

**Atmosphärisches Ammoniak in Münster:
Quellen, Konzentrationen, Wechselwirkungen mit Partikeln**

Diplomarbeit

Institut für Landschaftsökologie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Esther Vogt

Münster, Dezember 2004

**Atmosphärisches Ammoniak in Münster:
Quellen, Konzentrationen, Wechselwirkungen mit Partikeln**

Diplomarbeit

Institut für Landschaftsökologie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Esther Vogt

Referent: Prof. Dr. Otto Klemm

Korreferent: Dr. Andreas Held

Münster, Dezember 2004

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	iii
Abbildungsverzeichnis	iv
Zusammenfassung	vii
Summary	viii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung	2
1.3 Grundlagen	3
1.3.1 Atmosphärisches Ammoniak	3
1.3.2 Atmosphärisches Aerosol	4
2 Standort und Methoden	7
2.1 Messstandort	7
2.2 Witterungsverlauf	7
2.3 Messprogramm	9
2.4 Messtechnik	9
2.4.1 Ammoniak (NH ₃)	10
2.4.2 Impaktormessungen	13
2.4.2.1 Probenahme	14
2.4.2.2 Chemische Analytik	15
2.4.3 Ozon (O ₃) und Stickoxide (NO _x)	15
2.4.4 Meteorologische Parameter	16
2.5 Rückwärtstrajektorien	16
3 Ergebnisse und Diskussion	17
3.1 Ammoniak (NH ₃) in der Gasphase	17
3.1.1 Konzentrationen in Europa	17
3.1.2 Vergleich von gemessenen Konzentrationen mit <i>critical levels</i>	19
3.1.3 Messergebnisse über den gesamten Zeitraum	20
3.1.4 Messereignisse	22
3.1.4.1 Ammoniak und die relative Luftfeuchte	22

3.1.4.2	Ammoniak und Stickoxide	24
3.1.4.3	Ammoniak und Windgeschwindigkeit	25
3.1.4.4	Ammoniak und Windrichtung	27
3.1.5	Korrelation von NH ₃ - mit NO _x -Mischungsverhältnissen	29
3.2	Ammoniak (NH ₃) und Ammonium (NH ₄ ⁺)	30
3.2.1	Verteilung von NH ₃ / NH ₄ ⁺ zwischen der Gas- und Partikelphase	30
3.2.2	Vergleich mit der Lufttemperatur	32
3.2.3	Vergleich mit der relativen Luftfeuchte	33
3.3	Ammonium (NH ₄ ⁺), Nitrat (NO ₃ ⁻) und Sulfat (SO ₄ ²⁻)	34
3.3.1	Chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Partikelgröße	34
3.3.2	Unterschied Tag / Nacht	35
3.3.3	Charakteristische Verteilungsmuster	40
3.3.3.1	Typ Dominanz	41
3.3.3.2	Typ Partikelbildung	42
3.3.3.3	Typ Vorstufe	45
3.3.3.4	Typ Große Partikel	46
3.3.3.5	Übersicht der vier Typen	46
3.3.4	Ionenladungsbilanz	47
3.3.4.1	Bilanz aller Impaktorstufen	47
3.3.4.2	Bilanz der einzelnen Stufen	48
3.4	Partikelmasse	51
3.5	Rückwärtstrajektorien	54

4 Bewertung und Ausblick _____ 61

5 Literatur _____ 63

Anhang A: Luftchemische und meteorologische Daten _____ I

Anhang B: Größenverteilung der chemischen Zusammensetzung _____ XV

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Trenngrenzen des verwendeten Impaktors _____	13
Tabelle 2.2: Gemessene meteorologische Parameter und die dazugehörigen Messgeräte _____	16
Tabelle 3.1: Überblick über mittlere NH ₃ -Konzentrationen in Europa (¹ zit. n. SUTTON et al. (1994), ² Median) _____	17
Tabelle 3.2: Mittlere NH ₃ -Konzentrationen in der Umgebungsluft in verschiedenen Regionen Mitteleuropas (STROH & DJERADI 2004) _____	18
Tabelle 3.3: Schwellenwerte für Ammoniak-Einträge (VAN DER EERDEN et al. 1991) _____	19
Tabelle 3.4: Statistik der NH ₃ -Daten _____	20
Tabelle 3.5: Übersicht der verschiedenen Typen von Verteilungsmustern und deren Merkmale ____	47
Tabelle 3.6: Anteile der Paco-Messungen an PM ₁₀ -Messungen der LUA-Stationen Münster-Geist (MSGE) und Münster-Friesenring (VMUE) _____	53
Tabelle 3.7: Einteilung der Messungen in 3 Klassen, je nach Stunden über den Niederlanden ____	57
Tabelle 3.8: Die verschiedenen Verteilungstypen mit der jeweiligen Anzahl der Messungen in den Klassen 1, 2 und 3 _____	58

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und Depositionsgeschwindigkeit bzw. atmosphärischer Aufenthaltszeit (verändert nach FRIEDLANDER 2000)	5
Abbildung 2.1: Schematische Zeichnung der AMANDA (NH ₃ : durchgezogene Linie, NH ₄ ⁺ : gestrichelte Linie)	11
Abbildung 2.2: Foto der AMANDA	12
Abbildung 2.3: Impaktionsprinzip (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000)	14
Abbildung 3.1: Vergleich zwischen <i>critical levels</i> und maximalen Mittelwerten der NH ₃ -Konzentrationen für 1 Stunde, 1 Tag und 1 Monat	19
Abbildung 3.2: Vergleich des NH ₃ -Mischungsverhältnisses (schwarz) und der relativen Luftfeuchte (gestrichelt). Der grauschattierte Bereich kennzeichnet Niederschlagszeiträume.	22
Abbildung 3.3: Vergleich des NH ₃ -Mischungsverhältnisses (schwarz) und der relativen Luftfeuchte (gestrichelt). Der grauschattierte Bereich kennzeichnet Niederschlagszeiträume.	23
Abbildung 3.4: a) Vergleich der Mischungsverhältnisse von NH ₃ (schwarz) und NO _x (grau) b) Vergleich der Lufttemperatur (gestrichelt), der relativen Luftfeuchtigkeit (schwarz) und der kurzwelligigen Strahlung (grau)	24
Abbildung 3.5: Vergleich des NH ₃ -Mischungsverhältnisses (schwarz) und der Windgeschwindigkeit (grau)	26
Abbildung 3.6: Vergleich des NH ₃ -Mischungsverhältnisses (schwarz) und der Windgeschwindigkeit (grau)	27
Abbildung 3.7: Vergleich des NH ₃ -Mischungsverhältnisses (schwarz) und der Windrichtung (grau)	28
Abbildung 3.8: Korrelation der NH ₃ - mit den NO _x -Mischungsverhältnissen. Nur die Zeiträume, in denen sowohl NH ₃ - als auch NO _x -Daten vorliegen, sind berücksichtigt.	29
Abbildung 3.9: Vergleich von NH ₃ und NH ₄ ⁺ vom 3. bis 11. Mai 2004	30
Abbildung 3.10: Vergleich von NH ₃ und NH ₄ ⁺ vom 20. bis 30. Juni 2004	31
Abbildung 3.11: Korrelation der Lufttemperatur mit dem Anteil von NH ₃ an NH _x . Die Konzentrationen sind über 7 bzw. 8 Stunden gemittelt.	32
Abbildung 3.12: Korrelation der relativen Luftfeuchte mit dem Anteil von NH ₃ an NH _x . Die Konzentrationen sind über 7 bzw. 8 Stunden gemittelt.	33
Abbildung 3.13: Median-Konzentrationen von NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ und SO ₄ ²⁻ auf den Impaktorstufen 1 bis 5.	34
Abbildung 3.14: Median-Konzentrationen von NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ und SO ₄ ²⁻ auf den Impaktorstufen 1 bis 5 der Tagesmessungen.	36
Abbildung 3.15: Median-Konzentrationen von NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ und SO ₄ ²⁻ auf den Impaktorstufen 1 bis 5 der Nachtmessungen.	37
Abbildung 3.16: a) NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ und SO ₄ ²⁻ aller Stufen der Nachtmessungen b) NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ und SO ₄ ²⁻ aller Stufen der Tagesmessungen	38
Abbildung 3.17: Konzentrationen von NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ und SO ₄ ²⁻ auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 7./8.05.04 von 22:00 bis 5:00 Uhr	41

Abbildung 3.18: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 8.05.04 von 9:00 bis 17:00 Uhr	42
Abbildung 3.19: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 24.06.04 von 9:00 bis 17:00 Uhr	44
Abbildung 3.20: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 3.05.04 von 9:00 bis 17:00 Uhr	45
Abbildung 3.21: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 10./11.05.04 von 22:00 bis 5:00 Uhr	46
Abbildung 3.22: Ionenladungsbilanz des gesamten Impaktors bei allen Messungen	48
Abbildung 3.23: Ionenladungsbilanz auf Stufe 1	48
Abbildung 3.24: Ionenladungsbilanz auf Stufe 2	49
Abbildung 3.25: Ionenladungsbilanz auf Stufe 3	49
Abbildung 3.26: Ionenladungsbilanz auf Stufe 4	50
Abbildung 3.27: Ionenladungsbilanz auf Stufe 5	50
Abbildung 3.28: Vergleich der PM_{10} -Messungen des LUA in Münster-Geist (MSGE) und Münster-Friesenring (VMUE) mit Konzentrationen am Messstandort (Paco) für die Zeiträume a) im Mai und b) im Juni	52
Abbildung 3.29: Rückwärtstrajektorie: Münster, 9. Mai 1 Uhr UTC	55
Abbildung 3.30: Rückwärtstrajektorie: Münster, 26. Juni 12 Uhr UTC	56
Abbildung 3.31: Rückwärtstrajektorie: Münster, 7. Mai 1 Uhr UTC	57
Abbildung 3.32: Minimum-, Mittelwert- und Maximum- NH_4^+ -Konzentrationen der Klassen 1, 2 und 3	58

Zusammenfassung

Für diese Arbeit wurde von April bis Juni 2004 in Münster (Westfalen) ein Messprogramm zur Untersuchung der atmosphärischen Ammoniak-Konzentrationen und deren Wechselwirkungen mit Partikeln durchgeführt.

Es wurden über den gesamten Zeitraum atmosphärische Ammoniak-Konzentrationen mit Hilfe eines horizontalen Ringspalt-Denuders bestimmt. An jeweils 10 Tagen im Mai und Juni wurden Partikelproben genommen. Die Partikel wurden dabei mit einem Kaskaden-Impaktor in fünf Größenklassen gesammelt. Anschließend wurden im Labor die drei häufigsten Ionen Ammonium, Nitrat und Sulfat analysiert. Meteorologische Daten, Stickoxid- und Ozonaten wurden ebenfalls erhoben.

Die Ammoniak-Konzentrationen am Messstandort fielen relativ hoch aus. Sie betragen für den Messzeitraum im Mittel $4,8 \mu\text{g m}^{-3}$, im Maximum wurden $38 \mu\text{g m}^{-3}$ erreicht. Somit ist der Einfluss des landwirtschaftlich genutzten Umlandes deutlich zu erkennen.

Die Konzentrationen der Ammonium-, Nitrat- und Sulfat-Ionen waren im Größenbereich des *accumulation mode* am höchsten. Ammonium hatte insgesamt einen Stoffmengenanteil von 59 %. Nitrat war auf Grund von Reaktionen mit Seesalz- und Boden-Partikeln verhältnismäßig häufig im *coarse mode* zu finden. Sulfat hatte insgesamt einen geringen Anteil, was auf die deutlich zurückgegangenen SO_2 -Emissionen als wichtige Quelle des partikulären Sulfats zurückzuführen ist.

Es traten einige Unterschiede zwischen den Impaktormessungen am Tag und in der Nacht auf. Partikelbildung fand auf Grund der photochemischen Reaktionen vorwiegend am Tag statt. Nachts kam es durch die niedrigere Lufttemperatur und höhere Luftfeuchtigkeit zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Gas- und Partikelphase zu Gunsten der Partikelphase und damit zu einem Anstieg der Partikelmasse. Die chemische Zusammensetzung unterschied sich ebenfalls. Nachts kam es zu einem Anstieg des partikulären Nitrats, der vor allem auf die größere Bedeutung des Nitrat-Radikals in der Nacht zurückzuführen ist.

Ein Vergleich der Ammoniak- mit den Ammonium-Konzentrationen machte deutlich, dass der Anteil der Gasphase über dem der Partikelphase liegt. Bei über der Hälfte der Messungen ist die Konzentration in der Gasphase doppelt so hoch wie in der Partikelphase. Somit besitzt die Luft über der Stadt Münster auch in einiger Entfernung zu den Emittenten noch ein hohes Potential, Partikelmasse zu bilden.

Durch einen Vergleich der Partikelmasse der drei Ionen mit PM_{10} -Messungen in den zwei Münsteraner Stationen des Landesumweltamtes NRW wurde der Anteil der drei Ionen an der Partikelmasse bis $10 \mu\text{m}$ Durchmesser bestimmt. Demnach tragen Ammonium, Nitrat und Sulfat zusammen 60 % und Ammonium allein 14 % zum PM_{10} bei. Da das gesamte atmosphärische Ammonium aus Ammoniak gebildet wird, trug die sekundäre Partikelbildung durch Ammoniak im Messzeitraum 14 % zum PM_{10} bei.

Mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien wurde die Zeit berechnet, die sich die Luftmassen bei den Impaktormessungen über den Niederlanden befanden. Dabei wurde ein Zusammenhang mit den NH_4^+ -Konzentrationen in Münster beobachtet. Es wurden höhere NH_4^+ -Konzentrationen festgestellt, wenn die Messungen stark durch niederländische Luftmassen beeinflusst waren.

Summary

For this study a field campaign was conducted from April to June 2004 to investigate the concentrations of atmospheric ammonia and its interactions with particles.

For this purpose concentrations of atmospheric ammonia were measured with a continuous-flow wet denuder over the whole period. Particle measurements took place for ten days in May and June, respectively. Particles were collected in a cascade impactor in five size classes and the main ions ammonium, nitrate and sulfate were analysed in the laboratory. Meteorological data, nitrogen oxides oxide and ozone data were also measured.

Relatively high ammonia concentrations were measured at the site. The average concentration for the whole field campaign was $4.8 \mu\text{g m}^{-3}$, while the maximum reached up to $38 \mu\text{g m}^{-3}$. This clearly demonstrates the influence of the agricultural activities nearby.

The concentrations of ammonium, nitrate and sulphate ions were highest in the *accumulation mode*. On a molecular basis, ammonium contributed 59 %. Nitrate constituted a larger part of the *coarse mode*-particles because of its reactivity with sea salt and soil particles. Sulphate made up only a small percentage in all particle sizes due to the effective reduction of SO_2 emissions.

There were differences between the particle measurements during the day and night. Particle formation occurred mainly during the day driven by the photochemical reactions. At night, lower temperatures and higher humidity led to a shift of the equilibrium between the gaseous and particulate phase in favour of the particulate phase and consequently to a greater particle mass.

The distribution of the ions was also different. At night, particulate nitrate constituted a larger part due to the greater importance of nitrate radicals at night.

A comparison between the concentrations of ammonia and ammonium showed that the gaseous phase contributed more than the particulate phase. In more than half of the measurements the concentration in the gaseous phase was twice as high as in the particulate phase. Therefore, despite the distance to emission sources, the air in the city of Münster has a high potential to form particle mass.

The contribution of the three main ions to PM_{10} was determined through a comparison of the particle mass of the three ions and the PM_{10} -measurements in two stations in Münster operated by the North Rhine-Westphalia State Environment Agency (LUA NRW). Ammonium, nitrate and sulphate contribute 60 % and ammonium by itself constitutes 14 % of PM_{10} . As all ammonium found in the atmosphere originates from ammonia, ammonia contributes 14 % of PM_{10} in Münster through secondary particle formation.

Backwards trajectories were used to calculate the time that the studied air masses spent over the Netherlands. A correlation was found between the time over the Netherlands and the ammonium concentration in Münster. Higher ammonium concentrations were found when the measurements were strongly influenced by Dutch air masses.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Ammoniak (NH_3) ist an vielen bedeutenden chemischen Prozessen in der Atmosphäre beteiligt. Da die NH_3 -Konzentrationen durch anthropogenen Einfluss teilweise stark erhöht sind, entsteht ein erheblicher Effekt auf die Umwelt. In Europa stammen mehr als 90 % der NH_3 -Emissionen aus der Landwirtschaft, insbesondere aus der Intensivtierhaltung (KIRCHMANN et al. 1998). Die Deposition von Ammoniak trägt sowohl zur Eutrophierung als auch zur Versauerung bei. Laut SUTTON et al. (2002) ist somit Ammoniak in Europa der Hauptverursacher von Veränderungen der Ökosysteme.

Deshalb verpflichtet sich im Göteborg-Protokoll der *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE) unter anderem auch Deutschland, die Emissionen von Ammoniak aus der Landwirtschaft zu senken. Allerdings ist laut UMWELTBUNDESAMT (2004) die Datenbasis der Ammoniak-Emission so lückenhaft, dass der Erfolg der Maßnahmen nicht überprüft werden kann.

Da Ammoniak-Messungen kaum stattfinden, werden die Emissionen geschätzt. Einige nordeuropäische Länder haben anhand von Messungen tierspezifische Emissionsfaktoren berechnet. Die Anwendung dieser Emissionsfaktoren auf andere Länder ist allerdings problematisch, da die landwirtschaftliche Praxis und klimatische Faktoren erheblich von denen in Nordeuropa abweichen können (SCHOLES et al. 2003). Außerdem kann die Anzahl der Tiere pro Land von Jahr zu Jahr stark schwanken. Deshalb stellen die Datenlücken der NH_3 -Konzentrationen ein Problem dar.

Dem Emissionskataster Luft NRW 1999/2000 ist beispielsweise zu entnehmen, dass die um die Stadt Münster gelegenen Kreise Ammoniak-Emissionen von jeweils 4300 bis 6300 t a⁻¹ erreichen. Laut HARTMANN & KÖLLNER (2001) liegen allerdings keine Messdaten über die Ammoniak-Belastung von NRW vor, da die Messungen aufwändig und teuer sind.

Ammoniak kommt in der Atmosphäre nicht nur als Gas, sondern auch partikulär vor. Das aus den Ställen emittierte Ammoniak trägt in zunehmender Entfernung zur Bildung von sekundärem Aerosol bei (KÖLLNER & GÄRTNER 2001), indem es zu einem großen Teil als Ammonium (NH_4^+) auf Partikeln kondensiert (BAEK & ANEJA 2004).

Particulate matter bis 10 µm Durchmesser (PM_{10}) trägt zu schädlichen Gesundheitseffekten beim Menschen bei, da sie je nach Größe bis in die Hauptbronchien oder Lungenbläschen transportiert werden können (LANDESUMWELTAMT NRW 2004). Deshalb hat die *Europäische Union* in den Richtlinien zur Luftqualität unter anderem Immissionsgrenzwerte für die Partikelmasse festgelegt (Richtlinie 1999/30/EG). Die Grenzwerte treten im Jahr 2005 in Kraft, für 2010 sind erneut schärfere Grenzwerte vorgesehen. Da die Grenzwerte für 2005 in vielen Regionen derzeit noch erheblich überschritten werden (KÖLLNER & GÄRTNER 2001, SPINDLER et al. 2003), besteht verbreitet Handlungsbedarf zur Senkung der Partikelmasse.

Um die Partikelmasse effektiv senken zu können, müssen deren Vorläufersubstanzen reduziert werden. Ungeklärt ist, welchen Beitrag Ammoniak an der Bildung von sekundären Aerosolen und somit

an PM_{10} -Konzentrationen leistet. ERISMAN & SCHAAP (2004) stellen fest, dass die sekundären Partikel-Konzentrationen nur dann effektiv reduziert werden können, wenn die NH_3 -Emissionen gesenkt werden.

Ammoniak-Konzentrationen sind nicht nur in der unmittelbaren Nähe der Emittenten-Quelle erhöht, sondern sie werden auch mit den Luftmassen weitertransportiert. Besonders der in die Partikelphase übergegangene Teil kann über weite Strecken transportiert werden (GALPERIN & SOFIEV 1998).

Die Ammoniak-Emissionen sind unter den europäischen Ländern in den Niederlanden am höchsten (BUIJSMAN et al. 1998, LEKKERKERK 1998). Die Emissionen in den Niederlanden liegen bei über 100 kg ha^{-1} , etwa viermal so hoch wie der Durchschnitt in Europa (HOOGERVORST 1998).

Münster befindet sich ca. 70 km östlich der niederländischen Grenze. Da in Münster meist Westwind herrscht, gelangen häufig Luftmassen nach Münster, die vorher über die Niederlande gezogen sind. Es wurde bisher nicht untersucht, ob und inwieweit Münster durch die besonders hohen Ammoniak-Emissionen in den Niederlanden betroffen ist.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen zur Untersuchung der atmosphärischen Ammoniak-Konzentrationen in der Stadt Münster und deren Wechselwirkungen mit Partikeln durchgeführt. Daraus ergaben sich folgende wissenschaftliche Fragestellungen:

1. Mit Hilfe eines Ringspalt-Denuders sollten atmosphärische Ammoniak-Konzentrationen kontinuierlich über 3 Monate gemessen werden. Diese sollten im Vergleich zu Ammoniak-Messungen an anderen Standorten eingeordnet werden.
2. Weiterhin sollten Zusammenhänge der NH_3 -Konzentrationen mit anderen Parametern untersucht werden, wie z.B. mit der Lufttemperatur, der relativen Luftfeuchtigkeit oder den Stickoxid-Konzentrationen.
3. Mit Hilfe von Impaktormessungen sollten Ammonium, Nitrat und Sulfat auf Partikeln in fünf Größenklassen bestimmt werden. Es sollten Unterschiede und Zusammenhänge zwischen den Messungen erarbeitet werden.
4. Durch einen Vergleich der NH_3 -Konzentrationen mit den NH_4^+ -Konzentrationen sollte die Verteilung des reduzierten Stickstoffs zwischen der Gas- und der Partikelphase bestimmt werden.

5. Ein Vergleich der Masse der drei analysierten Ionen mit PM_{10} -Messungen des Landesumweltamtes NRW sollte Aufschluss darüber geben, wie hoch der Anteil von Ammonium, Nitrat und Sulfat am PM_{10} ist.
6. Anhand von Rückwärtstrajektorien sollte untersucht werden, ob hohe NH_4^+ -Konzentrationen in Münster ihren Ursprung in den Niederlanden haben, da dort sehr hohe NH_3 -Emissionen zu erwarten sind.

In der Synthese der Ergebnisse der einzelnen Fragen sollte eine Bewertung des Einflusses des reduzierten Stickstoffs auf die atmosphärische Partikelmasse und deren Dynamik in Münster erfolgen.

1.3 Grundlagen

1.3.1 Atmosphärisches Ammoniak

Ammoniak spielt eine bedeutende Rolle in der atmosphärischen Chemie, denn es ist der einzige in höheren Konzentrationen vorkommende basische Bestandteil der Atmosphäre (FINLAYSON-PITTS & PITTS 1986). Auf Grund seiner alkalischen Eigenschaften neutralisiert Ammoniak H_2SO_4 und HNO_3 , die sauren Produkte von Schwefeldioxid (SO_2) und den Stickoxiden (NO_x), um Ammonium (NH_4^+), Sulfat (SO_4^{2-}) und Nitrat (NO_3^-) auf Partikeln zu bilden (SPINDLER et al. 2001). Somit ist NH_3 eine wichtige Vorläufersubstanz des sekundären Aerosols. Während die Verweilzeit für Ammoniak in der Atmosphäre im Bereich von Stunden bzw. wenigen Tagen liegt, werden die partikulären Reaktionsprodukte mit der Luft über weite Strecken transportiert (KIRCHNER 1996).

Die Entfernung des Ammoniaks aus der Atmosphäre erfolgt entweder durch trockene Deposition des Gases selbst oder über den trockenen bzw. nassen Eintrag der Ammonium-Verbindungen. Dabei kann die Deposition von NH_3 und NH_4^+ durch ihre düngende und versauernde Wirkung Ökosysteme erheblich beeinflussen (SUTTON et al. 2002, BAEK et al. 2004).

Der größte Teil der heutigen Ammoniak-Emissionen in Europa stammt aus dem landwirtschaftlichen Bereich, insbesondere aus der Intensivtierhaltung (SUTTON et al. 1995, VAN DER HOEK 1998, MOSQUERA et al. 2000, HARTMANN & KÖLLNER 2001, HELD et al. 2002). Die wesentlichen Quellen sind die Zersetzung von tierischen Exkrementen und der Einsatz von Mineralstoffdüngern (SEINFELD & PANDIS 1998). Auch aus dem Bereich der Industrie wird NH_3 in die Atmosphäre freigesetzt. Neben den anthropogenen gibt es auch natürliche Quellen für NH_3 -Emissionen. Zur Freisetzung aus dem Boden tragen mikrobielle Zersetzungs- und Umwandlungsprozesse bei. Die natürlichen Quellen spielen in Mitteleuropa allerdings nur eine geringe Rolle, denn die anthropogenen NH_3 -Emissionen machen dort das 15- bis 30-fache der natürlichen aus (KIRCHNER 1996).

Die atmosphärischen Konzentrationen von Ammoniak können je nach Nähe zum Emittenten sehr variieren. Das NH₃-Mischungsverhältnis über Kontinenten liegt typischerweise zwischen 0,1 und 10 ppb (SEINFELD & PANDIS 1998).

1.3.2 Atmosphärisches Aerosol

Unter atmosphärischem Aerosol versteht man eine stabile Suspension fester und/oder flüssiger Partikel in der Luft (GRAEDEL & CRUTZEN 1994). Aerosolpartikel üben Einfluss auf Strahlungsprozesse, die Wolkenbildung und die menschliche Gesundheit aus (KULMALA et al. 2000).

Anhand verschiedener Kriterien lassen sich Partikel voneinander unterscheiden und klassifizieren. Sie können auf Grund ihrer Größe, der atmosphärischen Verweildauer, der Quellen und Senken voneinander abgegrenzt werden.

Atmosphärische Partikel entstehen aus natürlichen Quellen, wie z.B. aus Winderosion, Meeressgisch und Vulkanen, und aus anthropogenen Quellen, wie z.B. aus Kraftstoffverbrennung (RAES et al. 2000). Partikel können entweder direkt als Primärpartikel in die Atmosphäre emittiert werden oder in der Atmosphäre sekundär durch Gas-Partikel-Umwandlungsprozesse gebildet werden.

Die Aerosolpartikel decken einen weiten Größenbereich von wenigen Nanometern (nm) bis hin zu 100 Mikrometern (µm) ab (SEINFELD & PANDIS 1998). Partikel mit einem Durchmesser bis 10 µm (PM₁₀) können über die Atemwege in die menschliche Lunge gelangen und haben daher eine gesundheitsschädliche Wirkung. Da die Größe des Partikels dafür entscheidend ist, wie tief das Partikel in die Lunge eindringt, ist die Wirkung auf die menschliche Gesundheit umso größer, je kleiner der Partikeldurchmesser ist.

Man unterteilt das atmosphärische Aerosol in einen Bereich feiner Partikel (*fine particles*) mit Durchmessern bis 1 µm sowie einen Bereich grober Partikel (*coarse particles*) mit Durchmessern ab 1 µm. Diese Aufteilung spiegelt die beiden Bildungsprozesse wider, denn grobe Partikel werden meist als Primärpartikel in die Atmosphäre emittiert, wohingegen feine Partikel sekundär gebildet werden (RAES et al. 2000).

Feine Partikel werden üblicherweise auf Grund ihrer unterschiedlichen Quellen, Senken und Verweildauer in der Atmosphäre nochmals unterteilt, so dass folgende Größenklassen voneinander unterschieden werden (HEINTZENBERG et al. 2003):

<i>Nucleation mode</i> -Partikel	Ø < 0,01 µm
<i>Aitken mode</i> -Partikel	Ø 0,01 - 0,1 µm
<i>Accumulation mode</i> -Partikel	Ø 0,1 - 1 µm
<i>Coarse mode</i> -Partikel	Ø > 1 µm

Eine wichtige Quelle für kleine Partikel ist die Gas-Partikel-Umwandlung. Dies geschieht durch Kondensation auf bereits existierenden Partikeln (heterogene Nukleation) oder über direkte Nukleation aus der Gasphase (homogene Nukleation).

Partikel werden je nach Größe durch unterschiedliche Prozesse aus der Atmosphäre entfernt. Kleine Partikel werden durch Diffusion zur Erdoberfläche oder durch Kollision mit anderen Partikeln (Koagulation) aus der Atmosphäre entfernt, grobe dagegen durch gravitationsbedingte Sedimentation (GRAEDEL & CRUTZEN 1994).

Auf Grund der unterschiedlichen Effektivität der Deposition je nach Größe der Partikel unterscheidet sich auch die Verweildauer in der Atmosphäre, siehe Abbildung 1.1.

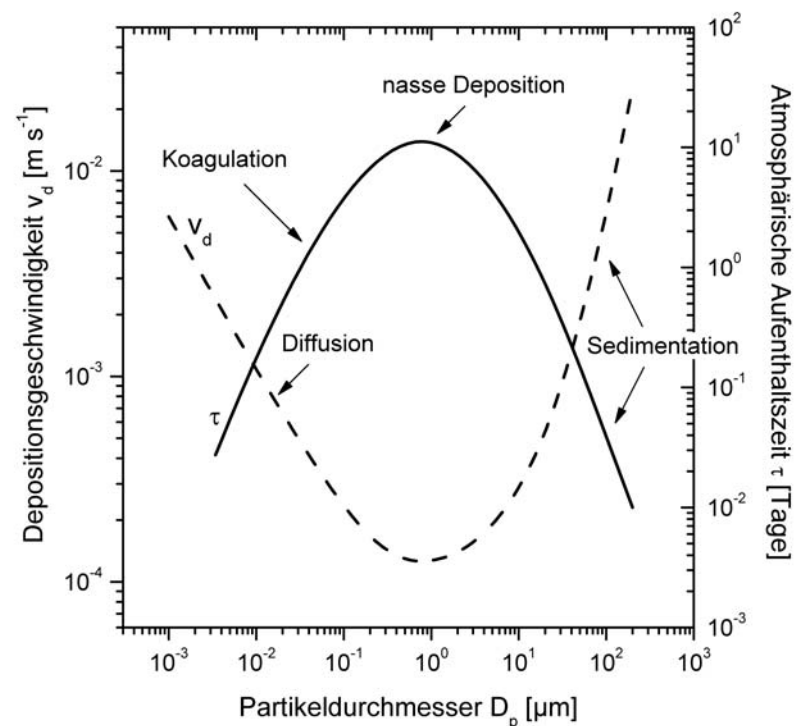


Abbildung 1.1: Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und Depositionsgeschwindigkeit bzw. atmosphärischer Aufenthaltszeit (verändert nach FRIEDLANDER 2000)

Die Diffusions- und die Sedimentationsprozesse führen zu einer relativ hohen Depositionsgeschwindigkeit bei den kleinen und großen Partikeln. Somit liegt die atmosphärische Aufenthaltszeit dieser Partikel im Bereich von Minuten oder Stunden. Im Größenbereich des *accumulation mode* verlaufen diese Prozesse allerdings wenig effektiv, so dass die atmosphärische Aufenthaltszeit bis zu mehreren Wochen betragen kann. Durch die Bildungs- und Wachstumsprozesse kommt es so zu einer Anreicherung des Aerosols im *accumulation mode*. Die Partikel in diesem Größenbereich werden erst mit fallenden Hydrometeoren wie Schneeflocken, Nebel-, Wolken oder Regentropfen durch nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt.



2 Standort und Methoden

Im folgenden Kapitel werden der Messstandort, der Witterungsverlauf während der Messperiode, sowie das Messprogramm und die Messtechnik beschrieben. Außerdem werden Probleme erläutert, die bei den einzelnen Messungen aufgetreten sind.

2.1 Messstandort

Für diese Arbeit wurden auf dem Dach des Instituts für Landschaftsökologie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster Messungen von atmosphärischem Ammoniak, Aerosolpartikeln, Ozon, Stickoxiden und meteorologischen Parametern durchgeführt.

Münster liegt im Nordwesten der Bundesrepublik Deutschland. Somit liegt es im Bereich des gemäßigten Klimas, das vor allem durch die außertropischen Westwinde bestimmt wird (LAUER 1995). Das Klima Münsters ist maritim geprägt. Es herrschen gemäßigte Temperaturen mit leichten Schwankungen und einem Maximum im Sommer vor. Niederschläge fallen hier ganzjährig, häufig mit einem Maximum im Winter.

Die potentielle natürliche Vegetation ist der sommergrüne Laub- und Mischwald (SCHÖNWIESE 1994). Allerdings werden große Teile der gemäßigten Klimazone landwirtschaftlich genutzt, so auch das Münsterland.

Das Münsterland umfasst die Stadt Münster sowie die Kreise Borken, Coesfeld, Steinfurt und Warendorf. Es erstreckt sich zwischen dem Teutoburger Wald im Norden und Osten und dem Sauerland im Süden. Nach Westen geht das Münsterland in die flache Landschaft der Niederlande über. Das Münsterland ist von intensiver landwirtschaftlicher Nutzung geprägt. Vor allem die Bullen- und die Schweinezucht und –mast sind häufig anzutreffen. Rund 1,5 Millionen Einwohner leben hier auf einer Fläche von etwa 6 000 Quadratkilometern (AKTION MÜNSTERLAND 2004). Münster selbst ist eine Großstadt von gut 260 000 Einwohnern.

Das Institut für Landschaftsökologie liegt etwa einen Kilometer westlich des Zentrums von Münster. Das Gebäude hat ein mehrstufiges Dach, das extensiv begrünt ist. Auf diesem Dach wurden alle Messungen für diese Diplomarbeit durchgeführt. An der Messstelle ist das Gebäude 17 m hoch. Die geografische Lage des Messstandortes beträgt 51° 57' 37" nördlicher Breite und 7° 36' 27" östlicher Länge, die Höhe über NN beträgt 78 m (AG KLIMATOLOGIE 2004).

2.2 Witterungsverlauf

Die Informationen sind Internetseiten des DEUTSCHEN WETTERDIENSTES (2004a, 2004b) entnommen. Die Durchschnittstemperatur und der Niederschlag der einzelnen Monate wurden aus den Daten der Wetterstation am Messstandort errechnet.

Der **März** 2004 brachte zum Monatsende in Deutschland sehr milde, frühlingshafte Witterung. Am 30. März drehte die Strömung von Nord auf Südost. Die Temperaturen stiegen an, der Monat endete mit relativ viel Sonnenschein.

Nach einem trockenen und warmen Monatsbeginn im **April** wurde es zunächst deutlich kälter und es fiel verbreitet Niederschlag. Die Strömung drehte dabei von anfangs östlichen zuerst auf westliche, dann auf nördliche Richtungen, wobei es vorübergehend feucht wurde. Die tiefsten Temperaturen des Monats traten um den 10. April auf und lagen nahe am Gefrierpunkt. Am 10. April drehte die Strömung dann über Ost auf Süd und es wurde wieder wärmer und auch trocken. In der zweiten Monatshälfte herrschte zunächst noch eine südwestliche Strömung vor, doch vor allem im letzten Monatsdrittel war ein häufiges Wechseln der Windrichtung zu beobachten, verbunden mit häufigem Wechsel zwischen zyklonalen und antizyklonalen Bedingungen. Entsprechend war es meist relativ warm, aber mit kurzen Abkühlungen dazwischen und auch mit kurzzeitigen Niederschlägen. Die Feuchte lag in dieser Zeit fast durchweg über dem vieljährigen Mittel. Die höchsten Temperaturen des Monats wurden am Monatsende beobachtet, als die Strömung erneut auf Süd drehte.

