede sind mit + (90 % Niveau), ++ (95 % Niveau) oder +++ (99 % Niveau) gekennzeichnet.

	Forschungsschiff DB			Küstenstation WHA			Strandstation LUB		
	18	19	t-Test	18	19	t-Test	12	11	t-Test
	Dauer [h]	180		217	188		219	105	
[ $\text{nmol m}^{-3}$ ]	$c_{\text{Tag}}$	$c_{\text{Nacht}}$	$\alpha$	$c_{\text{Tag}}$	$c_{\text{Nacht}}$	$\alpha$	$c_{\text{Tag}}$	$c_{\text{Nacht}}$	$\alpha$
$\text{NH}_3^{\S}$	54	42	0	215	222	0	39	9	0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{\#}$	95	70	0	116	82	0	53	42	0
$\text{NH}_4\text{NO}_3^{\#}$	84	70	0	77	100	0	8	13	0
$\text{HNO}_3^{\S}$	33	23	0	58	15	++	15	6	++
$\text{NO}_3^-^{\S}$	128	99	0	101	115	0	28	33	0
$\text{NaNO}_3^{\#}$	17	14	0	15	7	++	10	9	0

<sup>#</sup> Die Berechnung der Salzkonzentrationen (Partikelfilter) wird in Kapitel 7 beschrieben.

<sup>\S</sup> Ermittelt über die Denuder-Differenz-Methode

In WHA sind tagsüber die Konzentrationsmittelwerte für  $\text{HNO}_3$  signifikant größer als in der Nacht. Die  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen auf dem Forschungsschiff in der DB unterscheiden sich nicht signifikant, obwohl die gleiche Tendenz zu erkennen ist. Die Distanz zu Emissionsquellen der Stickoxide, aus denen  $\text{HNO}_3$  entsteht, dürfte für DB keine große Rolle spielen, weil die Nachbildung von  $\text{HNO}_3$  aus einem genügend großen  $\text{NO}_2$ -Pool der Atmosphäre (Abb. 2-1) gegenüber dem Transport relativ schnell stattfindet. Möglicherweise ist der mittlere Trend über der DB wieder auf eine besonders bei Nacht labile marine Grenzschicht mit effektiver Durchmischung vertikaler Luftmassen zurückzuführen. Nachts findet an der Küste WHA auf Grund einer stabilen atmosphärischen Grenzschicht kein Austausch mit vertikalen Luftmassen statt, und eine stetige Deposition von  $\text{HNO}_3$  führt zur signifikanten Konzentrationsminderung.

Interessant ist, dass in der DB nachts höhere  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen gemessen wurden als an der Küste, tagsüber dagegen die Konzentrationen in der DB nur etwa halb so groß waren.  $\text{HNO}_3$  scheint über dem Meer nachts eine längere Lebensdauer gehabt zu haben als an der Küste, wo sehr hohe  $\text{NH}_3$ -Werte zur schnellen Neutralisation führten.

Am Strand von Lubiatowo wurden ebenfalls signifikant unterschiedliche  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen in der Nacht und am Tag bestimmt. Verglichen mit WHA sind die Konzentrationen in LUB deutlich niedriger. Dies kann durch höhere  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Westeuropa (siehe Kapitel 6) oder durch saisonale Variation der  $\text{HNO}_3$ -Bildung bedingt sein. Während die Experimente in der DB zweimal im

Sommer (Juli, Mai) und einmal im Winter (Februar/März) stattfanden, wurden sie in LUB zweimal im Herbst (September) durchgeführt. Auf Grund der Empfindlichkeit des photochemischen Bildungsmechanismus der  $\text{HNO}_3$  unterschieden FAHEY et al. (1986) auch zwischen den Jahreszeiten. Sie fanden in einer ländlichen Gegend in Colorado im Sommer  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen, die nachts bei  $2.1 - 4.2 \text{ nmol m}^{-3}$  lagen und nachmittags bis zu  $10.0 \text{ nmol m}^{-3}$  anstiegen. Im späten Herbst lagen die Konzentrationen nur noch zwischen  $2.9 \text{ nmol m}^{-3}$  nachts und  $5.4 \text{ nmol m}^{-3}$  am Tag.

Die relative Konzentrationsdifferenz für  $\text{HNO}_3$  ist generell größer als für partikuläres  $\text{NO}_3^-$  und weist auf die kurze Lebensdauer der freien Säure in der Atmosphäre hin.

Nur in Westerhever wurde in Folge der unterschiedlichen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen auch ein signifikanter Tag-Nacht-Unterschied in den Konzentrationen von grobem  $\text{NaNO}_3$ , einem Reaktionsprodukt der freien Säure mit Seesalz (Kapitel 7), festgestellt. Darin spiegelt sich die schnelle Bildung sowie kurze Lebensdauer von  $\text{NaNO}_3$  im Aerosol wieder. Auf dem Forschungsschiff in der DB und an der Strandstation LUB wurden nur geringe oder keine Konzentrationsunterschiede für diese Spezies festgestellt.

Für das gesamte partikuläre  $\text{NO}_3^-$  wurde an den Nordseestationen eine gegenläufige Tendenz in den Tages- und Nachtwerten bestimmt. Während über dem Meer (DB) tagsüber höhere Konzentrationen gemessen wurden und damit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NaNO}_3$  den gleichen Tagesgang aufzeigen, wurden höhere  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen an den Küstenstationen WHA und LUB bei Nacht bestimmt. Dort bildet sich besonders nachts  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , das zu Nachtzeiten gegenüber  $\text{NaNO}_3$  eine längere Aufenthaltsdauer im Aerosol hat.

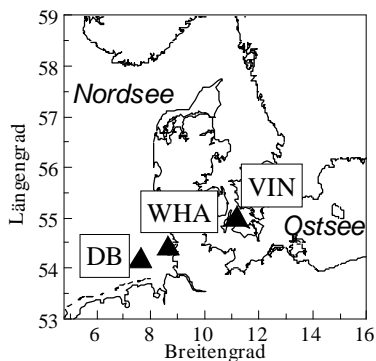
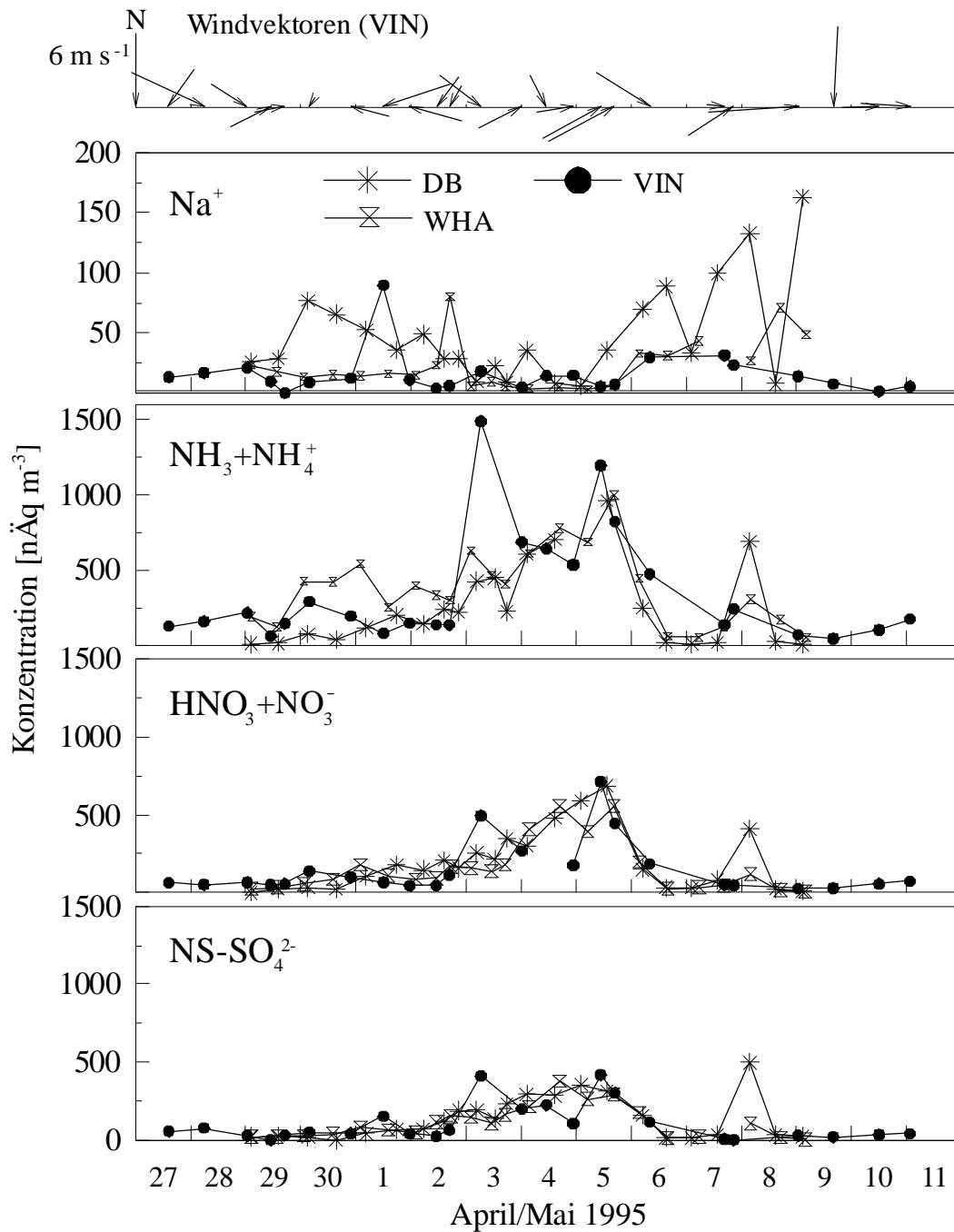
SCHWIKOWSKI-GIGAR (1991) bestimmte fünf tageszeitliche Konzentrationsverläufe der partikulären Aerosolbestandteile auf der Forschungsplattform Nordsee in der Deutschen Bucht.  $\text{NO}_3^-$  zeigte als Folgeprodukt der  $\text{HNO}_3$  die größten Konzentrationen am frühen Nachmittag. Gleichzeitig untersuchte sie das Konzentrationsverhältnis von  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{Na}^+$ , welches im Meerwasser bei 1.164 (MILLERO 1996) liegt und im Aerosol, bedingt durch die Reaktion von Seesalz mit freien Säuren ( $\text{HNO}_3$ ), abnimmt und die Bildung von  $\text{NaNO}_3$  reflektiert. Der  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ -Wert war während der frühen Nachmittagsstunden parallel zum Konzentrationsmaximum von Nitrat am geringsten, was - ähnlich wie in dieser Studie bei Tag - auf die vermehrte Bildung von  $\text{NaNO}_3$  durch hohe Säurekonzentrationen deutet.

Der Vergleich von Tages- und Nacht-Konzentrationen verschiedener Spezies zeigt, dass unterschiedliche Mechanismen die Konzentrationsdifferenzen bedin-

gen.  $\text{NH}_3$  wird vom Boden emittiert und zeigt Konzentrationen, die von der vertikalen atmosphärischen Mischungshöhe beeinflusst sind. Da diese atmosphärische Grenzschicht bei Tag und Nacht sowie an der Küste und auf dem offenen Meer unterschiedlich ausgeprägt ist, konnte für die  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen kein einheitlicher Tagesgang bestimmt werden. Der photolytische  $\text{HNO}_3$ -Bildungsmechanismus bedingt an den Küstenstationen einen signifikanten Tag-Nachtgang der kurzlebigen Spezies  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ . Gleichzeitig konnte nachts bei WHA und LUB die vermehrte Bildung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  festgestellt werden. Auf dem offenen Meer scheinen der Einfluss des Tageslichts und Veränderungen der vertikalen Mischungshöhe einander entgegen zu wirken und lassen keine signifikanten Konzentrationsunterschiede erkennen.

## 6.2 Zeitlich parallele Experimente in der Nordsee und Ostsee

Wie sich aus Tab. 6-1 auch ersehen lässt, unterscheiden sich die gleichzeitig gemessenen Konzentrationen, abgesehen von  $\text{NH}_3$ , zwischen den beiden Messorten DB und WHA kaum. Daraus kann abgeleitet werden, dass großräumige Transporte das Konzentrationsniveau wesentlich mitbestimmen. Dieser Befund kann noch erläutert werden, indem Daten einer 3. Station hinzugezogen werden. Zufällig ergab sich, dass im Frühjahr 1995 die Experimente in der Deutschen Bucht und bei Vindeby/Lolland (VIN) zur gleichen Zeit stattfanden. Die mittlere Distanz zwischen den beiden Stationen in der Nordsee war ca. 70 km, während die Station VIN ca. 200 km Luftweg über Schleswig-Holstein von der Küstenstation WHA entfernt lag. Vergleicht man den Konzentrationsverlauf der häufigsten Spezies im Aerosol an den 3 Stationen, erkennt man Perioden mit ähnlichen Aerosolzusammensetzungen (Abb. 6-1). Lokale Quellen, der atmosphärische Transport und horizontal nicht homogene Verteilungen scheinen von untergeordneter Bedeutung gewesen zu sein. An allen drei Stationen erkennt man anfänglich eine sehr geringe anthropogene Belastung der Atmosphäre, die auf saubere Luftmassen aus nördlicher Richtung zurückgeht. Während in DB kaum  $\text{NH}_x$  gemessen wurde, zeigen die Küstenstationen WHA und VIN leicht erhöhte  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen. Diese geringen Unterschiede sind auf  $\text{NH}_3$ -Emissionen in der Nähe der Küstenstationen WHA und VIN zurückzuführen. Weiterhin fallen die Konzentrationsmaxima am 2./3. sowie 5. Mai in VIN auf, die etwas weniger ausgeprägt auch in der Nordsee bestimmt wurden. Am 7./8. Mai ist das  $\text{NH}_x$ -Konzentrationsmaximum in der Nordsee größer und findet sich, auch bedingt durch Unterbrechungen der Probenahmen, weniger deutlich in VIN wieder.



**Abb. 6-1:** Parallele Zeitserien der wichtigsten Aerosolkonzentrationen an zwei Stationen in der Nordsee (DB, WHA) und einer Station in der westlichen Ostsee (VIN) mit graphischer Darstellung von Windgeschwindigkeit und -richtung (VIN).

Die Konzentrationen von  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  und  $\text{NS-SO}_4^{2-}$  sind an allen drei Stationen kleiner als von  $\text{NH}_x$ , folgen aber etwa dem gleichen Trend. Aus den größeren Konzentrationsabweichungen für  $\text{NH}_x$  zwischen den 3 Stationen zum gleichen Zeitraum kann geschlossen werden, dass diese Komponente stärker von lokalen Quellen betroffen ist als  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  oder  $\text{NS-SO}_4^{2-}$ .

Anders als die anthropogenen Komponenten, die größtenteils im Feinstaub vorliegen, wird grobes Seesalzaerosol ( $\text{Na}^+$ ) in der Atmosphäre nicht über große Distanzen transportiert, sondern wird lokal emittiert. Die Seesalzkonzentrationen sind von Windrichtung und -stärke abhängig und zeigen allenfalls ähnliche Trends an den voneinander entfernt liegenden Stationen, da auf dieser Entfernungsskala auch die Windgeschwindigkeit korreliert. Für die Küstenstation WHA und VIN war von besonderer Bedeutung, ob bei auflandigem Wind eine Gischproduktion stattfand.

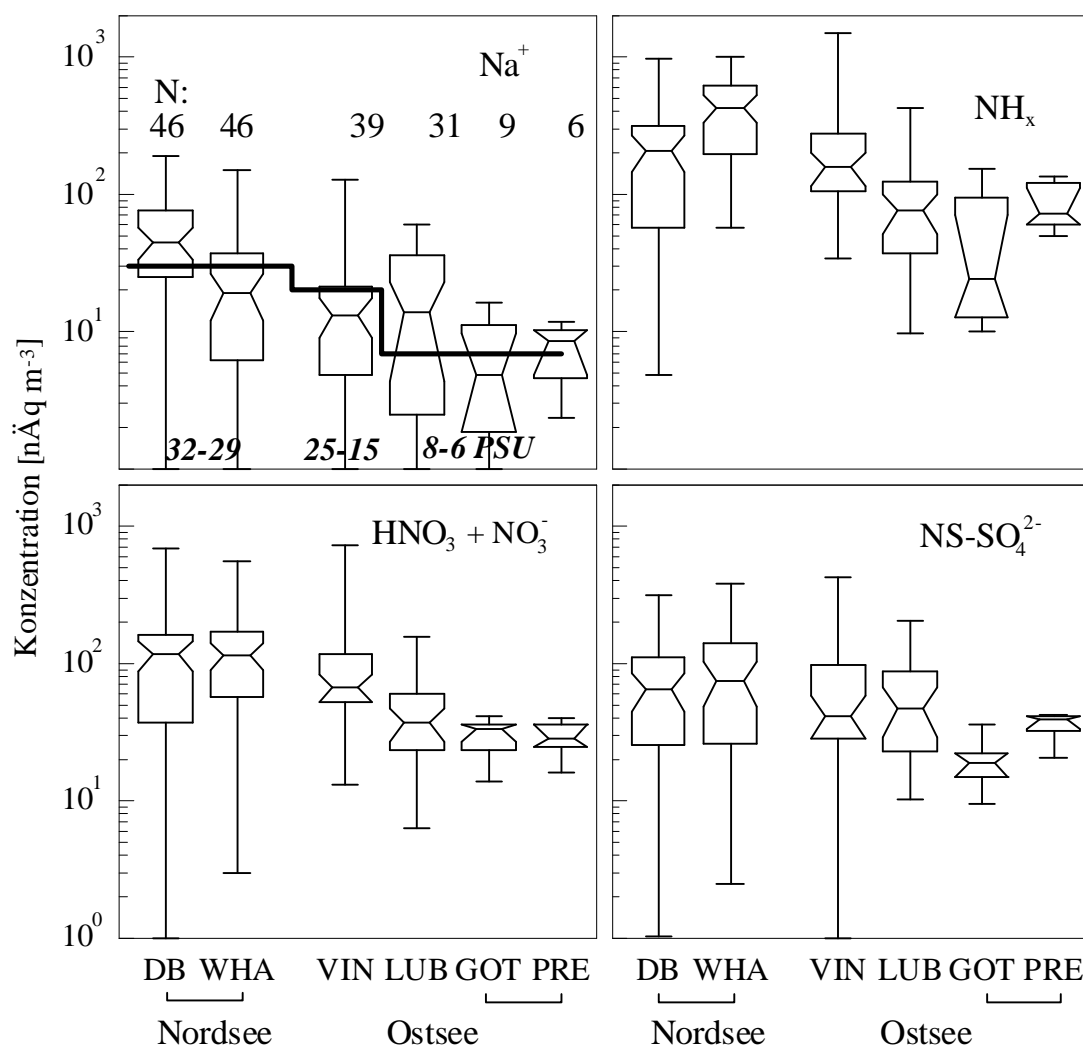
Lokale Einflüsse auf Mess-Stationen wurden von ARENDS et al. (1997) mit Hilfe von parallelen Zeitserien an Orten mit einer Distanz von ca. 10 km untersucht. Lagen die Abweichungen der Tageskonzentrationen von  $\text{NS-SO}_4^{2-}$  zwischen zwei Stationen  $< 10\%$ , schlossen sie den Einfluss lokaler Quellen auf die Probenahme aus. Die Tatsache, dass die Zeitserien verschiedener Spezies über Schleswig-Holstein / Dänemark hinweg in der Nordsee und in der Ostsee die gleichen Verlauf zeigen, lässt hier ebenfalls den geringen Einfluss lokaler Quellen gegenüber der Großwetterlage Europas an diesen Stationen erkennen.

In der Ostsee wurden weitere zeitlich parallele Experimente im Rahmen der Netzwerkstudien 1997 und 1998 durchgeführt. Diese werden etwas später im gleichen Kapitel ausführlich im Hinblick auf die Änderung der Zusammensetzung des Aerosols diskutiert.

### **6.3 Regionale Konzentrationsunterschiede an den Stationen in der Nordsee und Ostsee**

Selbstverständlich wird über größere Distanzen erwartet, dass sich systematische Unterschiede in der Zusammensetzung des Aerosols ergeben. Die Verteilung der Konzentrationen wichtiger Aerosolkomponenten, die an den Stationen in der Nordsee und in der Ostsee in den Jahren 1994 - 1996 mit Filterkaskaden gemessen wurden, wird in Abb. 6-2 gezeigt. Die Entfernung zwischen der östlichsten Station Preila und der Deutschen Bucht beträgt immerhin ca. 800 km. Die erhobenen Datensätze lassen eine Charakterisierung der einzelnen Stationen und die Diskussion über die unterschiedlichen Zusammensetzungen des Aerosols von West- bis Osteuropa zu. Die Experimente an den Stationen in der

Nordsee (DB, WHA) sowie auf Östergarnsholm/Gotland (GOT) und Preila (PRE) erfolgten im gleichen Zeitraum, so dass ein direkter Vergleich der Konzentrationen an diesen Stationen ohne Berücksichtigung saisonaler Effekte bzw. des Einfluss von Wetterlagen möglich ist. In Abb. 6-2 zeigen sogenannte Notchboxen den Median einer Konzentrationsverteilung mit dem Konfidenzintervall (95 %), dem 25 % und 75 % Quartil (Verteilungsmaß) sowie die Extremwerte. Die Anzahl der Proben (N) ist über der  $\text{Na}^+$ -Verteilung angegeben. Um Artefakte bei der Probenahme mit Filterkaskaden vernachlässigen zu können, wurde die Summe von  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  sowie die Summe von  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_x$ ) dargestellt.



**Abb. 6-2:** Verteilung der in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen wichtiger Aerosolkomponenten, wie sie mit Filterkaskaden an Stationen in der Nordsee und Ostsee gemessen wurden (1994 - 1996). Über die  $\text{Na}^+$ -Verteilungen wurde eine Linie mittlerer Salzgehalte [PSU: Promille Salzgehalt] im Meerwasser gelegt (SCHOTT 1966, BOCK 1971). Zeitgleich erfolgte Probenahmen sind unterhalb der Stationsbezeichnung geklammert.

### *Natrium*

Alle Experimente fanden nahe der Küste oder auf einem Forschungsschiff statt. Daher gibt die Konzentration von  $\text{Na}^+$  als wichtigste Meersalzkomponente für jede Station Aufschluss über die lokale Seesalzproduktion. Abhängig von Windrichtung und -stärke an einer Küstenstation kann der Wechsel zwischen auflandigem und ablandigem Wind große Schwankungen bewirken. Dabei gilt es zu beachten, dass bei Probenahmen mit Filterkaskaden sehr grobe Partikel  $> \text{ca. } 8 \mu\text{m}$  nicht erfasst werden (Kapitel 5). TEN HARKEL (1997) vergleichen Größenverteilungen von Seesalzaerosol über dem offenen Meer (FITZGERALD, 1991) und über der Brandungszone (McKAY et al. 1994). Demnach beinhaltet die Seesalzfraktion mit geometrischen Durchmessern (GD) von  $1 - 10 \mu\text{m}$  über dem offenen Meer 72 % und über der Brandungszone nur 3 % der Masse des gesamten Seesalzaerosols bis  $100 \mu\text{m}$  GD. An den Küstenmessstationen kann die variierende Gischtproduktion zeitweise eine Größenverteilung von Seesalz wie in der Brandungszone oder wie über dem offenen Meer hervorgebracht haben. Frisch freigesetzte Gischttröpfchen deponieren auf Grund ihrer Masse schnell oder trocknen im Aerosol bis zu einem Gleichgewichtszustand mit der Luftfeuchtigkeit ein, wobei ihr Durchmesser und damit die Depositionsgeschwindigkeit kleiner wird. Bei relativen Luftfeuchtigkeiten oberhalb der Deliqueszenzfeuchte von ca. 75 % (bei  $25^\circ\text{C}$ ) für Seesalz bleiben sie als hoch konzentrierte Lösungströpfchen oder feuchte Partikel länger im Aerosol enthalten. Auch unterhalb der Deliqueszenzfeuchte kristallisiert Seesalz oft nicht spontan aus, sondern liegt weiterhin als übersättigtes Lösungströpfchen vor (KARLSSON und LJUNGSTRÖM 1995 und darin enthaltene Referenzen). Besonders diese relativ feine Seesalzfraktion wurde bei den Probenahmen erfasst, während die groben Gischttröpfchen nicht gesammelt wurden.

Die höchsten Seesalzkonzentrationen wurden auf dem Forschungsschiff in der DB gemessen. Maximale Konzentrationen an den Küstenstationen resultieren bei auflandigem Wind aus der Seesalzproduktion in der Brandung. Der Vergleich zwischen DB und WHA zeigt breite Verteilungen mit geringeren Werten an der Küste. Gleichzeitig sind die maximalen Konzentrationen an beiden Stationen gleich und resultieren an der Küste aus Probenahmen bei auflandigem Wind. Sehr geringe Werte wurden an allen Stationen insbesondere während ablandiger Winde und/oder sehr geringen Windgeschwindigkeiten gemessen. Bei den zeitlich parallelen Messungen auf GOT und PRE wurden bei überwiegend nördlichen Winden und daher einem langen Transportweg der Luftmasse über die Ostsee die höheren Seesalzkonzentrationen in PRE gemessen.



Von der zentralen Nordsee über die dänische Beltsee bis zur zentralen Ostsee folgen die atmosphärischen Seesalzkonzentrationen außerdem in etwa den abnehmenden Salzgehalten im Meerwasser.

#### *Nitrat und Salpetersäure*

Verglichen mit Natrium erstrecken sich die 25 % und 75 % Quartile der Verteilungen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_3^-$  über einen schmaleren Konzentrationsbereich, was auf den nicht lokalen Ursprung dieser Komponenten deutet. An den Stationen in der Nordsee (DB, WHA) und in der westlichen Ostsee (VIN) wurden deutlich höhere Konzentrationen an  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  gemessen als an den Stationen in der zentralen Ostsee (LUB, GOT, PRE), wo auch die Variabilität der Konzentrationen deutlich abnimmt. Das scheint in Westeuropa durch stärkere Quellen für  $\text{NO}_x$  bedingt zu sein, welche die Vorläufersubstanzen für  $\text{HNO}_3$  und auch für  $\text{NO}_3^-$  sind (EMEP 1998).

Unerwartet treten die höchsten Konzentrationen von  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  zusammen mit den höchsten Seesalzwerten in der DB auf. Zwischen den anthropogenen Spezies  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  und dem Seesalz marinen Ursprungs hätte man eher eine Antikorrelation erwartet, da Seesalz eine Senke für  $\text{HNO}_3$  darstellt. Die Konzentrationen an beiden Stationen in der Nordsee (DB, WHA) sind jedoch in etwa gleich. Dieser Sachverhalt gewinnt an Bedeutung bei einem Vergleich mit den Verteilungen von  $\text{NH}_x^-$  und  $\text{NS-SO}_4^{2-}$ , die zur Küste hin ansteigende Konzentrationen zeigen.

#### *Nicht-Seesalz-Sulfat ( $\text{NS-SO}_4^{2-}$ )*

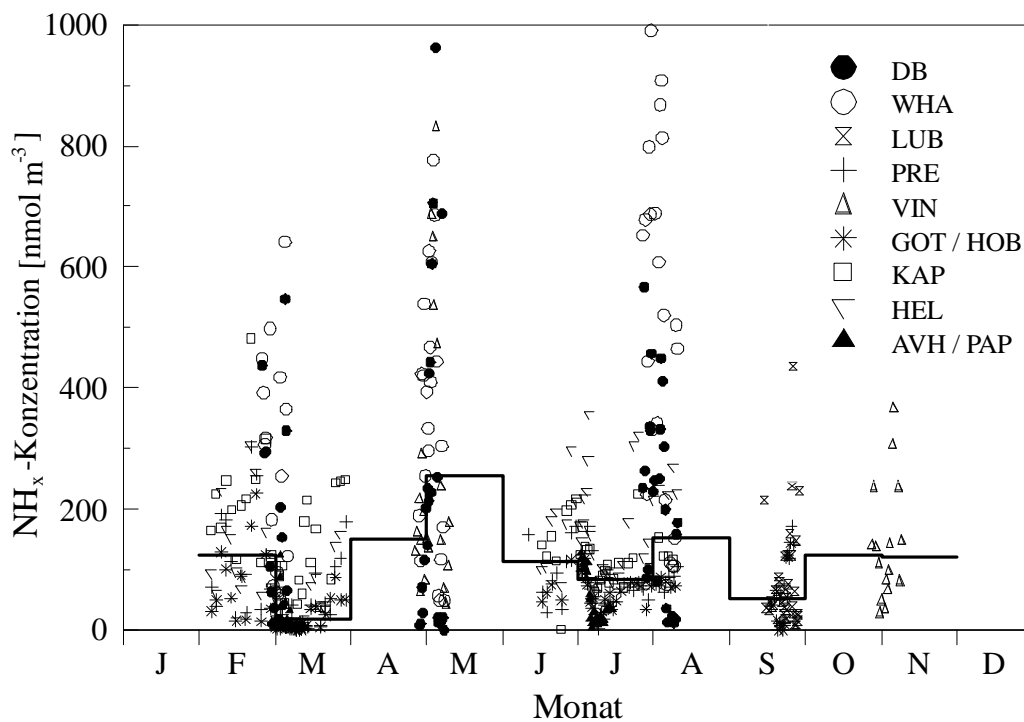
Die Konzentrationsverteilung von  $\text{NS-SO}_4^{2-}$  unterscheidet sich von den Verteilungsmustern der  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ - und  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen. In der Nordsee nehmen die Mediane und die Extremwerte von der Küste zum Forschungsschiff in der DB leicht ab. Die Konzentrationen streuen an beiden Stationen ungefähr gleich stark.

Die geringsten Konzentrationen wurden bei GOT gemessen. GOT und PRE zeigten über den gleichen Experimentzeitraum fast konstante  $\text{NS-SO}_4^{2-}$ -Werte, die in PRE etwas größer waren. Offensichtlich wurden beide Stationen nicht direkt von  $\text{SO}_2$ -Emissionen beeinflusst, sondern  $\text{NS-SO}_4^{2-}$  wurde über weite Strecken zu den Stationen transportiert.

Beachtenswert ist, dass nur an den südöstlichen Stationen LUB und PRE die  $\text{NS-SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen die für  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  übersteigen, ein Hinweis auf die größere Quellstärke für  $\text{SO}_2$  in Zentraleuropa (EMEP 1998).

### Ammoniak und Ammonium ( $NH_x$ )

Die Verteilung der  $NH_x$ -Konzentrationen ist der von  $NS-SO_4^{2-}$  ähnlich. In der Deutschen Bucht wurde ein stark abfallender Konzentrationsgradient von der Küste zum Forschungsschiff bestimmt. Bedingt durch nahe Quellen gehen die hohen Werte an der Küste hauptsächlich auf  $NH_3$ -Konzentrationen zurück. Einen ähnlichen Konzentrationsgradienten findet man auch bei parallelen Messungen in der Ostsee, wo die Konzentrationen von der Küstenstation PRE zur eher marinen Station GOT deutlich abnehmen. Derart starke Konzentrationsgefälle deuten aber auch auf die kurze Lebensdauer von Ammoniak in mariner Atmosphäre hin, wo keine signifikanten Quellen für diese Komponente existieren. Die Messungen an den Stationen LUB, GOT und PRE wurden ausschließlich im Herbst durchgeführt. Die meist geringeren  $NH_x$ -Konzentrationen an diesen Stationen können daher auch durch jahreszeitliche Schwankungen bedingt sein, weil bei geringeren Temperaturen weniger  $NH_3$  aus den Böden und dem Meerwasser austritt. Außerdem werden  $NH_4^+$ -haltige Gülle und Dünger vornehmlich im Frühjahr zur Wachstumsphase auf den Feldern verteilt, von wo aus  $NH_3$  bei zunehmender mittlerer Temperatur wieder freigesetzt wird (YAMULKI et al. 1996). In Abb. 6-3 werden deshalb die saisonalen  $NH_x$ -Konzentrationen für alle Stationen mit einer Linie der Monatsmediane gezeigt.

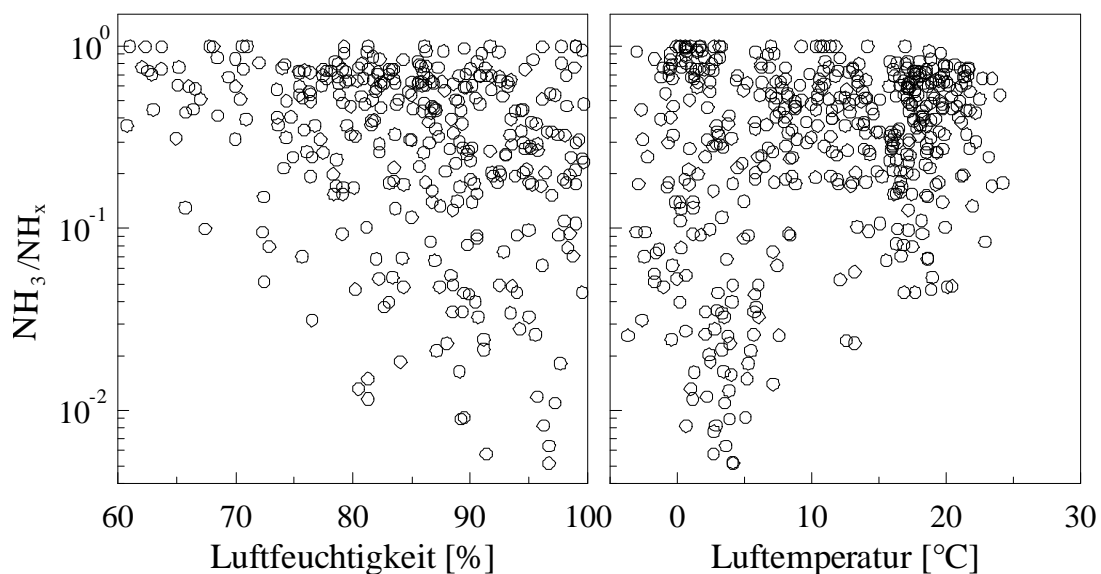


**Abb. 6-3:** Saisonale Variabilität der gemessenen  $NH_x$ -Konzentrationen an allen Stationen in der Nordsee und in der Ostsee in den Jahren 1994 – 1998 und eine Linie der Monatsmediane.

Bei mehreren Messkampagnen an einer Station wurden abhängig von der Jahreszeit sehr unterschiedliche Konzentrationen gemessen. Die größte Variabilität zu hohen Konzentrationen findet man im April/Mai (DB, WHA, VIN) und im Juli/August (DB, WHA).

Die gemessenen  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen liegen um eine Größenordnung über den monatlichen  $\text{NH}_4^+$ -Mittelwerten, die SOPAUSKIENE und BUDVYTYTE (1993) in einer 10-jährigen Messreihe an der Station PRE (1980 - 1990) gemessen haben. Da die litauische Arbeitsgruppe ihre Aerosolprobenahme nur mit Filtern durchführte, bleiben in diesem Datensatz Verdampfungsverluste von dissoziiertem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  unberücksichtigt, was die kleinen partikulären Konzentrationen erklärt. Sie bestimmten die geringsten  $\text{NH}_4^+$ -Median-Konzentrationen ( $35 \text{ nmol m}^{-3}$ ) in den Monaten August und September und die größten ( $100 \text{ nmol m}^{-3}$ ) in den Monaten Februar/März. Ein derartiger Jahresgang der  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen kann mit den hier vorgestellten Messreihen, die kein vollständiges Bild über alle Monate wiedergeben, nicht nachvollzogen werden. Besonders an den Stationen in der Deutschen Bucht wurden zum Teil sehr große  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen lokalen Ursprungs gemessen, von denen saisonale Effekte überdeckt werden.

Eine mögliche Abhängigkeit der Aufteilung von  $\text{NH}_x$  in die Gas- und Partikelphase von Luftfeuchtigkeit und Temperatur wird in Abb. 6-4 untersucht. Die meisten Messungen wurden bei Luftfechtigkeiten  $> 70 \%$  durchgeführt. Mit steigender Luftfeuchtigkeit zeigt eine zunehmende Probenanzahl geringste Anteile von  $\text{NH}_3$  im Aerosol. Der  $\text{NH}_3$ -Anteil im Aerosol steigt mit zunehmender Lufttemperatur an.



**Abb. 6-4:** Abhängigkeit der molaren  $\text{NH}_3/\text{NH}_x$ -Verhältnisse von Luftfeuchtigkeit und Temperatur (1994-1998).

Der größte Anteil an partikulärem  $\text{NH}_4^+$  liegt als nicht flüchtiges  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Aerosol vor. Die Verdampfung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (STELSON und SEINFELD 1982) kann daher nur zum Teil die  $\text{NH}_x$ -Aufteilung in Gas- und Partikelphase insbesondere in Abhängigkeit von der Temperatur erklären. Nach YAMULKI et al. (1996) ist die Bodenemission von  $\text{NH}_3$  temperaturabhängig. So steigt auch die Aktivität der  $\text{NH}_3$ -Quelle mit zunehmender Temperatur und bedingt einen größeren Gasanteil im Aerosol.

#### 6.4 Regionaler Vergleich der Aerosolkonzentrationen in der Ostsee

Während zweier Netzwerkstudien in der Ostsee wurden an vier Küstenstationen zeitgleich Aerosolprobenahmen im Sommer 1997 und im Winter 1998 über je zwei Monate durchgeführt. Daraus wird ein Vergleich regionaler und/oder saisonaler (Kapitel 6.5) Unterschiede von Konzentrationen im Aerosol ohne Einschränkungen möglich. Auch wurden an diesen vier Stationen zusätzlich  $\text{HNO}_3$  sowie  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_3$  vom schwedischen Umweltinstitut IVL gemessen, wodurch auch die Aufteilung der Spezies in gas- und partikelförmige Bestandteile im Aerosol bestimmt werden konnte. In diesem Kapitel werden die regionalen Effekte diskutiert.

Die vier Küstenstationen der Netzwerkstudie liegen zum Teil nahe an den bereits vorgestellten Stationen (Abb. 4-1) und die Konzentrationen im Aerosol sind an den Stationen VIN-KAP, LUB-HEL, GOT-HOB sehr ähnlich.

Zum Vergleich der Stationen untereinander eignet sich die Berechnung von Korrelations- und Autokorrelationskoeffizienten (Tab. 6-2). Eine gute Korrelation (R) zwischen zwei Stationen lässt erkennen, dass lokale Quellen die Probenahme wenig beeinträchtigt haben, und die Konzentrationen an beiden Orten durch die gleiche Transport bedingte Quellvarianz geprägt waren. Die größten Korrelationskoeffizienten wurden für  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NS-SO}_4^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$ , also Spezies unterschiedlicher Herkunft, bestimmt. Da alle Stationen gleichermaßen an der Küste liegen und von lokaler Seesalzproduktion beeinflusst wurden, zeigt  $\text{Na}^+$  ebenfalls relativ hohe Korrelationskoeffizienten. Anders wurden für  $\text{NH}_3$  sogar negative Korrelationskoeffizienten in Verbindung mit der Station KAP bestimmt. Dies deutet auf lokale Quellen bei KAP, die direkten Einfluss auf die Probenahme dort ausübten, die anderen Stationen jedoch nicht betrafen. Sehr geringe Werte wurden auch für  $\text{HNO}_3$  bestimmt, die, im Gegensatz zu  $\text{NO}_2$ , durch trockene Deposition auf der Wasseroberfläche und ihre Reaktion mit Seesalz sehr kurzlebig im marinen Aerosol vorhanden ist.

Die Autokorrelation  $R_a$  gibt dagegen Hinweise über die zeitliche Variabilität der Konzentrationen an einem Ort und von einer Probenahme zur nächsten. Weil die Werte für  $R_a$  an allen Stationen sehr ähnlich waren, wird der Mittelwert für alle Stationen angegeben.

Besonders auffällig ist der kleine  $R_a$ -Wert für  $\text{NH}_4^+$ . Als Ursache kommt die variierende Stabilität von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nur zum Teil in Frage, weil der  $R_a$ -Wert für  $\text{NO}_3^-$  deutlich größer ist. Für  $\text{NH}_4^+$ , das hauptsächlich als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Aerosol vorkommt, hätte man eine gute Autokorrelation erwartet. Auch für  $\text{HNO}_3$  wurde ein kleiner  $R_a$ -Wert berechnet, den photolytischen Bildungsmechanismus und die Kurzlebigkeit der  $\text{HNO}_3$  im Aerosol widerspiegelnd.

Die regionale Varianz der Konzentrationen ist klein, wenn das Verhältnis beider Korrelationskoeffizienten  $R/R_a > 1$  ist. Für diesen Fall wird die Aerosolkonzentration an den betrachteten Stationen gleichermaßen von Transportbedingungen der generellen Wetterlage geprägt. Demgegenüber sind die lokalen Emissionen von untergeordneter Bedeutung ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NS-SO}_4^{2-}$ ), bzw. die Stationen werden gleichermaßen von einer Gischtproduktion, hervorgerufen durch ähnlich starke Winde, geprägt ( $\text{Na}^+$ ).

Wird  $R/R_a < 1$ , nimmt die zeitliche Fluktuation der Konzentrationen zu. Dies trifft besonders für die Gase  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  zu, die eine kurze Lebensdauer aufweisen. Zusätzlich wird die Aktivität der  $\text{NH}_3$ -Quellen von Temperatur und Feuchtigkeit beeinflusst, und die photolytische  $\text{HNO}_3$ -Bildung ist abhängig von Tageszeit und Wolkenbedeckung (Kapitel 6.1). Dies sind meteorologische Parameter, die sich auf einer kleineren Zeitskala verändern als die vorherrschenden Transportbedingungen. Nur für das wenig reaktive  $\text{NO}_2$  gleichen sich zeitliche und regionale Variabilität an den 4 Stationen und  $R \cong R_a$ .

**Tab. 6-2:** Korrelations- und Autokorrelationskoeffizienten ( $R$ ,  $R_a$ ) für Aerosolkonzentrationen zwischen den Stationen der Netzwerkstudie (1997, 1998).

	$\text{NO}_2^{\S}$	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_3^{\S}$	$\text{NH}_4^+^{\S}$	$\text{NS-SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$
HEL-HOB	0.60	0.27	0.87	0.50	0.71	0.77	0.66
HEL-KAP	0.61	0.12	0.85	-0.16	0.71	0.80	0.72
HEL-PRE	0.53	0.50	0.93	0.60	0.76	0.69	0.75
HOB-KAP	0.70	0.48	0.62	-0.20	0.56	0.65	0.48
HOB-PRE	0.86	0.42	0.91	0.61	0.57	0.62	0.75
KAP-PRE	0.56	0.33	0.69	-0.26	0.64	0.45	0.45
Mittelwert R	0.64	0.35	0.81	0.18	0.66	0.66	0.64
Autokorrelation $R_a^{\#}$	0.65	0.46	0.60	0.62	0.34	0.49	0.44

<sup>#</sup> Mittelwert über alle Stationen, 1. Stufe der Autokorrelation

<sup>§</sup> gemessen vom schwedischen Umwelt- und Forschungsinstitut IVL

### 6.5 Saisonaler Vergleich der Aerosolkonzentrationen in der Ostsee

Nach der Diskussion über regionale Unterschiede und lokale Einflüsse an den vier Küstenstationen werden nun die Konzentrationsverteilungen der selben Netzwerkstudien auf jahreszeitlich bedingte Unterschiede untersucht (Abb. 6-5).

#### *Natrium*

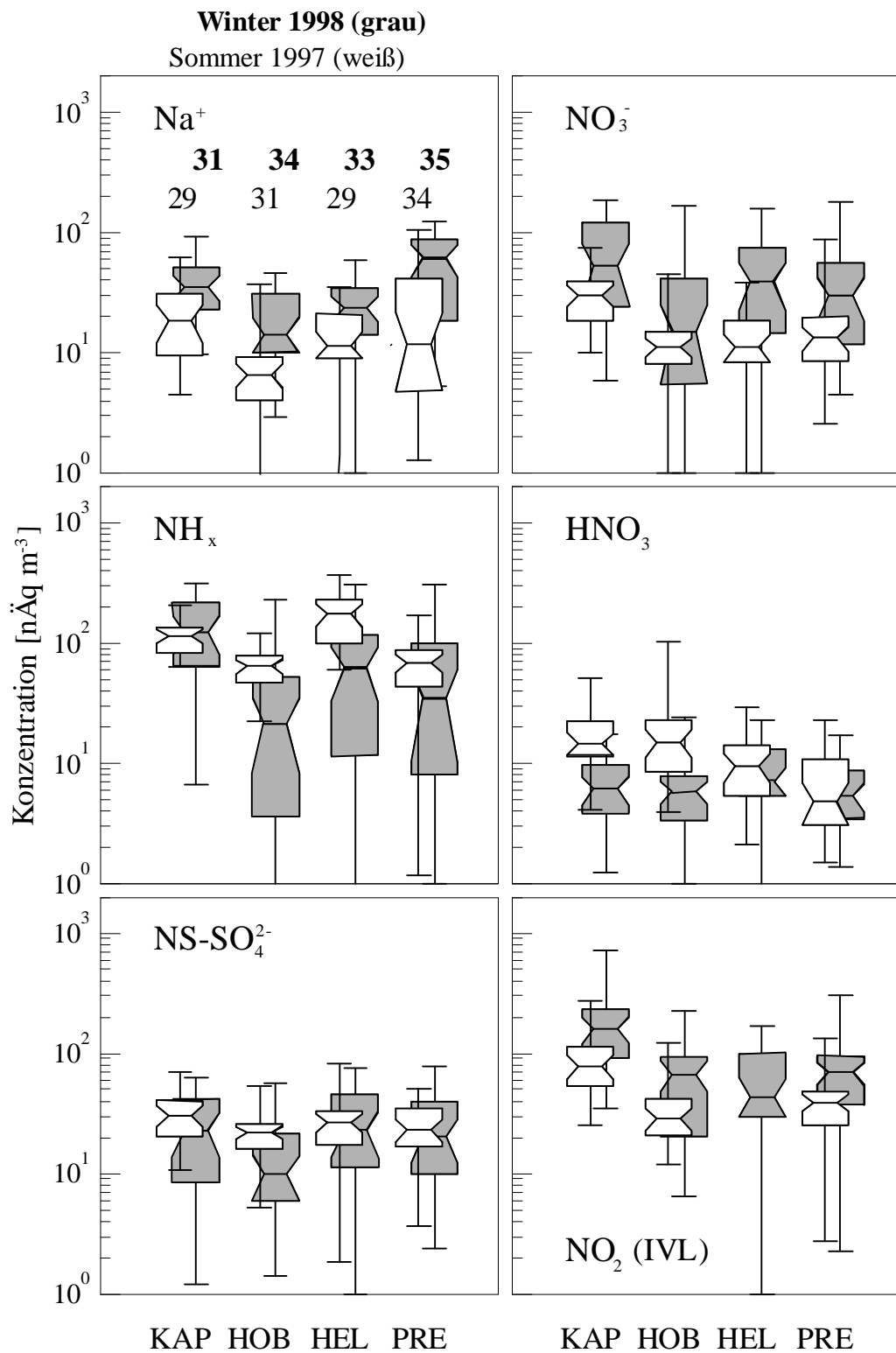
An allen Stationen wurden im Winter höhere  $\text{Na}^+$ , d.h. Seesalzkonzentrationen gemessen als im Sommer. Überwiegend stürmisches Wetter bedingte eine größere Freisetzung von Seesalz. In HOB wurden zu beiden Jahreszeiten die geringsten Werte bestimmt. Der mittlere Salzgehalt im Gotlandbecken ist niedriger als bei den anderen Stationen. An den Stationen PRE und KAP wurden die höchsten Seesalzkonzentrationen gemessen. Die Station PRE liegt in den Dünen und wurde insbesondere bei starken Westwinden, die häufig im Winter auftreten, sehr direkt von der Brandungszone mit intensiver Seesalzproduktivität beeinflusst. Die Station HEL war auf einem Militärturm über den Baumkronen im Küstenwäldchen gelegen und dort wurden mittlere  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen bestimmt.

#### *Ammoniak und Ammonium ( $\text{NH}_x$ )*

Die Verteilung der  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen war mit halb so großen Medianwerten im Winter deutlich breiter als im Sommer. Nur in KAP lagen die Konzentrationen für beide Experimente in der gleichen Größenordnung. Auffällig sind die breiten  $\text{NH}_x$ -Verteilungen im Winter, die vermutlich wegen Frost und schneebedeckter Böden besonders zu Beginn der Winterkampagne im Februar 1998 zeitweise sehr stark unterdrückte  $\text{NH}_3$ -Quellen mit Ausnahme von KAP anzeigen. Im Sommer wurden vergleichsweise gleichmäßige Konzentrationsverteilungen bestimmt.

#### *Nicht-Seesalz-Sulfat ( $\text{NS-SO}_4^{2-}$ )*

Die  $\text{NS-SO}_4^{2-}$ -Werte waren im Winter etwas kleiner als im Sommer. Die Verteilung der Konzentrationen zeigte ebenfalls eine Verbreiterung im Winter, die jedoch weniger auffällig ist als für  $\text{NH}_x$ .



**Abb. 6-5:** Konzentrationsverteilung der Aerosolspezies während der 2-monatigen Netzwerkstudien im Sommer 1997 und im Winter 1998. Die Anzahl der Probenahmen ist für beide Experimentzeiträume über der  $\text{Na}^+$ -Verteilung zu sehen.

### *Stickstoffdioxid*

NO<sub>2</sub> wurde vom schwedischen Umwelt- und Forschungsinstitut IVL auf mit NaI imprägnierten Glasfritten gemessen (PAKKANEN et al. 1999). Die mittleren NO<sub>2</sub>-Konzentrationen waren im Winter größer als im Sommer. Bei der westlichsten Station KAP wurden im Sommer und Winter die höchsten Konzentrationen festgestellt. Im Gegensatz zu relativ hohen NS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationen bei HEL wurde dort im Winter am wenigsten NO<sub>2</sub> gemessen. Im Sommer, ohne NO<sub>2</sub>-Werte für HEL, erwies sich wieder HOB als die am wenigsten von anthropogenen Emissionen beeinträchtigte Station. Der abnehmende Konzentrationsgradient von West nach Nordost bestätigt, dass sich die zunehmende Distanz der besonders wichtigen anthropogenen NO<sub>x</sub>-Quellen in Westeuropa in den Messergebnissen widerspiegelt, wie es bereits für die West-Ost-Messachse zwischen der Nordsee und der Ostsee (Kapitel 6.3) diskutiert wurde.

### *Salpetersäure und partikuläres Nitrat*

NO<sub>2</sub> ist die Vorläuferverbindung für die Bildung von HNO<sub>3</sub>. Im Winter sind die HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen geringer, was teilweise durch den reduzierten Tageslichteinfluss auf den photolytischen Bildungsweg der HNO<sub>3</sub> erklärt werden kann. Auch FAHEY et al. (1986) haben in Colorado im Sommer höhere HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen gemessen als im späten Herbst, was sie auf die Empfindlichkeit des photolytischen Bildungsmechanismus der Säure zurückführten. Auffällig sind die sehr niedrigen HNO<sub>3</sub>-Werte bei KAP und HOB im Winter, wo gleichzeitig relativ hohe NO<sub>2</sub>-Werte gemessen wurden. Im Sommer wurden an diesen beiden Stationen bei niedrigeren NO<sub>2</sub>-Werten die höchsten HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen festgestellt. Es fällt auch auf, dass die HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen im Winter an allen Stationen sehr ähnlich sind. Zugleich werden an den Stationen HEL und PRE im Sommer und Winter in etwa gleiche Mengen HNO<sub>3</sub> gemessen. Die Konzentration der HNO<sub>3</sub> kann daher nicht allein von der Konzentration des Ausgangsprodukts NO<sub>2</sub> und dem Tageslichteinfluss abhängen. Die Lebensdauer der HNO<sub>3</sub> kann neben Deposition durch eine schnelle Neutralisation mit Seesalzaerosol oder Ammoniak verkürzt sein. Dies spiegelt sich in hohen winterlichen Konzentrationen von partikulärem NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wider. An allen Stationen wurden im Winter höhere Konzentrationen von partikulärem NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und eine breite Verteilung bestimmt, was neben dem Vorliegen von NaNO<sub>3</sub> auf die größere Stabilität von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> bei niedrigen Temperaturen zurückgeht. Dagegen hat NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> im Sommer eine kurze Lebensdauer. Bei höheren Temperaturen dissoziiert es schnell und dient als Quelle für die Gase HNO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub>.



Für eine vollständige Erklärung der Konzentrationsverteilungen an den vier Stationen im Sommer und im Winter müssen physikalische und chemische Parameter berücksichtigt werden, die sich gegenseitig beeinflussen und überlagern. Zum Verständnis dieser Einflüsse und Prozesse muss letztlich ein atmosphärisches Modell herangezogen werden, welches die Berechnung chemischer Prozesse beinhaltet.

Für die Zeit der Netzwerkstudien wurden mit Hilfe des HIRLATAR-Modells die Aerosolkonzentrationen für den Ostseeraum simuliert. Der Vergleich von gemessenen und simulierten Daten wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### **6.6 Bewertung der Modellrechnungen von Aerosolkonzentrationen mit dem HIRLATAR-Modell**

Die Berechnungen mit dem HIRLATAR-Modell wurden von M. HONGISTO und ihrer Arbeitsgruppe am Finnischen Meteorologischen Institut in Helsinki (FMI) durchgeführt. Ausführliche Beschreibungen dieses Modells werden in HONGISTO et al. (1999) gegeben. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, dass das Modell auch chemische Prozesse in der Atmosphäre berücksichtigt. Z.B. werden Konzentrationen und Deposition von  $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  sowie reduzierten und oxidierten Stickstoffverbindungen von dem Modell berechnet. Die Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit Seesalz wird im Modell mit der Bildung grober Partikel und damit einhergehender größerer Sedimentationsgeschwindigkeit  $\text{NO}_3^-$ -haltiger Partikel berücksichtigt, aber nicht explizit als Reaktion im Aerosol behandelt.

Bei einem Vergleich der simulierten Aerosolkonzentrationen mit experimentellen Daten muss berücksichtigt werden, dass das Modell die Berechnungen für Gitterflächen von ca.  $28 \text{ km}^2$  im Bereich der Ostsee durchführt und nicht für eine bestimmte Station. Modellierte Konzentrationen müssen daher als Mittelwerte für einen Bereich angesehen werden, in dem die Station liegt, an der die Experimente durchgeführt wurden.

Mittlere Konzentrationen, wie sie für die Netzwerkstudien getrennt gemessen und berechnet wurden, sind einander in Tab. 6-3 gegenübergestellt. Für beide Jahreszeiten wurden große Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  bestimmt. Weil  $\text{NH}_x$  mit zwei verschiedenen Probenahmegeräten doppelt bestimmt wurde, ist der Vergleich zu zwei voneinander unabhängigen experimentellen Werten möglich. Für beide Netzwerkstudien ist keine einheitliche Abweichung der zweifach gemessenen zu den berechneten  $\text{NH}_x$ -Daten erkennbar (Kapitel 5).  $\text{NH}_3$  wurde vom Modell drastisch über- und  $\text{NH}_4^+$  wie auch  $\text{SO}_4^{2-}$  unterbewertet. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Modell nicht ausreichend forciert wird. Die

beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und modellierten Daten wurde für beide Netzwerkstudien für  $\text{HNO}_3$  und partikuläres  $\text{NO}_3^-$  erzielt.

Eine detailliertere Analyse wird anhand von gemessenen und berechneten Zeitserien der verschiedenen Konzentrationen über beide Netzwerkstudien durchgeführt (Abb. 6-6 bis Abb. 6-10, SCHULZ et al. 1999b).

**Tab. 6-3:** Mittelwerte der gemessenen und berechneten Konzentrationen [ $\text{nmol m}^{-3}$ ] für die Netzwerkstudien im Sommer 1997 und im Winter 1998.

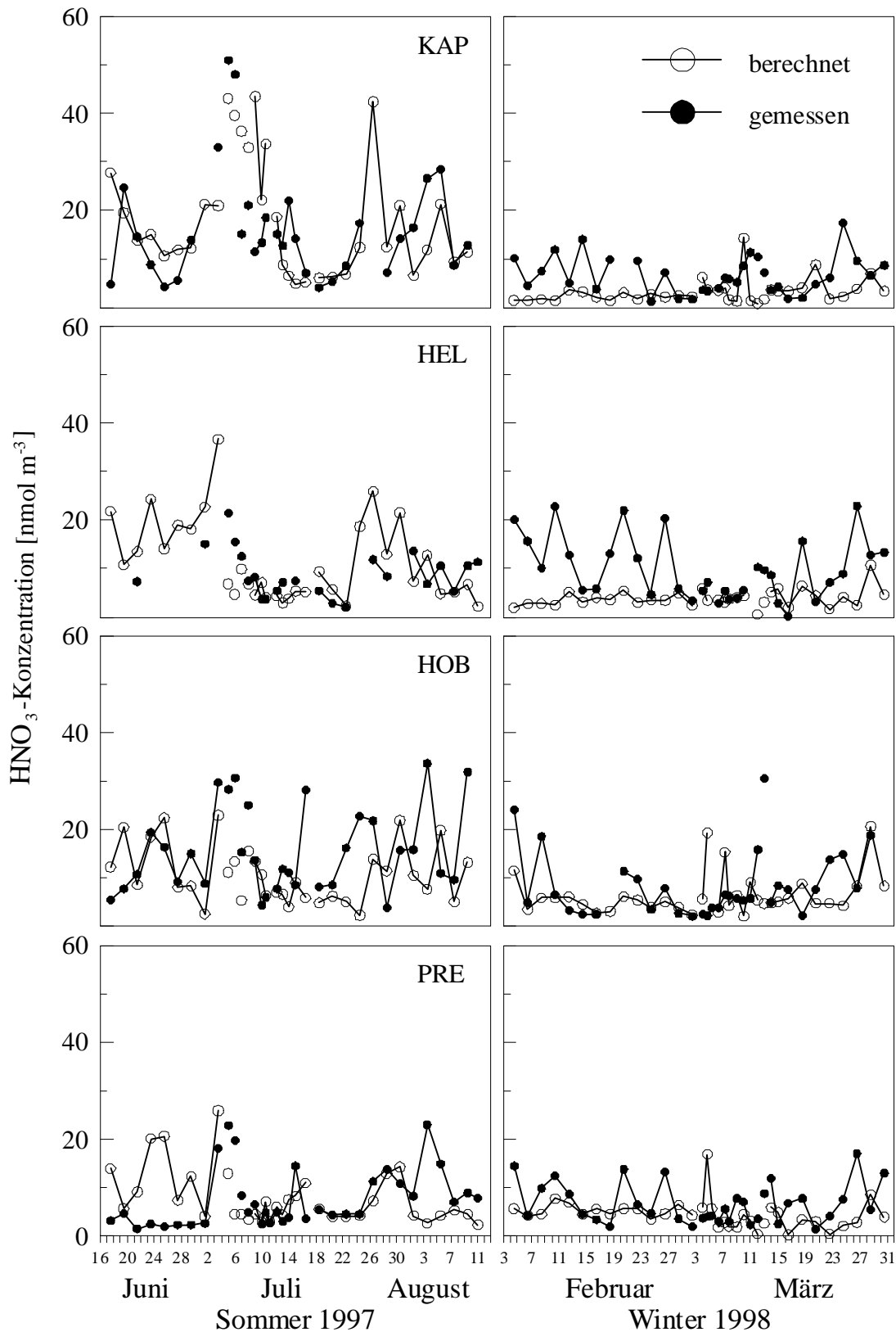
Spezies	Sommer 1997		Winter 1998	
	gemessen	berechnet <sup>FMI</sup>	gemessen	berechnet <sup>FMI</sup>
$\text{NO}_2^{\text{IVL}}$	56.8	72.4	97.4	216.7
$\text{HNO}_3$	13.3	11.7	7.8	4.5
$\text{NO}_3^-$	18.6	20.6	46.4	57.0
$\text{NH}_3^{\text{IVL}}$	16.2	58.9	13.2	35.0
$\text{NH}_4^+{}^{\text{IVL}}$	65.7	11.2	85.6	39.7
$\text{NH}_x^{\text{IVL}}$	81.8	69.8	95.0	74.7
$\text{NH}_x$	106.5		67.0	
$\text{SO}_4^{2-}$	27.9	8.1	22.9	10.1

<sup>IVL</sup> gemessen vom schwedischen Umwelt- und Forschungsinstitut Göteborg (Schweden)

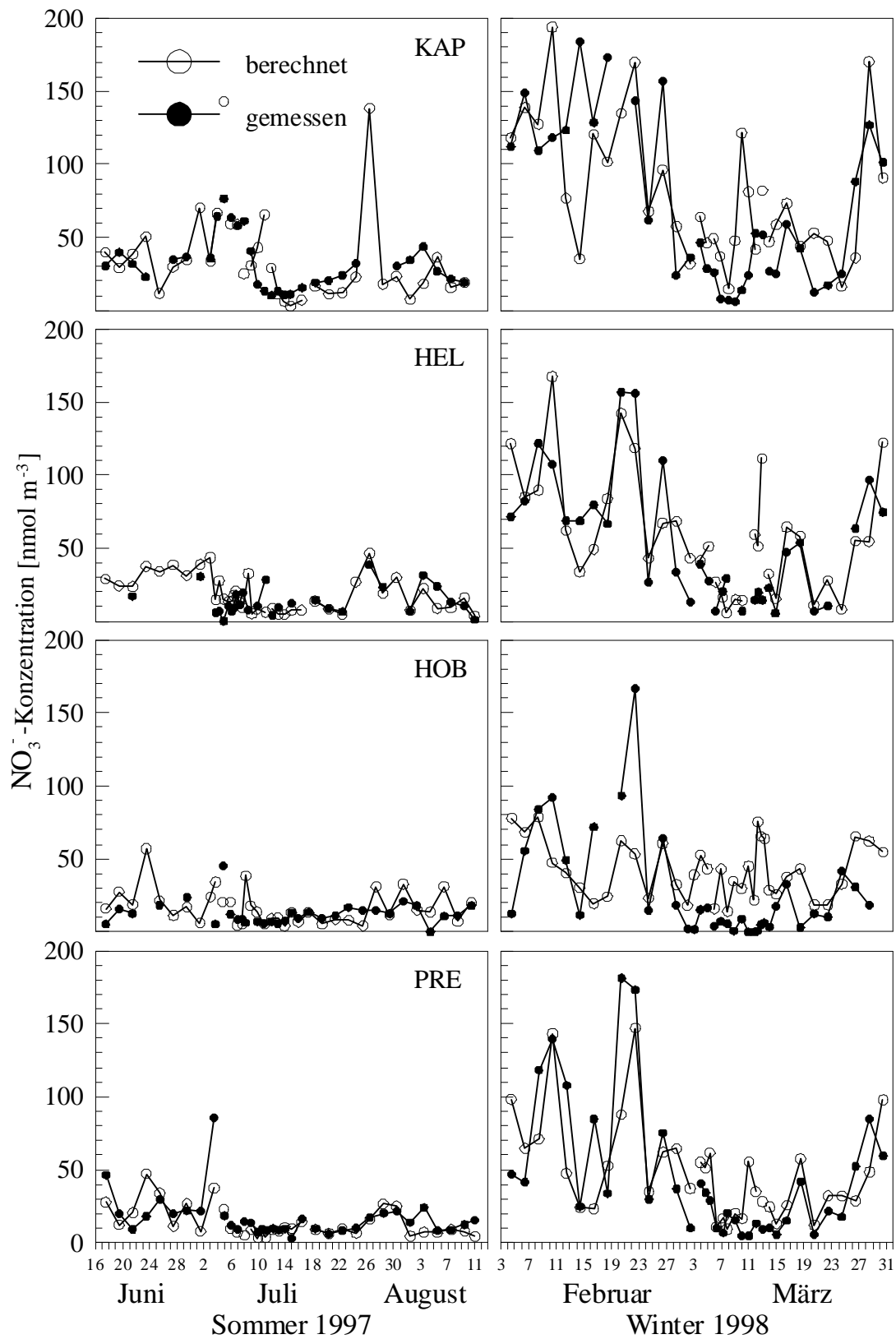
<sup>FMI</sup> Finnisches Meteorologisches Institut Helsinki (Finnland)

$\text{HNO}_3$  hat eine nur kurze Aufenthaltsdauer im Aerosol, weil es nach der Bildung schnell weiter reagiert, gut wasserlöslich ist und daher auch schnell deponiert. Die Berechnung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen im Aerosol stellt daher hohe Anforderungen an ein Modell. Die Vergleiche in Tab. 6-3 und Abb. 6-6 machen deutlich, dass das Modell die Größenordnung der gemessenen Konzentrationen für jede Station relativ gut errechnet, und dass die berechneten Daten dem Trend der Messungen folgen.

Wegen der längeren Lebensdauer sollte partikuläres  $\text{NO}_3^-$  einfacher zu simulieren sein. Der genaue Zeitpunkt seiner Bildung muss nicht so genau vom Modell getroffen werden. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ist, wie aus einem Vergleich von Abb. 6-6 mit Abb. 6-7 zu ersehen ist, in der Tat größer als beim  $\text{HNO}_3$ . Alle Stationen zeigen insgesamt ähnliche zeitliche Entwicklungen im Aerosol, die aus großräumigen Transporten mit geringen bzw. starken anthropogenen Belastungen herrühren. In der Mitte der sommerlichen Netzwerkstudie wurden an allen Stationen sehr geringe Aerosolkonzentrationen gemessen. Zu Anfang und Ende der Winter-Netzwerkstudie waren dagegen die Konzentrationen an allen Stationen am höchsten.



**Abb. 6-6:** Zeitserien der gemessenen und berechneten  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen während der Netzwerkstudien im Sommer 1997 und Winter 1998 an 4 Küstenstationen um die zentrale Ostsee.



**Abb. 6-7:** Zeitserien der gemessenen und berechneten  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen während der Netzwerkstudien im Sommer 1997 und Winter 1998 an 4 Küstenstationen um die zentrale Ostsee.

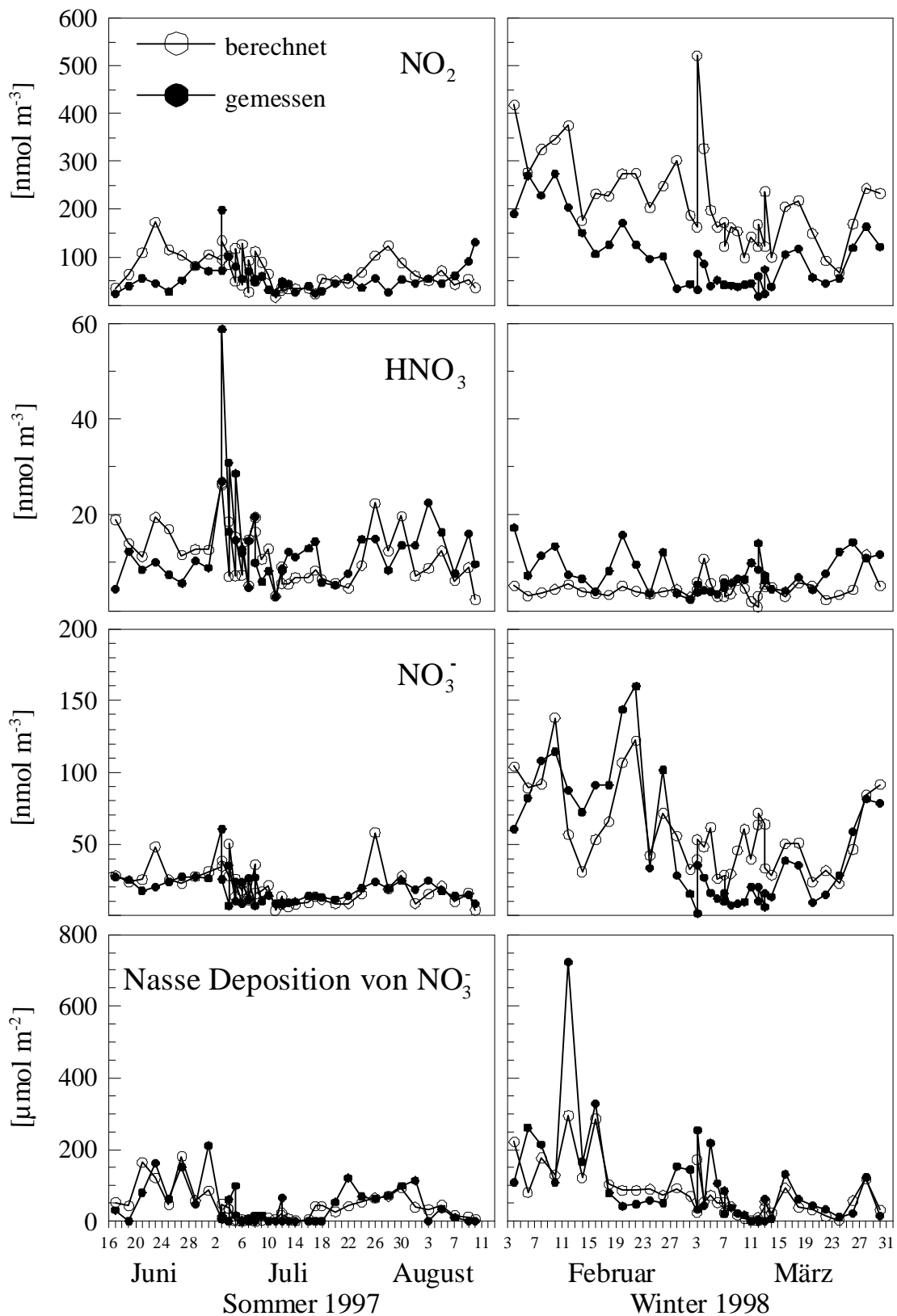
Die berechneten Daten zeigen die richtige Größenordnung für  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen und den gleichen Trend. Zusätzlich besteht eine gute Übereinstimmung für den Wechsel der Konzentrationen und der Amplitude, welche die maximalen und minimalen Werte umfasst.

Für einzelne Perioden weichen die berechneten und gemessenen Daten voneinander ab. So berechnet das Modell für die Mitte des Winterexperimentes bei HOB über ca. 3 Wochen deutlich zu hohe  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen. Gleichzeitig zeigen die Werte für  $\text{HNO}_3$  und die nasse  $\text{NO}_3^-$ -Deposition eine sehr gute Übereinstimmung. Möglicherweise unterschätzt das Modell die trockene Deposition und wandelt statt dessen die vorhandene  $\text{HNO}_3$  in partikuläres  $\text{NO}_3^-$  um, für das es mit Blick auf die analysierten Daten kein Gegenion im Aerosol gibt (Tab. 7-4 und Tab. 7-5). Eine zu hohe Bildungsrate von  $\text{HNO}_3$  aus  $\text{NO}_2$  kann ebenfalls zufällig in  $\text{HNO}_3$ -Werten der richtigen Größenordnung, aber einer falschen Berechnung der Weiterreaktion zu partikulärem  $\text{NO}_3^-$  resultieren.