Es fehlten im April vor allem die Nordwestlagen, so dass es keine markanten Kaltlufteinbrüche gab und auch die Niederschläge größtenteils nicht sehr zahlreich ausfielen. Somit war der April insgesamt mild, trocken und sonnenscheinreich. Der Durchschnitt der auf dem Institutsdach gemessenen Temperatur betrug im April 10,9°C. Der Niederschlag summierte sich auf 30,3 mm.

Der **Mai** brachte in den ersten fünf Tagen mit einer Südwestströmung warme und feuchte Luft nach Deutschland. Trotz zeitweiliger Niederschläge wurden verbreitet über 20°C erreicht. Vom 6. bis 9. Mai lag über Deutschland ein hochreichendes Tief. Es gab verbreitet Niederschläge und viel Bewölkung, so dass die Temperaturen wesentlich niedriger ausfielen. Ab dem 10. Mai stellte sich dann eine vorherrschend nordwestliche, aber antizyklonale Strömung ein. Damit konnte sich die Luft nur tagsüber durch den Hochdruckeinfluss erwärmen. Spitzenwerte meist um 25°C wurden um den 19. Mai erreicht. Niederschläge traten nur örtlich auf. Ab dem 21. Mai blieb die nordwestliche Strömung weitgehend erhalten, jedoch häuften sich nun die zyklonalen Abschnitte, so dass diese Tage sehr wechselhaft ausfielen. Die Luftfeuchte ging markant zurück. Zum Monatsende sorgte kurzzeitiger Hochdruckeinfluss nochmals für einen Temperaturanstieg, jedoch traten auch örtliche Schauer auf.

Insgesamt war der Mai sehr stark durch Nordwestlagen geprägt. Aber auch der Anteil der Lagen ohne eindeutig vorherrschende Windrichtung war wie im Vormonat relativ hoch. Im Nordwesten Deutschlands war es zudem äußerst trocken. Folglich fielen auf dem Institutsdach nur 35,5 mm Niederschlag, dies entspricht der Hälfte des mittleren Niederschlags für Deutschland in diesem Monat. Die mittlere Temperatur am Institut betrug 12,5°C.

Im **Juni** wechselte in den ersten sechs Tagen die Anströmrichtung sehr häufig. Dieser Wechsel war verbunden mit mehreren aufeinander folgenden Tiefausläufern. Es stellten sich nur mäßig warme Temperaturen ein, mit Maxima um 20°C und Minima um 10°C. Dabei gab es verbreitet Niederschlag, zum Teil auch heftige Schauer. Ab dem 7. Juni herrschte fast für den ganzen restlichen Monat eine Anströmrichtung aus westlichen Richtungen. Dabei folgte jedoch zunächst eine mehrtägige Hochdruckperiode bis zum 11. Juni. Um den 9. Juni wurden bei sonnigem Wetter Spitzentemperaturwerte

um 30°C erreicht. Mit anhaltender westlicher Strömung nahm jedoch auch die Luftfeuchtigkeit zu. Um den 13. Juni drehte die Strömung auf nördliche Richtungen. Damit war die kurze Wärmeperiode beendet, die Temperaturen fielen wieder auf das Niveau vom Monatsbeginn ab. Die gesamte zweite Monatshälfte hatte weiterhin eine westliche Strömung, sie war jedoch überwiegend zyklonal. So kam es zu häufigen, aber wenig ergiebigen Niederschlägen. Die Temperaturen änderten sich nicht wesentlich, nur im Westen und Süden bewirkte etwas Hochdruckeinfluss eine leichte Erwärmung am Monatsende.

Insgesamt führten im Juni die häufigen, überwiegend eher zyklonalen westlichen Wetterlagen nur mäßig warme Luft heran. Außerdem kam es zu zwar häufigen, aber meist geringen Niederschlägen, so dass es im Schnitt relativ trocken, aber eher kühl war. Die Durchschnittstemperatur auf dem Institutsdach lag bei 15,8°C. Der Niederschlag betrug im Juni 34,2 mm.

2.3 Messprogramm

Folgende Messungen wurden im Frühjahr und Sommer 2004 am Institut für Landschaftsökologie der Universität Münster durchgeführt:

- Bestimmung des atmosphärischen Mischungsverhältnisses von Ammoniak (NH_3) mit einem horizontalen Ringspalt-Denuder vom 30. März bis 2. Juli 2004
- Größenfraktionierte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols mit einem sechsstufigen Niederdruckimpaktor vom 3. bis 11. Mai und vom 20. bis 30. Juni 2004
- Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Ozon (O_3) mit einem MLU 400 Ozon-Analysator und von Stickoxiden (NO_x) mit einem MLU 200A NO_x -Analysator jeweils vom 5. April bis 12. Mai und vom 11. Juni bis 2. Juli 2004
- Messung der meteorologischen Parameter Lufttemperatur, relative Luftfeuchte, Luftdruck, Niederschlag, Sichtweite, kurzweilige Strahlung, Windgeschwindigkeit und -richtung über den gesamten Zeitraum vom 30. März bis 2. Juli 2004

Alle Messungen wurden in der mitteleuropäischen Zeit (MEZ) aufgenommen. Alle Zeitangaben in dieser Arbeit beziehen sich somit auf die MEZ.

2.4 Messtechnik

Im Folgenden werden die Messtechniken der einzelnen Messgrößen erläutert. Dabei wird vor allem auf diejenigen Messtechniken näher eingegangen, die für das Thema dieser Diplomarbeit von besonderer Relevanz sind.

2.4.1 Ammoniak (NH₃)

Das atmosphärische Mischungsverhältnis von Ammoniak wurde kontinuierlich mit einem horizontalen Ringspalt-Denuder gemessen (WYERS et al. 1993). Die *Netherlands Energy Research Foundation* (ECN) bezeichnet diese Messtechnik als AMANDA: *Ammonia Measurement by ANnular Denuder sampling with on line Analysis*. Entscheidend bei diesem Messverfahren ist, dass nach Auswaschen von NH₃ in Wasser eine Lösung entsteht, in der sich als einzige Ionen (abgesehen von H⁺ und OH⁻ aus der Eigendissoziation von Wasser) die NH₄⁺-Ionen befinden, die dem NH₃ der Umgebungsluft entstammen. Aus der gemessenen Leitfähigkeit dieser Lösung wird das atmosphärische Mischungsverhältnis von Ammoniak errechnet.

Zunächst wird die Umgebungsluft mit einem Fluss von 25,2 l min⁻¹ durch die Denuder-Röhre gepumpt. Um den Volumenstrom konstant zu halten, saugt die separate Luftpumpe die Luft durch eine kritische Düse, die am Ausgang des Denuders befestigt ist. Der Denuder besteht aus zwei konzentrisch platzierten Glasröhren, die beide 30 cm lang sind. In dem ringförmigen Spalt von etwa 1,5 mm zwischen den beiden horizontal liegenden Glasröhren befindet sich eine dünne Schicht einer leicht sauren 3,6 mM NaHSO₄-Lösung, der Absorptionslösung. Der Denuder dreht sich kontinuierlich, so dass die gesamte Innenwand der äußeren Röhre und die Außenwand der inneren Röhre mit der Lösung benetzt werden. Die angesaugte Luft strömt in diesen ringförmigen Spalt. Dabei wird Ammoniak als NH₄⁺ in der Absorptionslösung aufgenommen. Aerosolpartikel werden wegen ihrer niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit nicht aufgenommen.

Die Absorptionslösung mit den NH₄⁺-Ionen wird über eine Schlauchradpumpe mit einem konstanten Volumenstrom weitergeleitet. Zunächst durchläuft diese Probenlösung einen Filter, der sich an den Denuder anschließt, um eventuellen Schmutz zu entfernen. Gleichzeitig wird der Denuder durch eine andere Schlauchradpumpe mit neuer Absorptionslösung befüllt. Um eine konstante Menge Lösung im Denuder sicherzustellen, wird der Durchgangswiderstand der Lösung im Denuder gemessen und damit die Geschwindigkeit der Pumpe geregelt.

Bevor die Probenlösung den Detektor erreicht, wird sie durch den so genannten Debubbler geleitet. Dort diffundieren eventuelle Luftblasen in der Probenlösung durch eine gasdurchlässige PTFE-Membran und treten oben aus dem Debubbler aus. Außerdem wird der Probenlösung eine 0,5 M NaOH-Lösung zugesetzt. Durch die Erhöhung des pH-Wertes entsteht erneut gasförmiges NH₃. Dieses NH₃ ist allerdings noch physikalisch in Wasser gelöst. Die nun basische Probenlösung gelangt in den Detektor. Dieser besteht aus zwei Teilen, die durch eine gaspermeable Membran getrennt sind. Die Lösung fließt entlang dieser Membran, an deren anderer Seite deionisiertes Wasser fließt. Bevor das deionisierte Wasser diese Membran erreicht, wird es zur Reinigung durch einen Ionenaustauscher geleitet. Ein Teil des Ammoniaks diffundiert durch die Membran hindurch und liegt nun wieder als NH₄⁺-Ion im Wasser vor. Schließlich werden die Leitfähigkeit und die Temperatur des Wassers gemessen. Beides wird auf dem Display des integrierten Loggers ständig angezeigt und in zehnmittigen Mittelwerten gespeichert.

Bei der Berechnung des Mischungsverhältnisses von Ammoniak werden verschiedene Parameter berücksichtigt. Neben der Leitfähigkeit werden die Temperatur, der Volumenstrom der Luft, die Durch-



Abbildung 2.2: Foto der AMANDA

Bei der Messung von NH_3 trat ein Problem auf, das sich über die ganze Messperiode zog und dazu führte, dass einige Datenlücken entstanden. Das Problem bestand in der Verschmutzung des Denuders durch die angesaugte Umgebungsluft und die damit verbundene Verstopfung des Kanals vom Denuder zum Filter. Zu Beginn der Messperiode wurde darauf verzichtet, einen Ansaugschlauch vor dem Denuder anzubringen, um das Problem möglicher Ablagerungen von Ammoniak im Schlauch zu vermeiden. Deshalb wurde die Luft direkt in den Denuder gesaugt. Das führte dazu, dass der enge Kanal vom Denuder in den Filter häufig verstopfte. Feinkörniger Schmutz, wie z.B. Bodenteilchen oder Blütenstaub, wurde mit angesaugt und beeinflusste die empfindliche Technik. Da das Messgerät direkt auf dem Boden stand, befand sich der Denuder-Eingang ca. 20 cm über dem Boden. Das könnte dazu beigetragen haben, dass besonders viel feinkörniges Material in den Denuder gelangte.

Zum Ende der Messperiode (am 21. Juni) wurde der Verschmutzung entgegen gewirkt, indem ein Ansaugschlauch aus Teflon am Denuder-Eingang angebracht wurde. Durch diesen Schlauch wurde die Luft aus 3,70 m Höhe angesaugt. Das Problem der Verschmutzung wurde so zwar nicht vollständig gelöst, allerdings trat eine deutliche Verbesserung ein, so dass der Denuder-Kanal seltener verstopfte. Als Nachteil konnte jedoch eine Absenkung des gemessenen Mischungsverhältnisses festgestellt werden. Es kann deswegen davon ausgegangen werden, dass ab diesem Zeitpunkt das tatsächliche atmosphärische Mischungsverhältnis unterschätzt wird.

Für zukünftige Messungen ist daher zu empfehlen, dass Messgerät in deutlichem Abstand zum Boden aufzubauen, weil sowohl das Ansaugen der Luft in Bodennähe als auch das Anbringen eines Ansaugschlauches Nachteile mit sich bringen.

2.4.2 Impaktormessungen

Die größenverteilte Sammlung von Aerosolpartikeln erfolgte mit Hilfe eines sechsstufigen Niederdruckimpaktors nach Prof. Berner (Modell LPI 80/0,05; GIV-Enviro). Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, können durch ihre Massenträgheit nicht alle Partikel den Stromlinien folgen und treffen auf eine Prallplatte, die mit einem Impaktionssubstrat aus Aluminium belegt ist. Bei mehrstufigen Impaktoren erfolgt von Stufe zu Stufe eine Druckerniedrigung und durch Verkleinerung des Düsendurchmessers eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit. Dadurch wird die Abscheidung zunächst großer und schließlich immer kleinerer Partikel ermöglicht (vgl. Abbildung 2.3). Die sechs Trenngrenzen für den verwendeten Impaktor sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Dabei werden auf der ersten Prallplatte Partikel zwischen 3,46 und 10 μm abgeschieden, auf der zweiten Platte Partikel zwischen 1,2 und 3,46 μm usw. Der Impaktor enthält also fünf Prallplatten.

Tabelle 2.1: Trenngrenzen des verwendeten Impaktors

Impaktorstufe	1	2	3	4	5	6
Trenngrenze	0,05 μm	0,14 μm	0,42 μm	1,2 μm	3,46 μm	10 μm

Da die Strömungsgeschwindigkeit in den Impaktorstufen für die Abscheidung entscheidend ist, muss bei Impaktoren der Volumenfluss konstant gehalten werden. Wird unmittelbar hinter dem Impaktor eine kritische Düse eingesetzt, können sich Schwankungen in der Pumpenleistung nicht mehr stromaufwärts in den Impaktor fortpflanzen. So wird der Volumenstrom konstant bei 75,4 l min^{-1} gehalten.

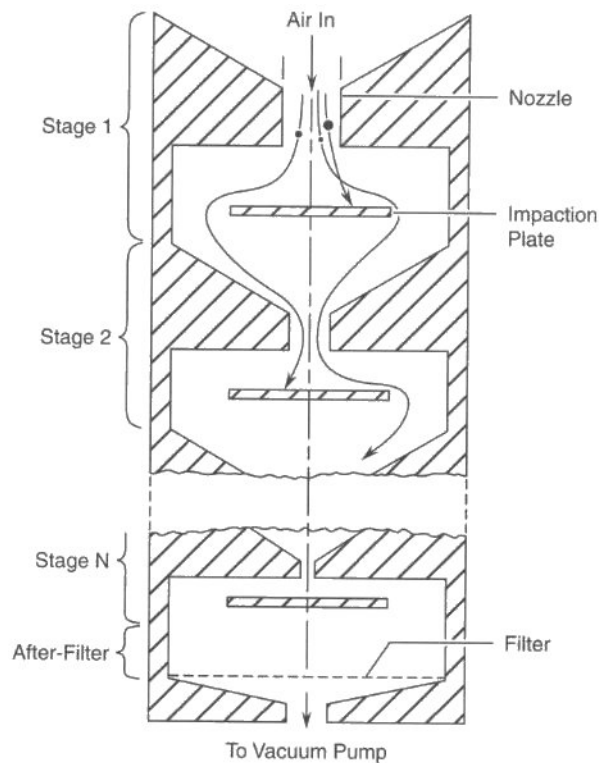


Abbildung 2.3: Impaktionsprinzip (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000)

2.4.2.1 Probenahme

Es erfolgten zwei Impaktormessungen pro Tag, eine Tages- und eine Nachtmessung. Die achtstündigen Tagesmessungen fanden zwischen 9 und 17 Uhr MEZ statt und die siebenstündigen Nachtmessungen zwischen 22 und 5 Uhr MEZ.

Nach einer Messung wurde jede Folie einzeln behandelt, um größenabhängige Information über das Aerosol zu gewinnen. Die Aluminiumfolien kamen in eine 15 ml HDPE-Flasche, die mit 10 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt und für zwei Stunden ausgeschüttelt wurde. Danach wurden alle Flaschen bis zur Ionenbestimmung gefroren gelagert.

Insgesamt wurden von 36 Impaktormessungen 31 Messungen von guter Datenqualität befunden.

Vor jeder Impaktormessung wurde eine Blindmessung genommen, um zu überprüfen, ob der Impaktor verschmutzt wurde. Dazu wurden alle Impaktorstufen mit Aluminiumfolien belegt und anschließend in derselben Reihenfolge wieder entfernt. Dann wurde mit den Blindproben genauso verfahren wie mit den tatsächlichen Proben.

Es wurden insgesamt 36 Blindmessungen genommen. Da jede Blindmessung fünf Stufen beinhaltet und jede Stufe auf drei Ionen analysiert wurde, ergibt das 540 Blindwerte. Von diesen 540 Blindwerten lagen 45 über der Nachweisgrenze, prozentual ausgedrückt sind dies 8 %. Die Blindwerte wurden nicht weiter verrechnet.

2.4.2.2 Chemische Analytik

Jede Aluminiumfolie wurde im Labor des Instituts für Landschaftsökologie auf die Ionen Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-) und Sulfat (SO_4^{2-}) analysiert.

Ammonium wurde mittels einer Fließinjektionsanalyse bestimmt. Dabei wird das Ammonium-Ion in der Probe durch automatische Dosierung im Fließsystem durch Reagenzlösungen chemisch modifiziert und das Reaktionsprodukt in einem Durchflussfotometer gemessen. Dies erfolgte im Aquatec Analyser 5400. Die Nachweisgrenze liegt bei $0,04 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$ (SUPPER 2004).

Nitrat und **Sulfat** wurden jeweils mit dem Ionenchromatografen Dionex DX-100 bestimmt. Bei der Ionenchromatografie werden ionische Spezies durch Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase getrennt. Die Trennung erfolgt durch Ionenaustausch, wobei die Retentionszeiten der einzelnen Ionen durch ihre Affinität zur stationären Phase bestimmt werden. Die Detektion der getrennten Ionen erfolgt durch Messung der Leitfähigkeit. Die Nachweisgrenzen liegen bei $0,05 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ und $0,05 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ l}^{-1}$ (BERNING-MADER 2004).

2.4.3 Ozon (O_3) und Stickoxide (NO_x)

Das Mischungsverhältnis von **Ozon** wurde mit dem MLU 400 Ozon-Analysator gemessen. Das Messprinzip basiert auf der UV-Absorption von O_3 bei einer Wellenlänge von 254 nm. Dabei strahlt Licht von 254 nm auf ein Glasröhrchen, das abwechselnd mit dem Probengas oder mit ozonfreier Luft gefüllt ist. Das Verhältnis der daraus resultierenden Intensitäten am Ende des Glasröhrchens ist die Grundlage für die Berechnung des Ozonmischungsverhältnisses, das als Zehnminutenmittelwert gespeichert wird.

Das Mischungsverhältnis der **Stickoxide** wurde mit dem MLU 200A NO_x -Analysator gemessen. Der Analysator bestimmt das Mischungsverhältnis von Stickstoffmonoxid (NO), die Summe der Stickoxide (NO_x) und ermittelt daraus das Mischungsverhältnis von Stickstoffdioxid (NO_2). Alle drei Mischungsverhältnisse werden als Zehnminutenmittelwerte gespeichert. Die Messung beruht auf dem Prinzip der Chemilumineszenz, der Abstrahlung von Licht auf Grund einer chemischen Reaktion. Bei der Reaktion von NO mit O_3 zu NO_2 und Sauerstoff wird Licht abgestrahlt. Dabei verhält sich die Lichtintensität proportional zum NO-Mischungsverhältnis.

Gleichzeitig wird das Mischungsverhältnis von NO_x einer nahezu zeitgleich genommenen Luftprobe gemessen. Das Messgas wird in einen mit heißem Molybdän gefüllten Konverter geführt. Dort wird das NO_2 zu NO reduziert, d.h. die Summe aus NO und NO_2 der ursprünglichen Luftprobe (NO_x) liegt als NO vor und wird mittels Chemilumineszenz bestimmt.

Durch Subtraktion des NO-Mischungsverhältnisses von dem NO_x -Mischungsverhältnis wird das NO_2 -Mischungsverhältnis ermittelt. Allerdings reagieren im Konverter neben dem NO_2 auch andere oxidier-

te Stickstoffverbindungen zu NO, so dass das NO₂-Mischungsverhältnis besonders in quellfernen Luftmassen überschätzt wird.

2.4.4 Meteorologische Parameter

Hier soll lediglich eine Übersicht über die Messtechnik der meteorologischen Parameter gegeben werden, auf eine Funktionserklärung wird verzichtet. Alle Parameter bis auf den Niederschlag werden als Zehnminutenmittelwerte gespeichert. Der Niederschlag wird aufsummiert und ebenfalls alle zehn Minuten gespeichert. In Tabelle 2.2 sind die Parameter, das verwendete Messgerät und die Messhöhe über dem Institutsdach aufgelistet.

Tabelle 2.2: Gemessene meteorologische Parameter und die dazugehörigen Messgeräte

Parameter	Messgerät und Messhöhe über dem Dach
Kurzwellige Strahlung	Strahlungsgeber (Kipp und Zonen CNR 5) in 3,7 m
Luftdruck	Druckgeber (Vaisala PTB 100A) in 78 m über NN
Lufttemperatur & relative Feuchte	Kombi-Sensor (Rotronic Hygroclip) in Wetterhütte (Young 41002) in 2 m
Niederschlag	Wippe (Young 52202H) in 1 m
Sichtweite	Present Weather Detector (PWD 11, Vaisala) in 3,7 m
Windgeschwindigkeit	Schalenstern-Anemometer (Friedrichs Typ 4035) in 4,4 m
Windrichtung	Windfahne (Friedrichs Typ 4123) in 4,5 m

2.5 Rückwärtstrajektorien

Zur Bestimmung der Herkunft von Luftpaketen, die während der Impaktormessungen in Münster eintrafen, wurden mit dem HYSPLIT-Modell (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) Version 4.7 des Air Resources Laboratory (ARL) der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Rückwärtstrajektorien über 120 Stunden berechnet (DRAXLER & ROLPH 2003). Die meteorologischen Daten wurden dem FNL-Archiv des NOAA Real-time Environmental Applications and Display System (READY) entnommen. Für jede Impaktormessung wurde eine Trajektorie in 0 m Höhe über Grund erstellt. Dabei wurden die Tagesmessungen für 12 Uhr UTC (Coordinated Universal Time) und die Nachtmessungen für 1 Uhr UTC errechnet. Das Modell ist im Internet verfügbar unter <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>. Die Visualisierung erfolgte mit dem Programm „TrajektKat“ von Thomas Wrzesinsky (WRZESINSKY 2004).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ammoniak (NH₃) in der Gasphase

3.1.1 Konzentrationen in Europa

Im Folgenden wird ein Überblick über bisher gemessene NH₃-Konzentrationen aus verschiedenen Regionen Europas gegeben (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Überblick über mittlere NH₃-Konzentrationen in Europa (¹ zit. n. SUTTON et al. (1994), ² Median)

Standort	Umgebung	Mittlere NH ₃ -Konzentration [$\mu\text{g m}^{-3}$]		Quelle
		im Jahr	im Frühjahr / Sommer	
Schweden				
Ekeröd	Landwirtschaft	0,29	0,23 / 0,54	FERM (1983) ¹
Schottland				
	Landwirtschaft	1,14	1,34 / 1,62	SUTTON (1990) ¹
	Wald	0,44	0,53 / 0,65	SUTTON (1990) ¹
	Geflügelfarm	59	-	PITCAIRN et al. (2002)
Niederlande				
Bilthoven	Landwirtschaft	-	2,8 / 3,9	ERISMAN et al. (1986) ¹
Houtakker	Landwirtschaft	-	19,4 / 14,6	ERISMAN et al. (1986) ¹
Speuld	Wald, umgeben von Landwirtschaft	-	5,5 / 6,7	VERMETTEN et al. (1990) ¹
Kootwijk	Wald, umgeben von Landwirtschaft	-	7,9 / 8,2	VERMETTEN et al. (1990) ¹
Dänemark				
Frederiksborg	Wald	0,29	-	HOVMAND et al. (1993) ¹
Ulborg	Wald	0,55	-	HOVMAND et al. (1993) ¹
Keldsnor	Landwirtschaft	1,05	-	HOVMAND et al. (1993) ¹
Tange	Landwirtschaft	1,58	-	HOVMAND et al. (1993) ¹
Deutschland				
Melpitz	Landwirtschaft	2,3	-	SPINDLER (2004)
Waldstein	Wald	0,27 ²	-	HELD et al. (2002)

In Tabelle 3.1 werden die mittleren NH_3 -Konzentrationen im Jahr oder im Frühjahr und Sommer aus verschiedenen Ländern Europas dargestellt. Zusätzlich ist für jeden Messort die Nutzung der Umgebung angegeben. Die geringste mittlere NH_3 -Konzentration im Jahr von $0,27 \mu\text{g m}^{-3}$ wurde in Deutschland gemessen, der Messstandort lag inmitten eines Waldgebietes (HELD et al. 2002). Das höchste Jahresmittel wurde in Schottland gemessen und betrug in der unmittelbaren Nähe zu Geflügelzuchtbetrieben $59 \mu\text{g m}^{-3}$ und fiel ab auf $3 \mu\text{g m}^{-3}$ bei einer Entfernung von 650 m zu den Betrieben (PITCAIRN et al. 2002).

Ähnliche Ergebnisse ergaben auch Messungen außerhalb Europas. In den USA konnten ALKEZWEENY et al. (1986) im Juli und August bodennahe NH_3 -Konzentrationen von $0,04$ bis $5,6 \mu\text{g m}^{-3}$ nachweisen. LEWIN et al. (1986) fanden von Januar bis März in abgelegenen Gebieten in den USA NH_3 -Konzentrationen von $0,0$ bis $0,38 \mu\text{g m}^{-3}$. Bei einer Untersuchung im September 1985 in Kalifornien erreichten die NH_3 -Konzentrationen Maxima bis zu $39,67 \mu\text{g m}^{-3}$, wenn der Wind aus der Richtung eines landwirtschaftlichen Gebietes in 15 km Entfernung mit einer hohen Dichte an Futterbetrieben, Geflügel- und Milchviehzüchtern kam. Minima unterschritten die Nachweisgrenze bei einem Wind aus anderen Richtungen (BIERMANN et al. 1988).

Durch diese Untersuchungen wird der Einfluss der Landwirtschaft auf die Höhe der NH_3 -Konzentrationen deutlich. Bei einer landwirtschaftlich genutzten Umgebung fallen die Konzentrationen höher aus als bei anderen Nutzungen. Die relativ große Varianz der Konzentrationen, die in landwirtschaftlichen Gebieten gemessen wurde, lässt sich auf die unterschiedliche Art und Intensität der Nutzung zurückführen. Ein wichtiges Kriterium ist auch die Entfernung zur Quelle. In Tabelle 3.2 sind die zu erwartenden NH_3 -Konzentrationen im Jahresmittel für unterschiedlich genutzte Gebiete zusammengefasst (STROH & DJERADI 2004).

Tabelle 3.2: Mittlere NH_3 -Konzentrationen in der Umgebungsluft in verschiedenen Regionen Mitteleuropas (STROH & DJERADI 2004)

Gebiet	NH_3 -Konzentration Jahresmittel [$\mu\text{g m}^{-3}$]
Reinluft	0,1 – 0,5
Forstwirtschaftlich geprägte Gebiete	0,5 – 1,0
Ackerbaulich geprägte Gebiete	1 – 3
Gebiete mit intensiver Viehhaltung	5 – 20

Da Münster eine Großstadt inmitten von intensiv betriebener Landwirtschaft mit Schwerpunkt in der Tierhaltung ist, steht die Stadt unter dem Einfluss der NH_3 -Konzentrationen aus dem emittentenreichen Umland. Folglich ist auch in Münster von hohen Konzentrationen auszugehen. Allerdings werden sehr hohe Konzentrationen nur in unmittelbarer Umgebung der Tierhaltungsanlagen erreicht (FANGMEIER et al. 1994, FERM 1998). Daher sind diese in der Innenstadt nicht zu erwarten.

3.1.2 Vergleich von gemessenen Konzentrationen mit *critical levels*

Im Rahmen der *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE) wurden für verschiedene Schadstoffe sogenannte *critical levels* entwickelt. *Critical levels* sind Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre, deren Überschreitung sich negativ auf Pflanzen, Ökosysteme oder Materialien auswirken kann (UNECE 1988). Sie sind für verschiedene Zeiträume definiert. Als Schadstoffe gelten dabei SO_2 , NO_x , O_3 und NH_x . Tabelle 3.3 zeigt die *critical levels* in $\mu\text{g m}^{-3}$ für NH_3 (VAN DER EERDEN et al. 1991).

Tabelle 3.3: Schwellenwerte für Ammoniak-Einträge (VAN DER EERDEN et al. 1991)

Dauer der Einwirkung	<i>critical level</i> NH_3 [$\mu\text{g m}^{-3}$]
1 Stunde	3300
1 Tag	270
1 Monat	23
1 Jahr	8

Durch einen Vergleich mit den *critical levels* lässt sich die Intensität der Belastung am Messstandort einordnen. In Abbildung 3.1 ist der Vergleich zwischen den in Münster gemessenen NH_3 -Konzentrationen von guter Datenqualität und den *critical levels* dargestellt. Dabei werden die maximalen Mittelwerte der NH_3 -Konzentrationen für eine Stunde, einen Tag und einen Monat den *critical levels* gegenüber gestellt.

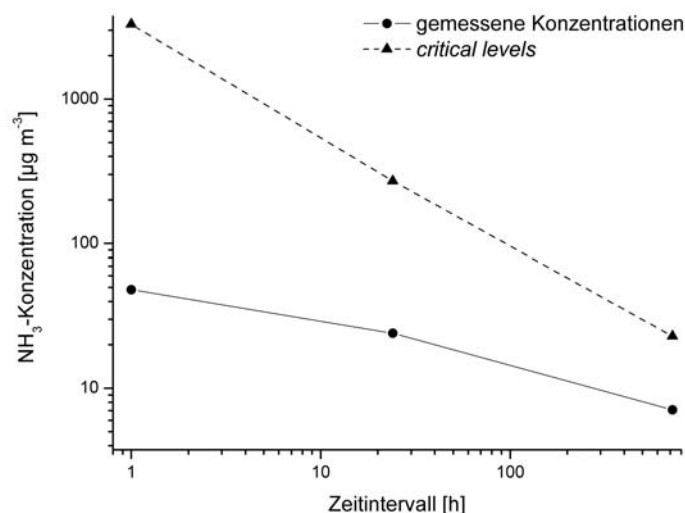


Abbildung 3.1: Vergleich zwischen *critical levels* und maximalen Mittelwerten der NH_3 -Konzentrationen für 1 Stunde, 1 Tag und 1 Monat

Die gemessenen NH_3 -Konzentrationen liegen deutlich unter den *critical levels*. Da diese hohen Konzentrationen der *critical levels* nur in unmittelbarer Nähe zur Emittentenquelle erreicht werden können (BULL & SUTTON 1998, BURKHARDT et al. 1998), entspricht das den Erwartungen. Hier ist jedoch zu bemerken, dass die gemessenen Werte zwar deutlich unter den *critical levels* liegen, der Geruch von Ammoniak am Messstandort dennoch teilweise deutlich in der Luft lag.

Auffällig ist, dass die logarithmisch aufgetragene Kurve der *critical levels* deutlich steiler abfällt als die der gemessenen Konzentrationen. Der maximal gemessene Stundenwert beträgt gut $48 \mu\text{g m}^{-3}$, der Tageswert liegt mit $24 \mu\text{g m}^{-3}$ bei der Hälfte. Der gemessene Monatswert liegt bei gut $7 \mu\text{g m}^{-3}$.

Die Diskrepanz zwischen den *critical levels* und den gemessenen Konzentrationen einer Stunde sprechen für eine gewisse Entfernung zur NH_3 -Quelle. Die maximalen Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen für einen Tag und einen Monat nehmen allerdings nicht im gleichen Maße ab wie die Konzentrationen der *critical levels*. Dies deutet auf eine relativ hohe konstante Belastung in Münster hin. Die Innenstadt Münsters befindet sich weit genug von den Emittenten entfernt, so dass keine Spitzenkonzentrationen im Bereich der *critical levels* in die Stadt gelangen, denn NH_3 wird vermutlich größtenteils im Nahbereich der Emittenten trocken deponiert oder zu NH_4^+ umgewandelt (ASMAN et al. 1989, KRUPA 2003). Die Stadt liegt jedoch nahe genug an den NH_3 -Quellen, so dass eine erhebliche Belastung über längere Zeiträume vorliegt.

3.1.3 Messergebnisse über den gesamten Zeitraum

Im Folgenden werden die Messergebnisse dargestellt, die sich auf den gesamten Messzeitraum beziehen.

Zusammenfassend sind einige statistische Berechnungen der gemessenen NH_3 -Daten von guter Datenqualität in Tabelle 3.4 aufgelistet. Die Daten sind sowohl in der Einheit ppb als auch in $\mu\text{g m}^{-3}$ aufgeführt. Bei Standardbedingungen entsprechen 1 ppb NH_3 genau $0,76 \mu\text{g m}^{-3}$ NH_3 . Das NH_3 -Mischungsverhältnis reicht von unterhalb der Nachweisgrenze bis zu einem Maximum über 50 ppb. Der Mittelwert der aufgenommenen Daten liegt bei 6,3 ppb und der Median bei 5,2 ppb. Zwischen 3,3 und 7,8 ppb liegen 50 % der Werte. Zwischen 1,7 und 11,3 ppb liegen 80 % der Werte.

Tabelle 3.4: Statistik der NH_3 -Daten

	[ppb]	[$\mu\text{g m}^{-3}$]
Minimum	< NWG	< NWG
Maximum	50,14	38,06
Mittelwert	6,29	4,77
10%-Perzentil	1,68	1,27
25%-Perzentil	3,26	2,48
Median	5,18	3,93
75%-Perzentil	7,84	5,95
90%-Perzentil	11,31	8,59

Diese Zahlen geben den Einfluss des landwirtschaftlich genutzten Umlandes auf die NH_3 -Konzentrationen der Stadt Münster wieder. Ein Vergleich des Mittelwertes in Tabelle 3.4 mit den mittleren NH_3 -Konzentrationen in Tabelle 3.1 zeigt, dass die NH_3 -Konzentrationen in Münster mit den in landwirtschaftlichen Gebieten gemessenen Konzentrationen übereinstimmen. Der Mittelwert der gemessenen NH_3 -Konzentrationen kommt den mittleren Konzentrationen im Frühjahr und Sommer in den Niederlanden nahe (vgl. Tabelle 3.1). In den Niederlanden gibt es bezogen auf die Fläche die höchsten Ammoniak-Emissionen in Europa (HOOGERVORST 1998). Das deutet auf eine nennenswerte NH_3 -Belastung in Münster hin. Das Maximum in Tabelle 3.4 macht deutlich, dass bei entsprechenden Bedingungen die Innenstadt Münsters einer sehr hohen NH_3 -Belastung ausgesetzt ist. Das Maximum entspricht dem von BIERMANN et al. (1988) gemessenen Maximum, in Fällen, in denen der Wind aus der Richtung vieler Tierbetriebe weht (siehe Kapitel 3.1.1).

Der Verlauf der NH_3 -Mischungsverhältnisse über die gesamte Messperiode ist in Anhang A dargestellt. Dort sind neben den NH_3 -Mischungsverhältnissen auch die O_3 -, NO - und NO_2 -Mischungsverhältnisse, die Lufttemperatur, relative Luftfeuchte, Windgeschwindigkeit und Windrichtung, der Niederschlag und die kurzweilige Strahlung über den gesamten Messzeitraum aufgetragen.

Bei Betrachtung der gesamten NH_3 -Messreihe (vgl. Anhang A) fällt auf, dass kein durchgängiger Zusammenhang zwischen NH_3 und den anderen aufgenommenen Parametern zu erkennen ist. Eine Regelmäßigkeit im Verlauf der NH_3 -Daten, wie z.B. ein Tagesgang, tritt an vereinzelt Tagen auf, ist aber nicht durchgängig zu finden.