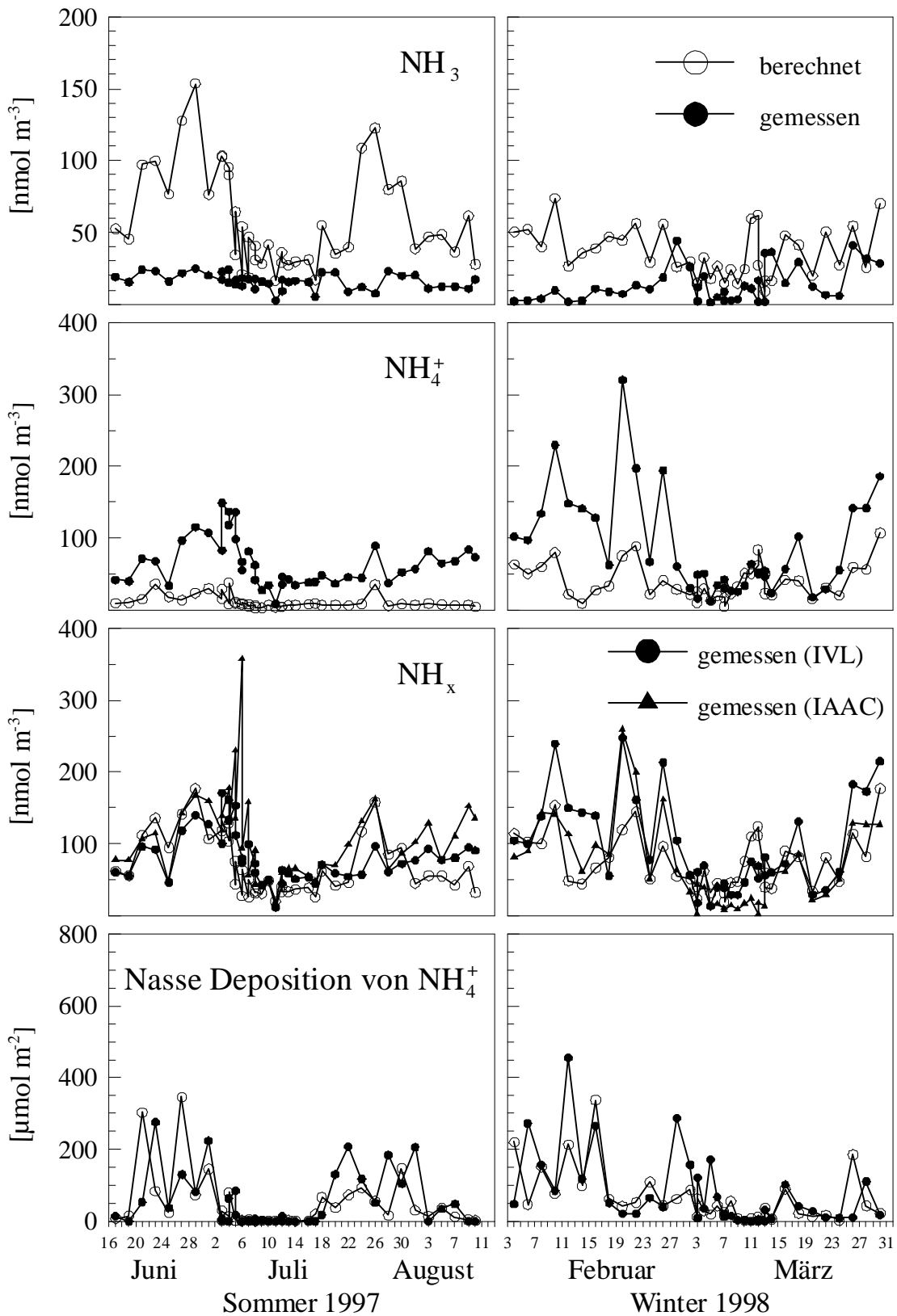
Die Tatsache, dass die Konzentrationen an den 4 Stationen sehr gut miteinander korrelieren und lokale Quellen von weitgehend untergeordneter Bedeutung waren, erlaubt für weitere Betrachtungen die Bildung von Mittelwerten über die vier Stationen bzw. für das Gebiet der zentralen Ostsee. In Abb. 6-8 werden für die zentrale Ostsee mittlere Zeitserien von  $\text{NO}_2$  (IVL),  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  und die nasse Deposition von  $\text{NO}_3^-$ , gemessen von D. SOPAUSKIENE von der Universität Vilnius in Litauen (IPV) (SOPAUSKIENE et al. 1999), dargestellt.

Für das Primärgas  $\text{NO}_2$  (IVL) sind über beide Netzwerkstudien die berechneten Werte oft deutlich größer als die gemessenen. Möglicherweise wurden für diese Substanz Emissionen z.B. von Schiffen im Bereich der Ostsee überbewertet.

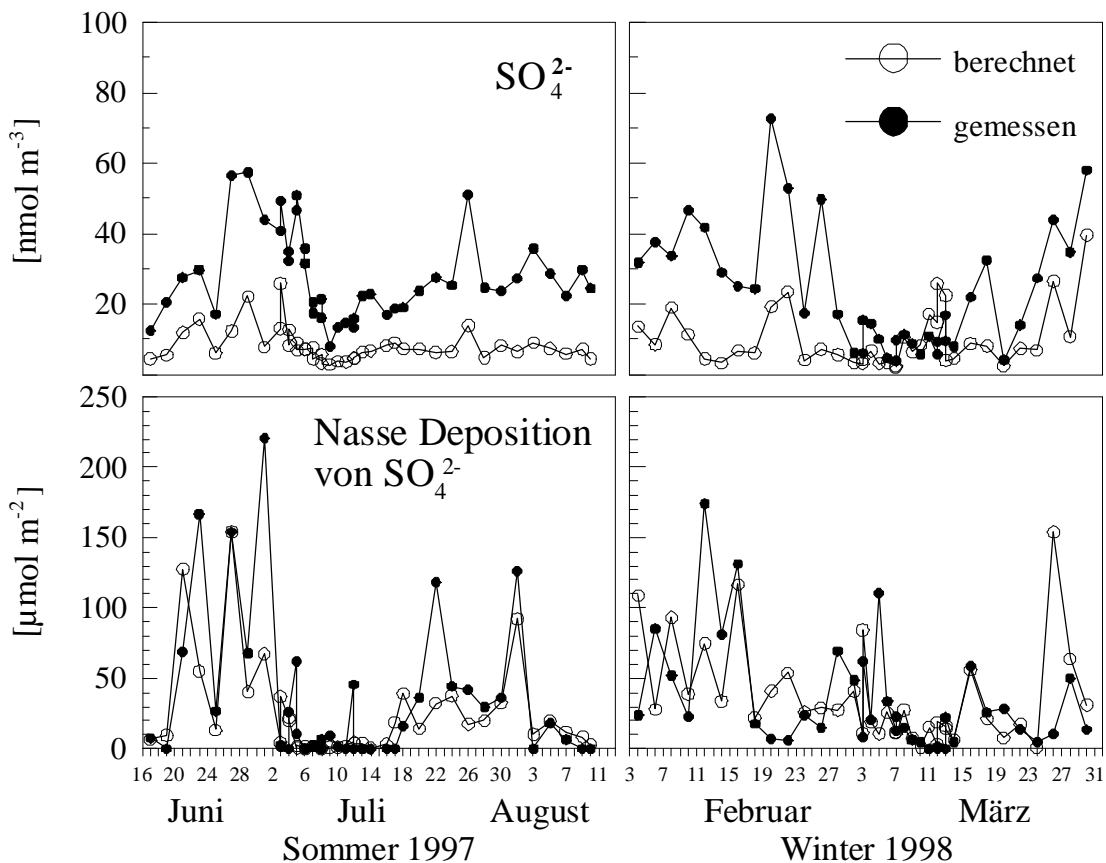
Die Konzentrationen im Aerosol und die Deposition folgen unterschiedlichen Trends. Die nasse Deposition ist ein unregelmäßiger Prozess, bei dem das Aerosol mit unterschiedlichen Intensitäten aus der Atmosphäre gewaschen wird. Weil die nasse Deposition eine Senke für das Aerosol darstellt, akkumulieren Aerosolbestandteile in der Luft, wenn über längere Zeit kein Regenereignis auftritt, so z.B. nach dem 19.2.1998 (Abb. 6-8). Das Modell berechnet die Werte für die nasse Deposition sehr gut, obwohl dies ein unregelmäßiger Prozess ist. Dabei wurde die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten für die Station HOB erzielt (nicht abgebildet). Das Modell berechnet also den Transport des Aerosols und die Deposition von  $\text{NO}_3^-$  am besten übereinstimmend mit experimentellen Daten für die am weitesten von anthropogenen  $\text{NO}_x$ -Quellen entfernt liegende Station.



**Abb. 6-8:** Zeitserien der mittleren gemessenen und berechneten Konzentrationen oxidiertes N-Verbindungen und nasser Deposition von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> während der Netzwerkstudien im Sommer 1997 und Winter 1998 in der zentralen Ostsee.



**Abb. 6-9:** Zeitserien der mittleren zweifach gemessenen und berechneten Konzentrationen von  $\text{NH}_x$  und der nassen Deposition von  $\text{NH}_4^+$  während der Netzwerkstudien im Sommer 1997 und Winter 1998 in der zentralen Ostsee.



**Abb. 6-10:** Zeitserien der mittleren gemessenen und berechneten Konzentrationen von  $\text{SO}_4^{2-}$  und der nassen Deposition von  $\text{SO}_4^{2-}$  während der Netzwerkstudien im Sommer 1997 und Winter 1998 in der zentralen Ostsee.

Für die  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen sind unterschiedliche Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten zu erkennen (Abb. 6-9). Während die Berechnungen  $\text{NH}_3$  überschätzen, sind gleichzeitig die Werte für partikuläres  $\text{NH}_4^+$  kleiner als die experimentell bestimmten. Da die Summe der  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen, parallel vom Umweltinstitut in Schweden (IVL) und unserer Arbeitsgruppe gemessen (IAAC), jeweils eine weitgehend gute Übereinstimmung mit dem Modell zeigen, muss die Ursache für obige Differenzen bei der Aufteilung der Spezies in partikuläre und gasförmige Bestandteile liegen. Im Unterschied zu den oxidierten N-Verbindungen wird die Vorläufersubstanz  $\text{NH}_3$  bodennah emittiert und dient in der Regel schnell zur Neutralisation von atmosphärischen Säuren ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Besonders die Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  scheint vom Modell unterschätzt zu werden, was sich sowohl in den zu kleinen berechneten Konzentrationen von partikulärem  $\text{NH}_4^+$  als auch  $\text{SO}_4^{2-}$  (Abb. 6-10) zeigt. Gleichzeitig ist eine Korrelation der gemessenen und



berechneten Zeitserien klar zu erkennen. Abgesehen von wenigen Ausnahmen wurden die nassen Depositionen von  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in guter Übereinstimmung mit gemessenen Daten berechnet.

Derartige Hypothesen, die Abweichungen zwischen modellierten und gemessenen Daten erklären sollen, müssen mit weiteren Modellexperimenten getestet werden.

### *Zusammenfassung dieses Kapitels*

- $\text{HNO}_3$  entsteht bevorzugt über einen photolytischen Bildungsweg und zeigt einen Tag-Nacht-Gang der Konzentrationen. Dieser wurde an den Stationen DB, WHA und LUB untersucht. An den Küstenstationen WHA und LUB lagen die  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen am Tage signifikant über den nächtlichen Werten. Bei WHA wurde zusätzlich ein signifikanter Konzentrationsunterschied für  $\text{NaNO}_3$  bestimmt. Diese Station ist gleichzeitig von anthropogenen Emissionsquellen und direkter Seesalzproduktion in der Brandungszone geprägt. Dagegen wurden auf dem Forschungsschiff in der DB, möglicherweise bedingt durch eine nachts labile atmosphärische Grenzschicht über dem Meer, keine signifikanten Unterschiede festgestellt.
- Zeitlich parallel durchgeführte Messungen in der Nordsee und Ostseeregion ergaben über eine Distanz von ca. 200 km Luftweg über die Halbinsel Schleswig-Holstein ähnliche Konzentrationsläufe. An diesen Stationen wurde die Zusammensetzung des Aerosols von der generellen Wetterlage über Europa dominiert. Lokale Quellen waren von minderer Bedeutung.
- Breite Konzentrationsverteilungen (z.B.  $\text{Na}^+$ ), gemessen an den überwiegend marinen Standorten, ließen auf die relative Nähe zur Seesalzquelle schließen. Anthropogen emittierte Spezies, die, wie oben vorgeschlagen, über weite Entfernungen transportiert wurden (z.B.  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  in der zentralen Ostsee), zeigten eine geringere Variabilität ihrer Konzentrationen.
- Höchste Seesalzkonzentrationen wurden in der Nordseeregion gemessen. Von der westlichen Ostsee/Beltsee zur zentralen Ostsee bis zum Gotlandbecken nahmen die Seesalzkonzentrationen im Aerosol ab, was auf eine geringere Produktion von Seesalzaerosol und den abnehmenden Salzgehalt im Ostseewasser zurückgeführt wurde.
- Für  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  wurde ein abnehmender Konzentrationsgradient von der Nordsee, der Beltsee über die zentrale Ostsee bis zur östlichsten Station PRE bestimmt. Eine größere Bevölkerungs- und Verkehrsdichte in West-Europa bedingt die größere Quellstärke von  $\text{NO}_2$  in diesen Regionen (EMEP 1998).

- Die Konzentrationen der anthropogenen Spezies  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  und  $\text{NS-SO}_4^{2-}$  verhalten sich aufgrund ihrer Quellen und unterschiedlicher atmosphärischer Prozesse abweichend voneinander. Die Stationen GOT und PRE sind am wenigsten von  $\text{NO}_x$ - und  $\text{SO}_2$ -Emissionen betroffen.
- $\text{NH}_3$  ist sehr gut wasserlöslich und deponiert schnell auf der Meeresoberfläche. Die daher kommende kurze Lebensdauer von  $\text{NH}_3$  erkennt man in steil abnehmenden  $\text{NH}_x$ -Konzentrationsgradienten von der Küstenstation WHA zur marinen Station DB, sowie von PRE zur Inselstation GOT. Eine Saisonalität der  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen wurde von zum Teil sehr großen  $\text{NH}_3$ -Vorkommen lokalen Ursprungs überdeckt. Mit ansteigender Temperatur nimmt der gasförmige  $\text{NH}_3$ -Anteil an den  $\text{NH}_x$ -Konzentration zu, was teilweise auf instabiles  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , insbesondere aber auf die zunehmende  $\text{NH}_3$ -Quellstärke der Böden bei hohen Temperaturen zurückgeht.
- Während der Netzwerkstudien im Sommer 1997 und im Winter 1998 wurden an den vier Küstenstationen parallel Konzentrationsverteilungen gemessen. Im Winter deutete eine zunehmende Variabilität der Konzentrationen für die meisten Spezies auf den größeren Beitrag lokaler Quellen.
- Im Winter waren die Konzentrationen von Seesalz,  $\text{NS-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2$  und partikulärem  $\text{NO}_3^-$  größer als im Sommer. Und im Winter wurden trotz höherer  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen an den westlichen Stationen KAP und HOB geringere  $\text{HNO}_3$ -Werte als im Sommer bestimmt. Da gleichzeitig an der Station HEL mit niedrigsten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen die höchsten  $\text{HNO}_3$ -Werte gemessen wurden, und in HEL und PRE zu beiden Jahreszeiten gleiche Konzentrationen bestimmt wurden, können die geringeren winterlichen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen in KAP und HOB nicht nur durch den reduzierten Tageslichteinfluss auf den photolytischen Bildungsmechanismus erklärt werden. Die Lebensdauer der  $\text{HNO}_3$  wird auch durch eine schnelle Weiterreaktion zu  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  verkürzt. Hohe  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen im Winter gehen insbesondere auf die größere Stabilität von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei niedrigen Temperaturen zurück.
- Das HIRLATAR-Modell berechnet für die Konzentrationen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_3^-$  sowie für die nasse Deposition von  $\text{NO}_3^-$  den gleichen Trend, die gleiche Varianz und Amplitude zwischen maximalen und minimalen Werten, wie sie während beider Netzwerkstudien gemessen wurden. Daraus lässt sich schließen, dass bezüglich dieser Spezies die atmosphärischen Prozesse im Modell korrekt berechnet werden, und dieses sich für prognostische Berechnungen eignet.

- Die Berechnung des Transportes und der Deposition zeigt für die Station HOB, die am entferntesten von anthropogenen Quellen liegt, die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für Stationen, die näher an den Quellen der betrachteten Spezies liegen, wird die Berechnung ungenauer.
- Die Aufteilung der  $\text{NH}_x$ -Spezies in gasförmiges  $\text{NH}_3$  und partikuläres  $\text{NH}_4^+$  stimmt um den Faktor  $\sim 10$  nicht mit den Größenordnungen der Messungen überein, obwohl der gleiche Trend für  $\text{NH}_4^+$  zu erkennen ist. Das Modell scheint die Lebensdauer von  $\text{NH}_3$  überzubewerten, indem es die Reaktion zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  unterdrückt, wodurch zu geringe Konzentrationen von partikulärem  $\text{NH}_4^+$  und ebenfalls  $\text{SO}_4^{2-}$  berechnet werden.
- Die in diesem Kapitel aufgestellten Hypothesen für die Ursachen der Differenzen zwischen dem Modell und den Messungen müssen in weiteren Probeläufen des Modells getestet und erneut diskutiert werden.

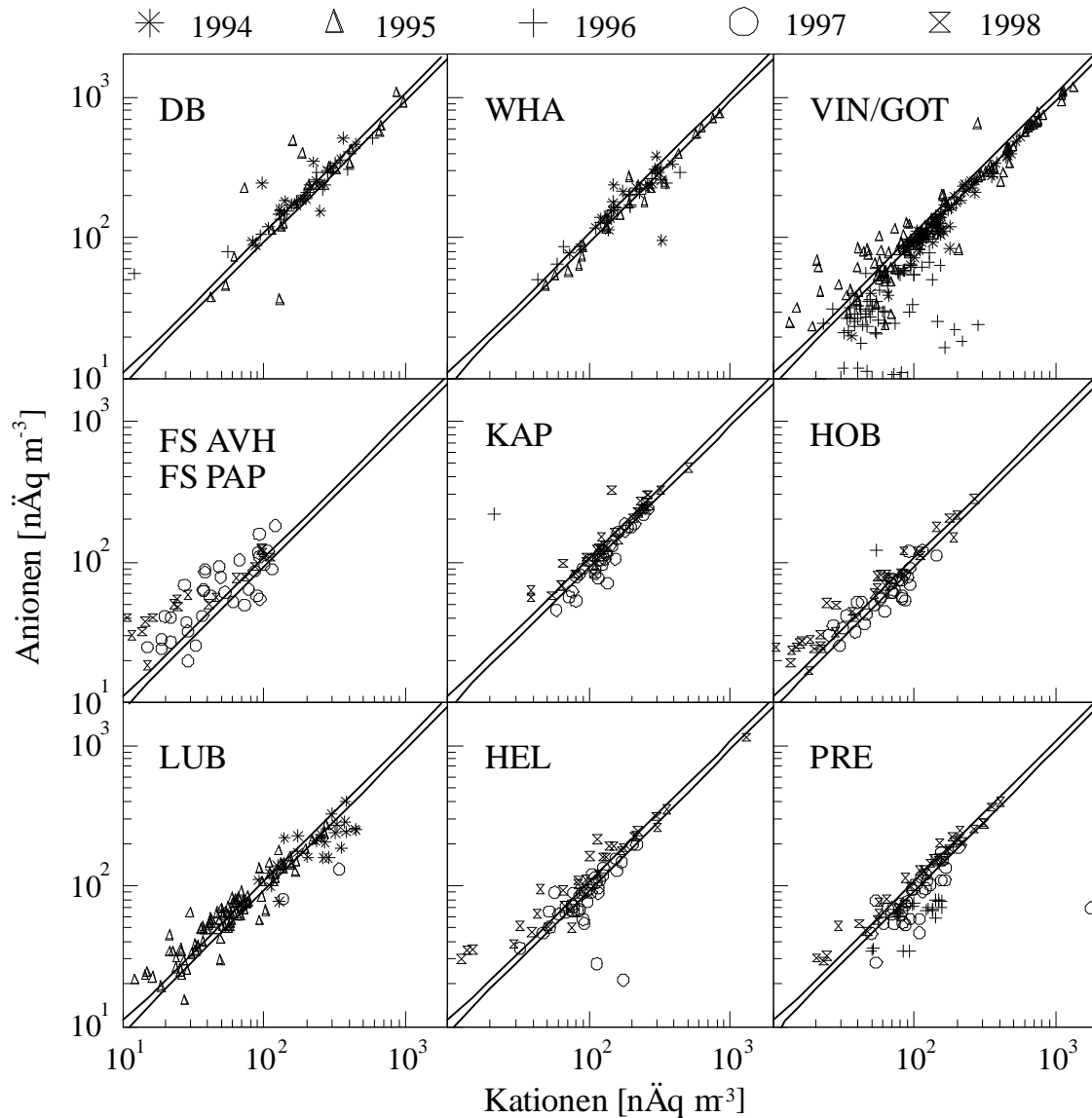
## 7 Zusammensetzung des Aerosols

Bezüglich der gemessenen Aerosolkonzentrationen wird versucht, die Ionenbilanz hinsichtlich der wasserlöslichen partikulären Fraktion auf dem Partikelfilter zu schließen. Schon hier soll darauf hingewiesen werden, dass nicht alle in Frage kommenden Ionen gemessen wurden. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit des Filtereluats würden die Ionenbilanz bezüglich der Protonen,  $\text{HCO}_3^-$  und organischer Anionen vervollständigen. Das Volumen des Filtereluats war jedoch begrenzt, und eine weitere Verdünnung hätte die analytische Nachweisstärke der Bestimmungsverfahren beeinträchtigt. Zusätzlich bliebe bei der Berechnung der Protonenkonzentration nach Messung des pH-Wertes die Unsicherheit bezüglich des Wassergehalts im Aerosol. Unter Berücksichtigung von nicht gemessenen Spezies sollten dennoch die wichtigsten Ionenpaare im Aerosol identifiziert werden. Die dabei gemachten Annahmen werden von gemessenen Größenverteilungen und durch Zitate aus der Literatur gestützt. Diese neue Betrachtungsweise der auftretenden Salze im Aerosol reflektiert heterogene chemische Prozesse in der Atmosphäre, die Lebensdauer sowie unterschiedliche Quellen und Senken der Aerosolspezies. Auch soll über die Zusammensetzung des Aerosols ein besseres Verständnis über den atmosphärischen Verbleib von Stickstoffverbindungen und den Nährstoffeintrag in Nordsee- und Ostseeregionen gegeben werden.

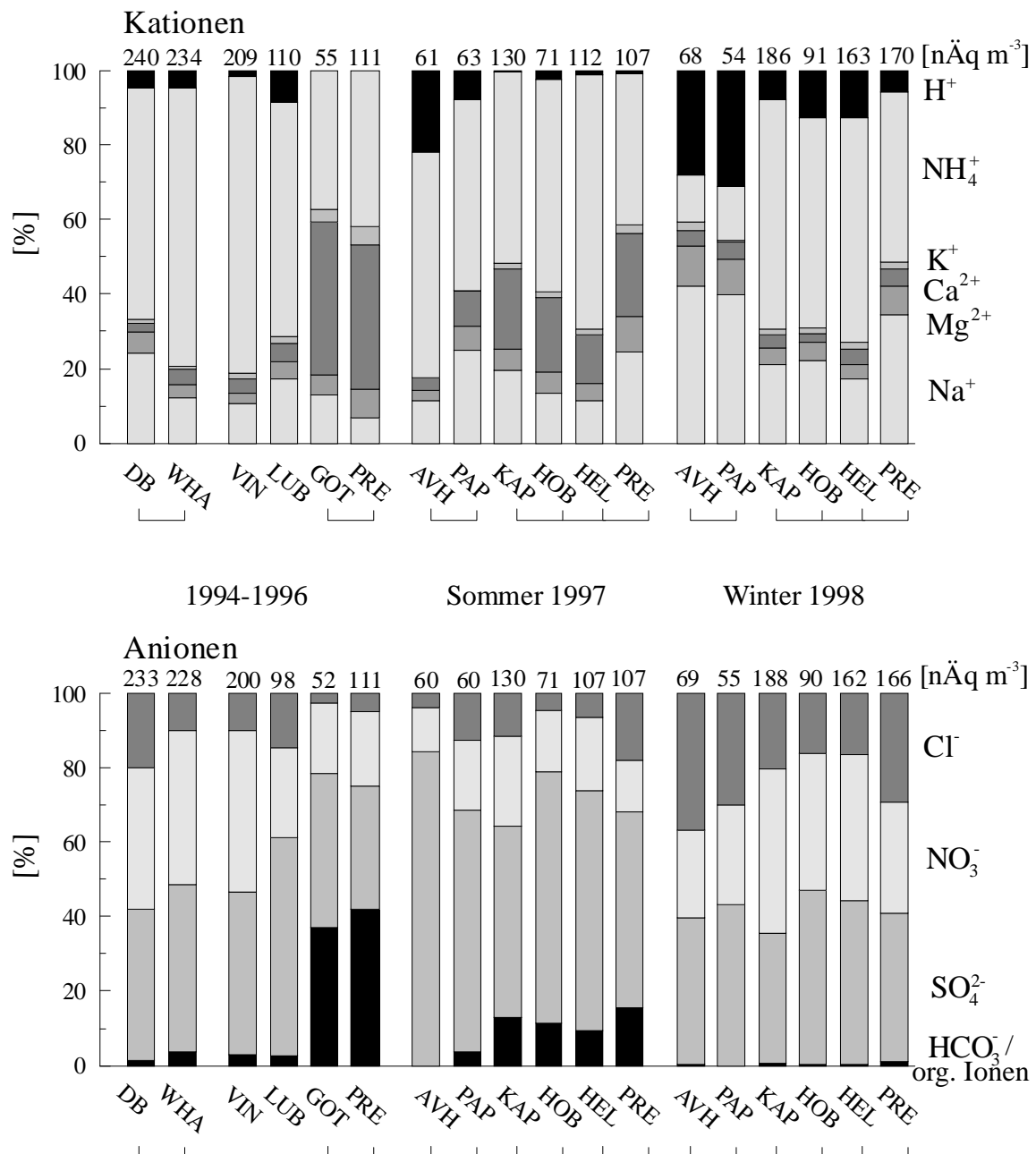
### 7.1 Versuch der Schließung der Ionenbilanz

Im Eluat der Partikelfilter wurden die wichtigsten anorganischen Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) gemessen, aus denen sich der wasserlösliche Anteil des Aerosols im Wesentlichen zusammensetzt. Die Ionenbilanzen aller durchgeführten Messungen (N=860), wie in Abb. 7-1 dargestellt, lassen erkennen, wie vollständig bzw. unvollständig die Analyse der Ionen war. Unterschiedliche Experimente an einer Station sind durch Jahreszahlen in der Legende gekennzeichnet. Aus den Standardabweichungen von Parallelbestimmungen in Preila 1996 wurde mittels Fehlerfortpflanzung die Unsicherheit einer einzelnen Messung für die Summe der Anionen sowie die Summe der Kationen bestimmt und beidseitig der nicht gezeigten 1:1-Diagonalen eingezeichnet. Abweichungen von der 1:1-Diagonalen innerhalb der Kurven gehen auf mögliche Fehler bei der Probenahme zurück. Abgesehen von Extremwerten, die als Ausreißer anzusehen sind, deuten außerhalb des Fehlerbereichs liegende Punkte auf eine unvollständige Ionenbilanz durch nicht analysierte Ionen hin. Nicht gemessen wurden insbesondere Protonen sowie Hydrogencarbonat. Wasserlösliche

organische Bestandteile, wie z.B. Carbonsäuren und Dicarbonsäuren, können ebenfalls signifikant zur Zusammensetzung des Aerosols beitragen (z.B. CHEBBI und CARLIER 1996, SAXENA und HILDEMANN 1996) und fehlen in der Bilanz auf Seite der Anionen. Unter Berücksichtigung dieser nicht analysierten Ionen wird in Abb. 7-2 die mittlere Aufteilung der Anionen und Kationen zum partikulären Budget auf dem Partikelfilter gezeigt.



**Abb. 7-1:** Ionenbilanzen mit Fehlerbereich der Probenahme für die gemessenen Spezies auf dem Partikelfilter an allen Stationen von 1994 bis 1998.



**Abb. 7-2:** Mittlere Zusammensetzung der wasserlöslichen Kationen und Anionen (Partikelfilter), nachdem in jeder Probe die Ionenbilanz durch Annahme von Ladungsverteilung auf  $H^+$  oder  $HCO_3^-/org.$  Anionen geschlossen wurde. Nicht analysierte Ionen sind schwarz gekennzeichnet. Zeitgleiche Experimente sind unter der Stationsbezeichnung verklammert. Über den Säulen werden die Summen der Ionen angegeben. Geringe Differenzen zwischen Kationen- und Anionenwerten beruhen auf Rundungsfehlern nach Bildung des Mittelwerts.

Die höchsten Konzentrationen wurden in der Deutschen Bucht gemessen. Von Westen nach Osten zeigt ein Gradient deutlich abnehmende Werte. An den Küstenstationen der Netzwerkstudie waren die Aerosolkonzentrationen im Winter 1998 größer als im Sommer 1997. Dies kann erklärt werden durch eine

erhöhte Seesalzproduktion während der Winterstürme und zusätzliche anthropogene Emissionen aus Verbrennungsprozessen der Haushalte. Im Sommer machten  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  mehr als die Hälfte der Ionen auf dem Partikelfilter aus. Dagegen wurden im Winter  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-$  zunehmend wichtig. Deutlich unterschied sich das Aerosol, gemessen auf der Ostsee (AVH, PAP), von dem an den Küstenstationen. Im Sommer wurden auf den Forschungsschiffen PAP und AVH 10 % – 20 % mehr Anionen als Kationen gemessen, das auf freie Säure im Aerosol hinweist, im Winter waren es 30 % (Abb. 7-2). Im Winter wurde freie Säure auch regelmäßig an den Küstenstationen gefunden. Nur an den Netzwerkstationen im Sommer wurden regelmäßig Kationenüberschüsse bestimmt, die auf Hydrogencarbonat oder organische Anionen zurückgehen. An den Stationen GOT und PRE (1996), wo die Experimente zeitlich parallel durchgeführt wurden, wurde ein Kationenüberschuss von bis zu 40 % und gleichzeitig große  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen gemessen, die als Mineralstaub, der Hydrogencarbonat oder Calcit enthält, erklärt werden können.

## 7.2 Berechnung der Zusammensetzung des Aerosols

Im Eluat des Partikelfilters einer Filterkaskade sollte in der wasserlöslichen Fraktion die Bilanz zwischen Anionen und Kationen ausgeglichen sein. Übersättigte Aerosoltröpfchen mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen werden auf diesem Filter abgeschieden. Wie u.a. aus Impaktormessungen hervorgeht, bildet sich im Aerosol zumeist eine externe Mischung von Salzen aus, d.h. Salze unterschiedlicher Herkunft finden sich in verschiedenen Partikeln. So gibt es im Aerosol Hinweise auf die Partikelbildung durch Neutralisation freier Säuren mit  $\text{NH}_3$  unter Bildung von  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Bei heterogenen chemischen Reaktionen im Aerosol wird freie Säure auf basisch wirkenden Partikeln absorbiert und dabei eine schwächere Säure verdrängt. Dabei entstehen andere Ionenkombinationen (z.B.  $\text{NaNO}_3$  neben  $\text{NaCl}$ ), welche durch die Kondensation von Gas auf dem Aerosoltröpfchen sowie die Freisetzung eines anderen Gases erklärt werden. So kann mit dem Wissen um chemische Prozesse sowie um Quellen und Senken im Aerosol nach Ionenpaaren gesucht werden, bis alle Ionen einander zugeordnet sind. Dabei wird die Reihenfolge der Zuordnung durch die Stabilität der Ionenpaare bestimmt.

In die folgenden Betrachtungen gehen Bestimmungen von Ionen auf Partikelfiltern ein, die aus den übereinstimmenden Probenahmen mit typgleichen Filterkaskaden an den Stationen entstammen. Die Fehler der Probenahme sollten daher für alle Datensätze gleich sein. Mögliche Artefakte auf dem Partikelfilter, wie etwa der Verlust von dissoziiertem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , führen zwar zur Unterschät-

zung dieses atmosphärischen Ionenpaares, beeinflussen die Bestimmung der anderen Ionenpaarkonzentrationen jedoch nicht. Die Konzentrationen der Aerosolkomponenten, die in Tab. 7-1 bis Tab. 7-5 zu sehen sind, wurden für jede Probe einzeln errechnet und anschließend zeitlich gewichtet gemittelt. Die Reihenfolge der Berechnung wurde wie folgt gewählt.

1. *Seesalz im Aerosol*  $\Sigma(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg} / \text{Cl}, \text{SO}_4)$ : Die Ionenverhältnisse im Meerwasser und daher auch in frisch erzeugten Seesalzaerosol sind praktisch konstant. Auch in der Ostsee, die über große Zuflüsse von Frischwasser verfügt, wurden die gleichen Werte wie für Ionenverhältnisse im Meerwasser der Nordsee und anderer Meere bestimmt ( $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.164$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0.121$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.227$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.044$ ,  $\text{K}^+/\text{Na}^+ = 0.022$  [Mol Mol<sup>-1</sup>], (MILLERO 1996)). Unter der Annahme, dass in maritimer Umgebung die gemessenen Konzentrationen von Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> vollständig aus dem Meersalz stammen, kann die Menge an ursprünglichem, nicht veränderten Seesalz berechnet werden. Beide Ionen können in marinen Proben gut analysiert werden, und die anschließenden Berechnungen werden kaum von Fehlern der Analyse beeinträchtigt. Aus ihrem Verhältnis zu Na<sup>+</sup> wurden dann die Konzentrationen der Seesalz-Ionen SS-Mg<sup>2+</sup>, SS-Ca<sup>2+</sup>, SS-K<sup>+</sup> und SS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> errechnet.
2. *NaNO<sub>3</sub>*: Es wird angenommen, dass eine Abnahme des Verhältnisses Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> (1.164) auf die Reaktion von NaCl mit atmosphärischen Säuren wie HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Da HNO<sub>3</sub> an allen Stationen in ausreichenden Konzentrationen vorlag und sehr reaktiv ist, wird vermutet, dass verändertes Seesalz zusätzlich vor allen Dingen NaNO<sub>3</sub> enthält. Diese Annahme wird durch Impaktormessungen (z.B. Abb. 8-5, Abb. 8-10) an verschiedenen Stationen gestützt, wo viel grobes NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, aber kaum grobes NS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gemessen wurde.
3. *Na<sub>2</sub>(NS-SO<sub>4</sub>)*: Für den Fall, dass in einer Probe der Cl<sup>-</sup>-Verlust gegenüber Seesalz nicht vollständig durch gemessenes NO<sub>3</sub><sup>-</sup> erklärt werden kann, wird vermutet, dass H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder SO<sub>2</sub> mit Seesalz zu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagiert haben. Ähnliche Berechnungen von PIO und LOPES (1998) und KERMINEN et al. (1998b) deuten ebenfalls auf die Möglichkeit der Bildung von Sulfat auf Seesalz hin.
4. *(Ca, Mg, K)<sub>x</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>*: Wird in der Probe ein Kationenüberschuss bestimmt, so wird der entsprechende Anteil der unter Punkt 1 berechneten verbleibenden Kationen Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und K<sup>+</sup> als Mineralstaub in Verbindung mit nicht analysiertem Hydrogencarbonat oder organischen Anionen interpretiert.



5.  $(Ca, Mg, K)_x (NO_3 \text{ oder } NS-SO_4)_y$ : Für Kationen, die weder mit Seesalz (Punkt 1) noch mit Carbonat (Punkt 4) in Verbindung gebracht werden können, muss angenommen werden, dass diese als Nitrat bzw. Sulfat vorliegen. Reaktionen atmosphärischer Säuren, vorzugsweise von  $HNO_3$  mit Mineralstaub führen zur Bildung von groben Nitrat und, falls davon nicht genügend vorhanden, zur Bildung von groben Sulfat im Mineralstaub (HARRISON und KITTO 1990, PAKKANEN 1996, LI-JONES und PROSPERO 1998).
6.  $NH_4NO_3$  und  $(NH_4)_2SO_4$ : Nach Abzug der mit Seesalz und Mineralstaub verknüpften Mengen an  $NO_3^-$  und  $SO_4^{2-}$  werden die Reste den Ammoniumsalzen zugerechnet. Da  $NH_4NO_3$  ein leicht flüchtiges Salz ist, ist es sinnvoll, zunächst die Verdrängung des Chlorids aus Seesalz sowie die Verdrängung von Hydrogencarbonat aus Mineralstaub der Salpetersäure zuzuschreiben.  $NH_4NO_3$  im Aerosol kann durch Dissoziation als zusätzliche Quelle für  $HNO_3$  dienen. Daher wurde die Bildung von  $NH_4NO_3$  ans Ende der Aufteilung zu den  $NO_3^-$ -Spezies gestellt.  $(NH_4)_2SO_4$  ist dagegen sehr stabil und steht weiteren Reaktionen im Aerosol nicht zur Verfügung.
7.  $H_2SO_4$ : Für einige Proben bleibt ein Rest an  $NS-SO_4^{2-}$ , der mit nicht analysierter Säure [ $H_3O^+$ ], z.B. in Schwefelsäuretröpfchen erklärt werden kann. Da die Größenverteilung von  $(NH_4)_2SO_4$  und  $H_2SO_4$  nur graduell unterschiedlich ist, muss aber eher von gemischten Partikeln ausgegangen werden.  $NH_4HSO_4$  kann mit der gewählten Berechnungsmethode nicht von  $(NH_4)_2SO_4$  und  $H_2SO_4$  unterschieden werden.
8. *Überschuss- $NH_4^+$* : Als Konsequenz der schrittweisen Berechnung von Aerosolsalzen bleibt in wenigen Fällen  $NH_4^+$  übrig, das nicht mit weiteren gemessenen Ionen erklärt werden kann. Ein Kationenüberschuss in Form von  $NH_4^+$  kann wegen Instabilität kaum als  $(NH_4)_2CO_3$  vorliegen. Ein derartiger Überschuss ist deshalb, anders als für Punkt 4 angenommen, nur durch die Präsenz organischer Anionen zu erklären. Andererseits muss hier auch die Möglichkeit einer Fehlerfortpflanzung in Betracht gezogen werden.

In Tab. 7-1 bis Tab. 7-5 sind neben den so berechneten Werten für die Partikelfilter zusätzlich die gemessenen Konzentrationen auf den Backupfiltern sowie die separat bestimmten Gase  $NH_3$ ,  $HNO_3$  und zum Teil  $HCl$  angegeben. Mit Hilfe der Werte von den Backupfiltern ( $HNO_3 + NO_3^-$ ,  $HCl + Cl^-$ ,  $NH_3 + NH_4^+$ ) und den Gaskonzentrationen konnten „flüchtiges“  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  bzw.  $Cl^-$  vom Partikelfilter abgeschätzt werden.

**Tab. 7-1:** Mittelwerte der berechneten Salzkonzentrationen [ $\text{n}\ddot{\text{A}}\text{q m}^{-3}$ ] an allen Messstationen für die Jahre 1994-1996 sowie die Standardabweichung  $\sigma$  für 8 parallel durchgeführte Probenahmen in Preila 1996.

Experimente 1994 - 1996	Nordsee		Ostsee				$\sigma$ PRE
	DB	WHA	VIN	LUB	GOT	PRE	
Anzahl der Proben /	46	46	39	31	9	6	8*2
Dauer der Probenahme [h]	517	542	478	361	100	135	[%]
Seesalzverbindungen auf dem Partikelfilter							
$\Sigma (\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}/\text{Cl}, \text{SO}_4)$	54.1	25.6	23.4	18.2	2.3	6.6	3.4
$\text{NaNO}_3$	19.8	11.2	7.1	8.7	4.8	3.3	13
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1.5	0.2	0.2	0.9	2.0	0	
Umwandlung von Seesalz	28 %	27 %	26 %	28 %	46 %	32 %	
Mineralstaub und anthropogene Komponenten auf dem Partikelfilter							
$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K})_x(\text{HCO}_3)_y$	3.1	8.4	6.1	3.0	19.4	46.6	7.9
$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K})_x(\text{NO}_3)_y$	4.1	4.1	5.2	4.4	3.5	8.1	11
$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K})_x(\text{SO}_4)_y$	0.6	0.5	0	0.6	2.5	0.1	67
Umwandlung von Mineralstaub	60 %	35 %	46 %	58 %	24 %	15 %	
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	65.8	81.1	79.9	14.1	1.7	10.5	7.4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	76.0	89.8	85.7	51.5	16.2	35.5	1.8
$\text{H}_2\text{SO}_4$	11.3	10.6	3.6	10.7	0	0.1	3.3
Überschuss- $\text{NH}_4^+$ (org. Anionen?)	9.5	7.1	11.8	13.1	2.6	0	
Gase und flüchtige Komponenten							
$\text{HNO}_3$	25.7 <sup>1)</sup>	33.3 <sup>1)</sup>		12.6 <sup>1)</sup>		3.9 <sup>2)</sup>	16
$\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (Nylonfilter)	37.2	35.4	28.7	15.7	18.5	7.1	3.5
flüchtiges $\text{NO}_3^-$ vom Partikelfilter	11.5	2.1		3.1		3.2	
$\text{NH}_3$	43.2 <sup>1)</sup>	206.9 <sup>1)</sup>		22.1 <sup>1)</sup>		29.7 <sup>2)</sup>	11
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (Nylonfilter) <sup>3)</sup>	11.2	16.4	7.1	2.0	1.1	0.4	
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (imprägnierter W41)	47.0	225.1	96.3	24.2	17.3	38.9	3.3
flüchtiges $\text{NH}_4^+$ vom Partikelfilter	15.0	34.5		4.1		9.6	
HCl	20.7 <sup>1)</sup>	12.6 <sup>1)</sup>		6.5 <sup>1)</sup>			
$\text{HCl} + \text{Cl}^-$ (Nylonfilter)	30.4	11.9	11.9	10.9	2.8	3.4	34
flüchtiges $\text{Cl}^-$ vom Partikelfilter	10.1	0		4.4			
$\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ (Nylonfilter)	16.2	9.1	34.2	12.4	7.4	7.1	6.9

<sup>1)</sup> Denuder-Differenz-Methode

<sup>2)</sup> Annular-Denuder

<sup>3)</sup> siehe Kapitel 5

**Tab. 7-2:** Mittelwerte der berechneten und gemessenen Aerosolkonzentrationen [ $\text{n}\ddot{\text{A}}\text{q m}^{-3}$ ] während der Netzwerkstudie im Sommer 1997 an 4 Küstenstationen.

Netzwerkstudie Sommer 1997	Küstenstationen			
	KAP	HOB	HEL	PRE
Anzahl der Proben	28	24	23	34
Dauer der Probenahme [h]	953	843	707	1212
Seesalzverbindungen auf dem Partikelfilter				
$\Sigma(\text{Na, K, Mg, Ca/ Cl, SO}_4)_{\text{marin}}$	18.3	4.1	9.3	22.7
$\text{NaNO}_3$	14.5	7.1	7.4	9.6
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0	0.3	0.3	1.7
Umwandlung von Seesalz	52 %	70 %	44 %	47 %
Mineralstaub und anthropogene Komponenten auf dem Partikelfilter				
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{HCO}_3)_y$	16.8	7.5	10.5	16.7
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{NO}_3)_y$	9.0	3.6	5.9	4.9
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{SO}_4)_y$	4.5	4.5	1.8	8.0
Umwandlung von Mineralstaub	45 %	52 %	42 %	44 %
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	7.6	0.4	7.8	0.5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	58.9	37.6	65.2	42.7
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.4	1.4	1.3	1.0
Überschuss- $\text{NH}_4^+$ (organische Anionen?)	0.4	0.1	4.8	0.2
Gase und flüchtige Komponenten				
$\text{HNO}_3$ (Denuder)	16.4	15.8	7.4	7.4
$\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (Nylonfilter)	15.9	17.4	9.8	11.0
flüchtiges $\text{NO}_3^-$ vom Partikelfilter	0	1.7	2.5	3.6
$\text{NH}_3$ (Denuder) <sup>4)</sup>	26.1	11.9	16.9	12.3
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (imprägnierter W41)	54.4	25.5	111.8	30.0
flüchtiges $\text{NH}_4^+$ vom Partikelfilter	28.3	13.6	94.9	17.7
$\text{HCl} + \text{Cl}^-$ (Nylonfilter)	7.8	5.4	7.1	9.3
$\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ (Nylonfilter)	9.9	8.3	26.0	7.5

<sup>4)</sup> schwedisches Umwelt- und Forschungsinstitut IVL

IVL hat leicht abweichende Probenanzahlen.

**Tab. 7-3:** Mittelwerte der berechneten und gemessenen Salzkonzentrationen [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ] während des LAGRANGE-Experimentes im Sommer 1997 an den 4 Netzwerkstationen und auf den Forschungsschiffen.

LAGRANGE-Experiment Sommer 1997	Küstenstationen				Forschungsschiffe	
	KAP	HOB	HEL	PRE	AVH	PAP
Anzahl der Proben	12	9	11	13	16	16
Dauer der Probenahme [h]	237	194	191	286	190	197
Seesalzverbindungen auf dem Partikelfilter						
$\Sigma(\text{Na, K, Mg, Ca/Cl, SO}_4)_{\text{marin}}$	12.6	2.1	10.3	26.9	3.6	9.5
$\text{NaNO}_3$	13.0	4.1	7.4	9.3	4.8	7.8
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0	0.3	0.9	2.0	1.2	2.9
Umwandlung von Seesalz	58 %	68 %	50 %	40 %	54 %	57 %
Mineralstaub und anthropogene Komponenten auf dem Partikelfilter						
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{HCO}_3)_y$	14.3	3.3	3.4	13.2	0.2	2.3
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{NO}_3)_y$	14.8	3.2	4.4	7.5	0.8	2.4
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{SO}_4)_y$	3.7	2.4	2.4	9.7	1.0	1.4
Umwandlung von Mineralstaub	56 %	61 %	67 %	57 %	92 %	63 %
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	9.1	1.8	7.0	0	1.9	1.0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	54.1	37.9	36.1	37.9	29.3	27.8
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.4	5.7	3.7	2.1	10.4	4.9
Überschuss- $\text{NH}_4^+$ (org. Anionen?)	0	0	13.4	0.7	0.8	3.7
Gase und flüchtige Komponenten						
$\text{HNO}_3$ (Denuder)	25.6	14.9	8.9	10.0	23.6	17.5
$\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (Nylonfilter)	25.0	19.8	11.1	15.4	23.5	15.2
flüchtiges $\text{NO}_3^-$ vom Partikelfilter	0	4.9	2.2	5.4	0	0
$\text{NH}_3$ (Denuder) <sup>4)</sup>	27.8	10.4	15.1	9.4	3.6	16.9
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (imprägnierter W41)	45.6	15.0	73.0	14.2	5.7	10.6
flüchtiges $\text{NH}_4^+$ vom Partikelfilter	17.8	4.6	57.9	4.8	2.1	0
$\text{HCl} + \text{Cl}^-$ (Nylonfilter)	7.2	4.5	6.2	9.6	9.3	9.6
$\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ (Nylonfilter)	13.4	9.6	24.1	9.4	16.5	13.7

<sup>4)</sup> schwedisches Umwelt- und Forschungsinstitut IVL.

IVL hat leicht abweichende Probenanzahlen.

**Tab. 7-4:** Mittelwerte der berechneten und gemessenen Aerosolkonzentrationen [ $\text{n}\ddot{\text{A}}\text{q m}^{-3}$ ] während der Netzwerkstudie im Winter 1998 an 4 Küstenstationen..

Netzwerkstudie Winter 1998	Küstenstationen			
	KAP	HOB	HEL	PRE
Anzahl der Proben	30	32	29	35
Dauer der Probenahme [h]	1093	1149	1004	1231
Seesalzverbindungen auf dem Partikelfilter				
$\Sigma(\text{Na, K, Mg, Ca/ Cl, SO}_4)_{\text{marin}}$	42.4	17.4	29.4	56.3
$\text{NaNO}_3$	7.9	9.0	6.4	17.9
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.4	0.3	0	0.7
Umwandlung von Seesalz	15 %	40 %	17 %	29 %
Mineralstaub und anthropogene Komponenten auf dem Partikelfilter				
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{HCO}_3)_y$	1.6	0.2	0.7	1.7
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{NO}_3)_y$	4.4	1.6	6.7	4.2
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{SO}_4)_y$	0.3	0.6	0.2	1.4
Umwandlung von Mineralstaub	67 %	90 %	81 %	77 %
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	69.3	22.9	49.6	27.4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	46.5	27.9	46.9	47.3
$\text{H}_2\text{SO}_4$	14.1	11.7	20.9	10.0
Überschuss- $\text{NH}_4^+$ (org. Anionen?)	1.3	1.4	1.7	2.8
Gase und flüchtige Komponenten				
$\text{HNO}_3$ (Denuder)	7.1	7.9	11.0	7.1
$\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (Nylonfilter)	7.5	10.9	12.0	11.7
flüchtiges $\text{NO}_3^-$ vom Partikelfilter	0.4	3.0	1.0	4.5
$\text{NH}_3$ (Denuder) <sup>4)</sup>	48.7	3.4	4.6	1.5
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (imprägnierter W41)	40.6	3.1	4.8	3.4
flüchtiges $\text{NH}_4^+$ vom Partikelfilter	0	0	0.2	1.9
$\text{HCl} + \text{Cl}^-$ (Nylonfilter)	13.4	13.7	19.3	20.5
$\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ (Nylonfilter)	2.9	3.4	4.4	2.9

<sup>4)</sup> schwedisches Umwelt- und Forschungsinstitut IVL

IVL hat leicht abweichende Probenanzahlen.

**Tab. 7-5:** Mittelwerte der berechneten und gemessenen Salzkonzentrationen [ $\text{n}\ddot{\text{A}}\text{q m}^{-3}$ ] während des LAGRANGE-Experimentes im Winter 1998 an den 4 Netzwerkstationen und auf den Forschungsschiffen.

LAGRANGE-Experiment Winter 1998	Küstenstationen				Forschungsschiffe	
	KAP	HOB	HEL	PRE	AVH	PAP
Anzahl der Proben	8	8	9	11	11	11
Dauer der Probenahme [h]	151	165	150	199	160	160
<b>Seesalzverbindungen auf dem Partikelfilter</b>						
$\Sigma(\text{Na, K, Mg, Ca/ Cl, SO}_4)_{\text{marin}}$	36.7	7.3	24.9	37.6	22.7	19.2
$\text{NaNO}_3$	5.8	5.3	5.4	8.3	9.5	8.1
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.1	0.6	0	1.1	0.5	0.2
Umwandlung von Seesalz	16 %	48 %	22 %	32 %	42 %	42 %
<b>Mineralstaub und anthropogene Komponenten auf dem Partikelfilter</b>						
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{HCO}_3)_y$	0.1	0.1	0	0.2	0	0
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{NO}_3)_y$	3.9	0.9	3.8	4.1	2.2	2.0
$(\text{Ca, Mg, K})_x(\text{SO}_4)_y$	2.5	1.8	0.7	2.1	0.8	0.4
Umwandlung von Mineralstaub	85 %	93 %	~ 100 %	97 %	~ 100 %	~ 100 %
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	14.5	1.1	6.1	3.3	4.8	3.9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7.4	0.3	4.2	6.6	3.0	4.0
$\text{H}_2\text{SO}_4$	11.0	7.9	15.9	14.2	20.4	16.6
Überschuss- $\text{NH}_4^+$ (org. Anionen?)	0	0	0	0	0	0
<b>Gase und flüchtige Komponenten</b>						
$\text{HNO}_3$ (Denuder)	7.1	4.5	5.8	4.9	10.6	9.5
$\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (Nylonfilter)	6.6	3.5	5.6	4.9	12.9	13.7
flüchtiges $\text{NO}_3^-$ vom Partikelfilter	0	0	0	0	2.3	4.2
$\text{NH}_3$ (Denuder) <sup>4)</sup>	20.1	2.5	4.1	1.0	1.0	6.3
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ (imprägnierter W41)	17.1	1.8	4.7	3.2	13.8	16.7
flüchtiges $\text{NH}_4^+$ vom Partikelfilter	0	0	0.6	2.2	12.8	10.4
$\text{HCl} + \text{Cl}^-$ (Nylonfilter)	22.6	22.2	29.0	25.3	15.9	13.3
$\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ (Nylonfilter)	2.3	2.1	3.3	2.8	10.3	11.4

<sup>4)</sup> schwedisches Umwelt- und Forschungsinstitut IVL  
IVL hat leicht abweichende Probenanzahlen.

Der analytische Fehler und die chronologische Berechnung der Zusammensetzung des Aerosols führen zu einer Fehlerfortpflanzung. Inwieweit bereits kleine Fehler bezüglich der  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen die Berechnung anderer Komponenten beeinflussen, wurde über den Vergleich von 8 parallel durchgeführten Probenahmen in Preila untersucht (Tab. 7-1). Für jede Probenahme wurde die Zusammensetzung und anschließend die relative Standardabweichung der Probenpaare berechnet. Obwohl in Preila nur geringe Aerosolkonzentrationen gemessen wurden, ist die mittlere relative Standardabweichung für die meisten Komponenten  $< 15\%$ . Lediglich für  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Mineralstaub  $((\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K})_x(\text{SO}_4)_y)$  und für  $\text{HCl} + \text{Cl}^-$  (Nylonfilter) wurden auf Grund sehr geringer Konzentrationen große relative Abweichungen bestimmt.

Mit der Berechnung der Salzkonzentrationen im Aerosol werden bisher vernachlässigte Zusammenhänge deutlich. Diese werden im folgenden herausgestellt. Vergleicht man in den Tab. 7-1 bis Tab. 7-5 die relativen Umwandlungsraten von Seesalz zu  $\text{NaNO}_3$ , fällt auf, dass über jeden Experimentzeitraum bei GOT und HOB die größten Werte bestimmt wurden. Gleichzeitig wurden dort die geringsten Seesalzkonzentrationen festgestellt. Dies scheint eine Besonderheit der beiden Stationen zu sein, die geographisch nah beieinander in der zentralen Ostsee liegen.

Absolut wurden die höchsten Konzentrationen von  $\text{NaNO}_3$  an Stationen mit gleichzeitig hohen Seesalz- oder / und  $\text{HNO}_3$ -Vorkommen gemessen. Aufgrund der sehr hohen Seesalzkonzentrationen an der Dünenstation PRE und sehr großer  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen an den Forschungsschiffen lagen im Winter 1998 an diesen Stationen die höchsten  $\text{NaNO}_3$ -Konzentrationen vor (Tab. 7-4, Tab. 7-5). Bei sehr großen  $\text{HNO}_3$ -Werten und trotz nur mäßig konzentriertem Seesalz im Aerosol wurden bei KAP im Sommer 1997 die höchsten  $\text{NaNO}_3$ -Vorkommen bestimmt (Tab. 7-2, Tab. 7-3).

Bei der Reaktion von Seesalz mit atmosphärischen Säuren entsteht  $\text{HCl}$ , das bei relativen Luftfeuchtigkeiten  $< 98\%$  fast vollständig vom Aerosolpartikel oder -tröpfchen verdunstet (CLEGG und BRIMBLECOMBE 1985). Gasförmige  $\text{HCl}$  ist gut wasserlöslich und deponiert schnell auf der Meeresoberfläche. Außerdem kann es mit basischen Spezies im Aerosol reagieren. Durch Neutralisation mit  $\text{NH}_3$  bildet sich  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dessen Beständigkeit, ähnlich dem von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , von der Temperatur und Luftfeuchtigkeit abhängt. Nach HARRISON et al. (1990) verdunstet  $\text{NH}_4\text{Cl}$  besonders aus Aerosoltröpfchen schneller als  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Über lange Probenahmezeiten von 48 Stunden an den Netzwerkstationen ist es sinnfälliger, dass kein  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf den Partikelfiltern gemessen werden konnte. Auf den

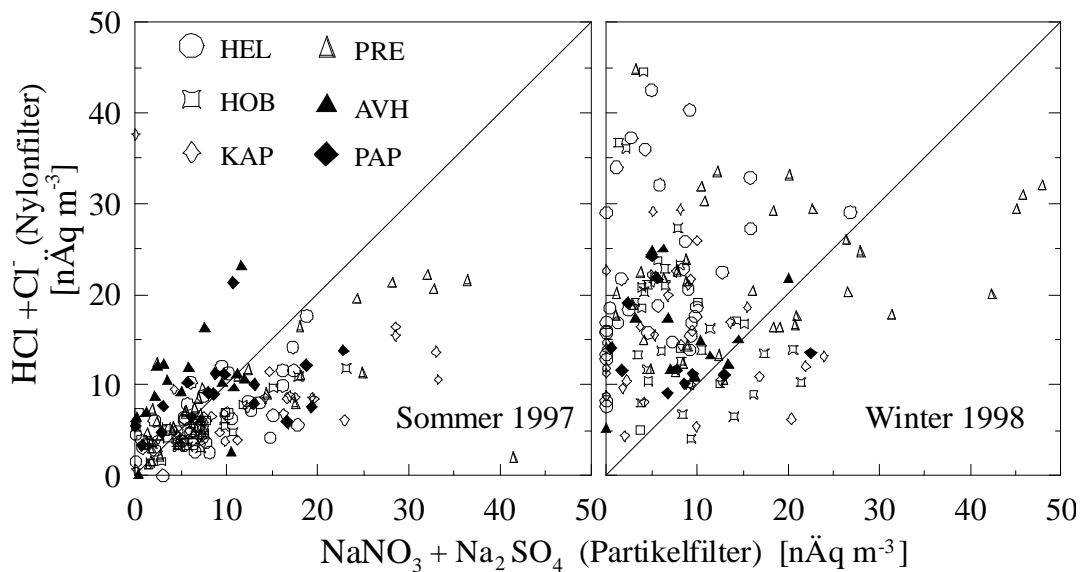
Backupfiltern gemessenes  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{Cl}^-$  kann aber aus dissoziiertem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vom Partikelfilter stammen (ALLEN et al. 1989, PIO et al. 1992).  $\text{HCl}$  kann auch mit basischen Mineralstaubpartikeln reagieren und dort Carbonat verdrängen. Nach PAKKANEN (1996) und KERMINEN et al. (1997) kann demzufolge eine Unterbewertung des  $\text{Cl}^-$ -Verlustes aus Seesalz erfolgen, wenn bereits verdrängtes  $\text{HCl}$  mit Mineralstaub reagiert und weiterhin in Aerosolpartikeln vorliegt. Nicht-Seesalz- $\text{Ca}^{2+}$  gilt als typisches Mineralstaubelement, das nach KERMINEN et al. (1998b) mit maximalen Konzentrationen in Partikelgrößen von 3.5 - 7.5  $\mu\text{m}$  vorliegt, während die größten Seesalzkonzentrationen in feineren Partikeln mit Durchmessern  $< 3.5 \mu\text{m}$  gemessen werden. Durch ihre größenklassierenden Impaktormessungen konnten KERMINEN et al. (1998b) diesen Fehler auf geringe Anteile grober Seesalzpartikel eingrenzen. Bei den vorliegenden Ergebnissen der Probenahmen mit Filterkaskaden kann dieser Sachverhalt zu einer generellen Unterbewertung des Chlorid-verlustes geführt haben, sofern Mineralstaub im Aerosol gemessen wurde.

Gasförmiges  $\text{HCl}$  wurde in den meisten Experimenten nicht separat bestimmt, sondern auf dem Nylon-Backupfilter gemessen. Während der Probenahme können auf dem Nylonfilter positive Artefakte auftreten, die auf flüchtiges  $\text{Cl}^-$  vom Partikelfilter zurückgehen und sich nicht von der gasförmigen  $\text{HCl}$ -Konzentration im Aerosol trennen lassen. So kann während der Probenahme fortlaufend die Reaktion von atmosphärischen Säuren mit bereits abgeschiedenen Partikeln erfolgen und zu einer Überbewertung des veränderten Seesalzes im Aerosol führen. PIO und LOPES (1998) haben Messungen mit Filterkaskaden an der Portugiesischen Atlantikküste durchgeführt. Trotz Vorabscheidung der Gase haben sie ~ 8 % des Chlorids auf den Nylon-Backupfiltern gemessen, das sie auf die Reaktion von Seesalz mit freier Säure in bereits abgeschiedenen Partikeln auf dem Partikelfilter zurückführen, wodurch es zu einer Überbewertung der Seesalzreaktion kommt. Insgesamt ist es von Interesse, die auf Nylonfiltern gefundenen  $\text{HCl}$ -Werte mit den  $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen zu vergleichen.

Werden die  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen auf den Nylon-Backupfiltern mit denen von  $\text{NaNO}_3$  auf dem Partikelfilter (Abb. 7-3) verglichen, erkennt man für die Messungen im Sommer 1997 an den Küstenstationen höhere Konzentrationen von umgewandeltem Seesalz gegenüber  $\text{Cl}^-$ . Freigesetztes  $\text{HCl}$  hatte durch Reaktionen, Auswaschen oder Deposition eine kürzere Lebensdauer in der Atmosphäre als die veränderten Seesalzpartikel. Bei Messungen auf den Forschungsschiffen sowie generell im Winter 1998 wurde mehr  $\text{HCl}$  als  $\text{NaNO}_3$  im Aerosol gemessen. Im Winter wurden an allen Stationen hohe Wind-



geschwindigkeiten beobachtet (Tab. 7-2), die zu schnellerer Deposition der  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Partikel gegenüber dem freigesetzten  $\text{HCl}$  führte. Es scheint, als wäre das Verhältnis der Lebensdauer von  $\text{HCl}$  und  $\text{NaNO}_3$  nicht immer gleich. Im Winter sowie auf den Forschungsschiffen zu beiden Jahreszeiten wurden nur geringe Mineralstaub- und  $\text{NH}_3$ -Vorkommen gemessen, die zur Neutralisation von  $\text{HCl}$  verfügbar waren. Möglicherweise blieb daher das freigesetzte  $\text{HCl}$  über einen relativ längeren Zeitraum in der Atmosphäre präsent als grobe  $\text{NaNO}_3$ -haltige Partikel, welche schnell deponierten. Neben einer Veränderung der Lebensdauer beider Komponenten müssen auch positive  $\text{Cl}^-$ -Artefakte auf dem Nylonfilter in Betracht gezogen werden, die während der Probenahme aus der Reaktion freier Säure mit bereits abgeschiedenen Seesalzpartikeln hervorgingen. Der daher rührende Fehler sollte jedoch zu beiden Jahreszeiten auftreten, bzw. im geringeren Ausmaß im Winter, wo im Mittel weniger freie Säure im Aerosol gemessen wurde.



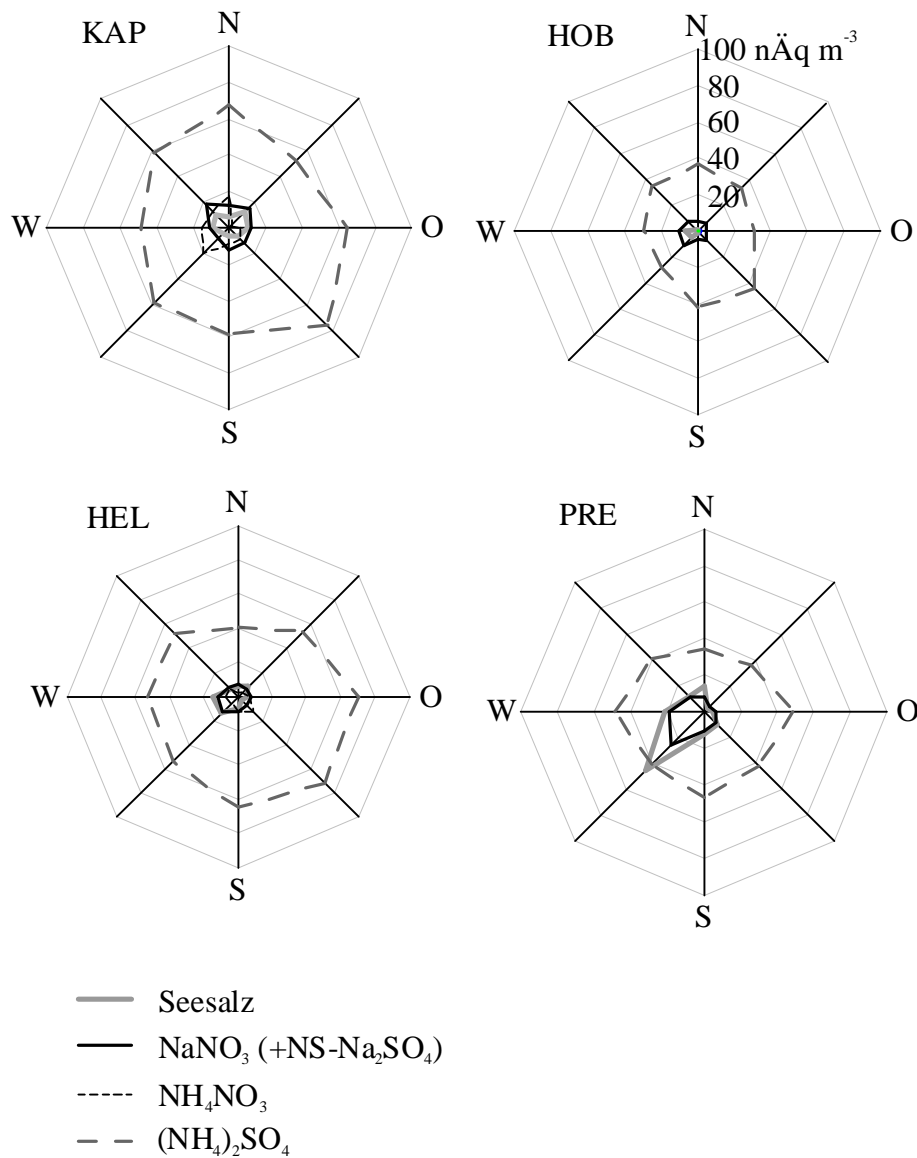
**Abb. 7-3:** Korrelation der Konzentrationen von  $\text{HCl}+\text{Cl}^-$  (Nylonfilter) zu  $\text{NaNO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Partikelfilter) an den Ostseestationen.

Unerwartet wurden während der LAGRANGE-Experimente 1997 und 1998 auf den Schiffen PAP und AVH in der Ostsee mitunter doppelt soviel  $\text{HNO}_3$  gemessen als an den Küstenstationen. Lediglich die Werte von KAP 1997 waren denen auf der Ostsee vergleichbar und spiegeln die relative Nähe dieser Station zu den hohen  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Westeuropa wider.

Während der Winterexperimente 1998 (Tab 7-4, 7-5) wurde ein großer Säuregehalt im Aerosol bestimmt, der auf nicht vollständig neutralisiertes  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deutet. Gleichzeitig wurden geringste Mengen an überschüssigem  $\text{NH}_4^+$  (mit organischen Gegenionen) berechnet. Während allein an der Station KAP im Winter und Sommer vergleichbare  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen gemessen wurden, waren die  $\text{NH}_3$ -Werte an den anderen Stationen im Winter deutlich niedriger als im Sommer. Dementsprechend wurde im Sommer bei höheren  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen eine vollständige Neutralisierung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Bildung  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  festgestellt.

Aus der Differenz der Denuder- und Backupfilter-Werte lässt sich das flüchtige  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  abschätzen. Im Winter 1998 konnte an den Küstenstationen bei hohen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Vorkommen kaum flüchtiges, auf dem Partikelfilter dissoziiertes  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  bestimmt werden. Nur auf den Schiffen herrschte, bedingt durch die größere Durchmischung der atmosphärischen Grenzschicht, eine geringere Luftfeuchtigkeit als an den Küstenstationen (Tab. 4-2), weshalb dort ca. 2/3 des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auf den Partikelfiltern dissoziierte und als positives Artefakt ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ) auf den Backup-Filtern bestimmt wurde. Im Sommer wurde ebenfalls eine Abhängigkeit von dissoziiertem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und der Luftfeuchtigkeit beobachtet. So konnte diesmal auf dem FS PAP bei hoher Luftfeuchtigkeit (um 89 %) im Gegensatz zu den anderen Stationen kein flüchtiges  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  bestimmt werden (Tab. 7-3). Unter der Annahme, dass sich  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auf dem Partikelfilter zersetzt, sollten sich die „flüchtigen“  $\text{NH}_3$ - und  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen gleichen. Dies tun sie aber leider nur mit Einschränkungen. Die sehr hohen Werte für flüchtiges  $\text{NH}_4^+$  an der Station HEL 1997 (u.a.) sind auf die Diskrepanz zwischen den unterschiedlichen Probenahmemethoden des schwedischen Institutes IVL und den Filterkaskaden zurückzuführen und nicht auf tatsächlich dissoziiertes und flüchtiges  $\text{NH}_4^+$ . Es ist davon auszugehen, dass in der IVL-Probenahme die  $\text{NH}_3$ -Werte unterschätzt und das partikuläre  $\text{NH}_4^+$  überschätzt wird. Bereits in Kapitel 5 wurden die größten Abweichungen zwischen beiden Methoden im Sommer 1997 an der Station HEL bestimmt (Abb. 5-4).