Dies deutet darauf hin, dass die Konzentrationen am Messstandort unter großem Einfluss lokaler Emittenten stehen (BURKHARDT et al. 1998). Bei größerer Entfernung zu Emittenten sollten signifikante Zusammenhänge beispielsweise mit der Lufttemperatur oder der relativen Luftfeuchtigkeit nachweisbar sein (YAMAMOTO et al. 1995, HORVATH & SUTTON 1998).

Es gelingt jedoch, bei Betrachtung einzelner Ereignisse der NH_3 -Messdaten einen Zusammenhang mit anderen Parametern zu finden.

3.1.4 Messereignisse

Im folgenden Kapitel werden einzelne Ereignisse aus dem Verlauf der Ammoniak-Messreihe beschrieben und diskutiert. Es wurden Fallbeispiele ausgewählt, bei denen Zusammenhänge zwischen dem Verlauf der Ammoniak-Mischungsverhältnisse und anderen Parametern deutlich werden.

3.1.4.1 Ammoniak und die relative Luftfeuchte

Es folgen zwei Beispiele, die den Zusammenhang zwischen dem NH_3 -Mischungsverhältnis und der relativen Luftfeuchte verdeutlichen.

Beispiel 28. / 29. April 2004

Abbildung 3.2 stellt das atmosphärische Mischungsverhältnis von Ammoniak, die relative Luftfeuchte und den Niederschlag im Zeitraum vom 28.04.04, 12 Uhr bis 29.04.04, 12 Uhr dar.

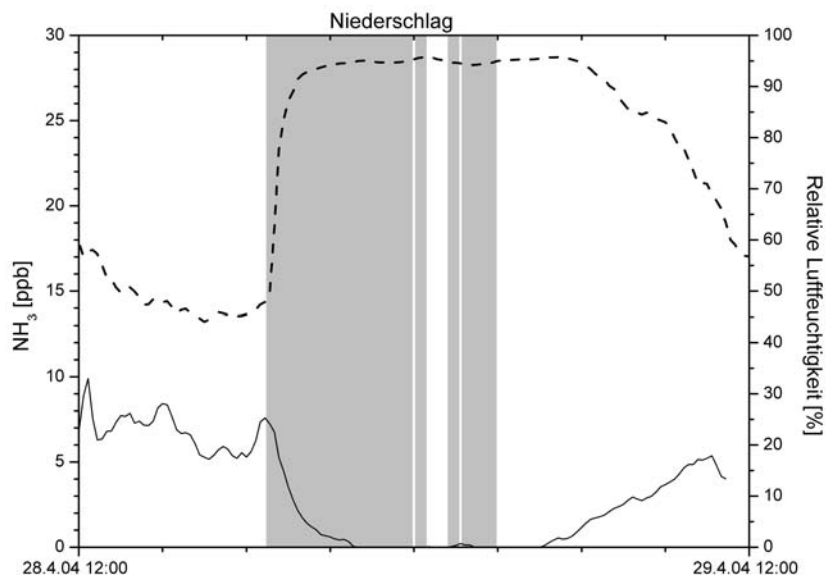


Abbildung 3.2: Vergleich des NH_3 -Mischungsverhältnisses (schwarz) und der relativen Luftfeuchte (gestrichelt). Der grauschattierte Bereich kennzeichnet Niederschlagszeiträume.

Am 28. April um kurz vor 19 Uhr fällt das NH_3 -Mischungsverhältnis von rund 7 ppb innerhalb einer Stunde auf rund 2 ppb und innerhalb einer weiteren Stunde unter die Nachweisgrenze. Dort bleibt es zunächst konstant, bis es am 29. April ab 5 Uhr ansteigt und um 10 Uhr rund 5 ppb erreicht.

Die relative Luftfeuchte verhält sich in diesem Zeitraum gegenläufig zu dem Verlauf der NH_3 -Mischungsverhältnisse. Sie steigt am 28. April um kurz vor 19 Uhr bei einsetzendem Niederschlag innerhalb einer Stunde von knapp 50 % auf gut 90 %. Nach einem konstanten Verlauf um die 95 % fällt die relative Luftfeuchte am 29. April ab 6 Uhr, bis sie um 10 Uhr rund 70 % erreicht.

Beispiel 2. / 3. Juni 2004

Abbildung 3.3 zeigt das NH_3 -Mischungsverhältnis, die relative Luftfeuchte und den Niederschlag im Zeitraum vom 2.06.04, 12 Uhr bis 3.06.04, 12 Uhr.

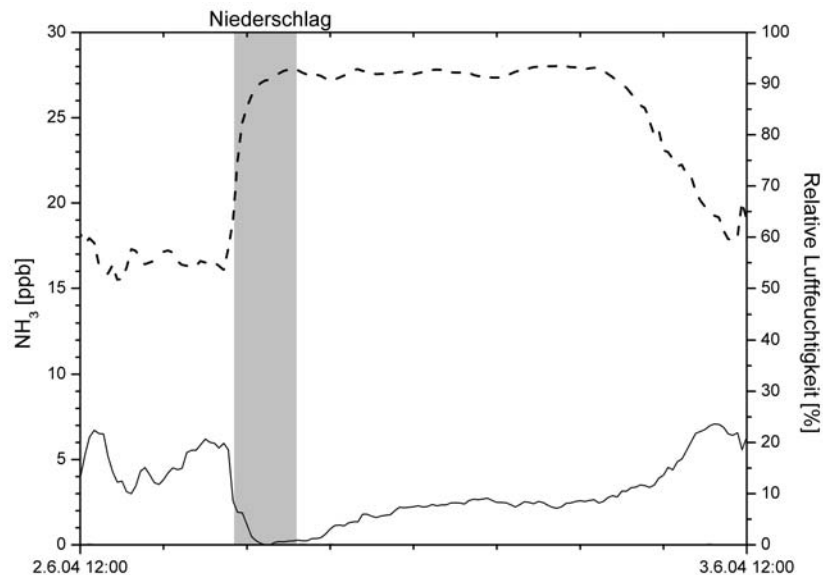


Abbildung 3.3: Vergleich des NH_3 -Mischungsverhältnisses (schwarz) und der relativen Luftfeuchte (gestrichelt). Der grauschattierte Bereich kennzeichnet Niederschlagszeiträume.

Am 2. Juni um kurz vor 17 Uhr sinkt das Mischungsverhältnis von Ammoniak innerhalb von anderthalb Stunden von gut 6 auf nahezu 0 ppb. Nach zwei Stunden erfolgt ein Anstieg auf gut 2 ppb NH_3 . Nach einem relativ konstanten Verlauf bis 7 Uhr steigt das Mischungsverhältnis an, bis es um 11 Uhr 7 ppb erreicht.

Auch in diesem Beispiel verhält sich die relative Luftfeuchte gegenläufig zu den NH_3 -Mischungsverhältnissen. Die relative Luftfeuchte steigt um kurz vor 17 Uhr von gut 50 % auf rund 90 % an. Am 3. Juni um 7 Uhr beginnt ein Absinken der Luftfeuchte, um 11 Uhr erreicht sie gut 60 %.

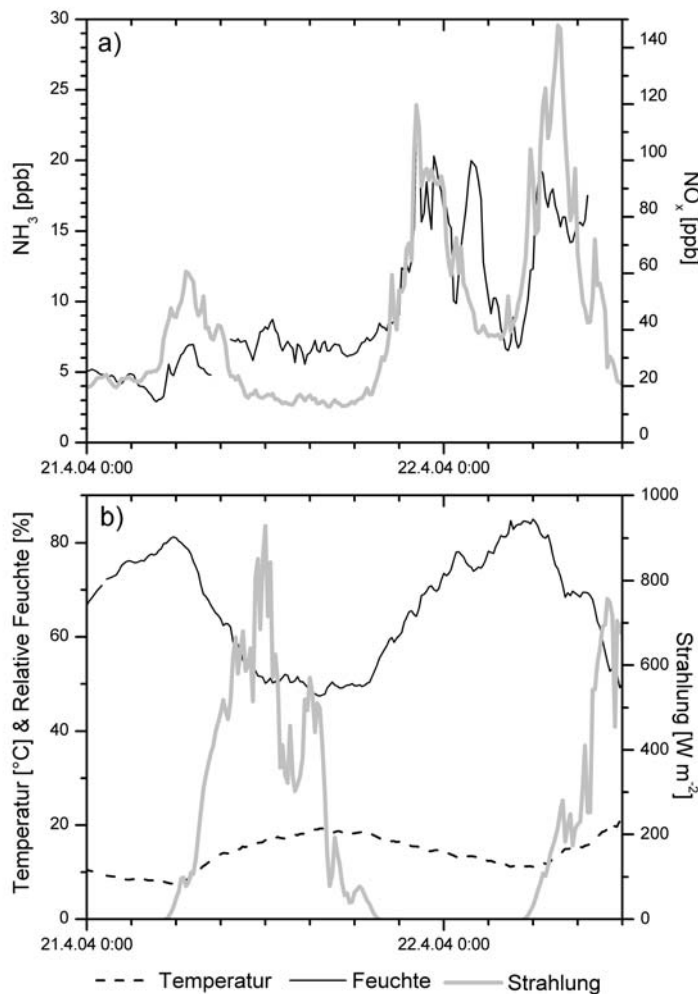
Die Beispiele vom 28. / 29. April und 2. / 3. Juni machen den Zusammenhang zwischen dem atmosphärischen Mischungsverhältnis von Ammoniak und der relativen Luftfeuchte deutlich. Bei Niederschlag und ansteigender Luftfeuchte nimmt als Folge dessen das NH_3 -Mischungsverhältnis ab. CADLE et al. (1982) und YAMAMOTO et al. (1995) beobachteten ebenfalls ein Absinken des NH_3 -Mischungsverhältnisses, wenn die Luftfeuchte ansteigt, und umgekehrt. Da Ammoniak gut wasserlöslich ist, wird es bei hoher Luftfeuchte in Tröpfchen aufgenommen und liegt dann als Ammonium-Ion (NH_4^+) vor.

3.1.4.2 Ammoniak und Stickoxide

Auch beim Vergleich der NH_3 - und NO_x -Mischungsverhältnisse fallen Gemeinsamkeiten auf.

Beispiel 21. / 22. April 2004

In Abbildung 3.4a sind die Mischungsverhältnisse von NH_3 und NO_x über den Zeitraum vom 21.04.04, 0 Uhr bis 22.04.04, 12 Uhr dargestellt. Abbildung 3.4b zeigt für den gleichen Zeitraum die meteorologischen Parameter Lufttemperatur, relative Luftfeuchtigkeit und kurzwellige Strahlung.



**Abbildung 3.4: a) Vergleich der Mischungsverhältnisse von NH_3 (schwarz) und NO_x (grau)
b) Vergleich der Lufttemperatur (gestrichelt), der relativen Luftfeuchtigkeit (schwarz) und der kurzwelligigen Strahlung (grau)**

Die drei Anstiege der Mischungsverhältnisse am 21. April um kurz vor 7 Uhr, um 22 Uhr und am 22. April um kurz vor 8 Uhr stimmen bei NH_3 und NO_x weitestgehend überein. Allerdings sind einige Unterschiede zu erkennen.

Am Morgen des 21. und 22. April steigt das NO_x -Mischungsverhältnis deutlicher an als das NH_3 -Mischungsverhältnis. Außerdem sinkt das NH_3 -Mischungsverhältnis, anders als beim NO_x , nach dem

Anstieg nicht wieder ab. In der Nacht vom 21. auf den 22. April fällt der Anstieg von NH_3 und NO_x dagegen gleichermaßen aus.

Die erhöhten NO_x -Mischungsverhältnisse in den Morgenstunden sind auf den einsetzenden Berufsverkehr und dessen NO_x -Emissionen zurückzuführen. Beim Rückgang des Verkehrsaufkommens geht auch das NO_x -Mischungsverhältnis zurück.

Der morgendliche Anstieg der NH_3 -Mischungsverhältnisse ist auf die meteorologischen Parameter zurückzuführen (vgl. Abbildung 3.4b). Durch die einsetzende Strahlung am Morgen steigt die Temperatur und somit sinkt die relative Luftfeuchte. Das fördert die Verflüchtigung von NH_3 aus den Exkrementen der Tierhaltung und eine Destabilisierung von NH_4NO_3 -Aerosolen (vgl. Kapitel 3.2.2 und 3.2.3). Dies führt zu einem Anstieg der NH_3 -Mischungsverhältnisse (BARTHELMIE & PRYOR 1998). Im Laufe des Tages bleiben die meteorologisch günstige Situation und somit auch die erhöhten NH_3 -Mischungsverhältnisse erhalten.

Der Anstieg der Mischungsverhältnisse in der Nacht vom 21. auf den 22. April ist auf eine stabile Schichtung zurückzuführen. Eine solche Schichtung kann sich bilden, wenn mit dem Ausbleiben der Einstrahlung in der Nacht der Antrieb für die turbulente Mischung ausfällt. Dadurch findet kein Luftaustausch mehr zwischen niedrigen und höheren Schichten der Atmosphäre statt, so dass sich die Schadstoffe in Bodennähe anreichern.

3.1.4.3 Ammoniak und Windgeschwindigkeit

Zusammenhänge zwischen dem NH_3 -Mischungsverhältnis und der Windgeschwindigkeit sind ebenfalls erkennbar, wie die folgenden zwei Beispiele zeigen.

Beispiel 10. bis 15. Mai 2004

Abbildung 3.5 stellt einen Vergleich der NH_3 -Mischungsverhältnisse und der Windgeschwindigkeit über den Zeitraum vom 10.05.04, 12 Uhr bis 15.05.04, 0 Uhr dar. Am 10. Mai liegt die Windgeschwindigkeit bei 1 m s^{-1} , gleichzeitig erreicht das NH_3 -Mischungsverhältnis über 20 ppb. Ähnlich sieht es am 14. Mai aus, die Windgeschwindigkeit liegt unter 1 m s^{-1} und das Mischungsverhältnis steigt auf 25 ppb. Umgekehrt ist es am 11. und 12. Mai. Die Windgeschwindigkeit beträgt in beiden Fällen um die 3 m s^{-1} und das NH_3 -Mischungsverhältnis fällt auf 5 bzw. 3 ppb ab.

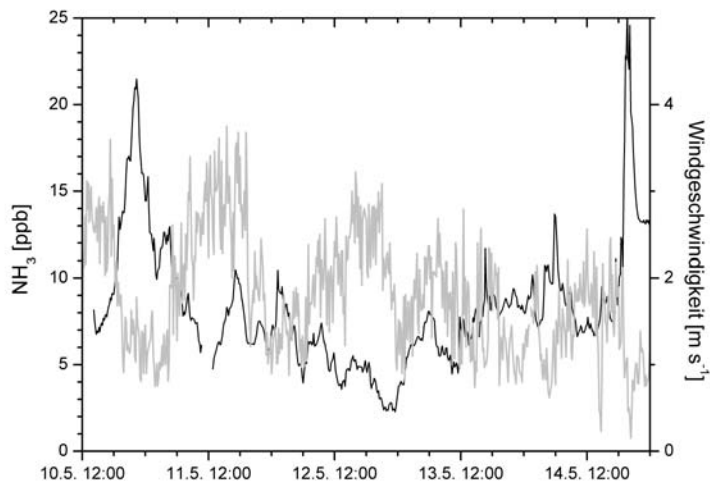


Abbildung 3.5: Vergleich des NH₃-Mischungsverhältnisses (schwarz) und der Windgeschwindigkeit (grau)

Bei den niedrigsten Windgeschwindigkeiten werden in diesem Zeitraum die höchsten Mischungsverhältnisse erreicht und umgekehrt. BURKHARDT et al. (1998) und MOSQUERA et al. (2000) fanden ebenfalls ein Absinken der NH₃-Konzentrationen bei ansteigenden Windgeschwindigkeiten. Diese Beobachtungen könnten darauf zurückzuführen sein, dass durch hohe Windgeschwindigkeiten ein ständiger An- und Abtransport von viel Luftmasse erfolgt. Das wiederum führt dazu, dass aus den NH₃-Emissionen keine hohen NH₃-Konzentrationen in der Luft entstehen können. Denn eine hohe Windgeschwindigkeit führt zu einer Verdünnung der Emissionen.

Beispiel 28. / 29. Mai 2004

In Abbildung 3.6 sind die NH₃-Mischungsverhältnisse und die Windgeschwindigkeit vom 28.05.04, 12 Uhr bis 29.05.04, 12 Uhr dargestellt.

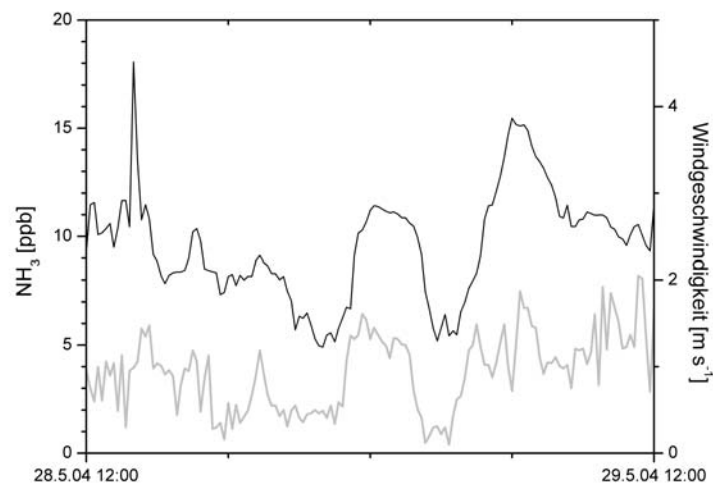


Abbildung 3.6: Vergleich des NH₃-Mischungsverhältnisses (schwarz) und der Windgeschwindigkeit (grau)

Am 28. Mai um kurz nach 19 Uhr sinken die Windgeschwindigkeit und das NH₃-Mischungsverhältnis ab. Kurz vor Mitternacht erfolgt ein Anstieg der beiden Kurven und um ca. 2 Uhr fallen sie wieder. Nach knapp 2 Stunden erfolgt ein erneuter Anstieg der Windgeschwindigkeit und des NH₃-Mischungsverhältnisses.

Wenn die Windgeschwindigkeit ansteigt, wirkt sich das in dem dargestellten Zeitraum auf das NH₃-Mischungsverhältnis positiv aus. Demnach treffen die Erklärungen aus dem vorherigen Beispiel nicht grundsätzlich zu. Wie dieses Beispiel zeigt, kann sich die Windgeschwindigkeit auch genau umgekehrt auf die NH₃-Konzentration auswirken. Dabei könnte von Bedeutung sein, dass die dargestellten Windgeschwindigkeiten in diesem Beispiel insgesamt niedrig sind, sie liegen meist im Bereich von 1 m s⁻¹. Dennoch lässt sich zu diesem Beispiel keine schlüssige Erklärung finden.

3.1.4.4 Ammoniak und Windrichtung

Das NH₃-Mischungsverhältnis zeigt in Einzelfällen auch einen Zusammenhang mit der Windrichtung.

Beispiel 2. bis 4. April 2004

Abbildung 3.7 stellt das NH₃-Mischungsverhältnis und die Windrichtung über den Zeitraum vom 2.04.04, 0 Uhr bis 4.04.04, 0 Uhr dar.

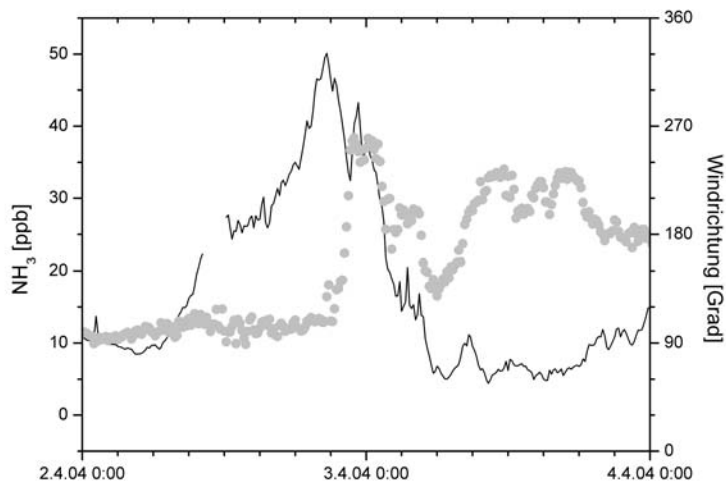


Abbildung 3.7: Vergleich des NH₃-Mischungsverhältnisses (schwarz) und der Windrichtung (grau)

Das NH₃-Mischungsverhältnis am 2. April steigt an, bis es um kurz vor 21 Uhr über 50 ppb erreicht. Über den Zeitraum dieses Anstiegs kam der Wind konstant aus östlichen Richtungen, aus ca. 100°. Innerhalb von anderthalb Stunden dreht der Wind auf westliche Richtungen, auf ca. 250°. Mit der Änderung der Windrichtung ist auch der Anstieg der NH₃-Mischungsverhältnisse unterbrochen und es kommt zu einem Absinken.

Das NH₃-Mischungsverhältnis über diesen Zeitraum war so hoch, dass davon ausgegangen werden kann, dass dies durch eine lokale Quelle verursacht wurde. Durch Abbildung 3.7 lässt sich vermuten, dass sich diese Quelle während des beschriebenen Zeitraumes in östlicher Richtung der Innenstadt Münsters befand. Bei Änderung der Windrichtung auf westliche Richtung sinkt daher das NH₃-Mischungsverhältnis ab.

Dennoch ist diesem Beispiel hinzuzufügen, dass der Verlauf nicht allein durch die Windrichtung zu erklären ist. Vielmehr ist von einem Zusammenspiel verschiedener Faktoren auszugehen. Dem Anhang A ist zu entnehmen, dass in der Nacht des 3. April Niederschlag einsetzt. Somit steigt auch die relative Luftfeuchtigkeit an und fördert ein Absinken der NH₃-Mischungsverhältnisse. Außerdem scheint die Windgeschwindigkeit Einfluss auf das NH₃-Mischungsverhältnis im dargestellten Zeitraum auszuüben. Die Windgeschwindigkeit sinkt beginnend am Mittag des 2. April ab und unterstützt so eine Erhöhung des NH₃-Mischungsverhältnisses, bis sie am Vormittag des 3. April deutlich ansteigt.

3.1.5 Korrelation von NH_3 - mit NO_x -Mischungsverhältnissen

In Abbildung 3.8 sind die NH_3 - und die NO_x -Mischungsverhältnisse gegeneinander aufgetragen.

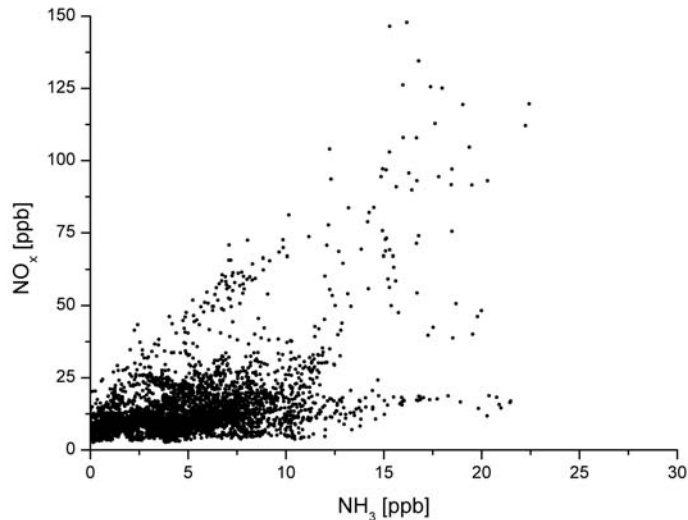


Abbildung 3.8: Korrelation der NH_3 - mit den NO_x -Mischungsverhältnissen. Nur die Zeiträume, in denen sowohl NH_3 - als auch NO_x -Daten vorliegen, sind berücksichtigt.

Die meisten Korrelations-Punkte liegen in einer nicht zu differenzierenden Wolke von 0 bis 10 ppb NH_3 und 0 bis 25 ppb NO_x . Demnach ist kein klarer Zusammenhang zwischen den NH_3 - und den NO_x -Mischungsverhältnissen erkennbar.

Da in der Atmosphäre kein direkter chemischer Zusammenhang zwischen NH_3 und NO_x besteht, wäre eine Korrelation nur bei sich regelmäßig bildenden stabilen Schichtungen zu erwarten. Dann bestünde ein indirekter Zusammenhang zwischen den Anstiegen der NH_3 - und der NO_x -Mischungsverhältnisse, da beide Gase bodennah emittiert werden.

In Abbildung 3.8 wird allerdings deutlich, dass keine hohen NO_x -Mischungsverhältnisse vorkommen ohne ein ebenfalls erhöhtes NH_3 -Mischungsverhältnis. Demnach übt die Meteorologie einen Einfluss auf die Mischungsverhältnisse aus. Dieser ist aber nicht groß genug, um eine signifikante Korrelation zu etablieren.

Von größerem Einfluss auf die Mischungsverhältnisse der Parameter scheinen die Emittenten zu sein. Da der Hauptemittent der Stickoxide der Straßenverkehr und der des Ammoniaks die Landwirtschaft ist, ist kein Zusammenhang bei der Verteilung der Mischungsverhältnisse zu erkennen.

3.2 Ammoniak (NH₃) und Ammonium (NH₄⁺)

Reduzierter Stickstoff (NH_x) liegt in der Atmosphäre sowohl in der Gasphase (NH₃) als auch in der Partikelphase (NH₄⁺) vor.

3.2.1 Verteilung von NH₃ / NH₄⁺ zwischen der Gas- und Partikelphase

In Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 ist der Vergleich von gasförmigem NH₃ und partikelförmigem NH₄⁺ der Messreihen im Mai und im Juni dargestellt. Meist liegt der Anteil der Gasphase über dem der Partikelphase. Bei weit über der Hälfte der Messungen, bei denen sowohl NH₃- als auch NH₄⁺-Daten vorliegen, ist die Konzentration in der Gasphase doppelt so hoch wie in der Partikelphase.

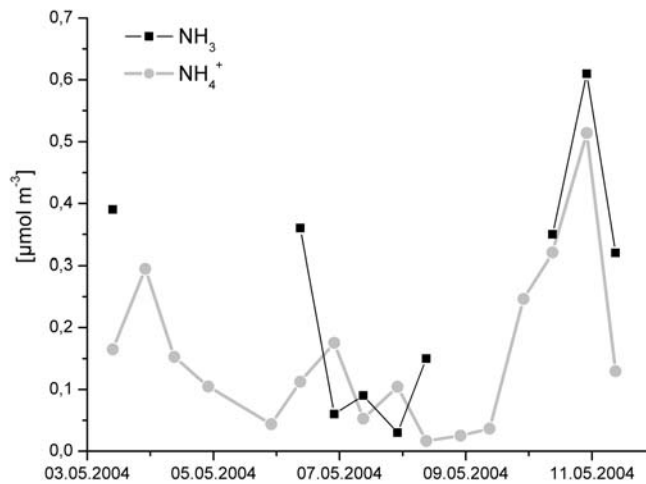


Abbildung 3.9: Vergleich von NH₃ und NH₄⁺ vom 3. bis 11. Mai 2004

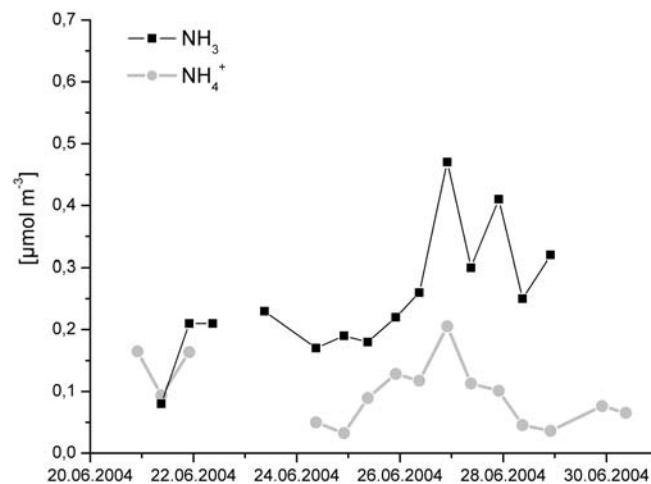


Abbildung 3.10: Vergleich von NH₃ und NH₄⁺ vom 20. bis 30. Juni 2004

Der große Anteil der Gasphase lässt im Allgemeinen auf Quellnähe schließen. Mit zunehmender Entfernung zur Quelle bildet sich immer mehr NH₄⁺ in der Partikelphase (FANGMEIER et al. 1994, KÖLLNER & GÄRTNER 2001).

In der Stadt Münster befindet sich deutlich mehr NH_x in der Gasphase als in der Partikelphase. Da dieser Anteil in der Gasphase mit zunehmender Entfernung zu den Quellen geringer und der Anteil der Partikelphase größer wird, besitzt die Luft über Münster ein hohes Potential, Partikelmasse zu bilden. Dieses hohe Potential zur Bildung von Partikelmasse liegt demnach nicht nur in unmittelbarer Nähe der Emittenten vor, sondern auch in der Stadt in einiger Entfernung zu den Emittenten.

Laut FERM (1998) ist die Umwandlungsrate von NH₃ zu NH₄⁺ abhängig von der Verfügbarkeit von sauren Gasen und Partikeln. Das bedeutet, dass die Transportdistanz von NH₃ abhängig ist von SO₂- und NO_x-Emissionen (FERM 1998). Demnach besteht die Möglichkeit, dass durch die in den letzten Jahren gesunkenen SO₂-Emissionen die Umwandlungsrate von NH₃ zu NH₄⁺ ebenfalls gesunken ist und somit auch vermehrt NH₃ über längere Strecken transportiert wird.

Da sich in der Luft über Münster viel NH_x in der Gasphase befindet und deswegen auch in der Stadt ein hohes Potential vorliegt, Partikelmasse zu bilden, ist der Beitrag von NH₃ aus dem Umland zur Partikelmasse am Messstandort in Münster nicht gänzlich zu erfassen. In größerer Entfernung zu den emittierenden Quellen ist eine zunehmende NH₄⁺-Bildung zu erwarten und somit ein steigender Anteil von NH₄⁺ an der Partikelmasse.

3.2.2 Vergleich mit der Lufttemperatur

Abbildung 3.11 zeigt eine Korrelation der Lufttemperatur zu dem Anteil der Gasphase an NH_x . Die hier verwendeten Daten sind nach dem Kolmogorov-Smirnoff-Test (K-S-Test) normalverteilt (PRESS et al. 1992). Der lineare Korrelationskoeffizient R beträgt 0,44. Somit besteht eine schwache positive Korrelation.

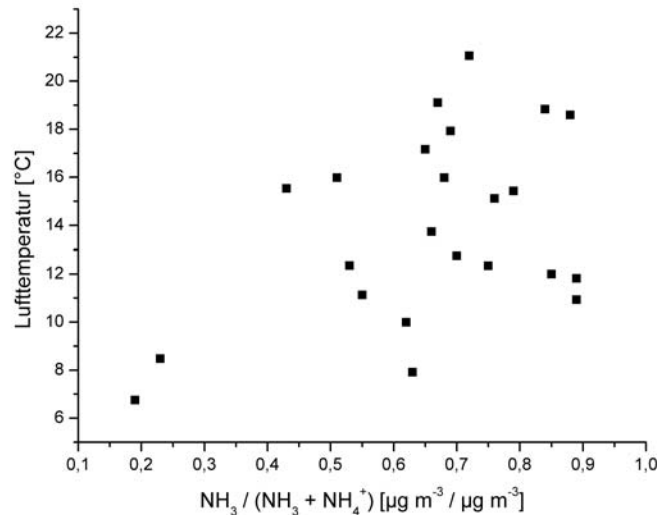


Abbildung 3.11: Korrelation der Lufttemperatur mit dem Anteil von NH_3 an NH_x . Die Konzentrationen sind über 7 bzw. 8 Stunden gemittelt.

In einigen Untersuchungen zeigen NH_3 -Konzentrationen einen Zusammenhang mit der Lufttemperatur (YAMAMOTO et al. 1995, HORVATH & SUTTON 1998, LEE et al. 1999). Das ist auf zwei Gründe zurückzuführen. Erstens nimmt die Quelle von NH_3 dadurch zu, dass höhere Lufttemperaturen die Verflüchtigung von Ammoniak aus tierischen Exkrementen erhöhen (LENHARD & GRAVENHORST 1980, ANDERSON et al. 2003). Zweitens verringern höhere Lufttemperaturen die Stabilität von NH_4NO_3 -Aerosolen (BARTHELMIE & PRYOR 1998) und verschieben so das Gleichgewicht zwischen NH_3 und NH_4^+ zu Gunsten des NH_3 . Beides führt zu einem Anstieg der NH_3 -Konzentration.

Es kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Beispiel kein signifikanter Zusammenhang zwischen den NH_3 -Konzentrationen und der Lufttemperatur besteht, weil der Einfluss von lokalen Quellen auf die NH_3 -Konzentrationen zu groß ist (BURKHARDT et al. 1998).

Erst in größerer Entfernung zu den Emissionsquellen ist ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase (NH_3) und der Partikelphase (NH_4^+) zu erwarten und somit eine enge Korrelation zwischen dem Anteil der Gasphase an NH_x und der Lufttemperatur. Allerdings deutet die schwache positive Korrelation darauf hin, dass sich das System am Messstandort im Schnitt in der Phase der Gleichgewichtseinstellung befindet.

3.2.3 Vergleich mit der relativen Luftfeuchte

In Abbildung 3.12 sind die relative Luftfeuchte und der Anteil der Gasphase an NH_x gegeneinander aufgetragen. Die Daten sind nach dem K-S-Test normalverteilt (PRESS et al. 1992). Der lineare Korrelationskoeffizient R beträgt 0,48. Es besteht eine schwache negative Korrelation zwischen dem Anteil der Gasphase an NH_x und der relativen Luftfeuchte.

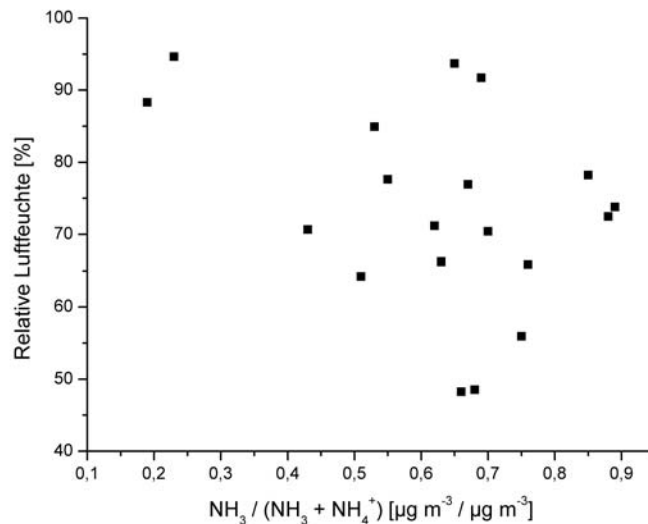


Abbildung 3.12: Korrelation der relativen Luftfeuchte mit dem Anteil von NH_3 an NH_x . Die Konzentrationen sind über 7 bzw. 8 Stunden gemittelt.

In anderen Untersuchungen wurde eine signifikante negative Korrelation zwischen den NH_3 -Konzentrationen und der relativen Luftfeuchtigkeit gefunden (YAMAMOTO et al. 1995, BARTHELMIE & PRYOR 1998). Denn die Reaktionen von NH_3 zu partikulärem NH_4^+ sind sowohl temperatur- als auch feuchteabhängig (STELSON & SEINFELD 1982, RUSSELL et al. 1983). Die relative Luftfeuchtigkeit fördert die Bildung und Stabilität von NH_4NO_3 -Aerosolen (BARTHELMIE & PRYOR 1998) und verursacht somit ein Absinken der NH_3 -Konzentration.

Auch hier ist ein Trend zwischen dem Anteil der Gasphase an NH_x und der relativen Luftfeuchte zu erkennen. Dennoch ist wie in Kapitel 3.2.2 davon auszugehen, dass auf Grund des großen Einflusses der lokalen Quellen keine signifikante Korrelation zwischen der NH_3 -Konzentration und der relativen Luftfeuchte gefunden werden kann (BURKHARDT et al. 1998).

3.3 Ammonium (NH₄⁺), Nitrat (NO₃⁻) und Sulfat (SO₄²⁻)

3.3.1 Chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Abbildung 3.13 zeigt die typische chemische Zusammensetzung der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe. Dabei wurden von allen Messungen mit guter Datenqualität die Median-Konzentrationen von NH₄⁺, NO₃⁻ und SO₄²⁻ für jede Impaktorstufe errechnet.

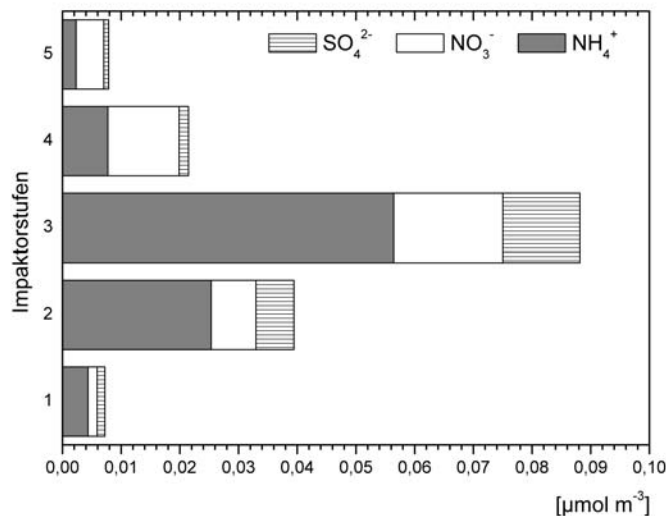


Abbildung 3.13: Median-Konzentrationen von NH₄⁺, NO₃⁻ und SO₄²⁻ auf den Impaktorstufen 1 bis 5.

Insgesamt hat NH₄⁺ von den drei Ionen den größten Anteil an der Partikelmasse. Bei der Summe der Mediane in der Einheit μmol m⁻³ hat NH₄⁺ einen Anteil von 59 %. NO₃⁻ hat einen Anteil von 27 % und SO₄²⁻ von 14 %.

Abbildung 3.13 zeigt insgesamt eine Anreicherung auf Impaktorstufe 3. Die Partikel-Konzentration auf Stufe 3 ist mehr als doppelt so hoch wie die auf Stufe 2, wobei diese insgesamt die zweithöchsten Konzentrationen aufweist. Auf Stufe 3 haben alle drei Ionen ihre höchsten Konzentrationen. Die Median-Konzentrationen auf Stufe 3 sind für NH₄⁺ 0,056 μmol m⁻³, für NO₃⁻ 0,019 μmol m⁻³ und für SO₄²⁻ 0,013 μmol m⁻³.

Die chemische Verteilung auf den einzelnen Stufen fällt unterschiedlich aus. Nitrat ist bei den größeren Partikeln (Stufe 4 und 5) häufiger vorzufinden, wohingegen Ammonium und Sulfat einen größeren Anteil bei den kleineren Partikeln haben. Diese Tendenz ist bei nahezu allen Messungen zu beobachten.

Der insgesamt geringe Sulfat-Anteil ist darauf zurückzuführen, dass SO_2 -Emissionen als wichtige Quelle des partikulären Sulfats in den letzten 15 Jahren in Europa deutlich zurückgegangen sind (KLEMM & LANGE 1999, ERISMAN et al. 2003). Da die Konzentrationen heute weit unterhalb der Grenzwerte zum Schutz der Gesundheit und der Umwelt liegen, wurden viele SO_2 -Messungen eingestellt (LUA 2004a).

Es gibt keine bekannte Emissionsquelle für Nitrat im *coarse mode* (vgl. Kap. 1.3.2). Es wird vermutet, dass *coarse mode*-Nitrat aus der Reaktion von HNO_3 mit *coarse*-Partikeln stammt (ZHUANG et al. 1999). Die Anreicherung von Nitrat bei den größeren Partikeln ist daher durch die Kondensation von HNO_3 auf Seesalz- oder Boden-Partikeln zu erklären, die auf Grund der mechanischen Entstehungsprozesse überwiegend im *coarse mode* zu finden sind (CLARKE et al. 1999, YEATMAN et al. 2001, GUIMBAUD et al. 2002).

Es ist davon auszugehen, dass das gesamte NH_4^+ in der Atmosphäre aus NH_3 entsteht (ASMAN et al. 1989). Die in Abbildung 3.13 deutliche Dominanz von Ammonium lässt daher auf hohe NH_3 -Konzentrationen am Messstandort bzw. in der Umgebung schließen.

Partikel mit Durchmessern zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $1,0 \mu\text{m}$ besitzen die längsten atmosphärischen Aufenthaltszeiten und sammeln sich im *accumulation mode* an (GRAEDEL & CRUTZEN 1994). Der *accumulation mode* stimmt weitestgehend mit der dritten Impaktorstufe überein.

Ist die Partikelmasse auf dieser Stufe deutlich erhöht gegenüber den anderen Stufen, ist davon auszugehen, dass sich die Partikel schon über einen längeren Zeitraum in der Atmosphäre befinden. Dadurch sind viele Reaktionen abgelaufen, die zu einer Anreicherung im *accumulation mode* führen, d.h. man spricht von einem gealterten Aerosol (RAES et al. 2000).

Weiterhin weist eine Dominanz des *accumulation mode* darauf hin, dass keine nennenswerte Partikelbildung stattfindet. Ansonsten wäre der Prozess des Partikelwachstums erkennbar, was sich durch eine Anreicherung von Partikelmasse auf den Stufen 1 und 2 bemerkbar machen würde.

In der Darstellung der Median-Konzentrationen aller Messungen in Abbildung 3.13 ist demnach kein Bildungsprozess von Partikeln erkennbar, sondern es ist von einem gealterten Aerosol auszugehen.

3.3.2 Unterschied Tag / Nacht

Einige Unterschiede sind zu erkennen, wenn man bei der Berechnung der Mediane die Messungen am Tag von denen in der Nacht trennt. In Abbildung 3.14 sind für die Tagesmessungen die Median-Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} für jede Impaktorstufe dargestellt.

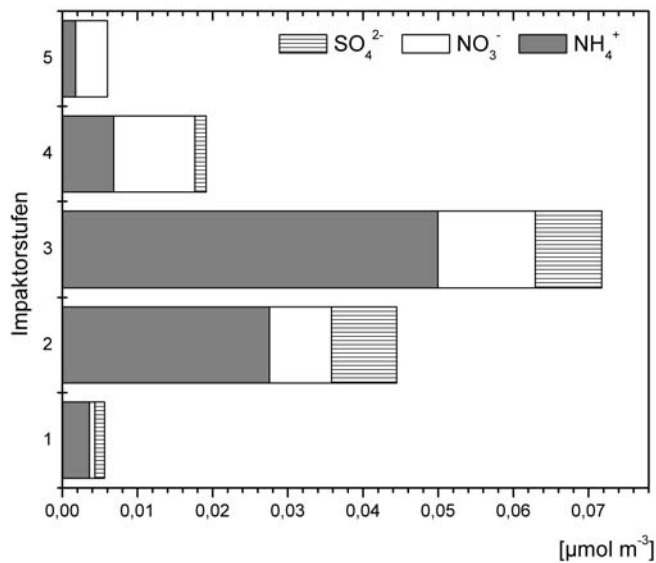


Abbildung 3.14: Median-Konzentrationen von NH₄⁺, NO₃⁻ und SO₄²⁻ auf den Impaktorstufen 1 bis 5 der Tagesmessungen.

Auch bei der Median-Darstellung der Tagesmessungen sind auf Stufe 3 die höchsten Konzentrationen zu finden. Allerdings ist die Dominanz der Stufe 3 bei den Tagesmessungen weniger ausgeprägt als bei allen Messungen insgesamt (Abbildung 3.13), denn Stufe 2 besitzt deutlich mehr als die Hälfte der Partikelmasse der Stufe 3.

Noch deutlicher fällt der Unterschied beim Vergleich mit den Median-Konzentrationen der Nachtmessungen auf, die in Abbildung 3.15 dargestellt sind.

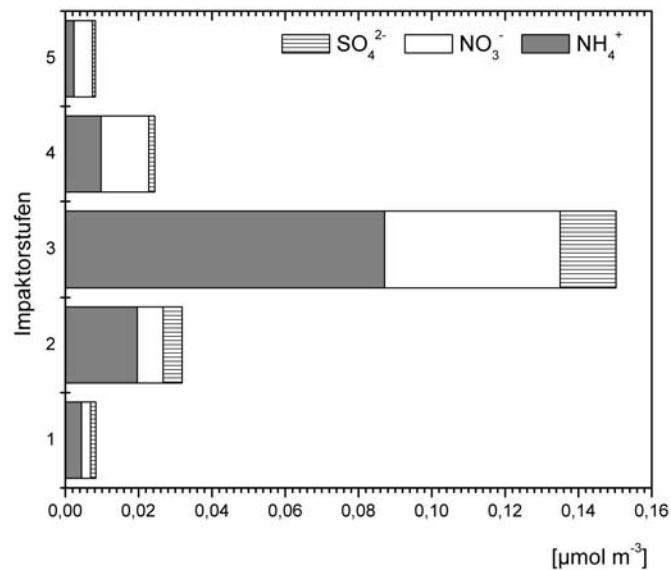


Abbildung 3.15: Median-Konzentrationen von NH₄⁺, NO₃⁻ und SO₄²⁻ auf den Impaktorstufen 1 bis 5 der Nachtmessungen.

Die Dominanz der Stufe 3 ist hier deutlich zu erkennen. Die Stufe 3 ist bei den Nachtmessungen dominanter als bei den Tagesmessungen. Stufe 2 ist bei den Nachtmessungen nur wenig größer als Stufe 4 und weist etwa ein Fünftel der Stufe 3 auf.

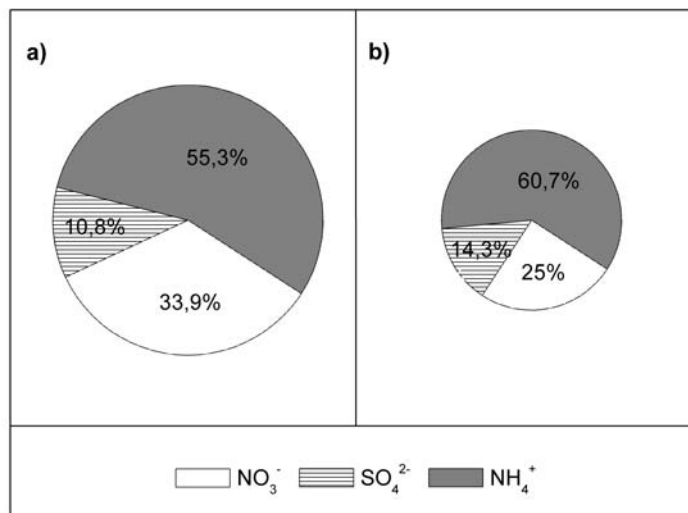
Da bei den Tagesmessungen (Abbildung 3.14) eine Anreicherung auf Stufe 2 zu erkennen ist, sind hier Partikelbildungsprozesse zu vermuten (vgl. Kap. 3.3.1). Auf Grund der ausgeprägten Dominanz der Stufe 3 bei den Messungen insgesamt (Abbildung 3.13) lässt sich schließen, dass diese Prozesse hauptsächlich am Tag und nicht in der Nacht stattfinden.

Auch in anderen Untersuchungen wurde dies beobachtet. KULMALA et al. (2000) fanden heraus, dass Nukleation am Tage fast überall in der Atmosphäre stattfindet. HEINTZENBERG et al. (2003) haben Nukleation an verschiedenen bodennahen Standorten beobachtet. Diese Ereignisse folgten regelmäßigen Tagesschwankungen mit ansteigenden Konzentrationen der *nucleation mode*-Partikel mehrere Stunden nach Sonnenaufgang und einem Maximum einige Stunden später. BOY & KULMALA (2002) fanden Nukleation nur an Tagen mit starker Sonnenstrahlung.

Die sekundäre Bildung von Partikeln erfolgt in der Atmosphäre durch chemische Reaktion von Gasen zu schwerflüchtigen Produkten. Beispielsweise wird organisches Aerosol aus der Oxidation von Terpenen und anderen natürlich emittierten Kohlenwasserstoffen und Sulfat aus der Oxidation von SO₂ gebildet (PENKETT et al. 2003). Wichtige atmosphärische Oxidationsmittel sind das OH-Radikal und Ozon. Diese sind von photochemischen Reaktionen beeinflusst (PENKETT et al. 2003) und somit durch die kurzwellige Strahlung kontrolliert.

BOY & KULMALA (2002) kommen deshalb zu dem Ergebnis, dass die UV-Strahlung der Sonne indirekt die Neubildung von Partikeln und deren Wachstum beeinflusst, da sie die treibende Kraft hinter den photochemischen Reaktionen ist. Demnach sind Nukleationsereignisse am Tag wahrscheinlicher als in der Nacht.

Die Partikelmessungen am Tag und in der Nacht unterscheiden sich nicht nur im Hinblick auf die Partikelbildung. Auch die Konzentrationen der Partikel und ihre chemische Zusammensetzung fallen unterschiedlich aus. Abbildung 3.16 stellt einen Vergleich zwischen den Tages- und Nachtmessungen dar. Dabei bildet die Größe der Kreisfläche die Konzentration insgesamt ab. Abbildung 3.16a zeigt die Mediane der Nachtmessungen und Abbildung 3.16b die der Tagesmessungen. Die Prozentangaben spiegeln die Anteile der einzelnen Ionen an der Gesamtkonzentration wider.



**Abbildung 3.16: a) NH₄⁺, NO₃⁻ und SO₄²⁻ aller Stufen der Nachtmessungen
b) NH₄⁺, NO₃⁻ und SO₄²⁻ aller Stufen der Tagesmessungen**

Anhand der unterschiedlich großen Kreisflächen lässt sich ablesen, dass die Partikel-Konzentrationen bei den Nachtmessungen deutlich höher sind als bei den Tagesmessungen.

Die chemische Zusammensetzung fällt etwas unterschiedlich aus. Der Ammonium- und der Sulfat-Anteil sind am Tag höher als in der Nacht, der Nitrat-Anteil dagegen ist in der Nacht erhöht. Absolut gesehen sind die Sulfat-Konzentrationen am Tag genauso hoch wie in der Nacht. Die Ammonium-Konzentrationen dagegen steigen von 0,09 µmol m⁻³ am Tag auf 0,12 µmol m⁻³ in der Nacht. Die Nitrat-Konzentrationen betragen am Tag 0,04 µmol m⁻³ und in der Nacht 0,08 µmol m⁻³.

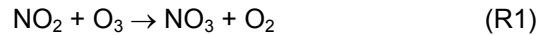
Die erhöhte Partikel-Konzentration nachts könnte auf die meteorologischen Bedingungen in der Nacht zurückzuführen sein. Nachts herrschen normalerweise niedrigere Temperaturen und höhere Luftfeuchtigkeiten als tagsüber. Beides führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Gas-

und Partikelphase zu Gunsten der Partikelphase. Dadurch könnte die Partikelmasse in der Nacht ansteigen.

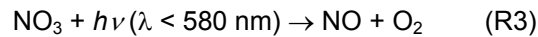
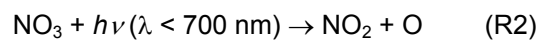
Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Partikel am Tag und in der Nacht kann durch die Reaktionsmechanismen verschiedener N-Verbindungen erklärt werden.

Eine wichtige Rolle spielt dabei das Nitrat-Radikal, das nur nachts effektiv produziert wird. Zunächst werden dazu die Hintergründe erläutert, ausführlich dargestellt in SEINFELD & PANDIS (1998).

Folgende Reaktion führt zur Bildung des Nitrat-Radikals:



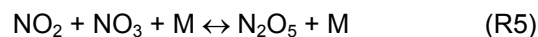
Das NO_3 -Radikal wird tagsüber auf zwei Wegen schnell wieder photolysiert:



Da es ebenfalls schnell mit NO reagiert, können NO und NO_3 nicht koexistieren:



Nachts fallen allerdings auf Grund der Reaktion mit O_3 die NO-Konzentrationen auf nahezu null ab. Somit spielt dieser NO_3 -Abbau in der Nacht keine Rolle. Die Photolyse des NO_3 -Radikals bleibt nachts ebenfalls aus. Daher können die NO_3 -Konzentrationen in der Nacht rapide ansteigen. Dies wiederum führt zu einem Anstieg an N_2O_5 :



Dabei steht N_2O_5 relativ schnell im Gleichgewicht mit NO_2 und dem NO_3 -Radikal. N_2O_5 wiederum reagiert vor allem mit Wassermolekülen auf der Oberfläche von Partikeln:

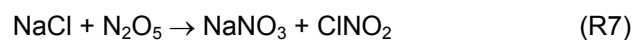


Diese Reaktion verläuft auf der Oberfläche von Partikeln und ist sehr wichtig in der Atmosphäre. Sie ist allerdings am Tage weniger von Bedeutung, da dann der Vorläufer von N_2O_5 , das NO_3 -Radikal, rasch photolysiert wird.

Die Aufnahme von HNO_3 auf Partikeln ist nachts bedeutend effektiver als tagsüber. Denn das gasförmige HNO_3 hat eine hohe Depositionsrate, es wird aus der Atmosphäre sowohl über nasse als auch über trockene Deposition entfernt (LEFER et al. 1999), d.h. nur ein gewisser Anteil des gasförmigen HNO_3 geht in die Partikelphase über. Durch die vor allem nachts ablaufende Reaktion R6 hingegen verläuft die Aufnahme von HNO_3 direkt auf den Partikeln, d.h. das gesamte HNO_3 wird in die Partikelphase überführt.

Aus diesen Gründen kamen auch andere Untersuchungen zu dem Ergebnis ansteigender partikulärer Nitrat-Konzentrationen in der Nacht. MAKAR et al. (1998) fanden bei Nachtmessungen einen erheblichen Anstieg der Partikel im *accumulation mode*. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die nächtliche Produktion von HNO₃ im Zusammenhang mit lokalen NH₃-Emissionen und schon vorhandenen Partikeln zu einem schnellen Anstieg von partikulärem NH₄NO₃ führt.

Auch LEE et al. (1999) stellten erhöhte Nitrat-Konzentrationen in der Nacht fest. Ammonium fanden sie ebenfalls erhöht, allerdings mit einem schwächer ausgeprägten Tag-Nacht-Unterschied. Für Sulfat war dieser Unterschied gar nicht vorhanden. Sie erklären dies durch das Nitrat-Radikal und der damit einhergehenden N₂O₅-Produktion in der Nacht. Die nächtliche Erhöhung des partikulären Nitrats, das sich vor allem im *coarse mode* befand, erklären sie als eine Folge der Reaktion von N₂O₅ mit NaCl:



3.3.3 Charakteristische Verteilungsmuster

Bei der Darstellung einzelner Messungen lassen sich deutliche Abweichungen zur Darstellung der Median-Konzentrationen (Abbildung 3.13) erkennen. Die Anreicherung auf der Stufe 3 lässt sich nicht in allen Messungen wiederfinden.

Vielmehr wurden vier verschiedene Typen von Verteilungsmustern gefunden, folgendermaßen benannt und nach den hier genannten Kriterien beurteilt:

- **Typ Dominanz:** Stufe 3 ist dominant.
- **Typ Partikelbildung:** Stufe 2 hat am meisten Partikelmasse.
- **Typ Vorstufe:** Stufe 3 hat mehr Masse als die anderen Stufen, ist aber nicht dominant.
- **Typ Große Partikel:** Stufe 3 ist dominant und auf Stufe 4 befindet sich mehr Masse als auf Stufe 2.

Dominant ist nur die Stufe 3 ausgeprägt. Dabei ist der Begriff „Dominanz“ wie folgt definiert:

Die Stufe 3 wird als dominant bezeichnet, wenn sie mehr als 50 % der Masse insgesamt hat und Stufe 2 (deren Masse meist am zweithöchsten ist) weniger als 60 % der Masse von Stufe 3 besitzt.

Demnach weisen knapp die Hälfte der Messungen eine Dominanz der Stufe 3 auf (Typ Dominanz und Typ Große Partikel). Von diesen Messungen mit Dominanz auf Stufe 3 hat bei gut einem Viertel die Stufe 4 die zweithöchsten Konzentrationen (Typ Große Partikel). Diese Fälle findet man ausschließlich bei den Nachtmessungen.

Bei knapp 30 % aller Messungen ist mehr Masse auf Stufe 2 als auf Stufe 3 zu finden (Typ Partikelbildung).

Es werden einige Messungen herausgegriffen, um die vier Typen von Verteilungsmustern zu veranschaulichen. Eine vollständige Darstellung aller Messungen befindet sich im Anhang B.

3.3.3.1 Typ Dominanz

In Abbildung 3.17 ist die Verteilung auf den Impaktorstufen der Messung in der Nacht vom 7. auf den 8.05.04 dargestellt.

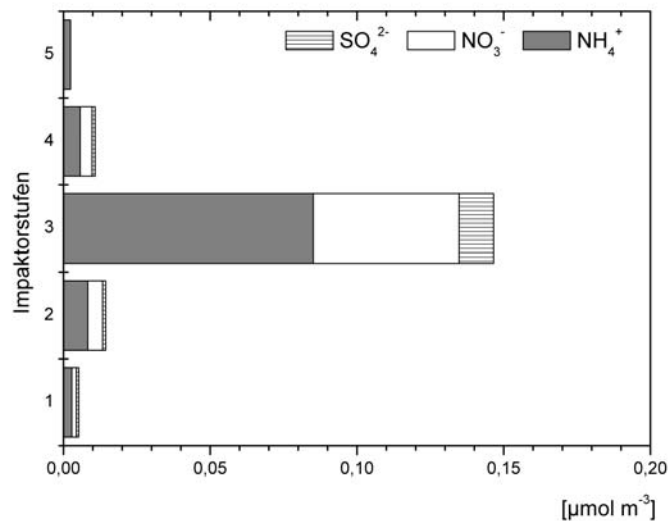


Abbildung 3.17: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 7./8.05.04 von 22:00 bis 5:00 Uhr

Die Dominanz der Stufe 3 ist bei diesem Beispiel sehr deutlich zu erkennen. Die chemische Zusammensetzung ist typisch. Die durchschnittliche Temperatur bei dieser Messung beträgt $6,8^\circ\text{C}$ und die durchschnittliche relative Luftfeuchte $93,8\%$. Am Tage des 7. Mai fiel Niederschlag, während der Messung allerdings kaum noch. Insgesamt findet man auf allen Stufen $0,10 \mu\text{mol m}^{-3} \text{NH}_4^+$. Während der Impaktorprobenahme wurde eine durchschnittliche Konzentration von $0,03 \mu\text{mol m}^{-3} \text{NH}_3$ gemessen.

Die Konzentration von NH_3 ist somit relativ niedrig, die von NH_4^+ ist dagegen mehr als dreimal so hoch. Während der Messung herrscht demnach ein geringes Potential, Partikel zu bilden, denn es befindet sich nur wenig NH_x in der Gasphase. Deswegen ist wenig Partikelmasse auf den niedrigen Stufen zu erwarten.

Es ist davon auszugehen, dass die Partikel des *accumulation mode* von weiter weg herantransportiert werden (RAES et al. 2000) und sich über einen längeren Zeitraum anreichern. In diesem Beispiel wurden demnach so gut wie alle Partikel von einer entfernten Quelle herantransportiert, denn die Stufen 1, 2, 4 und 5 sind sehr gering vertreten. Die Partikel dieser vier Stufen wurden durch den Niederschlag

am Tag des 7.05. ausgewaschen, die Partikel des *accumulation mode* werden dagegen weniger effektiv aus der Atmosphäre entfernt. Da in der näheren Umgebung keine Partikelbildung stattfand, sind kaum andere Partikel als die auf Stufe 3, also die des *accumulation mode*, zu erkennen.

3.3.3.2 Typ Partikelbildung

In Abbildung 3.18 wird die darauf folgende Messung am Tag des 8.05.04 dargestellt.

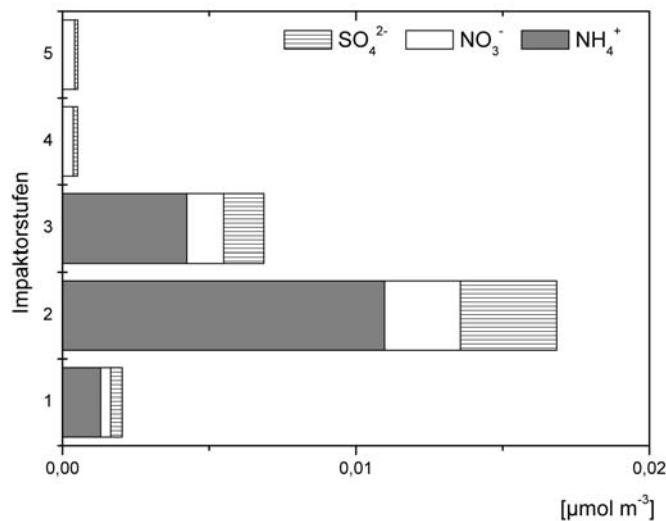


Abbildung 3.18: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 8.05.04 von 9:00 bis 17:00 Uhr

Bei dieser Messung ist die Partikelmasse insgesamt sehr gering, die Masse auf Stufe 2 allerdings relativ hoch. Die durchschnittliche Temperatur beträgt $10,9^\circ\text{C}$, die relative Luftfeuchte 63,3 %. Die NH_4^+ -Konzentration aller Stufen beträgt insgesamt $0,02 \mu\text{mol m}^{-3}$. Sie ist demnach fünfmal geringer als bei der vorherigen Messung. Die mittlere NH_3 -Konzentration beträgt $0,15 \mu\text{mol m}^{-3}$, das ist wiederum fünfmal so hoch wie in der Nacht zuvor. Das Verhältnis zwischen NH_x in der Gas- und in der Partikelphase hat sich also umgekehrt. Bei dieser Messung befindet sich bedeutend mehr NH_x in der Gas- als in der Partikelphase.

Ein möglicher Grund für eine solche Situationsänderung könnte ein kräftiger Niederschlag sein. Er könnte die Partikelmasse auswaschen. Bei danach günstigen meteorologischen Bedingungen und möglicherweise steigenden NH_3 -Emissionen könnte die NH_3 -Konzentration ansteigen und zur Bildung von Partikelmasse beitragen. Dies ist allerdings nicht der Fall, zwischen der Nachtmessung am 7./8.05. und der darauffolgenden Tagesmessung am 8.05. gab es keinen Niederschlag.

Eine andere Möglichkeit ist ein Luftmassenwechsel mit Luftmassen aus Gegenden mit niedriger Partikelmasse durch Veränderung der vorherrschenden Windrichtung.

Am Abend des 7.05. kam der Wind aus westlichen Richtungen um 250° , die Windgeschwindigkeit betrug etwa 4 m s^{-1} . Der Wind drehte, kam mehr aus südlichen Richtungen, drehte weiter, bis beim nächsten Messbeginn am 8.05. um 9:00 Uhr der Wind aus östlichen Richtungen um 100° kam, bei Windgeschwindigkeiten von etwa 3 m s^{-1} .

Die Luftmassen mit gealtertem Aerosol während der Nachtmessung am 7./8.05. kamen demnach aus westlichen Richtungen nach Münster. Bei Drehung der Windrichtung auf Osten wurden diese Luftmassen weggetragen, stattdessen gelangten Luftmassen mit geringer Partikelkonzentration nach Münster. Mit den steigenden NH_3 -Konzentrationen und der beginnenden kurzweiligen Strahlung setzte auch Partikelbildung ein.

Bis auf eine Ausnahme befindet sich bei allen Messungen des Typs Partikelbildung, an denen sowohl NH_3 - als auch NH_4^+ -Daten vorliegen, ein Vielfaches an reduziertem Stickstoff in der Gasphase gegenüber der Partikelphase. In zwei Fällen wurde in der Gasphase im Vergleich zur Partikelphase neunmal so viel NH_x gemessen.

KULMALA et al. (2000) finden zwei begünstigende Bedingungen für Partikelneubildung. Demnach ist eine geringe Konzentration an schon existierenden Partikeln für Partikelneubildung günstig, denn dadurch ist die homogene gegenüber der heterogenen Nukleation begünstigt. Zum anderen treibt eine hohe Konzentration an kondensierbaren Gasen wie Ammoniak das Wachstum der neu gebildeten Partikel durch Kondensation an.

Auch RAES et al. (2000) finden häufig hohe Konzentrationen der kleinen Partikel, wenn die gesamte Partikeloberfläche gering ist.

Die Partikelmasse am Tage des 8.05. fällt sehr gering aus. Auch die anderen Fälle des Typs Partikelbildung weisen eine niedrige Partikelmasse auf. Der Mittelwert der Partikelmasse beim Typ Partikelbildung ist weniger als ein Drittel so groß wie der Mittelwert der Partikelmasse aller anderen Typen.

In Abbildung 3.19 wird ein zweites Beispiel des Typs Partikelbildung dargestellt. Hier wird insbesondere auf eine Auffälligkeit eingegangen.

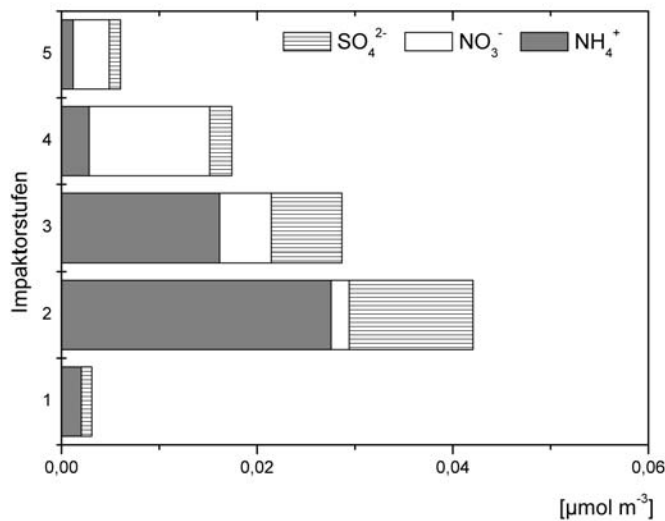


Abbildung 3.19: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 24.06.04 von 9:00 bis 17:00 Uhr

Die Partikelmasse fällt insgesamt gering aus, auf Stufe 2 befindet sich allerdings relativ viel Masse. Wie beim vorherigen Beispiel ist die durchschnittliche NH_3 -Konzentration im Verhältnis zur NH_4^+ -Konzentration sehr hoch. Die Konzentrationen betragen $0,17 \mu\text{mol m}^{-3} \text{NH}_3$ und $0,05 \mu\text{mol m}^{-3} \text{NH}_4^+$. Auffällig ist die chemische Verteilung bei dieser Messung. Die Tendenz zu einem größeren Anteil an Nitrat bei größeren Partikeln und einem größeren Anteil von Ammonium und Sulfat bei kleineren Partikeln ist hier besonders stark ausgeprägt.

Untersuchungen in den letzten Jahren ergaben, dass vor allem Schwefelsäure als Oxidationsprodukt von Schwefeldioxid an den Prozessen der Partikelneubildung beteiligt ist (KULMALA et al. 2000). Diese Ergebnisse lassen sich hier bestätigen.

Während der Messung betrug die durchschnittliche SO_2 -Konzentration an der Station VMUE (Münster-Friesenring, vgl. Kap. 3.4) des Landesumweltamtes NRW (LUA) $16 \mu\text{g m}^{-3}$ (LUA 2004b). Das ist relativ viel, wenn man das Jahresmittel 2003 von $6 \mu\text{g m}^{-3}$ betrachtet.

Diese höheren SO_2 -Konzentrationen haben zu einer erhöhten Schwefelsäure-Konzentration geführt. Das wiederum trieb die Partikelbildung an.

Sulfat scheint hier zu einem großen Anteil an dem Partikelneubildungsprozess beteiligt zu sein.

3.3.3.3 Typ Vorstufe

In Abbildung 3.20 ist die Verteilung auf den Impaktorstufen der Messung am Tage des 3.05.04 dargestellt.

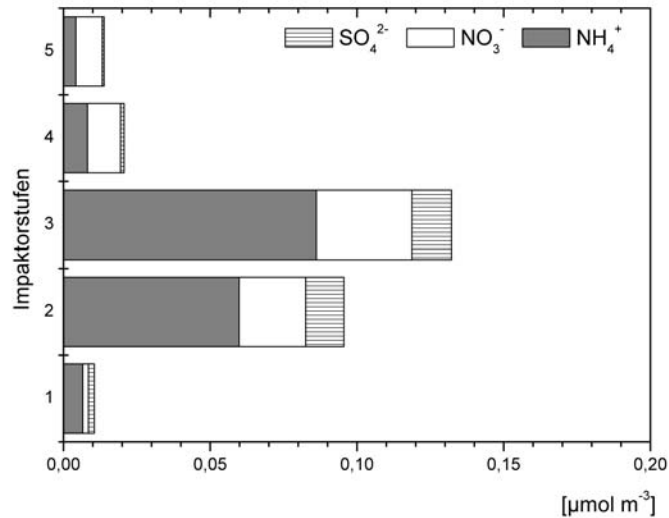


Abbildung 3.20: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 3.05.04 von 9:00 bis 17:00 Uhr

Bei dieser Messung hat die Stufe 3 am meisten Partikelmasse. Sie ist allerdings nicht dominant ausgeprägt, denn die Konzentration auf Stufe 2 fällt relativ hoch aus. Die durchschnittliche Temperatur beträgt $17,9^\circ\text{C}$, die relative Luftfeuchte $49,1\%$. Die durchschnittliche NH_3 -Konzentration liegt bei $0,39 \mu\text{mol m}^{-3}$ und ist damit mehr als doppelt so hoch wie die NH_4^+ -Konzentration von $0,17 \mu\text{mol m}^{-3}$.

Die Merkmale des Typs Partikelbildung sind bei dem Typ Vorstufe ebenfalls zu erkennen, sie sind allerdings nicht ganz so stark ausgeprägt.

Das Verhältnis von reduziertem Stickstoff in der Gasphase zu der Partikelphase ist beim Typ Vorstufe deutlich geringer als beim Typ Partikelbildung, allerdings immer noch höher als der Durchschnitt bei den anderen Typen. Bei allen Messungen des Typs Vorstufe, an denen sowohl NH_3 - als auch NH_4^+ -Daten vorliegen, befindet sich im Mittel rund 2,4-mal soviel NH_x in der Gas- wie in der Partikelphase. Bei den Typen Dominanz und Große Partikel befindet sich im Mittel 1,7-mal soviel in der Gas- wie in der Partikelphase.

Weiterhin ist die Partikelmasse des Typs Vorstufe deutlich erhöht gegenüber dem Typ Partikelbildung. Sie ist aber immer noch niedriger als bei den beiden anderen Typen Dominanz und Große Partikel.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle Merkmale des Typs Partikelbildung in der Tendenz auch beim Typ Vorstufe zutreffen, allerdings deutlich schwächer ausgeprägt.