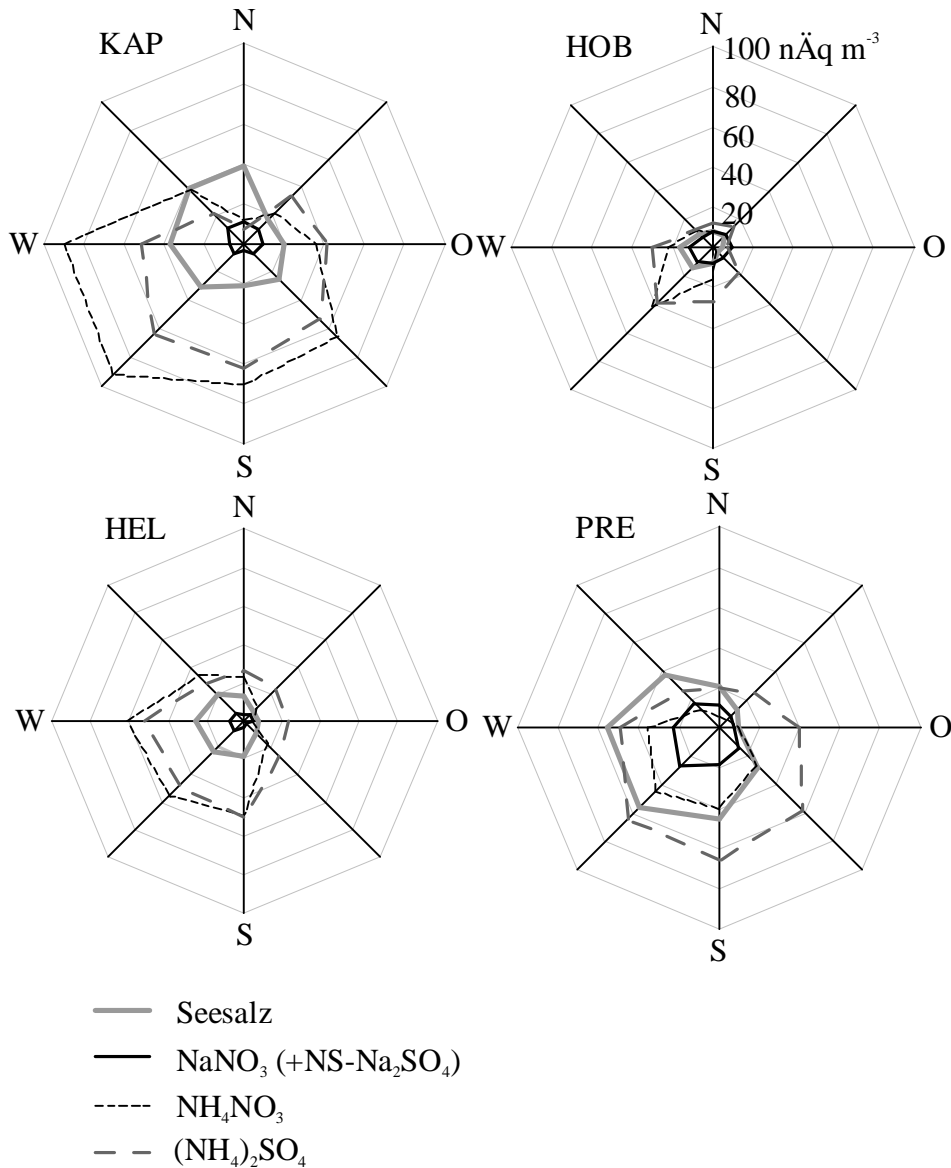
Ein detailliertes Bild der Zusammensetzung und Herkunft wichtiger Salze im Aerosol geben die folgenden, nach Windrichtung klassifizierten Konzentrationsrosen wieder, die Ergebnisse der Netzwerkstudie im Sommer 1997 und Winter 1998 darstellen (Abb. 7-3, Abb. 7-4).



**Abb. 7-3:** Nach Windrichtung klassifizierte Mittelwerte der wichtigsten Salze im Aerosol, die an vier Küstenstationen während der Netzwerkstudie im Sommer 1997 gemessen wurden.

Die vier Stationen zeigen weitgehend übereinstimmende Aerosolverteilungen. Im Sommer war  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  die wichtigste Komponente im Aerosol, die in aus allen Windrichtungen kommenden Luftmassen gemessen wurde und damit eine Art Hintergrundaerosol für Nordeuropa darstellte.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  spielte im Sommer bei mittleren Lufttemperaturen  $> 17^\circ\text{C}$  und relativen Luftfeuchtigkeiten  $< 80\%$  keine wesentliche Rolle, weil sich dessen Dissoziationsgleichgewicht bei hohen Temperaturen und geringen Luftfeuchtigkeiten zu Gunsten der Gase verschoben hatte (STELSON und SEINFELD 1982). Die Seesalzkonzentrationen sind an allen Stationen gering. In KAP und HOB wurden größere Konzentrationen von

NaNO<sub>3</sub> festgestellt als von Seesalz, welches generell nur geringen Anteil an der Zusammensetzung des Aerosols hatte. Im Sommer lag die Umformung des Seesalzes durch die Reaktion mit HNO<sub>3</sub> bei 40 – 70 %. Die am stärksten richtungsausgeprägte NaNO<sub>3</sub>-Konzentrationsrose wird bei Südwest-Wind für Preila gefunden.



**Abb. 7-4:** Nach Windrichtung klassifizierte Mittelwerte der wichtigsten Salze im Aerosol, die an vier Küstenstationen während der Netzwerkstudie im Winter 1998 gemessen wurden.

Für die Netzwerkstudie im Winter 1998 zeigen die Konzentrationsrosen der Aerosolkomponenten ein völlig anderes Bild (Abb. 7-4). Es gibt größere Unterschiede zwischen den Stationen. An der Station HOB, die am entferntesten von anthropogenen Quellen liegt, wurden die geringsten Aerosolkonzentrationen gemessen. An allen Stationen hat die Bedeutung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bzw. (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> im Aerosol abgenommen. Die Konzentrationen von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> sind

weitaus größer als im Sommer, weil die geringen Lufttemperaturen im Winter eine höhere Stabilität des Salzes im Aerosol bewirken, obwohl die mittlere relative Luftfeuchtigkeit geringer war als im Sommer. An den Stationen KAP und HEL, wo am meisten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gemessen wurde, lässt sich erkennen, dass diese Spezies verglichen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  eher in den aus Westen kommenden Luftmassen erfasst wurde. Dies bestätigt wieder, dass die wesentlichen Quellen für oxidierte Stickstoffverbindungen in West-Europa liegen (EMEP 1998). Die Seesalzkonzentrationen waren im Winter, bei häufig stürmischen Wetterlagen, deutlich größer als im Sommer. Dagegen sind die  $\text{NaNO}_3$ -Konzentrationen zu beiden Jahreszeiten vergleichbar. PRE, im Vergleich mit HEL, ist deutlich stärker durch „südöstliches“  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und relativ viel „südwestliches“  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  geprägt.

#### *Zusammenfassung dieses Abschnitts*

- Die Ionenbilanzen der analysierten Spezies liegen für die meisten Messungen außerhalb des Fehlerbereichs der 1:1-Diagonalen. Die Verschiebung der Bilanzen deutet auf nicht gemessene Anionen wie Carbonate oder organische Anionen bzw. auf nicht analysierte Säure.
- Besonders an den Stationen GOT und PRE-96 sowie im Sommer 1997 an den Netzwerkstationen (KAP, HOB, HEL, PRE) wurde ein Kationenüberschuss gemessen, der auf nicht analysiertes Carbonat zurückgeführt wird. Auf den Forschungsschiffen PAP und AVH im Sommer und Winter sowie an den Küstenstationen hauptsächlich im Winter wurden mehr Anionen als Kationen gemessen, die als nicht analysierte Säure interpretiert werden. Unter Einbeziehung solcher nicht analysierter Ionenspezies wurde eine mittlere Kationen- und Anionenzusammensetzung an jeder Station und separat für unterschiedliche Experimentzeiträume erstellt.
- Für die auf den Partikelfiltern einer Filterkaskade gemessenen Bestandteile wurden, ausgehend von den konstanten Ionenverhältnissen im Meerwasser, die Anteile von Seesalz, umgewandeltem Seesalz, Mineralstaub und der Feinstaubkomponenten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Aerosol berechnet (Tab. 7-1 bis 7-5). Es sei darauf hingewiesen, dass die formal berechnete Aufteilung des Aerosols nicht den tatsächlich in der Atmosphäre vorliegenden Spezies entspricht, da diese bei hohen Luftfeuchtigkeiten (an den Küstenstationen in der Regel  $> 70\%$ ) eher in Form von Lösungströpfchen, eventuell mit einem unlöslichen Kern, in konzentrierter Lösung vorliegen. Die hier entwickelte anschauliche Betrachtungsweise soll dem Verständnis

der Entstehung einer bestimmten Zusammensetzung des Aerosols dienlich sein und mögliche, in der Atmosphäre stattfindende Prozesse zu erkennen helfen.

- Parallelmessungen in PRE-96 zeigen bei niedrigen atmosphärischen Konzentrationen für die wichtigsten Spezies Abweichungen bei der Berechnung der Ionenpaare von kleiner 15 %. Da die Unterschiede in der Zusammensetzung des Aerosols zwischen den Stationen größer sind als die Standardabweichungen der parallelen Messungen, können die Unterschiede hier diskutiert werden.
- In der von anthropogenen Quellen am weitesten entfernten Region bei Gotland / Schweden (GOT, HOB) wurden bei geringen Seesalzkonzentrationen im Aerosol die höchsten Umwandlungsraten durch die Reaktion von Seesalz mit atmosphärischen Säuren bestimmt. Absolut wurden die größten  $\text{NaNO}_3$ -Vorkommen an Stationen mit gleichzeitig hohen Werten für Seesalz und  $\text{HNO}_3$  gemessen.
- Der Vergleich von freigesetztem  $\text{HCl}$  ( $\text{Cl}^- + \text{HCl}$ ), auf dem Nylonfilter gemessen, mit  $\text{NaNO}_3$  ergibt, dass an den Netzwerkstationen im Sommer 1997  $\text{NaNO}_3$ -haltige Partikel eine längere atmosphärische Aufenthaltsdauer hatten als das substituierte Gas  $\text{HCl}$ . Bei den Forschungsschiffen und generell im Winter 1998 wurden höhere Windgeschwindigkeiten beobachtet, und  $\text{NaNO}_3$ -Partikel deponierten schneller als  $\text{HCl}$ .
- Bei geringen Luftfeuchtigkeiten und niedrigen Temperaturen im Winter 1998 wurden hohe Werte für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bestimmt. Eine Zersetzung auf dem Partikelfilter konnte nur auf den Forschungsschiffen festgestellt werden, wo die relative Luftfeuchtigkeit geringer war als an den Netzwerkstationen, und das chemische Gleichgewicht auf dem Partikelfilter zugunsten der Gase verschoben war.
- Im Sommer 1997 wurde an den 4 Netzwerkstationen das Aerosol aus allen Windrichtungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dominiert, das von daher als Hintergrund-aerosol über Nordeuropa für diese Periode angesehen werden muss. Im Winter 1998 nahm die Bedeutung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gegenüber  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ab. Bei KAP und HEL wurden die größten Konzentrationen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gemessen, deren originäre Windrichtungen gegenüber  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  von Süd-/Südost nach Südwesten verschoben waren. Dieses ist ein weiterer Hinweis auf die Quellstärke Westeuropas für  $\text{NO}_x$  und relativ bedeutenderer  $\text{SO}_2$ -Emissionen im östlichen Zentraleuropa.

## 8 Störung der Zusammensetzung des kontinentalen Aerosols durch Seesalz

Seesalzaerosolpartikel oder -tröpfchen, durch Wind über der Meeresoberfläche erzeugt, reagieren in der Atmosphäre mit sauren anthropogenen Stoffen unter Freisetzung von HCl. Die wichtigsten in der Atmosphäre vorkommenden freien Säuren, die weniger flüchtig sind als HCl, sind  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ . Sie reagieren in einer Austauschreaktion mit Seesalz und bilden grobes  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Besonders in Küstenregionen, wo sich kontinentale und anthropogen belastete mit relativ sauberen marinen Luftmassen mischen, wird Seesalz zur dominierenden Base im Aerosol, während Ammoniak und Mineralstaub deponieren und ausgewaschen werden. Die freie Salpetersäure kann sowohl aus der photolytischen Reaktion von OH-Radikeln mit  $\text{NO}_x$  als auch aus der Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Aerosolpartikeln hervorgehen. Die nur nachts stattfindende sogenannte Dunkelreaktion zur Bildung von Salpetersäure ist dagegen von untergeordneter Bedeutung. Schwefelsäure wird eher in Wolkenprozessen gebildet und liegt zumeist in Aerosoltröpfchen vor. Die Bildung von grobem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  findet vorwiegend in entfernten maritimen Regionen statt, wo das Aerosol weitgehend frei von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_x$  ist (KERMINEN et al. 1997, TEN BRINCK et al. 1997). Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Bereichen der Nordsee und Ostsee sehr wenig grobes  $\text{NS-SO}_4^{2-}$  gemessen, während  $\text{NO}_3^-$  zu großen Anteilen im Grobstaub gefunden wurde. Daher werden hier vorwiegend die  $\text{NaNO}_3$ -Konzentrationen diskutiert, die manchmal einen geringen Anteil  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beinhalten (Tab 7-1 bis Tab. 7-5).

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse aus Messungen vertikaler und horizontaler Konzentrationsprofile sowie von LAGRANGE-Experimenten bezüglich Veränderungen der Zusammensetzung im Aerosol durch zunehmenden marinen Einfluss vorgestellt.

### 8.1 Vertikale Konzentrationsprofile

Bei stabiler Schichtung der Atmosphäre können vertikale Konzentrationsprofile in der unteren Grenzschicht über der Wasseroberfläche auf mögliche Senken oder Quellen in dieser Schicht hinweisen. Die ungestörte Deposition der sehr gut wasserlöslichen  $\text{HNO}_3$  auf der Wasseroberfläche führt zu nach unten hin linear abnehmenden Konzentrationen der Säure. Tatsächlich werden stärker abnehmende Konzentrationsprofile nahe der Wasseroberfläche gemessen, als sie bislang theoretisch berechnet wurden. Es wird postuliert, dass die Reaktion von

HNO<sub>3</sub> mit Seesalz zum vorschnellen Verschwinden der Säure aus der Gasphase führt (SCHULZ et al. 1995). Diese Erkenntnis ändert das bisherige Verständnis über die trockene Deposition von HNO<sub>3</sub> und möglicherweise generell über die der oxidierten Stickstoffverbindungen.

Vertikale Konzentrationsprofile, die an verschiedenen Stationen in der Ostsee gemessen wurden (VIN, GOT, PAP/AVH) und ein kombiniert vertikales sowie horizontales Profil (LUB), das vom Strand über die Wasserlinie bis in die Brandungszone reicht, werden hier vorgestellt. Die Höhe, in der die jeweiligen Probenahmen stattfanden, war von äußeren Gegebenheiten vorgegeben und variiert zwischen den Stationen.

#### *Messungen bei Vindeby*

Aerosolkonzentrationen wurden in vier Höhen über der Meeresoberfläche an einem meteorologischen Mast, der ca. 1 km nördlich der dänischen Insel Lolland bei Vindeby (VIN) in der flachen Beltsee stand, gemessen. Zur Auswertung wurden die Probenahmen nach der vorherrschenden Windrichtung klassifiziert. Mit Wind aus SW-N-NO kamen Luftmassen zur Probenahme an den Mast, die vorher, weitgehend ungestört von anthropogenen Quellen und Turbulenzen, 50 - 200 km über die Beltsee transportiert worden waren. Aus O-S-SW kamen die Luftmassen über die ländliche Insel Lolland und dann eine kurze Strecke von ca. 1 km über das Meer an den Probenahmeort.

In Tab. 8-1 werden, separiert für beide Transportrichtungen, die mittleren Konzentrationen für die unterste und oberste Probenahmehöhe sowie die Konzentrationsänderung mit zunehmender Höhe angegeben. Über die Betrachtung mittlerer Konzentrationen, die aus 15 bzw. 13 Profilmessungen hervorgehen, wird hier ein repräsentatives Bild für vertikale Konzentrationsprofile bei zwei verschiedenen Windverhältnissen gegeben. Ein paarweiser Student-t-Test (2 Endflächen) wurde durchgeführt, um die Konzentrationsdifferenzen zwischen der oberen und unteren Probenahmehöhe auf ihre Signifikanz zu überprüfen. Die relativen Standardabweichungen für die berechneten Salzkonzentrationen und gemessenen Gase auf Backupfiltern sind bereits in Tab. 7-1 aufgelistet. Abgesehen von NaNO<sub>3</sub> (13 %) und HCl (Nylonfilter, 33 %) ist mit Fehlern kleiner als 10 % zu rechnen. Die gemessenen Konzentrationsunterschiede zwischen der oberen und unteren Höhe sind in der Regel größer und können daher als vertikale Konzentrationsprofile angesehen und diskutiert werden.



**Tab. 8-1:** Nach Länge der ungestörten Transportstrecke übers Meer separierte, mittlere Konzentrationen der wichtigsten Komponenten im Aerosol, die in verschiedenen Höhen bei VIN (1994/95) gemessen wurden. Signifikant unterschiedliche Werte sind mit + (90 % Niveau), ++ (95 % Niveau) oder +++ (99 % Niveau) gekennzeichnet.

[nÄq m <sup>-3</sup> ]	50-200 km Transport übers Meer Windsektor: W-N-NO, (N=15)				ca. 1 km Transport übers Meer Windsektor: NO-S-W, (N=13)			
	2.5 m	10 m	$\Delta c$	t-Test	2.5 m	10 m	$\Delta c$	t-Test
Seesalz	11.8	18.0	+ 52 %	0	28.3	43.3	+ 53 %	+
NaNO <sub>3</sub> (+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	4.3	6.0	+ 40 %	0	8.3	10.2	+ 22 %	0
Umwandlung von Seesalz	58 %	31 %			24 %	23 %		
HCl (Nylonfilter)	2.7	4.0	+ 46 %	0	13.5	16.3	+ 21 %	0
HNO <sub>3</sub> (Nylonfilter)	32.9	34.9	+ 7 %	+++	18.0	18.5	+ 3 %	0
NH <sub>3</sub> (Papierfilter)	71.3	74.5	+ 5 %	0	28.6	30.5	+ 7 %	0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	89.9	99.6	+ 11 %	0	40.4	41.1	+ 2 %	0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85.0	87.2	+ 3 %	0	38.0	41.9	+ 10 %	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.2	4.2	- 32 %	0	2.7	1.0	- 62 %	0
Windgeschwindigkeit [m s <sup>-1</sup> ]		3.5				5.9		

Die gemessenen Profile unterscheiden sich trotz unterschiedlicher Transportbedingungen wenig. Die Aerosolkonzentrationen anthropogenen Ursprungs waren in den aus westlichen Richtungen kommenden Luftmassen, obwohl sie 50 – 200 km über die dänische Beltsee kamen, ca. doppelt so groß wie für östliche Transportrichtungen, in denen allerdings höhere Seesalzkonzentrationen gemessen wurden. Unerwartet nahmen die Konzentrationen von Seesalz und NaNO<sub>3</sub> von der unteren Messhöhe (2.5 m) nach oben (10 m) zu. Die Konzentrationen der freien HCl, die bei der Reaktion von HNO<sub>3</sub> mit Seesalz freigesetzt wird, lagen in der Größenordnung von NaNO<sub>3</sub> und zeigten den gleichen Trend. Aus logistischen Gründen konnten, besonders bei westlichen Winden, die Messungen nur bei moderaten Windgeschwindigkeiten durchgeführt werden, bei denen die Seesalzproduktion an der Meeresoberfläche gering blieb. In dieser Situation klingen die Seesalzaerosol-Konzentrationen durch Deposition eher ab. Unterschiedliche Umwandlungsraten von Seesalz in der obersten und niedrigsten Probenahmehöhe lassen ein Depositionsprofil mit von oben nach unten abnehmender Anzahl grober Partikel vermuten. In der unteren Höhe ist eine relativ größere Feinstaubfraktion zu erwarten (siehe BERNER-Größenverteilungsdifferenz NaNO<sub>3</sub> - NaCl, Abb. 8-10), in welcher bereits 58 % des Seesalzes zu

$\text{NaNO}_3$  reagiert hatten. Bei östlichem Wind vom Land mit etwas höheren Windgeschwindigkeiten und mit mehr Seesalzaerosol wurden für beide Höhen gleiche Umwandlungsraten von 23 – 24 % bestimmt. Offensichtlich führt dies zu einer besseren Durchmischung. Es ist aber auch mit Aerosoltransport aus dem weiter entfernten Ostseeraum zu rechnen.

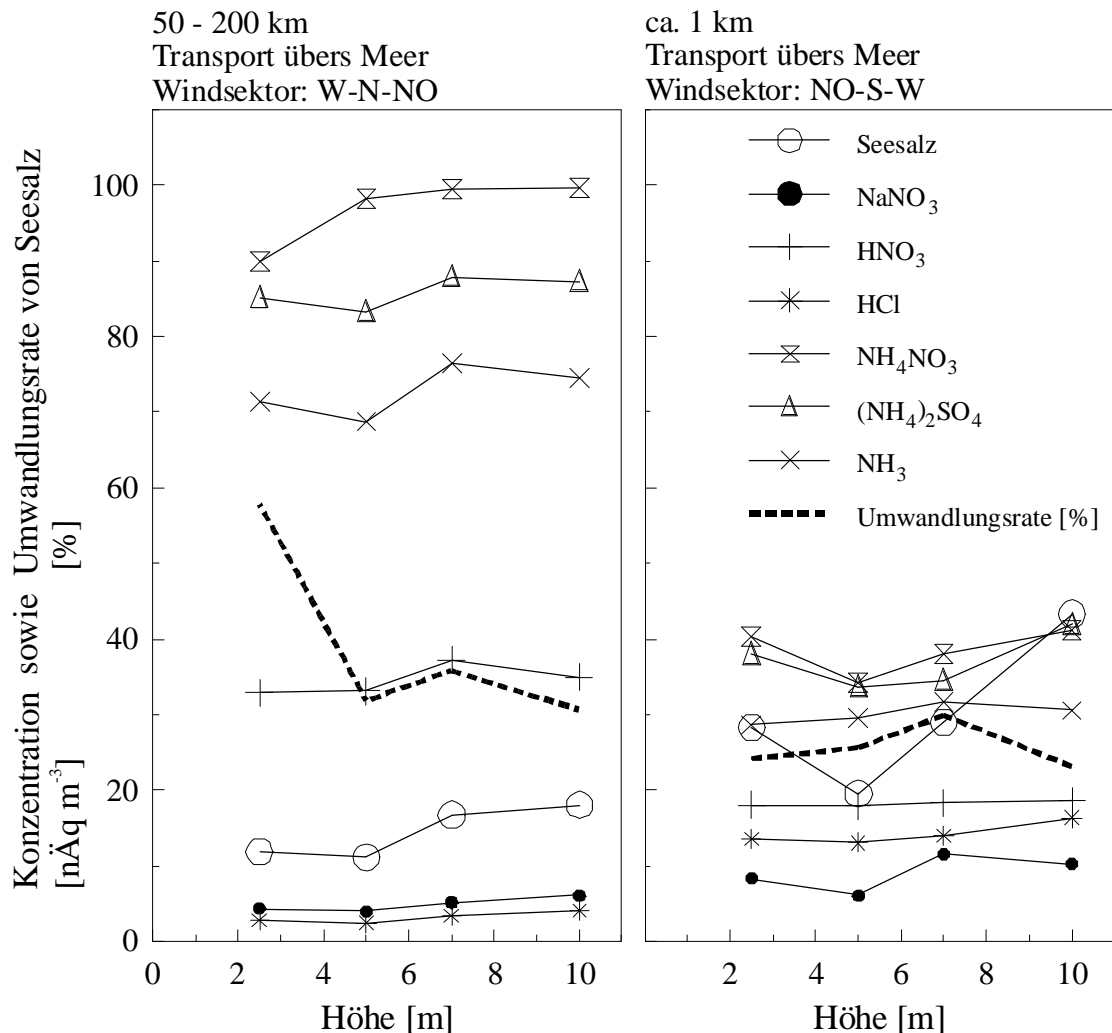
Die Konzentrationen der Verbindungen anthropogenen Ursprungs ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ) ändern sich mit der Höhe nur wenig ( $\leq 11\%$ ). Trotzdem ist die nach unten gerichtete Abnahme der  $\text{HNO}_3$ -Werte in der vom Land ungestörten Luftmasse hoch signifikant. Da die Probenahme nur mit Filterkaskaden erfolgte, stammen Werte für die Gase von den Backupfiltern. Mögliche Artefakte sollten die parallelen Messungen in den 4 Höhen gleichermaßen betreffen. Somit sei der Vergleich der Werte untereinander erlaubt. Als einzige Verbindung zeigt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Abnahme mit der Höhe.

In Vindeby wurde allerdings nicht nur in 2, sondern in 4 Höhen gemessen. Leider vereinfacht sich die Lage nicht mit mehr Daten. Es zeigt sich, dass sich die Konzentrationen unstetig mit der Höhe (Abb. 8-1) verändern.

Nach einem langen Transport über das Meer wurden, in unterschiedlicher Ausprägung für die meisten Spezies, minimale Werte bei 5 m über dem Meeresspiegel bestimmt, obwohl sich Quellen und Senken für die betrachteten Verbindungen unterscheiden. Unterhalb von 5 m steigen besonders die Konzentrationen der Seesalzkomponenten leicht an. Dies kann nicht allein mit Seesalzproduktion erklärt werden, da die Umwandlungsrate von Seesalz in der untersten Probenahmehöhe bereits auf ein gealtertes Aerosol deutet und diese diejenige der Probenahme in 10 m Höhe sogar übersteigt (Tab. 8-1). Oberhalb von 5 m zeigen von oben abnehmende Konzentrationen typische Depositionsprofile. Die Feinstaub-Nicht-Seesalz-Komponenten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  folgen einem ähnlichem Trend. Generell zeigen die parallel verlaufenden Konzentrationsprofile, dass die heran transportierten Luftmassen nicht turbulent durchmischte waren, was ein Charakteristikum für Situationen mit geringen Windgeschwindigkeiten ist.

Bei ablandigen Winden aus Osten, nach einem kurzen Transport der Luftmasse über das Meer, wurden ebenfalls 5 m über der Wasseroberfläche minimale Konzentrationen an grobem Seesalz,  $\text{NaNO}_3$  sowie - etwas weniger ausgeprägt - auch der Feinstaubkomponenten gemessen. Dies deutet für den oberen Teil des Profils auf Deposition über Land hin. Die Gase zeigen kein eindeutiges Profil und scheinen über Land in der Luftmasse gut durchmischte worden zu sein. Erst beim kurzen Transport über das Meer zum Probenahmeort begannen die Tur-

bulenzen in der unteren Grenzschicht abzunehmen, frisches Seesalz wurde freigesetzt, und es begann sich eine marine Grenzschicht nahe der Wasseroberfläche auszubilden, die ein Minimum der Seesalz- und  $\text{NaNO}_3$ -Vorkommen 5 m über der Wasseroberfläche verursachte.



**Abb. 8-1:** Mittlere vertikale Konzentrationsprofile der wichtigsten Komponenten im Aerosol sowie Umwandlungsraten von Seesalz, separiert für kurze und lange Strecken übers Meer transportierter Luftmassen bei VIN 1994 und 1995.

### Messungen auf Östergarnsholm

Ganz andere vertikale Konzentrationsprofile wurden auf Östergarnsholm, einer kleinen Insel westlich von Gotland (GOT), gemessen, wo die Luftmassen aus nahezu jeder Windrichtung maritim beeinflusst waren. Die Bezeichnungen ab- und aufländiger Wind bekommen für die Station GOT eine differenzierte Bedeutung. Ablandiger Wind (W-N-NO) ließ eine Luftmasse über die Insel Östergarnsholm streichen, wobei die Unebenheiten des Landes kurz vor der Probenahme, die an der südlichen Spitze der Insel erfolgte, Verwirbelungen in vor-

mals stabilen Grenzschichten der unteren Atmosphäre verursachen konnten. Gleichzeitig handelte es sich um sehr wenig anthropogen beeinflusste Luftmassen mit allgemein geringen Aerosolkonzentrationen. Umgekehrt wurde die untere Atmosphäre bei auflandigen Winden (W-S-O-NO) bis direkt vor der Probenahme nicht in ihrer Schichtung gestört und die Messung von vertikalen Konzentrationsprofilen wurde möglich. Probenahmen bei dieser Windrichtung lassen deutlich den anthropogenen Beitrag Nordwest- und Zentraleuropas zur Zusammensetzung des Aerosols erkennen (Tab. 8-2, Abb. 8-2).

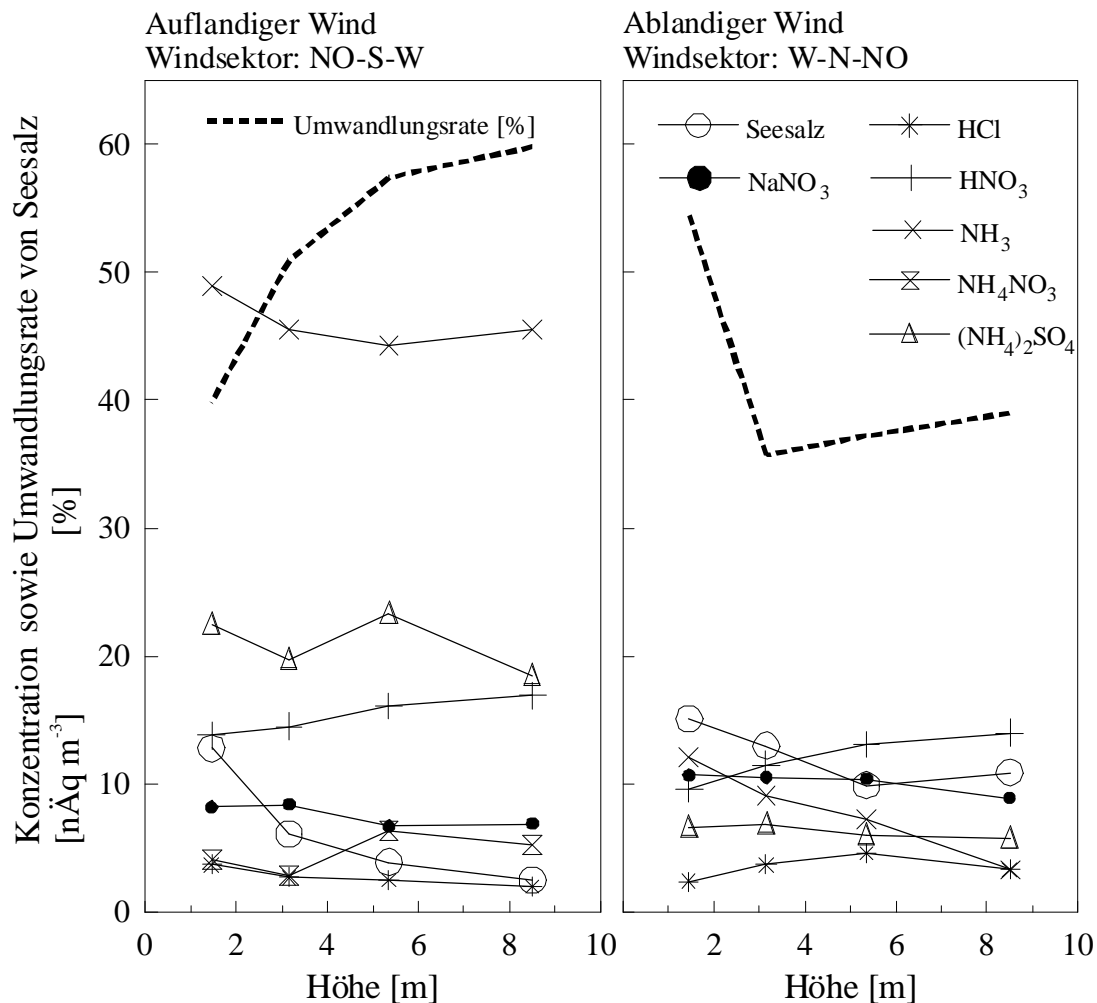
**Tab. 8-2:** Nach auf- und ablandigem Wind separierte mittlere Konzentrationen der wichtigsten Komponenten im Aerosol, die in verschiedenen Höhen bei GOT 1996 gemessen wurden. Signifikant unterschiedliche Werte sind mit + (90 % Niveau), ++ (95 % Niveau) oder +++ (99 % Niveau) gekennzeichnet.

[nÄq m <sup>-3</sup> ]	auflandiger Wind Windsektor: W-S-O-NO, (N=5)				ablandiger Wind Windsektor: W-N-NO, (N=4)			
	1.45 m	8.35 m	$\Delta c$	t-Test	1.45 m	8.35 m	$\Delta c$	t-Test
Seesalz	6.7	4.9	-26 %	++	15.1	10.9	-28 %	0
NaNO <sub>3</sub> (+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	8.2	6.9	-16 %	++	10.7	8.9	-20 %	0
Umwandlung von Seesalz	39 %	60 %			55 %	39 %		
HCl (Nylonfilter)	3.7	2.0	-46 %	+	2.4	3.3	+37 %	0
HNO <sub>3</sub> (Nylonfilter)	13.8	16.9	+22 %	+	9.6	14.0	+45 %	++
NH <sub>3</sub> (Papierfilter)	48.8	45.5	-7 %	0	12.1	3.3	-73 %	0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4.1	5.2	+26 %	0	0	0		nv
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22.4	18.5	-17 %	0	6.6	5.7	-13 %	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0	-100 %	++	0	0		nv
Windgeschwindigkeit [m s <sup>-1</sup> ]		3.3				7.5		

Bei auflandigem Wind wurden, anders als in VIN, nach oben signifikant abnehmende Konzentrationen von Seesalz und NaNO<sub>3</sub> gemessen. Das freie HCl zeigte den gleichen Trend. In der oberen Atmosphäre aus NO<sub>x</sub> gebildete HNO<sub>3</sub> bildete ein Depositionsprofil mit höheren Konzentrationen in der oberen Luftschicht, wo kaum Seesalzaerosol vorhanden war. Zur Wasseroberfläche nahm die Konzentration ab, bedingt durch Deposition und ihre Reaktion mit Seesalz.

Die geringen NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Konzentrationen nahmen ebenfalls zur Wasseroberfläche ab. Möglicherweise wurde durch die parallel abnehmenden HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen das Dissoziationsgleichgewicht zugunsten der Gase verschoben, was

für  $\text{NH}_3$  zu einer geringen Zunahme der Konzentrationen führte.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zeigte den entgegengesetzten Trend.



**Abb. 8-2:** Mittlere vertikale Konzentrationsprofile der wichtigsten Komponenten im Aerosol sowie Umwandlungsraten von Seesalz für auf- und ablandige Windverhältnisse bei GOT 1996.

Trotz des Transportes der Luftmasse vor der Probenahme über die Insel, konnte bei ablandigem Wind für die meisten Spezies der gleiche Trend wie für auflandige Winde beobachtet werden. Auffällig sind die nach oben steil abnehmenden  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen. Während die Luft über die Gras bewachsene Insel Östergarnsholm strömte, wurde vom Boden  $\text{NH}_3$  emittiert, welches sich nach oben zunehmend verdünnte. Das Konzentrationsprodukt  $[\text{NH}_3][\text{HNO}_3]$  ist bei diesen Situationen deutlich niedriger als bei südlichen auflandigen Winden. Vermutlich wurde deshalb hier kein  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gefunden. Das Depositionsprofil der  $\text{HNO}_3$  war sehr signifikant.

Bei GOT zeigen die Konzentrationsprofile, im Gegensatz zu den Messungen bei VIN, einen gleichmäßigeren Verlauf zu- oder abnehmender Trends (Abb. 8-2).

Diskontinuierliche Profile wurden bei auflandigem Wind besonders für die anthropogen verursachten Feinstaubspezies  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bestimmt, die vom Seesalz weitgehend unbeeinflusst bleiben.

Vergleicht man die vertikalen Konzentrationsprofile beider Stationen (GOT und VIN), wird deutlich, dass die erfolgreiche Anwendung dieser Messstrategie hohe Anforderungen stellt an eine Probenahmestation, ihre Umgebung und die Berücksichtigung wenig vorhersehbarer meteorologischer Parameter. So war an beiden Stationen aus logistischen Gründen die Probenahme bei höheren Windgeschwindigkeiten nicht möglich, bei denen höhere Seesalzkonzentrationen im Aerosol zu erwarten gewesen wären.

*Messungen auf den Forschungsschiffen ALEXANDER VON HUMBOLDT und PROFESSOR ALBRECHT PENCK*

Ein weiteres Höhenprofil wurde auf den Forschungsschiffen PAP und AVH (Abb. 8-3, Abb. 8-4) während einer parallelen Fahrt in der Nacht vom 2./3.7.1997 in die zentrale Ostsee mit Filterkaskaden, Denudern sowie zusätzlich mit zwei BERNER-Impaktoren gemessen. Weil die beiden Schiffe unterschiedlich groß sind, repräsentieren die Peildecks, auf denen die Probenahmen stattfanden, unterschiedliche Höhen über dem Wasserspiegel, zwischen denen ein Konzentrationsgradient bestimmt wurde (Abb. 8-5, Tab. 8-3). Es sei nicht verschwiegen, dass die Messung ursprünglich als Interkalibrierung gedacht war.

Auf den Schiffen wurden einige meteorologische Parameter bestimmt, die ebenfalls einen Gradienten zeigen. Die Windgeschwindigkeit nahm mit der Höhe zu und die Luftfeuchtigkeit stieg mit der Nähe zur Wasseroberfläche an. Kennzeichen für eine vorherrschende neutrale Schichtung war der geringe Temperaturunterschied zwischen Meerwasser und Luft bzw. der geringe Temperaturanstieg von der Wasseroberfläche zum Peildeck.

Sehr geringe Seesalzgehalte im Aerosol nahmen, ähnlich den Konzentrationsprofilen bei GOT, für Seesalz,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HCl}$  vom niedrigen (PAP) zum hohen Peildeck (AVH) ab. Während der Fahrt am Bug des Schiffes frisch erzeugtes Seesalzaerosol wurde bei der Probenahme nicht erfasst, wie die bereits zu 53 % erfolgte Umwandlung zu  $\text{NaNO}_3$  auf dem niedrigen Peildeck des FS PAP zeigt. Für  $\text{HNO}_3$  wurde, gemäß ihrer Deposition und ihrer Produktion in höheren Luftmassen, ein dem Seesalz entgegengesetztes, nach unten abnehmendes Depositionsprofil bestimmt.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zeigte dem gegenüber näher dem Meeresspiegel die höheren Gehalte. Bei größerer relativer Luftfeuchtigkeit auf dem FS PAP war das Salz dort stabiler; daher konnte auf dem Nylon-

Backupfilter keine  $\text{HNO}_3$  bestimmt werden, die auf Dissoziation vom Partikelfilter zurückgeht. Dagegen wurden auf dem FS AVH  $15 \text{ nmol m}^{-3}$  „dissoziierte“  $\text{HNO}_3$  auf dem Nylonfilter gemessen. Für  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wurden nur geringe Unterschiede zwischen beiden Höhen bestimmt.



**Abb. 8-3:** Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH) vom Institut für Ostseeforschung in Warnemünde. Die Probenahme fand in 12.8 m ü.NN an der Reling des Peildecks statt.



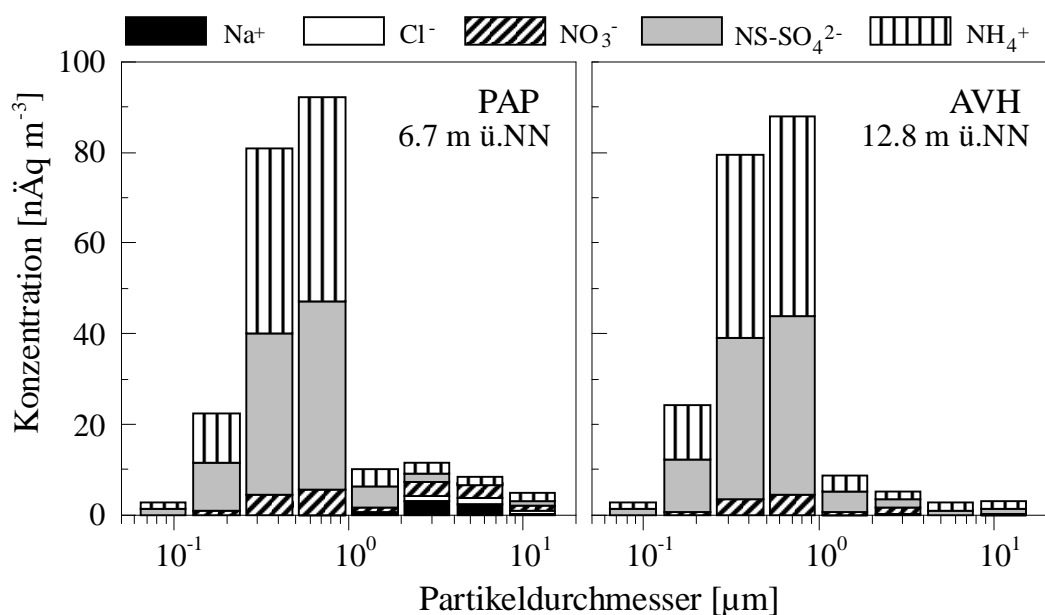
**Abb. 8-4:** Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP) vom Institut für Ostseeforschung in Warnemünde. Die Probenahme fand in 6.7 m ü.NN an der Reling des Peildecks statt.

Für  $\text{NH}_3$  wurde vom schwedischen Umweltinstitut IVL ebenfalls ein nach oben abnehmender Konzentrationsgradient gemessen. Dies gilt als Hinweis darauf, dass die Meeresoberfläche als Quelle für  $\text{NH}_3$  fungierte. Nach ASMAN et al. (1994) wird die Richtung des  $\text{NH}_3$ -Austausches an der Grenzfläche Meerwasser/Atmosphäre hauptsächlich durch die atmosphärische Konzentration bestimmt, welche während dieser Probenahme tatsächlich gering war. Die Emission von  $\text{NH}_3$  wird von den Messungen mit Backupfiltern in der Filterkaskade bestätigt, die jedoch einen geringeren Konzentrationsgradienten zeigen, weil auf dem FS AVH zusätzliches  $\text{NH}_3$  als Dissoziationsprodukt vom Partikelfilter berücksichtigt werden muss.

**Tab. 8-3:** Vergleich von Aerosolkonzentrationen, gemessen mit BERNER-Impaktoren und FK/D in 2 Höhen (ü.NN) auf dem FS PAP und FS AVH (2.7., 21<sup>20</sup> – 3.7.1997,8<sup>20</sup>).

Spezies	[nÄq m <sup>-3</sup> ]	FK/D			BERNER, $\Sigma$ (Stufe 1-8)		
		PAP 6.7 m	AVH 12.8 m	$\Delta c$	PAP 6.7 m	AVH 12.8 m	$\Delta c$
Seesalz		2.6	0	- 100 %	3.6	0	- 100 %
NaNO <sub>3</sub> (+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		2.9	0.3	- 90 %	3.9	0.5	- 87 %
Umwandlung von Seesalz		53 %	> 100 %		0-80 %	-	
HCl (Nylonfilter)		4.8	0	- 100 %			
HNO <sub>3</sub> (Denuder)		22.8	32.0	+ 40 %			
NH <sub>3</sub> (Denuder) <sup>IVL</sup>		14.6	10.0	- 32 %			
NH <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Papierfilter)		43.1	32.9	- 24 %			
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		13.3	7.6	- 43 %	11.7	9.2	- 21 %
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		70.2	77.5	+ 10 %	96.1	95.0	- 1 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0	0.8	> 100 %	0	0	
Windgeschwindigkeit [m s <sup>-1</sup> ]		5.4	6.4				
Luftfeuchtigkeit [%]		97.0	90.1				
Lufttemperatur [°C]		15.9	16.0				
Wassertemperatur [°C]		16.0	15.4				

<sup>IVL</sup> schwedisches Umwelt- und Forschungsinstitut, Göteborg

**Abb. 8-5:** Größenverteilung der Komponenten des Aerosols während einer parallelen Fahrt auf dem FS PAP und FS AVH.



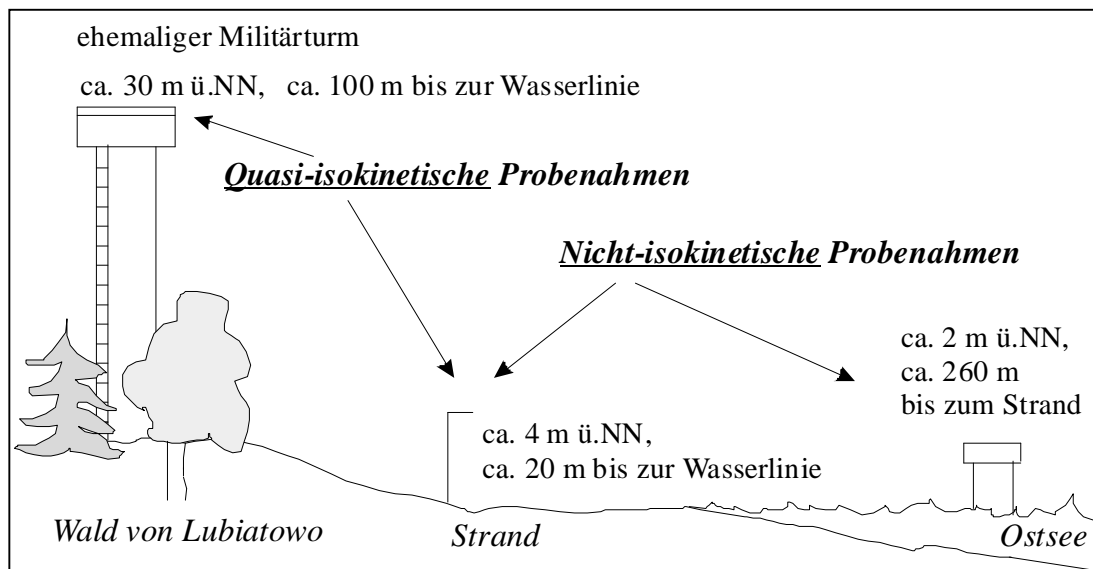
Generell stimmen die Konzentrationsgradienten der Messungen mit Filterkaskade und Impaktor gut überein. Die Zu- oder Abnahme der Werte zwischen den beiden Höhen liegt für beide Messmethoden in der gleichen Größenordnung. In Abb. 8-5 sind die Größenverteilungen der wichtigsten Ionen im Aerosol, wie sie auf beiden Schiffen gemessen wurden, abgebildet. Deutlich sind Unterschiede im Grobstaub, nicht jedoch im Feinstaub zu erkennen. Mit den Impaktoren wurden höhere Aerosolkonzentrationen bestimmt als zur gleichen Zeit mit Filterkaskaden. Der ausführliche Vergleich von zeitgleichen Messungen mit BERNER-Impaktoren und Filterkaskaden wurde bereits in Kapitel 5 durchgeführt. Hier soll lediglich hervorgehoben werden, dass mit voneinander unabhängigen Probenahmen die gleichen Phänomene beobachtet wurden.

#### *Vertikales und horizontales Konzentrationsprofil*

Am Strand von LUB wurde mit Filterkaskaden (FK) ein vertikales Konzentrationsprofil gemessen, das über die Brandungszone hinaus in horizontaler Richtung erweitert war. Dazu wurden Probenahmen in 30 m Höhe auf einem ehemaligen Militärturm durchgeführt, der ca. 100 m von der Wasserlinie entfernt stand. Am Strand fanden Probenahmen 4 m über dem Boden und etwa 20 m von der Wasserlinie entfernt statt. Zusätzlich wurde auf einer Plattform gemessen, die ca. 2 m über dem Meerwasser und 260 m vom Strand entfernt in der äußeren Brandungszone installiert war (siehe Skizze in Abb. 8-6).

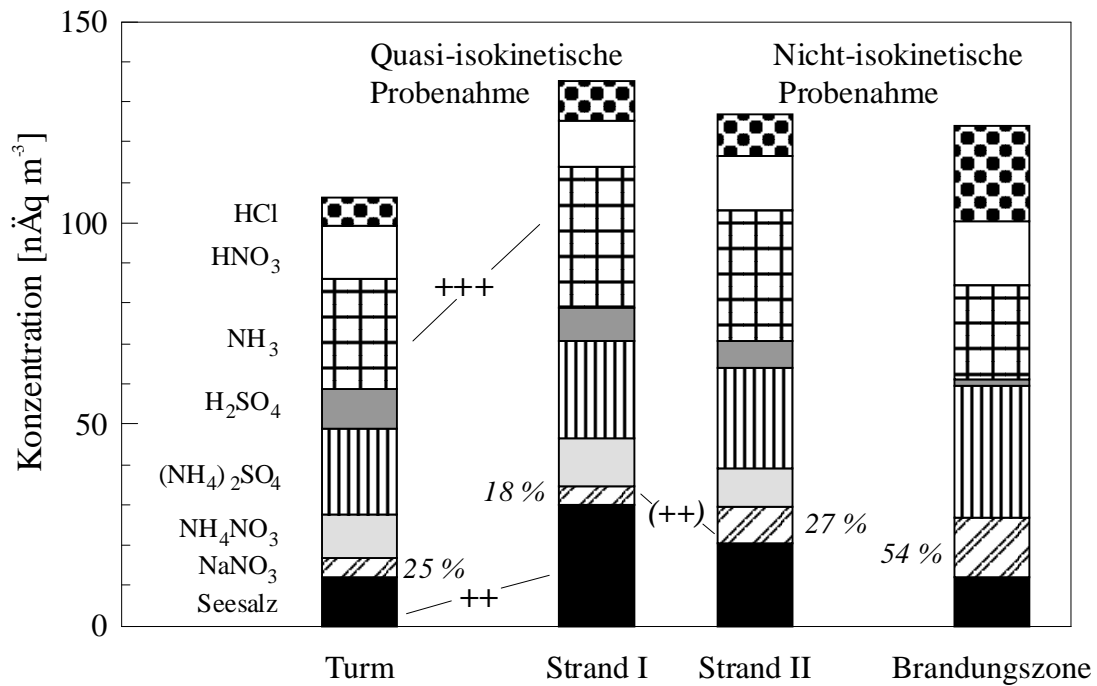
Die Probenahmen wurden mit Filterkaskaden unterschiedlicher Ansaugöffnungen durchgeführt. Auf dem Turm und am Strand wurden quasi-isokinetische, parallel dazu am Strand und auf der Plattform in der Brandungszone wurden nicht-isokinetische Probenahmen durchgeführt (siehe Kap. 5). Besonders grobe Partikel werden von der quasi-isokinetischen Probenahme bevorzugt gesammelt und eine Fraktionierung des Aerosols ist die Folge. In Abb. 8-7, wo die wichtigsten Verbindungen im Aerosol in Balkendiagrammen dargestellt sind, dürfen daher nur die Konzentrationen aus gleichartigen Messmethoden miteinander verglichen werden. Der Vergleich von Aerosolkonzentrationen auf dem Turm und auf der Plattform vor der Brandungszone wird über die Messungen am Strand möglich, wo beide Methoden nebeneinander angewendet wurden. Die Ergebnisse beziehen sich auf eine Probenahmedauer von 94 Stunden (19.-23.9.1995), in denen die Filterkaskaden an Land mehrfach mit neuen Filtern bestückt wurden (N=9), jedoch ein Probenwechsel an der Plattform bei hohem Wellengang nicht möglich war. Über die lange Dauer der

Probenahme traten wechselnde meteorologische Bedingungen auf. Ab-/auflandige und entlang der Küste gehende Winde brachten variierende Mischungen aus Seesalz und anthropogen verursachter Spezies im Aerosol mit sich. Werte für die Gase resultieren aus Messungen mit Backupfiltern und spiegeln, wegen möglicher positiver Artefakte, eine obere Abschätzung ihrer Konzentration wider.



**Abb. 8-6:** Schematische Skizze (nicht maßstabsgetreu) der Probenahmen für vertikale und horizontale Konzentrationsprofile bei Lubiatoowo 1995.

Vom Turm zum Strand (quasi-isokinetische Probenahme) nehmen die Seesalzkonzentrationen signifikant zu, während die Umwandlung zu  $\text{NaNO}_3$  von 25 % auf 18 % absinkt. Dass am Strand weniger Seesalz zu  $\text{NaNO}_3$  umgewandelt war, reflektiert die Nähe zur Quelle von frisch freigesetztem Seesalz. Die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration war am Strand auf Grund des größeren Seesalzvorkommens durch Reaktion und Deposition vermindert. Der Säuregehalt im Aerosol, bzw. nicht vollständig neutralisiertes  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird in der Abbildung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reflektiert und nimmt zum Strand ab, wo signifikant höhere  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen zu weitgehend vollständig neutralisiertem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  führten. Für die weiteren anthropogen verursachten Verbindungen konnte kaum ein Unterschied für beide Probenahmestandorte festgestellt werden. Die Konzentrationsgradienten vom Turm zum Strand sind den Vertikalprofilen, gemessen bei GOT und auf den Forschungsschiffen PAP/AVH, sehr ähnlich.



**Abb. 8-7:** Vertikal-horizontales Konzentrationsprofil der wichtigsten Aerosolkomponenten und Gase, die auf einer Plattform in der Brandungszone, am Strand und auf einem ehemaligen Militärturm in 30 m Höhe bei LUB 1995 über ca. 100 Stunden gemessen wurden. Signifikant unterschiedliche Werte sind mit + (90 % Niveau), ++ (95 % Niveau) oder +++ (99 % Niveau) gekennzeichnet. Zur Bewertung der Konzentrationsdifferenzen zwischen Strand und Brandungszone war die Durchführung eines Student-t-Tests nicht möglich.

Am Strand wurden mit der quasi-isokinetischen Probenahme mehr Grobstaub, d. h. mehr Seesalz, NaNO<sub>3</sub> und hauptsächlich in Tröpfchen vorkommende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen als mit der nicht-isokinetischen. Die Probenahme einer feineren Fraktion des Aerosols im nicht-isokinetischen System bedingt die Verschiebung zu "sehr signifikant" höheren Umwandlungsraten von Seesalz zu NaNO<sub>3</sub>, weil diese Reaktion hauptsächlich an Seesalzpartikeln mittlerer Größen stattfindet (Tab. 2-1). Interessant ist, dass auch die absoluten NaNO<sub>3</sub>-Werte bei der nicht-isokinetischen die der quasi-isokinetischen Probenahme signifikant übersteigen.

Unerwartet nahmen die Seesalzkonzentrationen vom Strand zur Plattform in der Brandungszone ab, während der Anteil an NaNO<sub>3</sub> auf 54 % des Seesalzaerosols anstieg, was von den Werten für HCl bestätigt wird. Diese Ergebnisse bedeuten, dass die Plattform am äußeren Rand der Brandungszone lag, wo bei auflandigem Wind die Wellen noch ungestört sind, bevor sie näher am Strand brechen und maximale Seesalzmengen freisetzen. Bei Wind entlang der Küstenlinie

oder vom Land kommend nahm die Brandungsaktivität schnell ab, und anthropogenes sowie gealtertes Seesalzaerosol wurde am Strand und auf der Plattform gesammelt. Der wesentliche Unterschied zwischen der Probenahme in der Brandungszone und der am Strand war die geringe Probenahmefrequenz in der Brandungszone. Dies kann die „Alterung“ des Seesalzes auf dem Filter (positives Artefakt für  $\text{NaNO}_3$ ) erklären. Perioden mit  $\text{HNO}_3$ -reicher Landluft folgen auf solche mit sauberer maritimer Luft.

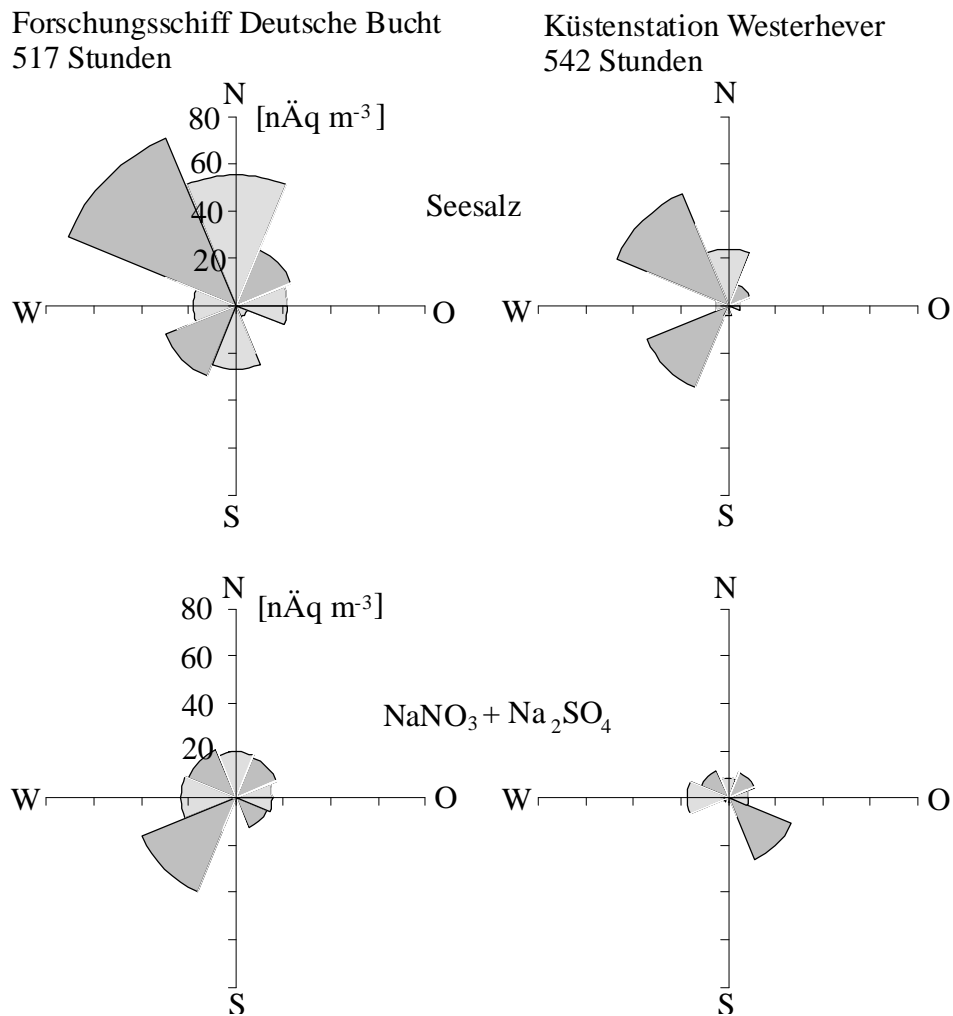
Auf der Plattform konnte kein  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gefunden werden. Es ist zu vermuten, dass, trotz der erhöhten Luftfeuchtigkeit über dem Wasser, bei der langen Probenahmedauer bereits abgeschiedenes Salz vollständig dissoziierte, und die freigesetzten Gase als positive Artefakte auf den Backupfiltern analysiert wurden.

Eine Abschätzung zum genauen Ausmaß der Dissoziation ist nicht möglich, weil die Gase nicht separat gemessen wurden.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  war auf der Plattform weitgehend mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert als am Strand, wo mehr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemessen wurde.

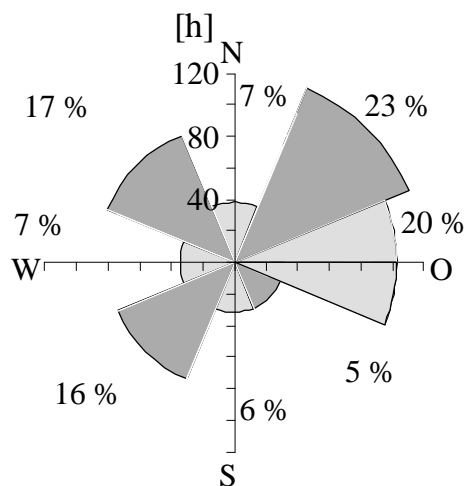
## 8.2 LAGRANGE-Studien in der Nordsee

Bislang gaben vertikale und horizontale Konzentrationsgradienten Informationen über Veränderungen bezüglich der Zusammensetzung und dem Zustand des Aerosols in der unteren marinen Grenzschicht und über die kurze Distanz vom Strand bis in die Brandungszone. Probenahmen über größere Distanzen von der Küste zum offenen Meer sollen nun Aufschluss über die variierende Zusammensetzungen des Aerosols während dessen Transport übers Meer geben. Dazu werden in diesem Abschnitt in der Nordsee durchgeführte semi-LAGRANGE-Experimente vorgestellt.

In der Nordsee wurden an der Küstenstation WHA und auf einem Forschungsschiff in drei intensiven Messkampagnen (1994/95/96) semi-LAGRANGE-Experimente durchgeführt. Da die Zusammensetzung des Aerosols stark von meteorologischen Transportbedingungen bestimmt wird, sind in Abb. 8-8 für beide Stationen korrespondierende mittlere Seesalz- und  $\text{NaNO}_3$ -Konzentrationen sowie in einer weiteren Windrose die Dauer der Probenahme in diesen Windrichtungsklassen auf dem Forschungsschiff nach 8 Windrichtungen klassifiziert dargestellt.



#### Häufigkeit der Windrichtungen in der Deutschen Bucht



**Abb. 8-8:** Korrespondierende Mittelwerte der nach Windrichtung klassifizierten atmosphärischen Konzentration von Seesalz und umgewandeltem Seesalz ( $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) an zwei Stationen in der Deutschen Bucht (1994/95/96) und die Dauer der vorherrschenden Windrichtungen mit prozentualer Angabe der Häufigkeit auf dem Forschungsschiff.

Die Probenahmen bei ablandigem Wind aus NO bis SO machten 48 % der gesamten Probenahmedauer aus. In diesen, aus Richtung Schleswig-Holstein kommenden Luftmassen wurde wenig Seesalz im Aerosol gemessen. Mehr als 50 % des Seesalzes hatte mit  $\text{HNO}_3$  reagiert und wurde als  $\text{NaNO}_3$  bestimmt. Auffällig hohe  $\text{NaNO}_3$ -Vorkommen wurden bei Wind aus SO in WHA bestimmt. Diese Windrichtung herrschte nur kurz vor, und in anthropogen stark belasteter Luft hatte das Seesalz im Aerosol vollständig mit Säure reagiert. Während aufländiger Wind, aus NW bis SW kommend, die Luft zur Küste transportierte, fanden 40 % der Probenahmen statt. Von NW nach SW nahm die Konzentration des Seesalzes im Aerosol ab, während gleichzeitig die Reaktion zu  $\text{NaNO}_3$  in größerem Ausmaß ablief und dessen Konzentration zunahm. Generell wurden auf dem Forschungsschiff höhere Konzentrationen von Seesalz und  $\text{NaNO}_3$  im Aerosol gemessen als an der Küstenstation WHA.

Im folgenden werden die Probenahmen berücksichtigt, die bei eindeutig aufländigen (NW-SW), bzw. ablandigen (NO-SO) Winden durchgeführt wurden, und bei denen die Position des Forschungsschiffes in der Deutschen Bucht eine Messung im LAGRANGEschen Sinne zuließ. Die entsprechenden meteorologischen Parameter sowie Entfernung und Zeitversatz der Probenahmen, wie sie für das LAGRANGE-Prinzip erforderlich waren, sind in Tab. 8-4 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass korrespondierende Luftmassen beprobt wurden.

**Tab. 8-4:** Mittlere meteorologische Parameter sowie Entfernung und Zeitversatz während der LAGRANGE-Perioden in der Nordsee (DB) und an der Küstenstation WHA bei auf- und ablandigem Wind.

	Wind aufländig/Westwind		Wind ablandig/Ostwind	
	DB	>> WHA	DB	<< WHA
Periode [h]	89	85	116	113
T [°C]	10.1	10.2	16.8	16.5
relative Luftfeuchtigkeit [%]	88.6	86.9	84.1	84.7
Windrichtung [°]	283	291	70	66
Windgeschwindigkeit [ $\text{m s}^{-1}$ ]	6.1	6.0	6.3	6.2
mittlere Entfernung [km]	66			61
mittlerer optimaler Zeitversatz [h]	-2.2			+2.4
mittlerer realer Zeitversatz [h]	-2.2			+2.3

Konzentrationen der Nicht-Seesalzspezies, die bei aufländigem und ablandigem Wind gemessen wurden, werden in Tab. 8-5 mit charakteristischen Werten, wie

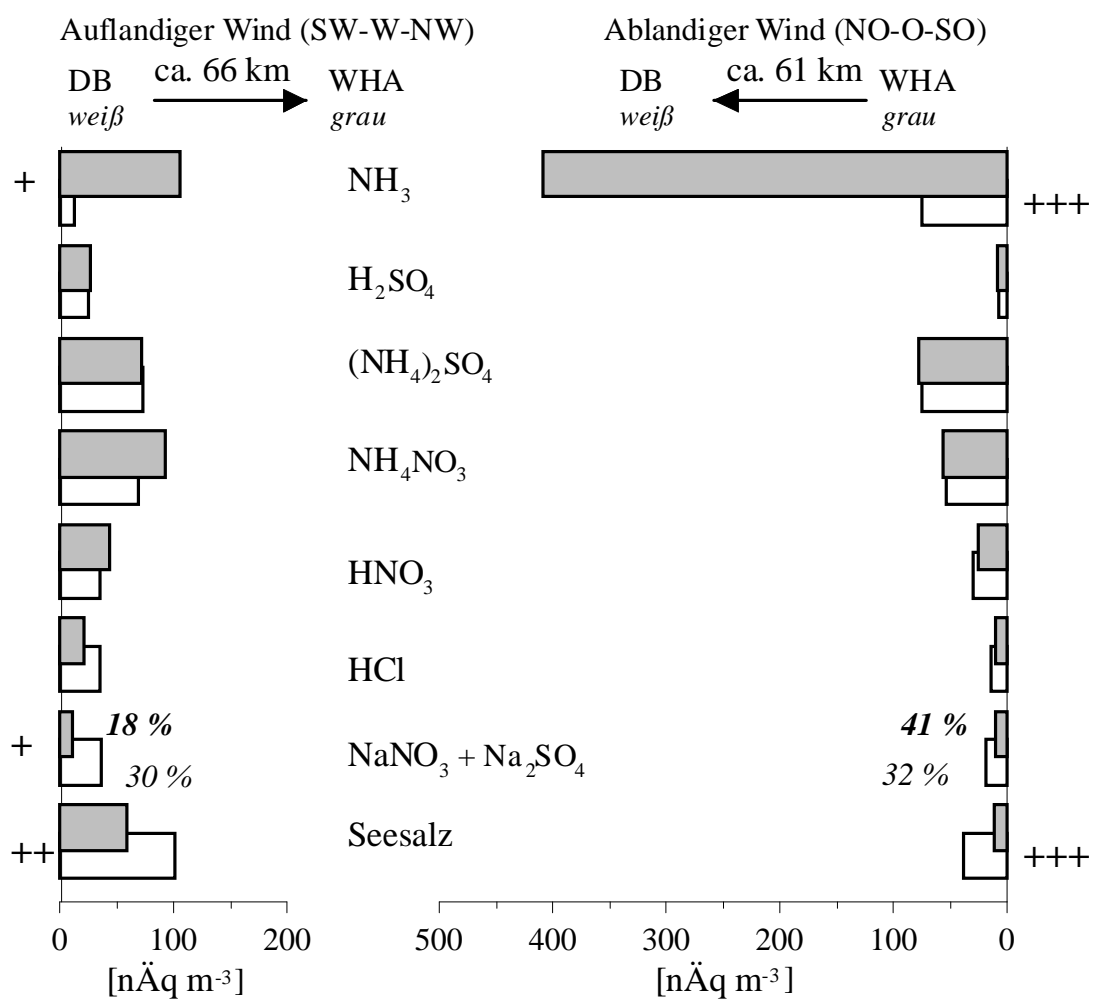
sie OTTLEY und HARRISON (1992) auf der Nordsee für Luftmassen verschiedener Herkunft bestimmt haben, verglichen. Die  $\text{NH}_3$ -Werte aus der Deutschen Bucht verändern sich mit wechselnden Windrichtungen am auffälligsten. Gleichzeitig stellen die  $\text{NH}_3$ -Werte als einzige bei auflandigem Wind Hintergrundkonzentrationen im Sinne von OTTLEY's sogenanntem „marinen Aerosol“ dar. Die gemessenen Konzentrationen der anderen Spezies variieren bei DB und WHA in geringerem Ausmaß mit der Windrichtung und ähneln generell den nach OTTLEY und HARRISON (1992) aus Europa oder England kommenden hohen Luftkonzentrationen. Es wird deutlich, dass im Bereich der Deutschen Bucht das Aerosol stark von den anthropogenen Quellen Europas beeinflusst ist. Auch beim ablandigen Transport der belasteten Luftmasse, wie sie bei Ostwind in WHA gemessen wurde, reicht eine Distanz von 60 km übers offene Meer nicht aus, um abnehmende Konzentrationen der Nicht-Seesalzspezies auf ein „marines Niveau“ durch Deposition zu bewirken.

**Tab. 8-5:** Für beide Windsituationen auf der Nordsee gemessene mittlere Konzentrationen im Aerosol im Vergleich mit charakteristischen Werten, die von OTTLEY und HARRISON (1992) in Luftmassen unterschiedlicher Herkunft bestimmt wurden und im unteren Bereich der Tabelle aufgeführt sind.

	[nÄq m <sup>-3</sup> ]	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NS-SO}_4^{2-}$
DB auflandig		12.5	154.3	34.5	112.1	99.2
WHA auflandig		105.4	192.0	43.1	95.7	98.8
DB ablandig		75.5	154.7	29.5	96.5	84.5
WHA ablandig		409.4	184.4	26.3	93.7	86.7
Zentraleuropa		29.4	245.0	48.3	138.2	138.0
England		30.0	111.7	39.4	68.5	85.4
Schottland		18.2	40.6	38.3	26.9	38.8
Marin geprägtes Aerosol		9.4	24.4	10.6	22.9	46.0

Die mittleren Konzentrationen der Komponenten (berechnet wie in Kapitel 7) korrespondierender Probenahmen sind in Abb. 8-9 für auflandigen und ablandigen Wind separiert dargestellt (PLATE et al. 1996, PLATE und SCHULZ 1997). Bei auflandigem Wind sind die Seesalzkonzentrationen in DB signifikant größer als an der Küste bei WHA. Weil genügend freie  $\text{HNO}_3$  zur Verfügung stand, hatten am Forschungsschiff 30 % des Seesalzes im Aerosol zu  $\text{NaNO}_3$  reagiert. An der Küste wurde weniger Seesalz,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HCl}$  im Aerosol bestimmt. Das Seesalz muss relativ frisch freigesetzt worden sein, da es nur zu 18 % verändert war, obwohl dort mehr  $\text{HNO}_3$  als in der DB gemessen wurde.

An beiden Stationen entsprechen die Konzentrationen der gasförmigen HCl der Menge an  $\text{NaNO}_3$ , bei dessen Bildung sie freigesetzt wird. Bei ablandigem Wind wurden an beiden Stationen geringere Seesalz- und  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen gemessen als bei auflandigem Wind (Kapitel 6). Das Seesalzaerosol war bei WHA stark gealtert, d.h. die Umwandlung zu  $\text{NaNO}_3$  betrug bereits 41 %. Von der Küste zur DB nahm der Anteil an frischem Seesalz im Aerosol erwartungsgemäß hoch signifikant zu. Während des Transportes der Luftmasse von der Küste zur DB stiegen die absoluten Werte für  $\text{NaNO}_3$  an, d.h. die Umwandlung von frisch freigesetztem Seesalzaerosol zu  $\text{NaNO}_3$  hat die Deposition dieser Spezies überkompensiert.

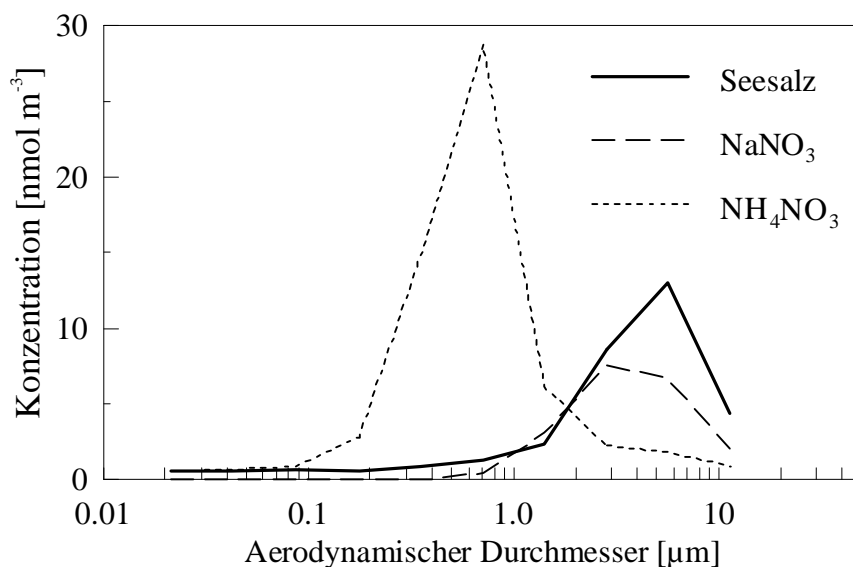


**Abb. 8-9:** Für auflandige und ablandige Windverhältnisse ermittelte korrespondierende mittlere Konzentrationen der Salze im Aerosol, die auf einem Forschungsschiff in der DB und an der Küstenstation WHA (1994/95/96) in semi-LAGRANGE-Experimenten gemessen wurden. Signifikant unterschiedliche Werte sind mit + (90 % Niveau), ++ (95 % Niveau) oder +++ (99 % Niveau) gekennzeichnet.



Nach Berechnungen von PRYOR und SÖRENSEN (1999) verzögert die Bildung von groben  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Partikeln (typischer  $AD = 3.2 \mu\text{m}$ ) bei mäßigen Windgeschwindigkeiten ( $3.5 > u > 10 \text{ m s}^{-1}$ ), wie sie bei den Messungen in der Deutschen Bucht vorherrschten, die trockene Deposition der oxidierten N-Spezies, indem  $\text{NaNO}_3$  langsamer auf der Wasseroberfläche deponiert als die freie  $\text{HNO}_3$ . Nur bei sehr ruhigen oder sehr stürmischen Wetterlagen mit Windgeschwindigkeiten  $u < 3.5 \text{ m s}^{-1}$  oder  $u > 10 \text{ m s}^{-1}$  deponiert  $\text{NaNO}_3$  schneller als  $\text{HNO}_3$ . Die mittleren Windgeschwindigkeiten während der LAGRANGE-Experimente lagen bei  $6 \text{ m s}^{-1}$  und eine Verzögerung der trockenen Deposition von  $\text{HNO}_3$  sollte demnach zu einer breiteren Verteilung dieser Spezies durch Transport über das Meer geführt haben. Tatsächlich stieg bei ablandigem Wind die Summe der Konzentrationen  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  zur Schiffposition hin leicht an.

In Abb. 8-10 sind die Größenverteilungen der Seesalz- und  $\text{NO}_3^-$ -haltigen Partikel zu sehen, wie sie in DB 1994/95 gemessen wurden. Deutlich ist die Verschiebung der Größenverteilung von  $\text{NaNO}_3$  gegenüber Seesalz zu einem kleineren mittleren Durchmesser (Maximum 2 – 4  $\mu\text{m}$ ) zu erkennen.



**Abb. 8-10:** Mittlere Größenverteilung der Seesalz- und  $\text{NO}_3^-$ -haltigen Partikel in der Deutschen Bucht (1994/1995), gemessen mit dem BERNER-Impaktor ( $N=14$ ).

Der steilste Konzentrationsgradient zwischen beiden Stationen wurde bei ablandigen Winden für  $\text{NH}_3$  von WHA zum offenen Meer bestimmt. Neben einer Verdünnung der hohen Konzentrationen infolge Durchmischung mit Luftmassen der freien Troposphäre spiegelt sich darin die schnelle Deposition des sehr gut wasserlöslichen Gases auf feuchten Oberflächen wider. Die Konzentration von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  änderte sich beim Transport der Luftmasse zum offenen

Meer nicht. Am Forschungsschiff lagen die  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen immer noch deutlich über Hintergrundwerten, wie sie von OTTLEY und HARRISON (1992) für  $\text{NH}_3$  in marinem Aerosol angegeben werden (Tab. 8-5). Bei Westwind (auf-landig) nahmen die  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen zur Küste durch Emissionen aus der Wattenmeer- und Salzwiesenfläche zu (PLATE et al. 1995). Weil die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Werte ebenfalls anstiegen, kann die Dissoziation dieser Spezies nicht zu einer Zunahme von  $\text{NH}_3$  in der Atmosphäre geführt haben. Andere Prozesse sind nicht bekannt. Die zunehmende Konzentration von  $\text{NH}_3$  und in geringerem Ausmaß  $\text{HNO}_3$  führten zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zugunsten von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , das ebenfalls in höheren Konzentrationen an der Küste gemessen wurde (PLATE et al. 1995).

Für beide Windsituationen änderten sich die Konzentrationen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zwischen den Stationen praktisch nicht. Derartig gleichbleibende Werte für eine Aerosolspezies reflektieren eine lange Aufenthaltsdauer im Aerosol und lassen eine gute Durchmischung mit höheren Luftmassen erkennen. Gleichzeitig unterschied sich der Säuregehalt im Aerosol für auf- und ablandigen Wind. In marinen Luftmassen, die von der Nordsee kamen, wurden hohe  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen (bzw.  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ ) gemessen mit einem molaren  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis von 1.5 an beiden Stationen. Bei ablandigem Wind lag das Verhältnis an beiden Stationen bei 1.8, d.h. trotz sehr hoher  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen an der Küste war  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  nicht vollständig mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert. Die ähnlichen Säurewerte an den beiden Stationen, die andererseits bei auflandigem Wind erhöht waren, lassen darauf schließen, dass hier keine Beeinflussung durch die Küsteneffekte vorliegt. Vielmehr wurde mehr oder weniger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermutlich durch Oxidation von  $\text{SO}_2$  in Wolken in den jeweiligen Luftmassen erzeugt.  $\text{NH}_3$  war dabei in den maritimen Luftmassen nicht hinreichend zur Neutralisierung vorhanden.

*Zusammenfassung dieses Abschnitts*

- Die Zusammensetzung des Aerosols reflektiert einen bestimmten Zustand der Luftmasse. So lässt sich die Nähe zu Quellen und Senken bestimmter Spezies in Emissions- oder Depositionsprofilen vertikaler und horizontaler Ausrichtung erkennen. Das relative Alter der basischen Bestandteile kann anhand der Umwandlung von Seesalz zu  $\text{NaNO}_3$  (+  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), bzw. von Mineralstaub zu  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Salzen abgeschätzt werden.
- In Luftmassen, die 50 – 200 km über die dänische Beltsee (VIN) transportiert wurden, konnten für Gase und Verbindungen, die im Grobstaub vorliegen, vertikale Konzentrationsprofile in der unteren marinen Grenzschicht bis 10 m ü. NN gemessen werden. Seesalz,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  (hochsignifikant) und  $\text{HCl}$  zeigten die gleichen Profile mit minimalen Werten bei 5 m über der Wasseroberfläche. Es wird die Ausbildung einer internen Grenzschicht vermutet, die den Austausch von Bestandteilen des Aerosols verhindert. Oberhalb dieser Höhe wurden Depositionsprofile gemessen (SCHULZ et al. 1995). Unterhalb wurde ein Seesalzaerosol bestimmt, das zu 58 % transformiert war und daher auf ein an Grobstaub verarmtes Aerosol hinwies, da die Größenverteilung von  $\text{NaNO}_3$  gegenüber Seesalz zu einer Fraktion mit relativ kleinen Durchmessern verschoben ist. Die vom Land kommenden Luftmassen waren besser durchmischt. Dennoch konnten für Seesalz,  $\text{NaNO}_3$  und Feinstaubkomponenten ähnliche Konzentrationsprofile mit einem Werteminimum bei 5 m festgestellt werden. Bei dem kurzen Transport von ca. 1 km übers Meer wurde frisches Seesalz freigesetzt, von dem zur Zeit der Probenahme nur 24 % zu  $\text{NaNO}_3$  umgewandelt war.
- Bei GOT und auf den Forschungsschiffen PAP/AVH wurden ähnliche Konzentrationsprofile gemessen, die anders als in VIN einen stetigen Verlauf zeigen. Von der Wasseroberfläche, der Produktionsstätte für Seesalz, nehmen die Werte für Seesalz,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HCl}$  nach oben ab und reflektierten damit die zunehmende Distanz zum Wasser und eine zügige Reaktion von Seesalz mit  $\text{HNO}_3$ . Die freie  $\text{HNO}_3$  zeigt ein typisches Depositionsprofil.
- Auf den Forschungsschiffen PAP und AVH signalisierte ein nach oben abnehmendes Konzentrationsprofil die Emission von  $\text{NH}_3$  aus dem Meerwasser, die nach ASMAN et al. (1994) bei geringen atmosphärischen  $\text{NH}_3$ -Vorkommen möglich ist. Auf Östergarnsholm (GOT) konnte bei ablandigem Wind ebenfalls anhand von Konzentrationsgradienten die bodennahe Emission von  $\text{NH}_3$  auf der Insel festgestellt werden.

- Die Konzentrationsgradienten PAP/AVH sind auf Grund der sehr stabilen Wetterverhältnisse während der Probenahme am deutlichsten ausgeprägt. An diesen Schiffsstationen konnten die Ergebnisse mit voneinander unabhängigen Probenahmemethoden bestätigt werden.
- Die über mehrere Tage integrierten Messungen des Aerosols an den drei Probenahmeorten bei LUB zeigen z.T. signifikante Konzentrationsunterschiede zwischen dem 30 m hohen Turm, dem Strand und der Plattform vor der Brandungszone. Die Konzentrationsgradienten für Seesalz und HCl nahmen vom Turm zum Strand zu und gleichen den vertikalen Profilen in GOT und PAP/AVH sowie den Ergebnissen aus LAGRANGE-Experimenten bei DB und WHA. Am Strand von Lubiatiowo bzw. bei auflandigem Wind in WHA wurden geringere Umwandlungsraten von Seesalz zu  $\text{NaNO}_3$  gemessen als auf der Plattform am Rand der Brandungszone bzw. auf dem Forschungsschiff in der DB. Die Quellstärke für Seesalz war daher bei auflandigem Wind direkt an der Wasserlinie zum Strand und an der Küste größer als vor der Brandungszone bzw. auf dem Forschungsschiff im offenen Meer.
- Vertikale und horizontale Konzentrationsgradienten in VIN, GOT, PAP/AVH und LUB machen auch die Schwierigkeit deutlich, an einem bestimmten Ort repräsentative Probenahmen hinsichtlich der Zusammensetzung des Aerosols durchzuführen. Gleichzeitig werden an Mess-Stationen, an denen vertikale Konzentrationsgradienten bestimmt werden sollen, hohe logistische Anforderungen gestellt. Die Luft sollte weitgehend ungestört über das Meer an den Probenahmeort transportiert werden. Die Probenahmen sollten vom Wetter weitgehend unabhängig durchgeführt werden können, und die meteorologischen Parameter sollten über die Dauer einer Probenahme weitgehend stabil sein.
- Die Bildung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Feinstaub, einem instabilen Produkt aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$ , verzögert die Deposition der Gase beim Transport der Luftmasse, bis das Salz aus thermodynamischen Gründen, bei abnehmender Luftfeuchtigkeit oder abnehmenden Konzentrationen der Gase, wieder dissoziiert. Abgesehen von dieser Gemeinsamkeit differenzieren sich die reduzierten und oxidierten N-Verbindungen beim Transport von der Küste über das offene Meer in ihrem Verhalten bezüglich Deposition und Ausbreitung.

- $\text{NH}_3$  wird vom Boden emittiert und wurde in maximalen Konzentrationen an der Küstenstation WHA gemessen. Zum offenen Meer hin zeigt sich ein stark abfallender Konzentrationsgradient. Nahe der Küste deponiert es in weit größerem Maß als in der offenen Nordsee, wo schließlich nur durch Nassdeposition die  $\text{NH}_4^+$ -Salze lokal aus dem Aerosol ausgewaschen werden. Bei auflandigem Wind wurden am Forschungsschiff kleine  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen gemessen, die denen aus der Literatur für marines Hintergrundaerosol ähnlich sind. Nach Transport über 60 km waren die Werte in WHA auf ein vielfaches angestiegen. Emissionen von  $\text{NH}_3$  aus dem Meerwasser sowie den Watt- und Salzwiesenflächen wurden für den Anstieg der Konzentrationen vom Meer zur Küste verantwortlich gemacht (PLATE et al. 1995).
- Oxidierte N-Verbindungen werden weit in entfernte marine Gebiete transportiert. Aus dem  $\text{NO}_x$ -Pool der Atmosphäre kann ständig  $\text{HNO}_3$  nachgebildet werden, die aufgrund ihrer sehr guten Wasserlöslichkeit schnell auf dem Meerwasser deponiert oder mit basischen Bestandteilen im Aerosol zu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  oder mit Mineralstaub zu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  u.ä. reagiert. Nach PRYOR und SÖRENSEN (1999) führt die Bildung von  $\text{NaNO}_3$  bei mittleren Windgeschwindigkeiten von  $6 \text{ m s}^{-1}$  zu einer Verzögerung der Deposition von  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  und dadurch zu einer weiträumigeren Verteilung der oxidierten N-Spezies bis in die offene Nordsee hinaus.

## 9 Zusammenfassung

Aerosolpartikel sind in der Atmosphäre von vielfältiger Bedeutung. Sie bestimmen die optischen Eigenschaften der Atmosphäre einschließlich des Strahlungshaushaltes der Erde. Des weiteren wirken sie als Kondensationskeime, auf denen sich Wolkenröpfchen und nachfolgend Regentröpfchen bilden können. Aerosole sind auch als chemische Systeme anzusehen, an denen homogene und heterogene Reaktionen stattfinden. Und schließlich werden über Aerosole sowohl feste als auch flüchtige Stoffe teilweise über große Entfernungen transportiert, bevor sie deponieren. Mit zunehmenden anthropogenen Emissionen – besonders aus den Schwellenländern – wird der Einfluss der Aerosolzusammensetzung auf das Klima weiter steigen. Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit, die aus BMBF-, EU- sowie US-amerikanischen Forschungsmitteln gefördert worden ist, die Variabilität der Zusammensetzung der anorganischen Aerosole in küstennahen Gebieten der Nordsee und Ostsee untersucht werden.

Probenahmen anorganischer Inhaltsstoffe im Aerosol mit Filterkaskaden und Denudern sowie Messungen der Größenverteilung der Komponenten mit BERNER-Impaktoren wurden in 11 intensiv durchgeführten Feldexperimenten auf Forschungsschiffen und an Küstenstationen unternommen. Dabei beprobte Filter und Denuder wurden am Probenahmeort verschlossen, nachfolgend im Labor eluiert und auf die wichtigsten Ionen analysiert. In den wässrigen Lösungen wurden mittels Ionenchromatographie und Leitfähigkeits-/UV-Detektion die Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  gemessen.  $\text{NH}_4^+$  wurde mit der Gasdiffusionsmethode und photometrischer Detektion an einem Fließinjektionsanalysator bestimmt. Weiterhin wurden die Extrakte am Flammen-Atomemissions- und Atomabsorptions-Spektrometer auf  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  bzw.  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Analyseverfahren sehr gut geeignet ist, Aerosolkonzentrationen in Gebieten der Nordsee und Ostsee zu bestimmen, wo abwechselnd anthropogen stark belastete Luftmassen und gering konzentrierte Hintergrundaerosole auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit entstand ein Datensatz von über 860 Aerosolprobenahmen mit Filterkaskaden und Denudern sowie 86 Impaktorprobenahmen.

### *Qualität der Probenahmen*

Das Problem der Fraktionierung des Aerosols durch nicht definierte Vorabscheidung von groben Partikeln wie Seesalz und Mineralstaub wurde anhand quasi-isokinetischer Probenahmen untersucht, bei denen die Sammeleffizienz für Seesalz um 26 % und für Mineralstaub um 44 % erhöht werden konnte. Es

wurde jedoch eine Anfälligkeit der quasi-isokinetischen Probenahme gegenüber feinen Nebeltröpfchen und Nieselregen festgestellt. Für die nicht-isokinetische Probenahme mit Filterkaskaden ist eine gute Sammeleffizienz für Partikel mit Durchmessern bis ca. 8  $\mu\text{m}$  gegeben. Das genaue Ausmaß der Vorabscheidung variiert mit der Windgeschwindigkeit.

Durch vergleichende Messungen wurden die Fehler der Probenahme mit identischen und unterschiedlichen Geräten sowie unterschiedlichen Probenahmemethoden ermittelt. Besonders wichtig wurden Ergebnisse einer Interkalibrierung von Probenahmen unseres Instituts und des schwedischen Umwelt- und Forschungsinstituts Göteborg in Preila/Litauen 1996. Systematische Abweichungen zwischen beiden Systemen deuten auf eine Unterschätzung von  $\text{NH}_3$  ( $\sigma_{\text{NH}_3}=60\%$ ) und eine Überschätzung von  $\text{NH}_4^+$  ( $\sigma_{\text{NH}_4^+}=12\%$ ) der schwedischen Messungen gegenüber den Messungen dieser Arbeit.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_3^-$  wurden vergleichsweise in guter Übereinstimmung zwischen beiden Analyseverfahren bestimmt ( $\sigma_{\text{HNO}_3}=23\%$ ,  $\sigma_{\text{NO}_3^-}=17\%$ ). Als Folge der Interkalibrierung wurden im Rahmen von Netzwerkstudien und Experimenten nach dem LAGRANGE-Prinzip identische Probenahmegeräte verwendet und die Analyse gleicher Filter und Denuder in einem Labor durchgeführt. Dies war zwingend erforderlich, um einen konsistenten Datensatz atmosphärischer Aerosolkonzentrationen zu erstellen.

Insgesamt wurden in allen Experimenten dieser Arbeit an jeder Station Filterkaskaden gleicher Bauart und nur leicht unterschiedliches Filtermaterial zur Probenahme eingesetzt, mit denen im Feldexperiment Standardabweichungen  $< 10\%$  für die meisten Aerosolspezies gewährleistet werden konnten. Größere Abweichungen ergaben sich für Probenahme der Gase  $\text{NH}_3$  (11%) und  $\text{HNO}_3$  (16%) mit Annular-Denudern und nachfolgende Analyse.

Durch eine nicht definierte Vorabscheidung grober Partikeln und auf Grund unerwartet hoher Mineralstaubkonzentrationen wurden bei der Interkalibrierung in Preila große Standardabweichungen bei  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  zwischen Messungen mit identischen Filterkaskaden festgestellt. Sehr hohe Mineralstaubkonzentrationen scheinen jedoch ein besonderes Charakteristikum des Experimentzeitraums in Preila 1996 gewesen zu sein.

### *Regionale Variabilität der Aerosolzusammensetzung*

Über die Jahre 1994 bis 1998 wurde eine Vielfalt verschiedener Feldexperimente mit unterschiedlichen Probenahmestrategien durchgeführt, deren Ergebnisse in dieser Arbeit diskutiert werden.

Unterschiede atmosphärischer Konzentrationen und der Zusammensetzung des Aerosols wurden statistisch ausgewertet und bezüglich der Qualität regionaler Luftmassen sowie meteorologischer Transportbedingungen untersucht. Dabei profitierte diese Arbeit von der Möglichkeit, an interdisziplinären und internationalen Projekten teilzuhaben, die ihre Schwerpunkte im Bereich der Deutschen Bucht/Nordsee, in der westlichen und besonders in der südöstlichen Ostsee setzten. So wurde es möglich, die regionalen Unterschiede der Zusammensetzung des Aerosols zu diskutieren. Z.B. wurden mit zunehmender Distanz zu den westeuropäischen  $\text{NO}_x$ -Emissionsschwerpunkten entlang einer West-Ost-Messachse in den genommenen Proben abnehmende  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen analysiert.

Andererseits wurden bei zeitgleichen Probenahmen in der Nordsee und in der Ostsee über eine Distanz von ca. 200 km über die Halbinsel Schleswig-Holstein/Dänemark hinweg korrelierte Zeitserien der Konzentration anthropogener Aerosolbestandteile gemessen. Daran ist zu erkennen, dass diese Stationen kaum von lokalen Quellen beeinflusst wurden. Vielmehr bestimmte die Großwetterlage über Mittel- und Nordeuropa die Herkunft der Luftmassen und damit die Zusammensetzung des Aerosols.

#### *Vergleich von Messungen mit Modellrechnungen*

Mit dem Datensatz der hier vorgestellten Messungen wasserlöslicher anorganischer Aerosolinhaltsstoffe im Bereich der Deutschen Bucht konnte das mesoskalige Atmosphärenmodell METRAS im Rahmen des interdisziplinären BMBF-Meeresforschungsprojektes KUSTOS bezüglich der Zusammensetzung und Deposition mariner und sekundärer Aerosolpartikel initialisiert und validiert werden (VON SALZEN 1997).

Auch die Zeitserien der Aerosolkonzentrationen, die während zwei intensiver Netzwerkstudien an vier Küstenstationen rund um die zentrale Ostsee gemessen wurden, konnten hier zum intensiven Vergleich mit berechneten Werten des HIRLATAR-Modells vom Meteorologischen Institut Helsinki (Finnland) herangezogen werden (HONGISTO et al. 1999, SCHULZ et al. 1999b).

Die besten Übereinstimmungen zwischen dem HIRLATAR-Modell und Messungen wurden für  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_3^-$  festgestellt. Das Modell berechnet für diese Spezies die richtige Größenordnung und den richtigen Trend sowie die gleiche Variabilität und Amplitude zwischen minimalen und maximalen Werten. Zeitweise Überschätzungen der atmosphärischen  $\text{NO}_3^-$ -Werte wurde an der Station HOB auf Gotland (Schweden) beobachtet, einer weit von West-Europa entfernten



ten Region mit niedrigen lokalen  $\text{NO}_x$ -Emissionen. Gleichzeitig wurde an dieser Station die beste Übereinstimmung zwischen Modell und den Messungen der Nassdeposition (D. SOPAUSKIENE, persönliche Mitteilung, Vilnius/ Litauen) erzielt. Zu überprüfen ist, inwieweit das Modell die trockene Deposition von  $\text{NO}_3^-$  über See unterschätzt. Die berechneten Konzentrationen von  $\text{NH}_x$  stimmen ebenfalls gut mit Mess-ergebnissen zweier voneinander unabhängigen Probenahmen des schwedischen Umweltinstituts Göteborg und dieser Arbeit überein. Die berechneten gasförmigen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen waren jedoch drastisch größer als die gemessenen. Gleichzeitig waren die berechneten  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Werte in ähnlichem Ausmaß zu gering. Es bleibt zu überprüfen, inwieweit die Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  im Modell unterbewertet wird. Mit der Erstellung einer Datenbank (siehe Anhang) soll die Verwendung der Messergebnisse für weitere Anwendungen und Vergleiche mit Modellen ermöglicht werden.

#### *Zusammensetzung des Aerosols*

Für die gemessenen Aerosolkonzentrationen wurde die Ionenbilanz bezüglich der partikulären Fraktion auf den Partikelfiltern untersucht. Unter Berücksichtigung von nicht gemessener Säure und Hydrogencarbonat bzw. organischer Anionen konnten die wichtigsten Ionenspezies bzw. Ionenpaare im Aerosol identifiziert werden. Dabei gemachte Annahmen werden von den gemessenen Größenverteilungen sowie diversen Befunden anderer Forschungsgruppen gestützt. Diese neue Betrachtungsweise für Salze im Aerosol spiegelt eine externe Mischung von Komponenten im Aerosol vor. Bei hohen Luftfeuchtigkeiten liegen die Aerosolpartikel aber in Form von konzentrierten Multiionen-Lösungströpfchen vor. Es war jedoch das Ziel, ein verbessertes Verständnis für die heterogenen chemischen Prozesse in der Atmosphäre sowie für Quellen und Senken von Spezies im Aerosol zu gewinnen.

Für die auf den Partikelfiltern gemessenen Bestandteile wurden, ausgehend von konstanten Ionenverhältnissen im Meerwasser, die Anteile von Seesalz, umgewandeltem Seesalz, Mineralstaub und der Feinstaubkomponenten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Aerosol bestimmt. Infolge schrittweiser Berechnung der Salzkonzentrationen bleibt am Ende oft ein Rest  $\text{NS-SO}_4^{2-}$ , welcher als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. unvollständig neutralisiertes  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  interpretiert wird. Sofern innerhalb eines Kationenüberschusses überschüssiges  $\text{NH}_4^+$  gefunden wurde, wurde auf die Präsenz von organischen Anionen geschlossen. Aus parallelen Messungen wurde für die Herleitung der Komponentenzusammensetzung ein Fehler von maximal 13 % für  $\text{NaNO}_3$  bestimmt. Für die anderen Komponenten war die Übereinstimmung besser.

### *Ergebnisse der Prozess-Studien*

Vertikale und horizontale Konzentrationsprofile konnten nicht nur für die Gase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$ , sondern auch für partikelförmige Bestandteile im Aerosol untersucht werden. Dabei reflektiert die Zusammensetzung des Aerosols einen bestimmten Zustand der Luftmasse, an dem sich das relative Alter sowie die Nähe zu Quellen und Senken von Aerosolspezies erkennen lassen.

### **Seesalz und Natriumnitrat**

Die Nähe zum Meerwasser wird im Aerosol durch vertikal nach unten zunehmende Seesalzkonzentrationen reflektiert, wenn frisches Seesalz freigesetzt wird. Die Reaktion von Seesalz mit  $\text{HNO}_3$  bedingt in diesem Fall nach oben abnehmende Konzentrationen von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HCl}$  bei gleichzeitig zunehmenden  $\text{HNO}_3$ -Werten. Eine derartige Situation konnte auf der Insel Östergarnsholm bei der schwedischen Insel Gotland (GOT) bestimmt werden. Überwiegt die Deposition, nehmen die Seesalzkonzentrationen zur Wasseroberfläche ab, und es

bildet sich ein Depositionsprofil für Grobstaub aus. In der dänischen Beltsee (VIN) wurden vertikale Konzentrationsprofile gemessen, bei denen beide Phänomene offensichtlich zusammen wirkten und gekrümmte Profile mit minimalen Werten für Seesalz,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HCl}$  in 5 m Höhe über der Wasseroberfläche bestimmt wurden. Oberhalb wurden Depositionsprofile für Grobstaub gemessen.

Die Stationen in der Nordsee und in der Ostsee waren von anthropogenen Emissionen insofern geprägt, dass Seesalz teilweise vollständig, im Mittel aber zu 30 % zu  $\text{NaNO}_3$  umgewandelt war. Bei geringen Seesalzvorkommen, durch welchen der abnehmende Salzgehalt im Ostseewasser angezeigt wird, wurden an den Stationen GOT und HOB im Bereich des Gotlandbeckens die höchsten Umwandlungsraten für Seesalz im Aerosol festgestellt. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da beide Stationen sehr wenig von  $\text{NO}_x$ -Emissionen aus dem Kfz-Verkehr beeinflusst wurden.

### **Mineralstaub**

Basische Mineralstaubpartikel können ähnlich wie Seesalz mit freien atmosphärischen Säuren reagieren (z.B. DENTENER et al. 1996). Besonders während der Netzwerkstudie im Sommer 1997 wurden an den Stationen in der Ostsee relativ große Vorkommen an Mineralstaub bestimmt, die in ähnlichem Ausmaß mit  $\text{HNO}_3$  reagiert hatten wie Seesalz. Bei geringen atmosphärischen Konzentrationen im Winter 1998 lag Mineralstaub weitgehend transformiert vor.

### Salpetersäure

Freie  $\text{HNO}_3$  hat eine kurze Aufenthaltsdauer im Aerosol. Da die Säure gut wasserlöslich ist, deponiert sie schnell auf der Meeresoberfläche. Außerdem kann  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NH}_3$  in einer Gas-Gas-Reaktion unter Partikelbildung neutralisieren. Mit Seesalz oder Mineralstaub findet die Neutralisation über eine Gas-Partikel-Reaktion statt. In dieser Arbeit bestätigen sich die Erkenntnisse von LAMMEL (1997), nach denen die Bildung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Feinstaub bei niedriger Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit die Deposition der oxidierten Stickstoffverbindungen verzögert. Ob die Bildung von  $\text{NaNO}_3$  in groben Partikeln zu einer verstärkten Deposition gegenüber der freien  $\text{HNO}_3$  im Aerosol führt, ist nicht geklärt und wird in der Literatur konträr diskutiert (LAMMEL 1997, PRYOR et al. 1999). Dies ist für den atmosphärischen Eintrag von N-Verbindungen wichtig, weil eine verlängerte Aufenthaltsdauer im Aerosol die breitere Verteilung dieser Spezies bis in anthropogen wenig beeinflusste Regionen zur Folge hat.

Aufgrund unterschiedlicher Bildungsmechanismen am Tag und bei Nacht wurden für  $\text{HNO}_3$  und das Reaktionsprodukt  $\text{NaNO}_3$  ein signifikanter Tag-Nacht-Gang der Konzentrationen an der Küstenstation WHA festgestellt. Auch darin spiegelt sich die Kurzlebigkeit dieser Spezies im Aerosol wider.

### Ammoniak und Ammonium

$\text{NH}_3$ -Emissionen vom Erdboden und von der Meeresoberfläche konnten bei Messungen vertikaler Konzentrationsprofile auf der Ostseeinsel Östergarnsholm (GOT) bzw. bei zeitgleicher Probenahme auf den Forschungsschiffen PAP und AVH in der Ostsee und nachfolgender Analyse festgestellt werden.

In der Nordsee wurden bei LAGRANGE-Experimenten ansteigende  $\text{NH}_3$ -Werte beim Transport der Luft von der Deutschen Bucht zur Küste gemessen, die ebenfalls auf Emissionen aus der Wattfläche bzw. Salzwiesen und dem Meerwasser zurückgehen. Umgekehrt wurden bei ablandigem Wind stark abnehmende Konzentrationen bestimmt, welche die starke  $\text{NH}_3$ -Quelle an der Küstenstation sowie die Deposition von  $\text{NH}_3$  auf dem Meerwasser reflektieren.

Eine Saisonalität der  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen wurde von zum Teil sehr hohen  $\text{NH}_3$ -Vorkommen lokalen Ursprungs überdeckt. Das Verhältnis von gasförmigen  $\text{NH}_3$  zu partikulärem  $\text{NH}_4^+$  steigt mit zunehmender Temperatur, was nur zum Teil auf die Zersetzung von instabilem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Aerosol, insbesondere aber auf die zunehmende  $\text{NH}_3$ -Quellstärke der Böden bei hohen Temperaturen zurückgeführt werden kann.

### **Ammoniumnitrat**

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  ist ein leicht zersetzliches Salz, das nur bei niedrigen Temperaturen und hoher relativer Luftfeuchtigkeit im Aerosol partikulär vorliegt. Aus den Analysen der Probenahmen der Netzwerkstudie im Sommer 1997 ging hervor, dass dieses Salz nur in sehr geringen Konzentrationen im Aerosol vorlag. Dagegen wurde  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  während der Netzwerkstudie im Winter 1998 bisweilen zum dominierenden Bestandteil im Aerosol. Die größere Stabilität des Salzes während der kalten Jahreszeit wird auch daran deutlich, dass auf den Backup-Nylonfiltern der Küstenstationen kein auf die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Zersetzung zurückgehendes  $\text{NO}_3^-$  gemessen werden konnte. Nur in den auf den Forschungsschiffen genommenen Proben, wo die relative Feuchtigkeit geringer war als an den Küstenstationen, wurden geringe Mengen flüchtiges  $\text{NO}_3^-$  analysiert. An allen Stationen der Netzwerkstudie wurde ein deutlicher Bezug von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu westlichen Winden festgestellt, worin wieder die besondere Quellstärke Westeuropas für  $\text{NO}_x$ -Emissionen reflektiert wird.

### **Ammoniumsulfat**

Im Sommer 1997 wurde die Aerosolzusammensetzung an allen den vier Stationen der Netzwerkstudie von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dominiert. In Luftmassen aus allen Windrichtungen wurde dieses Salz gleichermaßen bestimmt und stellte in diesem Zeitraum eine Art Hintergrundaerosol für den mitteleuropäischen Raum dar. Im Winter wurde weniger  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gemessen, dessen Vorkommen verglichen mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  eher an südöstliche Winde gekoppelt war. Dieser Befund entspricht einem Emissionskataster (EMEP 1998), nach dem die stärksten  $\text{SO}_2$ -Emissionen in Zentraleuropa stattfinden.

Im LAGRANGE-Experiment in der Deutschen Bucht konnten keine Konzentrationsänderungen für  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  über eine Distanz von 60 km zwischen der Küste und dem Forschungsschiff festgestellt werden. Daran zeigt sich die lange Aufenthaltsdauer dieser feinen Partikel im Aerosol. Betrachtet man diese Komponente als konservativen Tracer im Aerosol, kann für die LAGRANGE-Experimente festgestellt werden, dass abnehmende bzw. zunehmende Konzentrationen anderer Spezies durch lokale Senken, Quellen, Deposition oder Reaktionen zu erklären sind.

Insgesamt ergibt sich mit der vorliegenden Arbeit ein konsistentes Bild der anorganischen Zusammensetzung des Aerosols von der Deutschen Bucht bis in die östliche zentrale Ostsee. Von besonderer Bedeutung ist die durchgängige Präsenz von  $\text{NaNO}_3$  im marin geprägten Aerosol der Küstenregionen.

## Summary

Aerosol particles play different roles in the atmosphere. They affect climate by changing the radiative budget of the atmosphere. They take part in biogeochemical cycles of nutrients and can be long range transported. Aerosol particles can act as condensation nuclei forming clouds and possibly provoking rain events. Also heterogeneous and homogeneous chemical reactions can take place in aerosol systems. With ongoing anthropogenic emissions it is of growing interest to investigate the variability of the aerosol composition.

This work presents the results of aerosol measurements carried out during the years 1994-1998 in the frame of international and interdisciplinary projects. Samples were taken with filter packs and denuders at several coastal stations and on research vessels in regions of the North Sea and Baltic Sea. Special interest was devoted to possible sampling errors. An intercalibration in Preila/Lithuania 1996 was undertaken which allowed to quantify the sampling error and revealed the importance of using identical sampling equipment to get a consistent data set from different regions. Such a data set was acquired for different stations to be discussed in terms of their regional and seasonal characteristics. Statistical tests were applied to establish significant concentration differences. Higher nitrate concentrations were measured in the German Bight as compared to eastern Baltic stations. This corresponds to the distance of the latter stations to the major traffic emissions ( $\text{NO}_x$ ) in western Europe. On the other hand measurements undertaken at the same time in the North Sea and in the Baltic Sea show similar aerosol component concentrations. This may be explained by the great influence of meteorological conditions over Europe and only small influence of local sources.

A database including all measurements from this work may be used for further applications and comparisons with modelling results. Experimentally derived concentration time series around the central Baltic Sea were compared with calculated aerosol data provided by the Finnish Meteorological Institute Helsinki. Good agreement between modelled and measured nitrate and nitric acid concentrations was found. At the same time the model seems to underestimate the formation of ammonium sulphate in aerosol particles.

The ion balance of the particulate fraction was investigated. While protons were not measured, a lack of cations in some samples indicated that the aerosol was likely acidic. In other samples an excess of cations points to the presence of carbonates and/or organic anions, both of them being not analysed. By considera-

tion of such missing components anions and cations could be paired to show the major aerosol salt and acid components present in the atmosphere. This approach towards the aerosol composition based on an ion balance reflects an external mixture of aerosol particles. It should be noted that the atmospheric aerosol might be better described as highly concentrated solution droplets. However, this illustrative view on the aerosol reflects the knowledge about heterogeneous reactions as well as about sources and sinks in the atmosphere.

The photolytical formation mechanism of nitric acid provoked significantly higher concentrations of both, the free acid and its reaction product sodium nitrate during day compared to night time. This was found at the coastal station Westerhever reflecting also the short life time of these species in the atmosphere.

Depending on temperature and humidity of the air ammonium nitrate is more or less stable in the aerosol. During the summer network study 1997 in the Baltic Sea it was only measured in small concentrations. But at low temperatures during the winter network study 1998, ammonium nitrate was more stable and even dominated the aerosol composition. At the four coastal network stations highest concentrations of ammonium nitrate were mainly related to westerly winds, whereas ammonium sulphate was measured in higher concentrations with southeasterly winds. This might be due to higher source strengths of  $\text{NO}_x$  in western and  $\text{SO}_2$  in south eastern European source regions.

Vertical concentration profiles up to 10 m above sea level were measured for gaseous nitric acid and ammonia as well as for sea salt and sodium nitrate. While sea salt was emitted from the water surface its aerosol concentrations decreased with the height. The reaction of sea salt with nitric acid was reflected by also decreasing concentrations of sodium nitrate and hydrochloric acid but increasing concentrations of nitric acid. Most profiles show deposition gradients for ammonia. But in some cases ammonia emissions from the ground or from the sea water were indicated by concentration profiles decreasing with height. These findings and additional horizontal concentration profiles, measured at the beach near Lubiatowo/Poland, also point to the question if measurements at only one sampling site are representative for a regional aerosol composition.

Altogether a consistent view on the aerosol composition from the German Bight to the central Baltic Sea is given in this work. Of special interest was the transformation of sea salt with anthropogenic acids in the marine influenced aerosol in coastal regions, which sometimes had completely reacted with nitric acid to form sodium nitrate. The mean portion of transformed sea salt was 30 %.

## 10 Literaturverzeichnis

- Allen A.G., Harrison R.M., Erisman J.-W. (1989) Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols. *Atmospheric Environment* **23**, 1591-1599.
- Appel B.R., Wall S.M., Tokiwa Y., Haik M. (1980) Simultaneous nitric acid, particulate nitrate and acidity measurements in ambient air. *Atmospheric Environment* **14**, 549-554.
- Arends B.G., Baard J.H., Ten Brink H.M. (1997) Trends in summer sulphate in Europe. *Atmospheric Environment* **31**, 4063-4072.
- Asman W.A.H., Harrison R.M., Ottley C.J. (1994) Estimation of the net air-sea flux of ammonia over the southern bight of the North Sea. *Atmospheric Environment* **28**, 3647-3654.
- Beddig S., Brockmann U., Dannecker W., Körner D., Pohlmann T., Puls W., Radach G., Rebers A., Rick H.-J., Schatzmann M., Schlünzen H., Schulz M. (1997) Nitrogen Fluxes in the German Bight. *Marine Pollution Bulletin* **34**, 382-394.
- Behlen A. (1996) Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre – Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, 29, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.
- Bock K.-H. (1971) Monatskarten des Salzgehaltes der Ostsee. *Deutsche hydrographische Zeitung*, Erg.-H. **B12**, 1-147.
- Businger J.A., Delany A.C. (1990) Chemical sensor resolution required for measuring surface fluxes by three common micrometeorological techniques. *Journal of Atmospheric Chemistry* **10**, 399-410.
- Chebbi A., Carlier P. (1996) Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmospheric Environment* **30**, 4233-4249.
- Clegg S.L., Brimblecombe P. (1985) Potential degassing of hydrogen chloride from droplets. *Atmospheric Environment* **19**, 465-470.
- Cornell S., Rendell A., Jickells T. (1995) Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature* **376**, 243-246.
- Dannecker W., Schulz M., Stahlschmidt T., Steinhoff G., Oppermann S., Rebers A., Plate E., Gerwig H. (1994) Umwandlung, Transport und Deposition atmosphärischer Stickstoffkomponenten im küstennahen Bereich der Deutschen Bucht. 1. *KUSTOS-Zwischenbericht TP A 3*, Universität Hamburg.
- Dannecker W., Schulz M., Stahlschmidt T., Rebers A., Plate E., Steinhoff G., Gerwig H. (1995) Umwandlung, Transport und Deposition atmosphärischer Stickstoffkomponenten im küstennahen Bereich der Deutschen Bucht. 2. *KUSTOS-Zwischenbericht TP A 3*, Universität Hamburg.
- Dannecker W., Schulz M., Stahlschmidt T., Rebers A., Plate E., Steinhoff G., Tamm S. (1996) Umwandlung, Transport und Deposition atmosphärischer Stickstoffkomponenten im küstennahen Bereich der Deutschen Bucht. 3. *KUSTOS-Zwischenbericht TP A 3*, Universität Hamburg.

- Dentener F.J., Carmichael G.R., Zhang Y., Lelieveld J., Crutzen P.J. (1996) Role of mineral aerosol in the global troposphere. *Journal of Geophysical Research* **101**, D17, 22869-22889.
- Dorn J. (1997) Aufbau und Optimierung eines Verfahrens zur isothermen Bestimmung von Salzlöslichkeiten. *Diplomarbeit*, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Dreckmann J. (1992) Entwicklung, Aufbau und Einsatz einer kontinuierlich registrierenden Meßeinrichtung für Ammoniak-Immissionskonzentrationen. *Dissertation*, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- EMEP/CCC-Report (1996) *Data Report 1996*, Part 1: Annual summaries. Hjellbrekke A.-G., Hanssen J.E. (Ed.). Norwegian Meteorological Institute.
- EMEP/MSC-W (1998) Transboundary acidifying air pollution in Europe, Part I: Calculation of acidifying and eutrophying compounds and comparison with observations. status report. Norwegian Meteorological Institute, *Research Report* No. 66.
- EMEP/MSC-W (1999) Transboundary acid deposition in Europe. EMEP Summary Report 1999. Tarrason L., Schaug J. (Ed.), Norwegian Meteorological Institute, *Research Report* No. 83.
- Fahey D.W., Hübler G., Parrish D.D., Williams E.J., Norton R.B., Ridley B.A., Singh H.B., Liu S.C., Fehsenfeld F.C. (1986) Reactive nitrogen species in the troposphere: Measurements of NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, particulate nitrate, Peroxyacetyl Nitrate (PAN), O<sub>3</sub> and total reactive odd nitrogen (NO<sub>y</sub>) at Niwot Ridge, Colorado. *Journal of Geophysical Research* **91**, 9781-9793.
- Fenter F.F., Caloz F. and Rossi M.J. (1994) Kinetics of nitric acid uptake by salt. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 9801-9810.
- Fitzgerald J.W. (1991) Marine aerosols: a review. *Atmospheric Environment* **25A**, 533-545.
- Forrest J., Spandau D.J., Tanner R.L., Newman L. (1982) Determination of Atmospheric Nitrate and Nitric Acid employing a Diffusion Denuder with a Filter Pack. *Atmospheric Environment* **16**, 1473-1485.
- Funk W., Dammann V., Nonderheid C., Oehlmann F. (1985) Statistische Methoden in der Wasseranalytik. GDCH-Fachgruppe Wasserchemie. *Verlagsgesellschaft mbH Weinheim*, 48ff.
- Galloway J.N., Levy H., Kasibhatla P. (1994) Year 2020: Consequences of population growth and development on deposition of oxidised nitrogen. *Ambio* **23** (2), 120-123.
- Harrison R.M., Pio C.A. (1983) Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin. *Atmospheric Environment* **17**, 1733-1738.
- Harrison R.M., Kitto A.-M.N. (1990) Field Intercomparison of Filter Pack and Denuder Sampling Methods for Reactive Gaseous and Particulate Pollutants. *Atmospheric Environment* **24A**, 2633-2640.
- Harrison R.M., Sturges W.T., Kitto A.-M. N., Li Y. (1990). Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols. *Atmospheric Environment* **24A**, 1883-1888.



- Harrison R.M., Msibi M.I., Kitto A.-M.N., Yamulki S. (1994) Atmospheric chemical transformations of nitrogen compounds measured in the North Sea experiment, september 1991. *Atmospheric Environment* **28**, 1593-1599.
- Heidam N.Z. (1993) Nitrogen deposition to the Baltic Sea: Experimental and model estimates. *Atmospheric Environment* **27A**, 815-822.
- HELCOM (1997) Air pollution load to the Baltic Sea 1991-1995. *Balt. Sea Environ. Proc.* No. 69.
- Hongisto M., Peterson G., Krueger O., Jylha K., Sofiev M. (1999) Capacity to predict atmospheric inputs by models. *Proceedings of the Third BASYS Annual Science Conference*, Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Germany, Extended Abstract SP5, 136-147.
- Howell S., Pszenny A.A.P., Quinn P., Huebert B. (1998) A field intercomparison of three cascade impactors. *Aerosol Science and Technology* **29**, 475-492.
- Karakas D, Tuncel S.G. (1997) Optimization and field application of a filter pack system for the simultaneous sampling of atmospheric HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>. *Atmospheric Environment* **31**, 1657-1666.
- Karlsson R., Ljungström E. (1995) Nitrogen dioxide and sea salt particles – a laboratory study. *Journal of Aerosol Science* **26**, 39-50.
- Kasper A., Puxbaum H. (1994) Determination of SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and aerosol components at a high alpine background site with a filter pack method. *Analytica Chimica Acta* **291**, 297-304.
- Kerminen V.-M., Pakkanen T.A., Hillamo R. E. (1997) Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site. *Atmospheric Environment* **31**, 2753-2765.
- Kerminen V.-M., Hillamo R.E., Mäkelä T. (1998a) The physicochemical structure of the Greenland summer aerosol and in relation to atmospheric processes. *Journal of Geophysical Research*, **103**, D5, 5661-5670.
- Kerminen V.-M., Teinilä K., Hillamo R., Pakkanen T.A. (1998b) Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. *Journal of Aerosol Sciences* **29**, 929-942.
- Khlystov A., Kos G.P.A., Ten Brink H.M. (1996) A high-flow turbulent cloud chamber. *Aerosol Science and Technology* **24**, 59-68.
- Kim J.-C., Allen E.R. (1997) Effects of filter pack sampling conditions of observed ambient concentrations of dry acid deposition species. *Chemosphere* **34**, 587-610.
- Lammel G. (1997) Heterogene troposphärische Chemie anorganischer oxidierter Stickstoffverbindungen. *Habilitationsschrift*, Fakultät für Allgemeine und Angewandte Naturwissenschaften, Universität Hohenheim.
- Li-Jones X., Prospero J.M. (1998) Variations in the size distribution of non-sea-salt sulfate aerosol in the marine boundary layer at Barbados: Impact of African dust. *Journal of Geophysical Research* **103**, D13, 16073-16084.
- Mamane Y., Gottlieb J. (1992) Nitrate formation on sea-salt and mineral particles - A single particle approach. *Atmospheric Environment* **26**, 1763-1769.

- Martens C.S., Wesolowski J.J., Harriss R.C., Kaifer R. (1973) Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco Bay area marine aerosols. *Journal of Geophysical Research* **78**, No. 36, 8778-8792.
- Masia P., Di Palo V., Possanzini M. (1994) Uptake of ammonia by nylon filters in filter pack systems. *Atmospheric Environment* **28**, 365-366.
- McKay W.A., Garland J.A., Livesley D., Halliwell C.M., Walker M.I. (1994) The characteristics of the shoreline sea spray aerosol and the landward transfer of radionuclides discharged to coastal water. *Atmospheric Environment* **28**, 3299-3309.
- Millero F.J. (1996) *Chemical Oceanography. 2nd Ed. by Millero F. J.*, CRC Press, Inc. Boca Raton.
- 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.
- Pakkanen T.A. (1996) Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmospheric Environment* **30**, 2475-2482.
- Pakkanen T.A., Hillamo R.E., Aurela M, Andersen H.V., Grundahl L., Ferm M., Perrsson K., Karlsson V., Reissell A., Røyset O., Fløisand I., Oyola P., Ganko T. (1999) Nordic intercomparison for measurement of major atmospheric nitrogen species. *Journal of Aerosol Science* **30**, No. 2, 247-263.
- Pio C.A., Nunes T.V., Leal R.M. (1992) Kinetic and thermodynamic behaviour of volatile ammonium compounds in industrial and marine atmospheres. *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**, 3115-3127.
- Pio C.A., Lopes D.A. (1998) Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **103**, D19, 25263-25272.
- Plantaz M.A.H.G., Slanina J., Wyers G.P. (1996) Surface/atmosphere exchange of ammonia over grazed pasture. *Report ECN-C-96-085*, Netherlands Energy Research Foundation ECN.
- Plate E. (1995) Einfluß des Seesalz-Aerosols auf die Deposition von Stickstoffkomponenten. *Diplomarbeit* am Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Plate E., Stahlschmidt T., Schulz M., Dannecker W. (1995) The Influence of Air-Sea-Exchange on the partitioning of N-Species during Transport over Sea. Third International Symposium on Air-Water Gas Transfer . Jähne B., Monahan E. C. (Ed. ), 735-744.
- 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**, 333-334.

- Plate E., Schulz M., Ferm M., Hongisto M., Jylha K., Sofiev M. (1999) Variation of nitrogen aerosols in Baltic Sea regions - A comparison of modelled and measured data. *Proceedings of the Third BASYS Annual Science Conference 1999*, Short Poster Abstract, p. 70.
- 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., Sørensen L.L. (1999) Nitric acid – sea salt reactions: implications for nitrogen deposition to water surfaces. *Journal of Applied Meteorology*, submitted.
- Pryor S.C., Barthelmie R.J., Geernaert L.L.S., Ellermann T., Perry K. (1999) Speciated particle dry deposition to the sea surface: Results from ASEPS'97. *Atmospheric Environment* **33**, 2045-2058.
- Rebers A. (1997) Deposition von luftgetragenen Schadstoffen über See sowie Entwicklung eines Sammel- und Analysengerätes für marine Naßdeposition. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **31**, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.
- Rendell A.R., Ottley C.J., Jickells T.D., Harrison R.M. (1993) The atmospheric input of species to the North Sea. *Tellus* **45B**, 53-63.
- Roth B., Okada K. (1998) On the modification of sea-salt particles in the coastal atmosphere. *Atmospheric Environment* **32**, 1555-1569.
- Saxena P., Hildemann L.M. (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* **24**, 57-109.
- Schmolke S. (1994) Der Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Variabilität von atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **23**, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.
- Schneider R. (1987) Anwendung atomspektrometrischer Methoden – insbesondere der ICP-AES – in der Lebensmittelanalytik am Beispiel der blattlagendifferenzierten Elementbestimmung in Brassica oleracea. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Schönwiese C.D. (1992) Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. 2. Auflage. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Schott F. (1966) Der Oberflächensalzgehalt in der Nordsee. *Deutsche Hydrographische Zeitung*, Reihe A, 9.
- Schulz M. (1993) Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **17**, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.
- 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. (1998) The atmospheric impact on fluxes of matter and energy in the German Bight. KUSTOS und TRANSWATT Abschlußbericht, Band 1, 97-130, Universität Hamburg und Universität Kiel/Büsum.
- Schulz M., Cachier H., Ebinghaus R., Ferm M., Hongisto M., Iverfeldt A., Jylha K., Krueger 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. (1999a) 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. (1999b) Atmospheric Nitrogen Input to the Baltic Sea. *Proceedings of the Third BASYS Annual Science Conference*, Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Germany, Extended Abstract, 60-67.
- Schwikowski-Gigar M. (1991) Untersuchungen der Konzentrationen von Spurenstoffen – insbesondere Stickstoffverbindungen – in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrags in die Nordsee. Dissertation, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, **12**, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.
- Shaw R.W., Stevens R.K., Bowermaster J., Tesch J.W., Tew E. (1982) Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: The denuder difference experiment. *Atmospheric Environment* **16**, 845-853.
- Sopauskiene D., Budvytyte D. (1993) Chemical characteristics of atmospheric aerosol in a rural site of Lithuania. *Atmospheric Environment* **28**, 1291-1296.
- Sopauskiene D., Stapcinskaite S., Schulz M., Tamm S., Rebers A. (1999) The spatial and temporal variation of atmospheric wet deposition of nitrogen compounds in the Baltic proper region. *Proceedings of the Third BASYS Annual Science Conference 1999*, Short Poster Abstract, 68.
- Stelson A.W., Seinfeld J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* **16**, 983-992.
- Tamm S. (1996) In-situ-Bestimmung von Ammonium und Nitrat mit einem automatischen Naßdepositionssammler. *Diplomarbeit* am Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Tamm S., Schulz M. (1999) Automated aerosol sampling aboard a North Sea ferry. *Journal of Aerosol Science* **30**, 189-190.
- Ten Brink H.M., Veefkind J.P., Waijers-Ijpelaan A., Van der Hage J.C. (1996) Aerosol light-scattering in the Netherlands. *Atmospheric Environment* **30**, 4251-4261.
- Ten Brink H.M., Kruisz C., Kos G.P.A., Berner A. (1997) Composition/size of the light-scattering aerosol in The Netherlands. *Atmospheric Environment* **31**, 3955-3962.

- Ten Brink H.M. (1998) Reactive uptake of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in sea-salt (NaCl) particles. *Journal of Aerosol Science* **29**, 57-64.
- Ten Harkel M.J. (1997) The effects of particle-size distribution and chloride depletion of sea-salt aerosols on estimating atmospheric deposition at a coastal site. *Atmospheric Environment* **31**, 417-427.
- Timperley M.H., Vigor-Brown M., Kawashima M., Ishigami M. (1985) Organic nitrogen compounds in atmospheric precipitation: their chemistry and availability to phytoplankton. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **42**, 1175-1177.
- Vawda Y., Colbeck I., Harrison R.M., Nicholson K.W. (1992) Assessment of the performance of a tunnel sampler and cascade impactor system for ambient air sampling. *Journal of Aerosol Science* **23**, 233-243.
- Vignati E., de Leeuw G., Schulz M., Plate E. (1999) Characterization of aerosols at a coastal site near Vindeby (Denmark). *Journal of Geophysical Research* **104**, 3277-3287.
- Vitousek P.M., Aber J.D., Howarth R.W., Likens G.E., Matson P.A., Schindler D.W., Schlesinger W.H., Tilman D.G. (1997) Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. Technical Report. *Ecological Applications* **7**, 737-750.
- Von Salzen K. (1997) Entwicklung und Anwendung eines Modells für die Dynamik und Zusammensetzung sekundären und marinen Aerosols. *Berichte aus Zentrum für Meeres- und Klimaforschung*, Universität Hamburg, Nr. 30.
- Wagner C. (1993) Entwicklung eines Meßwertaufnahme- und Auswertesystems für chromatographische und elektrochemische Analyseverfahren. *Interdisziplinäre Diplomarbeit* im Fachbereich Informatik/Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Wang H.-C., John W. (1988) Characteristics of the Berner-Impactor for sampling inorganic ions. *Aerosol Science Technology* **11** (4), 157-172.
- Yamulki S., Harrison R.M., Goulding K.W.T. (1996) Ammonia surface-exchange above an agricultural field in southeast England. *Atmospheric Environment* **30**, 109-118.
- Zetsch C. (1991) Photochemischer Abbau in Aerosolphasen. *Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **3**, 59-64.

## 11 Anhang

In den nachfolgenden Tabellen sind die atmosphärischen Konzentrationen anorganischer Aerosolspezies (S. 144-179), die Größenverteilung der partikulären Komponenten (S. 180-200) sowie meteorologische Parameter (S. 201-215) gemittelt über Probenahmezeiten aufgeführt. Insbesondere bei den atmosphärischen Konzentrationen ergänzen sich häufig die Tabellen auf gegenüberliegenden Seiten (Teil 1 und Teil 2). Zum Teil wurden mehrere Messungen gleichzeitig in unterschiedlichen Höhen oder mit verschiedenartigen Probenahmeöffnungen durchgeführt. Derartige Besonderheiten gehen als Parameter in die Tabellen ein. Zusätzlich werden bestimmte Windsektoren mit dem Parameter angegeben. Konzentrationen können nach der Subtraktion des Blindwerts den Wert „0“ haben.

Atmosphärische Konzentrationen werden in [ $\text{nmol m}^{-3}$ ] angegeben.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

< DL	Messwert kleiner als die analytische Nachweisgrenze (Detection Limit)
NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Nicht-Seesalz-Sulfat
NV	Messwert nicht verfügbar
RF	Relative Feuchtigkeit
S	Salzgehalt
SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Seesalz-Sulfat
T	Lufttemperatur
T <sub>w</sub>	Wassertemperatur
WG	Windgeschwindigkeit
WR	Windrichtung

**Deutsche Bucht (DB) 27.7. - 11.8.1994: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl + Cl <sup>-</sup>
27.07.94 20:25	28.07.94 8:00	2.6	213.8	216.5	74.5	85.5	160.0	15.7	26.3	42.1
28.07.94 8:33	28.07.94 20:00	111.7	434.4	546.1	36.5	194.6	231.2	28.6	118.3	146.9
28.07.94 20:23	29.07.94 8:00	69.4	191.2	260.6	3.4	81.4	84.7	9.6	85.4	95.1
29.07.94 8:34	29.07.94 19:52	7.0	59.8	66.8	3.1	44.4	47.5	48.0	103.2	151.2
29.07.94 20:27	30.07.94 9:20	46.3	35.2	81.5	0	29.6	26.8	14.1	99.3	113.4
30.07.94 11:27	30.07.94 22:34	155	159.5	314.5	24.3	70.6	94.9	0	119.0	110.1
30.07.94 23:00	31.07.94 8:06	70.1	230.6	300.8	20.7	100.7	121.4	5.3	77.6	82.9
31.07.94 8:33	31.07.94 20:03	89.7	347.2	436.9	29.8	154.9	184.7	5.8	37.4	43.2
31.07.94 20:30	01.08.94 8:11	79.0	134.1	213.2	16.0	42.4	58.4	22.0	74.6	96.6
01.08.94 8:29	02.08.94 8:00	17.1	222.5	239.7	30.4	97.3	127.7	21.2	126.2	147.4
02.08.94 8:44	03.08.94 8:30	21.2	53.1	74.2	50.1	63.7	113.8	46.1	61.1	107.2
03.08.94 9:56	03.08.94 20:07	156.5	80.3	236.9	63.4	66.4	129.8	5.2	11.9	17.1
03.08.94 20:26	04.08.94 8:05	112.3	207.0	319.2	42.6	113.8	156.4	9.9	43.9	53.7
04.08.94 8:25	04.08.94 20:00	79.6	358.8	438.4	85.6	147.2	232.8	19.3	31.0	50.3
04.08.94 20:35	05.08.94 8:05	104.0	296.7	400.8	78.0	70.7	148.8	175.9	57.4	233.3
05.08.94 8:26	05.08.94 20:42	44.1	245.7	289.7	48.3	69.0	117.3	12.7	110.3	123.0
05.08.94 21:00	06.08.94 8:35	19.5	163.2	182.6	116.2	40.8	157.0	15.2	93.5	108.7
06.08.94 8:55	06.08.94 20:10	7.0	14.6	21.6	3.1	16.2	19.3	7.6	133.4	141.0
06.08.94 20:26	07.08.94 8:08	1.7	3.0	4.7	1.5	7.0	8.6	38.8	138.9	177.7
08.08.94 20:06	09.08.94 8:10	0	8.9	6.7	18.9	9.0	28.0	154.1	47.7	201.7
09.08.94 8:37	09.08.94 20:12	8.1	9.2	17.2	10.4	14.9	25.3	54.2	78.2	132.5
09.08.94 20:40	10.08.94 8:00	9.8	9.4	19.2	10.2	13.3	23.5	26.7	46.7	73.5
10.08.94 8:19	10.08.94 20:00	65.8	81.7	147.4	11.0	47.5	58.5	7.7	43.6	51.3
10.08.94 20:18	11.08.94 8:10	75.1	88.8	163.9	19.6	41.0	60.6	14.9	77.7	92.6

**Deutsche Bucht (DB) 28.4. - 9.5.1995: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl + Cl <sup>-</sup>
28.04.95 20:07	29.04.95 8:02	5.8	4.6	10.3	0	0	0	17.0	12.2	29.2
29.04.95 8:40	29.04.95 19:46	12.6	0	12.6	10.6	9.8	20.4	32.2	7.4	39.5
29.04.95 20:25	30.04.95 9:58	64.4	9.4	73.8	24.7	9.3	34	6.4	65.0	71.5
30.04.95 10:14	30.04.95 20:30	5.5	26.0	31.5	0	43.0	21.5	0	58.0	35.6
30.04.95 20:55	01.05.95 12:00	38.8	77.6	116.4	11.1	94.5	105.6	34.2	21.2	55.4
01.05.95 12:25	01.05.95 23:05	56.2	147	203.2	48.0	130.3	178.3	11.5	24.8	36.3
02.05.95 0:03	02.05.95 10:30	92.8	49.4	142.2	0	152.6	147.1	14.9	34.7	49.6
02.05.95 10:55	02.05.95 18:05	49.4	186.8	236.2	65.5	140.6	206.1	33.4	16.9	50.3
02.05.95 18:32	02.05.95 23:03	4.7	212	216.7	0	174.1	156.2	24.0	13.5	37.5
02.05.95 23:55	03.05.95 9:17	311.9	113.6	425.5	215.9	41.4	257.3	7.0	0	7.0
03.05.95 9:45	03.05.95 15:03	118.3	326.8	445.1	10.4	203.2	213.7	2.4	26.5	28.9
03.05.95 15:29	03.05.95 20:03	0	249.6	223.4	174.2	170.2	344.4	35.2	5.3	40.4
03.05.95 20:32	04.05.95 8:05	0	647.9	603.8	0	388.5	303.0	24.9	0	24.9
04.05.95 9:12	04.05.95 20:10	127.2	574.4	701.6	120.9	355.2	476.1	42.6	0	42.6
04.05.95 20:31	05.05.95 8:00	NV	620.7	NV	275.5	313.7	589.2	9.4	1.9	11.3
05.05.95 8:30	05.05.95 18:02	19.5	941.4	960.9	30.0	656.2	686.2	11.8	47.4	59.2
06.05.95 0:15	06.05.95 9:33	9.8	238.8	248.6	47.1	100.5	147.5	26.3	48.3	74.6
06.05.95 10:03	06.05.95 20:02	5.1	13.7	18.7	17.1	14.6	31.7	48.4	45.1	93.5
06.05.95 20:20	07.05.95 8:10	0.2	9.9	10.1	14.4	16.3	30.7	30.6	18.3	48.8
07.05.95 8:45	07.05.95 18:02	4.2	8.8	13.0	81.3	0	81.3	26.8	40.1	66.9
07.05.95 22:58	08.05.95 8:26	563.8	126.3	690.0	324.8	84.5	409.4	191.4	53.7	245.1
08.05.95 8:56	08.05.95 20:31	8.9	12.8	21.7	10.1	12.9	23.0	101.9	98.7	200.6
08.05.95 20:58	09.05.95 8:05	1.3	0	1.3	4.4	5.0	9.4	287.1	68.7	355.8

**Deutsche Bucht (DB) 27.7. - 11.8.1994: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Parameter
27/07/94 20:25	28/07/94 8:00	1.4	54.7	23.4	<DL	<DL	<DL	
28/07/94 8:33	28/07/94 20:00	5.7	105.2	94.6	4.0	<DL	10.8	
28/07/94 20:23	29/07/94 8:00	4.6	43.7	76.9	2.1	<DL	7.8	
29/07/94 8:34	29/07/94 19:52	7.5	22.6	125.3	3.0	<DL	14.5	W
29/07/94 20:27	30/07/94 9:20	4.1	10.2	68.1	<DL	<DL	7.4	
30/07/94 11:27	30/07/94 22:34	3.4	28.1	56.2	<DL	<DL	6.5	O
30/07/94 23:00	31/07/94 8:06	1.2	47.4	20.4	<DL	<DL	<DL	O
31/07/94 8:33	31/07/94 20:03	0.5	87.0	8.6	<DL	<DL	<DL	O
31/07/94 20:30	01/08/94 8:11	4.1	52.3	67.7	2.6	<DL	8.9	
01/08/94 8:29	02/08/94 8:00	6.8	78.6	113.8	3.6	<DL	13.6	
02/08/94 8:44	03/08/94 8:30	5.2	26.5	86.9	2.0	<DL	10.3	W
03/08/94 9:56	03/08/94 20:07	2.7	37.4	44.9	<DL	<DL	6.2	
03/08/94 20:26	04/08/94 8:05	2.7	48.3	45.4	4.4	<DL	5.8	O
04/08/94 8:25	04/08/94 20:00	1.9	110.6	32.4	4.3	15.8	4.5	O
04/08/94 20:35	05/08/94 8:05	3.1	115.3	52.2	5.5	19.4	7.8	
05/08/94 8:26	05/08/94 20:42	4.6	91.4	76.4	5.1	<DL	9.1	
05/08/94 21:00	06/08/94 8:35	3.4	134.2	57.4	<DL	<DL	6.5	W
06/08/94 8:55	06/08/94 20:10	5.7	12.5	95.0	5.7	<DL	10.5	
06/08/94 20:26	07/08/94 8:08	6.5	5.6	108.3	2.1	<DL	12.3	
08/08/94 20:06	09/08/94 8:10	4.4	22.2	73.8	<DL	<DL	8.1	
09/08/94 8:37	09/08/94 20:12	5.4	12.6	89.7	1.7	<DL	10.2	
09/08/94 20:40	10/08/94 8:00	3.2	9.7	52.7	<DL	<DL	5.7	O
10/08/94 8:19	10/08/94 20:00	2.7	12.6	44.6	<DL	<DL	4.3	
10/08/94 20:18	11/08/94 8:10	3.7	22.4	61.5	2.4	<DL	7.0	

W: Windsektor NW-W-SW

O: Windsektor NO-O-SO

**Deutsche Bucht (DB) 28.4. - 9.5.1995: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Parameter
28/04/95 20:07	29/04/95 8:02	1.6	10.9	26.0	2.3	0.3	6.6	
29/04/95 8:40	29/04/95 19:46	1.7	13.6	28.5	2.6	1.0	7.0	
29/04/95 20:25	30/04/95 9:58	4.6	9.6	76.8	4.2	2.5	13.0	O
30/04/95 10:14	30/04/95 20:30	3.9	0.1	65.4	6.1	10.7	8.0	
30/04/95 20:55	01/05/95 12:00	3.1	21.5	52.1	5.3	4.0	9.7	O
01/05/95 12:25	01/05/95 23:05	2.1	34.0	35.3	5.6	3.3	8.0	O
02/05/95 0:03	02/05/95 10:30	2.9	37.3	48.6	7.3	4.6	11.4	O
02/05/95 10:55	02/05/95 18:05	1.7	57.8	28.5	8.7	NV	8.7	
02/05/95 18:32	02/05/95 23:03	1.7	94.3	28.8	11.8	14.2	<DL	
02/05/95 23:55	03/05/95 9:17	0.6	95.3	9.8	2.2	13.5	<DL	
03/05/95 9:45	03/05/95 15:03	1.3	67.3	22.1	2.1	13.2	<DL	
03/05/95 15:29	03/05/95 20:03	0.6	115.8	9.4	<DL	3.2	<DL	
03/05/95 20:32	04/05/95 8:05	2.1	145.7	35.2	4.3	13.7	<DL	
04/05/95 9:12	04/05/95 20:10	0.5	142.2	7.5	2.8	7.5	<DL	
04/05/95 20:31	05/05/95 8:00	0.3	177.9	5.8	3.7	6.5	<DL	
05/05/95 8:30	05/05/95 18:02	2.1	156.0	35.2	3.6	9.3	<DL	W
06/05/95 0:15	06/05/95 9:33	4.2	78.1	70.0	2.5	2.6	<DL	
06/05/95 10:03	06/05/95 20:02	5.3	7.8	88.3	6.9	3.0	8.6	
06/05/95 20:20	07/05/95 8:10	2.0	7.9	33.1	1.5	1.6	6.6	
07/05/95 8:45	07/05/95 18:02	6.0	16.7	99.4	7.0	3.9	<DL	
07/05/95 22:58	08/05/95 8:26	8.0	249.0	132.8	3.3	6.7	14.9	
08/05/95 8:56	08/05/95 20:31	0.5	16.1	7.6	2.3	10.8	12.2	
08/05/95 20:58	09/05/95 8:05	9.8	12.3	162.9	3.3	7.1	<DL	

W: Windsektor NW-W-SW

O: Windsektor NO-O-SO



**Deutsche Bucht (DB) 24.2.-6.3.1996: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl + Cl <sup>-</sup>
24/02/96 17:36	25/02/96 1:05	0	474.1	425.2	1.4	241.6	243.1	113.6	73.7	187.3
25/02/96 1:45	25/02/96 13:52	NV	313.3	NV	0	146.5	128.2	52.3	61.2	113.5
25/02/96 14:53	26/02/96 0:36	87.3	195.2	282.5	6.6	95.0	101.6	13.4	51.5	64.9
26/02/96 1:04	26/02/96 13:02	95.9	190.3	286.2	1.1	146.5	147.6	5.5	23.8	29.3
27/02/96 17:28	28/02/96 9:34	0	112.5	99.3	53.2	60.7	113.9	20.9	3.5	24.5
28/02/96 10:07	28/02/96 20:10	0	56.3	55.2	11.6	35.9	47.5	0	22.2	12.4
28/02/96 20:43	29/02/96 8:10	0	20.4	11.3	0	31.8	24.1	6.0	8.0	14.0
29/02/96 8:50	29/02/96 21:50	1.2	30.2	31.4	6.1	29.9	36.0	62.1	172.6	234.7
01/03/96 7:07	01/03/96 14:05	0	5.7	2.0	0	0.5	0	21.6	170.9	192.5
01/03/96 15:00	02/03/96 0:57	0	0	0	7.0	0	7.0	7.9	137.1	145.0
02/03/96 1:31	02/03/96 9:27	0	0	0	3.8	16.8	20.6	12.0	99.2	111.2
02/03/96 10:05	02/03/96 21:28	0	10.9	10.8	3.7	38.7	42.4	7.2	51.1	58.3
02/03/96 23:27	03/03/96 9:01	36.3	156.5	192.8	0	147.7	146.3	0	39.8	36.8
03/03/96 10:25	03/03/96 22:00	11.9	131.4	143.4	25.4	105.2	130.6	23.8	21.3	45.1
04/03/96 20:08	05/03/96 8:00	177.6	360.9	538.6	0	279.0	276.7	10.9	27.6	38.6
05/03/96 8:34	05/03/96 17:02	12.2	306.2	318.4	21.5	228.5	250.0	4.2	17.7	21.9
05/03/96 17:25	06/03/96 5:15	13.7	39.0	52.8	8.7	59.7	68.4	24.8	138.9	163.7