3.3.3.4 Typ Große Partikel

Abbildung 3.21 zeigt die Verteilung der Messung in der Nacht vom 10. auf den 11.05.04.

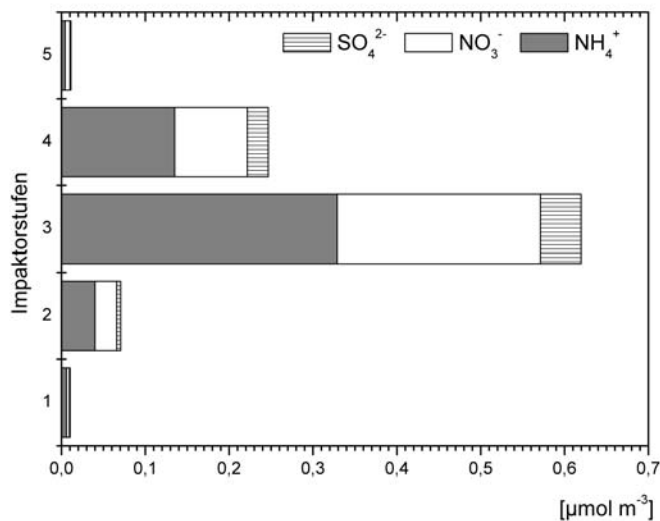


Abbildung 3.21: Konzentrationen von NH₄⁺, NO₃⁻ und SO₄²⁻ auf den einzelnen Stufen bei der Messung am 10./11.05.04 von 22:00 bis 5:00 Uhr

Bei dieser Messung ist die Partikelmasse insgesamt sehr hoch. Es dominiert die Stufe 3, Stufe 4 ist allerdings ausgeprägter als Stufe 2. Die durchschnittliche Temperatur beträgt 12,4°C und die Luftfeuchte 88,3 %. Die NH₃-Konzentration ist relativ hoch, sie beträgt 0,61 µmol m⁻³. Die NH₄⁺-Konzentration fällt allerdings fast ebenso hoch aus mit 0,51 µmol m⁻³.

Bei dieser Messung ist ein hoher Nitrat-Anteil festzustellen, vor allem auf Stufe 3, aber auch auf Stufe 4. Wie in Kapitel 3.3.2 erklärt, führt die erhöhte Produktion des NO₃-Radikals in der Nacht zu einem Anstieg des partikulären Nitrats. Dabei entstehen vor allem NH₄NO₃ im *accumulation mode* (MAKAR et al. 1998) und NaNO₃ im *coarse mode* (LEE et al. 1999).

Dementsprechend traten alle Fälle des Typs Große Partikel nachts auf. Die Partikelmasse des Typs Große Partikel ist im Vergleich zu der aller anderen Typen deutlich erhöht.

3.3.3.5 Übersicht der vier Typen

Zusammenfassend sind in Tabelle 3.5 die wesentlichen Unterschiede der vier Typen Dominanz, Große Partikel, Vorstufe und Partikelbildung dargestellt.

Tabelle 3.5: Übersicht der verschiedenen Typen von Verteilungsmustern und deren Merkmale

	Dominanz	Große Partikel	Vorstufe	Partikel- bildung
Mittlere Partikelmasse [$\mu\text{g m}^{-3}$]				
Stufe 5	0,35	0,45	0,80	0,32
Stufe 4	0,95	4,17	1,13	0,74
Stufe 3	7,46	13,78	4,01	1,03
Stufe 2	2,03	1,18	2,81	1,39
Stufe 1	0,31	0,29	0,48	0,33
alle Stufen	11,10	19,87	9,23	3,81
Median-Konzentration [$\mu\text{mol m}^{-3}$]				
NH ₃	0,21	0,22	0,35	0,18
NH ₄ ⁺	0,11	0,21	0,12	0,04
NO ₃ ⁻	0,07	0,15	0,06	0,02
SO ₄ ²⁻	0,03	0,02	0,03	0,01
Tagesmessungen	5	0	4	5
Nachtmessungen	6	4	2	4

Weitere Unterschiede zwischen den dargestellten Typen in Bezug auf die Herkunft der Luftmassen werden in Kapitel 3.5 erläutert.

3.3.4 Ionenladungsbilanz

Bisherige Untersuchungen an anderen Standorten ergaben, dass NH₄⁺, NO₃⁻ und SO₄²⁻ die wichtigsten anorganischen Ionen des atmosphärischen Aerosols sind (LEE et al. 1999, HELD et al. 2002). Ist dies auch hier der Fall, so sollte zwischen diesen dominierenden Ionen die Ladungsbilanz nahezu vollständig ausgeglichen sein.

3.3.4.1 Bilanz aller Impaktorstufen

In Abbildung 3.22 sind die Äquivalenzkonzentrationen der Ammonium-Ionen gegen die Summe aus Nitrat- und Sulfat-Ionen aufgetragen. Zusätzlich ist eine Gerade der Funktion $y = x$ abgebildet, die einer ausgeglichenen Ionenladungsbilanz entspricht.

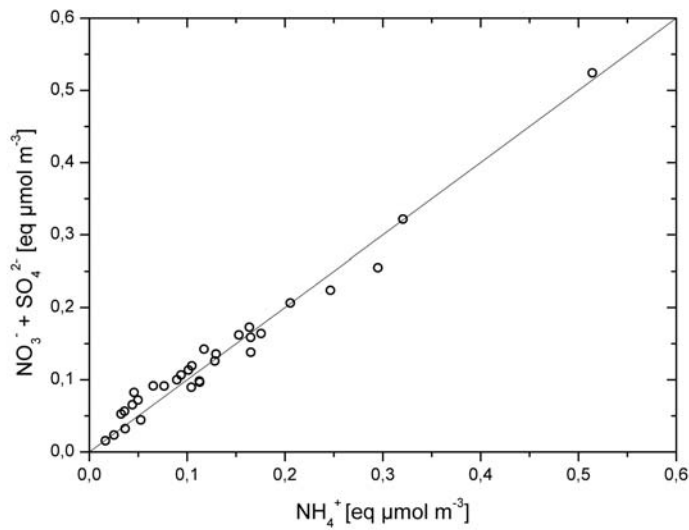


Abbildung 3.22: Ionenladungsbilanz des gesamten Impaktors bei allen Messungen

Die Datenpunkte liegen eng um die Gerade. Deswegen kann man von einer ausgeglichenen Ionenladungsbilanz bei allen Messungen guter Datenqualität ausgehen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass mit den analysierten Ionen die dominierenden Ionen erfasst wurden.

Die Bilanz der einzelnen Stufen fällt allerdings unterschiedlich aus.

3.3.4.2 Bilanz der einzelnen Stufen

In Abbildung 3.23 ist die Ionenladungsbilanz der Stufe 1 aufgetragen.

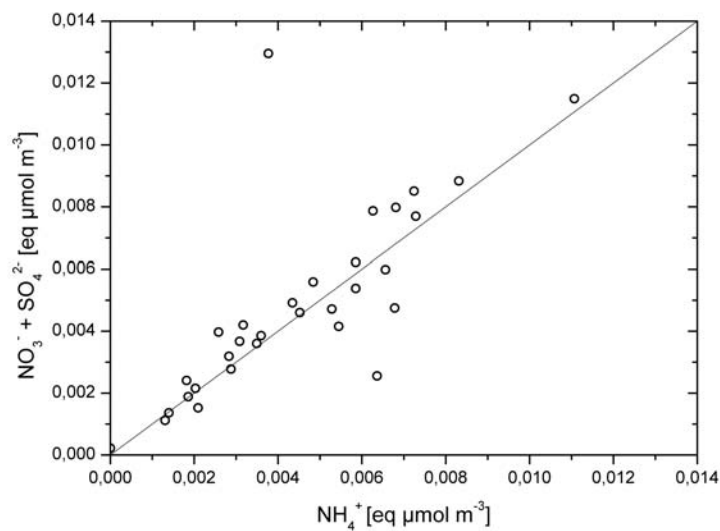


Abbildung 3.23: Ionenladungsbilanz auf Stufe 1

Die Bilanz auf Stufe 1 ist relativ ausgeglichen. Es gibt jedoch auch Abweichungen zu beiden Seiten der Gerade $y = x$. Es kann insgesamt allerdings weder von einem Anionen- noch Kationen-Überschuss gesprochen werden.

Abbildung 3.24 stellt die Ionenladungsbilanz der Stufe 2 dar.

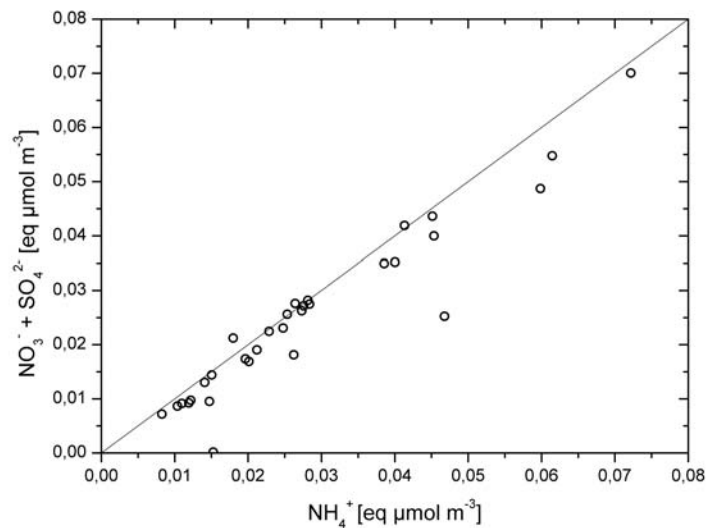


Abbildung 3.24: Ionenladungsbilanz auf Stufe 2

Die Ionenladungsbilanz auf Impaktorstufe 2 scheint ausgeglichen. Einzelne Abweichungen sind hier weniger von Bedeutung. Auf Grund der geringen Konzentrationen wirken sich Messungenauigkeiten stärker auf die Ionenladungsbilanz aus.

Abbildung 3.25 zeigt die Ionenladungsbilanz der Impaktorstufe 3.

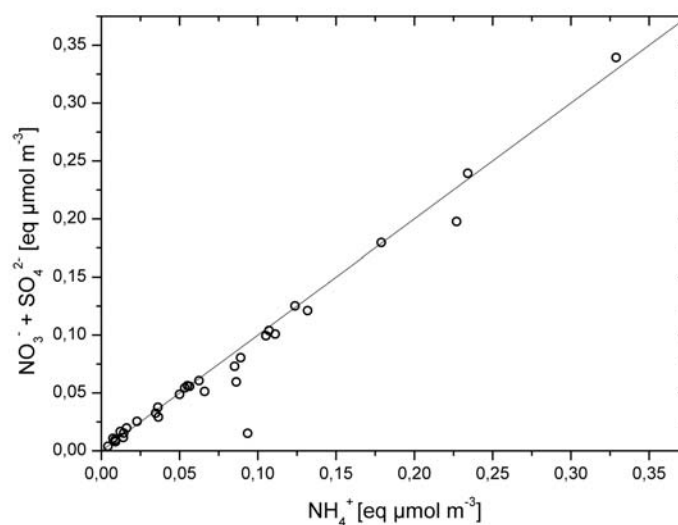


Abbildung 3.25: Ionenladungsbilanz auf Stufe 3

Auch auf Stufe 3 ist eine relativ ausgeglichene Ionenladungsbilanz zwischen den drei Spezies NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} zu sehen. Auf Grund der großen Partikelmasse auf Stufe 3 wird die insgesamt ausgeglichene Ionenladungsbilanz (Abbildung 3.22) von dieser Stufe dominiert.

In Abbildung 3.26 ist die Ionenladungsbilanz der Stufe 4 dargestellt.

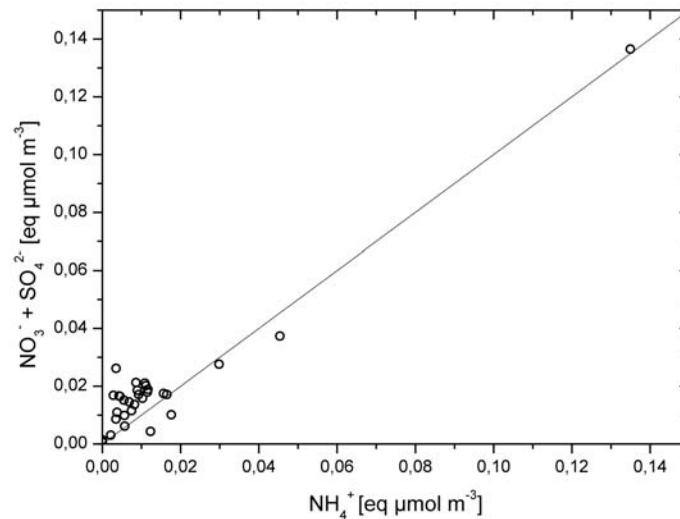


Abbildung 3.26: Ionenladungsbilanz auf Stufe 4

Die Abweichungen zur Gerade $y = x$ deuten auf eine nicht ausgeglichene Ionenladungsbilanz auf der Impaktorstufe 4. Es ist eine Tendenz zum Anionen-Überschuss zu beobachten.

Abbildung 3.27 zeigt die Ionenladungsbilanz der Impaktorstufe 5.

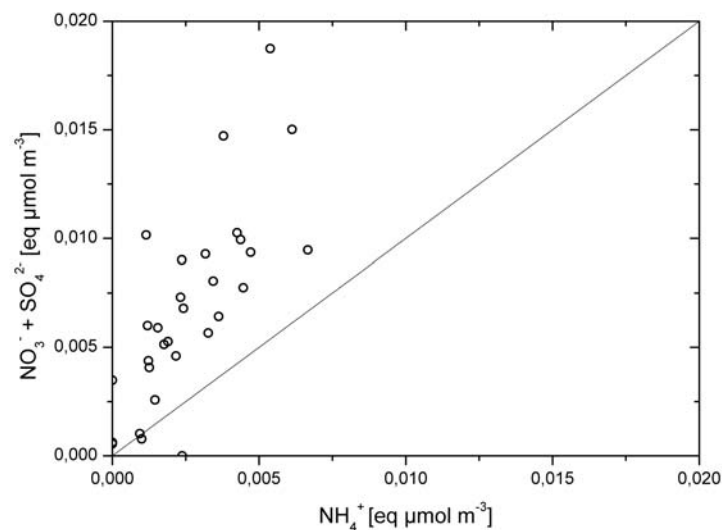
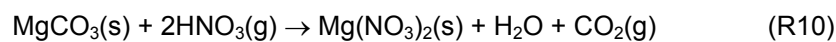
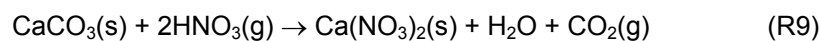
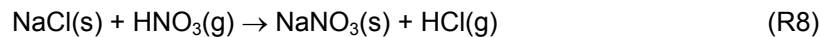


Abbildung 3.27: Ionenladungsbilanz auf Stufe 5

Hier zeigt sich deutlich, was schon auf Stufe 4 (Abbildung 3.26) zu erkennen ist. Die analysierten Anionen haben einen größeren Anteil an der Stufe 5 als das Kation Ammonium. Das führt dazu, dass die Ionenladungsbilanz auf der Stufe 5 insgesamt nicht ausgeglichen ist.

Bei dieser Darstellung wurden die Daten der Messung am Tage des 11.05.04 herausgenommen, da diese einen erheblichen Anionen-Überschuss widerspiegeln und sich daher weit außerhalb der gewählten Skala befanden. Die Bilanz an diesem Tag entsprach $0,002 \text{ eq } \mu\text{mol m}^{-3} \text{ NH}_4^+$ und $0,098 \text{ eq } \mu\text{mol m}^{-3} \text{ NO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$. Es ist in diesem Fall wahrscheinlich von einem Messfehler auszugehen, verursacht entweder durch Verunreinigung der Impaktorstufe oder durch einen Analysefehler.

Der auf Stufe 4 und insbesondere auf Stufe 5 beobachtete Anionen-Überschuss lässt sich durch die Nitrat-Anreicherung bei den größeren Partikeln erklären (vgl. Kap. 3.3.1). Nitrat reichert sich vor allem auf Seesalz- und Boden-Partikeln im *coarse mode* an (ZHUANG et al. 1999). Durch Reaktionen des gasförmigen HNO_3 mit Verbindungen auf Seesalz- und Boden-Partikeln entstehen Nitrat-Verbindungen im *coarse mode*:



So könnte bei den größeren Partikeln ein nicht vernachlässigbarer Anteil an Na^+ aus Seesalz-Partikeln und Ca^{2+} und Mg^{2+} aus den Boden-Partikeln enthalten sein, der das Kationen-Defizit der Ionenladungsbilanz erklärt.

3.4 Partikelmasse

Durch einen Vergleich der Partikelmasse der drei analysierten Ionen NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} mit der PM_{10} -Konzentration ist es möglich, den Anteil dieser Ionen an der Gesamtmasse des PM_{10} zu bestimmen.

Dazu wird die Partikelmasse am Messstandort mit den in Münster vom Landesumweltamt NRW (LUA) gemessenen PM_{10} -Konzentrationen verglichen. PM_{10} wird in der Stadt Münster an zwei Stationen gemessen, in Münster-Geist (MSGE) und Münster-Friesenring (VMUE).

MSGE ist eine Station für städtische Hintergrundmessungen und befindet sich mitten in einem Wohngebiet. Sie liegt ca. 2,5 km südlich des Messstandortes. Die Station VMUE ist eine so genannte Verkehrsstation, sie liegt direkt an einer Hauptverkehrsstraße. VMUE befindet sich knapp 2 km nördlich des Messstandortes.

In beiden Stationen wird routinemäßig Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und PM_{10} gemessen. Schwefeldioxid wird nur am Friesenring und Ozon nur im Geistviertel gemessen. Im Internet sind alle Daten der LUA-Stationen abrufbar (LUA 2004a). Die PM_{10} -Konzentrationen werden dort als stündlich berechnete gleitende 24-Stundenmittelwerte angegeben. Die Nachweisgrenze liegt bei $10 \mu\text{g m}^{-3}$.

Die hier verwendeten PM₁₀-Daten des LUA sind Stundenmittelwerte (GEIGER 2004).

Abbildung 3.28a und b zeigen einen Vergleich zwischen den LUA-Stationen im Geistviertel (MSGE) und am Friesenring (VMUE) und den auf dem Institutsdach durchgeführten Messungen (Paco) der Messperioden im Mai und Juni.

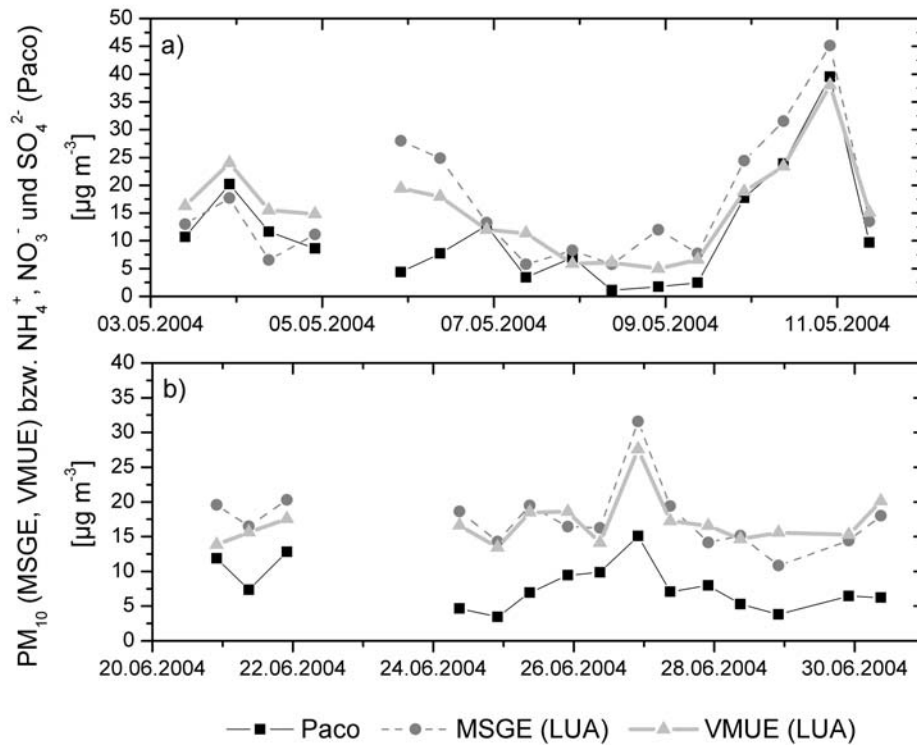


Abbildung 3.28: Vergleich der PM₁₀-Messungen des LUA in Münster-Geist (MSGE) und Münster-Friesenring (VMUE) mit Konzentrationen am Messstandort (Paco) für die Zeiträume a) im Mai und b) im Juni

Meist liegt die am Messstandort gemessene Partikelmasse (Paco) unter den von den LUA-Stationen gemessenen PM₁₀-Partikelmassen. Die Anteile der Impaktormessungen an den PM₁₀-Messungen schwanken in der Messperiode im Mai etwas. Im Juni dagegen, wo auch die beiden LUA-Stationen einheitlicher verlaufen, zeigen die Impaktormessungen einen gleichmäßigeren Anteil. Dort verlaufen alle drei Konzentrationen nahezu parallel zueinander.

In Tabelle 3.6 sind die Anteile von der am Messstandort gemessenen Partikelmasse an den PM₁₀-Massen der beiden LUA-Stationen aufgelistet. Zusätzlich werden der Mittelwert und die Standardabweichung dargestellt. Beide errechneten Anteile sind nach dem Kolmogorov-Smirnoff-Test (K-S-Test) normalverteilt (PRESS et al. 1992).

Tabelle 3.6: Anteile der Paco-Messungen an PM₁₀-Messungen der LUA-Stationen Münster-Geist (MSGE) und Münster-Friesenring (VMUE)

Datum	Anteil von Paco an MSGE [%]	Anteil von Paco an VMUE [%]
3.5.04 9:00-17:00	82	66
3.5.04 22:00-5:00	114	84
4.5.04 9:00-17:00	177	75
4.5.04 22:00-5:00	77	58
5.5.04 22:00-5:00	16	23
6.5.04 9:00-17:00	31	43
6.5.04 22:00-5:00	96	107
7.5.04 9:00-17:00	59	30
7.5.04 22:00-5:00	85	120
8.5.04 9:00-17:00	19	18
8.5.04 22:00-5:00	15	35
9.5.04 9:00-17:00	32	38
9.5.04 22:00-5:00	73	94
10.5.04 9:00-17:00	76	102
10.5.04 22:00-5:00	88	104
11.5.04 9:00-17:00	72	64
20.6.04 22:00-5:00	61	86
21.6.04 9:00-17:00	45	47
21.6.04 22:00-5:00	63	73
24.6.04 9:00-17:00	25	28
24.6.04 22:00-5:00	24	26
25.6.04 9:00-17:00	36	38
25.6.04 22:00-5:00	57	51
26.6.04 9:00-17:00	61	70
26.6.04 22:00-5:00	48	55
27.6.04 9:00-17:00	37	41
27.6.04 22:00-5:00	56	48
28.6.04 9:00-17:00	35	36
28.6.04 22:00-5:00	35	24
29.6.04 22:00-5:00	45	42
30.6.04 9:00-17:00	35	31
Mittelwert	57	57
Standardabweichung	34	28

Der Anteil der Paco-Messungen über die gesamte Messperiode ergibt sowohl für die Station MSGE als auch für VMUE jeweils einen Mittelwert von rund 57 %. Das bedeutet, die drei Ionen NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} am Messstandort machen rund 60 % des PM_{10} der beiden LUA-Stationen in Münster aus. Auf Grund früherer Untersuchungen und der ausgeglichenen Ionenladungsbilanz (vgl. Kap. 3.3.4) wird davon ausgegangen, dass die drei Ionen NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} unter den anorganischen Ionen dominierend sind. Den größten Anteil der restlichen 43 % tragen wahrscheinlich organische Verbindungen zur PM_{10} -Konzentration bei.

Anhand der Impaktormessungen lässt sich der Anteil von NH_4^+ an den drei analysierten Ionen berechnen. Im Mittel besitzt NH_4^+ einen Anteil von 24 % an der Gesamtmasse der drei Ionen. Demnach hat NH_4^+ einen Anteil von 24 % an den 60 % der drei Ionen am PM_{10} . Insgesamt kommt NH_4^+ damit auf einen Anteil von 14 % an der Partikelmasse bis 10 μm . Da das gesamte atmosphärische NH_4^+ aus NH_3 gebildet wird (ASMAN et al. 1989), trägt die sekundäre Partikelbildung durch NH_3 in Münster 14 % zum PM_{10} bei.

3.5 Rückwärtstrajektorien

In den Niederlanden gibt es europaweit die höchsten Ammoniak-Emissionen bezogen auf die Fläche (HOOGERVORST 1998). Münster liegt ca. 70 km östlich der niederländischen Grenze. Da in diesen Breitengraden meist Westwind vorherrscht, ist es möglich, dass Münster von den hohen NH_3 -Emissionen in den Niederlanden betroffen ist.

NH_3 wird meist nicht über längere Distanzen transportiert, da es bald trocken deponiert oder zu NH_4^+ auf Partikeln kondensiert (KRUPA 2003). NH_4^+ hingegen kann über lange Distanzen transportiert werden. Die Umwandlungsrate von NH_3 zu NH_4^+ ist abhängig von der Verfügbarkeit von sauren Gasen und Partikeln (FERM 1998). Sie wird allerdings nicht als groß genug eingeschätzt, um die NH_4^+ -Konzentrationen zu einem Großteil von lokalen Emissionen zu beeinflussen (ASMAN et al. 1989). Das bedeutet, dass die NH_4^+ -Konzentrationen von entfernter liegenden Quellen bestimmt und herantransportiert werden.

Durch den häufigen Westwind gelangen Luftmassen nach Münster, die vorher über die Niederlande gezogen sind. Luftmassen, die in Bodennähe entlang ziehen, können hohe NH_3 -Konzentrationen mit sich tragen. Auf dem Weg nach Münster könnte genug Zeit vergangen sein, dass sich NH_4^+ aus den hohen NH_3 -Konzentrationen in den Niederlanden bilden konnte. Demnach könnten sich die hohen NH_3 -Konzentrationen in den Niederlanden in Münster als hohe NH_4^+ -Konzentrationen in der Partikelphase bemerkbar machen.

Es wurde darauf verzichtet, einen möglichen Zusammenhang zwischen den NH_3 -Konzentrationen in Münster und der Herkunft der Luftmassen zu untersuchen, da in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 festgestellt wurde, dass der Einfluss lokaler Quellen auf die NH_3 -Konzentrationen in Münster groß ist. Die lokalen Emittenten liegen im Münsterland, das die Stadt Münster aus allen Himmelsrichtungen umgibt.

Für die Zeiträume der Impaktormessungen wurden mit dem HYSPLIT-Modell Rückwärtstrajektorien errechnet (vgl. Kap. 2.5). Anhand der ausgegebenen Textdateien wurde errechnet, wie viele Stunden sich die Luft in den letzten 120 Stunden über den Niederlanden befand.

Zur Veranschaulichung wurden drei Beispiele der Rückwärtstrajektorien ausgewählt, dargestellt in Abbildung 3.29, Abbildung 3.30 und Abbildung 3.31.

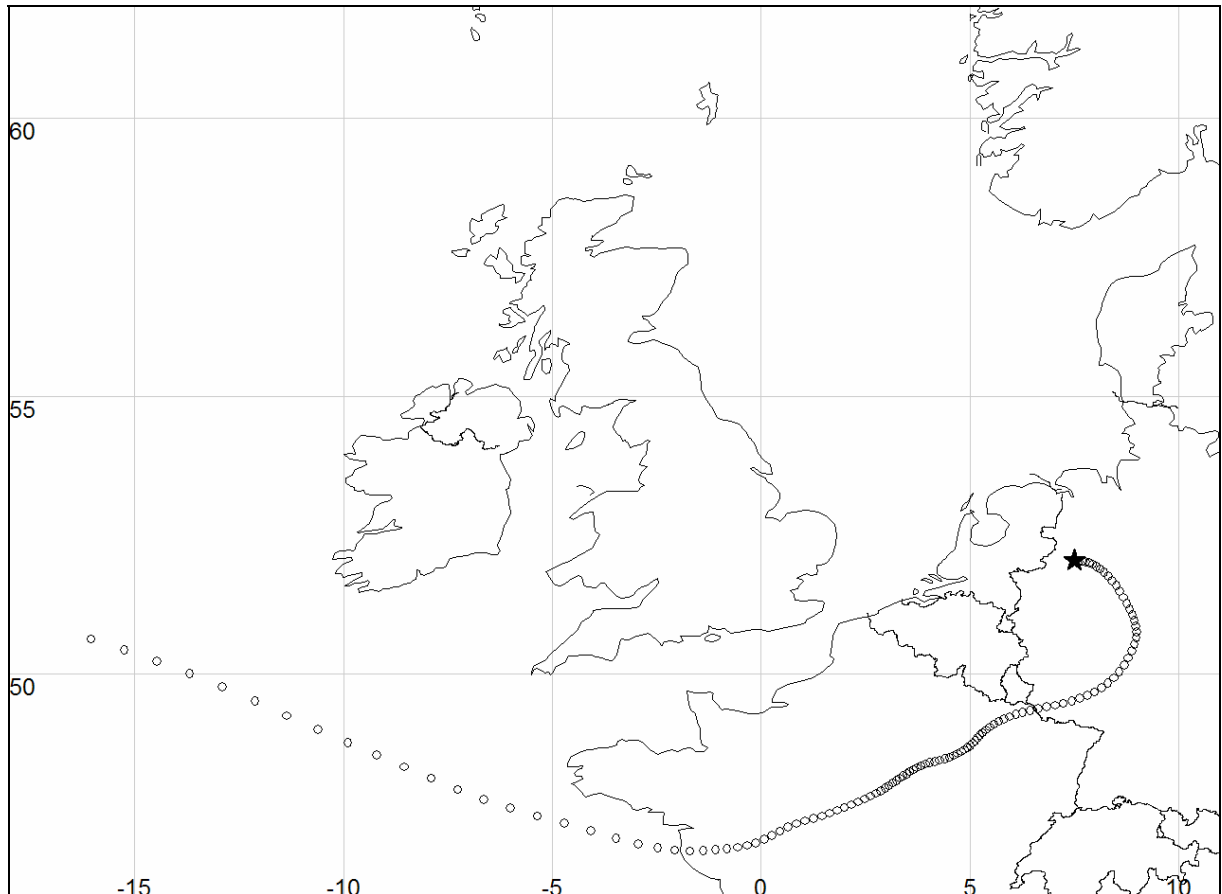


Abbildung 3.29: Rückwärtstrajektorie: Münster, 9. Mai 1 Uhr UTC

Wie in Abbildung 3.29 zu sehen ist, zogen die Luftmassen, die am 9. Mai um 1 Uhr (UTC) in Münster eintrafen, zu keiner Zeit über die Niederlande. Die gemessene NH_4^+ -Konzentration betrug etwa $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$.

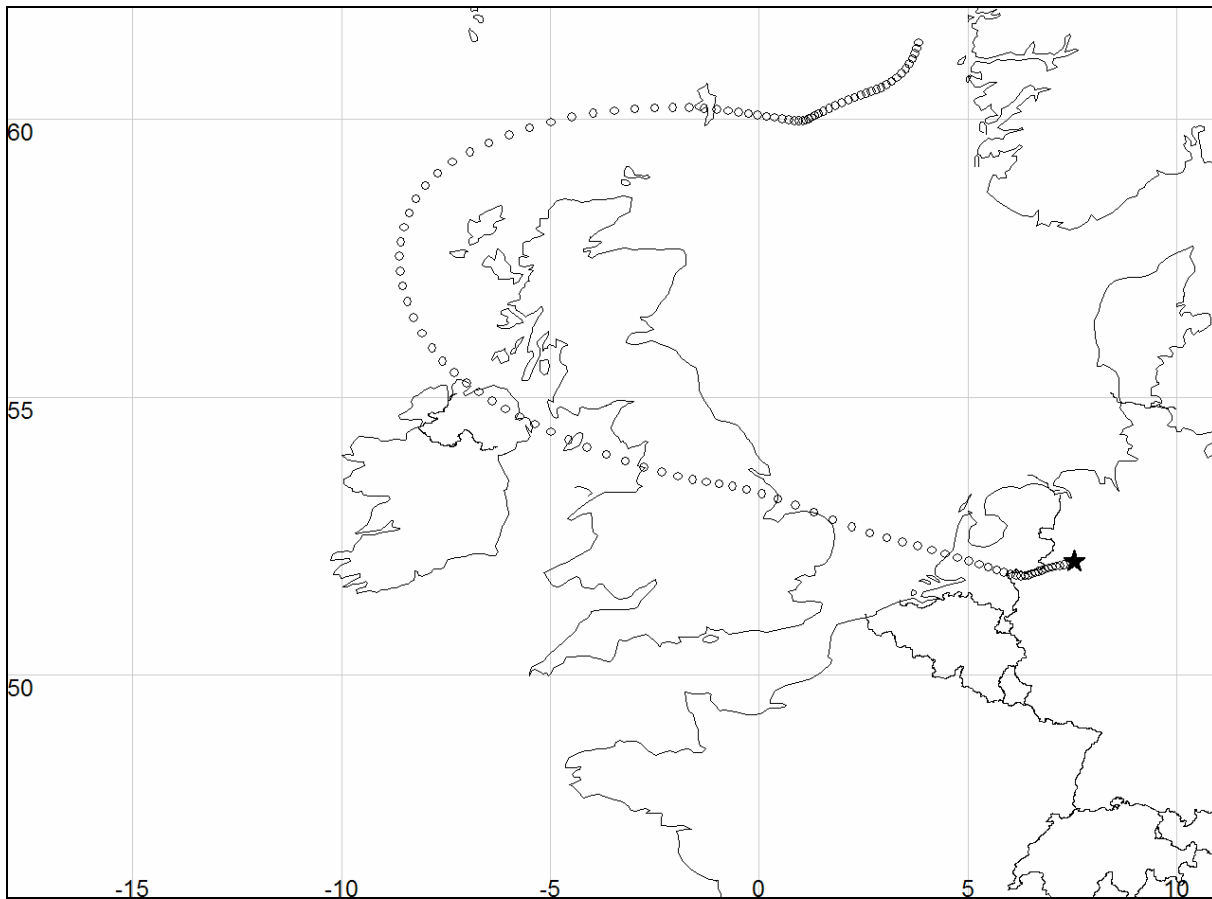


Abbildung 3.30: Rückwärtstrajektorie: Münster, 26. Juni 12 Uhr UTC

Die Luftmassen, die am 26. Juni um 12 Uhr (UTC) in Münster eintrafen, befanden sich 8 Stunden über den Niederlanden. Es wurden $2,1 \mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_4^+$ am Messstandort in Münster gemessen.