**Westerhever (WHA) 27.7.-11.8.1994: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl + Cl <sup>-</sup>
28/07/94 0:00	28/07/94 8:08	251.0	391.0	642.1	24.8	196.1	220.8	8.5	13.3	21.8
28/07/94 8:38	28/07/94 18:57	831.6	377.1	1208.7	79.0	103.4	182.4	12.9	2.9	15.8
28/07/94 19:18	29/07/94 8:15	438.6	233.1	671.7	20.3	73.8	94.2	34.3	60.6	94.9
29/07/94 8:32	29/07/94 21:47	145.0	72.3	217.3	51.4	38.8	90.2	13.0	55.3	68.4
29/07/94 22:10	30/07/94 8:42	378.9	56.9	435.8	6.8	37.0	43.9	9.3	45.1	54.4
30/07/94 9:00	30/07/94 19:45	609.7	181.4	791.1	37.8	78.5	116.3	9.7	23.7	33.4
30/07/94 20:07	31/07/94 6:08	476.6	202.6	679.2	10.7	113.2	123.9	0.9	9.3	10.2
31/07/94 6:33	31/07/94 17:20	662.9	320.7	983.6	64.5	93.4	157.9	15.7	5.4	21.1
31/07/94 17:43	01/08/94 6:17	28.3	295.8	324.1	3.0	38.8	41.8	27.0	7.1	34.1
01/08/94 6:44	02/08/94 10:42	367.4	318.4	685.8	33.8	113.3	147.1	14.0	23.4	37.4
02/08/94 11:07	03/08/94 8:46	225.2	113.4	338.7	72.5	40.6	113.1	2.7	48.3	51.0
03/08/94 9:12	03/08/94 18:01	445.6	152.3	597.9	55.8	80.9	136.7	5.7	0.9	6.6
03/08/94 18:17	04/08/94 5:53	647.5	213.0	860.6	26.6	132.6	159.2	6.8	15.1	21.9
04/08/94 6:18	04/08/94 17:55	579.3	304.7	884.0	96.1	86.2	182.3	41.2	13.7	54.9
04/08/94 18:22	05/08/94 6:21	0	850.6	805.7	48.3	66.0	114.3	5.9	10.1	16.0
05/08/94 6:44	05/08/94 23:30	233.0	282.2	515.2	75.7	76.1	151.8	13.4	17.0	30.4
05/08/94 23:58	06/08/94 10:30	23.7	183.5	207.1	65.9	67.6	133.5	27.3	36.6	63.9
06/08/94 10:48	07/08/94 9:38	39.2	31.3	70.5	3.5	15.3	18.8	36.8	63.5	100.3
07/08/94 9:57	08/08/94 20:02	79.6	28.9	108.5	4.1	18.6	22.7	35.1	109.8	144.9
08/08/94 20:19	09/08/94 8:05	76.5	17.3	93.8	3.6	13.9	17.5	32.9	71.8	104.7
09/08/94 8:26	09/08/94 20:42	75.0	23.4	98.4	9.6	20.5	30.1	43.0	62.2	105.1
09/08/94 21:05	10/08/94 7:11	124.4	18.4	142.8	16.7	6.8	23.6	21.9	27.1	48.9
10/08/94 7:25	10/08/94 17:27	401.1	94.0	495.1	26.8	44.4	71.2	18.2	20.6	38.8
10/08/94 17:47	11/08/94 6:00	364.3	93.8	458.1	16.6	48.0	64.6	9.0	10.6	19.6

**Deutsche Bucht (DB) 24.2.-6.3.1996: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Parameter
24/02/96 17:36	25/02/96 1:05	7.8	43.8	129.3	4.9	8.8	14.8	
25/02/96 1:45	25/02/96 13:52	5.2	32.7	86.9	4.3	5.5	9.8	
25/02/96 14:53	26/02/96 0:36	2.8	29.6	46.8	3.5	6.5	5.9	
26/02/96 1:04	26/02/96 13:02	1.3	33.6	22.4	3.7	3.9	<DL	
27/02/96 17:28	28/02/96 9:34	1.5	46.9	24.2	0.9	1.7	2.7	
28/02/96 10:07	28/02/96 20:10	0	25.5	<DL	<DL	<DL	<DL	
28/02/96 20:43	29/02/96 8:10	0.1	26.4	1.6	<DL	<DL	<DL	
29/02/96 8:50	29/02/96 21:50	11.4	21.5	189.6	3.7	4.3	22.4	W
01/03/96 7:07	01/03/96 14:05	8.9	0.3	148.5	1.8	3.1	17.5	
01/03/96 15:00	02/03/96 0:57	6.7	2.0	111.2	2.6	3.1	12.6	
02/03/96 1:31	02/03/96 9:27	6.0	1.1	100.0	1.8	3.3	11.4	W
02/03/96 10:05	02/03/96 21:28	3.5	2.9	58.8	1.6	5.4	6.6	
02/03/96 23:27	03/03/96 9:01	1.8	6.8	30.1	4.1	4.3	<DL	
03/03/96 10:25	03/03/96 22:00	1.1	28.8	17.8	2.7	1.4	<DL	
04/03/96 20:08	05/03/96 8:00	1.7	49.2	28.7	3.7	5.0	3.8	
05/03/96 8:34	05/03/96 17:02	0.4	45.0	6.6	1.7	1.9	<DL	
05/03/96 17:25	06/03/96 5:15	8.7	15.3	144.6	2.5	2.7	15.9	W

W: Windsektor NW-W-SW

O: Windsektor NO-O-SO

**Westerhever (WHA) 27.7.-11.8.1994: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Parameter
28/07/94 0:00	28/07/94 8:08	1.3	64.8	22.3	3.3	<DL	3.6	
28/07/94 8:38	28/07/94 18:57	0.4	114.3	7.1	4.9	15.7	2.5	
28/07/94 19:18	29/07/94 8:15	4.5	66.8	75.2	3.1	<DL	8.7	
29/07/94 8:32	29/07/94 21:47	4.5	56.6	75.1	2.0	<DL	9.0	W
29/07/94 22:10	30/07/94 8:42	2.8	11.5	47.0	2.0	<DL	5.5	
30/07/94 9:00	30/07/94 19:45	1.9	32.2	32.3	4.1	<DL	4.4	O
30/07/94 20:07	31/07/94 6:08	0.4	46.3	7.0	2.3	<DL	3.4	O
31/07/94 6:33	31/07/94 17:20	0.4	98.7	6.2	5.2	10.6	2.5	O
31/07/94 17:43	01/08/94 6:17	0.6	24.8	10.7	4.0	10.5	3.0	
01/08/94 6:44	02/08/94 10:42	2.0	96.1	33.1	3.9	6.6	4.8	
02/08/94 11:07	03/08/94 8:46	2.4	36.7	40.6	1.2	<DL	5.4	W
03/08/94 9:12	03/08/94 18:01	2.1	37.9	35.8	1.9	<DL	5.5	
03/08/94 18:17	04/08/94 5:53	1.1	45.2	18.6	4.3	10.1	3.1	O
04/08/94 6:18	04/08/94 17:55	0.6	96.0	10.7	6.1	17.9	3.3	O
04/08/94 18:22	05/08/94 6:21	0.5	87.1	7.5	4.8	16.2	2.6	
05/08/94 6:44	05/08/94 23:30	1.7	155.2	28.1	4.0	13.3	4.3	
05/08/94 23:58	06/08/94 10:30	2.5	82.3	42.2	1.7	<DL	4.8	W
06/08/94 10:48	07/08/94 9:38	4.6	11.9	76.9	1.5	3.7	8.0	
07/08/94 9:57	08/08/94 20:02	5.6	11.5	93.6	2.3	3.5	10.6	
08/08/94 20:19	09/08/94 8:05	4.7	11.0	78.3	1.7	<DL	9.2	
09/08/94 8:26	09/08/94 20:42	5.1	14.8	84.5	2.1	<DL	10.0	
09/08/94 21:05	10/08/94 7:11	2.3	9.1	37.6	1.2	<DL	4.4	O
10/08/94 7:25	10/08/94 17:27	1.6	20.8	27.4	2.4	<DL	3.8	
10/08/94 17:47	11/08/94 6:00	1.2	27.6	20.1	3.8	9.9	3.5	

W: Windsektor NW-W-SW

O: Windsektor NO-O-SO

**Westerhever (WHA) 28.4.-9.5.1995: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl + Cl <sup>-</sup>
28/04/95 20:29	29/04/95 8:17	151.5	38.8	190.4	0	24.0	23.0	0	18.5	18.4
29/04/95 8:43	29/04/95 18:35	62.4	55.1	117.5	0.6	31.2	31.9	0	8.7	7.9
29/04/95 18:55	30/04/95 7:55	324.0	100.8	424.8	0	61.8	56.3	0	10.8	7.1
30/04/95 8:15	30/04/95 19:55	279.1	140.2	419.3	4.4	80.6	85.0	4.3	10.5	14.8
30/04/95 20:15	01/05/95 7:55	317.5	222.2	539.7	9.2	168.7	177.9	7.2	11.7	18.9
01/05/95 8:20	01/05/95 19:55	137.3	117.0	254.4	0.6	108.7	109.3	3.8	6.1	9.8
01/05/95 20:15	02/05/95 7:55	232.6	161.8	394.4	1.3	85.2	86.5	1.5	8.6	10.1
02/05/95 8:15	02/05/95 13:55	166.0	169.6	335.6	7.9	85.9	93.8	10.6	11.1	21.7
02/05/95 14:15	02/05/95 19:55	54.6	244.5	299.1	107.6	58.2	165.8	5.6	14.5	20.1
02/05/95 20:15	03/05/95 7:57	330.9	296.8	627.8	19.6	138.0	157.5	1.4	2.9	4.3
03/05/95 8:20	03/05/95 13:55	188.2	276.5	464.7	33.1	100.6	133.8	11.2	1.1	12.3
03/05/95 14:15	03/05/95 20:01	41.9	365.4	407.3	98.3	79.5	177.8	5.7	2.3	8.0
03/05/95 20:15	04/05/95 10:30	14.8	592.2	607.0	52.5	350.6	403.1	0	0	0
04/05/95 10:53	04/05/95 22:53	45.0	731.0	776.0	220.1	329.9	550.0	13.8	0	13.8
04/05/95 23:20	05/05/95 10:55	6.5	678.1	684.6	47.7	345.7	393.4	0	9.2	3.0
05/05/95 11:20	05/05/95 21:55	68.4	929.2	997.6	56.9	496.8	553.7	4.1	9.0	13.1
05/05/95 22:17	06/05/95 8:41	9.0	433.8	442.8	0	201.7	198.2	5.9	33.9	39.8
06/05/95 9:09	06/05/95 22:35	21.7	35.2	57.0	13.6	9.0	22.6	20.3	13.5	33.8
06/05/95 22:52	07/05/95 12:15	19.3	31.1	50.4	13.7	17.6	31.3	20.8	12.7	33.5
07/05/95 12:33	07/05/95 20:08	75.4	43.2	118.6	35.5	10.0	45.5	16.5	7.0	23.4
07/05/95 20:32	08/05/95 11:27	72.6	232.4	305.0	20.4	95.3	115.7	8.6	29.3	38.0
08/05/95 11:49	08/05/95 22:06	122.4	48.2	170.6	8.2	7.9	16.1	52.3	28.1	80.4
08/05/95 22:32	09/05/95 9:35	43.2	7.5	50.7	3.6	4.8	8.4	25.4	26.0	51.3

**Westerhever (WHA) 24.2.-6.3.1996: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl + Cl <sup>-</sup>
24/02/96 17:00	25/02/96 1:00	35.8	397.5	433.3	8.3	195.1	203.4	3.4	6.1	9.5
25/02/96 1:30	25/02/96 13:45	36.5	348.4	384.9	0	176.6	171.9	4.2	6.4	10.6
25/02/96 15:00	26/02/96 2:00	112.6	185.5	298.0	8.8	95.5	104.3	0.4	11.1	11.5
26/02/96 2:24	26/02/96 15:00	92.3	218.0	310.3	5.3	101.0	106.2	2.2	11.2	13.4
27/02/96 17:40	28/02/96 9:57	147.6	344.8	492.4	12.1	143.3	155.4	5.6	10.9	16.5
28/02/96 10:37	28/02/96 20:15	20.8	151.1	171.9	3.9	64.3	68.2	1.8	22.9	24.7
28/02/96 21:05	29/02/96 11:00	0	68.8	66.4	7.1	40.8	47.9	4.3	5.4	9.7
29/02/96 14:00	29/02/96 22:45	42.5	10.8	53.3	0.9	1.6	2.5	72.6	123.0	195.5
01/03/96 8:00	01/03/96 16:10	42.2	9.4	51.5	1.4	2.6	4.0	18.5	43.1	61.6
01/03/96 16:45	02/03/96 2:33	81.0	1.1	82.0	13.5	2.5	16.0	0	137.7	131.9
02/03/96 3:40	02/03/96 12:00	47.7	4.3	51.9	3.6	11.2	14.8	9.3	24.7	34.0
02/03/96 12:50	02/03/96 22:30	0	0	0	0	87.7	5.6	0	56.8	35.6
02/03/96 23:15	03/03/96 8:33	287.8	119.5	407.3	0	124.3	121.7	12.9	19.7	32.5
03/03/96 9:08	03/03/96 23:00	79.2	168.5	247.7	4.6	108.3	112.9	22.2	14.4	36.6
04/03/96 19:00	05/03/96 8:00	302.3	332.2	634.5	11.5	221.5	233.0	3.2	6.9	10.2
05/03/96 8:20	05/03/96 19:00	23.4	332.3	355.6	162.6	63.9	226.6	5.2	10.0	15.2
05/03/96 19:25	06/03/96 7:00	33.9	79.6	113.5	4.2	54.9	59.0	35.6	33.1	68.7



**Lubiatowo (LUB) 20.9.-29.9.1994: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Höhe üNN	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl+Cl <sup>-</sup>
22/09/94 16:00	23/09/94 7:50	0.7	0	76.4	36.6	0	20.4	16.8	0	56.5	53.2
22/09/94 16:00	23/09/94 7:50	1.6	NV	NV	78.2	NV	NV	32.9	NV	NV	90.6
22/09/94 16:00	23/09/94 7:50	3.9	NV	NV	80.9	NV	NV	36.9	NV	NV	43.5
23/09/94 9:20	23/09/94 19:44	0.7	24.0	79.3	103.2	21.1	56.0	77.1	0	49.5	34.6
23/09/94 21:40	24/09/94 9:16	0.7	0	63.0	48.6	12.0	39.4	51.4	2.2	10.0	12.2
24/09/94 10:36	24/09/94 21:40	3.9	20.7	73.6	94.3	45.4	13.9	59.3	6.2	9.9	16.1
24/09/94 22:27	25/09/94 10:10	3.9	90.6	78.8	169.4	43.9	21.1	65.1	8.3	7.1	15.4
25/09/94 11:07	25/09/94 21:58	3.9	288.2	74.9	363.1	1.6	61.8	63.4	3.9	18.9	22.8
25/09/94 22:38	26/09/94 11:38	0.7	48.1	186.7	234.8	69.8	55.7	125.5	22.6	17.3	39.8
26/09/94 11:28	26/09/94 22:16	0.7	173.6	261.3	434.9	41.5	32.1	73.7	0	15.1	11.6
26/09/94 11:28	26/09/94 22:16	1.6	NV	NV	307.8	NV	NV	70.7	NV	NV	21.2
26/09/94 11:28	26/09/94 22:16	3.9	NV	NV	425.5	NV	NV	87.6	NV	NV	22.2
26/09/94 23:46	27/09/94 10:55	0.7	40.8	68.5	109.3	27.3	28.3	55.6	11.5	15.4	26.9
27/09/94 12:35	27/09/94 21:41	0.7	148.3	68.8	217.1	29.3	43.3	72.6	24.0	27.2	51.2
27/09/94 12:35	27/09/94 21:41	1.6	NV	NV	165.6	NV	NV	53.4	NV	NV	68.3
27/09/94 12:35	27/09/94 21:41	3.9	NV	NV	105.8	NV	NV	58.8	NV	NV	60.1
27/09/94 22:31	28/09/94 9:24	0.7	35.3	7.0	42.3	0	43.0	22.1	51.7	98.7	150.4
27/09/94 22:31	28/09/94 9:24	1.6	NV	NV	25.0	NV	NV	20.0	NV	NV	335.0
27/09/94 22:31	28/09/94 9:24	3.9	NV	NV	38.6	NV	NV	20.9	NV	NV	158.9
28/09/94 10:59	28/09/94 21:39	0.7	32.8	7.7	40.6	11.6	8.1	19.7	26.7	89.9	116.6
28/09/94 10:59	28/09/94 21:39	1.6	NV	NV	35.0	NV	NV	16.9	NV	NV	239.1
28/09/94 10:59	28/09/94 21:39	3.9	NV	NV	50.8	NV	NV	32.5	NV	NV	205.4
28/09/94 23:23	29/09/94 10:41	0.7	249.1	56.7	305.8	112.9	19.8	132.6	71.0	6.7	77.8
28/09/94 23:23	29/09/94 10:41	1.6	NV	NV	230.8	NV	NV	87.9	NV	NV	58.6
28/09/94 23:23	29/09/94 10:41	3.9	NV	NV	281.9	NV	NV	156.3	NV	NV	82.3

**Lubiatowo (LUB) 12.9.-18.9.1995: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl+Cl <sup>-</sup>
14/09/95 18:15	15/09/95 9:50	a	NV	NV	237.8	NV	NV	71.4	NV	NV	73.2
14/09/95 18:15	15/09/95 9:50	b	NV	NV	250.7	NV	NV	78.2	NV	NV	46.5
14/09/95 18:15	15/09/95 9:50	c	0	201.5	200.6	17.3	31.3	48.6	6.4	5.2	11.6
14/09/95 18:15	15/09/95 9:41	e	NV	NV	212.8	NV	NV	77.6	NV	NV	14.2
15/09/95 11:17	16/09/95 9:02	a	NV	NV	46.1	NV	NV	26.7	NV	NV	70.6
15/09/95 11:17	16/09/95 9:02	b	NV	NV	42.7	NV	NV	28.1	NV	NV	64.9
15/09/95 11:17	16/09/95 9:02	c	1.3	38.8	40.1	8.1	4.8	12.9	7.6	12.7	20.3
15/09/95 11:28	16/09/95 9:23	e	NV	NV	44.3	NV	NV	28.5	NV	NV	27.2
16/09/95 11:10	17/09/95 9:26	b	NV	NV	31.5	NV	NV	6.4	NV	NV	2.8
16/09/95 11:10	17/09/95 9:26	c	4.2	20.7	25.0	1.4	1.8	3.2	0	0.4	0.2
16/09/95 11:37	17/09/95 9:45	f	NV	NV	93.9	NV	NV	4.6	NV	NV	3.5
17/09/95 10:57	17/09/95 17:55	a	NV	NV	61.9	NV	NV	5.7	NV	NV	4.1
17/09/95 10:57	17/09/95 17:55	b	NV	NV	56.1	NV	NV	7.5	NV	NV	3.4
17/09/95 10:57	17/09/95 17:55	c	0	42.5	36.7	2.5	1.0	3.4	0	0.3	0
17/09/95 11:10	17/09/95 18:13	e	NV	NV	48.1	NV	NV	6.9	NV	NV	3.1
Isokinetische Probenahmen		a:	am Strand		e: 30 m hoher Turm						
Nicht-isokinetische Probenahmen		b:	am Strand		f: Brandungszone						
Denuder-Differenz-Methode (mit Vorabscheider)		c:	am Strand								

**Lubiatowo (LUB) 20.9.-29.9.1994: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Höhe üNN	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
22/09/94 16:00	23/09/94 7:50	0.7	2.8	19.3	46.4	0.4	7.7	6.3
22/09/94 16:00	23/09/94 7:50	1.6	4.5	34.3	74.3	1.3	4.7	9.6
22/09/94 16:00	23/09/94 7:50	3.9	2.4	39.9	40.3	2.0	4.3	5.7
23/09/94 9:20	23/09/94 19:44	0.7	1.8	9.2	29.2	<DL	4.4	4.8
23/09/94 21:40	24/09/94 9:16	0.7	0	13.9	<DL	<DL	1.9	<DL
24/09/94 10:36	24/09/94 21:40	3.9	0	39.0	<DL	1.2	7.2	<DL
24/09/94 22:27	25/09/94 10:10	3.9	0	80.2	0	2.2	3.0	<DL
25/09/94 11:07	25/09/94 21:58	3.9	0	81.9	<DL	3.1	6.5	<DL
25/09/94 22:38	26/09/94 11:38	0.7	0	78.4	<DL	2.1	4.5	<DL
26/09/94 11:28	26/09/94 22:16	0.7	0	97.6	<DL	3.7	4.2	<DL
26/09/94 11:28	26/09/94 22:16	1.6	0	97.6	<DL	3.6	4.5	<DL
26/09/94 11:28	26/09/94 22:16	3.9	0	100.9	<DL	3.1	7.0	<DL
26/09/94 23:46	27/09/94 10:55	0.7	0.6	36.5	10.0	<DL	3.3	<DL
27/09/94 12:35	27/09/94 21:41	0.7	1.7	90.3	28.6	0.5	3.3	5.2
27/09/94 12:35	27/09/94 21:41	1.6	1.6	59.2	26.5	1.1	4.9	8.0
27/09/94 12:35	27/09/94 21:41	3.9	1.7	84.6	28.6	<DL	4.1	5.2
27/09/94 22:31	28/09/94 9:24	0.7	12.4	0	206.9	2.6	7.4	23.0
27/09/94 22:31	28/09/94 9:24	1.6	16.8	15.1	280.0	4.3	8.9	33.0
27/09/94 22:31	28/09/94 9:24	3.9	11.6	11.2	192.9	3.1	6.7	22.2
28/09/94 10:59	28/09/94 21:39	0.7	11.0	7.9	183.9	2.4	7.2	21.1
28/09/94 10:59	28/09/94 21:39	1.6	17.5	0	291.4	3.6	8.9	27.2
28/09/94 10:59	28/09/94 21:39	3.9	17.4	9.8	289.8	2.7	8.0	22.9
28/09/94 23:23	29/09/94 10:41	0.7	3.6	52.7	60.3	2.2	6.0	8.1
28/09/94 23:23	29/09/94 10:41	1.6	2.7	46.3	44.8	1.1	4.3	6.7
28/09/94 23:23	29/09/94 10:41	3.9	3.3	59.1	54.9	1.4	4.3	7.6

**Lubiatowo (LUB) 12.9.-18.9.1995: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
14/09/95 18:15	15/09/95 9:50	a	3.0	89.5	49.6	7.1	3.5	5.7
14/09/95 18:15	15/09/95 9:50	b	2.7	80.5	44.6	7.6	3.1	5.1
14/09/95 18:15	15/09/95 9:50	c	0.7	76.2	11.3	4.9	0.8	<DL
14/09/95 18:15	15/09/95 9:41	e	1.0	80.8	16.4	5.8	2.0	<DL
15/09/95 11:17	16/09/95 9:02	a	3.7	18.0	62.4	2.7	1.3	6.8
15/09/95 11:17	16/09/95 9:02	b	3.6	19.2	60.2	2.2	1.6	6.5
15/09/95 11:17	16/09/95 9:02	c	1.1	19.2	18.0	1.0	0.2	<DL
15/09/95 11:28	16/09/95 9:23	e	1.7	17.0	27.6	1.1	0.8	3.0
16/09/95 11:10	17/09/95 9:26	b	0.2	11.5	3.9	1.0	0.1	<DL
16/09/95 11:10	17/09/95 9:26	c	0	9.2	0.6	0.4	0	<DL
16/09/95 11:37	17/09/95 9:45	f	0.2	8.8	3.8	1.2	0.5	<DL
17/09/95 10:57	17/09/95 17:55	a	0	14.8	0.3	2.1	<DL	<DL
17/09/95 10:57	17/09/95 17:55	b	0.2	15.3	3.6	3.4	0.6	<DL
17/09/95 10:57	17/09/95 17:55	c	0	15.4	<DL	1.2	0	<DL
17/09/95 11:10	17/09/95 18:13	e	0	15.0	0.7	1.4	0.3	<DL
Isokinetische Probenahmen		a: am Strand	e: 30 m hoher Turm					
Nicht-isokinetische Probenahmen		b: am Strand	f: Brandungszone					
Denuder-Differenz-Methode (mit Vorabscheider)		c: am Strand						

**Lubiatowo (LUB) 12.9.-18.9.1995: Atmosphärische Konzentrationen,**  
 1. Fortsetzung Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl+Cl <sup>-</sup>
17/09/95 19:15	18/09/95 9:55	a	NV	NV	48.4	NV	NV	9.9	NV	NV	4.6
17/09/95 19:15	18/09/95 9:55	b	NV	NV	46.2	NV	NV	11.5	NV	NV	4.3
17/09/95 19:15	18/09/95 9:55	c	6.8	33.2	39.9	3.5	3.0	6.6	1.4	0	1.4
17/09/95 19:23	18/09/95 10:09	e	NV	NV	43.0	NV	NV	9.9	NV	NV	3.1
18/09/95 11:24	18/09/95 18:05	a	NV	NV	54.6	NV	NV	9.0	NV	NV	3.5
18/09/95 11:24	18/09/95 18:05	b	NV	NV	48.8	NV	NV	10.7	NV	NV	0.8
18/09/95 11:24	18/09/95 18:05	c	15.6	34.4	50.0	3.1	3.5	6.6	20.0	0	20.0
18/09/95 11:34	18/09/95 18:05	e	NV	NV	36.0	NV	NV	9.6	NV	NV	5.2
19/09/95 10:41	19/09/95 19:00	a	NV	NV	78.8	NV	NV	32.3	NV	NV	15.6
19/09/95 10:41	19/09/95 19:00	b	NV	NV	79.0	NV	NV	32.8	NV	NV	8.9
19/09/95 10:41	19/09/95 19:00	c	2.6	63.6	66.2	6.2	14.4	20.5	0	1.3	1.1
19/09/95 10:41	19/09/95 19:07	e	NV	NV	65.1	NV	NV	26.3	NV	NV	9.1
19/09/95 10:05	23/09/95 10:15	f	NV	NV	69.9	NV	NV	38.6	NV	NV	33.2
19/09/95 20:10	20/09/95 10:19	a	NV	NV	84.2	NV	NV	26.9	NV	NV	9.4
19/09/95 20:10	20/09/95 10:19	b	NV	NV	75.9	NV	NV	27.3	NV	NV	9.9
19/09/95 20:10	20/09/95 10:19	c	12.7	61.4	74.1	3.5	14.5	18.0	2.1	5.6	7.7
19/09/95 20:20	20/09/95 10:18	e	NV	NV	80.2	NV	NV	31.1	NV	NV	12.5
20/09/95 11:47	20/09/95 19:00	a	NV	NV	103.9	NV	NV	49.3	NV	NV	17.5
20/09/95 11:47	20/09/95 19:00	b	NV	NV	104.5	NV	NV	48.5	NV	NV	17.6
20/09/95 11:47	20/09/95 19:00	c	7.1	90.4	97.6	11.6	21.0	32.7	5.2	4.2	9.4
20/09/95 11:15	20/09/95 19:00	e	NV	NV	80.3	NV	NV	38.5	NV	NV	14.6
20/09/95 20:07	21/09/95 8:58	a	NV	NV	91.4	NV	NV	33.1	NV	NV	37.7
20/09/95 20:07	21/09/95 8:58	b	NV	NV	94.2	NV	NV	28.6	NV	NV	23.0
20/09/95 20:07	21/09/95 8:58	c	40.2	34.4	74.6	8.3	12.9	21.2	1.7	16.4	18.1
20/09/95 20:00	21/09/95 9:03	e	NV	NV	80.7	NV	NV	25.2	NV	NV	9.7
21/09/95 10:06	21/09/95 18:26	a	NV	NV	82.2	NV	NV	35.8	NV	NV	85.6
21/09/95 10:06	21/09/95 18:26	b	NV	NV	66.3	NV	NV	32.0	NV	NV	48.8
21/09/95 10:06	21/09/95 18:26	c	20.9	41.8	62.7	7.0	12.1	19.0	0.8	24.0	24.7
21/09/95 10:20	21/09/95 18:40	e	NV	NV	65.8	NV	NV	35.5	NV	NV	28.3
21/09/95 20:01	22/09/95 9:28	a	NV	NV	57.9	NV	NV	25.1	NV	NV	35.0
21/09/95 20:01	22/09/95 9:28	b	NV	NV	55.1	NV	NV	25.4	NV	NV	31.4
21/09/95 20:01	22/09/95 9:28	c	12.9	38.6	51.4	4.3	3.2	7.5	2.6	13.8	16.4
21/09/95 19:40	22/09/95 9:18	e	NV	NV	48.9	NV	NV	28.5	NV	NV	19.0
22/09/95 10:45	22/09/95 19:00	a	NV	NV	39.2	NV	NV	34.1	NV	NV	31.6
22/09/95 10:45	22/09/95 19:00	b	NV	NV	31.2	NV	NV	39.9	NV	NV	39.4
22/09/95 10:45	22/09/95 19:00	c	3.6	29.6	33.3	13.8	5.9	19.7	4.9	4.3	9.3
22/09/95 11:15	22/09/95 18:45	e	NV	NV	20.0	NV	NV	36.9	NV	NV	9.4
22/09/95 20:00	23/09/95 10:18	a	NV	NV	139.1	NV	NV	91.4	NV	NV	8.9
22/09/95 20:00	23/09/95 10:18	b	NV	NV	145.1	NV	NV	98.4	NV	NV	8.9
22/09/95 20:00	23/09/95 10:18	c	1.2	111.6	112.8	5.4	61.8	67.2	1.9	3.4	5.3
22/09/95 20:12	23/09/95 10:33	e	NV	NV	99.1	NV	NV	92.8	NV	NV	8.3
23/09/95 11:45	23/09/95 18:30	a	NV	NV	37.9	NV	NV	33.1	NV	NV	103.9
23/09/95 11:45	23/09/95 18:30	b	NV	NV	21.5	NV	NV	38.2	NV	NV	64.9
23/09/95 11:45	23/09/95 18:30	c	5.9	31.7	37.6	9.0	9.8	18.8	0	31.6	30.4
23/09/95 11:25	24/09/95 9:32	e	NV	NV	26.4	NV	NV	24.1	NV	NV	31.7
23/09/95 19:56	24/09/95 9:46	a	NV	NV	23.5	NV	NV	18.7	NV	NV	20.6
23/09/95 19:56	24/09/95 9:46	b	NV	NV	21.9	NV	NV	21.5	NV	NV	25.7
23/09/95 19:56	24/09/95 9:46	c	1.8	13.7	15.5	1.0	4.6	5.6	0	3.6	1.7
Isokinetische Probenahmen		a: am Strand		e: 30 m hoher Turm							
Nicht-isokinetische Probenahmen		b: am Strand		f: Brandungszone							
Denuder-Differenz-Methode (mit Vorabscheider)		c: am Strand									

**Lubiatowo (LUB) 12.9.-18.9.1995: Atmosphärische Konzentrationen,**

## 1. Fortsetzung Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
17/09/95 19:15	18/09/95 9:55	a	0.1	16.7	1.0	1.8	2.0	< DL
17/09/95 19:15	18/09/95 9:55	b	0	17.1	0.7	2.5	4.0	< DL
17/09/95 19:15	18/09/95 9:55	c	0	6.9	0.5	1.9	0.9	< DL
17/09/95 19:23	18/09/95 10:09	e	0	14.5	0.7	2.1	3.0	< DL
18/09/95 11:24	18/09/95 18:05	a	0	12.0	0	1.8	2.1	< DL
18/09/95 11:24	18/09/95 18:05	b	0	12.5	0	2.0	2.2	< DL
18/09/95 11:24	18/09/95 18:05	c	0	12.3	< DL	1.1	1.3	< DL
18/09/95 11:34	18/09/95 18:05	e	0	11.8	0	1.9	6.7	< DL
19/09/95 10:41	19/09/95 19:00	a	0	27.3	0.5	2.9	5.8	< DL
19/09/95 10:41	19/09/95 19:00	b	0.1	29.3	1.1	3.4	6.9	< DL
19/09/95 10:41	19/09/95 19:00	c	0.1	22.1	0.9	2.4	2.0	< DL
19/09/95 10:41	19/09/95 19:07	e	0	23.9	0.8	4.0	5.1	< DL
19/09/95 10:05	23/09/95 10:15	f	1.2	17.3	20.8	3.1	3.2	2.2
19/09/95 20:10	20/09/95 10:19	a	0.1	26.2	1.0	3.1	4.3	< DL
19/09/95 20:10	20/09/95 10:19	b	0.1	26.1	1.4	3.6	6.6	< DL
19/09/95 20:10	20/09/95 10:19	c	0.2	24.2	2.9	4.6	1.1	< DL
19/09/95 20:20	20/09/95 10:18	e	0.1	24.5	1.1	3.2	5.0	< DL
20/09/95 11:47	20/09/95 19:00	a	0.4	24.7	6.3	5.2	6.6	< DL
20/09/95 11:47	20/09/95 19:00	b	0.4	24.8	6.4	4.9	5.9	< DL
20/09/95 11:47	20/09/95 19:00	c	0.1	23.0	1.9	4.4	1.1	< DL
20/09/95 11:15	20/09/95 19:00	e	0.2	20.6	3.8	4.1	4.7	< DL
20/09/95 20:07	21/09/95 8:58	a	1.9	13.1	31.1	7.1	14.8	5.5
20/09/95 20:07	21/09/95 8:58	b	1.2	12.0	20.4	6.5	5.8	< DL
20/09/95 20:07	21/09/95 8:58	c	1.0	11.8	16.4	6.0	3.2	< DL
20/09/95 20:00	21/09/95 9:03	e	0.7	10.9	11.4	5.7	5.2	< DL
21/09/95 10:06	21/09/95 18:26	a	3.8	10.4	64.0	3.8	14.4	12.1
21/09/95 10:06	21/09/95 18:26	b	2.4	9.9	39.5	3.4	1.0	6.1
21/09/95 10:06	21/09/95 18:26	c	1.3	10.3	22.3	3.0	1.8	< DL
21/09/95 10:20	21/09/95 18:40	e	1.5	10.5	25.1	3.7	4.3	8.9
21/09/95 20:01	22/09/95 9:28	a	2.7	9.0	44.2	2.8	3.7	5.9
21/09/95 20:01	22/09/95 9:28	b	2.5	7.1	42.4	2.8	3.0	5.6
21/09/95 20:01	22/09/95 9:28	c	0.8	7.9	13.6	1.9	< DL	< DL
21/09/95 19:40	22/09/95 9:18	e	0.7	16.9	12.0	1.5	1.0	< DL
22/09/95 10:45	22/09/95 19:00	a	1.4	12.2	23.7	1.4	< DL	< DL
22/09/95 10:45	22/09/95 19:00	b	1.8	11.9	30.2	1.7	< DL	< DL
22/09/95 10:45	22/09/95 19:00	c	0.4	11.5	6.2	1.2	< DL	< DL
22/09/95 11:15	22/09/95 18:45	e	0.4	9.7	6.2	1.1	< DL	< DL
22/09/95 20:00	23/09/95 10:18	a	0.5	29.9	7.8	3.3	< DL	< DL
22/09/95 20:00	23/09/95 10:18	b	0.6	27.4	9.4	3.3	0.4	< DL
22/09/95 20:00	23/09/95 10:18	c	0	26.6	0.7	2.7	< DL	< DL
22/09/95 20:12	23/09/95 10:33	e	0.4	26.2	6.2	2.4	0.5	< DL
23/09/95 11:45	23/09/95 18:30	a	4.0	13.8	66.8	1.7	0.8	9.0
23/09/95 11:45	23/09/95 18:30	b	3.0	11.2	50.4	2.1	< DL	< DL
23/09/95 11:45	23/09/95 18:30	c	1.3	10.0	21.4	0.8	0.2	< DL
23/09/95 11:25	24/09/95 9:32	e	1.8	8.3	30.4	1.7	0.6	3.9
23/09/95 19:56	24/09/95 9:46	a	1.4	5.3	23.4	1.2	0.5	< DL
23/09/95 19:56	24/09/95 9:46	b	1.9	5.1	31.4	1.6	0.5	< DL
23/09/95 19:56	24/09/95 9:46	c	0.1	4.1	2.2	0.4	< DL	< DL
Isokinetische Probenahmen		a: am Strand	e: 30 m hoher Turm					
Nicht-isokinetische Probenahmen		b: am Strand	f: Brandungszone					
Denuder-Differenz-Methode (mit Vorabscheider)		c: am Strand						



**Lubiatowo (LUB) 12.9.-18.9.1995: Atmosphärische Konzentrationen,**  
2. Fortsetzung Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	HCl+Cl <sup>-</sup>
24/09/95 11:27	24/09/95 18:09	a	NV	NV	92.7	NV	NV	39.6	NV	NV	32.9
24/09/95 11:27	24/09/95 18:09	b	NV	NV	86.8	NV	NV	46.8	NV	NV	29.1
24/09/95 11:27	24/09/95 18:09	c	16.1	63.8	79.8	10.8	9.0	19.9	0	59.8	14.4
24/09/95 11:15	24/09/95 18:26	e	NV	NV	63.1	NV	NV	39.5	NV	NV	25.8
24/09/95 12:14	25/09/95 9:20	f	NV	NV	141.6	NV	NV	87.8	NV	NV	9.4
24/09/95 19:27	25/09/95 9:06	a	NV	NV	189.6	NV	NV	49.7	NV	NV	16.7
24/09/95 19:27	25/09/95 9:06	b	NV	NV	185.3	NV	NV	47.9	NV	NV	20.3
24/09/95 19:27	25/09/95 9:06	c	3.6	170.7	174.3	10.7	31.5	42.2	2.6	4.8	7.4
24/09/95 19:13	25/09/95 8:57	e	NV	NV	170.4	NV	NV	51.6	NV	NV	15.0
25/09/95 10:44	25/09/95 21:32	a	NV	NV	144.8	NV	NV	67.6	NV	NV	25.8
25/09/95 10:44	25/09/95 21:32	b	NV	NV	143.4	NV	NV	76.1	NV	NV	16.3
25/09/95 10:44	25/09/95 21:32	c	6.1	135.4	141.5	22.0	26.8	48.8	8.0	2.4	10.4
25/09/95 10:18	25/09/95 22:02	e	NV	NV	124.5	NV	NV	66.1	NV	NV	16.4
25/09/95 11:36	28/09/95 9:50	f	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
25/09/95 22:44	26/09/95 9:00	a	NV	NV	76.6	NV	NV	29.2	NV	NV	8.5
25/09/95 22:44	26/09/95 9:00	b	NV	NV	59.8	NV	NV	32.2	NV	NV	5.3
25/09/95 22:44	26/09/95 9:00	c	7.8	53.8	61.7	7.9	12.3	20.2	1.2	0.9	2.1
25/09/95 22:28	26/09/95 9:16	e	NV	NV	34.4	NV	NV	17.3	NV	NV	15.4
26/09/95 10:24	26/09/95 21:27	a	NV	NV	36.5	NV	NV	33.8	NV	NV	16.2
26/09/95 10:24	26/09/95 21:27	b	NV	NV	32.4	NV	NV	36.7	NV	NV	17.0
26/09/95 10:24	26/09/95 21:27	c	6.3	22.3	28.6	6.3	11.0	17.2	2.1	2.4	4.5
26/09/95 10:40	26/09/95 21:15	e	NV	NV	32.0	NV	NV	35.7	NV	NV	16.6
26/09/95 22:38	27/09/95 9:48	a	NV	NV	11.3	NV	NV	17.4	NV	NV	46.2
26/09/95 22:38	27/09/95 9:48	b	NV	NV	9.7	NV	NV	19.5	NV	NV	49.9
26/09/95 22:38	27/09/95 9:48	c	4.4	5.2	9.6	0.9	4.8	5.7	0.6	8.3	8.8
26/09/95 22:14	27/09/95 9:31	e	NV	NV	11.4	NV	NV	13.8	NV	NV	44.9
27/09/95 11:13	27/09/95 21:27	a	NV	NV	16.8	NV	NV	12.4	NV	NV	27.1
27/09/95 11:13	27/09/95 21:27	b	NV	NV	10.5	NV	NV	15.8	NV	NV	28.3
27/09/95 11:13	27/09/95 21:27	c	2.1	12.5	14.6	2.1	3.7	5.8	2.1	5.3	7.3
27/09/95 10:47	27/09/95 21:42	e	NV	NV	14.4	NV	NV	12.4	NV	NV	25.5
27/09/95 22:26	28/09/95 9:32	a	NV	NV	34.3	NV	NV	11.4	NV	NV	21.1
27/09/95 22:26	28/09/95 9:32	b	NV	NV	17.5	NV	NV	11.6	NV	NV	9.9
27/09/95 22:26	28/09/95 9:32	c	10.5	6.8	17.3	1.7	4.7	6.4	0.8	2.7	3.4
Isokinetische Probenahmen		a: am Strand		e: 30 m hoher Turm							
Nicht-isokinetische Probenahmen		b: am Strand		f: Brandungszone							
Denuder-Differenz-Methode (mit Vorabscheider)		c: am Strand									

**Lubiatowo (LUB) 12.9.-18.9.1995: Atmosphärische Konzentrationen,**

## 2. Fortsetzung Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
24/09/95 11:27	24/09/95 18:09	a	1.4	23.5	22.6	1.1	0.9	<DL
24/09/95 11:27	24/09/95 18:09	b	1.3	23.9	22.0	1.4	0	<DL
24/09/95 11:27	24/09/95 18:09	c	0.4	23.3	6.9	0.5	<DL	<DL
24/09/95 11:15	24/09/95 18:26	e	1.2	24.0	20.5	1.2	0.6	<DL
24/09/95 12:14	25/09/95 9:20	f	0.5	55.3	8.6	2.5	2.2	<DL
24/09/95 19:27	25/09/95 9:06	a	0.3	58.0	5.0	3.3	3.1	<DL
24/09/95 19:27	25/09/95 9:06	b	0.3	47.6	5.4	3.3	3.5	<DL
24/09/95 19:27	25/09/95 9:06	c	0.1	67.7	2.2	2.5	0.5	<DL
24/09/95 19:13	25/09/95 8:57	e	0.3	55.4	4.7	2.9	2.6	<DL
25/09/95 10:44	25/09/95 21:32	a	0.7	52.9	11.1	2.2	0.8	<DL
25/09/95 10:44	25/09/95 21:32	b	0.8	53.0	12.6	2.4	12.1	<DL
25/09/95 10:44	25/09/95 21:32	c	0.3	52.7	4.3	1.9	1.4	<DL
25/09/95 10:18	25/09/95 22:02	e	0.4	47.8	7.4	2.3	0.5	<DL
25/09/95 11:36	28/09/95 9:50	f	NV	NV	NV	NV	NV	NV
25/09/95 22:44	26/09/95 9:00	a	0.4	23.6	7.2	1.9	2.9	<DL
25/09/95 22:44	26/09/95 9:00	b	0.3	23.6	5.8	1.9	1.3	<DL
25/09/95 22:44	26/09/95 9:00	c	0.1	23.8	1.9	1.4	<DL	<DL
25/09/95 22:28	26/09/95 9:16	e	0.1	9.2	1.8	0.7	1.0	<DL
26/09/95 10:24	26/09/95 21:27	a	1.3	7.8	21.2	0.9	1.4	<DL
26/09/95 10:24	26/09/95 21:27	b	1.4	8.2	23.7	1.0	1.4	<DL
26/09/95 10:24	26/09/95 21:27	c	0.2	7.6	3.9	<DL	<DL	<DL
26/09/95 10:40	26/09/95 21:15	e	1.2	8.5	20.1	1.0	<DL	<DL
26/09/95 22:38	27/09/95 9:48	a	2.9	6.1	49.1	1.8	<DL	5.6
26/09/95 22:38	27/09/95 9:48	b	3.1	5.6	51.7	1.8	0.1	5.9
26/09/95 22:38	27/09/95 9:48	c	0.4	4.8	6.7	<DL	<DL	<DL
26/09/95 22:14	27/09/95 9:31	e	2.6	4.8	42.8	1.7	0.5	4.6
27/09/95 11:13	27/09/95 21:27	a	1.7	8.9	27.8	1.2	0.2	<DL
27/09/95 11:13	27/09/95 21:27	b	1.9	8.3	32.3	1.2	<DL	<DL
27/09/95 11:13	27/09/95 21:27	c	0.3	7.7	4.3	<DL	<DL	<DL
27/09/95 10:47	27/09/95 21:42	e	1.6	6.7	27.1	1.0	<DL	<DL
27/09/95 22:26	28/09/95 9:32	a	2.1	8.3	34.4	1.8	0	<DL
27/09/95 22:26	28/09/95 9:32	b	0.8	7.4	13.9	0.6	<DL	<DL
27/09/95 22:26	28/09/95 9:32	c	0.3	7.6	5.7	0.5	<DL	<DL
Isokinetische Probenahmen		a: am Strand	e: 30 m hoher Turm					
Nicht-isokinetische Probenahmen		b: am Strand	f: Brandungszone					
Denuder-Differenz-Methode (mit Vorabscheider)		c: am Strand						

**Vindeby (VIN) 27.10.-10.11.1994: Atmosphärische Konzentrationen.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
27/10/94 17:20	28/10/94 10:10	<b>A</b>	154.9	114.0	28.9	1.2	24.0	20.7	0.6	0.4	<DL
		<b>B</b>	148.1	107.1	27.4	1.0	23.0	17.2	0.6	0.4	<DL
		<b>C</b>	104.6	78.8	17.4	0.6	18.0	9.8	<DL	<DL	<DL
		<b>D</b>	147.8	108.6	26.5	1.1	23.7	17.5	0.8	0.8	<DL
28/10/94 16:40	29/10/94 9:40	<b>A</b>	259.8	165.2	47.8	1.3	42.9	22.0	1.2	0.6	<DL
		<b>B</b>	254.7	164.9	37.0	1.1	33.1	18.2	1.0	0.5	<DL
		<b>C</b>	170.9	107.9	30.5	0.7	27.6	11.4	0.6	0.8	<DL
		<b>D</b>	261.4	163.4	43.0	1.3	43.9	21.5	1.1	1.0	<DL
29/10/94 12:32	30/10/94 8:18	<b>A</b>	149.8	87.6	34.5	1.2	17.8	20.1	1.5	1.3	<DL
		<b>B</b>	147.8	89.6	33.6	1.2	19.3	20.5	1.5	1.1	2.0
		<b>C</b>	93.1	60.5	19.7	0.6	12.7	9.3	0.9	0.1	<DL
		<b>D</b>	139.3	87.7	28.0	1.1	18.9	18.4	1.5	1.1	<DL
30/10/94 12:55	31/10/94 7:47	<b>A</b>	137.0	60.7	16.9	0.3	22.3	5.1	0.7	0.3	<DL
		<b>B</b>	137.7	58.3	17.2	0.4	21.6	6.1	0.9	0.2	<DL
		<b>C</b>	140.2	60.5	16.0	0.3	21.5	4.3	0.9	0.3	<DL
		<b>D</b>	129.5	62.7	18.4	0.3	23.3	4.5	0.6	<DL	<DL
31/10/94 8:38	31/10/94 15:30	<b>A</b>	34.8	13.0	62.2	4.1	1.1	68.4	<DL	0.4	7.0
		<b>B</b>	36.9	17.0	65.5	3.3	5.1	54.3	<DL	0.2	<DL
		<b>C</b>	39.3	12.8	40.1	3.0	2.8	49.2	<DL	1.6	<DL
		<b>D</b>	26.6	16.5	74.7	3.6	3.5	59.6	<DL	0.9	<DL
31/10/94 16:26	01/11/94 17:00	<b>A</b>	61.3	53.6	167.6	7.6	10.5	126.2	2.5	2.8	14.2
		<b>B</b>	51.8	31.8	73.6	3.9	5.6	64.8	0.8	1.5	7.0
		<b>C</b>	53.2	40.9	82.7	3.8	9.5	63.6	1.0	1.1	7.1
		<b>D</b>	44.8	29.9	76.2	4.3	3.1	71.4	0.8	1.7	7.4
02/11/94 10:35	02/11/94 15:50	<b>A</b>	43.6	17.0	65.3	7.5	1.5	125.3	1.9	6.6	13.3
		<b>B</b>	43.8	11.4	107.2	5.1	0	84.7	1.2	2.3	9.1
		<b>C</b>	35.2	3.1	37.7	1.4	0	24.0	<DL	0.6	<DL
		<b>D</b>	35.1	5.5	54.1	2.1	0	34.5	<DL	2.2	<DL
02/11/94 16:38	03/11/94 8:35	<b>A</b>	97.7	55.3	63.5	3.0	5.7	50.5	2.6	2.5	5.3
		<b>B</b>	134.9	56.0	60.4	2.8	6.7	47.2	2.7	2.1	5.3
		<b>C</b>	151.4	52.9	46.8	2.1	6.8	34.6	2.2	1.9	3.8
		<b>D</b>	126.9	51.9	46.8	1.9	6.7	32.2	2.1	2.1	<DL
03/11/94 9:38	03/11/94 15:59	<b>A</b>	75.4	50.9	55.6	3.0	4.9	49.4	1.3	3.7	<DL
		<b>B</b>	84.5	52.5	64.4	4.6	3.9	76.3	1.2	4.1	8.1
		<b>C</b>	70.9	33.0	36.5	1.3	2.5	22.1	0.5	1.7	<DL
		<b>D</b>	86.5	50.9	315.4	3.6	2.6	60.3	1.6	4.5	<DL
03/11/94 17:09	04/11/94 8:39	<b>A</b>	115.5	77.5	74.0	2.7	15.7	45.6	3.0	6.3	5.2
		<b>B</b>	134.1	69.8	62.7	3.0	12.0	49.4	2.8	6.6	5.2
		<b>C</b>	109.5	60.9	40.9	1.0	16.1	17.2	1.4	2.4	<DL
		<b>D</b>	105.9	69.8	59.8	2.1	15.9	35.4	2.0	4.5	<DL
04/11/94 9:45	04/11/94 15:24	<b>A</b>	167.5	63.4	42.7	1.6	16.7	27.5	1.6	7.9	<DL
		<b>B</b>	172.4	55.5	39.5	1.7	23.6	27.8	1.0	6.9	<DL
		<b>C</b>	165.9	61.2	32.4	0.8	30.3	12.8	1.6	4.3	<DL
		<b>D</b>	169.7	50.6	32.0	1.3	27.0	21.5	1.4	6.3	<DL
04/11/94 16:15	05/11/94 9:10	<b>a</b>	NV	88.6	50.3	1.2	37.1	19.7	3.9	10.0	<DL
		<b>b</b>	225.3	112.9	72.6	1.0	44.7	17.0	3.8	8.8	<DL
		<b>c</b>	211.2	85.5	37.9	0.5	35.0	7.9	3.2	3.9	<DL
		<b>d</b>	210.0	89.5	45.5	0.7	36.0	12.5	2.9	6.4	<DL

a: 10 m üNN    b: 7 m üNN    c: 5 m üNN    d: 2.5 m üNN

A, B, C, D: Windsektor W-N-NO

**A, B, C, D: Windsektor NO-S-W**

**Vindeby (VIN) 27.10.-10.11.1994: Atmosphärische Konzentrationen, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
05/11/94 10:17	05/11/94 15:11	a	353.9	117.2	29.9	0.9	79.1	15.5	7.0	6.5	<DL
		b	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
		c	393.3	142.6	38.0	0.5	96.6	8.4	6.1	2.3	<DL
		d	349.6	116.9	25.1	0.6	77.4	9.9	5.8	3.5	<DL
05/11/94 16:07	06/11/94 11:03	a	463.4	162.7	55.7	1.0	98.7	16.1	11.6	9.2	<DL
		b	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
		c	444.6	156.3	50.3	0.7	95.5	12.2	11.9	2.6	<DL
		d	438.9	158.6	56.1	0.9	96.1	15.1	12.2	6.0	<DL
06/11/94 11:45	07/11/94 12:20	a	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
		b	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
		c	541.2	238.6	22.3	0.6	147.6	10.0	12.4	5.2	<DL
		d	514.6	215.4	15.0	0.6	146.1	9.4	11.8	4.5	<DL
07/11/94 14:21	08/11/94 8:39	A	260.2	96.8	20.2	0.2	94.8	3.4	5.3	1.5	<DL
		B	222.8	104.1	22.1	0.2	97.1	2.7	4.3	1.0	<DL
		C	222.0	104.7	21.3	0.1	108.1	2.5	4.8	1.3	<DL
		D	240.8	100.0	18.5	0.2	114.8	2.9	4.8	1.0	<DL
08/11/94 9:43	08/11/94 15:17	A	86.3	47.8	0	0	29.8	0	2.9	1.7	<DL
		B	102.9	52.7	0	0.1	37.4	1.8	1.4	0	<DL
		C	108.0	51.8	0.5	0	42.6	0.8	1.8	0.6	<DL
		D	118.8	48.4	0	0	47.9	0.1	1.1	0.8	<DL
08/11/94 16:01	09/11/94 8:42	A	159.5	81.2	7.9	0.1	74.3	1.8	3.0	0.9	<DL
		B	137.6	72.9	6.2	0.1	45.4	1.7	2.9	0.8	<DL
		C	143.2	79.9	9.5	0.1	53.3	2.2	2.8	1.8	<DL
		D	135.8	74.7	10.2	0.1	59.9	1.9	2.6	0.5	<DL

a: 10 m üNN    b: 7 m üNN    c: 5 m üNN    d: 2.5 m üNN

A, B, C, D: Windsektor W-N-NO

A, B, C, D: Windsektor NO-S-W

**Vindeby (VIN) 27.4.-10.5.1995: Atmosphärische Konzentrationen.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
27/04/95 11:20	27/04/95 17:34	a	125.9	63.7	5.3	0.8	27.6	13.1	3.2	5.9	<DL
		b	131.6	66.4	6.5	0.9	28.9	15.0	5.0	10.0	<DL
		e	120.9	62.4	5.6	0.8	26.4	13.4	3.4	7.6	<DL
		f	126.7	67.4	7.3	1.0	28.5	16.1	3.8	12.8	<DL
27/04/95 18:51	28/04/95 16:47	a	160.5	50.1	16.3	1.0	38.5	16.6	1.4	1.9	<DL
		b	173.8	50.5	14.7	0.9	39.5	14.9	1.6	2.5	<DL
		e	162.6	49.2	12.1	0.8	37.3	12.8	1.4	2.7	<DL
		f	165.3	50.4	11.0	0.9	38.1	14.9	1.5	2.2	<DL
28/04/95 18:00	29/04/95 7:09	A	214.8	66.7	20.3	1.3	14.0	21.2	1.6	12.6	<DL
		B	221.2	71.1	20.5	1.3	15.1	22.0	1.8	2.9	<DL
		E	196.8	62.5	14.0	0.9	13.6	15.0	1.7	1.4	<DL
		F	200.4	64.4	14.8	1.0	14.4	16.2	1.5	1.8	<DL
29/04/95 8:21	29/04/95 13:32	A	58.7	48.7	10.5	0.6	0	9.5	0.6	1.8	<DL
		B	51.2	50.3	8.3	0.5	0.8	8.0	<DL	0.6	<DL
		E	36.7	43.5	9.2	0.3	0	4.9	<DL	0.6	<DL
		F	57.4	50.9	9.5	0.4	0	7.0	<DL	0	<DL

a: 10 m üNN    b: 7 m üNN    e: 5 m üNN    f: 2.5 m üNN

A, B, E, F: Windsektor W-N-NO

A, B, E, F: Windsektor NO-S-W

**Vindeby (VIN) 27.4.-10.5.1995: Atmosphärische Konzentrationen, 1. Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
29/04/95 14:31	29/04/95 19:33	A	144.2	57.0	8.5	0	16.3	<DL	2.9	0.7	<DL
		B	114.8	59.5	5.7	0	17.7	0.8	<DL	78.8	<DL
		E	128.2	54.1	4.9	0.1	13.0	2.2	0.6	0.7	<DL
		F	114.0	59.0	6.3	0.1	17.0	1.6	<DL	<DL	<DL
29/04/95 20:31	30/04/95 10:32	A	288.8	1369	8.3	0.5	24.3	8.9	3.1	4.5	<DL
		B	278.4	141.8	25.3	0.5	25.2	8.2	3.3	3.3	<DL
		E	286.9	137.3	25.0	0.5	25.3	8.4	3.3	2.8	<DL
		F	211.4	74.0	8.7	0.2	12.7	2.8	1.2	1.7	<DL
30/04/95 11:14	01/05/95 8:28	a	193.6	98.4	11.4	0.7	22.0	12.3	1.6	2.4	<DL
01/05/95 9:24	01/05/95 14:25	A	77.4	67.3	84.8	5.4	76.0	89.5	<DL	122.7	21.1
		B	62.0	64.1	7.7	0.7	18.6	10.9	1.7	0.4	<DL
		E	40.0	59.6	5.9	0.4	16.3	6.9	<DL	0.5	<DL
		F	29.6	65.5	11.1	0.6	17.6	9.2	3.5	1.2	<DL
01/05/95 15:27	02/05/95 7:03	A	149.2	46.4	8.8	0.7	20.4	11.0	1.8	2.2	<DL
		B	141.4	47.5	10.5	0.7	20.7	11.9	1.9	5.2	<DL
		E	144.6	47.6	8.6	0.7	20.5	11.8	1.5	2.7	<DL
		F	144.4	48.5	9.6	0.8	20.7	13.2	2.3	2.9	<DL
02/05/95 8:30	02/05/95 13:27	a	135.5	45.4	2.6	0.3	13.2	4.2	2.1	4.7	<DL
02/05/95 14:02	02/05/95 19:28	A	134.4	113.5	11.3	0.4	32.1	6.0	2.9	8.6	<DL
		B	136.3	108.8	8.4	0.2	27.1	4.1	2.3	6.8	<DL
		E	119.5	107.2	2.6	0.3	29.8	5.2	3.5	5.3	<DL
		F	117.9	109.1	2.3	0.2	26.4	4.1	2.3	8.3	<DL
02/05/95 20:10	03/05/95 16:30	a	1489.6	495.5	28.9	1.1	206.2	18.1	19.6	32.3	<DL
03/05/95 17:12	04/05/95 7:03	a	684.0	268.8	8.0	0.3	100.3	4.7	4.0	7.9	<DL
		b	721.0	281.3	2.3	0.2	102.4	3.1	4.1	5.6	<DL
		e	670.0	271.6	6.1	0.3	97.1	4.5	4.0	7.7	<DL
		f	676.6	269.3	5.8	0.3	99.8	4.3	4.5	8.0	<DL
04/05/95 8:06	04/05/95 13:45	a	643.5	NV	NV	0.9	112.5	14.3	3.4	1.6	<DL
		b	708.8	427.9	16.3	0.8	116.3	13.9	4.8	3.5	<DL
		e	659.6	415.2	17.6	0.7	111.1	11.1	2.9	1.9	<DL
		f	712.9	435.3	17.6	0.8	114.4	14.0	4.1	1.9	<DL
04/05/95 14:28	05/05/95 7:07	a	534.8	176.1	17.0	0.9	53.3	14.7	2.5	3.7	<DL
05/05/95 7:46	05/05/95 13:39	A	1194.7	711.3	17.8	0.3	209.4	5.6	6.1	5.8	<DL
		B	1239.6	737.9	17.6	0.2	211.4	4.2	5.8	2.1	<DL
		E	1211.9	693.2	18.2	0.4	190.9	6.2	6.4	4.7	<DL
		F	1201.4	593.9	19.9	0.3	189.5	4.4	5.9	3.7	<DL
05/05/95 14:34	05/05/95 19:05	A	820.9	444.3	4.2	0.4	151.6	7.0	4.3	4.0	<DL
		B	855.6	484.6	3.2	0.4	157.3	6.3	4.1	1.0	<DL
		E	773.6	448.5	3.0	0.6	141.8	9.9	5.5	2.2	<DL
		F	849.2	461.6	4.1	0.4	154.0	7.3	4.8	2.1	<DL
05/05/95 20:00	06/05/95 20:19	A	471.4	185.6	35.3	1.8	57.8	29.8	2.4	4.2	3.8
		B	571.9	160.6	32.6	1.5	47.2	25.5	2.2	3.4	3.0
		E	438.7	174.3	28.4	1.4	52.9	23.6	2.1	2.5	2.8
		F	455.9	184.2	34.4	1.9	55.1	31.3	3.0	5.7	3.6
07/05/95 14:17	07/05/95 19:01	A	138.4	51.5	15.1	1.9	3.6	31.5	1.7	1.5	<DL
		B	121.6	44.9	11.6	2.2	3.6	37.2	2.7	1.2	<DL
		E	110.4	43.7	12.5	1.8	4.4	29.4	1.8	1.4	<DL
		F	114.3	44.3	13.0	1.9	4.1	32.3	2.7	0.8	<DL

a: 10 m

b: 7 m

e: 5 m

f: 2.5 m

A, B, E, F: Windsektor W-N-NO

A, B, E, F: Windsektor NO-S-W

**Vindeby (VIN) 27.4.-10.5.1995: Atmosphärische Konzentrationen, 2. Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
07/05/95 19:48	07/05/95 21:09	a	225.5	47.4	4.6	1.4	0.1	23.2	3.1	11.1	<DL
		b	239.6	49.2	0	0.3	0	4.5	<DL	5.8	<DL
		e	148.1	37.2	0	0.3	0	5.4	<DL	1.2	<DL
		f	168.1	40.7	4.9	1.6	0	26.9	5.2	6.4	<DL
08/05/95 18:15	09/05/95 7:10	A	67.8	24.9	23.2	0.8	14.4	14.1	<DL	<DL	<DL
		B	73.0	24.9	24.6	0.8	12.0	13.5	<DL	0.4	<DL
		E	51.7	22.9	17.8	0.8	11.9	13.7	<DL	<DL	<DL
		F	53.1	20.8	21.9	0.8	10.6	13.4	<DL	0	<DL
09/05/95 8:38	09/05/95 23:23	a	42.6	30.5	12.9	0.5	10.3	7.8	<DL	1.8	<DL
		b	42.3	29.4	12.3	0.2	8.3	3.8	<DL	2.1	<DL
		e	45.8	30.5	11.1	0.3	12.1	4.3	0.5	0.2	<DL
		f	43.1	28.5	13.9	0.4	12.2	7.3	<DL	0.5	<DL
10/05/95 7:07	10/05/95 16:39	A	101.5	56.7	0.7	0.1	17.6	1.4	0.4	1.4	<DL
		B	87.6	56.3	1.0	0.1	18.3	2.1	0.9	2.9	<DL
		E	80.1	53.6	0	0.2	17.4	2.8	1.1	1.3	<DL
		F	83.2	51.6	0	0.2	18.1	2.7	0.7	1.7	<DL
10/05/95 18:01	11/05/95 8:40	A	174.0	73.7	4.2	0.3	20.2	5.8	1.8	0.3	<DL
		B	180.4	75.2	5.5	0.4	21.1	6.6	3.0	0.3	<DL
		E	165.2	72.9	6.5	0.4	20.0	6.8	1.5	0.2	<DL
		F	160.5	69.1	10.9	0.6	19.8	10.4	2.2	2.0	<DL

a: 10 m      b: 7 m      e: 5 m      f: 2.5 m

A, B, E, F: Windsektor W-N-NO

A, B, E, F: Windsektor NO-S-W

**Östergarnsholm/Gotland (GOT) 18.-24.9.1996: Atmosphärische Konzentrationen.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		
18/09/96 19:04	19/09/96 8:58	<b>B</b>	19.8	32.8	0.2	0.2	10.5	3.9	2.7	6.2	<DL		
		<b>D</b>	23.3	32.2	3.0	0.5	10.9	7.5	4.3	9.4	<DL		
		<b>E</b>	23.5	31.7	5.7	0.3	11.1	4.8	3.0	5.1	<DL		
		<b>F</b>	28.4	29.9	0.3	0.3	11.3	5.0	2.2	12.7	<DL		
		g	NV	28.0	0.2	0.4	4.8	7.0	4.3	4.3	<DL		
		h	NV	27.9	0.9	0.4	11.0	6.1	5.6	6.7	<DL		
		19/09/96 11:30	19/09/96 16:52	<b>B</b>	12.7	22.3	7.4	1.0	4.1	16.7	5.8	NV	<DL
				<b>D</b>	33.4	21.9	10.2	1.1	4.0	17.8	6.3	4.1	<DL
<b>E</b>	39.5			20.4	6.3	1.1	4.4	18.1	6.1	1.8	<DL		
<b>F</b>	45.9			20.6	7.6	1.0	4.9	17.0	6.4	5.6	<DL		
g	NV			11.3	3.3	1.0	0.3	16.4	9.9	4.9	<DL		
h	NV			6.6	0.6	0.9	0	15.7	9.1	6.4	<DL		
19/09/96 18:06	20/09/96 7:55	b	15.9	18.3	16.7	1.3	0	21.0	2.6	4.7	<DL		
		d	15.8	20.6	29.4	1.8	0.5	29.4	4.5	4.0	3.5		
		e	NV	19.1	33.5	1.9	0.9	32.1	3.6	4.1	3.8		
		f	19.0	17.6	34.5	2.4	0	40.3	4.7	3.1	4.7		
		g	NV	14.0	16.6	2.4	0	40.1	6.6	10.1	<DL		
		h	NV	20.8	46.5	2.6	0.6	43.0	4.7	6.0	4.9		
		20/09/96 9:50	20/09/96 16:35	<b>B</b>	16.6	8.1	7.9	1.7	0	29.0	7.2	10.3	<DL
				<b>D</b>	14.8	6.6	10.8	1.3	0	22.3	<DL	2.9	<DL
<b>E</b>	14.4			7.2	22.7	1.9	0.5	31.9	<DL	5.8	<DL		
<b>F</b>	15.7			7.2	28.7	2.0	0.5	33.7	<DL	1.3	<DL		

b+g: 8.5 m      d: 5.35 m      e+h: 3.15 m      f: 1.45 m      g+h: quasi-isokinetische Probenahme

B, D, E, F: Windsektor NO-S-W

**B, D, E, F: Windsektor W-N-NO**

**Östergarnsholm/Gotland (GOT) 18.-24.9.1996: Atmosphärische Konzentrationen, Forts..**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
20/09/96 9:50	20/09/96 16:35	g	NV	5.7	8.9	1.3	0	22.1	<DL	4.0	<DL
		h	NV	4.5	31.1	2.8	0	46.0	<DL	12.4	<DL
20/09/96 17:45	21/09/96 8:49	<b>B</b>	10.9	13.4	6.2	0.7	7.2	11.7	<DL	7.6	<DL
		<b>D</b>	9.8	13.7	9.3	0.9	7.0	15.4	<DL	2.9	<DL
		<b>E</b>	13.4	12.5	13.4	1.1	7.3	17.9	<DL	1.8	<DL
		<b>F</b>	10.8	9.3	17.9	1.4	4.8	24.1	<DL	1.9	<DL
		g	NV	13.2	8.8	1.0	5.8	16.5	1.3	3.3	<DL
		h	NV	11.4	18.0	1.5	5.1	24.5	<DL	3.8	<DL
21/09/96 10:25	21/09/96 17:11	<i>B</i>	15.4	18.8	5.0	1.0	4.7	16.8	<DL	10.7	<DL
		<i>D</i>	17.1	20.0	7.4	1.0	7.2	16.0	<DL	5.1	<DL
		<i>E</i>	24.7	19.0	6.0	1.1	5.4	18.1	<DL	10.3	<DL
		<i>F</i>	28.1	18.7	9.2	1.2	7.0	19.7	<DL	6.8	<DL
		g	NV	20.6	2.5	0.9	6.0	14.4	<DL	3.6	<DL
		h	NV	18.0	5.0	1.1	5.0	18.2	<DL	8.5	<DL
21/09/96 17:57	22/09/96 8:52	<i>B</i>	13.4	25.8	4.2	0.6	9.2	9.8	<DL	11.0	<DL
		<i>D</i>	14.8	25.2	4.9	0.6	9.8	10.5	<DL	6.2	<DL
		<i>E</i>	13.8	25.3	6.3	0.7	9.4	11.3	0.6	7.0	<DL
		<i>F</i>	21.7	24.1	7.8	0.8	9.5	12.6	1.7	6.7	<DL
		g	NV	26.0	5.8	0.6	7.9	10.5	2.7	4.5	<DL
		h	NV	24.5	7.2	1.1	8.1	17.6	7.5	7.2	<DL
22/09/96 0:00	22/09/96 16:37	b	NV	35.0	3.8	0	10.7	0.5	<DL	11.0	<DL
		d	22.0	34.3	7.3	0	11.9	0	<DL	3.9	<DL
		e	17.2	30.7	8.3	0.1	7.6	2.4	<DL	6.3	<DL
		f	18.5	31.3	11.0	0.1	8.1	1.5	<DL	3.6	<DL
		g	NV	30.2	11.2	0	8.7	<DL	<DL	5.5	<DL
		h	NV	23.6	14.6	0	0	<DL	<DL	1.9	<DL
22/09/96 18:03	23/09/96 9:52	<i>B</i>	60.1	33.1	5.3	0.3	17.6	5.5	3.8	14.1	<DL
		<i>D</i>	56.5	34.0	7.1	0.4	17.5	6.2	3.1	13.7	2.7
		<i>E</i>	58.8	33.2	8.7	0.5	18.3	8.1	3.7	13.7	3.0
		<i>F</i>	59.9	32.5	13.8	0.8	17.8	13.6	4.3	16.3	4.1
		g	NV	34.9	5.9	0.3	18.7	4.3	2.8	15.6	<DL
		h	NV	34.6	8.6	0.5	18.6	8.9	4.5	16.1	<DL
23/09/96 11:09	23/09/96 16:55	<i>B</i>	132.1	40.5	1.8	0	14.3	0.3	4.2	24.0	<DL
		<i>D</i>	128.1	41.0	2.5	0.2	15.7	2.7	5.5	12.0	<DL
		<i>E</i>	119.2	41.6	6.8	0.3	14.7	5.2	4.4	14.2	<DL
		<i>F</i>	114.3	42.6	20.4	1.0	14.2	16.8	4.0	19.2	<DL
		g	NV	43.2	2.5	0	13.5	<DL	<DL	24.0	<DL
		h	NV	45.3	6.4	0.4	16.7	6.7	2.8	28.3	<DL
23/09/96 18:29	23/09/96 19:44	b	166.6	25.6	0	0	8.2	<DL	<DL	74.8	<DL
		d	NV	28.8	0	0	7.3	<DL	<DL	116.4	<DL
		e	134.9	27.6	1.7	0	6.7	<DL	<DL	21.1	<DL
		f	158.9	29.6	16.4	0.1	13.1	1.0	<DL	0.9	<DL
		g	NV	15.8	0	0	4.0	<DL	<DL	6.3	<DL
		h	NV	14.2	0	0	0	<DL	<DL	15.1	<DL
24/09/96 10:08	24/09/96 15:25	<i>B</i>	159.4	39.3	0.9	0.2	8.8	3.6	4.7	21.6	<DL
		<i>D</i>	167.9	48.5	5.0	0.4	15.1	5.9	5.1	21.2	<DL
		<i>E</i>	166.7	38.7	8.8	0.8	10.1	13.2	5.2	26.3	<DL
		<i>F</i>	169.8	45.9	20.9	1.1	15.1	18.7	5.1	22.1	<DL
		g	NV	36.6	0	0.2	5.8	2.9	4.0	38.6	<DL
		h	NV	50.9	11.0	0.8	13.3	13.1	4.3	36.7	<DL

b+g: 8.5 m d: 5.35 m e+h: 3.15 m f: 1.45 m g+h: quasi-isokinetische Probenahme

B, D, E, F: Windsektor NO-S-W

B, D, E, F: Windsektor W-N-NO

**Interkalibrierung Preila (PRE) 16.-26.9.1996:**

## Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl
16/09/96 16:45	17/09/96 8:44	K	25.8	17.9	43.7	1.4	4.7	6.1	36.0
17/09/96 9:45	18/09/96 8:43	K	20.1	34.7	54.8	3.0	8.0	10.9	7.0
18/09/96 10:23	19/09/96 8:46	K	5.7	61.9	67.6	1.9	22.9	24.8	11.7
19/09/96 9:45	20/09/96 9:00	K	6.1	44.6	50.7	5.5	26.5	32.0	10.0
20/09/96 10:26	21/09/96 9:00	K	29.5	31.2	60.8	3.4	12.8	16.2	4.9
21/09/96 11:04	22/09/96 8:48	K	21.9	54.4	76.3	2.6	21.9	24.5	19.8
22/09/96 10:16	23/09/96 9:04	K	49.5	71.8	121.3	4.7	35.1	39.8	5.2
23/09/96 10:29	24/09/96 9:04	K	65.4	67.7	133.1	5.4	30.9	36.3	3.3
24/09/96 10:19	25/09/96 9:05	K	112.3	56.4	168.7	6.6	39.3	45.8	13.1
25/09/96 10:37	26/09/96 9:36	K	92.3	50.5	142.8	5.1	33.8	38.9	12.3
16/09/96 17:10	17/09/96 8:44	L	14.7	21.0	35.7	0.8	4.4	5.2	32.8
17/09/96 9:45	18/09/96 8:43	L	16.8	32.3	49.1	2.1	8.7	10.8	7.9
18/09/96 10:23	19/09/96 8:46	L	5.0	64.2	69.2	1.6	23.6	25.3	13.3
19/09/96 9:45	20/09/96 9:00	L	6.5	45.5	52.0	4.7	27.6	32.4	8.0
20/09/96 10:26	21/09/96 9:00	L	26.0	36.5	62.5	2.8	13.8	16.5	5.4
21/09/96 11:04	22/09/96 8:48	L	21.0	56.8	77.8	2.5	21.2	23.7	9.7
22/09/96 10:16	23/09/96 9:04	L	40.6	85.9	126.5	3.5	36.8	40.3	4.5
23/09/96 10:29	24/09/96 9:04	L	56.5	NV	NV	4.7	NV	NV	NV
24/09/96 10:23	25/09/96 9:05	L	96.5	76.3	172.8	4.6	42.7	47.3	14.1
25/09/96 10:37	26/09/96 9:36	L	84.0	62.0	146.0	3.9	36.7	40.5	16.3

**Interkalibrierung Preila (PRE) 16.-26.9.1996:**

## Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Parameter	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
16/09/96 16:45	17/09/96 8:44	K	1.7	13.2	28.8	2.5	9.7	4.3
17/09/96 9:45	18/09/96 8:43	K	0.3	11.8	5.0	3.8	6.2	<DL
18/09/96 10:23	19/09/96 8:46	K	0.7	20.4	11.7	4.2	13.8	3.1
19/09/96 9:45	20/09/96 9:00	K	0.6	16.2	9.7	3.7	8.9	<DL
20/09/96 10:26	21/09/96 9:00	K	0.3	10.4	4.6	5.7	20.9	4.9
21/09/96 11:04	22/09/96 8:48	K	0.6	19.2	10.2	6.5	24.5	5.2
22/09/96 10:16	23/09/96 9:04	K	0.4	21.3	7.4	7.1	31.7	4.8
23/09/96 10:29	24/09/96 9:04	K	0.1	19.3	2.4	8.4	28.6	5.0
24/09/96 10:19	25/09/96 9:05	K	0.1	20.0	2.0	11.7	29.7	5.8
25/09/96 10:37	26/09/96 9:36	K	0.1	18.5	1.6	15.6	31.1	6.7
16/09/96 17:10	17/09/96 8:44	L	1.6	11.6	27.1	2.3	41.8	6.1
17/09/96 9:45	18/09/96 8:43	L	0.3	11.3	5.5	4.2	5.9	<DL
18/09/96 10:23	19/09/96 8:46	L	0.7	20.7	11.3	4.0	13.9	3.3
19/09/96 9:45	20/09/96 9:00	L	0.6	16.0	9.7	3.6	9.3	<DL
20/09/96 10:26	21/09/96 9:00	L	0.3	10.1	5.0	5.7	25.4	5.9
21/09/96 11:04	22/09/96 8:48	L	0.6	20.1	9.7	6.1	25.2	5.3
22/09/96 10:16	23/09/96 9:04	L	0.5	21.6	7.8	7.5	25.8	4.7
23/09/96 10:29	24/09/96 9:04	L	NV	NV	NV	NV	NV	NV
24/09/96 10:23	25/09/96 9:05	L	0.1	20.3	1.8	10.5	33.3	6.4
25/09/96 10:37	26/09/96 9:36	L	0.1	19.1	1.5	16.5	38.2	8.1



**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH),**

LAGRANGE-Experiment: 2.-15.7.1997, Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl
02/07/97 21:20	03/07/97 8:20	NV	NV	118.0	32.0	23.2	55.2	0
03/07/97 22:30	04/07/97 9:03	NV	NV	109.4	51.5	6.1	57.5	6.4
04/07/97 12:00	04/07/97 20:41	NV	NV	111.0	35.9	18.0	53.9	6.9
05/07/97 6:43	05/07/97 18:00	NV	NV	85.6	35.5	9.0	44.5	18.2
05/07/97 19:10	06/07/97 6:00	NV	NV	110.8	53.1	13.8	66.9	23.4
06/07/97 10:35	06/07/97 18:13	NV	NV	51.6	37.2	7.4	44.6	3.8
06/07/97 18:45	07/07/97 6:00	NV	NV	NV	7.0	3.5	10.5	15.0
07/07/97 7:02	07/07/97 18:02	NV	NV	4.8	17.7	9.4	27.1	13.4
07/07/97 23:52	08/07/97 12:00	NV	NV	28.8	29.2	3.2	32.4	6.1
08/07/97 17:27	09/07/97 4:30	NV	NV	9.0	3.5	9.4	12.9	21.7
09/07/97 8:47	10/07/97 9:02	NV	NV	8.7	8.6	7.6	16.3	16.2
10/07/97 10:30	10/07/97 19:40	NV	NV	10.5	7.5	3.0	10.6	13.6
10/07/97 20:04	11/07/97 8:38	NV	NV	17.2	5.4	2.4	7.8	12.2
11/07/97 10:12	11/07/97 21:02	NV	NV	15.3	14.0	3.7	17.7	9.6
12/07/97 8:03	12/07/97 20:45	NV	NV	9.9	35.7	6.0	41.7	12.0
13/07/97 12:00	14/07/97 0:00	NV	NV	32.9	59.2	3.7	62.9	12.4
15/07/97 10:00	15/07/97 0:00	NV	NV	34.2	19.2	7.4	26.6	13.5

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH),**

LAGRANGE-Experiment: 3.-14.3.1998, Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl
03/03/98 18:30	04/03/98 10:22	7.4	117.4	124.7	11.4	54.2	65.6	31.3
04/03/98 16:30	05/03/98 8:30	11.0	31.1	42.0	9.8	44.1	53.9	67.1
05/03/98 13:52	06/03/98 13:22	2.4	5.9	8.3	6.3	11.6	17.9	38.9
06/03/98 16:42	07/03/98 5:50	8.0	3.4	11.4	5.3	15.6	20.9	77.5
07/03/98 18:30	08/03/98 6:15	1.4	6.1	7.5	8.9	8.5	17.3	26.0
08/03/98 12:20	09/03/98 9:02	1.3	1.0	2.4	8.5	8.2	16.8	21.8
09/03/98 11:30	10/03/98 3:00	1.6	5.1	6.8	8.1	1.4	9.5	24.0
10/03/98 12:53	10/03/98 19:58	4.3	1.1	5.4	5.0	1.3	6.3	22.2
11/03/98 21:00	12/03/98 7:00	1.5	0	0	22.2	30.2	52.4	29.1
12/03/98 8:00	12/03/98 22:00	0.6	3.6	4.2	15.3	15.2	30.6	25.6
12/03/98 23:00	13/03/98 11:00	2.6	4.6	7.2	21.4	19.9	41.3	18.2
13/03/98 16:45	14/03/98 9:00	0	1.8	1.9	0.4	1.8	2.2	102.3

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH),**  
LAGRANGE-Experiment: 2.-15.7.1997, Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
02/07/97 21:20	03/07/97 8:20	0	39.2	0.2	0	0	<DL
03/07/97 22:30	04/07/97 9:03	0	46.9	0	<DL	0	<DL
04/07/97 12:00	04/07/97 20:41	0.1	54.4	1.0	<DL	2.0	<DL
05/07/97 6:43	05/07/97 18:00	0.5	49.5	8.2	<DL	0.5	<DL
05/07/97 19:10	06/07/97 6:00	0.6	88.4	10.2	0	0.7	<DL
06/07/97 10:35	06/07/97 18:13	0.6	20.1	10.1	<DL	0	<DL
06/07/97 18:45	07/07/97 6:00	0.8	4.2	13.9	<DL	1.4	<DL
07/07/97 7:02	07/07/97 18:02	0.7	13.9	11.5	<DL	1.3	<DL
07/07/97 23:52	08/07/97 12:00	0.4	18.0	6.1	<DL	1.6	<DL
08/07/97 17:27	09/07/97 4:30	1.2	8.5	19.8	<DL	0.1	<DL
09/07/97 8:47	10/07/97 9:02	0.8	7.9	13.4	<DL	2.1	<DL
10/07/97 10:30	10/07/97 19:40	0.2	9.8	3.3	<DL	0	<DL
10/07/97 20:04	11/07/97 8:38	0.3	18.1	4.5	<DL	0.1	<DL
11/07/97 10:12	11/07/97 21:02	0.2	9.8	2.6	<DL	0	<DL
12/07/97 8:03	12/07/97 20:45	0.3	9.0	5.1	<DL	2.6	<DL
13/07/97 12:00	14/07/97 0:00	0.2	27.5	2.9	<DL	1.5	<DL
15/07/97 10:00	15/07/97 0:00	0.5	21.8	7.9	0	1.2	<DL

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH),**  
LAGRANGE-Experiment: 3.-14.3.1998, Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
03/03/98 18:30	04/03/98 10:22	1.7	27.8	28.0	2.0	1.6	3.3
04/03/98 16:30	05/03/98 8:30	3.4	13.2	56.3	3.0	2.5	6.7
05/03/98 13:52	06/03/98 13:22	1.8	4.9	29.4	1.7	0.8	3.4
06/03/98 16:42	07/03/98 5:50	3.9	3.5	65.1	3.3	1.4	7.6
07/03/98 18:30	08/03/98 6:15	1.3	15.3	22.0	2.3	0	<DL
08/03/98 12:20	09/03/98 9:02	1.1	16.8	17.8	1.5	0.4	<DL
09/03/98 11:30	10/03/98 3:00	1.0	14.2	16.7	2.1	0.4	<DL
10/03/98 12:53	10/03/98 19:58	0.6	3.0	10.1	3.1	<DL	<DL
11/03/98 21:00	12/03/98 7:00	0.5	10.7	8.9	0	2.3	<DL
12/03/98 8:00	12/03/98 22:00	0.3	10.7	5.1	<DL	2.5	<DL
12/03/98 23:00	13/03/98 11:00	0.2	11.0	3.5	0	1.4	<DL
13/03/98 16:45	14/03/98 9:00	4.8	1.1	79.4	0.3	2.7	11.7

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP)**

LAGRANGE-Experiment 2.-15.7.1997, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
02/07/97 21:20	03/07/97 8:23	126.5	23.0	17.3	40.3	6.8
03/07/97 16:44	04/07/97 2:56	99.8	41.1	4.0	45.1	7.5
04/07/97 3:57	04/07/97 15:00	117.0	19.1	12.6	31.7	19.0
04/07/97 20:15	05/07/97 7:56	104.2	24.3	19.5	43.8	3.9
05/07/97 9:45	05/07/97 20:38	95.1	54.4	2.4	56.8	5.5
06/07/97 10:29	06/07/97 21:30	58.6	23.8	9.6	33.4	19.7
06/07/97 22:30	07/07/97 10:07	20.1	5.3	12.4	17.7	21.6
07/07/97 12:07	07/07/97 22:56	12.1	8.7	13.5	22.1	20.5
08/07/97 5:00	08/07/97 17:00	30.1	22.2	7.4	29.6	12.7
08/07/97 20:08	09/07/97 9:00	19.3	7.7	8.2	15.9	17.9
09/07/97 12:00	10/07/97 12:00	12.2	7.2	8.9	16.0	19.3
10/07/97 13:15	10/07/97 23:30	23.7	8.6	7.2	15.9	21.0
11/07/97 0:18	11/07/97 13:30	15.0	10.7	1.1	11.8	13.0
11/07/97 15:01	12/07/97 1:56	17.1	12.2	1.0	13.2	8.6
12/07/97 8:01	12/07/97 20:44	16.0	29.4	1.8	31.2	11.7
13/07/97 10:00	13/07/97 21:57	32.1	39.6	6.9	46.5	45.3
14/07/97 10:00	14/07/97 22:00	37.3	14.3	8.4	22.7	21.8

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP)**

LAGRANGE-Experiment 3.-14.3.1998, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
03/03/98 15:33	04/03/98 6:02	88.3	10.5	33.6	44.1	21.4
04/03/98 13:00	05/03/98 6:02	40.8	4.1	35.6	39.7	63.0
05/03/98 9:52	06/03/98 8:59	45.7	7.8	25.9	33.7	28.1
06/03/98 14:46	07/03/98 5:53	16.6	6.1	16.5	22.7	63.6
07/03/98 17:03	08/03/98 1:00	30.0	22.0	14.5	36.6	22.1
08/03/98 14:20	09/03/98 10:00	4.3	7.6	10.7	18.3	21.5
09/03/98 12:12	10/03/98 9:03	0.3	7.4	7.9	15.3	15.6
10/03/98 12:57	10/03/98 20:30	10.6	6.1	5.3	11.3	18.7
11/03/98 16:22	12/03/98 2:53	9.2	18.3	15.5	33.8	26.6
12/03/98 3:56	12/03/98 16:00	7.2	13.5	21.3	34.8	23.4
12/03/98 18:02	13/03/98 6:07	1.3	12.3	12.3	24.6	12.7

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP)**

LAGRANGE-Experiment 2.-15.7.1997, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
02/07/97 21:20	03/07/97 8:23	0.3	35.1	4.2	0.3	1.8	<DL
03/07/97 16:44	04/07/97 2:56	0.4	44.2	6.2	<DL	0.9	<DL
04/07/97 3:57	04/07/97 15:00	1.0	40.5	16.0	0	4.7	<DL
04/07/97 20:15	05/07/97 7:56	0.1	43.1	1.0	0	10.0	<DL
05/07/97 9:45	05/07/97 20:38	0	18.2	<DL	0	3.3	<DL
06/07/97 10:29	06/07/97 21:30	1.5	16.4	24.7	0	2.7	<DL
06/07/97 22:30	07/07/97 10:07	1.7	10.3	27.7	0	8.4	4.0
07/07/97 12:07	07/07/97 22:56	1.3	15.0	22.1	<DL	0.9	<DL
08/07/97 5:00	08/07/97 17:00	0.5	17.9	8.8	<DL	1.3	<DL
08/07/97 20:08	09/07/97 9:00	1.5	10.5	25.5	<DL	0.2	<DL
09/07/97 12:00	10/07/97 12:00	1.1	7.4	19.1	0.2	1.9	2.3
10/07/97 13:15	10/07/97 23:30	1.4	8.6	23.7	0.6	1.5	<DL
11/07/97 0:18	11/07/97 13:30	0.6	13.3	10.2	<DL	0.3	<DL
11/07/97 15:01	12/07/97 1:56	0.2	3.4	3.4	<DL	0	<DL
12/07/97 8:01	12/07/97 20:44	0.5	4.9	8.8	<DL	4.0	<DL
13/07/97 10:00	13/07/97 21:57	1.8	23.4	29.8	<DL	4.2	<DL
14/07/97 10:00	14/07/97 22:00	0.9	18.3	14.8	0.2	4.7	<DL

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP)**

LAGRANGE-Experiment 3.-14.3.1998, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
03/03/98 15:33	04/03/98 6:02	1.6	19.5	26.1	0	1.0	<DL
04/03/98 13:00	05/03/98 6:02	3.2	12.8	52.8	1.9	4.7	7.4
05/03/98 9:52	06/03/98 8:59	1.3	6.4	22.1	0	0.8	2.7
06/03/98 14:46	07/03/98 5:53	3.4	3.6	56.2	0.8	1.5	6.9
07/03/98 17:03	08/03/98 1:00	0.3	15.2	4.7	0	0.4	<DL
08/03/98 14:20	09/03/98 10:00	1.0	13.4	17.0	0	0.9	<DL
09/03/98 12:12	10/03/98 9:03	0.6	12.6	10.1	0	0.5	<DL
10/03/98 12:57	10/03/98 20:30	0.3	3.5	4.4	<DL	0	<DL
11/03/98 16:22	12/03/98 2:53	0.4	9.5	6.4	0	1.4	<DL
12/03/98 3:56	12/03/98 16:00	0.4	12.8	6.2	0	1.2	<DL
12/03/98 18:02	13/03/98 6:07	0.1	5.7	2.4	<DL	0.4	<DL

**Halbinsel Hel (HEL) 16.6-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl <sup>-</sup>
16/06/97 12:00	18/06/97 9:00	100.9	NV	NV	34.7	63.2
18/06/97 12:00	20/06/97 9:00	105.1	NV	NV	26.9	13.5
20/06/97 12:00	22/06/97 9:00	181.1	7.3	17.0	24.3	9.5
22/06/97 12:00	24/06/97 9:00	195.6	NV	NV	28.1	13.9
24/06/97 12:00	26/06/97 9:00	72.5	NV	NV	24.2	46.0
26/06/97 12:00	28/06/97 9:00	175.6	NV	NV	33.3	23.1
28/06/97 12:00	30/06/97 9:00	297.9	NV	NV	51.0	19.0
30/06/97 12:00	02/07/97 9:00	213.5	15.1	30.6	45.7	13.2
02/07/97 12:00	03/07/97 9:00	174.3	NV	NV	111.3	11.6
03/07/97 13:00	04/07/97 0:00	147.2	29.0	6.0	35.0	11.4
04/07/97 1:00	04/07/97 12:00	177.7	16.5	7.0	23.5	4.4
04/07/97 13:00	05/07/97 6:45	217.5	21.5	0	19.3	6.9
05/07/97 8:00	05/07/97 21:15	229.9	14.7	10.4	25.1	24.3
05/07/97 22:00	06/07/97 7:00	282.3	15.6	7.1	22.7	10.6
06/07/97 8:00	06/07/97 11:05	356.8	12.0	8.6	20.6	15.0
06/07/97 11:30	06/07/97 23:00	164.7	12.5	18.1	30.6	20.5
07/07/97 0:00	07/07/97 11:30	157.9	4.8	11.4	16.2	22.2
07/07/97 12:30	08/07/97 0:00	79.0	7.5	19.5	27.0	23.8
08/07/97 6:00	08/07/97 19:30	126.5	15.9	7.8	23.7	18.8
08/07/97 20:00	09/07/97 8:00	NV	8.3	NV	NV	NV
09/07/97 9:00	10/07/97 7:00	60.0	3.7	10.3	14.0	24.1
10/07/97 15:30	11/07/97 14:00	73.4	3.7	28.7	32.4	16.1
11/07/97 15:30	12/07/97 14:00	103.5	5.4	4.4	9.8	11.5
12/07/97 15:00	13/07/97 9:00	88.8	7.2	9.6	16.8	11.4
13/07/97 12:00	14/07/97 9:00	94.0	NV	NV	17.6	11.4
14/07/97 11:00	15/07/97 9:00	96.1	7.4	12.3	19.7	6.9
15/07/97 11:00	17/07/97 9:00	79.0	NV	NV	20.9	9.1
17/07/97 12:00	19/07/97 9:00	89.7	5.4	14.3	19.7	17.0
19/07/97 12:00	21/07/97 9:00	109.1	2.9	8.6	11.5	27.3
21/07/97 12:00	23/07/97 9:00	177.9	2.1	6.5	8.6	36.2
23/07/97 12:00	25/07/97 9:00	304.5	NV	NV	17.3	7.2
25/07/97 12:00	27/07/97 9:00	322.0	11.9	38.8	50.6	10.4
27/07/97 12:00	29/07/97 9:00	121.2	8.4	23.3	31.8	39.0
29/07/97 12:00	31/07/97 9:00	145.7	NV	NV	39.6	14.2
31/07/97 12:00	02/08/97 9:00	216.3	13.7	6.7	20.5	12.8
02/08/97 12:00	04/08/97 9:00	234.0	6.8	31.6	38.3	9.8
04/08/97 12:00	06/08/97 9:00	NV	10.6	23.6	34.2	12.9
06/08/97 12:00	08/08/97 9:00	224.5	5.3	13.4	18.7	9.7
08/08/97 12:00	10/08/97 9:00	269.8	10.6	10.6	21.2	3.8
10/08/97 12:00	11/08/97 9:00	225.8	11.4	1.1	12.5	2.2

**Halbinsel Hel (HEL) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl+Cl <sup>-</sup>
03/02/98 12:00	05/02/98 9:00	94.1	20.1	71.5	91.7	44.8
05/02/98 12:00	07/02/98 9:00	60.0	15.7	82.4	98.1	55.0
07/02/98 12:00	09/02/98 9:00	230.2	10.1	121.6	131.7	68.1
09/02/98 12:00	11/02/98 9:00	166.9	22.8	107.6	130.4	41.8
11/02/98 12:00	13/02/98 9:00	152.3	12.9	68.8	81.6	27.0

**Halbinsel Hel (HEL) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
16/06/97 12:00	18/06/97 9:00	3.6	14.2	59.3	1.8	6.0	7.0
18/06/97 12:00	20/06/97 9:00	1.0	19.9	16.4	1.2	5.6	2.3
20/06/97 12:00	22/06/97 9:00	0.6	33.1	9.2	1.6	8.5	2.1
22/06/97 12:00	24/06/97 9:00	0.5	41.0	8.5	2.4	3.7	1.5
24/06/97 12:00	26/06/97 9:00	2.5	18.3	42.2	1.5	3.9	5.4
26/06/97 12:00	28/06/97 9:00	1.4	54.4	23.7	2.5	10.4	3.9
28/06/97 12:00	30/06/97 9:00	0.8	73.5	14.0	3.8	14.4	3.6
30/06/97 12:00	02/07/97 9:00	0.6	45.5	10.2	2.4	12.1	2.7
02/07/97 12:00	03/07/97 9:00	0.4	32.1	6.3	0.8	3.6	<DL
03/07/97 13:00	04/07/97 0:00	0.5	36.1	7.8	0.3	2.5	<DL
04/07/97 1:00	04/07/97 12:00	0.1	32.2	1.0	0.6	4.0	<DL
04/07/97 13:00	05/07/97 6:45	0.6	8.0	9.6	2.0	6.3	<DL
05/07/97 8:00	05/07/97 21:15	1.2	46.7	20.2	1.7	2.4	<DL
05/07/97 22:00	06/07/97 7:00	0.7	81.8	11.6	0.5	0.4	<DL
06/07/97 8:00	06/07/97 11:05	1.0	35.7	16.2	0	2.5	<DL
06/07/97 11:30	06/07/97 23:00	1.7	36.2	28.1	0.1	4.3	<DL
07/07/97 0:00	07/07/97 11:30	1.7	17.4	28.2	0.6	13.9	5.7
07/07/97 12:30	08/07/97 0:00	1.9	22.9	32.1	1.4	4.4	<DL
08/07/97 6:00	08/07/97 19:30	0.5	19.3	8.9	<DL	4.6	<DL
08/07/97 20:00	09/07/97 8:00	NV	NV	NV	NV	NV	<DL
09/07/97 9:00	10/07/97 7:00	1.5	7.7	24.3	<DL	2.9	2.8
10/07/97 15:30	11/07/97 14:00	1.3	14.2	21.0	0	4.3	2.6
11/07/97 15:30	12/07/97 14:00	0.5	11.7	9.2	<DL	1.3	<DL
12/07/97 15:00	13/07/97 9:00	0.8	13.7	13.3	0	5.7	<DL
13/07/97 12:00	14/07/97 9:00	0.7	21.6	12.2	0.9	12.2	3.6
14/07/97 11:00	15/07/97 9:00	0.5	23.2	7.6	2.0	13.3	2.9
15/07/97 11:00	17/07/97 9:00	0.5	17.3	8.9	2.2	22.4	5.1
17/07/97 12:00	19/07/97 9:00	0.8	17.9	13.7	2.8	18.0	4.5
19/07/97 12:00	21/07/97 9:00	1.5	26.4	24.6	2.7	17.1	6.1
21/07/97 12:00	23/07/97 9:00	2.2	25.7	35.9	2.4	7.4	5.1
23/07/97 12:00	25/07/97 9:00	0.3	22.3	5.7	1.8	2.2	1.0
25/07/97 12:00	27/07/97 9:00	0.5	55.6	8.7	2.0	4.5	1.4
27/07/97 12:00	29/07/97 9:00	2.1	30.4	34.5	1.9	5.0	4.5
29/07/97 12:00	31/07/97 9:00	1.1	25.4	17.6	1.7	3.8	2.1
31/07/97 12:00	02/08/97 9:00	0.5	32.1	9.0	1.6	3.8	1.1
02/08/97 12:00	04/08/97 9:00	0.8	31.1	13.1	1.3	3.8	1.8
04/08/97 12:00	06/08/97 9:00	0.6	26.9	10.1	1.2	3.6	1.5
06/08/97 12:00	08/08/97 9:00	0.6	28.4	10.1	2.6	12.4	4.0
08/08/97 12:00	10/08/97 9:00	0.1	28.8	1.2	3.5	9.6	2.4
10/08/97 12:00	11/08/97 9:00	0	10.8	0.4	1.7	16.9	4.5

**Halbinsel Hel (HEL) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
03/02/98 12:00	05/02/98 9:00	1.7	35.7	28.7	3.1	2.2	3.3
05/02/98 12:00	07/02/98 9:00	2.3	46.1	39.0	3.2	2.3	4.3
07/02/98 12:00	09/02/98 9:00	3.1	39.4	52.2	5.5	3.2	5.3
09/02/98 12:00	11/02/98 9:00	1.6	45.7	26.4	3.4	6.0	3.1
11/02/98 12:00	13/02/98 9:00	0.8	46.4	14.2	2.3	3.3	1.5

**Halbinsel Hel (HEL) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen,**  
 Fortsetzung Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl
13/02/98 12:00	15/02/98 9:00	96.1	5.6	68.6	74.1	51.6
15/02/98 12:00	17/02/98 9:00	68.7	5.8	79.7	85.5	33.6
17/02/98 12:00	19/02/98 9:00	87.7	13.2	66.7	79.9	45.2
19/02/98 12:00	21/02/98 9:00	304.6	22.0	156.6	178.7	43.9
21/02/98 12:00	23/02/98 9:00	261.7	12.2	156.1	168.2	49.9
23/02/98 12:00	25/02/98 9:00	59.0	4.6	26.8	31.4	45.7
25/02/98 12:00	27/02/98 9:00	163.1	20.4	110.2	130.5	50.3
27/02/98 12:00	01/03/98 9:00	71.9	5.9	33.9	39.8	53.8
01/03/98 12:00	03/03/98 9:00	17.2	3.4	13.2	16.6	54.5
03/03/98 12:00	04/03/98 9:00	64.5	5.4	39.0	44.4	42.6
04/03/98 20:00	05/03/98 12:00	13.7	7.1	27.4	34.6	70.2
05/03/98 12:00	06/03/98 18:00	3.6	2.9	7.0	9.9	39.6
06/03/98 21:00	07/03/98 11:07	4.1	5.4	20.4	25.8	98.8
07/03/98 12:00	07/03/98 22:45	9.6	3.6	29.2	32.9	69.1
08/03/98 16:00	09/03/98 11:30	3.1	4.0	0	3.9	29.0
09/03/98 13:30	10/03/98 11:30	15.7	5.5	7.1	12.6	35.6
11/03/98 13:15	12/03/98 1:00	1.9	10.3	14.6	24.8	47.4
12/03/98 2:00	12/03/98 14:00	0	6.3	19.9	26.2	39.9
12/03/98 16:00	13/03/98 4:00	0	9.7	14.5	24.1	37.8
13/03/98 12:00	14/03/98 6:00	18.3	8.7	22.7	31.4	48.3
14/03/98 7:00	15/03/98 9:00	0	2.9	5.6	8.5	42.3
15/03/98 12:00	17/03/98 9:00	74.9	0.2	47.2	47.4	31.2
17/03/98 12:00	19/03/98 9:00	86.6	15.7	53.9	69.6	60.1
19/03/98 12:00	21/03/98 9:00	39.6	3.2	6.9	10.1	45.1
21/03/98 12:00	23/03/98 9:00	33.1	7.1	10.6	17.7	18.8
23/03/98 12:00	25/03/98 9:00	NV	8.9	NV	NV	NV
25/03/98 12:00	27/03/98 9:00	139.8	22.9	63.5	86.4	34.3
27/03/98 12:00	29/03/98 9:00	159.2	12.8	96.5	109.3	52.1
29/03/98 12:00	31/03/98 9:00	NV	13.4	74.7	88.1	33.4

**Hoburg/Gotland (HOB) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl
16/06/97 13:08	18/06/97 9:49	47.0	5.5	5.5	11.0	13.0
18/06/97 12:05	20/06/97 9:00	62.2	7.8	15.8	23.5	5.3
20/06/97 12:26	22/06/97 9:05	74.9	10.8	12.6	23.4	10.3
22/06/97 14:05	24/06/97 9:30	NV	19.4	NV	NV	NV
24/06/97 12:07	26/06/97 9:13	49.4	16.4	18.3	34.7	31.6
26/06/97 12:19	28/06/97 9:15	NV	9.3	NV	NV	NV
28/06/97 14:35	30/06/97 9:04	115.4	15.1	23.7	38.7	7.0
30/06/97 12:01	02/07/97 9:06	NV	8.9	NV	NV	NV
02/07/97 12:01	03/07/97 9:22	NV	29.7	NV	NV	NV
03/07/97 13:07	03/07/97 21:38	97.0	102.1	5.4	107.5	7.0
04/07/97 4:14	05/07/97 9:17	117.7	28.3	45.2	73.5	5.4
05/07/97 11:16	06/07/97 9:03	74.5	30.7	12.0	42.7	3.8
06/07/97 12:02	07/07/97 9:01	45.4	15.3	8.3	23.6	4.3
07/07/97 11:55	07/07/97 20:03	37.8	24.9	8.8	33.8	5.6

**Halbinsel Hel (HEL) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen,**  
Fortsetzung, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
13/02/98 12:00	15/02/98 9:00	1.6	38.3	27.1	3.9	4.1	3.0
15/02/98 12:00	17/02/98 9:00	1.3	29.9	21.0	2.6	4.9	2.5
17/02/98 12:00	19/02/98 9:00	1.9	29.0	32.2	1.9	2.7	3.6
19/02/98 12:00	21/02/98 9:00	1.3	75.4	22.0	3.7	8.8	2.8
21/02/98 12:00	23/02/98 9:00	1.4	60.6	23.6	7.8	4.8	2.7
23/02/98 12:00	25/02/98 9:00	1.6	17.0	25.9	1.6	3.4	3.1
25/02/98 12:00	27/02/98 9:00	2.5	51.9	41.3	2.5	5.7	4.8
27/02/98 12:00	01/03/98 9:00	2.5	23.0	41.0	1.5	3.9	5.0
01/03/98 12:00	03/03/98 9:00	2.4	7.7	40.5	1.1	1.8	4.8
03/03/98 12:00	04/03/98 9:00	1.3	20.2	21.1	1.3	2.3	2.7
04/03/98 20:00	05/03/98 12:00	2.7	11.4	45.7	0.7	3.1	5.7
05/03/98 12:00	06/03/98 18:00	1.2	4.0	20.4	0.5	1.2	2.4
06/03/98 21:00	07/03/98 11:07	3.5	8.2	58.1	2.1	4.4	7.0
07/03/98 12:00	07/03/98 22:45	1.8	14.3	29.7	0.3	2.4	<DL
08/03/98 16:00	09/03/98 11:30	0	0	<DL	<DL	0	<DL
09/03/98 13:30	10/03/98 11:30	1.0	13.1	15.9	0.6	2.6	<DL
11/03/98 13:15	12/03/98 1:00	0.5	8.9	8.5	0	1.6	<DL
12/03/98 2:00	12/03/98 14:00	0.4	7.0	7.1	0	2.8	<DL
12/03/98 16:00	13/03/98 4:00	0.3	6.7	4.2	0	3.2	<DL
13/03/98 12:00	14/03/98 6:00	1.1	12.8	19.0	0.4	2.6	<DL
14/03/98 7:00	15/03/98 9:00	1.4	11.2	24.1	0.5	1.2	2.5
15/03/98 12:00	17/03/98 9:00	0.8	29.8	13.2	2.5	2.5	<DL
17/03/98 12:00	19/03/98 9:00	2.7	51.7	44.2	4.0	3.5	4.6
19/03/98 12:00	21/03/98 9:00	1.7	6.3	27.6	1.3	2.4	2.5
21/03/98 12:00	23/03/98 9:00	0.7	16.1	12.1	0.9	1.7	1.5
23/03/98 12:00	25/03/98 9:00	NV	NV	NV	NV	NV	NV
25/03/98 12:00	27/03/98 9:00	0.7	53.1	12.2	6.0	5.3	1.3
27/03/98 12:00	29/03/98 9:00	2.1	44.8	34.8	3.7	4.1	4.3
29/03/98 12:00	31/03/98 9:00	0.6	68.0	10.3	4.6	4.5	1.2

**Hoburg/Gotland (HOB) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
16/06/97 13:08	18/06/97 9:49	0.8	5.2	13.6	0.3	1.6	1.5
18/06/97 12:05	20/06/97 9:00	0.6	17.4	9.6	0.9	2.1	1.1
20/06/97 12:26	22/06/97 9:05	0.7	20.7	12.3	1.3	4.7	2.0
22/06/97 14:05	24/06/97 9:30	NV	NV	NV	NV	NV	NV
24/06/97 12:07	26/06/97 9:13	2.2	16.0	36.8	1.7	1.9	4.1
26/06/97 12:19	28/06/97 9:15	NV	NV	NV	NV	NV	NV
28/06/97 14:35	30/06/97 9:04	0.5	41.2	8.5	2.5	19.0	4.2
30/06/97 12:01	02/07/97 9:06	NV	NV	NV	NV	NV	NV
02/07/97 12:01	03/07/97 9:22	NV	NV	NV	NV	NV	NV
03/07/97 13:07	03/07/97 21:38	0	53.6	0.3	0	1.5	<DL
04/07/97 4:14	05/07/97 9:17	0.2	50.3	3.0	0.7	1.7	<DL
05/07/97 11:16	06/07/97 9:03	0.3	33.3	4.6	0.7	2.4	<DL
06/07/97 12:02	07/07/97 9:01	0.3	22.5	4.4	0	1.6	<DL
07/07/97 11:55	07/07/97 20:03	0.2	15.0	2.9	0	3.3	<DL



**Hoburg/Gotland (HOB) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen,**  
 Fortsetzung, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
07/07/97 23:00	08/07/97 10:05	53.9	23.1	6.5	29.5	1.6
08/07/97 12:16	09/07/97 6:00	NV	13.7	NV	NV	NV
09/07/97 7:35	10/07/97 9:00	21.4	4.4	7.1	11.5	10.8
10/07/97 10:11	11/07/97 9:32	27.3	6.0	5.8	11.8	8.9
11/07/97 12:03	12/07/97 9:00	29.5	7.8	7.1	14.9	6.2
12/07/97 11:04	13/07/97 9:05	50.9	11.9	5.8	17.7	4.2
13/07/97 11:01	14/07/97 8:59	39.9	11.2	7.6	18.7	5.1
14/07/97 11:16	15/07/97 9:07	62.4	8.5	13.3	21.9	4.2
15/07/97 11:17	16/07/97 9:09	33.9	28.1	9.5	37.5	5.9
16/07/97 11:30	18/07/97 9:04	48.1	14.4	13.6	27.9	4.8
18/07/97 12:12	20/07/97 9:02	64.0	8.2	9.5	17.7	7.8
20/07/97 11:02	22/07/97 9:20	NV	8.6	11.3	20.0	7.2
22/07/97 11:07	24/07/97 6:15	78.5	16.2	16.8	33.0	8.3
24/07/97 14:06	26/07/97 9:15	77.2	22.7	14.7	37.5	5.0
26/07/97 11:07	28/07/97 9:21	72.3	21.8	15.1	36.9	14.4
28/07/97 12:00	30/07/97 9:00	34.5	3.8	12.6	16.4	31.2
30/07/97 12:20	01/08/97 9:05	72.9	15.8	21.0	36.8	15.2
01/08/97 12:06	03/08/97 10:19	76.6	15.9	18.0	33.9	6.6
03/08/97 12:03	05/08/97 9:05	88.3	33.7	0	27.1	6.3
05/08/97 12:03	07/08/97 9:05	79.5	11.0	10.8	21.8	5.5
07/08/97 12:00	09/08/97 9:01	70.9	9.7	11.4	21.2	3.6
09/08/97 13:15	11/08/97 9:12	72.6	32.0	18.0	50.0	1.9

**Hoburg/Gotland (HOB) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
03/02/98 16:52	05/02/98 9:18	31.5	24.1	12.3	36.4	17.7
05/02/98 12:07	07/02/98 9:10	49.4	4.9	55.6	60.4	34.8
07/02/98 12:10	09/02/98 9:02	129.3	18.6	83.7	102.3	41.0
09/02/98 12:05	11/02/98 9:05	100.6	6.6	92.1	98.7	41.1
11/02/98 12:00	13/02/98 9:00	53.5	3.3	49.3	52.6	14.4
13/02/98 12:08	15/02/98 9:13	15.2	2.6	11.6	14.2	16.9
15/02/98 12:03	17/02/98 9:02	90.6	2.6	71.9	74.5	17.8
17/02/98 12:00	19/02/98 9:05	17.4	0	25.0	25.0	30.2
19/02/98 12:02	21/02/98 11:30	172.1	11.4	93.3	104.7	23.3
21/02/98 12:04	23/02/98 9:01	225.5	9.9	166.8	176.7	34.1
23/02/98 11:58	25/02/98 9:02	14.8	3.5	14.7	18.1	43.7
25/02/98 12:05	27/02/98 9:01	125.3	7.9	64.0	72.0	46.9
27/02/98 12:00	01/03/98 9:06	35.5	2.7	18.3	21.0	55.1
01/03/98 12:17	02/03/98 14:37	3.6	2.1	2.0	4.1	35.7
02/03/98 15:37	03/03/98 9:11	2.3	5.4	1.7	7.1	29.9
03/03/98 12:15	04/03/98 9:10	2.9	2.6	15.2	17.8	23.3
04/03/98 12:00	05/03/98 9:04	9.4	2.2	16.3	18.6	30.5
05/03/98 12:06	06/03/98 9:02	5.2	3.8	3.1	6.9	29.6
06/03/98 12:01	07/03/98 9:01	4.1	3.8	3.9	7.7	33.4
07/03/98 14:03	08/03/98 5:02	1.6	6.6	7.2	13.8	34.3
08/03/98 6:02	09/03/98 6:00	1.3	6.4	5.6	12.0	25.1

**Hoburg/Gotland (HOB) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen,**  
Fortsetzung, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
07/07/97 23:00	08/07/97 10:05	0.1	23.4	2.4	0	2.4	<DL
08/07/97 12:16	09/07/97 6:00	NV	NV	NV	NV	NV	NV
09/07/97 7:35	10/07/97 9:00	0.2	9.0	3.1	0.3	4.4	<DL
10/07/97 10:11	11/07/97 9:32	0.5	16.3	9.1	0.2	1.0	<DL
11/07/97 12:03	12/07/97 9:00	0.4	12.0	7.1	0	1.4	<DL
12/07/97 11:04	13/07/97 9:05	0.3	17.5	4.6	0.2	2.5	<DL
13/07/97 11:01	14/07/97 8:59	0.3	22.1	5.7	0.2	6.4	<DL
14/07/97 11:16	15/07/97 9:07	0.3	20.7	4.9	3.0	17.8	2.8
15/07/97 11:17	16/07/97 9:09	0.4	12.4	6.6	1.1	8.3	<DL
16/07/97 11:30	18/07/97 9:04	0.4	18.8	6.3	1.7	20.6	3.8
18/07/97 12:12	20/07/97 9:02	0.5	15.9	8.8	1.5	11.2	2.4
20/07/97 11:02	22/07/97 9:20	0.6	22.7	9.2	1.8	14.2	2.5
22/07/97 11:07	24/07/97 6:15	0.4	23.8	7.4	3.9	17.4	3.9
24/07/97 14:06	26/07/97 9:15	0.2	25.6	3.7	1.3	6.6	1.1
26/07/97 11:07	28/07/97 9:21	0.9	30.4	15.8	1.4	5.5	2.1
28/07/97 12:00	30/07/97 9:00	1.9	8.5	31.5	0.8	3.4	3.8
30/07/97 12:20	01/08/97 9:05	1.1	24.6	19.1	1.4	2.4	2.5
01/08/97 12:06	03/08/97 10:19	0.6	26.0	9.4	1.2	4.3	1.9
03/08/97 12:03	05/08/97 9:05	0.4	40.5	6.5	1.1	3.2	1.1
05/08/97 12:03	07/08/97 9:05	0.4	25.5	7.1	1.7	6.9	1.6
07/08/97 12:00	09/08/97 9:01	0.1	13.5	1.6	0.6	5.4	1.1
09/08/97 13:15	11/08/97 9:12	0.1	31.0	1.7	2.5	13.5	2.7

**Hoburg/Gotland (HOB) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
03/02/98 16:52	05/02/98 9:18	1.1	30.5	18.5	1.7	0.6	2.0
05/02/98 12:07	07/02/98 9:10	1.9	18.5	32.0	1.8	1.0	3.6
07/02/98 12:10	09/02/98 9:02	2.7	17.3	44.8	2.9	2.0	5.1
09/02/98 12:05	11/02/98 9:05	2.0	45.2	33.0	2.0	0.9	3.7
11/02/98 12:00	13/02/98 9:00	0.5	17.2	8.8	0.6	0.3	<DL
13/02/98 12:08	15/02/98 9:13	1.1	8.2	19.1	0.7	0.5	2.0
15/02/98 12:03	17/02/98 9:02	0.8	17.0	14.2	1.4	0.6	1.4
17/02/98 12:00	19/02/98 9:05	1.9	8.6	32.4	1.1	1.2	3.7
19/02/98 12:02	21/02/98 11:30	1.2	56.0	19.3	1.8	1.6	2.2
21/02/98 12:04	23/02/98 9:01	1.8	45.5	30.7	3.5	2.2	3.5
23/02/98 11:58	25/02/98 9:02	2.6	9.9	43.8	1.3	2.3	4.9
25/02/98 12:05	27/02/98 9:01	2.8	49.8	46.0	1.8	2.1	5.1
27/02/98 12:00	01/03/98 9:06	2.6	9.9	43.2	1.5	1.6	5.1
01/03/98 12:17	02/03/98 14:37	1.0	1.4	17.0	1.1	0.3	1.9
02/03/98 15:37	03/03/98 9:11	0.6	6.0	10.2	1.3	0.5	<DL
03/03/98 12:15	04/03/98 9:10	0.3	5.9	5.5	1.1	0	<DL
04/03/98 12:00	05/03/98 9:04	0.8	9.6	13.7	1.4	1.8	<DL
05/03/98 12:06	06/03/98 9:02	0.7	1.6	11.3	1.2	0.6	<DL
06/03/98 12:01	07/03/98 9:01	1.0	2.4	16.3	1.3	0.2	<DL
07/03/98 14:03	08/03/98 5:02	0.8	3.7	12.8	1.5	0.4	<DL
08/03/98 6:02	09/03/98 6:00	0.5	8.3	8.5	2.2	1.4	<DL

**Hoburg/Gotland (HOB) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen,**  
 Fortsetzung, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
09/03/98 10:02	10/03/98 9:00	1.0	5.8	0.7	6.6	26.1
10/03/98 11:00	11/03/98 9:19	0	5.4	8.9	14.4	23.8
11/03/98 12:00	12/03/98 0:16	0	5.8	0	3.6	38.7
12/03/98 1:25	12/03/98 10:00	2.2	15.9	0	15.0	55.7
12/03/98 11:10	12/03/98 23:00	0	10.9	0.8	11.7	39.0
13/03/98 0:00	13/03/98 10:10	13.1	30.6	5.1	35.7	46.7
13/03/98 12:09	14/03/98 9:01	3.2	6.2	6.2	12.4	33.7
14/03/98 12:00	15/03/98 9:00	7.4	4.9	3.4	8.2	23.3
15/03/98 12:00	17/03/98 9:01	35.1	8.5	17.3	25.8	19.1
17/03/98 12:06	19/03/98 9:04	38.5	7.7	32.8	40.4	39.5
19/03/98 12:32	21/03/98 9:28	4.8	2.2	3.1	5.3	29.9
21/03/98 12:05	23/03/98 9:03	25.5	7.6	12.3	19.8	15.8
23/03/98 12:01	25/03/98 9:19	52.4	13.8	10.6	24.4	13.4
25/03/98 12:13	27/03/98 9:15	87.2	15.0	41.9	56.9	26.4
27/03/98 12:05	29/03/98 9:05	49.3	7.9	30.6	38.5	20.6
29/03/98 12:02	31/03/98 9:07	50.4	18.8	18.2	37.0	14.6

**Kap Arkona (KAP) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
16/06/97 12:30	18/06/97 9:00	140.0	4.7	30.4	35.1	64.4
18/06/97 14:35	20/06/97 9:00	122.5	24.6	39.9	64.5	30.0
20/06/97 12:00	22/06/97 9:00	155.5	14.5	32.0	46.5	12.2
22/06/97 12:00	24/06/97 9:00	114.7	8.8	22.9	31.7	19.9
24/06/97 10:00	26/06/97 9:00	NV	4.1	NV	NV	NV
26/06/97 12:00	28/06/97 9:00	197.4	5.5	34.8	40.3	50.5
28/06/97 12:00	30/06/97 9:00	206.5	13.7	36.8	50.5	21.8
30/06/97 12:00	02/07/97 9:00	217.9	NV	NV	102.0	9.7
02/07/97 12:00	03/07/97 10:30	125.0	33.0	35.8	68.7	10.6
03/07/97 12:00	04/07/97 9:00	171.0	44.8	64.9	109.7	5.3
04/07/97 12:00	05/07/97 9:00	137.0	50.6	76.9	127.5	10.2
05/07/97 12:00	06/07/97 9:00	133.0	47.8	63.7	111.5	17.5
06/07/97 12:00	07/07/97 9:00	134.3	14.9	58.5	73.4	37.3
07/07/97 12:00	08/07/97 9:00	NV	20.8	NV	NV	NV
08/07/97 12:00	09/07/97 9:00	62.9	11.2	40.9	52.1	53.1
09/07/97 12:00	10/07/97 9:00	70.2	13.1	18.0	31.1	22.5
10/07/97 12:00	11/07/97 9:00	83.1	18.2	14.0	32.2	8.4
11/07/97 12:00	12/07/97 9:00	90.6	14.9	10.5	25.4	7.5
12/07/97 12:00	13/07/97 9:00	97.6	12.5	13.5	26.0	9.7
13/07/97 14:00	14/07/97 3:00	107.8	21.5	11.4	33.0	9.4
14/07/97 12:00	15/07/97 0:00	79.0	13.7	11.5	25.3	10.6
15/07/97 12:00	17/07/97 9:00	83.7	7.0	15.6	22.6	17.7
17/07/97 12:00	19/07/97 9:00	110.4	3.9	19.1	23.1	38.0
19/07/97 12:00	21/07/97 9:00	70.7	5.1	20.8	25.9	41.7
21/07/97 12:00	23/07/97 9:00	110.0	8.3	24.0	32.3	17.2
23/07/97 12:00	25/07/97 9:00	120.2	17.3	32.3	49.6	7.7
25/07/97 12:00	27/07/97 9:00	224.1	NV	NV	140.4	10.6

**Hoburg/Gotland (HOB)** 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen,  
Fortsetzung, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
09/03/98 10:02	10/03/98 9:00	0.5	7.4	8.3	1.2	1.0	<DL
10/03/98 11:00	11/03/98 9:19	0.8	3.4	12.6	2.0	1.5	<DL
11/03/98 12:00	12/03/98 0:16	0.2	1.6	2.9	<DL	1.6	<DL
12/03/98 1:25	12/03/98 10:00	0.4	4.7	6.0	<DL	3.0	<DL
12/03/98 11:10	12/03/98 23:00	0.3	5.9	4.4	<DL	0.4	<DL
13/03/98 0:00	13/03/98 10:10	0.3	16.8	5.4	0	2.9	<DL
13/03/98 12:09	14/03/98 9:01	0.9	5.0	14.6	0	0.9	<DL
14/03/98 12:00	15/03/98 9:00	0.4	9.5	6.1	0	1.2	<DL
15/03/98 12:00	17/03/98 9:01	0.8	17.1	12.6	0.8	0.8	1.2
17/03/98 12:06	19/03/98 9:04	2.0	20.0	32.6	1.4	1.0	3.2
19/03/98 12:32	21/03/98 9:28	1.2	2.7	20.7	0.2	1.0	2.1
21/03/98 12:05	23/03/98 9:03	0.6	12.0	10.7	0.6	1.6	1.1
23/03/98 12:01	25/03/98 9:19	0.3	25.7	5.3	0.8	1.3	<DL
25/03/98 12:13	27/03/98 9:15	1.1	29.3	17.6	2.6	2.6	1.7
27/03/98 12:05	29/03/98 9:05	0.7	21.4	11.1	1.0	0.3	1.3
29/03/98 12:02	31/03/98 9:07	0.2	34.5	4.1	1.5	0.6	<DL

**Kap Arkona/Rügen (KAP)** 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
16/06/97 12:30	18/06/97 9:00	3.7	10.9	62.3	1.9	6.8	7.1
18/06/97 14:35	20/06/97 9:00	2.2	31.3	37.0	1.4	8.7	2.9
20/06/97 12:00	22/06/97 9:00	0.7	44.9	11.9	1.6	6.3	1.7
22/06/97 12:00	24/06/97 9:00	1.3	20.2	20.9	1.9	3.3	2.6
24/06/97 10:00	26/06/97 9:00	NV	NV	NV	NV	NV	NV
26/06/97 12:00	28/06/97 9:00	3.5	65.6	57.9	3.1	10.1	7.3
28/06/97 12:00	30/06/97 9:00	1.4	69.0	23.5	3.2	8.3	3.4
30/06/97 12:00	02/07/97 9:00	0.5	42.7	8.9	2.6	6.5	1.5
02/07/97 12:00	03/07/97 10:30	0.3	40.1	4.5	1.4	7.9	<DL
03/07/97 12:00	04/07/97 9:00	0.3	58.4	4.6	2.4	9.4	<DL
04/07/97 12:00	05/07/97 9:00	0.6	42.6	10.2	1.9	17.2	<DL
05/07/97 12:00	06/07/97 9:00	1.4	43.8	23.1	1.7	19.0	3.1
06/07/97 12:00	07/07/97 9:00	3.1	40.4	51.5	1.9	18.8	6.3
07/07/97 12:00	08/07/97 9:00	NV	NV	NV	NV	NV	NV
08/07/97 12:00	09/07/97 9:00	3.7	11.0	62.3	1.5	20.3	7.4
09/07/97 12:00	10/07/97 9:00	1.7	10.8	28.6	0.6	11.5	3.4
10/07/97 12:00	11/07/97 9:00	0.5	14.4	8.1	1.3	8.4	2.2
11/07/97 12:00	12/07/97 9:00	0.5	19.4	9.1	0.9	12.8	<DL
12/07/97 12:00	13/07/97 9:00	0.7	16.0	11.3	0.6	19.3	<DL
13/07/97 14:00	14/07/97 3:00	0.5	29.9	8.8	0.8	20.9	<DL
14/07/97 12:00	15/07/97 0:00	0.5	26.8	7.7	0.8	33.1	<DL
15/07/97 12:00	17/07/97 9:00	1.1	18.0	17.6	1.9	40.1	4.2
17/07/97 12:00	19/07/97 9:00	2.3	22.9	38.9	2.5	33.9	6.3
19/07/97 12:00	21/07/97 9:00	2.7	20.6	45.3	2.1	17.6	6.8
21/07/97 12:00	23/07/97 9:00	1.3	34.6	21.8	2.7	14.8	4.3
23/07/97 12:00	25/07/97 9:00	0.5	35.2	8.2	2.0	13.3	1.7
25/07/97 12:00	27/07/97 9:00	0.9	91.0	14.3	4.0	11.9	2.4

**Kap Arkona (KAP) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen,**  
Fortsetzung, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
27/07/97 12:00	29/07/97 9:00	NV	7.2	NV	NV	NV
29/07/97 12:00	31/07/97 9:00	102.4	14.0	30.4	44.5	13.4
31/07/97 12:00	02/08/97 9:00	81.2	16.3	34.5	50.8	24.8
02/08/97 12:00	04/08/97 9:04	152.3	26.5	43.7	70.2	9.0
04/08/97 12:02	06/08/97 9:07	123.0	28.5	26.7	55.2	17.5
06/08/97 12:03	08/08/97 8:53	122.5	8.5	21.9	30.4	24.4
08/08/97 12:12	10/08/97 9:02	115.2	12.8	19.3	32.1	10.8

**Kap Arkona (KAP) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
03/02/98 12:00	05/02/98 9:00	163.6	10.2	112.0	122.2	54.3
05/02/98 12:00	07/02/98 9:00	224.6	4.5	149.1	153.6	46.9
07/02/98 12:00	09/02/98 9:00	168.0	7.5	109.5	117.0	54.0
09/02/98 12:00	11/02/98 9:00	247.3	12.0	118.6	130.6	37.2
11/02/98 12:00	13/02/98 9:00	198.8	5.0	123.4	128.4	40.0
13/02/98 12:00	15/02/98 9:00	116.0	14.1	184.1	198.2	42.3
15/02/98 12:00	17/02/98 9:00	204.9	3.8	128.7	132.5	45.3
17/02/98 12:00	19/02/98 9:00	217.1	9.9	173.2	183.1	57.9
19/02/98 12:00	21/02/98 9:00	482.1	NV	NV	284.7	45.6
21/02/98 12:00	23/02/98 9:00	248.3	9.7	143.9	153.7	41.1
23/02/98 12:00	25/02/98 9:00	111.3	1.2	61.8	63.1	58.1
25/02/98 12:00	27/02/98 9:00	316.3	7.3	156.9	164.3	64.4
27/02/98 12:00	01/03/98 9:00	123.9	1.8	23.8	25.6	72.2
01/03/98 12:00	03/03/98 9:00	106.9	1.7	36.1	37.8	92.2
03/03/98 15:00	04/03/98 6:00	89.3	3.6	46.8	50.4	39.9
04/03/98 12:00	05/03/98 6:00	105.9	3.5	28.8	32.3	70.5
05/03/98 9:00	06/03/98 9:00	44.8	3.9	26.1	30.0	43.4
06/03/98 14:00	07/03/98 2:00	28.2	6.2	7.9	14.2	129.4
07/03/98 17:30	08/03/98 9:00	8.4	5.9	7.2	13.1	50.2
08/03/98 12:00	09/03/98 9:00	9.0	5.2	5.9	11.2	76.8
09/03/98 12:00	10/03/98 9:00	6.7	8.5	13.8	22.4	53.5
10/03/98 12:00	11/03/98 9:00	42.8	11.4	24.4	35.8	35.3
11/03/98 12:00	12/03/98 9:00	83.0	10.5	52.7	63.2	42.2
12/03/98 12:00	13/03/98 9:00	60.5	7.3	52.0	59.3	58.3
13/03/98 12:00	14/03/98 9:00	179.1	3.6	26.7	30.2	71.6
14/03/98 12:00	15/03/98 9:00	215.2	4.2	24.8	29.0	67.6
15/03/98 12:00	17/03/98 9:00	111.1	1.8	59.2	61.0	22.6
17/03/98 12:00	19/03/98 9:00	166.5	2.0	42.6	44.6	77.8
19/03/98 12:00	21/03/98 9:00	39.3	4.8	12.2	17.0	76.0
21/03/98 12:00	23/03/98 9:00	35.8	6.1	17.2	23.3	44.3
23/03/98 12:00	25/03/98 9:00	83.8	17.5	24.8	42.3	27.3
25/03/98 12:00	27/03/98 9:00	242.8	9.6	88.2	97.7	24.6
27/03/98 12:00	29/03/98 9:00	246.6	6.6	127.0	133.6	75.4
29/03/98 12:00	31/03/98 9:30	249.0	8.7	101.4	110.1	44.2

**Kap Arkona/Rügen (KAP) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Fortsetzung, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
27/07/97 12:00	29/07/97 9:00	NV	NV	NV	NV	NV	NV
29/07/97 12:00	31/07/97 9:00	1.1	22.2	19.1	1.8	4.9	2.5
31/07/97 12:00	02/08/97 9:00	1.9	22.0	31.8	2.1	4.9	3.9
02/08/97 12:00	04/08/97 9:04	0.7	36.5	11.8	1.8	11.2	2.0
04/08/97 12:02	06/08/97 9:07	1.1	35.8	17.8	2.3	11.9	2.7
06/08/97 12:03	08/08/97 8:53	1.8	26.5	30.6	2.7	17.5	5.0
08/08/97 12:12	10/08/97 9:02	0.7	31.9	11.7	3.1	20.9	3.7

**Kap Arkona/Rügen (KAP) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
03/02/98 12:00	05/02/98 9:00	2.9	30.5	48.5	2.9	3.0	5.4
05/02/98 12:00	07/02/98 9:00	1.3	62.7	21.7	3.0	2.5	2.4
07/02/98 12:00	09/02/98 9:00	3.5	37.6	58.5	3.4	3.6	6.6
09/02/98 12:00	11/02/98 9:00	2.1	47.7	35.8	3.8	4.2	3.9
11/02/98 12:00	13/02/98 9:00	1.4	59.4	24.0	2.7	1.9	2.5
13/02/98 12:00	15/02/98 9:00	1.1	54.2	18.7	3.5	1.6	2.0
15/02/98 12:00	17/02/98 9:00	2.1	29.6	35.5	3.1	3.5	3.9
17/02/98 12:00	19/02/98 9:00	2.7	40.4	44.2	2.4	3.0	4.9
19/02/98 12:00	21/02/98 9:00	1.5	83.6	24.5	3.3	3.9	2.9
21/02/98 12:00	23/02/98 9:00	1.7	42.2	28.2	3.0	3.7	3.0
23/02/98 12:00	25/02/98 9:00	2.9	23.8	49.2	1.9	2.6	5.3
25/02/98 12:00	27/02/98 9:00	3.2	56.6	52.7	2.3	3.1	5.9
27/02/98 12:00	01/03/98 9:00	3.3	14.3	55.3	1.9	2.9	6.8
01/03/98 12:00	03/03/98 9:00	4.2	11.3	70.9	2.2	2.2	8.3
03/03/98 15:00	04/03/98 6:00	0.8	19.9	13.7	1.6	0.7	<DL
04/03/98 12:00	05/03/98 6:00	2.7	12.3	45.7	3.2	5.1	6.2
05/03/98 9:00	06/03/98 9:00	1.7	5.3	28.6	1.5	1.3	3.4
06/03/98 14:00	07/03/98 2:00	5.6	2.6	93.1	8.3	2.9	10.8
07/03/98 17:30	08/03/98 9:00	1.8	12.6	29.5	2.1	0.3	3.1
08/03/98 12:00	09/03/98 9:00	3.1	6.3	52.0	2.4	6.7	6.1
09/03/98 12:00	10/03/98 9:00	2.1	3.4	35.3	2.0	4.6	4.0
10/03/98 12:00	11/03/98 9:00	1.0	8.6	16.1	1.7	2.3	<DL
11/03/98 12:00	12/03/98 9:00	0.6	24.5	10.7	1.6	7.3	<DL
12/03/98 12:00	13/03/98 9:00	2.2	16.1	37.3	1.6	6.8	4.4
13/03/98 12:00	14/03/98 9:00	3.1	8.1	51.2	0.9	1.8	6.0
14/03/98 12:00	15/03/98 9:00	2.8	1.2	46.9	0.5	3.1	5.2
15/03/98 12:00	17/03/98 9:00	1.0	14.5	17.4	1.7	1.5	2.0
17/03/98 12:00	19/03/98 9:00	4.3	13.2	71.9	3.1	3.7	8.3
19/03/98 12:00	21/03/98 9:00	4.5	4.7	75.6	1.7	5.0	8.6
21/03/98 12:00	23/03/98 9:00	2.0	7.6	32.8	0.9	2.6	3.9
23/03/98 12:00	25/03/98 9:00	1.2	40.9	20.7	1.5	2.0	2.4
25/03/98 12:00	27/03/98 9:00	0.6	49.4	9.9	3.1	10.5	2.2
27/03/98 12:00	29/03/98 9:00	4.4	22.9	73.3	3.4	2.3	8.3
29/03/98 12:00	31/03/98 9:30	1.6	51.6	27.0	4.9	5.9	3.5

**Dünenstation Preila (PRE) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl
11/06/97 13:00	12/06/97 10:00	157.8	NV	NV	45.5	5.8
16/06/97 13:00	18/06/97 10:00	63.8	3.3	46.3	49.6	99.2
18/06/97 13:00	20/06/97 10:00	29.4	4.7	19.8	24.5	26.1
20/06/97 13:00	22/06/97 10:00	82.5	1.6	9.3	10.9	5.6
22/06/97 13:00	24/06/97 10:00	93.7	2.4	18.1	20.5	12.0
24/06/97 13:00	26/06/97 10:00	35.1	2.0	29.7	31.8	106.6
26/06/97 13:00	28/06/97 10:00	113.4	2.3	20.0	22.4	14.0
28/06/97 13:00	30/06/97 10:00	160.7	2.3	22.2	24.5	3.5
30/06/97 13:00	02/07/97 10:00	171.5	2.6	21.6	24.2	33.0
02/07/97 13:00	04/07/97 10:00	96.6	18.1	85.7	103.8	22.9
04/07/97 13:00	05/07/97 10:00	86.5	22.9	18.6	41.5	8.8
05/07/97 12:00	06/07/97 10:00	78.4	19.8	11.7	31.5	14.7
06/07/97 12:00	07/07/97 10:00	67.7	8.5	8.9	17.4	3.9
07/07/97 12:00	08/07/97 10:00	52.9	5.0	14.7	19.7	50.5
08/07/97 12:00	09/07/97 10:00	44.4	6.6	13.4	19.9	43.2
09/07/97 12:00	10/07/97 10:00	11.0	2.6	7.4	10.0	84.0
10/07/97 11:30	10/07/97 15:00	0	5.4	8.6	14.1	59.3
10/07/97 16:30	11/07/97 15:00	16.3	2.9	8.6	11.5	59.5
11/07/97 16:30	12/07/97 15:00	17.8	5.1	9.6	14.7	43.7
12/07/97 16:30	13/07/97 10:00	42.0	3.2	8.6	11.8	34.4
13/07/97 12:00	14/07/97 10:00	43.6	3.9	9.4	13.2	16.9
14/07/97 12:00	15/07/97 10:00	39.5	14.6	3.0	17.6	8.1
15/07/97 12:00	17/07/97 10:00	46.5	3.7	16.6	20.3	7.6
17/07/97 12:00	19/07/97 10:00	69.5	5.5	9.4	15.0	4.0
19/07/97 12:00	21/07/97 10:00	77.1	4.3	6.0	10.3	4.6
21/07/97 12:00	23/07/97 10:00	69.9	4.6	8.4	13.0	13.7
23/07/97 12:00	25/07/97 10:00	65.5	4.6	10.2	14.8	8.4
25/07/97 13:00	27/07/97 10:00	77.9	11.3	17.0	28.4	2.2
27/07/97 13:00	29/07/97 10:00	68.6	14.0	20.4	34.3	107.9
29/07/97 13:00	31/07/97 10:00	49.1	10.8	21.5	32.3	64.6
31/07/97 13:00	02/08/97 10:00	88.8	8.3	14.1	22.4	12.0
02/08/97 13:00	04/08/97 10:00	72.7	23.0	24.1	47.1	16.7
04/08/97 13:00	06/08/97 10:00	63.4	15.0	7.9	23.0	10.4
06/08/97 13:00	08/08/97 10:00	86.5	7.0	8.8	15.8	9.2
08/08/97 13:00	10/08/97 10:00	89.0	8.9	12.3	21.3	3.2
10/08/97 13:00	11/08/97 10:00	105.8	8.0	15.3	23.4	3.1

**Dünenstation Preila (PRE) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 1.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl
03/02/98 13:00	05/02/98 10:00	70.4	14.5	46.7	61.3	71.3
05/02/98 13:00	07/02/98 10:00	40.2	4.2	41.8	46.0	96.6
07/02/98 13:00	09/02/98 10:00	191.0	9.9	118.2	128.1	97.1
09/02/98 13:00	11/02/98 10:00	180.9	12.5	139.5	152.0	92.2
11/02/98 13:00	13/02/98 10:00	113.8	8.7	107.7	116.3	82.7
13/02/98 13:00	15/02/98 10:00	20.8	4.5	24.8	29.3	82.3
15/02/98 13:00	17/02/98 10:00	89.2	3.4	84.5	88.0	85.7
17/02/98 13:00	19/02/98 10:00	28.2	1.9	33.8	35.7	68.1

**Dünenstation Preila (PRE) 16.6.-11.8.1997: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
11/06/97 13:00	12/06/97 10:00	NV	NV	NV	NV	NV	NV
16/06/97 13:00	18/06/97 10:00	5.7	19.4	95.8	2.0	3.2	2.8
18/06/97 13:00	20/06/97 10:00	1.4	13.8	23.8	0.7	3.1	2.8
20/06/97 13:00	22/06/97 10:00	0.1	11.2	1.8	0.9	12.1	2.2
22/06/97 13:00	24/06/97 10:00	0.6	28.0	10.7	1.2	1.5	1.4
24/06/97 13:00	26/06/97 10:00	6.0	17.0	100.1	2.2	3.5	11.0
26/06/97 13:00	28/06/97 10:00	0.8	49.7	12.6	1.2	12.0	3.6
28/06/97 13:00	30/06/97 10:00	0.2	45.9	3.5	2.1	29.9	5.0
30/06/97 13:00	02/07/97 10:00	1.8	43.9	29.7	2.7	20.9	6.1
02/07/97 13:00	04/07/97 10:00	1.4	50.3	23.9	1.4	10.0	4.5
04/07/97 13:00	05/07/97 10:00	0.2	38.1	2.9	2.2	24.1	3.4
05/07/97 12:00	06/07/97 10:00	0.6	44.8	10.6	6.4	16.6	3.8
06/07/97 12:00	07/07/97 10:00	0.1	26.9	1.6	1.0	18.4	3.6
07/07/97 12:00	08/07/97 10:00	2.5	23.5	42.0	24.8	21.5	7.7
08/07/97 12:00	09/07/97 10:00	2.5	20.9	41.7	1.3	4.8	4.7
09/07/97 12:00	10/07/97 10:00	5.1	3.7	85.3	1.6	6.3	9.9
10/07/97 11:30	10/07/97 15:00	2.5	8.3	42.3	<DL	0	<DL
10/07/97 16:30	11/07/97 15:00	3.8	14.6	62.9	1.3	2.0	6.8
11/07/97 16:30	12/07/97 15:00	2.3	10.5	37.8	1.1	4.6	4.5
12/07/97 16:30	13/07/97 10:00	1.7	16.0	28.6	2.9	12.1	4.9
13/07/97 12:00	14/07/97 10:00	0.8	15.5	13.6	1.5	18.8	5.2
14/07/97 12:00	15/07/97 10:00	0.3	20.8	5.6	1.6	14.5	4.5
15/07/97 12:00	17/07/97 10:00	0.5	19.8	7.6	2.8	29.5	6.9
17/07/97 12:00	19/07/97 10:00	0.1	19.2	1.3	1.5	31.1	6.9
19/07/97 12:00	21/07/97 10:00	0.2	25.7	2.8	2.2	20.0	5.0
21/07/97 12:00	23/07/97 10:00	0.7	25.6	11.0	2.5	11.7	3.9
23/07/97 12:00	25/07/97 10:00	0.4	18.0	7.5	1.5	5.1	2.2
25/07/97 13:00	27/07/97 10:00	0.1	27.9	2.1	1.0	3.6	<DL
27/07/97 13:00	29/07/97 10:00	6.3	34.7	105.6	2.9	5.0	18.2
29/07/97 13:00	31/07/97 10:00	3.7	23.0	61.5	1.7	3.6	7.0
31/07/97 13:00	02/08/97 10:00	0.5	29.0	9.0	2.1	11.0	2.9
02/08/97 13:00	04/08/97 10:00	1.2	34.6	20.5	1.4	5.4	3.7
04/08/97 13:00	06/08/97 10:00	0.4	26.0	7.4	2.9	7.2	2.4
06/08/97 13:00	08/08/97 10:00	0.3	21.3	4.9	2.0	17.5	4.7
08/08/97 13:00	10/08/97 10:00	101.7	-74.6	16965	5.3	14.4	1.9
10/08/97 13:00	11/08/97 10:00	0.2	38.1	2.8	3.6	18.1	3.9

**Dünenstation Preila (PRE) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen, Teil 2.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
03/02/98 13:00	05/02/98 10:00	4.4	30.5	74.1	3.9	3.4	8.1
05/02/98 13:00	07/02/98 10:00	6.1	22.6	102.2	3.4	3.6	11.6
07/02/98 13:00	09/02/98 10:00	5.3	40.3	88.9	5.3	3.9	9.8
09/02/98 13:00	11/02/98 10:00	5.6	47.3	92.9	4.3	3.8	10.6
11/02/98 13:00	13/02/98 10:00	4.4	44.1	73.9	3.0	2.8	7.9
13/02/98 13:00	15/02/98 10:00	4.5	15.0	74.3	2.2	3.1	8.2
15/02/98 13:00	17/02/98 10:00	4.5	23.7	75.4	3.3	3.6	8.5
17/02/98 13:00	19/02/98 10:00	3.7	19.3	61.4	1.8	2.6	6.7