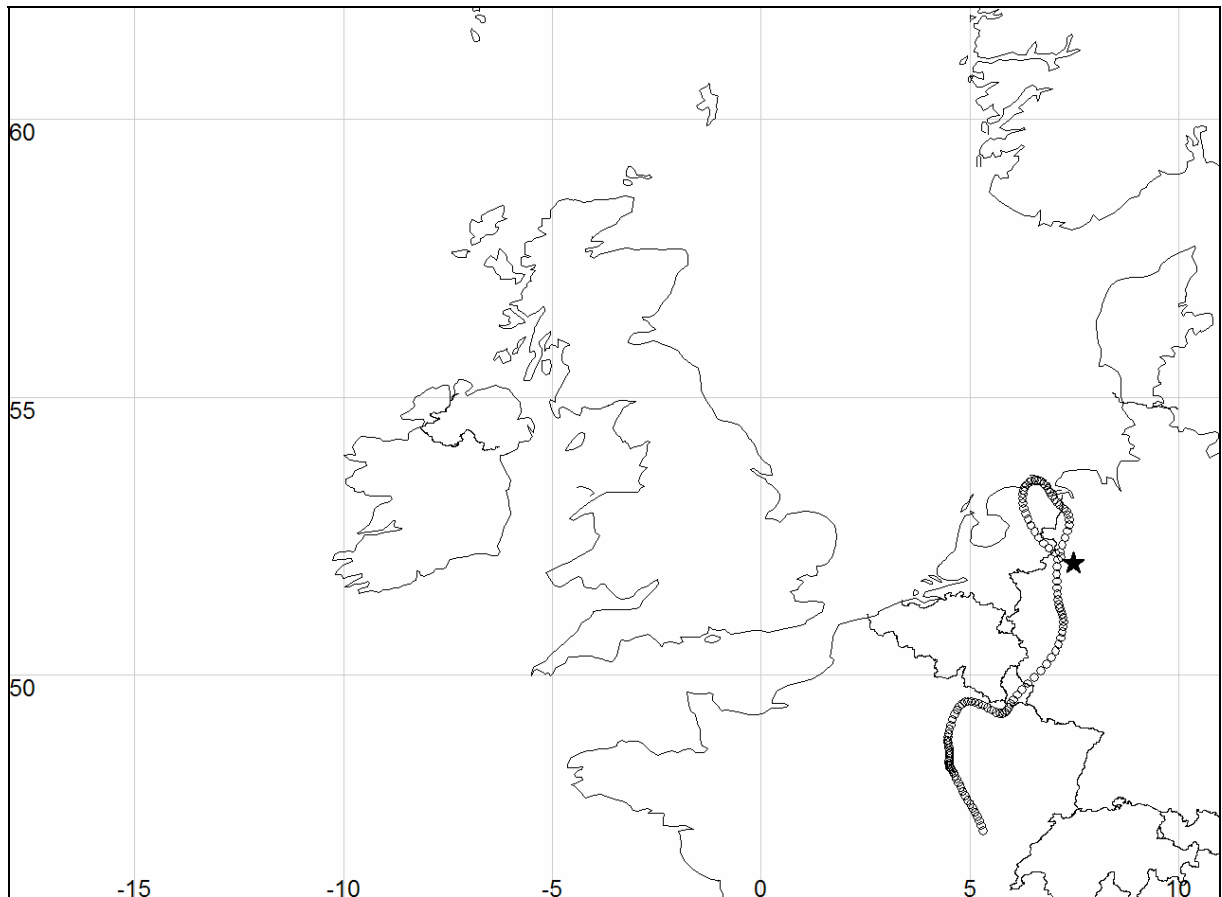


Abbildung 3.31: Rückwärtstrajektorie: Münster, 7. Mai 1 Uhr UTC

Bei dieser Rückwärtstrajektorie zogen die Luftmassen 21 Stunden über niederländischen Boden. Die NH_4^+ -Konzentration in Münster lag bei $3,2 \mu\text{g m}^{-3}$.

Alle Impaktormessungen wurden in drei Klassen unterteilt, je nach Anzahl der Stunden, die sich die Luftmasse über den Niederlanden befand (vgl. Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Einteilung der Messungen in 3 Klassen, je nach Stunden über den Niederlanden

	Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3
x Stunden über den Niederlanden	x = 0	$1 \leq x < 10$	$x \geq 10$

Für jede Klasse wurden die NH_4^+ -Konzentrationen im Minimum, Mittelwert und Maximum miteinander verglichen. Wie in Abbildung 3.32 zu sehen, steigen sowohl die Minima, die Mittelwerte als auch die Maxima von Klasse 1 bis 3 an.

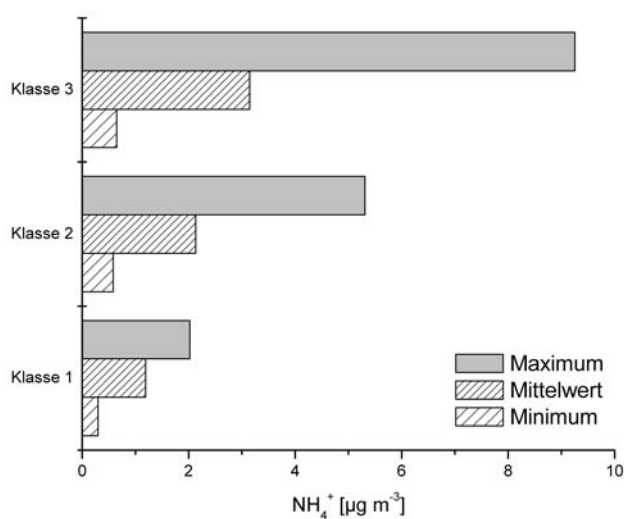


Abbildung 3.32: Minimum-, Mittelwert- und Maximum-NH₄⁺-Konzentrationen der Klassen 1, 2 und 3

Es kann ein Trend festgestellt werden, wonach die Luft, die lange über den Niederlanden entlang gezogen ist, eine höhere NH₄⁺-Konzentration mit sich trägt, als Luft, die gar nicht oder nur relativ kurz über den Niederlanden war.

Diese hohen NH₄⁺-Konzentrationen mit Ursprung in den Niederlanden müssten sich vor allem im *accumulation mode*, also auf der Impaktorstufe 3, bemerkbar machen. Denn es müsste sich hierbei um gealtertes und nicht um gerade frisch gebildetes Aerosol handeln.

Das lässt sich bestätigen, denn die Messungen, die stark durch niederländische Luftmassen beeinflusst wurden (Klasse 3), sind überdurchschnittlich häufig dominant in Stufe 3. Das heißt, die Messungen zeigen eine deutliche Anreicherung im *accumulation mode*.

In Tabelle 3.8 sind die verschiedenen Typen von Verteilungsmustern (vgl. Kap. 3.3.3) mit der jeweiligen Anzahl der Messungen in den Klassen 1, 2 und 3 zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Die verschiedenen Verteilungstypen mit der jeweiligen Anzahl der Messungen in den Klassen 1, 2 und 3

Anzahl der Messungen in	Dominant in Stufe 3		
	(Typ Dominanz & Typ Große Partikel)	Typ Vorstufe	Typ Partikelbildung
Klasse 1	2	0	4
Klasse 2	6	5	4
Klasse 3	7	1	1

Unter dem Typ Partikelbildung befinden sich überdurchschnittlich viele Trajektorien, bei denen die Luftmassen nicht über die Niederlande entlang zogen und unterdurchschnittlich viele, von denen die Luft lange Zeit über den Niederlanden war.

Auch beim Typ Vorstufe waren bei unterdurchschnittlich vielen Messungen die Luftmassen lange über den Niederlanden. Als Unterschied zum Typ Partikelbildung lassen sich jedoch verhältnismäßig mehr Luftmassen feststellen, die eine gewisse Zeit über die Niederlande zogen. Demnach sind die Luftmassen des Typs Vorstufe nicht so lange über die Niederlande gezogen, dass dort eine Dominanz auf Stufe 3 vorläge. Dennoch sind die Messungen genug durch niederländische Luftmassen beeinflusst worden, so dass Stufe 3 die größte Konzentration aufweist.

Bei dieser Untersuchung ist allerdings zu beachten, dass der Zusammenhang nicht so eindeutig ist, dass sich auf Grund der Stunden, die die Luftmassen über den Niederlanden war, die NH_4^+ -Konzentration errechnen lässt. Dafür spielen zu viele Faktoren eine Rolle. Beispielsweise wurde der Niederschlag, der zur nassen Deposition von Partikeln führt, nicht beachtet.

Aus diesen Gründen ist es unwahrscheinlich, einen klaren Zusammenhang zwischen der Anzahl der Stunden über den Niederlanden und der NH_4^+ -Konzentration festzustellen. Es kann allerdings ein Trend beobachtet werden.



4 Bewertung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit bewertet und der sich daraus ergebende weitere Forschungsbedarf dargestellt.

Die hohen NH_3 -Konzentrationen am Messstandort werden größtenteils durch lokale Quellen bestimmt. Somit bewirkt die intensive Landwirtschaft des Münsterlandes in der Stadt Münster eine zeitweise erhebliche NH_3 -Belastung.

Auf Grund der bisher nur schlecht abschätzbaren NH_3 -Emissionen sind weitere NH_3 -Messungen notwendig. Um Datenlücken zu schließen und um die Effektivität der Maßnahmen zur Senkung der NH_3 -Emissionen zu überprüfen, sollte an mehreren Standorten in Deutschland möglichst kontinuierlich Ammoniak gemessen werden. Ein großes Problem der NH_3 -Messung besteht allerdings bisher darin, dass sie sehr aufwändig ist. Daher ist die Weiterentwicklung der Messtechnik von großer Bedeutung, so dass beispielsweise die Landesumweltämter in die kontinuierliche NH_3 -Messung einsteigen können.

Des Weiteren besteht Forschungsbedarf über die Quellen und Senken von Ammoniak. Es ist bisher zu wenig über die Transportdistanzen und die Chemie von Ammoniak und Ammonium bekannt (SCHOLES et al. 2003).

Im Gegensatz zu den NH_3 -Konzentrationen scheinen die NH_4^+ -Konzentrationen von entfernter liegenden Quellen bestimmt zu sein. Dies stimmt mit Angaben in der Literatur überein. Anhand der erfolgten Untersuchungen lässt sich vermuten, dass Ammonium aus den Niederlanden nach Münster gelangt und damit dort zur Partikelmasse in erheblichem Maße beiträgt.

Dies verdeutlicht die Notwendigkeit internationaler Maßnahmen zur Senkung von Emissionen. Denn erstens kann Ammonium auf Grund der langen Transportdistanz durch Eutrophierung und Versauerung auch entfernt liegende Ökosysteme beeinflussen. Zweitens trägt Ammonium auch über große Distanzen zur Partikelmasse bei. Daher kann die effektive Reduzierung der Vorläufersubstanzen für Partikel und damit der Partikelmasse nur auf internationaler Ebene gelöst werden.

In Münster wurden bisher keine detaillierten atmosphärischen Partikelmessungen durchgeführt. Ein Ergebnis dieser Arbeit ist, dass der anorganische Teil des Aerosols in Münster, der hauptsächlich aus Ammonium, Nitrat und Sulfat besteht, rund 60 % des PM_{10} ausmacht. Ein Anteil in dieser Größenordnung ist typisch und war somit zu erwarten. Um die Partikelmasse in Münster effektiv zu senken, empfiehlt sich demnach, die jeweiligen Vorläufersubstanzen Ammoniak, Stickoxide und Schwefeldioxid zu reduzieren.

Weitere Untersuchungen bieten sich an, um ein umfassenderes Bild der chemischen Zusammensetzung des Aerosols in Münster zu bekommen. Besonders Messungen des organischen Anteils lassen hier neue Erkenntnisse erwarten. Die Messmethodik in diesem Bereich ist allerdings noch nicht allgemein anerkannt, so dass der Forschungsbedarf auf diesem Gebiet hoch ist.

Ebenfalls von Bedeutung wären Messungen weiterer anorganischer Spezies. Vor allem die Analyse von Natrium, Calcium und Magnesium könnte Aufschluss bringen. Denn in dieser Arbeit wird vermutet, dass diese Ionen in Verbindung mit Nitrat gehäuft im *coarse mode* auftreten. Dies könnte dadurch überprüft werden.

Es befand sich am Messstandort deutlich mehr reduzierter Stickstoff in der Gas- als in der Partikelphase. Das bedeutet, dass in Münster ein großes Potential besteht, Partikelmasse zu bilden.

Diese Erkenntnis eröffnet die Möglichkeit weiterer Untersuchungen in Münster. Denn demnach eignet sich der Standort Münster für weiterführende Forschung im Bereich der Partikelbildung.

Die Dynamik der Partikel ist bisher nicht ausreichend erforscht. Es ist bisher nur wenig darüber bekannt, wie, wo und wann sich Partikel bilden, wie sie zusammengesetzt sind, wie sie transportiert und schließlich aus der Atmosphäre entfernt werden. Umso wichtiger ist es, die Erkenntnisse und Erfahrungen in diesem Bereich auszubauen. In dieser Arbeit konnte anhand der unterschiedlichen Verteilungsmuster der Impaktormessungen in einigen Fällen auf die Bildung von Partikeln geschlossen werden. Daraufhin wurden die begünstigenden Faktoren für Partikelbildung analysiert. Die Erkenntnisse decken sich mit denen anderer Untersuchungen der letzten Jahre und tragen zum Verständnis der Dynamik der Aerosolpartikel bei.

Auf Grund des hohen Forschungsbedarfs und der Relevanz der Partikelproblematik wären weitere Untersuchungen im Bereich der Bildung und des Wachstums von Partikeln bedeutend. Geräte zur detaillierten Messung der Größenverteilung der Partikel bieten sich dafür an. Der *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) liefert eine hoch aufgelöste Größenverteilung von ultrafeinen Partikeln. Somit kann die Bildung und das Wachstum von Partikeln beobachtet werden.

Gleichzeitig könnten Messgeräte verwendet werden, die Aufschluss über die größenverteilte chemische Zusammensetzung der Partikel liefern, wie z.B. der *Electrical Low Pressure Impactor* (ELPI). Hiermit können die Partikel in bis zu 12 Größenklassen gesammelt und chemisch analysiert werden. Neben der chemischen Analyse ist es auch mit diesem Gerät möglich, eine Anzahlgrößenverteilung der Partikel in hoher zeitlicher Auflösung zu bekommen.

In Verbindung mit diesen Partikel-Messgeräten könnten Messgeräte zur kontinuierlichen Gasphasenerfassung neue Erkenntnisse über die Prozesse der Partikelbildung liefern. Durch einen gemeinsamen Einsatz dieser Messgeräte könnten die Bildung und das Wachstum der Partikel sowie die gleichzeitige Zusammensetzung in der Gas- und in der Partikelphase verfolgt werden.

Da sich der Standort Münster für die Forschung im Bereich der Partikelbildung eignet, wäre es denkbar, diese viel versprechenden Messungen dort durchzuführen.

5 Literatur

AG KLIMATOLOGIE (2004) <http://kli.uni-muenster.de/db84.html> (Stand: 17.08.2004)

AKTION MÜNSTERLAND (2004) <http://www.aktion-muensterland.de/content.php?Nav01ID=28>
(Stand: 17.08.2004)

ALKEZWEENY, A. J., G. L. LAWS & W. JONES (1986): Aircraft and ground measurements of ammonia in Kentucky. *Atmospheric Environment* **20**, 357-360.

ANDERSON, N., R. STRADER & C. DAVIDSON (2003): Airborne reduced nitrogen: ammonia emissions from agriculture and other sources. *Environment International* **29**, 277-286.

ASMAN, W. A. H., E. F. PINKSTERBOER, H. F. M. MAAS, J.- W. ERISMAN, A. WAIJERS-YPELAAN, J. SLANINA & T. W. HORST (1989): Gradients of the ammonia concentration in a nature reserve: model results and measurements. *Atmospheric Environment* **23**, 2259-2265.

BAEK, B. H. & V. P. ANEJA (2004): Measurement and analysis of the relationship between ammonia, acid gases, and fine particles in eastern North Carolina. *Journal of the Air & Waste Management Association* **54**, 623-633.

BAEK, B. H., V. P. ANEJA & Q. TONG (2004): Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution* **129**, 89-98.

BARTHELMIE, R. J. & S. C. PRYOR (1998): Implications of ammonia emissions for fine aerosol formation and visibility impairment – a case study from the lower Fraser Valley, British Columbia. *Atmospheric Environment* **32**, 345-352.

BERNING-MADER, U. (2004) *persönliche Mitteilung*

BIERMANN, H. W., E. C. TUAZON, A. M. WINTER, T. J. WALLINGTON & J. N. PITTS JR. (1988): Simultaneous absolute measurements of gaseous nitrogen species in urban ambient air by long path-length infrared and ultraviolet-visible spectroscopy. *Atmospheric Environment* **22**, 1545-1554.

BOY, M. & M. KULMALA (2002): Nucleation events in the continental boundary layer: Influence of physical and meteorological parameters. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2**, 1-16.

BUIJSMAN, E., J. M. M. ABEN, B. G. VAN ELZAKKER & M. G. MENNEN (1998): An automatic atmospheric ammonia network in the Netherlands. *Atmospheric Environment* **32**, 317-324.

-
- BULL, K. R. & M. A. SUTTON (1998): Critical loads and the relevance of ammonia to an effects-based nitrogen protocol. *Atmospheric Environment* **32**, 565-572.
- BURKHARDT, J., M. A. SUTTON, C. MILFORD, R. L. STORETON-WEST & D. FOWLER (1998): Ammonia concentrations at a site in Southern Scotland from 2 yr of continuous measurements. *Atmospheric Environment* **32**, 325-331.
- CADLE, S. H., R. J. COUNTESS & N. A. KELLY (1982): Nitric acid and ammonia in urban and rural locations. *Atmospheric Environment* **16**, 2501-2506.
- CLARKE, A. G., G. A. AZADI-BOOGAR & G. E. ANDREWS (1999): Particle size and chemical composition of urban aerosols. *The Science of the Total Environment* **235**, 15-24.
- DEUTSCHER WETTERDIENST (2004a)
<http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/prod/monitoring/wlktxt.htm> (Stand: 17.08.2004)
- DEUTSCHER WETTERDIENST (2004b)
<http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/prod/monitoring/beschreibung.htm> (Stand: 17.08.2004)
- DRAXLER, R. R. & G. D. ROLPH (2003): HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, USA.
- ERISMAN, J. W., A. W. M. VERMETTEN, W. A. H. ASMAN, W. MULDER, J. SLANINA & A. WAJERS-YPELAAN (1986): Ammoniak en ammonium concentraties in de Nederlandse buitenlucht. (Concentrations of ammonia and ammonium over the Netherlands). Report R86-3, IMOU, State University Utrecht, The Netherlands. 24 S.
- ERISMAN, J. W., P. GRENNFELT & M. SUTTON (2003): The European perspective on nitrogen emission and deposition. *Environment International* **29**, 311-325.
- ERISMAN, J. W. & M. SCHAAP (2004): The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe. *Environmental Pollution* **129**, 159-163.
- FANGMEIER, A., A. HADWIGER-FANGMEIER, L. VAN DER EERDEN & H. - J. JÄGER (1994): Effects of atmospheric ammonia on vegetation – a review. *Environmental Pollution* **86**, 43-82.

- FERM, M. (1983): Ammonia volatilization from arable land, an evaluation of the chamber technique. In: Lectures presented at the WMO Conference on observation and measurement of atmospheric contaminations. Vienna, October 1983. Special Environment Report 16. WMO-647, 147-172. World Meteorological Organization, Geneva.
- FERM, M. (1998): Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **51**, 5-17.
- FINLAYSON-PITTS, B. J. & J. N. PITTS (1986): Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques. John Wiley & Sons, New York. 1098 S.
- FINLAYSON-PITTS, B. J. & J. N. PITTS (2000): Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications. Academic Press, San Diego. 969 S.
- FRIEDLANDER, S. K. (2000): Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics. Second Edition. Oxford University Press, New York. 407 S.
- GALPERIN, M. V. & M. A. SOFIEV (1998): The long-range transport of ammonia and ammonium in the Northern Hemisphere. *Atmospheric Environment* **32**, 373-380.
- GEIGER, J. (2004) *persönliche Mitteilung*
- GRAEDEL, T. E. & P. J. CRUTZEN (1994): Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt. Spektrum, Heidelberg. 511 S.
- GUIMBAUD, C., F. ARENS, L. GUTZWILLER, H. W. GÄGGLER & M. AMMANN (2002): Uptake of HNO₃ to deliquescent sea-salt particles: a study using the short-lived radioactive isotope trace ¹³N. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2**, 249-257.
- HARTMANN, U. & B. KÖLLNER (2001): Ammoniak und Intensiv-Tierhaltung. In: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen Jahresbericht 2001, Essen. S. 116-123.
- HEINTZENBERG, J., F. RAES & S. E. SCHWARTZ (2003): Tropospheric Aerosols. In: Brasseur, G. P., R. G. Prinn & A. A. P. Pszenny (Ed.): Atmospheric chemistry in a changing world: An integration and synthesis of a decade of tropospheric chemistry research. Springer, Berlin. S. 125-156.
- HELD, A., T. WRZESINSKY, A. MANGOLD, J. GERCHAU & O. KLEMM (2002): Atmospheric phase distribution of oxidized and reduced nitrogen at a forest ecosystem research site. *Chemosphere* **48**, 697-706.

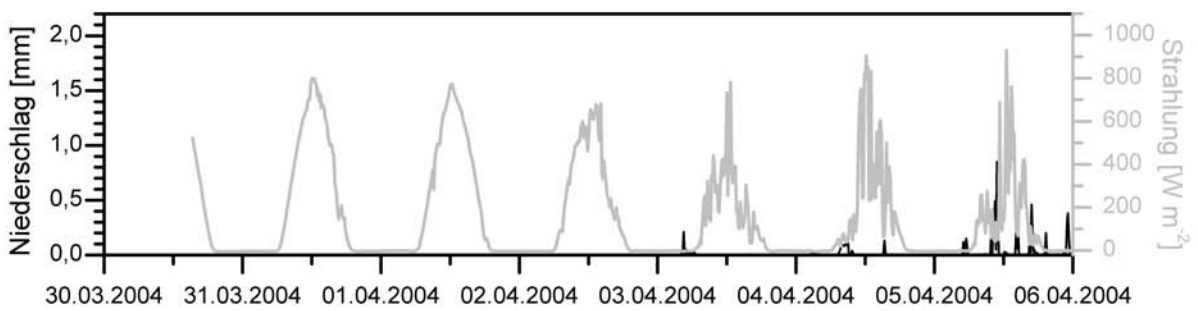
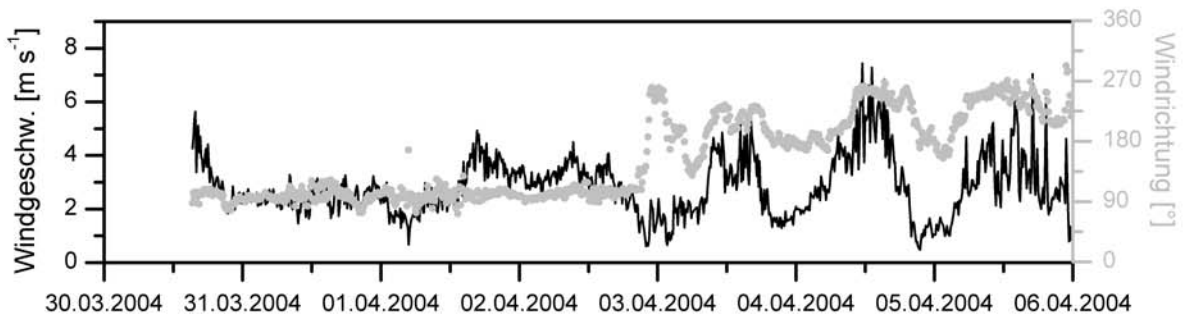
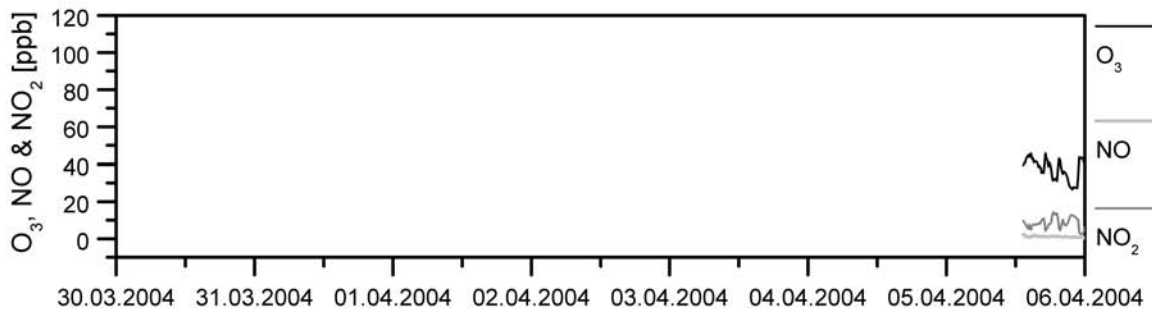
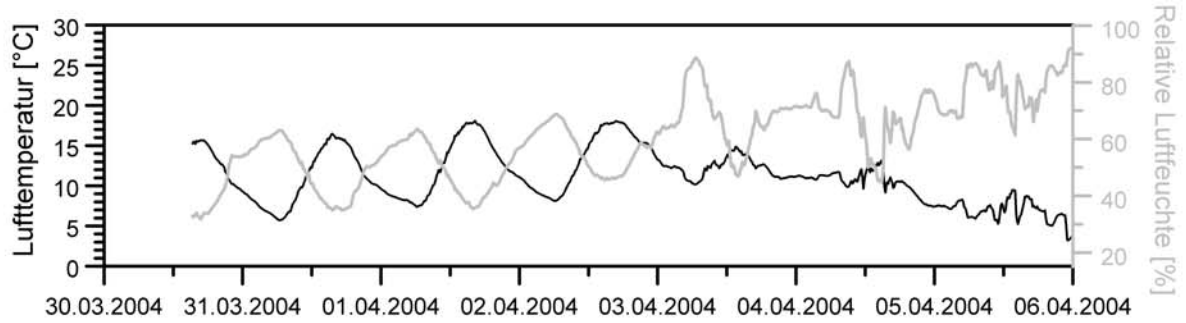
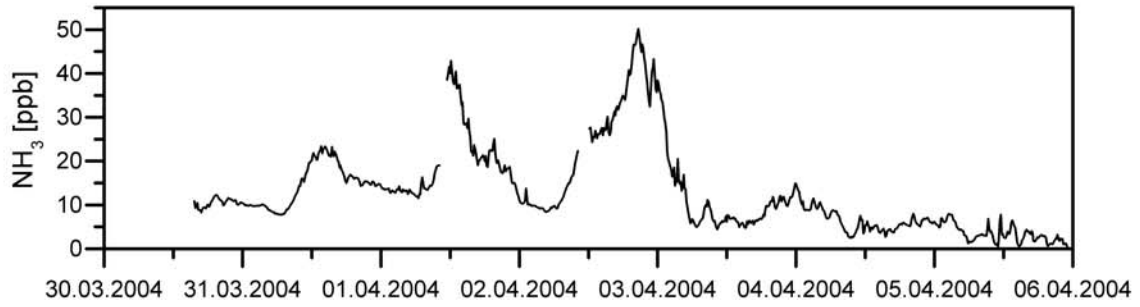
-
- HOOGERVORST, N. J. P. (1998): Trends in ammonia emissions from agriculture in Europe and in the Netherlands. In: Schneider, T. (Ed.): Air Pollution in the 21st Century: Priority Issues and Policy. Amsterdam. S. 713-732.
- HORVATH, L. & M. A. SUTTON (1998): Long-term record of ammonia and ammonium concentrations at K-puszta, Hungary. *Atmospheric Environment* **32**, 339-344.
- HOVMAND, M. F., L. GRUNDAHL, E. H. RUNGE, K. KEMP & W. AISTRUP (1993): Atmosfærisk deposition af kvælstof og fosfor (Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus), report 91, National Environmental Research Institute, Roskilde, Denmark. 37 S.
- KIRCHMANN, H., M. ESALA, J. MORKEN, M. FERM, W. BUSSINK, J. GUSTAVSSON & C. JAKOBSSON (1998): Ammonia emissions from agriculture. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **51**, 1-3.
- KIRCHNER, M. (1996): Fachinformation „Umwelt und Gesundheit“. Die Bedeutung von Ammoniak und Ammonium für Mensch und Umwelt. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz.
http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/chem/stoff/ammoniak_1996.htm (Stand: 2.08.2004)
- KLEMM, O. & H. LANGE (1999): Trends of air pollution in the Fichtelgebirge mountains, Bavaria. *Environmental Science and Pollution Research* **6**, 193-199.
- KÖLLNER, B. & A. GÄRTNER (2001): Ammoniak-Emissionen als Verursacher für Schwebstaubbelastung (PM_{10/2,5}) und Vegetationsschäden. In: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen Jahresbericht 2001, Essen. S. 123-125.
- KRUPA, S. V. (2003): Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution* **124**, 179-221.
- KULMALA, M., L. PIRJOLA & J. M. MÄKELÄ (2000): Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature* **404**, 66-69.
- LANDESUMWELTAMT NRW (2004a) <http://www.lua.nrw.de/index.htm?luft/temes/stat.htm#Validierung>
(Stand: 11.11.2004)
- LANDESUMWELTAMT NRW (2004b) <http://www.lua.nrw.de/luft/temes/0624/VMUE.htm> (Stand: 11.11.2004)
- LAUER, W. (1995): Klimatologie. 2. Auflage. Westermann, Braunschweig. 269 S.

- LEE, D. S., G. J. DOLLARD, R. G. DERWENT & S. PEPLER (1999): Observations on gaseous and aerosols components of the atmosphere and their relationships. *Water, Air and Soil Pollution* **113**, 175-202.
- LEFER, B. L., R. W. TALBOT & J. W. MUNGER (1999): Nitric acid and ammonia at a rural northeastern U.S. site. *Journal of Geophysical Research* **104**, 1645-1661.
- LEKKERKERK, L. J. A. (1998): Implications of Dutch ammonia policy on the livestock sector. *Atmospheric Environment* **32**, 581-587.
- LENHARD, U. & G. GRAVENHORST (1980): Evaluation of ammonia fluxes into the free atmosphere over Western Germany. *Tellus* **32**, 48-55.
- LEWIN, E. E., R. G. DE PENA & J. P. SHIMSHOCK (1986): Atmospheric gas and particle measurements at a rural northeastern U.S. site. *Atmospheric Environment* **20**, 59-70.
- MAKAR, P. A., H. A. WIEBE, R. M. STAEBLER, S. M. LI & K. ANLAUF (1998): Measurement and modelling of particle nitrate formation. *Journal of Geophysical Research* **103**, 13095-13110.
- MOSQUERA, J., A. HENSEN, W. C. M. VAN DER BULK, A. T. VERMEULEN, J. W. ERISMAN & J. J. MÖLS (2000): NH₃ flux measurements at Schagerbrug and Oostvaardersplassen, the Dutch contribution to the GRAMINAE experiment. <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2000/c00079.pdf> (Stand: 2.08.2004)
- PENKETT, S. A., K. S. LAW, T. COX & P. KASIBHATLA (2003): Atmospheric Photooxidants. In: Brasseur, G. P., R. G. Prinn & A. A. P. Pszenny (Ed.): Atmospheric chemistry in a changing world: An integration and synthesis of a decade of tropospheric chemistry research. Springer, Berlin. S. 73-124.
- PITCAIRN, C. E. R., U. M. SKIBA, M. A. SUTTON, D. FOWLER, R. MUNRO & V. KENNEDY (2002): Defining the spatial impacts of poultry farm ammonia emissions on species composition of adjacent woodland groundflora using Ellenberg Nitrogen Index, nitrous oxide and nitric oxide emissions and foliar nitrogen as marker variables. *Environmental Pollution* **119**, 9-21.
- PRESS, W. H., S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING & B. P. FLANNERY (1992): Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing, Second Edition. Cambridge University Press, Cambridge. 994 S.
- RAES, F., R. VAN DINGENEN, E. VIGNATI, J. WILSON, J.-P. PUTAUD, J. H. SEINFELD & P. ADAMS (2000): Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* **34**, 4215-4240.
- RUSSELL, A. G., G. J. MCRAE & G. R. CASS (1983): Mathematic modeling of the formation and transport of ammonium nitrate aerosol. *Atmospheric Environment* **17**, 949-964.

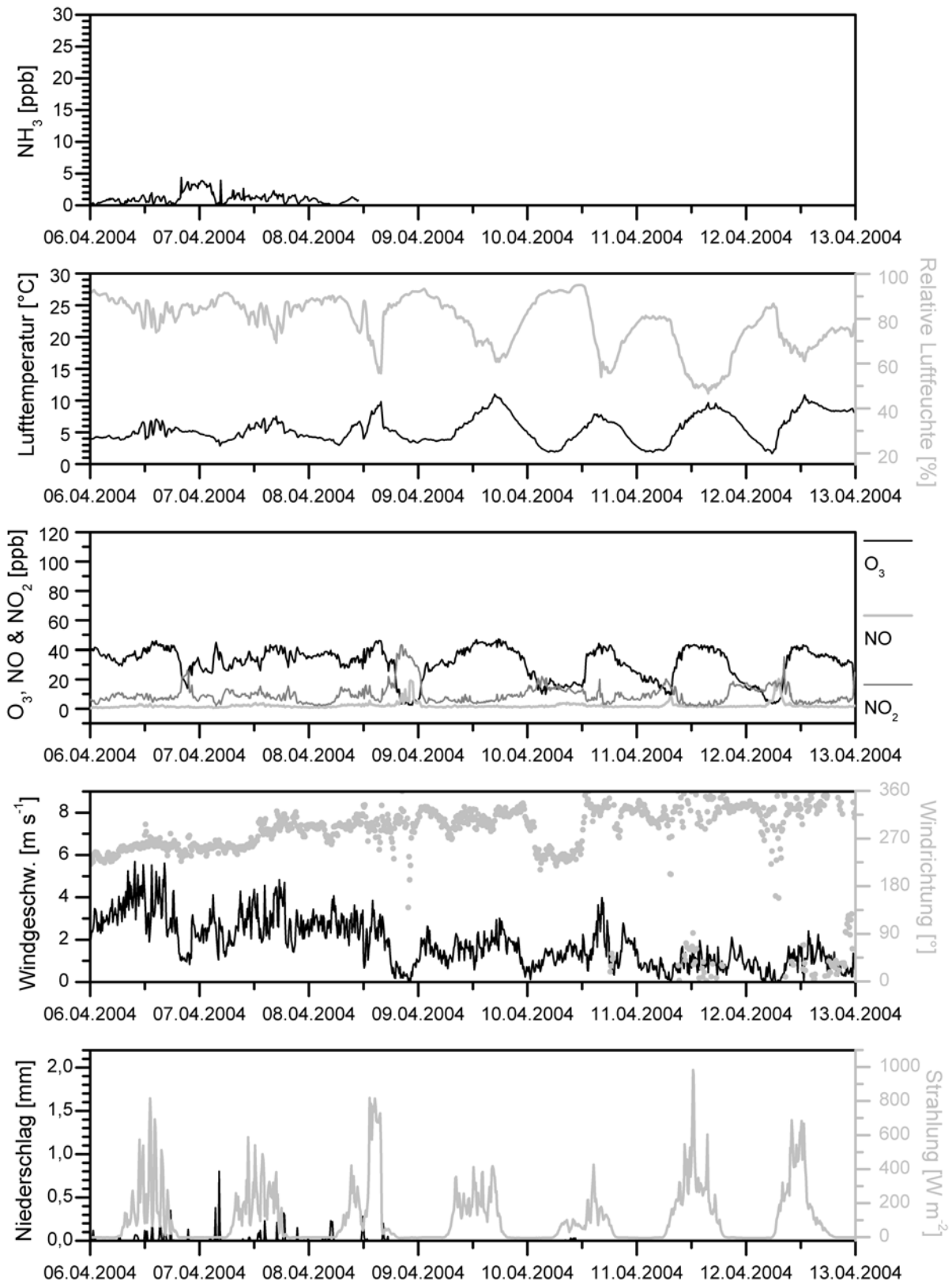
-
- SCHOLES, M. C., P. A. MATRAI, M. O. ANDREA, K. A. SMITH & M. R. MANNING (2003): Biosphere-Atmosphere Interactions. In: Brasseur, G. P., R. G. Prinn & A. A. P. Pszenny (Ed.): Atmospheric chemistry in a changing world: An integration and synthesis of a decade of tropospheric chemistry research. Springer, Berlin. S. 19-71.
- SCHÖNWIESE, C.-D. (1994): Klimatologie. Ulmer, Stuttgart. 436 S.
- SEINFELD, J. H. & S. N. PANDIS (1998): Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, New York. 1326 S.
- SPINDLER, G., U. TEICHMANN & M. A. SUTTON (2001): Ammonia dry deposition over grassland – micro-meteorological flux-gradient measurements and bidirectional flux calculations using an inferential model. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **127**, 795-814.
- SPINDLER, G., K. MÜLLER, E. BRÜGGEMANN, T. GNAUK & H. HERRMANN (2003): Long-term size-segregated characterization of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ at the IFT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany) using high and low-volume filter samples. *Atmospheric Environment* **38**, 5333-5347.
- SPINDLER, G. (2004) *persönliche Mitteilung*
- STELSON, A. W. & J. H. SEINFELD (1982): Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* **16**, 983-992.
- STROH, K. & B. DJERADI (2004): Ammoniak und Ammonium. Umweltberatung Bayern. Bayrisches Landesamt für Umweltschutz.
http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/chem/stoff/ammoniak_2004.pdf (Stand: 27.09.2004)
- SUPPER, M. (2004) *persönliche Mitteilung*
- SUTTON, M. A. (1990): The surface/atmosphere exchange of ammonia. PhD, Institute of Ecology and Resource Management, University of Edinburgh, Edinburgh, UK. 194 S.
- SUTTON, M. A., W. A. H. ASMAN & J. K. SCHJOERRING (1994): Dry deposition of reduced nitrogen. *Tellus* **46B**, 255-273.
- SUTTON, M. A., C. J. PLACE, M. EAGER, D. FOWLER, R. I. SMITH (1995): Assessment of the magnitude of ammonia emissions in the United Kingdom. *Atmospheric Environment* **29**, 1393-1411.