**Dünenstation Preila (PRE) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen,**  
Fortsetzung, Teil 1.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	NH <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl +Cl <sup>-</sup>
19/02/98 13:00	21/02/98 10:00	303.4	13.9	181.3	195.2	102.1
21/02/98 13:00	23/02/98 10:00	256.3	6.6	173.2	179.9	81.3
23/02/98 13:00	25/02/98 10:00	34.9	4.6	30.1	34.7	100.9
25/02/98 13:00	27/02/98 10:00	123.6	13.3	75.2	88.5	110.4
27/02/98 13:00	01/03/98 10:00	67.3	3.5	37.0	40.5	129.9
01/03/98 13:00	03/03/98 10:00	6.9	2.0	9.8	11.8	107.3
03/03/98 13:00	04/03/98 10:00	33.5	3.7	40.7	44.4	60.8
04/03/98 13:00	04/03/98 21:30	27.3	4.0	34.5	38.6	170.2
04/03/98 23:00	05/03/98 15:00	6.6	4.2	29.0	33.2	122.1
05/03/98 19:00	06/03/98 19:00	3.3	3.1	10.4	13.4	39.4
07/03/98 0:00	07/03/98 9:45	3.7	5.6	6.8	12.4	154.5
07/03/98 13:00	08/03/98 3:00	8.1	3.0	20.4	23.4	44.2
08/03/98 13:00	09/03/98 10:41	41.9	7.8	15.4	23.1	23.2
09/03/98 13:00	10/03/98 10:00	1.3	7.0	4.6	11.5	73.5
10/03/98 13:00	11/03/98 10:00	0	2.3	4.7	7.1	35.5
11/03/98 13:00	12/03/98 10:00	10.5	3.5	13.2	16.7	25.0
12/03/98 13:00	13/03/98 10:00	8.1	8.8	9.4	18.2	25.1
13/03/98 13:00	14/03/98 10:00	8.3	11.9	9.8	21.7	88.0
14/03/98 13:00	15/03/98 10:00	3.5	2.5	5.8	8.3	47.7
15/03/98 13:00	17/03/98 10:00	41.3	6.8	15.2	22.1	14.4
17/03/98 13:00	19/03/98 10:00	95.4	7.8	41.9	49.7	67.2
19/03/98 13:00	21/03/98 10:00	7.5	1.4	5.6	7.0	66.7
21/03/98 13:00	23/03/98 10:00	46.0	4.1	21.9	26.0	13.9
23/03/98 13:00	25/03/98 10:00	26.6	7.7	17.8	25.5	19.5
25/03/98 13:00	27/03/98 10:00	105.6	17.0	52.6	69.6	26.1
27/03/98 13:00	29/03/98 10:00	119.1	5.4	84.6	90.0	35.8
29/03/98 13:00	31/03/98 10:00	179.1	13.1	59.4	72.5	24.7

**Dünenstation Preila (PRE) 3.2.-31.3.1998: Atmosphärische Konzentrationen,**  
 Fortsetzung, Teil 2.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
19/02/98 13:00	21/02/98 10:00	4.7	76.2	78.5	4.0	3.7	8.8
21/02/98 13:00	23/02/98 10:00	4.1	63.7	69.1	7.4	6.2	7.8
23/02/98 13:00	25/02/98 10:00	5.2	19.1	87.1	2.4	3.4	9.7
25/02/98 13:00	27/02/98 10:00	6.5	40.1	108.4	3.4	2.9	12.1
27/02/98 13:00	01/03/98 10:00	7.4	21.2	123.4	3.4	5.0	14.3
01/03/98 13:00	03/03/98 10:00	5.3	4.5	87.7	2.4	3.7	10.6
03/03/98 13:00	04/03/98 10:00	2.4	15.4	39.6	2.1	1.4	4.7
04/03/98 13:00	04/03/98 21:30	6.6	24.4	110.7	6.6	17.9	15.1
04/03/98 23:00	05/03/98 15:00	6.0	10.0	99.3	3.5	4.5	12.1
05/03/98 19:00	06/03/98 19:00	1.8	7.7	30.3	3.8	2.3	2.9
07/03/98 0:00	07/03/98 9:45	6.9	2.4	114.5	4.1	3.5	13.6
07/03/98 13:00	08/03/98 3:00	1.2	8.6	19.6	2.2	0.6	<DL
08/03/98 13:00	09/03/98 10:41	0.5	30.7	9.1	2.2	0.9	<DL
09/03/98 13:00	10/03/98 10:00	2.8	11.0	46.5	2.1	1.6	5.4
10/03/98 13:00	11/03/98 10:00	1.0	4.8	17.2	1.4	0.8	<DL
11/03/98 13:00	12/03/98 10:00	0.3	8.1	5.5	0.4	3.4	<DL
12/03/98 13:00	13/03/98 10:00	0.3	8.4	5.3	0.4	4.7	<DL
13/03/98 13:00	14/03/98 10:00	3.9	11.9	64.4	1.0	3.0	7.2
14/03/98 13:00	15/03/98 10:00	1.7	10.1	28.1	0	2.0	2.8
15/03/98 13:00	17/03/98 10:00	0.5	26.6	9.1	1.9	11.8	1.2
17/03/98 13:00	19/03/98 10:00	3.6	44.6	60.1	3.6	3.3	7.1
19/03/98 13:00	21/03/98 10:00	3.7	2.7	61.1	1.2	2.4	7.3
21/03/98 13:00	23/03/98 10:00	0.4	20.2	6.0	1.2	1.4	<DL
23/03/98 13:00	25/03/98 10:00	0.8	15.5	13.5	2.6	5.1	2.7
25/03/98 13:00	27/03/98 10:00	0.5	43.5	8.1	5.4	4.0	1.5
27/03/98 13:00	29/03/98 10:00	1.3	49.9	21.4	3.4	1.7	2.8
29/03/98 13:00	31/03/98 10:00	0.5	77.8	7.6	6.8	4.7	1.5

## Größenverteilung der Aerosolkomponenten

**Zeittafel** zu Messungen der Größenverteilungen.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Probe Nr.	Bemerkungen
30.07.94 11:27	01.08.94 8:30	DB 1	keine NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Werte verfügbar
01.08.94 9:00	03.08.94 8:30	DB 2	
03.08.94 9:54	04.08.94 8:29	DB 3	
04.08.94 9:06	05.08.94 8:27	DB 4	
05.08.94 9:03	07.08.94 8:07	DB 5	
08.08.94 20:11	10.08.94 8:19	DB 6	
10.08.94 8:50	11.08.94 8:10	DB 7	
28.04.95 20:04	30.04.95 10:00	DB 8	
30.04.95 11:01	01.05.95 23:05	DB 9	
02.05.95 0:01	02.05.95 23:02	DB 10	
02.05.95 23:55	04.05.95 8:10	DB 11	
04.05.95 9:12	05.05.95 18:02	DB 12	
06.05.95 2:41	07.05.95 22:00	DB 13	
07.05.95 22:58	09.05.95 8:05	DB 14	
19.02.96 17:00	21.02.96 10:02	DB 15	Interkalibrierung in WHA
19.02.96 17:00	21.02.96 10:02	WHA 15	
24.02.96 17:00	26.02.96 15:00	WHA 16	
27.02.96 17:40	29.02.96 11:00	WHA 17	
01.03.96 8:00	02.03.96 2:33	WHA 18	
23.09.94 10:10	25.09.94 11:02	LUB 1	
25.09.94 11:43	27.09.94 11:14	LUB 2	
27.09.94 12:34	29.09.94 9:39	LUB 3	
14.09.95 18:07	17.09.95 9:23	LUB 4	
17.09.95 12:50	20.09.95 10:15	LUB 5	
20.09.95 13:00	22.09.95 9:30	LUB 6	
22.09.95 10:52	24.09.95 9:52	LUB 7	
24.09.95 11:52	26.09.95 9:05	LUB 8	
26.09.95 10:26	28.09.95 9:36	LUB 9	
16.09.96 17:25	18.09.96 8:43	PRE 1	
18.09.96 10:23	21.09.96 9:00	PRE 2	
21.09.96 11:04	24.09.96 9:04	PRE 3	
24.09.96 10:19	26.09.96 9:36	PRE 4	
02.07.97 21:20	03.07.97 8:20	AVH 1	LAGRANGE-Experimente mit PAP und HEL
03.07.97 22:30	04.07.97 20:41	AVH 2	
05.07.97 6:43	06.07.97 6:00	AVH 3	Leihgerät vom Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover
06.07.97 18:45	07.07.97 18:02	AVH 4	
07.07.97 23:58	09.07.97 4:30	AVH 5	
09.07.97 8:52	10.07.97 9:00	AVH 6	
10.07.97 10:37	11.07.97 8:38	AVH 7	8 Impaktor-Stufen
11.07.97 10:12	12.07.97 20:45	AVH 8	
13.07.97 12:00	15.07.97 0:00	AVH 9	
NV NV	NV NV	AVH 21	LAGRANGE-Experimente mit PAP und HEL
04.03.98 16:40	05.03.98 8:30	AVH 22	
05.03.98 13:52	06.03.98 13:22	AVH 23	Leihgerät vom Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover
06.03.98 16:42	07.03.98 5:50	AVH 24	
07.03.98 19:52	08.03.98 6:15	AVH 25	
08.03.98 12:20	09.03.98 9:02	AVH 26	
09.03.98 11:34	10.03.98 3:00	AVH 27	8 Impaktor-Stufen

**Zeittafel zu Messungen der Größenverteilungen, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	Probe Nr.	Bemerkungen
11.03.98 21:13	12.03.98 22:00	AVH 28	siehe Erläuterungen in vorheriger Tabelle
12.03.98 23:00	13.03.98 11:00	AVH 29	
13.03.98 17:07	14.03.98 9:00	AVH 30	
03.07.97 13:00	04.07.97 12:00	HEL 1	LAGRANGE-Experimente mit PAP und HEL 8 Impaktor-Stufen
04.07.97 13:00	05.07.97 6:45	HEL 2	
05.07.97 8:00	06.07.97 7:00	HEL 3	
06.07.97 8:00	06.07.97 23:00	HEL 4	
07.07.97 0:00	08.07.97 0:00	HEL 5	
08.07.97 6:00	09.07.97 8:00	HEL 6	
09.07.97 9:00	10.07.97 7:00	HEL 7	
10.07.97 15:30	11.07.97 14:00	HEL 8	
11.07.97 15:30	12.07.97 14:00	HEL 9	
12.07.97 15:10	13.07.97 9:00	HEL 10	
13.07.97 12:00	14.07.97 9:00	HEL 11	
14.07.97 11:00	15.07.97 9:00	HEL 12	
03.03.98 12:00	04.03.98 9:00	HEL 21	LAGRANGE-Experimente mit PAP und HEL 8 Impaktor-Stufen
04.03.98 20:00	05.03.98 12:00	HEL 22	
05.03.98 18:00	06.03.98 18:00	HEL 23	
06.03.98 21:00	07.03.98 11:05	HEL 24	
07.03.98 12:00	07.03.98 22:45	HEL 25	
08.03.98 16:00	09.03.98 11:30	HEL 26	
09.03.98 13:30	10.03.98 11:25	HEL 27	
11.03.98 13:15	12.03.98 14:00	HEL 28	
12.03.98 16:00	13.03.98 4:00	HEL 29	
13.03.98 12:00	14.03.98 6:00	HEL 30	
14.03.98 7:00	15.03.98 9:00	HEL 31	
02.07.97 21:20	03.07.97 8:23	PAP 1	LAGRANGE-Experimente mit PAP und HEL Leihgerät vom Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover 8 Impaktor-Stufen
03.07.97 16:38	04.07.97 15:00	PAP 2	
04.07.97 20:15	05.07.97 20:38	PAP 3	
06.07.97 22:30	07.07.97 22:56	PAP 4	
08.07.97 5:00	09.07.97 9:00	PAP 5	
09.07.97 12:00	10.07.97 12:00	PAP 6	
10.07.97 13:22	11.07.97 13:30	PAP 7	
11.07.97 15:01	12.07.97 20:44	PAP 8	
13.07.97 10:00	14.07.97 22:00	PAP 9	
03.03.98 15:33	04.03.98 6:02	PAP 21	LAGRANGE-Experimente mit PAP und HEL Leihgerät vom Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover 8 Impaktor-Stufen
04.03.98 13:00	05.03.98 6:02	PAP 22	
05.03.98 9:52	06.03.98 8:59	PAP 23	
06.03.98 14:46	07.03.98 5:53	PAP 24	
07.03.98 17:03	08.03.98 1:00	PAP 25	
08.03.98 14:20	09.03.98 10:00	PAP 26	
09.03.98 12:12	10.03.98 9:03	PAP 27	
11.03.98 16:22	12.03.98 16:00	PAP 28	
12.03.98 18:02	13.03.98 6:07	PAP 29	
18.03.98 15:05	19.03.98 12:56	PAP 30	
08.04.98 15:33	09.04.98 16:27	PAP 32	Interkalibrierung mit AVH 32
14.04.98 12:16	15.04.98 19:07	PAP 33	Interkalibrierung mit AVH 33

**Deutsche Bucht (DB) 27.7.-11.8.1994: Größenverteilung.**

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
DB	1	1	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0.4	0.5	0.0
DB	1	2	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0.6	0.7	0
DB	1	3	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0.7	1.5	0
DB	1	4	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	1.1	3.7	0
DB	1	5	NV	0.3	0.3	<DL	<DL	0.5	8	15.7	0
DB	1	6	NV	0.7	0.7	<DL	<DL	0.7	50.4	13.7	0
DB	1	7	NV	3.4	0.4	<DL	0.3	1.6	10.4	10.5	0.2
DB	1	8	NV	13.8	0.6	0.8	1.6	7.9	11.6	2.3	0.8
DB	1	9	NV	13.0	0.7	1.7	1.9	13.5	10.5	1.6	0.8
DB	1	10	NV	5.0	0.2	<DL	0.4	3.5	0.6	0.8	0.3
DB	2	1	NV	0	<DL	<DL	<DL	0.5	0.4	0.3	0
DB	2	2	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0.4	0.6	0
DB	2	3	NV	0	<DL	2.3	0.1	0.5	0.6	1.8	0
DB	2	4	NV	0.1	<DL	<DL	0.1	0.5	0.6	4.6	0
DB	2	5	NV	0.3	0.1	<DL	<DL	0.6	0.9	14.5	0
DB	2	6	NV	1.1	0.3	<DL	0.1	0.9	1.9	16.2	0.1
DB	2	7	NV	6.2	0.3	<DL	0.7	1.6	4.1	5.7	0.4
DB	2	8	NV	27.2	0.6	1.0	2.1	11.7	19.8	2.0	1.6
DB	2	9	NV	29.0	0.6	1.0	1.8	15.7	20.7	1.4	1.7
DB	2	10	NV	7.2	0.2	<DL	0.8	2.4	4.7	1.0	0.4
DB	3	1	NV	<DL	<DL	<DL	0.2	1.0	1.0	0.7	0
DB	3	2	NV	<DL	<DL	<DL	0.2	1.0	1.0	0.7	0
DB	3	3	NV	<DL	<DL	<DL	0.2	1.1	1.2	2.0	0
DB	3	4	NV	0.1	<DL	<DL	0.2	1.3	2.5	5.6	0
DB	3	5	NV	<DL	<DL	<DL	0.3	1.5	10.1	12.1	0
DB	3	6	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	1.6	6.6	5.6	0
DB	3	7	NV	2.8	<DL	<DL	0.2	1.4	4.4	2.1	0.2
DB	3	8	NV	11.0	0.1	<DL	1.1	2.8	14.9	1.3	0.7
DB	3	9	NV	17.1	0.4	1.4	1.9	6.0	21.3	1.1	1.0
DB	3	10	NV	5.0	<DL	<DL	0.5	3.0	4.2	0.8	0.3
DB	4	1	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.9	0.8	0.8	0
DB	4	2	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.9	1.1	1.2	0
DB	4	3	NV	<DL	<DL	<DL	0.3	0.8	1.3	2.8	0
DB	4	4	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.9	3.3	10.8	0
DB	4	5	NV	0.6	0.3	<DL	<DL	1.2	14.5	26.9	0
DB	4	6	NV	1.0	0.5	<DL	0.2	1.5	14.6	33.7	0.1
DB	4	7	NV	2.6	<DL	<DL	0.4	1.6	4.7	5.7	0.2
DB	4	8	NV	9.6	0.3	1.6	1.2	3.7	10.6	2.5	0.6
DB	4	9	NV	12.5	0.5	2.3	1.6	8.2	8.6	2.0	0.7
DB	4	10	NV	3.5	0.1	<DL	0.5	4.6	2.2	1.7	0.2
DB	5	1	NV	<DL	<DL	<DL	0.1	0.5	0.5	0.4	0
DB	5	2	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.7	0.5	0.6	0
DB	5	3	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0.7	1.5	0
DB	5	4	NV	<DL	<DL	<DL	0.1	0.5	0.8	4.6	0
DB	5	5	NV	0.1	<DL	<DL	0.1	0.5	0.8	13.8	0
DB	5	6	NV	0.6	0.2	<DL	0.1	0.6	1.1	17.3	0
DB	5	7	NV	4.8	0.1	<DL	0.5	1.3	1.9	4.8	0.3
DB	5	8	NV	17.3	0.4	0.7	1.8	10.0	7.7	1.5	1.0
DB	5	9	NV	20.5	0.5	0.9	2.3	16.1	9.8	1.7	1.2
DB	5	10	NV	5.7	0.1	<DL	0.6	5.9	4.0	1.0	0.3

**Deutsche Bucht (DB) 27.7-11.8.1994: Größenverteilungen, Fortsetzung.**

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
DB	6	1	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0.6	0.5	0
DB	6	2	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0.5	0.5	0
DB	6	3	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0.6	0.7	0
DB	6	4	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0.6	2.0	0
DB	6	5	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0.7	5.7	0
DB	6	6	NV	0.4	<DL	<DL	<DL	0.7	0.8	2.7	0
DB	6	7	NV	4.5	<DL	<DL	0.4	2.7	2.4	0.8	0.3
DB	6	8	NV	15.4	0.2	<DL	1.7	11.1	5.2	0.8	0.9
DB	6	9	NV	21.4	0.3	<DL	2.4	19.6	4.9	0.4	1.3
DB	6	10	NV	5.8	<DL	<DL	0.6	5.8	1.1	0.5	0.3
DB	7	1	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	1.1	0.9	0.9	0
DB	7	2	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	1.0	0.9	0.9	0
DB	7	3	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	1.0	0.9	1.5	0
DB	7	4	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	1.1	0.9	5.5	0
DB	7	5	NV	<DL	<DL	<DL	<DL	1.3	0.9	10.3	0
DB	7	6	NV	0.2	<DL	<DL	<DL	1.9	3.5	6.7	0
DB	7	7	NV	2.9	<DL	<DL	0.3	2.5	3.7	1.9	0.2
DB	7	8	NV	7.9	0.2	<DL	1.3	6.3	9.9	1.4	0.5
DB	7	9	NV	15.6	0.3	<DL	1.7	11.5	7.1	1.2	0.9
DB	7	10	NV	4.8	<DL	<DL	0.5	5.8	2.8	1.0	0.3

**Deutsche Bucht (DB) 28.4.-9.5.1995: Größenverteilungen.**

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
DB	8	1	0.6	0.5	0.1	<DL	<DL	0	0.2	0.2	0
DB	8	2	0.7	0	<DL	<DL	<DL	0	0.2	0.2	0
DB	8	3	1.2	0.1	0	<DL	<DL	0	0.3	0.4	0
DB	8	4	5.4	0.3	0.1	<DL	0.2	0	0.7	2.0	0
DB	8	5	19.1	0.4	0.5	<DL	<DL	0.4	2.4	6.3	0
DB	8	6	7.4	1.5	1.2	0.4	<DL	1.0	2.0	2.5	0.1
DB	8	7	1.5	3.2	0.1	<DL	0.4	1.5	2.3	0.5	0.2
DB	8	8	1.8	10.1	0.6	0.8	<DL	6.5	5.3	0.4	0.6
DB	8	9	1.4	12.3	0.3	0.7	1.6	9.3	4.4	0.4	0.7
DB	8	10	30.3	3.8	0.2	0.5	0.4	3.0	1.5	0.3	0.2
DB	9	1	0.8	0.2	0.1	<DL	<DL	<DL	0.2	0.2	0
DB	9	2	0.8	0.1	<DL	<DL	0	<DL	0.3	0.2	0
DB	9	3	1.6	0.2	0.1	0.5	<DL	<DL	0.5	0.5	0
DB	9	4	7.4	0.4	0.4	<DL	<DL	<DL	3.5	1.7	0
DB	9	5	43.5	0.5	0.5	<DL	<DL	0.6	20.5	7.7	0
DB	9	6	68.5	0.8	0.5	0.4	0	1.2	35.1	12.1	0
DB	9	7	10.4	3.2	0.3	0.7	0.5	0.7	9.0	2.0	0.2
DB	9	8	5.2	11.2	0.5	1.4	1.6	5.4	10.5	0.5	0.7
DB	9	9	2.2	14.3	0.5	1.6	1.8	10.4	7.1	0.3	0.9
DB	9	10	0.7	4.3	0.2	0.7	0.6	2.4	1.7	0.2	0.3

## Deutsche Bucht (DB) 28.4.-9.5.1995: Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
DB	10	1	0.9	0.3	0.1	<DL	0.1	0	0.4	0.3	0
DB	10	2	1.4	0.8	0.6	<DL	<DL	0.2	0.7	0.5	0
DB	10	3	4.1	0.4	0.1	<DL	0	2.1	0.9	1.3	0
DB	10	4	20	0.5	0.6	<DL	0.1	0.2	7.3	4.9	0
DB	10	5	84.4	1.5	0.8	<DL	0	0.4	34.8	18.9	0.1
DB	10	6	117.5	2.0	0.9	<DL	<DL	1.1	52.4	29.3	0.1
DB	10	7	21.4	3.0	0.5	0.7	0.1	0.4	12.2	4.8	0.2
DB	10	8	7.1	8.3	0.4	2.2	0.6	3.4	11.1	1.1	0.5
DB	10	9	3.5	10.1	0.4	2.7	0.8	5.9	8.5	0.8	0.6
DB	10	10	2.0	2.7	0.2	1.0	0.1	1.4	2.9	0.5	0.2
DB	11	1	0.7	0.3	0.1	<DL	<DL	0.4	0.4	0.3	0
DB	11	2	1.1	0.4	0.2	<DL	<DL	0.2	0.5	0.5	0
DB	11	3	5.2	0.4	0.2	<DL	<DL	0.1	1.0	1.8	0
DB	11	4	25.8	0.3	0.2	<DL	0	0.2	8.5	6.4	0
DB	11	5	150.4	1.1	0.6	<DL	<DL	0.8	51.9	25.5	0.1
DB	11	6	177.1	2.2	1.	0.5	0	0.9	85.9	37.3	0.1
DB	11	7	55.8	1.4	0.5	1.1	0.3	0.5	3.2	10.3	0.1
DB	11	8	8.8	2.9	0.5	2.2	0.5	0.5	10.7	1.7	0.2
DB	11	9	4.9	3.8	0.4	3.5	1.0	1.4	11.5	1.3	0.2
DB	11	10	2.6	2.6	0.5	<DL	<DL	0.7	5.1	0.6	0.2
DB	12	1	0.7	0.2	0.1	<DL	<DL	0.3	<DL	0.6	0
DB	12	2	1.0	0.2	0.1	<DL	<DL	0.3	0.6	0.7	0
DB	12	3	2.9	0.2	0.1	<DL	<DL	0.4	0.7	1.3	0
DB	12	4	21.1	0.4	0.1	<DL	0	0.1	7.0	5.9	0
DB	12	5	133.9	1.3	0.5	<DL	0.1	0.3	57.8	32.9	0.1
DB	12	6	303.0	3.6	1.3	0.5	0.2	1.1	147.7	70.2	0.2
DB	12	7	120.2	2.6	0.8	0.7	0.3	0.6	60	27.3	0.2
DB	12	8	9.4	3.4	0.4	1.6	0.7	0.6	9.5	2.5	0.2
DB	12	9	4.9	5.5	0.5	2.5	1.1	2.1	9.0	1.1	0.3
DB	12	10	2.0	2.7	0.2	1.3	0.5	1.2	3.4	0.7	0.2
DB	13	1	0.5	0.1	0	<DL	<DL	0.1	<DL	0.1	0
DB	13	2	0.6	0.1	0.1	<DL	<DL	0.1	0.1	0.2	0
DB	13	3	1.5	0	0	<DL	<DL	0.2	0.2	0.6	0
DB	13	4	5.3	0.3	0.2	<DL	<DL	0.2	0.3	2.2	0
DB	13	5	15.9	0.5	0.1	<DL	<DL	0.1	0.4	7.2	0
DB	13	6	14.4	1.4	0.2	<DL	0.2	0.1	0.7	6.8	0.1
DB	13	7	3.6	6.7	0.2	<DL	0.7	0.7	4.4	2.1	0.4
DB	13	8	2.1	13.9	0.5	0.6	1.8	6.7	11.5	0.8	0.8
DB	13	9	1.6	18.5	0.5	0.7	2.2	14.3	9.5	0.5	1.1
DB	13	10	0.8	7.3	0.2	<DL	0.8	5.4	2.6	0.2	0.4
DB	14	1	0.6	0.1	0	<DL	<DL	0.2	0.2	0.3	0
DB	14	2	0.7	0.4	0.2	<DL	<DL	0.2	0.2	0.3	0
DB	14	3	1.9	0.2	0	<DL	<DL	0.1	0.3	0.7	0
DB	14	4	4.7	0.5	0.1	<DL	<DL	0.2	0.4	1.8	0
DB	14	5	18.7	2.0	0.2	<DL	0	1.0	1.9	7.4	0.1
DB	14	6	21.8	1.9	0.2	<DL	0.1	0.8	3.7	8.2	0.1
DB	14	7	9.2	9.8	0.5	<DL	1.2	5.6	3.9	4.0	0.6
DB	14	8	2.1	20.7	0.9	0.7	2.7	18.6	7.1	1.2	1.2
DB	14	9	0.7	18.8	0.6	<DL	2.6	19.6	4.9	0.7	1.1
DB	14	10	<DL	7.2	0.2	<DL	0.7	5.1	1.9	0.3	0.4

**Westerhever (WHA) 19.2-2.2.1996: Größenverteilungen und Interkalibrierung (DB15 und WHA15).**

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
DB	15	1	0.4	<DL	0	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0
DB	15	2	0.4	<DL	<DL	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0
DB	15	3	0.7	<DL	0	<DL	<DL	0	0.1	0.1	0
DB	15	4	4.2	<DL	0.1	<DL	<DL	0.2	0.9	1.3	0
DB	15	5	14.6	0.2	0.6	<DL	<DL	0.8	2.8	5.1	0
DB	15	6	10.5	1.0	0.5	<DL	0.1	1.0	2.4	3.6	0.1
DB	15	7	3.5	5.2	0.2	<DL	0.6	4.2	3.9	0.8	0.3
DB	15	8	2.6	8.4	0.2	0.4	0.9	7.8	3.3	0.5	0.5
DB	15	9	1.6	2.1	0.1	<DL	0.2	2.2	1.2	0.2	0.1
DB	15	10	1.8	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	1.2	0.1	0
WHA	15	1	0.4	0.1	<DL	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0
WHA	15	2	0.5	<DL	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
WHA	15	3	0.8	<DL	<DL	<DL	<DL	0	0.1	0.1	0
WHA	15	4	4.3	<DL	0.1	<DL	<DL	0.1	0.9	1.3	0
WHA	15	5	14.3	0.1	0.6	<DL	0	0.8	2.7	5.1	0
WHA	15	6	9.7	1.0	0.4	<DL	0.2	1.1	2.4	3.5	0.1
WHA	15	7	3.1	5.6	0.2	<DL	0.6	4.8	3.8	0.8	0.3
WHA	15	8	2.4	8.8	0.2	0.5	1.0	11.1	3.7	0.4	0.5
WHA	15	9	1.4	3.4	0.1	<DL	0.4	3.8	1.1	0.2	0.2
WHA	15	10	1.5	0.2	<DL	<DL	0	0.4	0.8	0.1	0
WHA	16	1	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0	<DL	0
WHA	16	2	0.4	0	<DL	<DL	<DL	0	0.1	0	0
WHA	16	3	2.6	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1.5	0.4	0
WHA	16	4	10.4	0	0.1	<DL	<DL	0	6.7	1.4	0
WHA	16	5	37.2	0.1	0.5	<DL	<DL	0.8	22.6	4.9	0
WHA	16	6	59.2	0.2	0.6	<DL	<DL	1.3	31.0	9.1	0
WHA	16	7	18.9	0.6	0.2	<DL	0.1	0.6	17.7	5.3	0
WHA	16	8	2.3	1.5	0.1	<DL	0.1	0.7	2.8	0.4	0.1
WHA	16	9	1.0	0.9	0	<DL	0.1	0.5	1.3	0.2	0.1
WHA	16	10	0.7	0.1	0	<DL	0	0	0.5	0	0
WHA	17	1	0.3	<DL	<DL	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0
WHA	17	2	0.4	<DL	<DL	<DL	<DL	0	<DL	0	0
WHA	17	3	2.1	0	<DL	<DL	<DL	0	0.6	0.6	0
WHA	17	4	6.4	<DL	0.1	<DL	<DL	0	2.2	1.8	0
WHA	17	5	16.7	<DL	0.2	<DL	<DL	0.5	7.1	4.3	0
WHA	17	6	31.7	0	0.2	<DL	<DL	1.3	12.6	9.4	0
WHA	17	7	25.6	1.3	0.3	0.7	0.1	1.6	12.7	9.5	0.1
WHA	17	8	12.7	0.9	0.2	0.5	0.2	1.0	6.1	4.0	0.1
WHA	17	9	12.9	1.4	0.3	0.6	0.2	1.5	7.2	4.4	0.1
WHA	17	10	4.3	3.2	0.3	1.2	0.5	3.3	4.1	3.8	0.2
WHA	18	1	0.8	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
WHA	18	2	0.9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
WHA	18	3	1.2	0.4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0	0
WHA	18	4	1.7	0.3	0.3	<DL	<DL	<DL	0	0.3	0
WHA	18	5	3.1	0.3	<DL	<DL	<DL	0.1	0.6	0.8	0
WHA	18	6	2.2	2.1	<DL	<DL	0.1	1.5	0.3	0.4	0.1
WHA	18	7	2.7	11.3	0.3	<DL	1.3	12	4.8	0	0.7
WHA	18	8	2.7	24.8	0.7	<DL	3.2	29.6	5.3	0.4	1.5
WHA	18	9	<DL	16.6	0.5	<DL	1.2	14.1	<DL	0	1.0
WHA	18	10	0.7	1.2	0.2	<DL	0	0.5	<DL	0	0.1



**Lubiatowo (LUB) 23.-19.9.1994: Größenverteilungen.**

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
LUB	1	1	0.6	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.2	0.1	0
LUB	1	2	0.4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.3	0.3	0
LUB	1	3	0.6	0.2	3	<DL	0.2	<DL	0.4	0.9	0
LUB	1	4	5.2	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	1.0	2.5	0
LUB	1	5	17.4	1.4	0.7	<DL	<DL	<DL	3.3	7.2	0.1
LUB	1	6	20.7	2.8	1.0	<DL	0	4.5	5.9	11.6	0.2
LUB	1	7	16.0	7.2	1.4	<DL	0.2	7.4	8.6	12.9	0.4
LUB	1	8	10.7	10.7	1.9	0.7	0.6	7.9	11.8	7.1	0.6
LUB	1	9	0.5	8.2	1.1	1.0	0.8	8.8	5.9	2.4	0.5
LUB	1	10	0.5	5.3	1.1	0.5	0.4	6.8	2.9	1.4	0.3
LUB	2	1	0.7	<DL	<DL	<DL	<DL	1.0	0.2	0.1	0
LUB	2	2	0.4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.2	0.1	0
LUB	2	3	1.4	0.7	<DL	<DL	0	<DL	0.2	0.7	0
LUB	2	4	6.1	0.1	<DL	<DL	0.2	0.7	0.3	2.8	0
LUB	2	5	30.4	1.9	0.8	<DL	<DL	<DL	1.7	15.8	0.1
LUB	2	6	81.9	4.4	1.2	<DL	0.1	0.9	8	24.5	0.3
LUB	2	7	69	5.0	0.7	<DL	0.3	1.1	10.2	29.3	0.3
LUB	2	8	19.1	6.2	0.7	0.8	0.7	1.6	7.3	9.8	0.4
LUB	2	9	1.1	6.5	0.8	1.3	0.8	2.9	6.4	2.1	0.4
LUB	2	10	1.8	2.2	0.3	0.5	0.3	0.9	2.2	0.6	0.1
LUB	3	1	1.3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	3	2	0.5	0.1	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	<DL	0
LUB	3	3	0.8	0.1	<DL	<DL	0.6	<DL	<DL	<DL	0
LUB	3	4	0.4	0.2	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	<DL	0
LUB	3	5	12.5	1.7	0.2	<DL	0.1	<DL	<DL	5.8	0.1
LUB	3	6	19.5	3.9	0.2	<DL	0.4	2.1	4.8	7.6	0.2
LUB	3	7	6.0	16.4	0.5	0.6	2.0	12.9	5.8	3.2	1.0
LUB	3	8	1.8	30.6	0.9	1.3	4.0	32.3	8.5	1.0	1.8
LUB	3	9	1.2	22.9	0.8	0.9	2.9	26.8	4.2	0.4	1.4
LUB	3	10	0.6	6.0	0.3	<DL	0.7	<DL	0.5	<DL	0.4

**Lubiatowo (LUB) 14.-28.9.1995: Größenverteilungen.**

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
LUB	4	1	<DL	0	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	4	2	<DL	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	4	3	0.6	0.1	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.3	0
LUB	4	4	2.1	0.1	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	1.1	0
LUB	4	5	17.3	0.5	0.5	<DL	0	<DL	<DL	8.6	0
LUB	4	6	26.8	1.2	0.5	<DL	0.1	0.7	3.0	14.0	0.1
LUB	4	7	12.7	5.4	0.3	0.3	0.6	3.3	4.1	8.1	0.3
LUB	4	8	1.7	17.2	0.7	0.8	2.0	14.6	9.6	4.1	1.0
LUB	4	9	0.8	26.4	0.8	1.1	3.2	33.5	9.0	2.1	1.6
LUB	4	10	<DL	9.9	0.4	0.5	1.0	10.2	4.6	0.7	0.6

## Lubiatowo (LUB) 14.-28.9.1995: Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
LUB	5	1	0.3	0.1	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	5	2	0.3	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	5	3	1.2	0.1	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	0.4	0
LUB	5	4	5.5	0.1	0.2	<DL	<DL	<DL	0.5	2.1	0
LUB	5	5	20.4	0.3	0.6	<DL	<DL	0.3	2.1	8.2	0
LUB	5	6	14.8	1.0	0.6	<DL	0	0.4	2.2	6.2	0.1
LUB	5	7	1.5	0.6	0.4	0.4	0	0.6	1.8	1.8	0
LUB	5	8	<DL	0.9	0.5	1	0.1	0.9	1.8	1.1	0.1
LUB	5	9	<DL	0.6	0.3	1.4	0.2	0.7	1.3	1.3	0
LUB	5	10	<DL	0.3	0.1	0.6	0.1	0.3	0.5	0.5	0
LUB	6	1	<DL	0.1	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	6	2	0.4	0.1	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	6	3	1.5	0.1	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0
LUB	6	4	6.9	0.4	0.8	<DL	<DL	<DL	0.4	2.9	0
LUB	6	5	18.4	0.6	1.3	<DL	0	<DL	1.2	7.7	0
LUB	6	6	6.6	2.0	1.2	<DL	0.2	0.8	1.8	3.8	0.1
LUB	6	7	0.3	7.8	0.7	0.6	0.9	8.1	2.8	1.2	0.5
LUB	6	8	0.3	21.6	0.9	2.9	2.7	25.7	5.3	0.9	1.3
LUB	6	9	0.3	22.3	1.0	4.8	3.6	33.2	4.4	1.2	1.3
LUB	6	10	0.3	8.1	0.2	1.6	1.1	9.5	1.5	0.3	0.5
LUB	7	1	0.7	0.1	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	7	2	0.7	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	7	3	1.3	0	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.3	0
LUB	7	4	3.8	0.1	0.2	<DL	<DL	<DL	0.4	1.5	0
LUB	7	5	13.8	0.3	0.5	<DL	<DL	<DL	2.3	5.3	0
LUB	7	6	17.2	1.1	0.6	<DL	0.1	1.0	7.1	6.1	0.1
LUB	7	7	4.6	4.4	0.5	0.4	0.5	3.5	7.2	3.2	0.3
LUB	7	8	1.4	14.0	0.5	0.8	1.5	11.7	9.1	1.0	0.8
LUB	7	9	0.5	16.5	0.5	1.0	2.0	14.2	9.5	0.6	1.0
LUB	7	10	0.5	4.8	0.2	0.5	0.5	5.2	3.4	0.3	0.3
LUB	8	1	0.9	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	8	2	0.8	0.1	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	8	3	1.7	0	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0
LUB	8	4	8.6	0.2	0.3	<DL	0.1	<DL	0.4	3.6	0
LUB	8	5	29.5	0.7	0.6	<DL	<DL	<DL	1.8	15.6	0
LUB	8	6	38.5	1.2	0.5	<DL	0	<DL	3.4	20.6	0.1
LUB	8	7	9.2	2.6	0.3	<DL	0.2	<DL	2.9	4.5	0.2
LUB	8	8	2.5	6.6	0.4	0.7	0.8	2.0	7.4	1.1	0.4
LUB	8	9	1.4	6.1	0.4	0.9	0.7	3.1	5.4	0.7	0.4
LUB	8	10	0.9	1.3	0.1	<DL	0.1	0.7	1	0.2	0.1
LUB	9	1	0.4	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	9	2	0.4	0	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	9	3	0.7	0.1	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
LUB	9	4	1.5	0.2	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.8	0
LUB	9	5	7.1	0.4	0.2	<DL	<DL	<DL	0.3	3.5	0
LUB	9	6	8.7	0.8	0.3	0.4	0	<DL	0.7	4.4	0
LUB	9	7	1.9	2.7	0.1	<DL	0.3	1.0	1.5	1.2	0.2
LUB	9	8	1.1	7.8	0.3	0.4	0.9	5.3	3.9	0.5	0.5
LUB	9	9	0.3	6.8	0.4	0.4	0.8	5.1	2.1	0.5	0.4
LUB	9	10	0.3	1.6	0.1	<DL	0.1	1.0	0.4	0.1	0.1

## Preila (PRE) 16.-26.9.1996: Größenverteilungen.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PRE	1	1	<DL	<DL	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
PRE	1	2	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0	<DL	0.1	0
PRE	1	3	0.5	<DL	0	<DL	<DL	0	0.1	0.3	0
PRE	1	4	2.8	<DL	0.3	<DL	<DL	0.1	0.4	1.5	0
PRE	1	5	11.6	0	0.5	<DL	<DL	0.1	1.6	5.0	0
PRE	1	6	8.3	0	0.2	<DL	<DL	0.2	1.2	4.1	0
PRE	1	7	<DL	1.6	0	<DL	0.2	1.4	1.0	0.7	0.1
PRE	1	8	<DL	3.7	0.1	1	0.6	4.3	1.0	0.3	0.2
PRE	1	9	<DL	2.8	0	0.9	0.6	3.6	0.5	0.2	0.2
PRE	1	10	<DL	0.2	0	<DL	0.1	0.6	0.3	0.1	0
PRE	2	1	0.3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
PRE	2	2	0.5	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	0.1	0
PRE	2	3	1.4	<DL	0.1	<DL	<DL	<DL	0.2	0.6	0
PRE	2	4	4.9	0	0.3	<DL	0	0.1	0.8	1.9	0
PRE	2	5	11.4	<DL	1.0	<DL	<DL	0.1	2.2	4.8	0
PRE	2	6	7.7	0.1	0.7	0.2	0.1	0.1	1.6	4.2	0
PRE	2	7	0.2	1.1	0.4	0.6	0.2	0.9	3.3	2.7	0.1
PRE	2	8	0.2	2.4	0.3	1.7	0.6	1.4	3.0	1.0	0.1
PRE	2	9	<DL	2.3	0.1	2.9	0.8	2.8	2.7	1.6	0.1
PRE	2	10	<DL	0.6	0	1.1	0.4	0.9	1.1	0.4	0
PRE	3	1	0.2	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
PRE	3	2	0.4	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	0.1	0
PRE	3	3	1.3	0.1	0.1	<DL	<DL	<DL	0.5	0.4	0
PRE	3	4	6.5	0.2	1.1	<DL	<DL	0.1	2.3	2.2	0
PRE	3	5	25.4	0.3	2.3	<DL	<DL	0.4	6.6	8.5	0
PRE	3	6	13.3	0.6	1.4	0.6	0.1	0.2	4.8	6.1	0
PRE	3	7	0.5	1.5	0.2	1.7	0.4	0.2	2.5	1.0	0.1
PRE	3	8	<DL	2.2	0	5.6	1.1	0.7	3.8	0.4	0.1
PRE	3	9	<DL	1.3	0	5.5	1.0	0.7	1.9	0.3	0.1
PRE	3	10	<DL	0.2	<DL	1.9	0.4	0	0.6	0.2	0
PRE	4	1	0.6	0	<DL	<DL	<DL	0	0.1	<DL	0
PRE	4	2	0.8	0.1	0	<DL	<DL	0.1	0.3	0.1	0
PRE	4	3	1.5	0.1	0.3	<DL	<DL	0	0.9	0.5	0
PRE	4	4	6.6	0.2	2.6	<DL	<DL	0.2	3.4	2.3	0
PRE	4	5	20.7	0.4	4.2	0.4	0.1	0.4	7.8	7.0	0
PRE	4	6	15.7	0.4	2.6	0.9	0.1	0.4	5.8	5.6	0
PRE	4	7	0.5	0.5	0.4	2	0.3	0.2	1.9	0.9	0
PRE	4	8	<DL	0.6	0	5.6	1.1	0.2	2.8	0.4	0
PRE	4	9	0.2	0.3	<DL	5.4	1.1	0.3	2.0	0.4	0
PRE	4	10	0.2	0.1	<DL	2.3	0.4	0.2	0.9	0.2	0

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH) 2.-15.7.1997:**  
Größenverteilungen.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AVH	1	3	1.2	<DL	<DL	1.9	<DL	<DL	<DL	0.7	0
AVH	1	4	11.9	<DL	<DL	1.1	<DL	<DL	0.7	5.8	0
AVH	1	5	40.3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	3.6	17.7	0
AVH	1	6	43.9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	4.3	19.8	0
AVH	1	7	3.7	0.1	<DL	1.6	<DL	<DL	0.6	2.2	0
AVH	1	8	1.9	0.4	<DL	1.2	<DL	<DL	1.4	0.8	0
AVH	1	9	1.7	<DL	<DL	1.3	<DL	<DL	<DL	0.4	0
AVH	1	10	1.8	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	0.3	0.5	0
AVH	2	3	1.9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.9	0
AVH	2	4	14.5	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	0.3	7.0	0
AVH	2	5	37.3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	17.8	0
AVH	2	6	44.5	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	22.0	0
AVH	2	7	2.4	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	2.4	0
AVH	2	8	<DL	0.8	<DL	<DL	0.1	<DL	2.2	0.9	0
AVH	2	9	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	0	1.6	0.6	0
AVH	2	10	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0	0.9	0.4	0
AVH	3	3	1.6	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1.4	0
AVH	3	4	8.7	<DL	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	6.7	0
AVH	3	5	25.6	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	16.3	0
AVH	3	6	46.4	0	<DL	<DL	0	<DL	0.3	32.6	0
AVH	3	7	12.7	0.7	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	11.9	0
AVH	3	8	<DL	3.6	<DL	<DL	0.3	1.5	3.2	1.1	0.2
AVH	3	9	<DL	1.2	<DL	<DL	0	0.3	1.4	0.3	0.1
AVH	3	10	<DL	<DL	<DL	0.9	<DL	<DL	0.7	0.3	0
AVH	4	3	0.9	<DL	0.3	<DL	<DL	<DL	<DL	0.8	0
AVH	4	4	3.5	<DL	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	3.0	0
AVH	4	5	6.7	<DL	0.4	<DL	<DL	0	<DL	6.6	0
AVH	4	6	5.3	0.3	0.4	0.5	<DL	<DL	<DL	6.2	0
AVH	4	7	<DL	3.8	0.4	<DL	0.3	1.2	2.4	0.7	0.2
AVH	4	8	<DL	7.0	0.4	<DL	0.6	4.1	3.9	0.3	0.4
AVH	4	9	<DL	0.6	0.3	<DL	0.1	0.2	0.9	0.2	0
AVH	4	10	<DL	0	0.2	<DL	<DL	0.2	0.4	0.2	0
AVH	5	3	0.9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0
AVH	5	4	4.3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2.8	0
AVH	5	5	10.6	<DL	<DL	<DL	<DL	0	<DL	6.4	0
AVH	5	6	6.6	0.7	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	6.0	0
AVH	5	7	<DL	3.2	<DL	<DL	0.3	1.4	1.5	0.7	0.2
AVH	5	8	<DL	4.3	<DL	<DL	0.5	2.9	2.3	0.4	0.3
AVH	5	9	<DL	0.2	<DL	<DL	0.1	0.2	0.7	0.4	0
AVH	5	10	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0.2	0
AVH	6	3	<DL	<DL	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.4	0
AVH	6	4	4.2	<DL	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	2.8	0
AVH	6	5	5.6	<DL	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	3.5	0
AVH	6	6	1.3	<DL	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	1.6	0
AVH	6	7	<DL	0	0.2	<DL	0.3	0.9	2.4	0.7	0
AVH	6	8	<DL	0.1	0.2	<DL	0.4	2.1	2.4	0.4	0
AVH	6	9	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0.5	0.8	0.2	0
AVH	6	10	0.5	<DL	0	<DL	<DL	<DL	0.3	<DL	0

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH) 2.-15.7.1997:**  
Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AVH	7	3	0.7	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.2	0
AVH	7	4	1.9	0.6	<DL	<DL	<DL	0.6	<DL	1.4	0
AVH	7	5	5.4	0.8	<DL	0.7	0.2	<DL	<DL	5.9	0
AVH	7	6	8.5	0.3	<DL	0.7	0	<DL	<DL	9.2	0
AVH	7	7	0.8	1.9	<DL	0.6	0.2	0.1	0.5	1.6	0.1
AVH	7	8	<DL	2.7	<DL	0.7	0.3	1.2	1.1	0.4	0.2
AVH	7	9	<DL	<DL	<DL	1.0	<DL	0.2	0.4	0.2	0
AVH	7	10	<DL	0	<DL	<DL	0	0.1	0.3	<DL	0
AVH	8	3	0.6	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.7	0
AVH	8	4	3.9	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	<DL	3.9	0
AVH	8	5	8.0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2.0	6.6	0
AVH	8	6	4.2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	3.3	0
AVH	8	7	<DL	0.8	<DL	<DL	<DL	<DL	0.8	0.8	0
AVH	8	8	<DL	1.5	<DL	<DL	0.1	0.4	2.5	0.5	0.1
AVH	8	9	<DL	0.4	<DL	<DL	<DL	0.2	1.5	0.3	0
AVH	8	10	0.6	<DL	<DL	<DL	<DL	0	0.7	0.2	0
AVH	9	3	1.7	<DL	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	1.4	0
AVH	9	4	8.1	<DL	0.2	<DL	<DL	0.2	<DL	6.4	0
AVH	9	5	14.2	<DL	0.2	<DL	<DL	<DL	0.3	10.6	0
AVH	9	6	6.5	0.1	0.3	<DL	<DL	<DL	0.2	6.2	0
AVH	9	7	<DL	1.7	0.4	<DL	0	0.3	1.1	0.8	0.1
AVH	9	8	<DL	3.4	0.4	<DL	0.3	1.5	2.5	0.6	0.2
AVH	9	9	<DL	0.6	0.2	<DL	<DL	0.3	1.8	0.4	0
AVH	9	10	<DL	<DL	0.2	<DL	<DL	0	0.8	0.3	0

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH) 4.-14.3.1998:**  
Größenverteilungen.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AVH	22	3	<DL	0	0	<DL	<DL	0.2	<DL	0.5	0
AVH	22	4	3.3	0.4	0.6	<DL	<DL	0.2	0.5	1.9	0
AVH	22	5	15.3	0	0.4	<DL	<DL	1.0	3.4	6.7	0
AVH	22	6	7.7	1.1	0.2	<DL	<DL	1.5	4.0	3.7	0.1
AVH	22	7	1.6	10.7	0.4	<DL	1.0	7.7	9.1	0.7	0.6
AVH	22	8	2.3	16.8	0.4	<DL	1.5	11.9	10.8	0.4	1.0
AVH	22	9	<DL	1.9	0.1	<DL	0.1	1.8	1.5	0.3	0.1
AVH	22	10	<DL	0.7	0.7	<DL	0.1	0.3	0.6	<DL	0
AVH	23	3	<DL	0	0	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0
AVH	23	4	0.6	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	0
AVH	23	5	6.3	0	0.1	<DL	<DL	0.2	1.4	2.5	0
AVH	23	6	0.7	0.8	0	<DL	<DL	0.8	1.6	1.7	0
AVH	23	7	<DL	7.3	0.4	<DL	0.7	5.8	2.4	1.8	0.4
AVH	23	8	<DL	10.9	0.3	1.3	1.3	11.1	3.1	0.6	0.7
AVH	23	9	<DL	7.4	0.2	<DL	0.7	7.9	1.2	0.6	0.4
AVH	23	10	<DL	1.1	0	<DL	<DL	1.2	0.7	0.2	0.1

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH) 4.-14.3.1998:**

Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AVH	24	3	1.3	<DL	0	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0
AVH	24	4	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0.4	<DL	0.6	0
AVH	24	5	<DL	0	0.2	<DL	<DL	0.4	0.6	2.4	0
AVH	24	6	<DL	2.2	0.1	<DL	<DL	1.8	1.9	0.9	0.1
AVH	24	7	<DL	12.3	0.4	<DL	1.3	11.4	4.8	0.4	0.7
AVH	24	8	<DL	27.7	0.6	<DL	2.7	30.1	3.6	0.3	1.7
AVH	24	9	2.1	19.9	0.3	<DL	1.8	23.8	1.5	0.2	1.2
AVH	24	10	2.0	3.0	0	<DL	<DL	4.3	0.9	0.2	0.2
AVH	25	3	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0
AVH	25	4	0.8	<DL	0	<DL	<DL	0.2	<DL	2.0	0
AVH	25	5	4.5	0	0.2	<DL	<DL	0.2	0.5	9.3	0
AVH	25	6	6.0	0	0	<DL	<DL	3.3	8.8	10.2	0
AVH	25	7	2.7	6.8	1.3	<DL	<DL	3.2	6.7	0.8	0.4
AVH	25	8	<DL	11.1	0.1	<DL	0.3	8.3	6.3	0.3	0.7
AVH	25	9	25.0	2.4	0	<DL	<DL	3.0	2.1	0.3	0.1
AVH	25	10	17.7	<DL	0	<DL	<DL	0.7	0.7	<DL	0
AVH	26	3	0.5	<DL	<DL	<DL	<DL	0.2	<DL	0.2	0
AVH	26	4	2.4	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	<DL	2.2	0
AVH	26	5	11.0	0.3	0.3	<DL	<DL	0.4	0.9	10.1	0
AVH	26	6	4.2	0.4	0	<DL	<DL	0.1	0.5	4.7	0
AVH	26	7	2.4	5.0	0.9	<DL	0.3	1.5	2.9	0.5	0.3
AVH	26	8	2.3	5.4	0	<DL	0.4	3.3	3.8	0.4	0.3
AVH	26	9	<DL	3.2	0	<DL	0.2	2.5	1.5	0.2	0.2
AVH	26	10	<DL	0.2	0	<DL	<DL	0.8	0.8	0.2	0
AVH	27	3	<DL	<DL	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.4	0
AVH	27	4	0.8	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	2.9	0
AVH	27	5	6.8	0	0	<DL	<DL	<DL	0.3	8.6	0
AVH	27	6	0.9	0.4	0	<DL	<DL	<DL	0.8	2.2	0
AVH	27	7	<DL	2.9	0	<DL	0.1	1.1	2.6	0.5	0.2
AVH	27	8	<DL	4.3	0	<DL	0.2	3.0	2.7	0.3	0.3
AVH	27	9	<DL	2.2	0	<DL	<DL	2.4	1.2	0.1	0.1
AVH	27	10	<DL	0.6	0	<DL	<DL	0.8	0.9	<DL	0
AVH	28	3	<DL	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.4	0
AVH	28	4	2.4	0	0	<DL	<DL	0.1	0.4	2.1	0
AVH	28	5	7.6	0	0	<DL	<DL	0	0.7	5.1	0
AVH	28	6	<DL	0.3	0	<DL	<DL	0.1	1.1	1.8	0
AVH	28	7	<DL	1.8	0	<DL	0.1	0.4	2.7	0.5	0.1
AVH	28	8	<DL	3.4	0	<DL	0.3	1.5	3.9	0.2	0.2
AVH	28	9	<DL	2	<DL	<DL	0.2	1.6	2.3	0.3	0.1
AVH	28	10	<DL	0	<DL	<DL	<DL	0.4	1.4	0.2	0
AVH	29	3	<DL	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0
AVH	29	4	1	0	0	<DL	<DL	<DL	0.9	1.9	0
AVH	29	5	7.4	0	0	<DL	<DL	0	2.2	5.1	0
AVH	29	6	<DL	0	0	<DL	<DL	0.1	2.1	2.2	0
AVH	29	7	<DL	0.7	0	<DL	<DL	0	2.5	0.6	0
AVH	29	8	<DL	1.1	0	<DL	<DL	0.2	3.8	0.4	0.1
AVH	29	9	<DL	0.2	0	<DL	<DL	0.6	2.8	0.3	0
AVH	29	10	<DL	0	<DL	<DL	<DL	0.2	1.9	<DL	0

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH) 4.-14.3.1998:**  
Größenverteilungen, Fortsetzung und Interkalibrierung an der Universität  
(PAP32 und PAP33).

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AVH	30	3	1.7	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0.5	0
AVH	30	4	2.9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2.1	1.4	0
AVH	30	5	9.3	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	15.6	6.6	0
AVH	30	6	9.9	0.7	<DL	<DL	<DL	1.4	38.6	14.6	0
AVH	30	7	3.2	8.1	<DL	<DL	0.6	0.9	12.5	4.5	0.5
AVH	30	8	3.3	16.3	0	<DL	1.2	0.2	2.6	0	1.0
AVH	30	9	<DL	9.2	<DL	<DL	0.6	0.2	1.3	0	0.6
AVH	30	10	<DL	0.8	<DL	<DL	<DL	0.2	0.9	<DL	0
AVH	31	3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0	0	0
AVH	31	4	<DL	0	0	<DL	<DL	<DL	0	0	0
AVH	31	5	0	<DL	0	<DL	<DL	0	0	0	0
AVH	31	6	<DL	0	0	<DL	<DL	0	0	0	0
AVH	31	7	0	0	0	<DL	<DL	0	0	0	0
AVH	31	8	<DL	0	<DL	<DL	<DL	0	0	0	0
AVH	31	9	<DL	0	<DL	<DL	<DL	0	0	0	0
AVH	31	10	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0	0	<DL	0
AVH	32	3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	<DL	<DL	0
AVH	32	4	2.8	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	1.4	1.3	0
AVH	32	5	25.9	<DL	0.1	<DL	<DL	0.4	11.5	9.2	0
AVH	32	6	47.1	0	0.1	<DL	<DL	1.0	16.2	16.5	0
AVH	32	7	4.8	1.1	<DL	<DL	0.2	1.4	4.1	3.9	0.1
AVH	32	8	<DL	2.4	<DL	<DL	0.3	0.4	4.1	1.1	0.1
AVH	32	9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
AVH	32	10	<DL	0	<DL	<DL	<DL	0.6	0.8	0.4	0
AVH	33	3	3.9	<DL	<DL	<DL	<DL	0	1.4	1.4	0
AVH	33	4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	6.0	3.4	0
AVH	33	5	65.3	0	0.3	<DL	<DL	0.8	30.4	14.5	0
AVH	33	6	30.5	0	0.1	0.9	0.1	0.4	17.5	7.4	0
AVH	33	7	<DL	1.5	0	1.6	0.4	0.4	5.8	1.4	0.1
AVH	33	8	<DL	2.9	0	2.8	0.6	<DL	<DL	<DL	0.2
AVH	33	9	<DL	1.2	<DL	2.6	0.3	0.7	3.3	1.0	0.1
AVH	33	10	<DL	0	0	2.8	0.2	0.5	1.4	1.0	0

**Halbinsel Hel (HEL) 3.-15.7.1997: Größenverteilungen.**

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HEL	1	3	1.4	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	0.2	0.7	0
HEL	1	4	7.6	<DL	<DL	<DL	<DL	0	0.3	3.9	0
HEL	1	5	24.8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	11.2	0
HEL	1	6	28.2	<DL	<DL	<DL	<DL	0.2	1	13.9	0
HEL	1	7	2.8	0.8	0.1	0.7	0.1	<DL	0.5	2.3	0
HEL	1	8	<DL	1.7	0	<DL	0.2	<DL	2.4	0.7	0.1
HEL	1	9	<DL	1.0	0	<DL	0.2	0.5	2.6	0.6	0.1
HEL	1	10	<DL	0	<DL	0.5	0.1	0.1	1.4	0.4	0

## Halbinsel Hel (HEL) 3.-15.7.1997: Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HEL	2	3	2.4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1.1	0
HEL	2	4	8.2	1.9	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	3.8	0.1
HEL	2	5	37.7	0	0	<DL	<DL	0.1	3.1	16.8	0
HEL	2	6	56.8	0.3	0.3	<DL	0.1	0.9	6.6	27.2	0
HEL	2	7	9.0	0.7	0	<DL	0	0.2	2.6	5.9	0
HEL	2	8	<DL	1.6	<DL	<DL	0.2	0.5	3.4	1.1	0.1
HEL	2	9	<DL	2.3	<DL	0.7	0.3	1.3	4.2	0.9	0.1
HEL	2	10	<DL	0.7	<DL	<DL	0.1	0.5	2.1	0.6	0
HEL	3	3	1.9	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.9	0
HEL	3	4	8.2	0.4	0.6	<DL	<DL	0.2	2.3	4.0	0
HEL	3	5	21.8	0.2	0.4	<DL	<DL	<DL	0.6	13.7	0
HEL	3	6	41.3	0.3	0.4	<DL	0.1	0.4	2.2	29.5	0
HEL	3	7	19.3	0.7	0.1	<DL	0.1	0.5	1.6	15.4	0
HEL	3	8	1	3.3	0.1	0.5	0.4	1.6	3.1	2.2	0.2
HEL	3	9	<DL	3.1	0.1	<DL	0.4	2.9	3.4	0.8	0.2
HEL	3	10	<DL	0.8	0.2	0.4	0.3	0.9	2.5	0.6	0
HEL	4	3	2.5	<DL	0.5	<DL	<DL	<DL	<DL	1.1	0
HEL	4	4	9.6	<DL	0.5	<DL	<DL	<DL	<DL	5.0	0
HEL	4	5	30.6	0	0.8	<DL	<DL	<DL	0.6	19.2	0
HEL	4	6	20.6	0.1	0.6	<DL	<DL	<DL	0.8	12.3	0
HEL	4	7	<DL	4.0	0.6	<DL	0.3	0.9	3.5	1.6	0.2
HEL	4	8	<DL	10.9	0.8	<DL	1.1	3.1	4.6	0.1	0.7
HEL	4	9	<DL	4.6	0.6	0.8	0.5	0.5	1.4	0.1	0.3
HEL	4	10	<DL	0	0.5	<DL	<DL	0.4	<DL	1.2	0
HEL	5	3	1.3	<DL	<DL	<DL	<DL	0.3	<DL	0.8	0
HEL	5	4	5	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2.8	0
HEL	5	5	12.9	0	0	<DL	0	<DL	<DL	8.2	0
HEL	5	6	9.7	0.3	<DL	<DL	0	<DL	<DL	6.9	0
HEL	5	7	<DL	4.6	<DL	<DL	0.5	1.2	3.1	1.4	0.3
HEL	5	8	<DL	11.4	0.1	1.2	1.5	6.4	8.1	0.5	0.7
HEL	5	9	<DL	4.8	<DL	2.5	0.8	4.2	3.6	0.3	0.3
HEL	5	10	<DL	0.2	<DL	0.4	0.1	0.4	0.7	0.3	0
HEL	6	3	<DL	0.2	0.3	<DL	<DL	0.1	<DL	0.7	0
HEL	6	4	3.4	0.1	0.2	<DL	<DL	<DL	0.1	2.8	0
HEL	6	5	13	<DL	0.2	0.5	<DL	0.1	0.2	8.7	0
HEL	6	6	9.2	<DL	0.1	<DL	<DL	<DL	0.1	7.5	0
HEL	6	7	<DL	0	0.1	<DL	0.2	0.4	1.2	1.0	0
HEL	6	8	<DL	0.5	0.3	<DL	0.4	2.9	4.7	0.9	0
HEL	6	9	<DL	0.1	0.2	<DL	0.2	2.4	3.1	0.6	0
HEL	6	10	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.4	0.8	<DL	0
HEL	7	3	1.4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.8	0
HEL	7	4	2.9	<DL	0	<DL	<DL	<DL	<DL	1.9	0
HEL	7	5	5.2	<DL	0	<DL	<DL	<DL	0.2	3.8	0
HEL	7	6	1.8	0.1	0	<DL	0.1	0	0.2	1.2	0
HEL	7	7	<DL	3.9	0	<DL	0.4	1.4	2.7	0.6	0.2
HEL	7	8	<DL	7.6	0.1	0.5	0.9	4.8	5.2	0.5	0.5
HEL	7	9	<DL	4.7	0.1	0.8	0.6	3.9	2.0	0.2	0.3
HEL	7	10	<DL	2.6	0.3	<DL	0.1	1.1	0.8	0.1	0.2



## Halbinsel Hel (HEL) 3.-15.7.1997: Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HEL	8	3	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	0.4	0
HEL	8	4	2.2	0	0	<DL	<DL	0	0.2	1.4	0
HEL	8	5	7.9	0	0.1	<DL	<DL	0.2	3.0	5.0	0
HEL	8	6	7.1	0	0	<DL	0.1	0.3	4.2	5.4	0
HEL	8	7	<DL	2.5	0	<DL	0.3	0.7	1.6	1.8	0.1
HEL	8	8	<DL	5.8	0.1	<DL	0.6	3.5	2.8	1.1	0.3
HEL	8	9	<DL	3.7	0.1	0.5	0.5	3.1	1.5	1.0	0.2
HEL	8	10	<DL	0.5	0	<DL	0.1	0.7	0.6	0.5	0
HEL	9	3	<DL	<DL	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	0.4	0
HEL	9	4	1.4	<DL	0.3	<DL	<DL	<DL	<DL	1.5	0
HEL	9	5	7.9	<DL	0.3	<DL	<DL	<DL	0.3	4.7	0
HEL	9	6	4.9	<DL	0.2	<DL	<DL	<DL	0.2	4.2	0
HEL	9	7	<DL	0.9	0.2	<DL	<DL	0.2	1.1	1.3	0.1
HEL	9	8	<DL	3.0	0.4	<DL	0.3	1.2	2.4	0.7	0.2
HEL	9	9	<DL	3.1	0.3	<DL	0.3	3.2	2.8	1.2	0.2
HEL	9	10	<DL	0.7	0.4	<DL	0	1.0	1.9	0.8	0
HEL	10	3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0
HEL	10	4	2.6	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	2.3	0
HEL	10	5	10.9	0	0	<DL	<DL	0.2	0.3	7.5	0
HEL	10	6	2.7	0	0	<DL	<DL	<DL	0.3	3.7	0
HEL	10	7	<DL	1.9	0.2	<DL	0.3	0.2	1.5	0.8	0.1
HEL	10	8	<DL	4.0	0	<DL	0.5	1.6	4.5	0.5	0.2
HEL	10	9	<DL	3.3	0	1.1	0.4	2.3	3.4	68.0	0.2
HEL	10	10	<DL	0.6	0	<DL	0.1	0.6	1.1	0.3	0
HEL	11	3	<DL	0	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0
HEL	11	4	2	0.1	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	2.3	0
HEL	11	5	11.2	3.1	2.6	<DL	<DL	<DL	0.2	8.3	0.2
HEL	11	6	5.8	0.2	6.4	<DL	<DL	0.4	0.2	5.8	0
HEL	11	7	<DL	1.2	0.2	<DL	0.1	0.2	0.9	1.1	0.1
HEL	11	8	<DL	3.3	0.1	1.5	0.7	1.7	3.8	0.6	0.2
HEL	11	9	<DL	2.8	0.1	2.7	0.8	2.8	3.7	0.5	0.2
HEL	11	10	<DL	0.5	0	0.6	0.2	0.6	0.8	0.3	0
HEL	12	3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0	<DL	0.7	0
HEL	12	4	3.1	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	2.6	0
HEL	12	5	14.3	0	0.3	<DL	<DL	<DL	<DL	10.6	0
HEL	12	6	9.9	0.1	0.3	<DL	<DL	0	0.2	8.0	0
HEL	12	7	<DL	0.5	0.1	<DL	0.1	0	0.9	1.4	0
HEL	12	8	<DL	1.8	0.4	1.0	0.4	0.5	2.9	0.9	0.1
HEL	12	9	<DL	1.4	0.1	2.7	0.7	1.3	4.3	0.8	0.1
HEL	12	10	<DL	0.1	0	1.2	0.3	0.5	1.7	0.4	0

**Halbinsel Hel (HEL) 3.-15.3.1998: Größenverteilungen.**

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HEL	21	3	5.3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	<DL	0
HEL	21	4	9.9	<DL	0	<DL	<DL	<DL	1.4	1.1	0
HEL	21	5	15.6	0	0.1	<DL	<DL	0.7	5.4	4.9	0
HEL	21	6	50.5	0.9	0.8	<DL	<DL	4.5	22.2	15.0	0.1
HEL	21	7	16.5	6.7	1.3	1.8	0.9	7.4	19	23.9	0.4
HEL	21	8	3.3	10.7	1.5	1.4	1.3	8.5	10.1	10.3	0.6
HEL	21	9	11.9	8.1	1.1	1.6	1.2	10.6	7.7	15.7	0.5
HEL	21	10	0.9	6.3	1.5	2.1	1.0	4.3	3.9	3.6	0.4
HEL	22	3	<DL	<DL	<DL	<DL	0.2	<DL	<DL	<DL	0
HEL	22	4	4.5	0	0	<DL	<DL	<DL	0.7	2.0	0
HEL	22	5	15.1	0	0.1	<DL	<DL	<DL	1.5	7.5	0
HEL	22	6	4.8	0.2	0	<DL	0.1	0.4	2.1	3.9	0
HEL	22	7	<DL	7.7	0	<DL	0.9	4.7	7.1	0.7	0.5
HEL	22	8	1.3	18.9	0.1	1.1	2.3	13.9	12.0	0.5	1.1
HEL	22	9	<DL	11.5	0	<DL	1.4	10.7	5.2	0.3	0.7
HEL	22	10	5.1	1.2	0	<DL	0.3	2.3	1.6	0.2	0.1
HEL	23	3	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0	0.4	0.6	0
HEL	23	4	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	0.5	1.0	0
HEL	23	5	<DL	0	0.1	<DL	<DL	0.5	1.1	2.5	0
HEL	23	6	0.6	0.5	0.1	<DL	0.1	1.0	1.5	1.5	0
HEL	23	7	<DL	4.7	0	<DL	0.6	3.8	2.1	0.7	0.3
HEL	23	8	<DL	8.9	0	<DL	1.1	9.2	2.3	0.4	0.5
HEL	23	9	<DL	5.5	0	<DL	0.7	6.0	1.2	0.4	0.3
HEL	23	10	<DL	0.6	0	<DL	0.2	0.9	0.8	0.2	0
HEL	24	3	0.7	<DL	0	<DL	<DL	0	0.9	0.5	0
HEL	24	4	2.7	<DL	0.1	<DL	<DL	0.3	1.0	1.5	0
HEL	24	5	6.1	0	0.3	<DL	0.2	1.0	1.9	3.9	0
HEL	24	6	2.9	0.3	0	<DL	0.2	1.4	2.2	2.2	0
HEL	24	7	3.5	9.2	0	<DL	1.1	8.6	6.1	0.6	0.6
HEL	24	8	2.5	21.2	0.4	<DL	2.7	22.9	7.6	0.9	1.3
HEL	24	9	1.8	13.6	0.1	<DL	1.6	15.5	2.9	0.4	0.8
HEL	24	10	1.3	1.6	0	<DL	0.3	3.0	1.4	0.2	0.1
HEL	25	3	22.0	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.3	0
HEL	25	4	4.1	<DL	0	<DL	<DL	0	1.2	1.1	0
HEL	25	5	7.7	<DL	0	<DL	<DL	0.5	2.8	3.7	0
HEL	25	6	12.1	0	0.5	<DL	<DL	2.9	8.0	9.2	0
HEL	25	7	28.3	2.8	0.2	<DL	0.5	4.8	9.1	7.8	0.2
HEL	25	8	2.7	11.7	0.3	<DL	1.2	13.2	9.3	4.0	0.7
HEL	25	9	4.7	8.0	0	<DL	1.1	14.1	5.3	5.4	0.5
HEL	25	10	6.8	0.8	0	<DL	0.3	5.1	2.1	1.6	0
HEL	26	3	1.9	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	0.2	0.2	0
HEL	26	4	5.1	0	0	<DL	<DL	0.2	0.5	1.6	0
HEL	26	5	12.2	<DL	0	<DL	<DL	0.2	0.6	7.0	0
HEL	26	6	10.7	0	0	<DL	<DL	0.2	0.8	5.9	0
HEL	26	7	6.4	1.9	0.4	<DL	0.2	0.8	2.3	1.2	0.1
HEL	26	8	1.6	3.8	0	<DL	0.5	2.4	3.6	0.5	0.2
HEL	26	9	1.3	2.3	0	<DL	0.3	2.2	2.1	0.7	0.1
HEL	26	10	8.8	0.4	0.2	<DL	0.1	0.8	1.1	0.4	0

## Halbinsel Hel (HEL) 3.-15.3.1998: Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HEL	27	3	0.5	0	0	1.2	<DL	<DL	0.2	0.4	0
HEL	27	4	15.4	0.2	0	<DL	<DL	0.2	0.4	2.7	0
HEL	27	5	8.3	0.9	0.2	<DL	<DL	0.6	0.5	7.1	0.1
HEL	27	6	4.8	0.7	0	1	0.1	0.5	0.6	3.1	0
HEL	27	7	<DL	2.4	0	0.9	0.3	1.6	2.3	0.6	0.1
HEL	27	8	<DL	3.8	0	0.7	0.4	2.5	2.9	0.4	0.2
HEL	27	9	<DL	2.3	0	0.8	0.2	1.5	1.4	0.2	0.1
HEL	27	10	<DL	0.1	0	0.8	0.1	0.1	1	0.2	0
HEL	28	3	0.9	<DL	<DL	<DL	<DL	0	0.6	0.4	0
HEL	28	4	2.9	<DL	0	<DL	<DL	0.1	1.1	1.2	0
HEL	28	5	7	0	0	<DL	<DL	0.2	2.1	3.1	0
HEL	28	6	4.1	0	0	<DL	<DL	0.1	2	1.9	0
HEL	28	7	0.4	1	<DL	<DL	0.1	0.2	2.6	0.4	0.1
HEL	28	8	<DL	2.7	0	<DL	0.4	1.1	3.8	0.2	0.2
HEL	28	9	<DL	1.4	<DL	<DL	0.2	1.3	2	0.2	0.1
HEL	28	10	<DL	0	<DL	1.1	<DL	0.4	1.2	0.2	0
HEL	29	3	<DL	0	0	<DL	<DL	0	0.8	0.3	0
HEL	29	4	2.4	0	0	<DL	<DL	0.1	1.3	0.9	0
HEL	29	5	5.7	0	0	<DL	<DL	0.3	2.6	2.3	0
HEL	29	6	2.6	0	0	<DL	<DL	0.2	2.4	1.6	0
HEL	29	7	<DL	0	0	<DL	<DL	0	2.4	0.6	0
HEL	29	8	<DL	1.2	0	<DL	0.2	0.5	3.2	0.5	0.1
HEL	29	9	<DL	0.7	0	<DL	<DL	0.8	2.3	<DL	0
HEL	29	10	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.6	1.8	<DL	0
HEL	30	3	0.6	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0.4	0
HEL	30	4	4.4	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	1.2	1.6	0
HEL	30	5	12.5	0.1	0	<DL	<DL	1.2	3.8	5.9	0
HEL	30	6	13.6	2.9	0	<DL	<DL	1.3	4.2	4.9	0.2
HEL	30	7	2.5	2.8	<DL	<DL	0.2	2.3	3.1	0.9	0.2
HEL	30	8	1.7	7.7	<DL	<DL	0.7	6.1	5.2	0.6	0.5
HEL	30	9	0.5	3.7	<DL	<DL	0.3	3.8	2.5	0.5	0.2
HEL	30	10	0.9	0.9	0.6	1.2	<DL	0.8	1.4	0.2	0.1
HEL	31	3	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.3	0.5	7.2	0
HEL	31	4	0.5	0	0	<DL	<DL	0.3	0.7	3.6	0
HEL	31	5	5.3	0	0	<DL	<DL	3.9	2.5	0.9	0
HEL	31	6	3.9	0.9	0	<DL	<DL	8	2.6	0.8	0.1
HEL	31	7	<DL	4.8	0	<DL	0.4	5	1.2	0.3	0.3
HEL	31	8	<DL	7.7	0	<DL	0.8	1.1	0.9	0	0.5
HEL	31	9	<DL	4.8	0.6	<DL	0.3	5	1.2	0.3	0.3
HEL	31	10	<DL	0.2	<DL	<DL	<DL	1.1	0.9	0.3	0

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP) 2.-14.7.1997:**  
 Größenverteilungen.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PAP	1	1	1.3	0	<DL	1	<DL	<DL	<DL	0.8	0
PAP	1	2	11	0	<DL	1.1	<DL	<DL	0.9	5.2	0
PAP	1	3	40.8	0	<DL	0.8	<DL	<DL	4.6	17.8	0
PAP	1	4	45.1	0	<DL	1.1	<DL	0.1	5.5	20.7	0
PAP	1	5	4	0.5	<DL	1	<DL	0.2	1.1	2.3	0
PAP	1	6	2.4	3.1	0.2	1.5	0.2	1.1	3.1	0.9	0.2
PAP	1	7	1.9	2.3	<DL	1.5	0.2	1.6	2.9	<DL	0.1
PAP	1	8	1.9	0.2	<DL	1.1	<DL	0.7	1.2	0.5	0
PAP	2	1	1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.5	0
PAP	2	2	10.8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	11.1	0
PAP	2	3	36.9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.3	18.2	0
PAP	2	4	39.5	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.4	20.0	0
PAP	2	5	2.4	1.2	<DL	<DL	0.1	0.2	1.1	2.2	0.1
PAP	2	6	0.5	4	0	0.4	0.5	1.6	4.2	0.8	0.2
PAP	2	7	<DL	3.6	<DL	1	0.8	2.5	4.2	0.6	0.2
PAP	2	8	<DL	0.5	<DL	<DL	0.1	1.2	1.2	0.3	0
PAP	3	1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.7	0
PAP	3	2	9.4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	5.8	0
PAP	3	3	32.9	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	18.3	0
PAP	3	4	32.4	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	19.3	0
PAP	3	5	0.5	0.1	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	2.4	0
PAP	3	6	<DL	0.7	<DL	1.4	0.2	0	3.7	0.6	0
PAP	3	7	<DL	0.1	<DL	3.0	0.4	0.4	3.3	0.4	0
PAP	3	8	<DL	<DL	<DL	0.8	0.1	0.2	1.8	0.1	0
PAP	4	1	1.1	0	0.3	<DL	<DL	<DL	<DL	1.0	0
PAP	4	2	3.9	<DL	0.3	0.7	<DL	<DL	<DL	3.2	0
PAP	4	3	8.8	<DL	0.4	<DL	<DL	<DL	<DL	6.1	0
PAP	4	4	7	0.6	0.4	<DL	<DL	<DL	<DL	7.2	0
PAP	4	5	<DL	5.6	0.4	0.4	0.5	2.3	3.4	0.8	0.3
PAP	4	6	<DL	15.3	0.6	1.4	1.6	9.4	7.1	0.4	0.9
PAP	4	7	<DL	9.2	0.5	2.4	1.1	7.3	3.8	0.1	0.6
PAP	4	8	<DL	1.3	0.3	0.6	0.1	1.1	0.9	0.1	0.1
PAP	5	1	1.2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.9	0
PAP	5	2	4.2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	3.4	0
PAP	5	3	8.9	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	7.1	0
PAP	5	4	6.5	0.4	<DL	<DL	0	<DL	0.2	5.7	0
PAP	5	5	<DL	3.5	<DL	<DL	0.4	1.3	2	0.7	0.2
PAP	5	6	<DL	9.2	0	<DL	1.1	5.6	4.3	0.4	0.6
PAP	5	7	<DL	6.3	0	<DL	0.7	5.2	2.7	0.3	0.4
PAP	5	8	<DL	0.6	<DL	<DL	0.1	0.6	0.9	0.2	0
PAP	6	1	0.8	<DL	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.7	0
PAP	6	2	3.8	<DL	0	<DL	<DL	<DL	<DL	2.8	0
PAP	6	3	5.1	<DL	0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	3.9	0
PAP	6	4	1.2	0	0.1	<DL	0	<DL	<DL	1.8	0
PAP	6	5	<DL	0.1	0.1	<DL	0.3	1.1	2.4	0.6	0
PAP	6	6	<DL	0.7	0.7	0.9	0.9	4.7	4.1	0.8	0
PAP	6	7	<DL	0.4	0.3	<DL	0.7	5.6	2.2	0.6	0
PAP	6	8	<DL	0	0.1	<DL	0.1	1.2	0.6	0.2	0

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP) 2.-14.7.1997:**

Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PAP	7	1	0.9	0	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.4	0
PAP	7	2	1.8	0.4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1.5	0
PAP	7	3	5.1	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.2	5.5	0
PAP	7	4	7	0.9	<DL	0.5	<DL	<DL	0.2	7.5	0.1
PAP	7	5	0.9	2.9	<DL	0.5	0.1	0.5	1.2	1.1	0.2
PAP	7	6	0.6	6.4	<DL	0.5	0.5	3.1	2.8	0.8	0.4
PAP	7	7	0.5	6.4	<DL	0.6	0.6	3.9	1.5	1.2	0.4
PAP	7	8	0.5	2.1	<DL	0.5	0.2	1	0.8	0.4	0.1
PAP	8	1	0.7	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.7	0
PAP	8	2	3.9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	3.5	0
PAP	8	3	8.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	6.5	0
PAP	8	4	3.7	0.7	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	3.3	0
PAP	8	5	<DL	1.3	<DL	<DL	0.1	0.1	1.1	0.6	0.1
PAP	8	6	<DL	3.6	<DL	<DL	0.3	0.9	3.3	0.4	0.2
PAP	8	7	<DL	2.7	<DL	1.8	0.3	1.6	2.9	0.3	0.2
PAP	8	8	<DL	0.1	<DL	0.4	0.1	0.4	0.9	0.2	0
PAP	9	1	1.8	<DL	0.2	<DL	<DL	0	<DL	1.4	0
PAP	9	2	7.3	<DL	0.2	<DL	<DL	0	<DL	5.2	0
PAP	9	3	15.2	0	0.2	<DL	<DL	<DL	0.4	10.4	0
PAP	9	4	8.5	0.2	0.7	<DL	<DL	0.1	0.3	6.6	0
PAP	9	5	<DL	1.8	0.2	<DL	0.1	0.7	1.1	0.7	0.1
PAP	9	6	<DL	4.9	0.4	<DL	0.5	3.2	3.2	0.5	0.3
PAP	9	7	<DL	5.4	0.4	<DL	0.8	5.1	3.8	0.5	0.3
PAP	9	8	<DL	1.2	0.2	<DL	0.2	1.6	1.3	0.3	0.1

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP) 3.-13.3.1998:**

Größenverteilungen.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PAP	21	1	<DL	0.1	0.4	1.5	<DL	0.3	<DL	0.3	0
PAP	21	2	0.9	<DL	0	<DL	<DL	0.2	0.8	1.1	0
PAP	21	3	17.7	2.4	0.1	<DL	0.3	0.3	8.1	7.5	0.1
PAP	21	4	34.1	1.1	0.3	<DL	2.2	1.2	16.3	11.8	0.1
PAP	21	5	<DL	4.4	0.3	<DL	0.5	1.9	4.7	3.6	0.3
PAP	21	6	<DL	11.9	1	<DL	1.5	6.8	9	1.5	0.7
PAP	21	7	<DL	8.9	0.1	<DL	0.8	7.4	3.2	0.6	0.5
PAP	21	8	<DL	1.9	0	<DL	0.3	1.8	0.9	0.2	0.1
PAP	22	1	<DL	0	0	<DL	<DL	0.1	<DL	0.4	0
PAP	22	2	1.8	0.3	0.5	<DL	<DL	0.1	0.9	2.6	0
PAP	22	3	13.4	0	0.3	<DL	<DL	0.8	3.4	7.5	0
PAP	22	4	6.1	0.8	0.1	<DL	<DL	1.6	3.6	3.9	0
PAP	22	5	<DL	8.5	0.3	<DL	0.8	8.5	7.8	1.1	0.5
PAP	22	6	<DL	13.4	0.3	<DL	1.2	31.7	13.3	2.1	0.8
PAP	22	7	<DL	1.5	0	<DL	0.1	24.3	5.8	2.0	0.1
PAP	22	8	<DL	0.5	0.6	<DL	0.1	3.5	0.9	0.5	0

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP) 3.-13.3.1998:**  
Größenverteilungen, Fortsetzung.