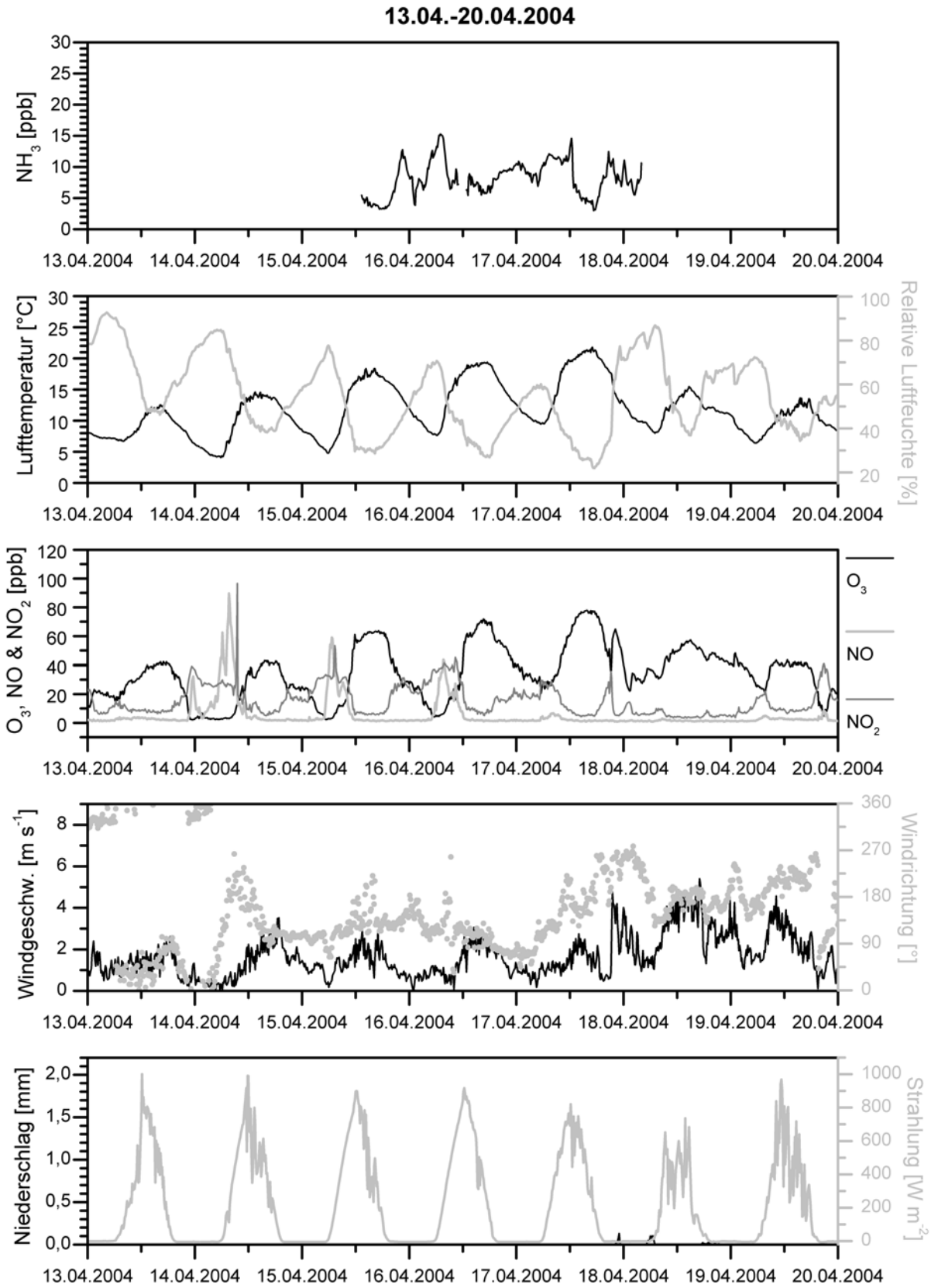
- SUTTON, M. A., C. MILFORD, E. NEMITZ, M. R. THEOBALD, K. J. HARGREAVES, D. FOWLER, J. K. SCHJOERRING, M. E. MATTSSON, S. HUSTED, J. W. ERISMAN, A. HENSEN, J. MOSQUERA, R. OTJES, P. JONEJON, P. CELLIER, B. LOUBET, M. DAVID, A. NEFTEL, A. BLATTER, B. HERRMANN, S. K. JONES, L. HORVATH, T. WEIDINGER, J. RASO, R. MESZAROS, E. FÜHRER, K. MANTZANAS, Z. KOUKOURA, V. PAPANASTASIS, M. GALLAGHER, J. R. DORSEY, M. FLYNN & M. RIEDO (2002): Biosphere-atmosphere interactions of ammonia with European Grasslands. Final synthesis report. 69 S.
- UMWELTBUNDESAMT (2004)
http://www.umweltbundesamt.de/luft/emissionen/situation_de/schadstoffe/sauer-eutro/nh3-ein.htm (Stand: 21.07.2004)
- UNECE (1988): ECE Critical Levels Workshop, Bad Harzburg, 14.-18. März 1988.
- VAN DER EERDEN, L. J. M., T. A. DUECK, J. J. M. BERDOWSKI, H. GREVEN & H. F. VAN DOBBEN (1991): Influence of NH₃ and (NH₄)₂SO₂ on heathland vegetation. *Acta Botanica Neerlandica* **40**, 281-297.
- VAN DER HOEK, K. W. (1998): Estimating ammonia emission factors in Europe: summary of the work of the UNECE ammonia expert panel. *Atmospheric Environment* **32**, 315-316.
- VERMETTEN, A. W. M., P. HOFSCHEUDEM & A. H. VERSLUIS (1990): Air pollution in forest canopies. Report 101-09, Dept. Air Pollution, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands. 58 S.
- WRZESINSKY, T. (2004) *persönliche Mitteilung*
- WYERS, G. P., R. P. OTJES & J. SLANINA (1993): A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. *Atmospheric Environment* **27A**, 2085-2090.
- YAMAMOTO, N., H. NISHIURA, T. HONJO, Y. ISHIKAWA & K. SUZUKI (1995): A long-term study of atmospheric ammonia and particulate ammonium concentrations in Yokohama Japan. *Atmospheric Environment* **29**, 97-103.
- YEATMAN, S. G., L. J. SPOKES & T. D. JICKELLS (2001): Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites. *Atmospheric Environment* **35**, 1321-1335.
- ZHUANG, H., C. K. CHAN, M. FANG & A. S. WEXLER (1999): Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles. *Atmospheric Environment* **33**, 4223-4233.

30.03.-6.04.2004

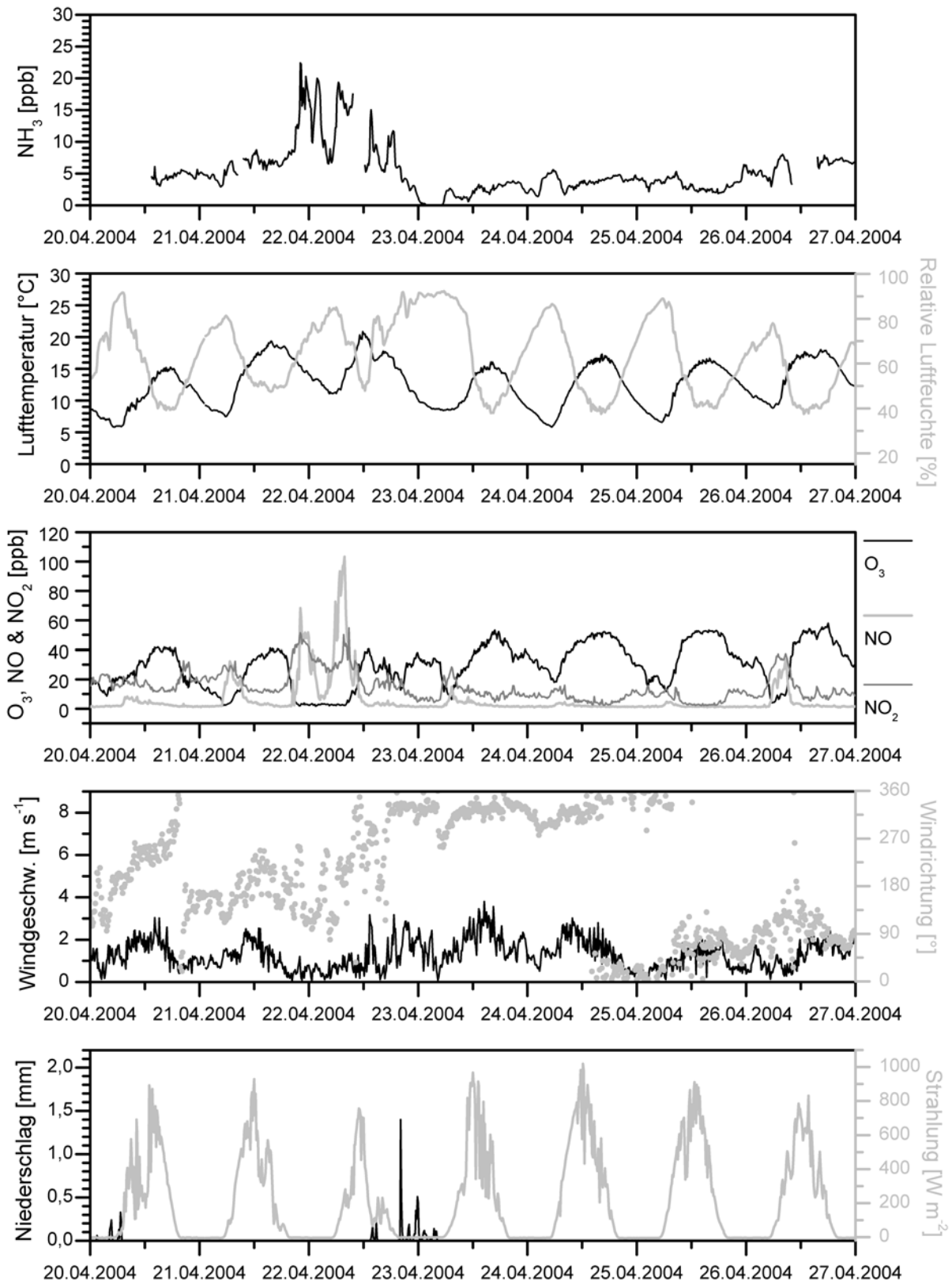


6.04.-13.04.2004

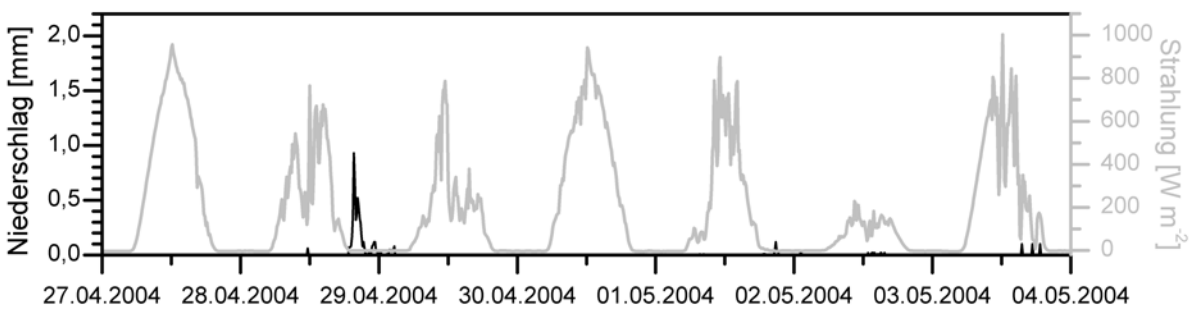
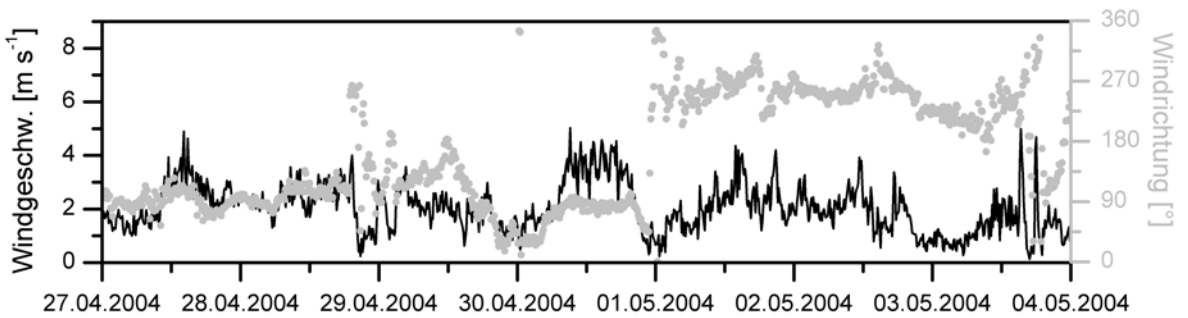
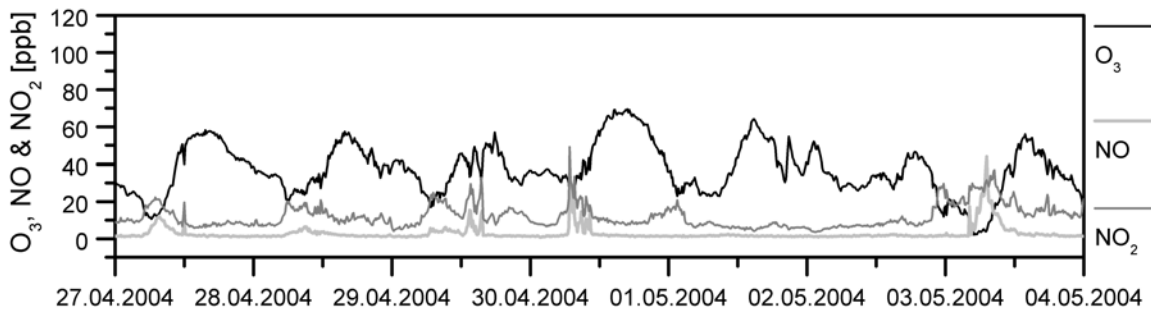
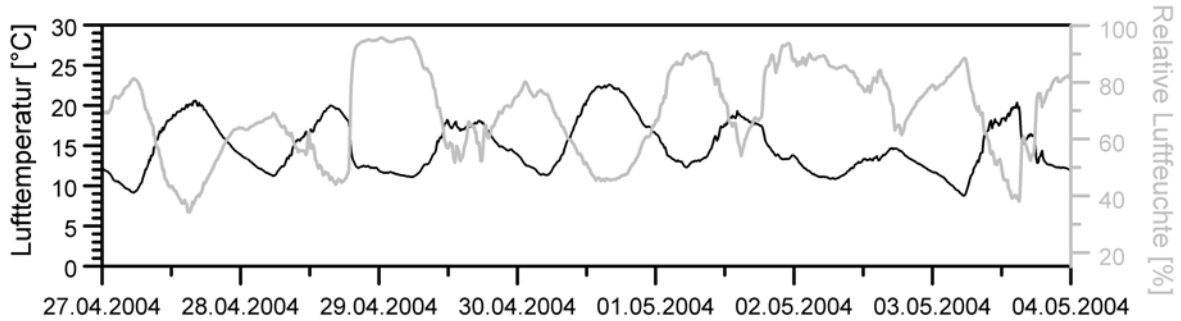
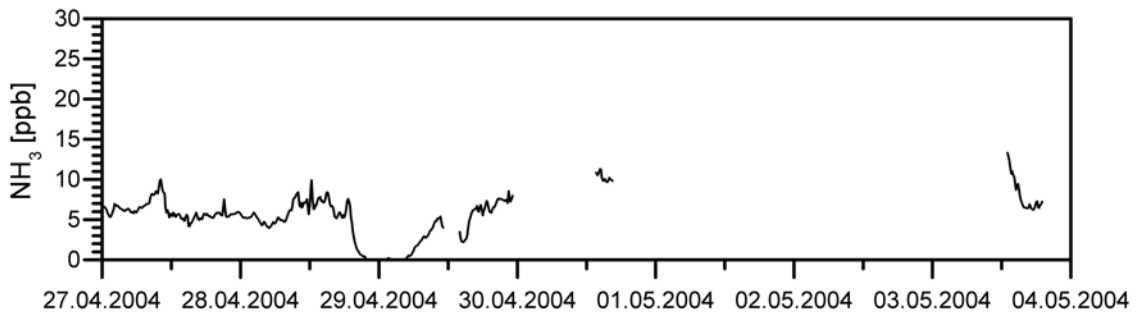




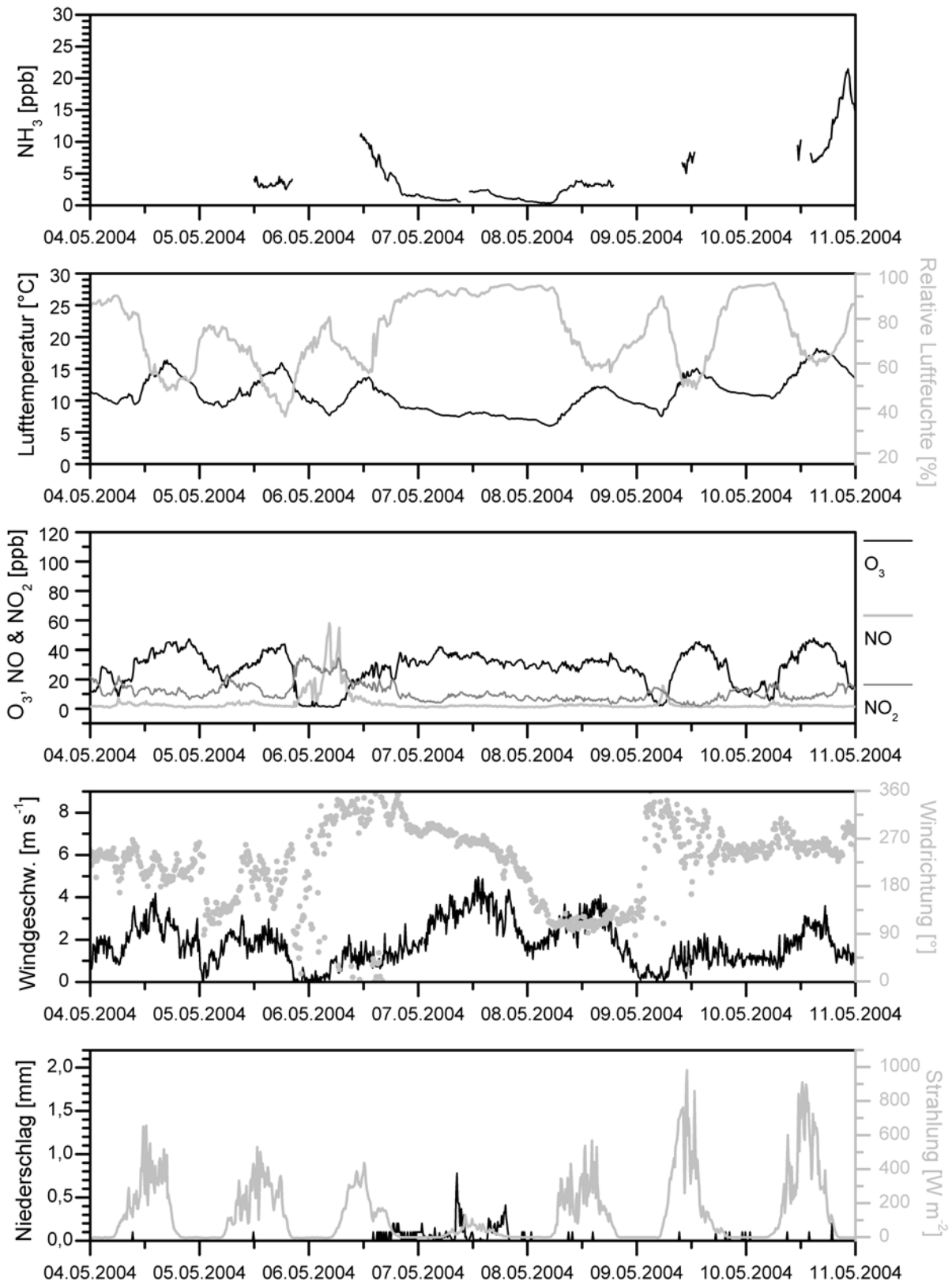
20.04.-27.04.2004



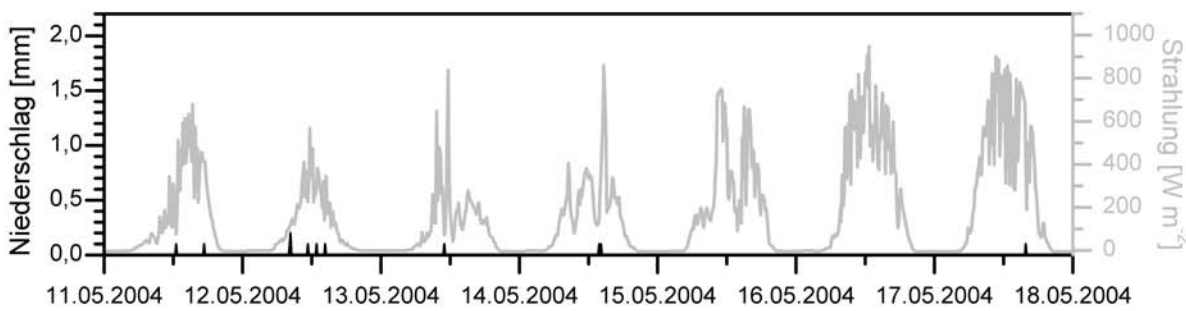
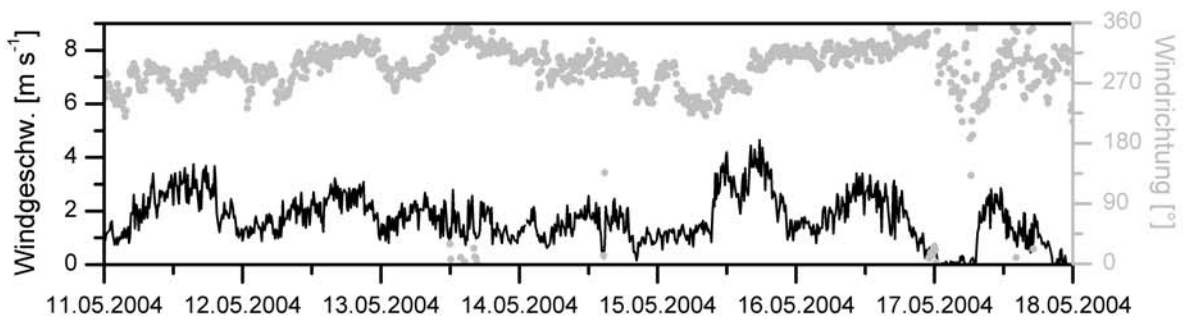
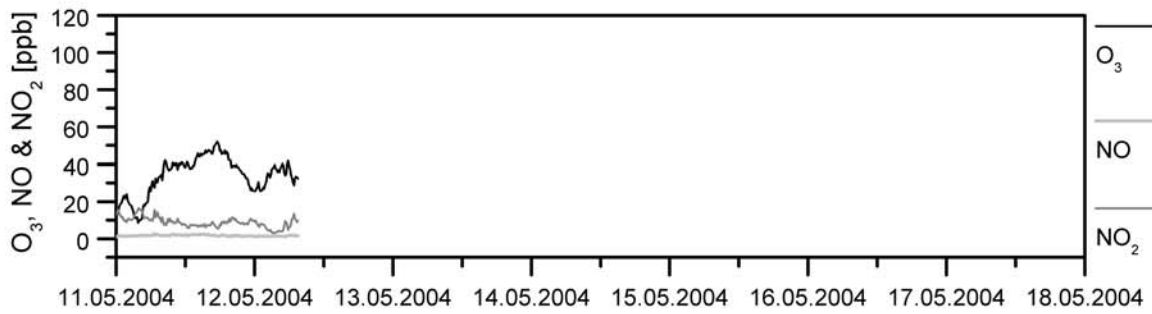
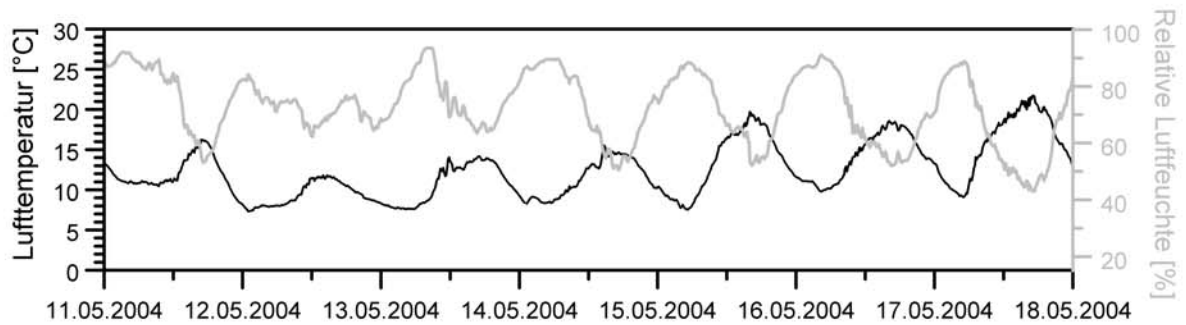
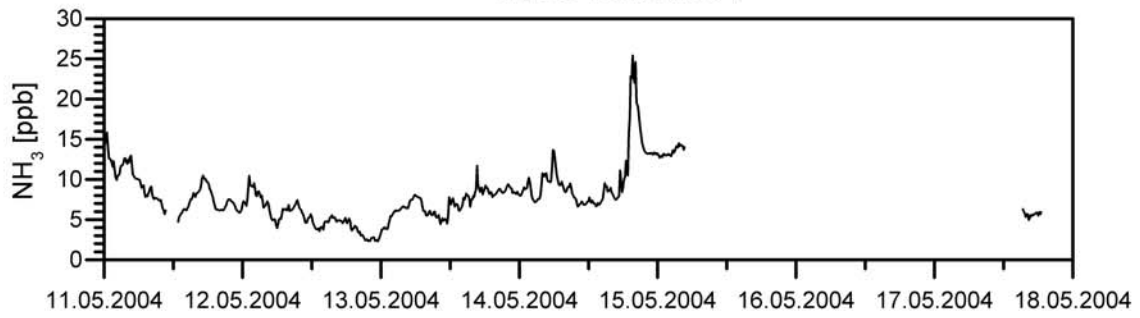
27.04.-4.05.2004