Probe	Nr.	Stufe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PAP	23	1	<DL	<DL	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.2	0
PAP	23	2	2.6	0	0	<DL	<DL	<DL	0.8	1.2	0
PAP	23	3	10.3	0	0.3	<DL	<DL	0.3	5.3	3.6	0
PAP	23	4	9.3	0.7	0	<DL	<DL	0.9	5.6	2.2	0
PAP	23	5	0.9	5.5	0.1	<DL	0.4	4.2	3.7	0.4	0.3
PAP	23	6	1.4	13.5	0.3	0.7	1.4	12.8	5.9	0.4	0.8
PAP	23	7	<DL	12.8	0.3	<DL	1.3	13.8	2.9	0.1	0.8
PAP	23	8	<DL	2.6	0	<DL	0.2	2.5	1	0.1	0.2
PAP	24	1	0.6	0.4	0	<DL	<DL	1.2	<DL	0.2	0
PAP	24	2	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0
PAP	24	3	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0
PAP	24	4	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0
PAP	24	5	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0
PAP	24	6	1.3	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0
PAP	24	7	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0
PAP	24	8	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	<DL	0
PAP	25	1	<DL	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	0.8	0
PAP	25	2	1.4	0	0.3	<DL	<DL	0	0.7	4.1	0
PAP	25	3	6.5	0	0.5	<DL	<DL	0.6	4.5	9.4	0
PAP	25	4	1.9	0	0.1	<DL	<DL	0.7	1.3	5.1	0
PAP	25	5	16.3	0	0	<DL	<DL	1.1	1.5	0.5	0
PAP	25	6	<DL	1.3	0	<DL	<DL	2.2	2.1	<DL	0.1
PAP	25	7	82.2	0.6	0	<DL	<DL	2.5	1.6	0.5	0
PAP	25	8	30.4	0	0	<DL	<DL	1	1.2	0.4	0
PAP	26	1	1.7	<DL	<DL	<DL	<DL	0.1	<DL	0.6	0
PAP	26	2	0.4	<DL	0	<DL	<DL	0.1	<DL	2.9	0
PAP	26	3	9	0	<DL	<DL	<DL	0.1	0.3	8.8	0
PAP	26	4	4.3	0.5	0	<DL	<DL	0.1	0.6	3.7	0
PAP	26	5	0.6	<DL	<DL	<DL	<DL	1.9	3.2	0.9	0
PAP	26	6	0.4	8.5	0.2	<DL	0.7	4.7	5.1	0.5	0.5
PAP	26	7	0.4	5.9	0.2	<DL	0.5	5.2	2.6	0.3	0.4
PAP	26	8	<DL	1.1	0	<DL	<DL	1.5	0.9	0.2	0.1
PAP	27	1	<DL	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	0.3	0
PAP	27	2	2	0	0	<DL	<DL	<DL	<DL	2.9	0
PAP	27	3	3.9	0	0	<DL	0.5	0	0.3	4.9	0
PAP	27	4	0.4	0.5	0	0.7	0.1	0	0.5	1.4	0
PAP	27	5	<DL	1.9	0	<DL	0.2	0.7	1.7	0.3	0.1
PAP	27	6	<DL	3.3	0	<DL	0.3	2.1	2.2	0.1	0.2
PAP	27	7	<DL	2.7	0	<DL	0.3	2.6	1.2	0	0.2
PAP	27	8	<DL	0.4	0	<DL	<DL	0.8	0.6	<DL	0
PAP	28	1	<DL	0.4	0	<DL	<DL	0.9	0.5	0.5	0
PAP	28	2	3.6	0	0	<DL	<DL	0	0.7	3.0	0
PAP	28	3	7.1	0	0	<DL	<DL	0.1	1.2	4.9	0
PAP	28	4	2.3	0	<DL	<DL	<DL	0.2	1.6	2.2	0
PAP	28	5	<DL	1.2	<DL	<DL	0.1	0.4	2.6	0.5	0.1
PAP	28	6	<DL	2.9	0	<DL	0.3	1.2	4.2	0.3	0.2
PAP	28	7	<DL	2	<DL	<DL	0.3	1.6	2.5	0.3	0.1
PAP	28	8	<DL	0.1	0	<DL	<DL	0.4	1.2	0.2	0



## Meteorologische Parameter

### Deutsche Bucht (DB) 27.7.-11.8.1994: meteorologische Parameter.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	T <sub>w</sub> [°C]	Breite [°]	Länge [°]
27/07/94 20:25	28/07 08:00	131	5.6	20.9	94.8	1017.5	20.5	54.3	8.2
28/07/94 08:33	28/07 20:00	111	6.6	21.3	92.6	1012.8	18.9	54.0	7.5
28/07/94 20:23	29/07 08:00	238	8.3	19.4	92.3	1013.9	19.4	53.9	7.4
29/07/94 08:34	29/07 19:52	308	5.2	19.0	83.4	1018.1	18.9	54.1	8.0
29/07/94 20:27	30/07 09:20	50	4.0	18.9	81.8	1017.3	19.3	54.3	8.0
30/07/94 11:27	30/07 22:34	59	5.9	22.2	86.6	1013.9	19.8	54.4	7.9
30/07/94 23:00	31/07 08:06	95	5.3	21.1	93.8	1012.2	19.7	54.4	7.9
31/07/94 08:33	31/07 20:03	59	5.7	24.2	83.1	1010.4	20.6	54.4	7.8
31/07/94 20:30	01/08 08:11	143	6.4	22.2	89.1	1009.5	20.4	54.4	7.8
01/08/94 08:29	02/08 08:00	226	4.8	20.5	93.6	1012.8	20.0	54.0	7.8
02/08/94 08:44	03/08 08:30	218	4.4	19.3	82.2	1019.7	20.1	54.3	7.8
03/08/94 09:56	03/08 20:07	73	4.9	21.5	78.8	1021.3	20.4	54.3	7.7
03/08/94 20:26	04/08 08:05	111	6.7	21.5	83.5	1020.5	20.5	54.4	7.7
04/08/94 08:25	04/08 20:00	112	6.3	23.4	78.6	1018.7	20.7	54.4	7.6
04/08/94 20:35	05/08 08:05	150	7.3	23.2	76.5	1016.0	20.5	54.4	7.6
05/08/94 08:26	05/08 20:42	274	5.1	22.0	87.4	1016.9	20.6	54.4	7.5
05/08/94 21:00	06/08 08:35	298	7.4	20.1	84.3	1019.7	20.6	54.4	7.5
06/08/94 08:55	06/08 20:10	314	8.2	19.7	77.7	1021.4	20.6	54.4	7.5
06/08/94 20:26	07/08 08:08	331	8.3	18.8	74.1	1021.3	20.5	54.4	7.5
08/08/94 20:06	09/08 08:10	312	8.0	18.5	77.4	1016.8	20.5	54.5	8.0
09/08/94 08:37	09/08 20:12	255	7.3	18.5	76.4	1015.7	19.9	54.2	7.2
09/08/94 20:40	10/08 08:00	34	7.0	18.0	78.9	1011.7	20.4	54.3	8.0
10/08/94 08:19	10/08 20:00	54	6.3	21.0	74.7	1007.4	20.7	53.4	7.9
10/08/94 20:18	11/08 08:10	96	7.2	19.2	88.4	1003.7	19.9	53.9	7.2

### Deutsche Bucht (DB) 28.4.-9.5.1995: meteorologische Parameter.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	T <sub>w</sub> [°C]	Breite [°]	Länge [°]
28/04/95 20:07	29/04 08:02	353	4.0	6.2	NV	1018.0	NV	54.3	7.9
29/04/95 08:40	29/04 19:46	62	4.7	7.0	NV	1018.0	NV	54.4	7.8
29/04/95 20:25	30/04 09:58	40	9.6	6.8	NV	1019.3	NV	54.4	7.7
30/04/95 10:14	30/04 20:30	21	8.2	8.5	NV	1022.7	NV	54.4	7.7
30/04/95 20:55	01/05 12:00	54	4.8	8.2	NV	1026.4	NV	54.4	7.6
01/05/95 12:25	01/05 23:05	47	5.7	11.6	NV	1027.7	NV	54.4	7.5
02/05/95 00:03	02/05 10:30	94	5.9	10.6	NV	1028.2	NV	54.4	7.5
02/05/95 10:55	02/05 18:05	128	4.4	10.3	NV	1029.0	NV	54.4	7.5
02/05/95 18:32	02/05 23:03	139	6.5	13.2	NV	1028.1	NV	54.4	7.4
02/05/95 23:55	03/05 09:17	159	6.3	11.9	NV	1028.1	NV	54.4	7.4
03/05/95 09:45	03/05 15:03	179	5.0	11.9	NV	1028.1	NV	54.5	7.4
03/05/95 15:29	03/05 20:03	201	2.1	13.7	NV	1026.7	NV	54.5	7.4
03/05/95 20:32	04/05 08:05	251	3.2	12.8	NV	1026.0	NV	54.5	7.4
04/05/95 09:12	04/05 20:10	291	1.8	13.0	NV	1025.8	NV	54.5	7.4
04/05/95 20:31	05/05 08:00	231	2.9	NV	NV	1024.2	NV	54.5	7.3
05/05/95 08:30	05/05 18:02	232	5.0	NV	NV	1021.5	NV	54.5	7.4
06/05/95 00:15	06/05 09:33	356	5.2	NV	NV	1018.7	NV	54.5	7.4
06/05/95 10:03	06/05 20:02	346	6.2	NV	NV	1018.9	NV	54.5	7.3



**Deutsche Bucht (DB) 28.4.-9.5.1995: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	T <sub>w</sub> [°C]	Breite [°]	Länge [°]
06/05/95 20:20	07/05 08:10	314	4.0	NV	NV	1017.3	NV	54.5	7.3
07/05/95 08:45	07/05 18:02	216	3.7	NV	NV	1015.9	NV	54.5	7.3
07/05/95 22:58	08/05 08:26	209	7.8	NV	NV	1006.8	NV	54.5	7.2
08/05/95 08:56	08/05 20:31	267	10.8	NV	NV	1005.7	NV	54.5	7.2
08/05/95 20:58	09/05 08:05	297	15.5	NV	NV	1003.7	NV	54.5	6.9

**Deutsche Bucht (DB) 24.2.-6.3.1996: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	T <sub>w</sub> [°C]	Breite [°]	Länge [°]
24/02/96 17:36	25/02 01:05	151	12.5	0.3	98.2	10029	-1.0	45.0	7.7
25/02/96 01:45	25/02 13:52	171	10.5	1.8	97.5	999.7	-0.1	54.3	7.7
25/02/96 14:53	26/02 00:36	166	10.8	2.9	NV	1000.7	-0.2	54.1	7.8
26/02/96 01:04	26/02 13:02	189	7.4	3.1	93.4	1005.0	-0.7	53.9	7.5
27/02/96 17:28	28/02 09:34	92	2.6	-0.6	NV	1025.7	0.3	54.2	7.6
28/02/96 10:07	28/02 20:10	61	3.2	-3.1	NV	1029.6	0.4	54.2	7.6
28/02/96 20:43	29/02 08:10	207	2.4	-3.2	98.7	1029.0	0.3	54.2	7.6
29/02/96 08:50	29/02 21:50	300	8.6	1.3	NV	1026.0	0.4	54.2	7.6
01/03/96 07:07	01/03 14:05	346	7.9	0.8	NV	1023.1	-0.3	54.8	7.6
01/03/96 15:00	02/03 00:57	338	8.3	0.6	NV	1024.5	-0.5	54.6	7.6
02/03/96 01:31	02/03 09:27	327	5.5	0.2	98.0	1024.2	NV	54.4	7.5
02/03/96 10:05	02/03 21:28	321	3.5	0.1	97.3	1021.2	NV	54.3	7.7
02/03/96 23:27	03/03 09:01	74	3.2	-0.6	98.2	1020.1	NV	54.1	8.0
03/03/96 10:25	03/03 22:00	344	1.7	-2.5	75.7	1022.0	-0.1	53.9	7.8
04/03/96 20:08	05/03 08:00	86	6.1	-0.3	98.1	1016.1	-0.5	54.5	7.9
05/03/96 08:34	05/03 17:02	322	4.3	-0.5	95.4	1020.6	-0.5	54.5	7.9
05/03/96 17:25	06/03 05:15	296	6.5	0.8	94.8	1021.0	-0.4	54.5	7.9

**Westerhever (WHA) 27.7.-11.8.1994: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]
28/07/94 00:00	28/07 08:08	26	6.5	21.1	95.3	1017.0
28/07/94 08:38	28/07 18:57	19	6.6	21.4	92.5	1013.0
28/07/94 19:18	29/07 08:15	241	8.2	19.5	92.5	1013.9
29/07/94 08:32	29/07 21:47	328	5.0	19.0	82.3	1018.1
29/07/94 22:10	30/07 08:42	58	4.1	18.9	82.3	1017.2
30/07/94 09:00	30/07 19:45	56	5.3	21.7	87.2	1014.6
30/07/94 20:07	31/07 06:08	91	5.9	21.6	91.4	1012.6
31/07/94 06:33	31/07 17:20	65	4.7	23.4	86.5	1011.0
31/07/94 17:43	01/08 06:17	53	7.5	22.9	86.6	1009.2
01/08/94 06:44	02/08 10:42	278	5.0	20.4	92.8	1013.1
02/08/94 11:07	03/08 08:46	215	4.0	19.2	81.8	1020.0
03/08/94 09:12	03/08 18:01	68	4.8	21.3	78.1	1021.5
03/08/94 18:17	04/08 05:53	101	6.4	21.7	83.4	1020.7
04/08/94 06:18	04/08 17:55	114	6.1	22.7	80.9	1019.1
04/08/94 18:22	05/08 06:21	132	8.3	23.6	75.6	1016.3

**Westerhever (WHA) 27.7.-11.8.1994: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]
05/08/94 06:44	05/08 23:30	292	4.5	21.8	87.1	1017.1
05/08/94 23:58	06/08 10:30	300	8.3	19.9	81.2	1020.1
06/08/94 10:48	07/08 09:38	325	8.2	19.1	75.7	1021.4
07/08/94 09:57	08/08 20:02	328	6.4	18.5	75.5	1019.5
08/08/94 20:19	09/08 08:05	312	8.0	18.5	77.4	1016.8
09/08/94 08:26	09/08 20:42	345	7.3	18.5	76.3	1015.7
09/08/94 21:05	10/08 07:11	26	7.1	18.0	78.5	1011.8
10/08/94 07:25	10/08 17:27	58	5.7	20.6	74.2	1008.1
10/08/94 17:47	11/08 06:00	83	8.2	19.8	86.2	1004.4

**Westerhever (WHA) 28.4.-9.5.1995: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]
28/04/95 20:29	29/04 08:17	353	4.0	6.2	NV	1018.0
29/04/95 08:43	29/04 18:35	62	4.7	7.0	NV	1018.0
29/04/95 18:55	30/04 07:55	38	9.7	6.8	NV	1018.8
30/04/95 08:15	30/04 19:55	28	8.5	8.0	NV	1022.3
30/04/95 20:15	01/05 07:55	35	5.9	7.8	NV	1025.5
01/05/95 08:20	01/05 19:55	57	4.5	10.4	NV	1027.5
01/05/95 20:15	02/05 07:55	75	6.5	10.7	NV	1028.0
02/05/95 08:15	02/05 13:55	129	4.7	9.9	NV	1029.0
02/05/95 14:15	02/05 19:55	136	4.4	11.9	NV	1028.6
02/05/95 20:15	03/05 07:57	142	6.3	12.5	NV	1028.1
03/05/95 08:20	03/05 13:55	180	5.8	11.5	NV	1028.3
03/05/95 14:15	03/05 20:01	196	2.3	13.4	NV	1027.0
03/05/95 20:15	04/05 10:30	282	2.5	12.6	NV	1026.1
04/05/95 10:53	04/05 22:53	268	2.3	13.2	NV	1025.4
04/05/95 23:20	05/05 10:55	222	4.0	NV	NV	1023.4
05/05/95 11:20	05/05 21:55	251	4.9	NV	NV	1020.6
05/05/95 22:17	06/05 08:41	350	5.1	NV	NV	1018.5
06/05/95 09:09	06/05 22:35	339	5.8	NV	NV	1018.7
06/05/95 22:52	07/05 12:15	274	4.1	NV	NV	1016.4
07/05/95 12:33	07/05 20:08	153	4.4	NV	NV	1014.6
07/05/95 20:32	08/05 11:27	204	9.2	NV	NV	1007.1
08/05/95 11:49	08/05 22:06	268	12.0	NV	NV	1005.6
08/05/95 22:32	09/05 09:35	323	13.0	NV	NV	1004.0

**Westerhever (WHA) 24.2.-6.3.1996: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]
24/02/96 17:00	25/02 01:00	151	12.4	0.3	98.3	1003.1
25/02/96 01:30	25/02 13:45	171	10.5	1.7	97.5	999.6
25/02/96 15:00	26/02 02:00	168	10.8	2.9	NV	1000.8
26/02/96 02:24	26/02 15:00	195	6.8	3.2	93.5	1006.0
27/02/96 17:40	28/02 09:57	90	2.6	-0.7	NV	1025.8
28/02/96 10:37	28/02 20:15	60	3.1	-3.1	NV	1029.6
28/02/96 21:05	29/02 11:00	222	3.5	-2.4	NV	1028.4

**Westerhever (WHA) 24.2.-6.3.1996: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]
29/02/96 14:00	29/02 22:45	313	8.6	1.3	83.5	10260
01/03/96 08:00	01/03 16:10	346	7.5	1.1	NV	1023.6
01/03/96 16:45	02/03 02:33	336	8.6	0.3	NV	1024.4
02/03/96 03:40	02/03 12:00	326	5.3	0.6	97.8	1024.1
02/03/96 12:50	02/03 22:30	318	3.2	-0.2	97.4	10206
02/03/96 23:15	03/03 08:33	74	3.2	-0.6	98.2	10201
03/03/96 09:08	03/03 23:00	327	1.6	-2.6	77.2	10219
04/03/96 19:00	05/03 08:00	91	6.2	-0.3	98.3	10158
05/03/96 08:20	05/03 19:00	311	4.8	-0.4	96.1	10206
05/03/96 19:25	06/03 07:00	303	6.2	0.9	94.7	1021.1

**Lubiatowo (LUB) 20.-29.9.1994: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]
22/09/94 16:00	23/09 07:50	197	4.8	NV	NV	NV
23/09/94 09:20	23/09 19:44	273	4.5	NV	NV	NV
23/09/94 21:40	24/09 09:16	263	1.7	NV	NV	NV
24/09/94 10:36	24/09 21:40	36	2.6	NV	NV	NV
24/09/94 22:27	25/09 10:10	35	2.7	NV	NV	NV
25/09/94 11:07	25/09 21:58	73	3.0	NV	NV	NV
25/09/94 22:38	26/09 11:38	240	2.4	NV	NV	NV
26/09/94 11:28	26/09 22:16	187	1.8	NV	NV	NV
26/09/94 23:46	27/09 10:55	245	3.1	NV	NV	NV
27/09/94 12:35	27/09 21:41	254	6.7	NV	NV	NV
27/09/94 22:31	28/09 09:24	272	11.9	NV	NV	NV
28/09/94 10:59	28/09 21:39	273	12.0	NV	NV	NV
28/09/94 23:23	29/09 10:41	270	5.8	NV	NV	NV

**Lubiatowo (LUB) 14.-18.9.1995: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]
14/09/95 18:15	15/09 09:50	249	3.0	16.1	99.0	1005.2
15/09/95 11:17	16/09 09:02	301	4.3	15.1	99.0	10039
16/09/95 11:10	17/09 09:26	74	3.2	NV	NV	NV
17/09/95 10:57	17/09 17:55	78	3.1	NV	NV	NV
17/09/95 19:15	18/09 09:55	113	1.9	10.3	94.5	1031.3
18/09/95 11:24	18/09 18:05	129	1.2	11.0	88.6	1033.6
19/09/95 10:41	19/09 19:00	115	1.6	11.4	87.3	1033.7
19/09/95 20:10	20/09 10:19	135	0.6	8.6	98.6	1015.6
20/09/95 11:47	20/09 19:00	101	4.5	13.7	89.0	1006.7
20/09/95 20:07	21/09 08:58	76	7.2	13.0	91.3	1004.7
21/09/95 10:06	21/09 18:26	47	6.5	13.4	89.0	1010.4
21/09/95 20:01	22/09 09:28	72	3.5	11.5	94.3	1016.6
22/09/95 10:45	22/09 19:00	293	2.6	14.1	93.5	1019.1

**Lubiatowo (LUB) 14.-18.9.1995: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]
22/09/95 20:00	23/09 10:18	238	1.7	12.0	99.0	1017.2
23/09/95 11:45	23/09 18:30	281	6.6	14.2	99.0	1017.8
23/09/95 19:56	24/09 09:46	205	3.0	NV	NV	NV
24/09/95 11:27	24/09 18:09	184	3.4	NV	NV	NV
24/09/95 19:27	25/09 09:06	214	1.3	13.3	96.4	1010.6
25/09/95 10:44	25/09 21:32	266	4.0	14.9	92.5	1013.5
25/09/95 22:44	26/09 09:00	249	3.2	11.8	91.8	1011.0
26/09/95 10:24	26/09 21:27	260	4.8	13.0	94.7	1005.6
26/09/95 22:38	27/09 09:48	242	1.7	10.9	99.0	1003.3
27/09/95 11:13	27/09 21:27	223	0.8	10.4	97.8	996.0
27/09/95 22:26	28/09 09:32	254	4.2	8.0	98.9	979.4

**Vindeby (VIN) 27.10.-10.11.1994: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]
27/10/94 17:20	28/10 10:10	219	6.7	8.0	97.9
28/10/94 16:40	29/10 09:40	215	6.6	8.3	98.5
29/10/94 12:32	30/10 08:18	185	6.2	8.4	99.5
30/10/94 12:55	31/10 07:47	203	3.1	8.8	104.4
31/10/94 08:38	31/10 15:30	233	8.9	12.0	100.8
31/10/94 16:26	01/11 17:00	220	9.5	11.3	96.1
02/11/94 10:35	02/11 15:50	271	5.5	9.8	83.1
02/11/94 16:38	03/11 08:35	172	2.0	7.0	101.2
03/11/94 09:38	03/11 15:59	121	7.7	8.7	86.7
03/11/94 17:09	04/11 08:39	119	9.3	6.8	89.4
04/11/94 09:45	04/11 15:24	115	9.0	8.5	75.8
04/11/94 16:15	05/11 09:10	119	7.1	6.5	89.4
05/11/94 10:17	05/11 15:11	114	6.5	8.4	90.6
05/11/94 16:07	06/11 11:03	111	4.1	7.4	100.3
07/11/94 14:21	08/11 08:39	52	3.5	7.5	103.4
08/11/94 09:43	08/11 15:17	355	3.4	7.7	96.9
08/11/94 16:01	09/11 08:42	206	3.4	7.1	101.6

**Vindeby (VIN) 27.4.-10.5.1995: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]
27/04/95 11:20	27/04 17:34	34	3.6	8.1
27/04/95 18:51	28/04 16:47	295	6.6	5.8
28/04/95 18:00	29/04 07:09	302	3.5	6.3
29/04/95 08:21	29/04 13:32	244	3.7	7.4
29/04/95 14:31	29/04 19:33	261	2.4	8.8
29/04/95 20:31	30/04 10:32	32	0.9	7.4
30/04/95 11:14	01/05 08:28	103	3.1	8.0
01/05/95 09:24	01/05 14:25	71	5.8	9.6
01/05/95 15:27	02/05 07:03	105	4.4	8.2
02/05/95 08:30	02/05 13:27	37	3.0	11.0

**Vindeby (VIN) 27.4.-10.5.1995: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]
02/05/95 14:02	02/05 19:28	31	2.0	12.1
02/05/95 20:10	03/05 16:30	307	4.1	12.6
03/05/95 17:12	04/05 07:03	243	3.9	13.5
04/05/95 08:06	04/05 13:45	332	2.8	12.1
04/05/95 14:28	05/05 07:07	261	3.0	14.1
05/05/95 07:46	05/05 13:39	241	5.4	14.2
05/05/95 14:34	05/05 19:05	241	6.1	16.6
05/05/95 20:00	06/05 20:19	303	5.2	11.5
07/05/95 14:17	07/05 19:01	277	1.4	12.1
07/05/95 19:48	07/05 21:09	237	4.3	11.4
08/05/95 18:15	09/05 07:10	267	7.3	9.3
09/05/95 08:38	09/05 23:23	3	6.6	8.1
10/05/95 07:07	10/05 16:39	268	3.0	8.8
10/05/95 18:01	11/05 08:40	275	4.0	8.0

**Östergarnsholm/Gotland (GOT) 18.-24.9.1996: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]
18/09/96 19:04	19/09 08:58	319	3.6	9.6	94.6
19/09/96 11:30	19/09 16:52	21	5.3	12.8	77.3
19/09/96 18:06	20/09 07:55	43	7.4	11.8	71.0
20/09/96 09:50	20/09 16:35	58	7.7	9.2	70.6
20/09/96 17:45	21/09 08:49	43	4.3	8.9	70.0
21/09/96 10:25	21/09 17:11	77	2.5	9.5	65.8
21/09/96 17:57	22/09 08:52	275	2.6	9.7	66.6
22/09/96 10:09	22/09 16:37	172	1.8	10.7	54.8
22/09/96 18:03	23/09 09:52	129	3.1	10.5	60.8
23/09/96 11:09	23/09 16:55	144	4.6	10.9	62.6
23/09/96 18:29	23/09 19:44	112	4.7	10.7	61.0
24/09/96 10:08	24/09 15:25	95	3.9	11.3	65.2

**Interkalibrierung Preila (PRE) 16.-26.9.1996: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	Regen [mm]
16/09/96 16:45	17/09 08:44	12	4.29	10.44	70.43	NV	0.00
17/09/96 09:45	18/09 08:43	35	2.57	9.95	74.30	NV	0.00
18/09/96 10:23	19/09 08:46	316	1.60	6.01	88.53	NV	0.00
19/09/96 09:45	20/09 09:00	322	1.85	7.12	92.82	NV	0.20
20/09/96 10:26	21/09 09:00	53	2.62	7.62	65.76	NV	0.00
21/09/96 11:04	22/09 08:48	55	2.37	5.99	74.92	NV	0.00
22/09/96 10:16	23/09 09:04	60	2.76	6.64	73.61	NV	0.00
23/09/96 10:29	24/09 09:04	81	2.74	8.77	66.40	NV	0.00
24/09/96 10:19	25/09 09:05	84	2.89	9.13	65.10	NV	0.00
25/09/96 10:37	26/09 09:36	41	2.46	10.50	66.03	NV	0.00

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH)**

LAGRANGE-Experiment 2.-15.7.1997, meteorologische Parameter.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	T <sub>w</sub> [°C]	Breite [°]	Länge [°]	Distanz zu PAP [km]
02/07/97 21:20	03/07/97 08:20	124	6.4	16.0	90.1	1015.7	15.4	54.9	15.0	0.7
03/07/97 22:30	04/07/97 09:03	115	4.1	16.3	90.5	1016.3	16.7	56.0	17.3	121
04/07/97 12:00	04/07/97 20:41	226	2.6	17.2	95.0	1016.5	17.4	55.6	17.3	145
05/07/97 06:43	05/07/97 18:00	326	6.1	16.7	98.8	1015.6	17.9	55.0	19.0	155
05/07/97 19:10	06/07/97 06:00	337	7.5	16.9	99.5	1014.4	18.1	55.0	19.0	144
06/07/97 10:35	06/07/97 18:13	16	10.1	18.6	84.2	1014.3	18.0	56.0	19.5	95
06/07/97 18:45	07/07/97 06:00	34	10.4	18.6	85.3	1015.3	18.6	56.5	20.1	165
07/07/97 07:02	07/07/97 18:02	15	10.1	17.9	95.7	1014.9	18.5	56.5	20.1	154
07/07/97 23:52	08/07/97 12:00	351	4.2	18.6	82.0	1014.6	18.3	56.5	18.4	164
08/07/97 17:27	09/07/97 04:30	32	12.4	17.2	70.0	1015.8	18.3	56.8	18.7	182
09/07/97 08:47	10/07/97 09:02	349	8.0	16.4	67.4	1015.7	17.7	56.4	18.3	116
10/07/97 10:30	10/07/97 19:40	19	9.7	17.1	69.7	1015.7	17.9	57.7	17.5	209
10/07/97 20:04	11/07/97 08:38	16	8.4	15.3	76.4	1016.0	17.7	58.0	17.4	172
11/07/97 10:12	11/07/97 21:02	47	6.6	15.3	70.3	1016.7	17.9	58.0	17.4	171
12/07/97 08:03	12/07/97 20:45	25	5.3	16.6	73.8	1016.9	17.6	56.1	17.8	1.9
13/07/97 12:00	14/07/97 00:00	70	3.2	17.5	72.9	1020.7	19.4	54.8	14.0	39
14/07/97 10:00	15/07/97 00:00	85	8.9	18.6	72.4	1019.9	19.3	54.4	11.4	39

**Forschungsschiff ALEXANDER VON HUMBOLDT (AVH)**

LAGRANGE-Experiment 3.-14.3.1998, meteorologische Parameter.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	T <sub>w</sub> [°C]	S [σ <sup>∞</sup> ]	Breite [°]	Länge [°]
03/03/98 18:30	04/03/98 10:22	232	12.9	8.2	96.8	992.3	4.9	8.2	54.6	13.6
04/03/98 16:30	05/03/98 08:30	261	12.9	4.9	87.8	991.3	4.7	7.1	55.2	15.1
05/03/98 13:52	06/03/98 13:22	295	11.8	2	81.7	1006.6	4.7	7.1	54.7	16.0
06/03/98 16:42	07/03/98 05:50	271	8.4	3.1	67.8	1008.5	4.8	7.5	54.5	15.5
07/03/98 18:30	08/03/98 06:15	71	9.4	1.7	91.7	996.5	3.8	6.8	55.5	17.7
08/03/98 12:20	09/03/98 09:02	6	11.0	0.2	81.3	1003.9	3.9	7.0	55.8	18.6
09/03/98 11:30	10/03/98 03:00	346	10.3	-1.7	70.0	1018.8	3.8	6.8	56.0	18.3
10/03/98 12:53	10/03/98 19:58	277	4.3	0.6	57.1	1027.5	4.0	7.1	55.1	18.5
11/03/98 21:00	12/03/98 07:00	184	8.3	0.4	58.3	1021.0	3.4	6.7	56.0	17.8
12/03/98 08:00	12/03/98 22:00	185	4.4	-0.4	53	1018.7	3.7	6.8	56.0	18.3
12/03/98 23:00	13/03/98 11:00	278	3.1	-0.5	58.6	1016.5	3.6	7.0	55.3	18.4
13/03/98 16:45	14/03/98 09:00	312	14.7	2.7	75.9	1006.5	4.0	7.2	54.7	16.1

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP)**

LAGRANGE-Experiment 2.-15.7.1997: meteorologische Parameter.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	T <sub>w</sub> [°C]	Breite [°]	Länge [°]
02/07/97 21:20	03/07/97 08:23	114	5.4	15.9	97.0	1015.6	16.0	54.9	15.0
03/07/97 16:44	04/07/97 02:56	101	6.1	17.0	91.8	1015.6	16.9	55.1	18.3
04/07/97 03:57	04/07/97 15:00	100	4.7	17.3	99.3	1016.4	17.6	55.2	18.7
04/07/97 20:15	05/07/97 07:56	91	2.2	18.6	95.2	1016.3	19.9	56.0	20.1
05/07/97 09:45	05/07/97 20:38	331	1.9	19.3	86.0	1015.4	21.1	56.5	19.6
06/07/97 10:29	06/07/97 21:30	7	10.1	17.7	94.0	1013.4	17.4	55.2	19.0
06/07/97 22:30	07/07/97 10:07	NV	10.3	17.2	99.0	1013.1	17.3	55.1	19.1
07/07/97 12:07	07/07/97 22:56	356	9.1	17.2	99.7	1013.4	17.7	55.2	19.1
08/07/97 05:00	08/07/97 17:00	350	7.3	17.5	98.5	1013.6	18.1	55.0	18.7
08/07/97 20:08	09/07/97 09:00	43	8.5	16.7	89.1	1016.0	17.8	55.3	17.5
09/07/97 12:00	10/07/97 12:00	340	7.5	16.3	78.6	1015.5	17.8	55.4	18.3
10/07/97 13:15	10/07/97 23:30	5	6.2	16.4	86.5	1015.5	17.4	56.1	17.4
11/07/97 00:18	11/07/97 13:30	18	6.9	15.5	87.0	1015.6	17.5	56.5	17.0
11/07/97 15:01	12/07/97 01:56	37	6.9	16.1	79.1	1016.2	18.7	56.5	16.8
12/07/97 08:01	12/07/97 20:44	19	4.9	16.5	80.1	1016.8	17.6	56.1	17.8
13/07/97 10:00	13/07/97 21:57	84	4.1	17.4	78.4	1020.6	19.0	54.9	14.6
14/07/97 10:00	14/07/97 22:00	61	7.5	18.5	79.5	1020.2	18.8	54.4	12.0

**Forschungsschiff PROFESSOR ALBRECHT PENCK (PAP)**

LAGRANGE-Experiment 3.-14.3.1998: meteorologische Parameter.

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Druck [mbar]	T <sub>w</sub> [°C]	S [‰]	Breite [°]	Länge [°]
03/03/98 15:33	04/03/98 06:02	226	12.2	7.7	100.0	993.2	5.1	8.4	54.6	13.4
04/03/98 13:00	05/03/98 06:02	248	13.0	6.1	97.2	991.3	5.1	8.3	54.7	13.8
05/03/98 09:52	06/03/98 08:59	263	10.3	2.5	93.2	1004.9	5.3	8.6	54.7	13.5
06/03/98 14:46	07/03/98 05:53	259	7.7	2.7	79.2	1007.8	5.0	8.5	55.0	13.9
07/03/98 17:03	08/03/98 01:00	74	6.6	1.9	99.5	995.2	5.2	7.5	54.8	16.5
08/03/98 14:20	09/03/98 10:00	350	11.2	0.7	89.5	1004.3	5.0	7.2	55.4	18.5
09/03/98 12:12	10/03/98 09:03	328	9.2	-1.2	70.9	1020.3	4.7	7.2	55.4	18.4
10/03/98 12:57	10/03/98 20:30	270	4.0	0.7	62.3	1027.4	4.8	7.2	55.1	18.5
11/03/98 16:22	12/03/98 02:53	151	6.4	0.3	62.0	1022.4	4.9	7.2	55.0	18.5
12/03/98 03:56	12/03/98 16:00	155	5.7	-0.7	57.2	1019.7	4.8	7.2	55.0	18.5
12/03/98 18:02	13/03/98 06:07	72	2.8	-0.9	52.8	1017.3	4.5	7.2	55.1	18.6

**Halbinsel Hel (HEL) 16.6.-11.8.1997: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]
16/06/97 12:00	18/06/97 09:00	268	3.9	13.5	79.4
18/06/97 12:00	20/06/97 09:00	345	3.3	13.4	82.4
20/06/97 12:00	22/06/97 09:00	93	2.7	16.6	86.2
22/06/97 12:00	24/06/97 09:00	193	2.6	15.1	88.7
24/06/97 12:00	26/06/97 09:00	228	3.7	13.1	83.9
26/06/97 12:00	28/06/97 09:00	85	4.3	16.5	87.1
28/06/97 12:00	30/06/97 09:00	47	1.8	19.7	87.0
30/06/97 12:00	02/07/97 09:00	337	3.5	20.8	79.8
02/07/97 12:00	03/07/97 09:00	77	2.0	17.2	79.1
03/07/97 13:00	04/07/97 00:00	63	3.8	20.8	73.5
04/07/97 01:00	04/07/97 12:00	110	2.3	17.8	86.8
04/07/97 13:00	05/07/97 06:45	330	2.2	19.9	79.8
05/07/97 08:00	05/07/97 21:15	294	2.6	17.7	91.8
05/07/97 22:00	06/07/97 07:00	323	4.0	16.4	94.3
06/07/97 08:00	06/07/97 11:05	335	6.0	19.0	90.0
06/07/97 11:30	06/07/97 23:00	353	6.7	20.2	77.3
07/07/97 00:00	07/07/97 11:30	8	4.3	18.7	86.3
07/07/97 12:30	08/07/97 00:00	343	5.5	19.6	79.3
08/07/97 06:00	08/07/97 19:30	320	5.0	21.1	74.0
08/07/97 20:00	09/07/97 08:00	340	4.8	17.7	85.3
09/07/97 09:00	10/07/97 07:00	330	3.9	16.3	72.0
10/07/97 15:30	11/07/97 14:00	320	4.1	16.9	78.9
11/07/97 15:30	12/07/97 14:00	320	2.3	15.8	85.6
12/07/97 15:00	13/07/97 09:00	352	3.2	16.1	83.3
13/07/97 12:00	14/07/97 09:00	359	3.3	17.1	82.0
14/07/97 11:00	15/07/97 09:00	13	2.5	16.9	80.4
15/07/97 11:00	17/07/97 09:00	352	2.9	16.6	78.7
17/07/97 12:00	19/07/97 09:00	83	4.6	19.6	69.4
19/07/97 12:00	21/07/97 09:00	37	4.9	18.3	85.5
21/07/97 12:00	23/07/97 09:00	20	3.4	17.7	89.6
23/07/97 12:00	25/07/97 09:00	26	1.8	17.2	90.6
25/07/97 12:00	27/07/97 09:00	312	1.8	17.2	89.7
27/07/97 12:00	29/07/97 09:00	226	4.9	18.7	75.5
29/07/97 12:00	31/07/97 09:00	161	2.1	17.2	86.9
31/07/97 12:00	02/08/97 09:00	332	1.8	16.2	90.9
02/08/97 12:00	04/08/97 09:00	291	1.9	17.7	86.0
04/08/97 12:00	06/08/97 09:00	340	2.7	18.8	88.9
06/08/97 12:00	08/08/97 09:00	33	2.9	20.1	85.8
08/08/97 12:00	10/08/97 09:00	35	1.9	19.8	85.6
10/08/97 12:00	11/08/97 09:00	34	1.9	19.8	82.1



**Halbinsel Hel (HEL) 3.2.-31.3.1998: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]
03/02/98 12:00	05/02/98 09:00	243	4.8	0.3	83.6
05/02/98 12:00	07/02/98 09:00	276	3.9	2.7	94.2
07/02/98 12:00	09/02/98 09:00	242	4.3	2.7	91.3
09/02/98 12:00	11/02/98 09:00	265	5.7	5.1	89.5
11/02/98 12:00	13/02/98 09:00	283	5.8	5.7	95.5
13/02/98 12:00	15/02/98 09:00	278	3.9	3.3	93.4
15/02/98 12:00	17/02/98 09:00	297	5.5	5.3	94.0
17/02/98 12:00	19/02/98 09:00	281	5.2	4.1	90.4
19/02/98 12:00	21/02/98 09:00	253	4.9	5.7	88.7
21/02/98 12:00	23/02/98 09:00	227	4.1	5.7	88.5
23/02/98 12:00	25/02/98 09:00	310	4.3	4.1	90.3
25/02/98 12:00	27/02/98 09:00	250	5.3	5.9	82.7
27/02/98 12:00	01/03/98 09:00	254	7.3	4.8	88.7
01/03/98 12:00	03/03/98 09:00	257	6.9	2.2	84.9
03/03/98 12:00	04/03/98 09:00	207	4.7	5.8	94.6
04/03/98 20:00	05/03/98 12:00	270	6.8	5.8	92.4
05/03/98 12:00	06/03/98 18:00	284	4.7	1.5	85.6
06/03/98 21:00	07/03/98 11:07	248	3.6	1.5	81.2
07/03/98 12:00	07/03/98 22:45	123	4.5	1.5	89.5
08/03/98 16:00	09/03/98 11:30	344	4.6	0.7	87.7
09/03/98 13:30	10/03/98 11:30	326	4.0	-1.7	72.4
11/03/98 13:15	12/03/98 01:00	127	2.7	-0.5	63.7
12/03/98 02:00	12/03/98 14:00	155	2.8	-1.0	72.3
12/03/98 16:00	13/03/98 04:00	128	1.8	-3.5	74.5
13/03/98 12:00	14/03/98 06:00	270	5.5	1.5	78.3
14/03/98 07:00	15/03/98 09:00	341	6.2	0.4	77.0
15/03/98 12:00	17/03/98 09:00	34	3.3	-0.1	82.2
17/03/98 12:00	19/03/98 09:00	236	4.5	3.4	89.1
19/03/98 12:00	21/03/98 09:00	309	4.2	1.2	79.1
21/03/98 12:00	23/03/98 09:00	64	3.0	0.2	83.1
23/03/98 12:00	25/03/98 09:00	15	3.3	1.3	74.6
25/03/98 12:00	27/03/98 09:00	11	3.2	1.1	81.3
27/03/98 12:00	29/03/98 09:00	325	3.1	3.9	88.0
29/03/98 12:00	31/03/98 09:00	143	3.3	3.9	81.1

**Hoburg/Gotland (HOB) 16.6.-11.8.1997: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]
16/06/97 13:08	18/06/97 09:49	299	4.9	13.5
18/06/97 12:05	20/06/97 09:00	355	2.7	12.9
20/06/97 12:26	22/06/97 09:05	102	4.9	14.6
22/06/97 14:05	24/06/97 09:30	208	4.9	13.9
24/06/97 12:07	26/06/97 09:13	242	6.6	13.9
26/06/97 12:19	28/06/97 09:15	88	6.6	14.9
28/06/97 14:35	30/06/97 09:04	57	4.7	17.3
30/06/97 12:01	02/07/97 09:06	127	5.6	20.2

**Hoburg/Gotland (HOB) 16.6.-11.8.1997: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]
02/07/97 12:01	03/07/97 09:22	239	3.4	15.2
03/07/97 13:07	03/07/97 21:38	183	2.0	18.2
04/07/97 04:14	05/07/97 09:17	149	1.9	18.2
05/07/97 11:16	06/07/97 09:03	34	2.8	18.5
06/07/97 12:02	07/07/97 09:01	14	4.7	18.8
07/07/97 11:55	07/07/97 20:03	327	4.7	21.8
07/07/97 23:00	08/07/97 10:05	333	2.5	17.8
08/07/97 12:16	09/07/97 06:00	13	6.2	18.4
09/07/97 07:35	10/07/97 09:00	336	6.0	17.1
10/07/97 10:11	11/07/97 09:32	353	6.3	16.0
11/07/97 12:03	12/07/97 09:00	23	4.6	15.0
12/07/97 11:04	13/07/97 09:05	23	3.5	15.8
13/07/97 11:01	14/07/97 08:59	7	2.9	16.3
14/07/97 11:16	15/07/97 09:07	63	3.6	17.5
15/07/97 11:17	16/07/97 09:09	19	2.9	18.6
16/07/97 11:30	18/07/97 09:04	62	3.6	17.6
18/07/97 12:12	20/07/97 09:02	49	7.0	18.9
20/07/97 11:02	22/07/97 09:20	43	8.0	21.3
22/07/97 11:07	24/07/97 06:15	27	3.5	21.0
24/07/97 14:06	26/07/97 09:15	9	1.9	19.5
26/07/97 11:07	28/07/97 09:21	231	6.3	19.8
28/07/97 12:00	30/07/97 09:00	255	8.3	18.0
30/07/97 12:20	01/08/97 09:05	161	4.9	18.1
01/08/97 12:06	03/08/97 10:19	347	2.5	18.2
03/08/97 12:03	05/08/97 09:05	341	2.8	19.7
05/08/97 12:03	07/08/97 09:05	34	4.9	20.5
07/08/97 12:00	09/08/97 09:01	67	3.3	21.3
09/08/97 13:15	11/08/97 09:12	273	2.2	21.8

**Hoburg/Gotland (HOB) 3.2.-31.3.1998: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]
03/02/98 16:52	05/02/98 09:18	269	5.0	-1.4
05/02/98 12:07	07/02/98 09:10	259	4.1	0.8
07/02/98 12:10	09/02/98 09:02	232	6.3	2.4
09/02/98 12:05	11/02/98 09:05	230	2.9	3.8
11/02/98 12:00	13/02/98 09:00	271	4.9	3.7
13/02/98 12:08	15/02/98 09:13	283	5.9	2.1
15/02/98 12:03	17/02/98 09:02	283	6.5	2.7
17/02/98 12:00	19/02/98 09:05	259	5.3	3.0
19/02/98 12:02	21/02/98 11:30	247	7.2	4.1
21/02/98 12:04	23/02/98 09:01	229	6.8	4.0
23/02/98 11:58	25/02/98 09:02	304	2.8	2.6
25/02/98 12:05	27/02/98 09:01	245	6.1	3.7
27/02/98 12:00	01/03/98 09:06	253	1.5	3.4
01/03/98 12:17	02/03/98 14:37	300	3.4	0.6

**Hoburg/Gotland (HOB) 3.2.-31.3.1998: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [ $\text{m s}^{-1}$ ]	T [°C]
02/03/98 15:37	03/03/98 09:11	15	4.7	-0.1
03/03/98 12:15	04/03/98 09:10	204	6.7	1.8
04/03/98 12:00	05/03/98 09:04	243	5.3	3.8
05/03/98 12:06	06/03/98 09:02	317	6.0	-1.2
06/03/98 12:01	07/03/98 09:01	269	4.1	0.6
07/03/98 14:03	08/03/98 05:02	143	4.8	1.0
08/03/98 06:02	09/03/98 06:00	5	4.0	-1.1
09/03/98 10:02	10/03/98 09:00	344	4.9	-3.0
10/03/98 11:00	11/03/98 09:19	91	3.5	-1.8
11/03/98 12:00	12/03/98 00:16	142	5.2	-0.2
12/03/98 01:25	12/03/98 10:00	167	8.3	-0.4
12/03/98 11:10	12/03/98 23:00	180	6.0	0.6
13/03/98 00:00	13/03/98 10:10	240	2.5	-1.8
13/03/98 12:09	14/03/98 09:01	286	2.7	0.5
14/03/98 12:00	15/03/98 09:00	5	3.3	-1.6
15/03/98 12:00	17/03/98 09:01	198	7.1	1.3
17/03/98 12:06	19/03/98 09:04	228	5.6	2.9
19/03/98 12:32	21/03/98 09:28	317	5.4	1.5
21/03/98 12:05	23/03/98 09:03	48	4.1	0.2
23/03/98 12:01	25/03/98 09:19	317	3.1	0.6
25/03/98 12:13	27/03/98 09:15	205	6.1	2.4
27/03/98 12:05	29/03/98 09:05	281	3.4	2.1
29/03/98 12:02	31/03/98 09:07	169	4.5	1.5

**Kap Arkona/Rügen (KAP) 16.6.-11.8.1997: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [ $\text{m s}^{-1}$ ]	T [°C]	RF [%]
16/06/97 12:30	18/06/97 09:00	272	7.7	12.8	79.4
18/06/97 14:35	20/06/97 09:00	332	6.1	13.8	81.5
20/06/97 12:00	22/06/97 09:00	144	5.6	14.3	89.8
22/06/97 12:00	24/06/97 09:00	223	5.0	13.8	84.8
24/06/97 10:00	26/06/97 09:00	241	9.5	12.5	76.8
26/06/97 12:00	28/06/97 09:00	93	8.7	14.3	89.7
28/06/97 12:00	30/06/97 09:00	125	7.1	15.8	90.0
30/06/97 12:00	02/07/97 09:00	281	4.6	15.9	91.7
02/07/97 12:00	03/07/97 10:30	119	4.0	17.6	81.6
03/07/97 12:00	04/07/97 09:00	41	3.5	17.2	88.5
04/07/97 12:00	05/07/97 09:00	300	4.3	16.6	87.9
05/07/97 12:00	06/07/97 09:00	314	6.0	16.6	83.5
06/07/97 12:00	07/07/97 09:00	311	7.2	16.0	85.0
07/07/97 12:00	08/07/97 09:00	305	6.7	16.9	86.1
08/07/97 12:00	09/07/97 09:00	315	6.7	17.0	80.8
09/07/97 12:00	10/07/97 09:00	5	4.9	17.1	80.5
10/07/97 12:00	11/07/97 09:00	178	2.8	17.6	77.8
11/07/97 12:00	12/07/97 09:00	356	3.6	17.4	82.6
12/07/97 12:00	13/07/97 09:00	60	3.9	17.8	77.8
13/07/97 14:00	14/07/97 03:00	74	3.6	17.7	76.4

**Kap Arkona/Rügen (KAP) 16.6.-11.8.1997: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [ $\text{m s}^{-1}$ ]	T [°C]	RF [%]
14/07/97 12:00	15/07/97 00:00	86	4.6	19.0	76.4
15/07/97 12:00	17/07/97 09:00	82	5.9	18.1	77.4
17/07/97 12:00	19/07/97 09:00	73	10.9	18.0	82.1
19/07/97 12:00	21/07/97 09:00	44	14.0	17.9	85.0
21/07/97 12:00	23/07/97 09:00	55	6.5	18.9	86.1
23/07/97 12:00	25/07/97 09:00	353	2.8	18.6	82.3
25/07/97 12:00	27/07/97 09:00	317	4.2	18.9	80.2
27/07/97 12:00	29/07/97 09:00	250	10.9	17.2	80.8
29/07/97 12:00	31/07/97 09:00	226	5.3	17.7	81.9
31/07/97 12:00	02/08/97 09:00	214	4.4	16.3	80.7
02/08/97 12:00	04/08/97 09:04	124	1.8	19.7	81.0
04/08/97 12:02	06/08/97 09:07	46	4.9	19.8	82.4
06/08/97 12:03	08/08/97 08:53	62	8.1	20.1	87.6
08/08/97 12:12	10/08/97 09:02	95	4.3	21.1	85.9

**Kap Arkona/Rügen (KAP) 3.2.-31.3.1998: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [ $\text{m s}^{-1}$ ]	T [°C]	RF [%]
03/02/98 12:00	05/02/98 09:00	263	12.2	0.6	88.3
05/02/98 12:00	07/02/98 09:00	247	10.9	2.9	96.3
07/02/98 12:00	09/02/98 09:00	241	10.5	3.0	89.4
09/02/98 12:00	11/02/98 09:00	249	12.1	5.0	88.9
11/02/98 12:00	13/02/98 09:00	258	15.1	6.0	95.0
13/02/98 12:00	15/02/98 09:00	206	10.4	5.3	97.7
15/02/98 12:00	17/02/98 09:00	278	13.3	5.8	90.0
17/02/98 12:00	19/02/98 09:00	264	12.0	4.9	90.6
19/02/98 12:00	21/02/98 09:00	236	9.3	5.8	89.9
21/02/98 12:00	23/02/98 09:00	241	9.5	7.2	86.2
23/02/98 12:00	25/02/98 09:00	266	11.8	6.3	93.0
25/02/98 12:00	27/02/98 09:00	257	12.3	6.5	85.6
27/02/98 12:00	01/03/98 09:00	254	15.8	4.4	79.7
01/03/98 12:00	03/03/98 09:00	249	12.5	2.4	83.1
03/03/98 15:00	04/03/98 06:00	230	13.3	7.2	99.7
04/03/98 12:00	05/03/98 06:00	247	14.1	7.3	85.9
05/03/98 09:00	06/03/98 09:00	262	11.0	2.3	86.9
06/03/98 14:00	07/03/98 02:00	278	12.2	3.3	63.8
07/03/98 17:30	08/03/98 09:00	65	9.7	1.7	96.2
08/03/98 12:00	09/03/98 09:00	358	9.0	0.2	68.1
09/03/98 12:00	10/03/98 09:00	341	5.5	1.0	59.6
10/03/98 12:00	11/03/98 09:00	211	4.6	1.2	62.9
11/03/98 12:00	12/03/98 09:00	161	9.4	0.9	58.0
12/03/98 12:00	13/03/98 09:00	280	7.9	0.7	72.3
13/03/98 12:00	14/03/98 09:00	284	11.5	2.9	84.3
14/03/98 12:00	15/03/98 09:00	238	6.2	2.6	78.8
15/03/98 12:00	17/03/98 09:00	222	5.1	3.8	89.3
17/03/98 12:00	19/03/98 09:00	279	10.1	5.2	83.6
19/03/98 12:00	21/03/98 09:00	317	10.2	3.2	68.4

**Kap Arkona/Rügen (KAP) 3.2.-31.3.1998: meteorologische Parameter, Fortsetzung.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]
21/03/98 12:00	23/03/98 09:00	48	5.4	2.4	76.3
23/03/98 12:00	25/03/98 09:00	110	5.2	1.3	77.6
25/03/98 12:00	27/03/98 09:00	181	6.9	4.0	64.9
27/03/98 12:00	29/03/98 09:00	216	6.1	5.8	86.4
29/03/98 12:00	31/03/98 09:30	148	6.6	7.1	76.1

**Dünenstation Preila (PRE) 16.6.-11.8.1997: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Regen [mm]
16/06/97 13:00	18/06/97 10:00	255	8.4	12.6	95.8	0.009
18/06/97 13:00	20/06/97 10:00	320	4.5	12.9	96.1	0.000
20/06/97 13:00	22/06/97 10:00	98	2.9	17.6	75.4	0.000
22/06/97 13:00	24/06/97 10:00	212	3.3	14.8	96.6	0.132
24/06/97 13:00	26/06/97 10:00	228	8.2	13.9	88.3	0.095
26/06/97 13:00	28/06/97 10:00	84	2.9	18.2	68.5	0.000
28/06/97 13:00	30/06/97 10:00	63	3.3	21.5	89.2	0.000
30/06/97 13:00	02/07/97 10:00	156	3.8	24.0	75.4	0.218
02/07/97 13:00	04/07/97 10:00	312	3.5	16.8	89.8	0.005
04/07/97 13:00	05/07/97 10:00	22	2.4	18.0	80.2	0.000
05/07/97 12:00	06/07/97 10:00	19	4.2	19.2	84.4	0.000
06/07/97 12:00	07/07/97 10:00	27	4.1	22.5	67.0	0.000
07/07/97 12:00	08/07/97 10:00	3	3.7	17.2	93.8	0.010
08/07/97 12:00	09/07/97 10:00	358	4.7	14.1	95.0	0.038
09/07/97 12:00	10/07/97 10:00	330	5.4	11.4	92.0	0.029
10/07/97 11:30	10/07/97 15:00	310	5.5	13.4	86.5	0.000
10/07/97 16:30	11/07/97 15:00	343	3.9	NV	95.3	0.009
11/07/97 16:30	12/07/97 15:00	346	3.4	10.9	95.1	0.000
12/07/97 16:30	13/07/97 10:00	19	2.2	14.0	90.5	0.000
13/07/97 12:00	14/07/97 10:00	13	2.6	12.8	90.8	0.000
14/07/97 12:00	15/07/97 10:00	19	2.6	14.0	88.6	0.000
15/07/97 12:00	17/07/97 10:00	23	2.5	14.5	85.1	0.000
17/07/97 12:00	19/07/97 10:00	57	3.1	17.3	66.6	0.000
19/07/97 12:00	21/07/97 10:00	41	3.6	19.5	74.3	0.009
21/07/97 12:00	23/07/97 10:00	36	3.5	17.3	83.7	0.236
23/07/97 12:00	25/07/97 10:00	11	2.1	15.7	93.2	0.080
25/07/97 13:00	27/07/97 10:00	284	1.5	16.2	97.5	0.000
27/07/97 13:00	29/07/97 10:00	209	7.3	17.1	93.0	0.000
29/07/97 13:00	31/07/97 10:00	195	3.4	16.1	95.8	0.000
31/07/97 13:00	02/08/97 10:00	18	2.4	18.2	85.9	0.000
02/08/97 13:00	04/08/97 10:00	296	4.2	18.5	97.0	0.000
04/08/97 13:00	06/08/97 10:00	1	2.8	18.0	95.6	0.159
06/08/97 13:00	08/08/97 10:00	38	2.6	19.8	85.0	0.077
08/08/97 13:00	10/08/97 10:00	34	2.1	19.5	90.1	0.000
10/08/97 13:00	11/08/97 10:00	358	2.2	18.3	93.5	0.010

**Dünenstation Preila (PRE) 3.2.-31.3.1998: meteorologische Parameter.**

Beginn der Probenahme	Ende der Probenahme	WR [°]	WG [m s <sup>-1</sup> ]	T [°C]	RF [%]	Regen [mm]
03/02/98 13:00	05/02/98 10:00	220	8.4	-0.1	90.1	0.173
05/02/98 13:00	07/02/98 10:00	226	7.9	1.2	86.7	0.045
07/02/98 13:00	09/02/98 10:00	213	6.3	2.2	95.7	0.023
09/02/98 13:00	11/02/98 10:00	242	11.1	3.6	96.7	0.009
11/02/98 13:00	13/02/98 10:00	268	7.7	3.5	97.2	0.364
13/02/98 13:00	15/02/98 10:00	276	7.2	2.7	86.7	0.132
15/02/98 13:00	17/02/98 10:00	253	9.5	3.5	90.6	0.223
17/02/98 13:00	19/02/98 10:00	243	9.1	2.1	89.3	0.018
19/02/98 13:00	21/02/98 10:00	236	8.0	4.2	96.7	0.000
21/02/98 13:00	23/02/98 10:00	205	6.8	5.5	87.1	0.005
23/02/98 13:00	25/02/98 10:00	292	9.5	3.3	85.0	0.005
25/02/98 13:00	27/02/98 10:00	219	8.7	3.9	89.2	0.014
27/02/98 13:00	01/03/98 10:00	230	12.9	4.4	83.5	0.107
01/03/98 13:00	03/03/98 10:00	236	10.0	2.0	79.1	0.218
03/03/98 13:00	04/03/98 10:00	176	5.9	4.1	92.5	0.270
04/03/98 13:00	04/03/98 21:30	193	9.3	7.2	91.0	0.550
04/03/98 23:00	05/03/98 15:00	245	10.0	4.5	90.8	0.080
05/03/98 19:00	06/03/98 19:00	106	4.6	-0.5	73.6	0.017
07/03/98 00:00	07/03/98 09:45	273	7.4	1.6	70.6	0.022
07/03/98 13:00	08/03/98 03:00	97	3.5	1.3	81.3	0.000
08/03/98 13:00	09/03/98 10:41	20	2.0	-0.5	91.1	0.010
09/03/98 13:00	10/03/98 10:00	335	6.3	-0.8	79.2	0.000
10/03/98 13:00	11/03/98 10:00	45	3.0	-2.5	81.5	0.000
11/03/98 13:00	12/03/98 10:00	97	1.7	-2.7	63.0	0.040
12/03/98 13:00	13/03/98 10:00	340	4.0	-2.2	48.3	0.000
13/03/98 13:00	14/03/98 10:00	261	12.5	1.1	84.3	0.120
14/03/98 13:00	15/03/98 10:00	6	8.2	-2.4	72.3	0.000
15/03/98 13:00	17/03/98 10:00	83	2.3	-2.6	76.5	0.000
17/03/98 13:00	19/03/98 10:00	202	6.4	2.5	84.0	0.041
19/03/98 13:00	21/03/98 10:00	335	5.9	0.9	81.7	0.000
21/03/98 13:00	23/03/98 10:00	56	2.2	-1.1	87.4	0.041
23/03/98 13:00	25/03/98 10:00	9	4.4	1.2	65.7	0.000
25/03/98 13:00	27/03/98 10:00	187	3.1	1.0	80.5	0.000
27/03/98 13:00	29/03/98 10:00	239	3.8	3.3	91.2	0.023
29/03/98 13:00	31/03/98 10:00	147	2.8	5.2	81.3	0.000

**Elke Plate**

- Geburtstag 28.4.1966 in Hannover
- Schulbildung 1972 - 1976 Grundschule in Hannover  
1976 - 1985 Gymnasium in Hannover  
1985 Abitur
- Berufsausbildung 1985 - 1987 Chemieschule in Hannover
- Berufstätigkeit 1987 - 1988 Chemisch-technische Assistentin  
bei Fa. METAKEM, Achtzehnmorgenweg 3,  
61250 Usingen
- Studium 1988 - 1995 Chemie an der Universität Hamburg  
1991 Vordiplom  
1991 ERASMUS-Studium (6 Monate)  
an der Universität in Rennes, Frankreich  
1992 IAESTE-Praktikum (2 Monate)  
an der Universität in Prag, Tschechische Republik  
1994 Mündliche Diplomprüfung  
1994 - 1995 Diplomarbeit  
in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Dannecker  
1995 Beginn der Promotion
- Berufstätigkeit 1995 – 1999 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
der Universität Hamburg  
Arbeitsgebiete im Rahmen verschiedener  
BMBF- und EU-Forschungsvorhaben:  
KUSTOS: Küstennahe Stoff- und Energieflüsse  
BAEX: Baltic Aerosol Experiment  
ASEPS: Air Sea Exchange Process Study  
BASYS: Baltic Air Sea System Study