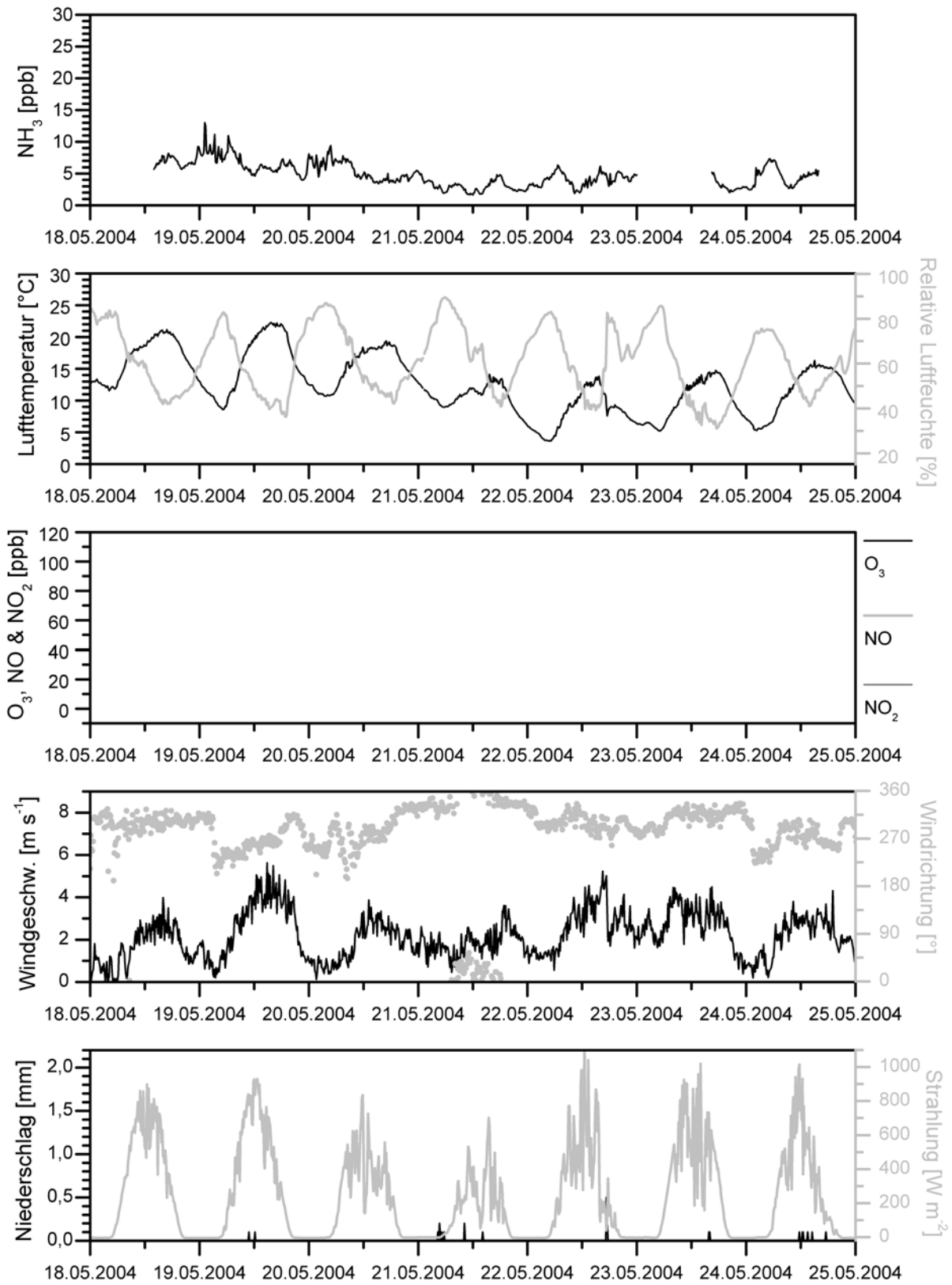
4.05.-11.05.2004

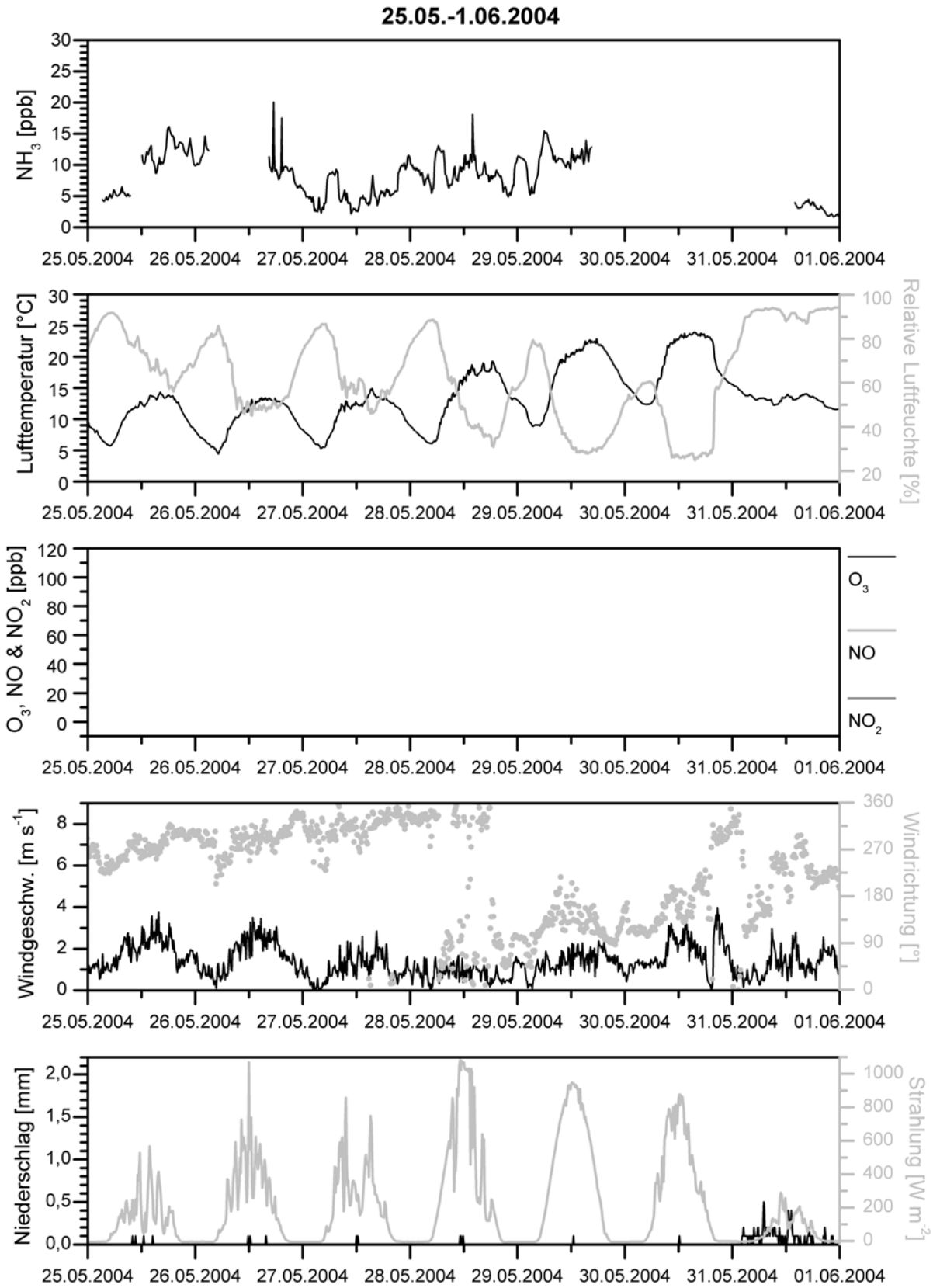


11.05.-18.05.2004

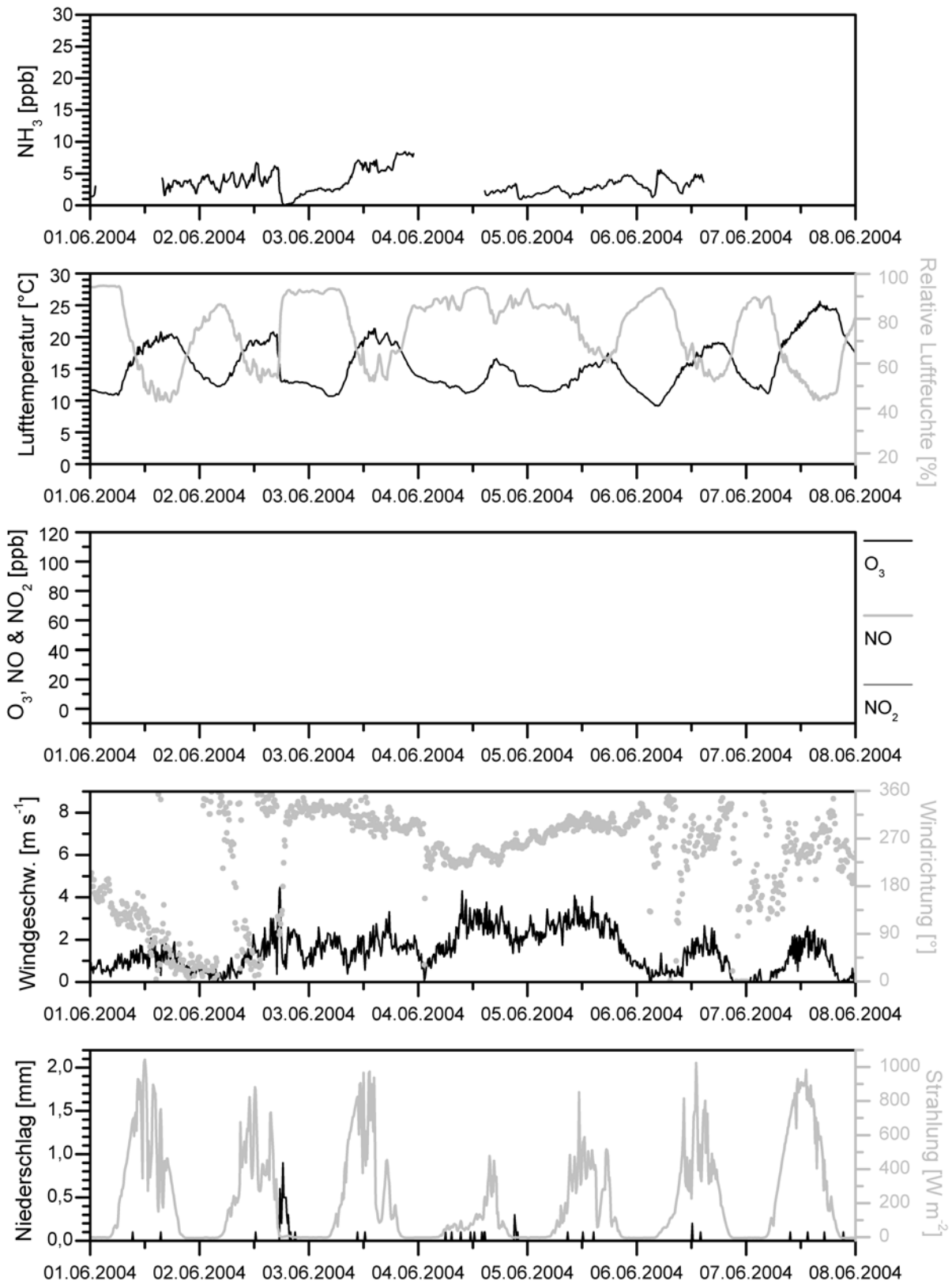


18.05.-25.05.2004

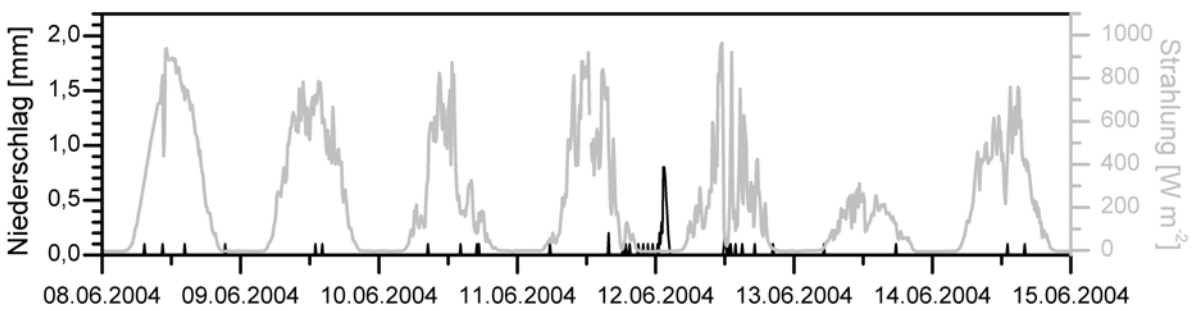
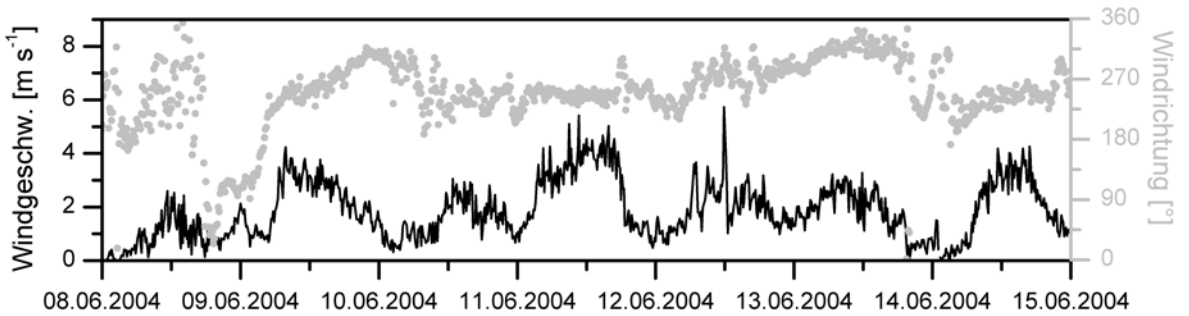
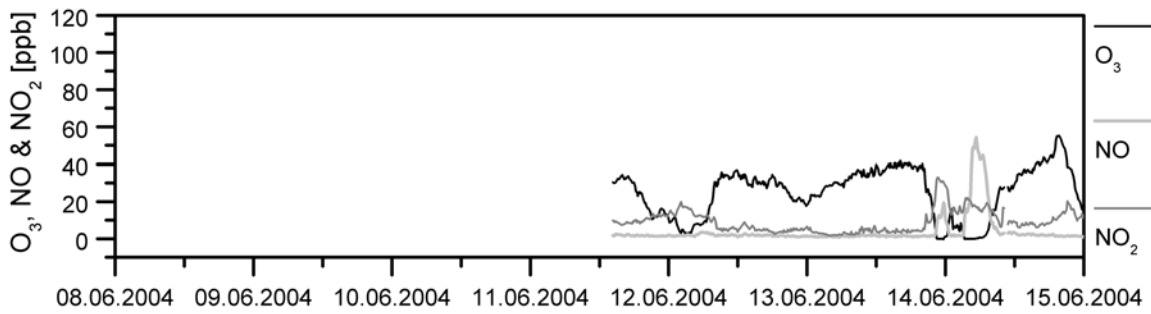
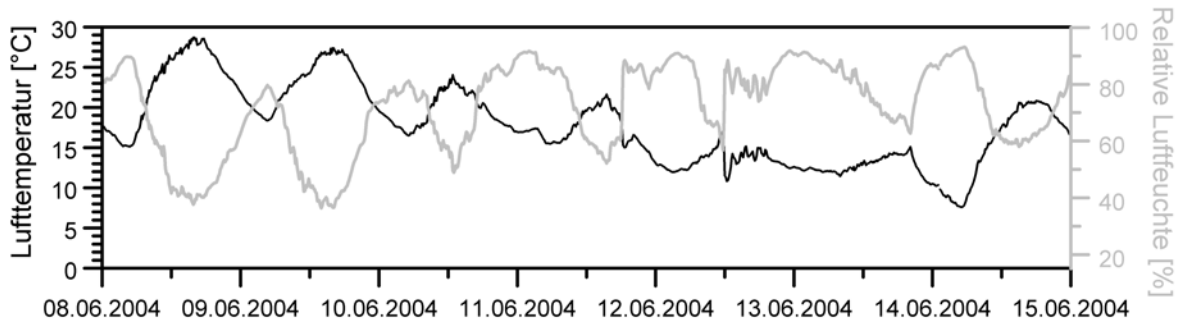
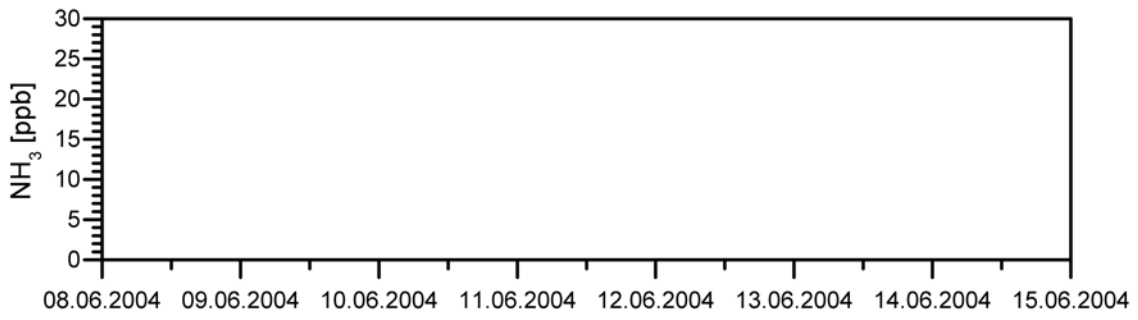




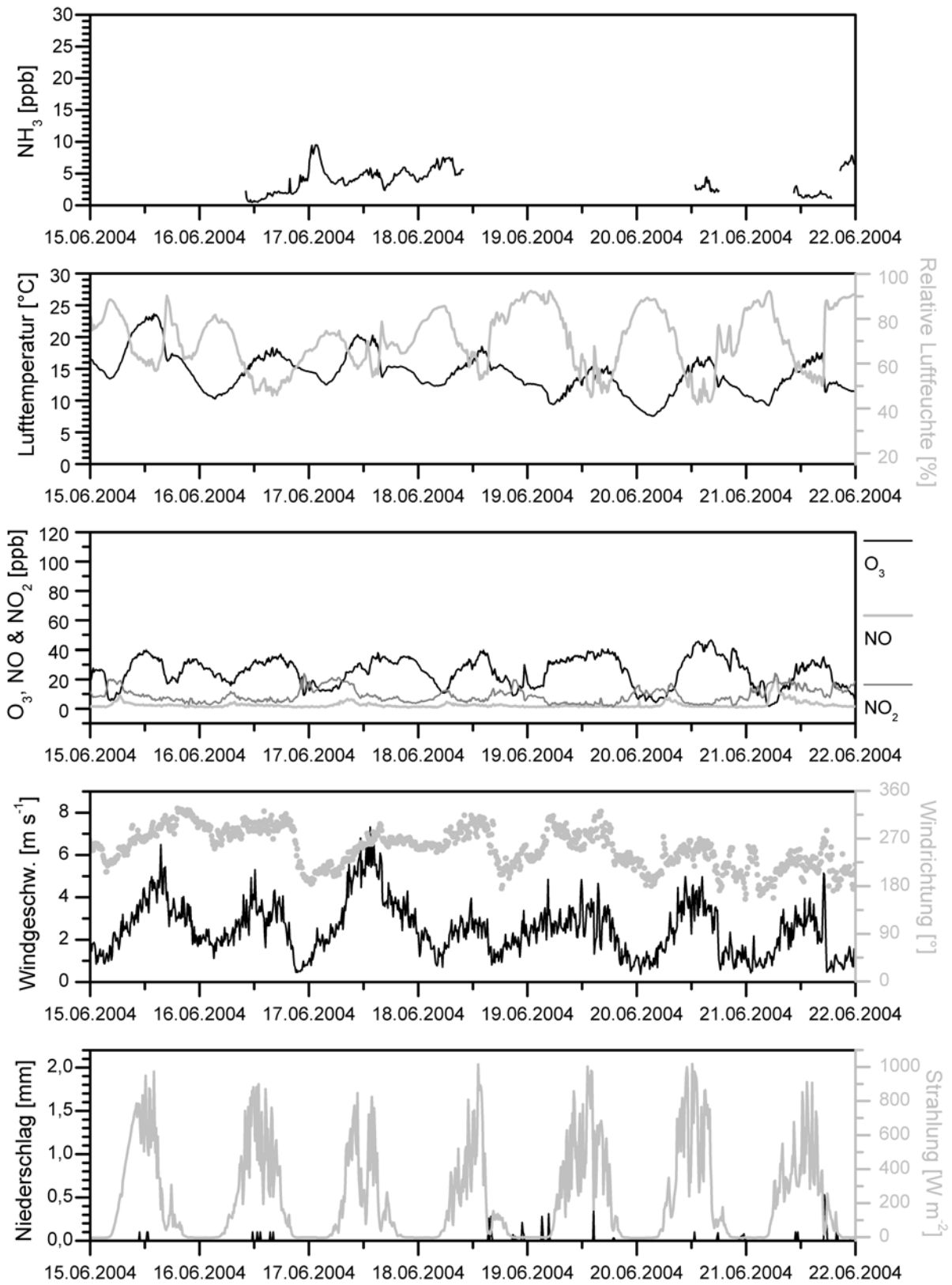
1.06.-8.06.2004



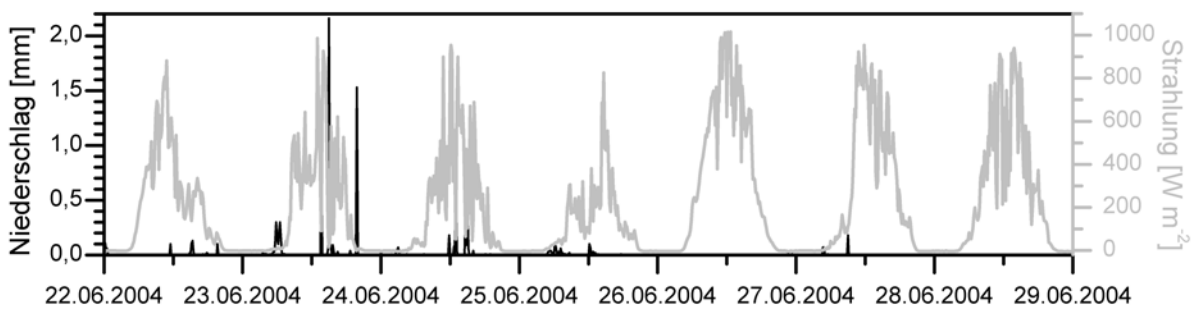
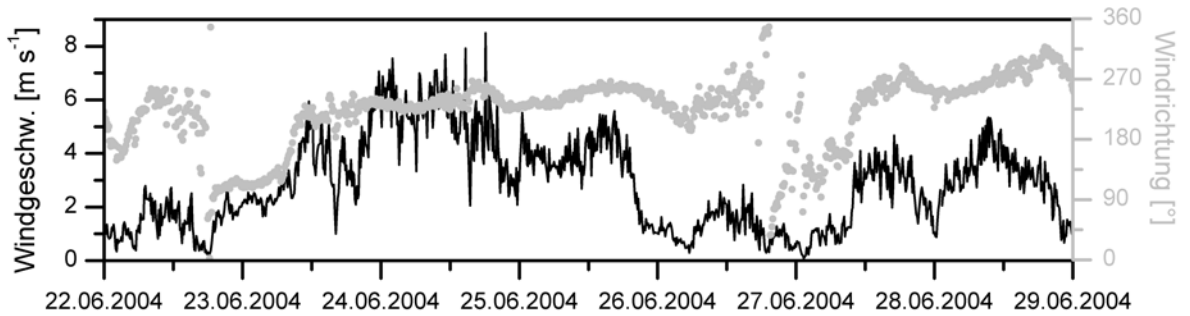
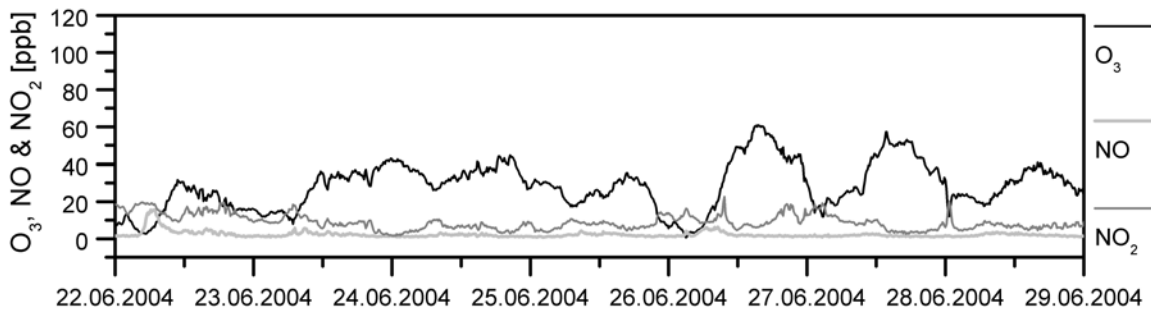
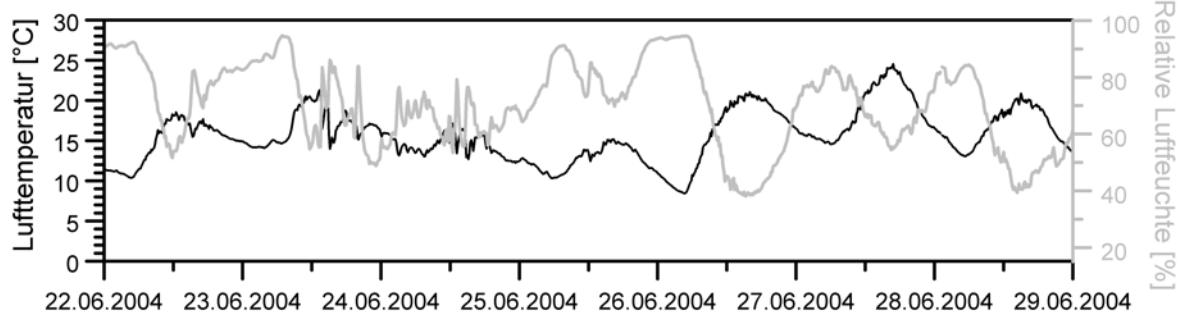
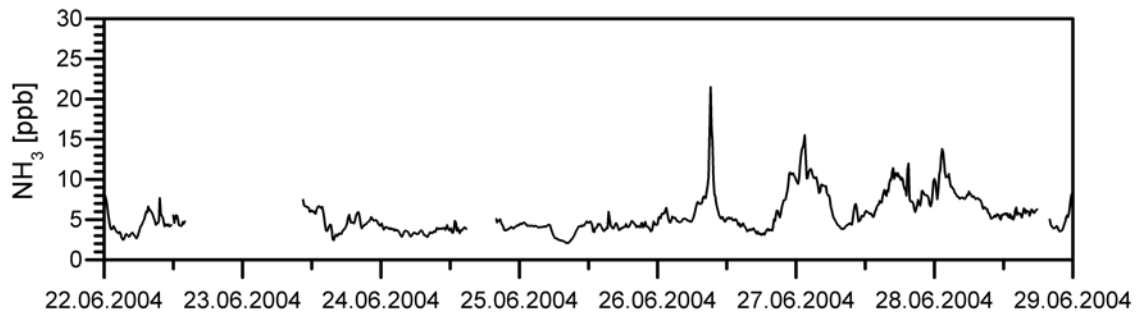
8.06.-15.06.2004



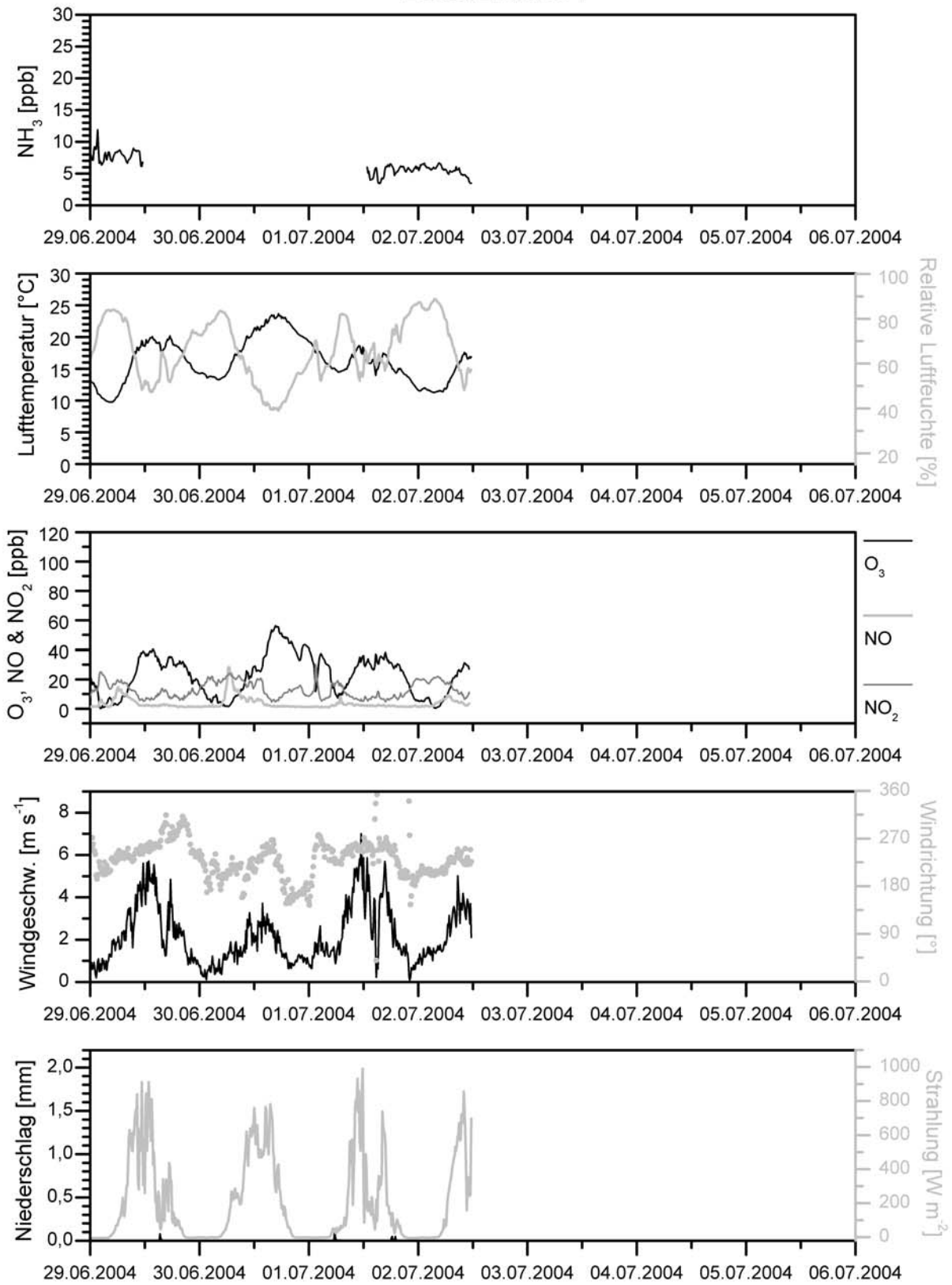
15.06.-22.06.2004

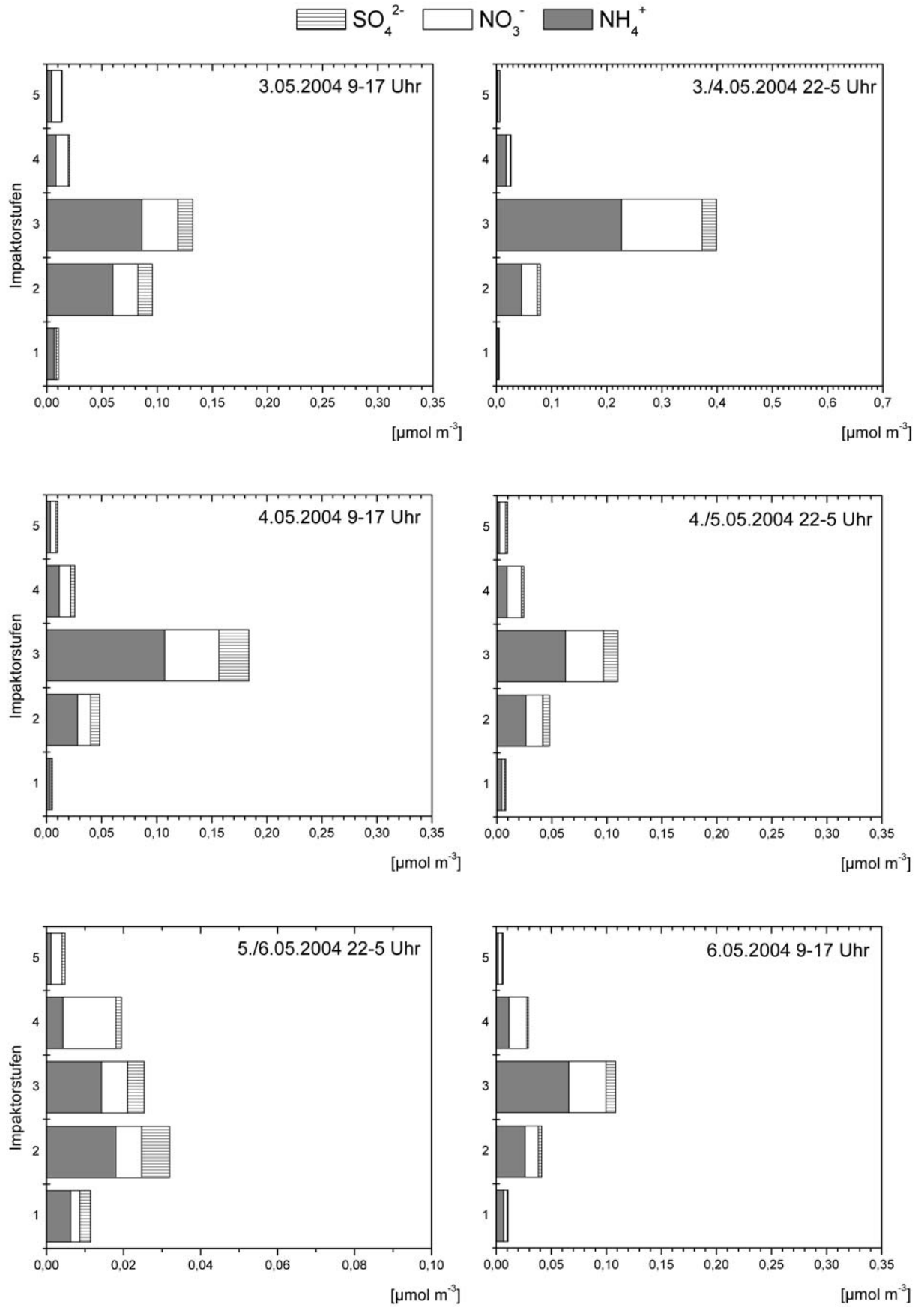


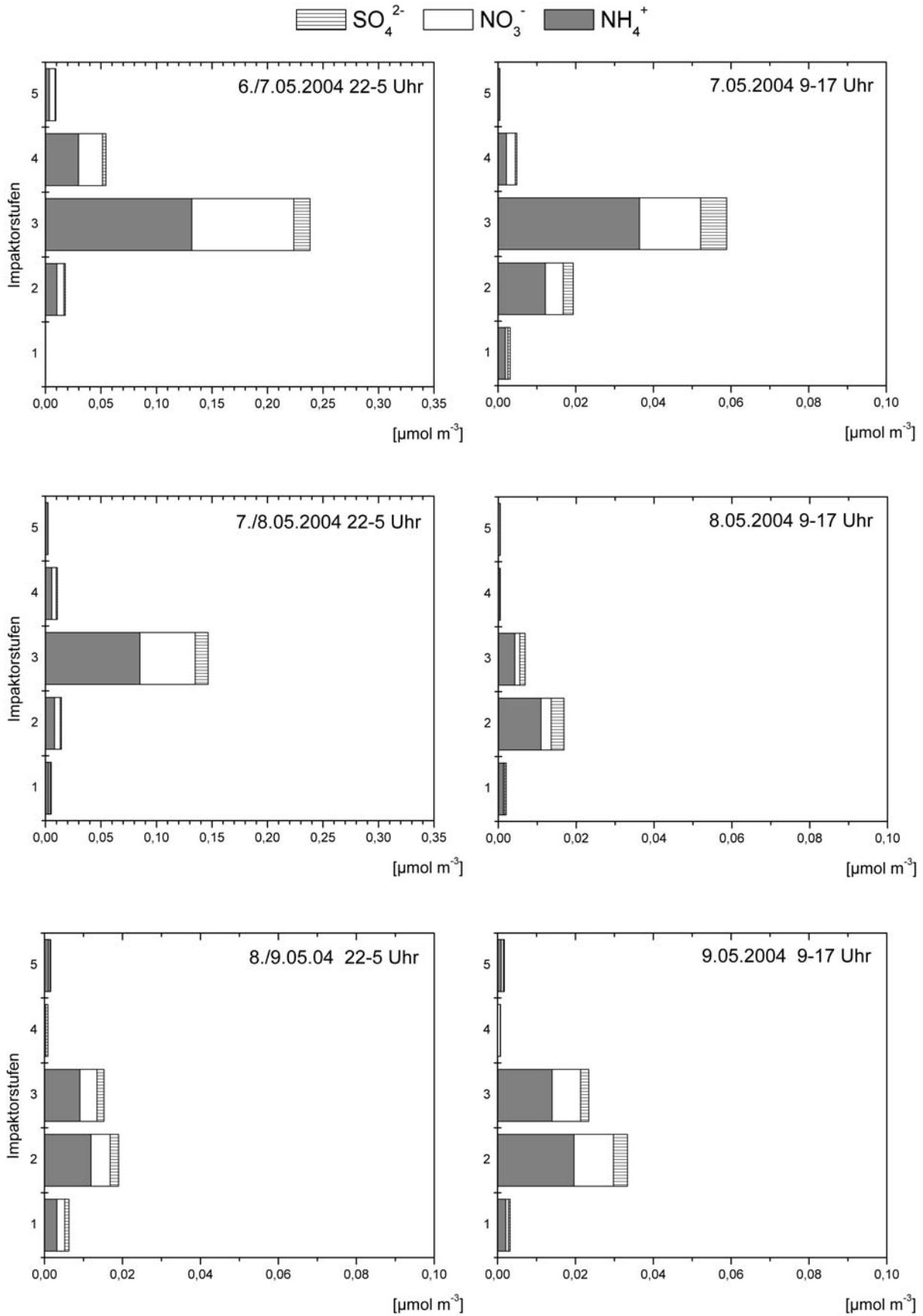
22.06.-29.06.2004

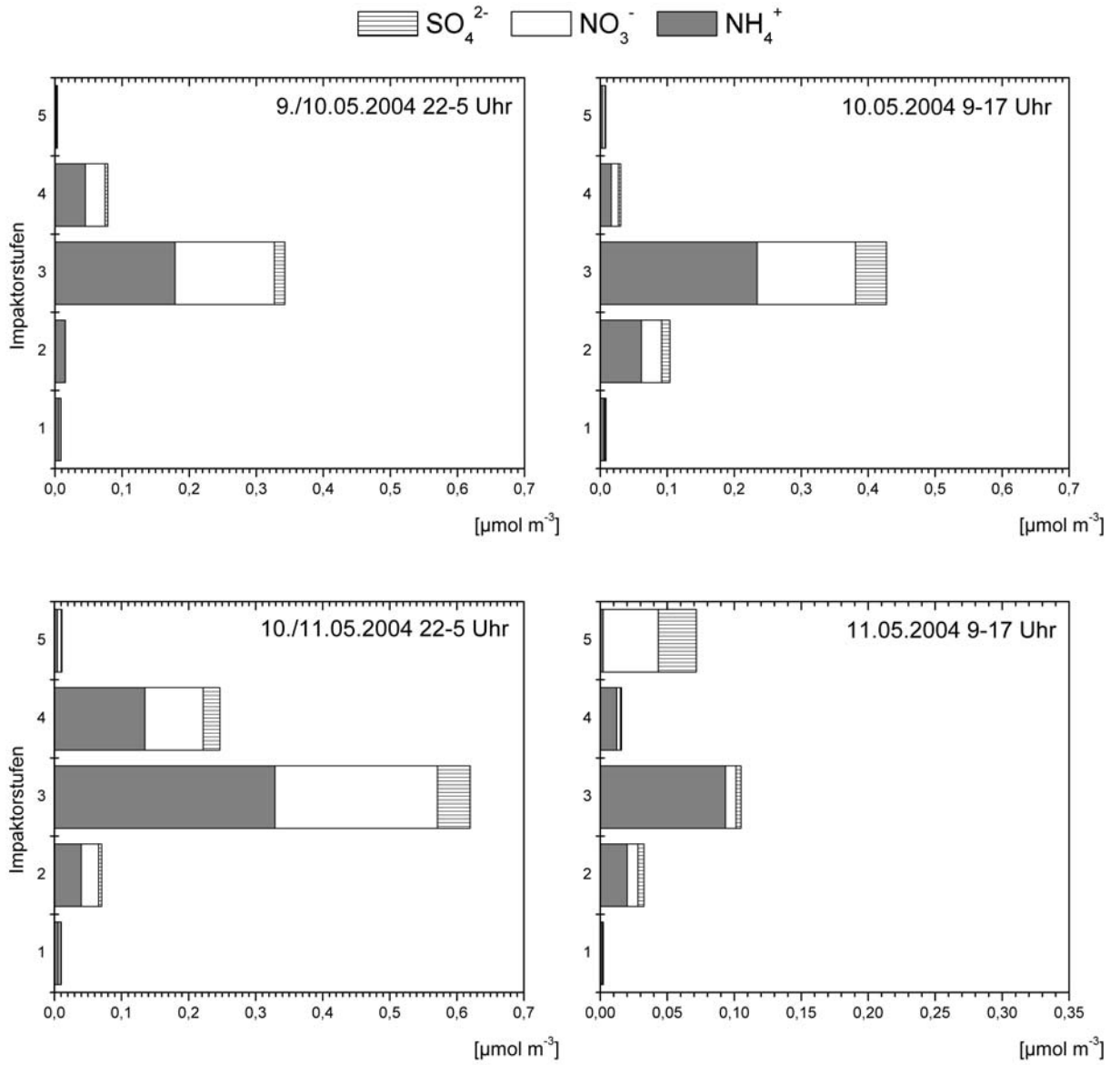


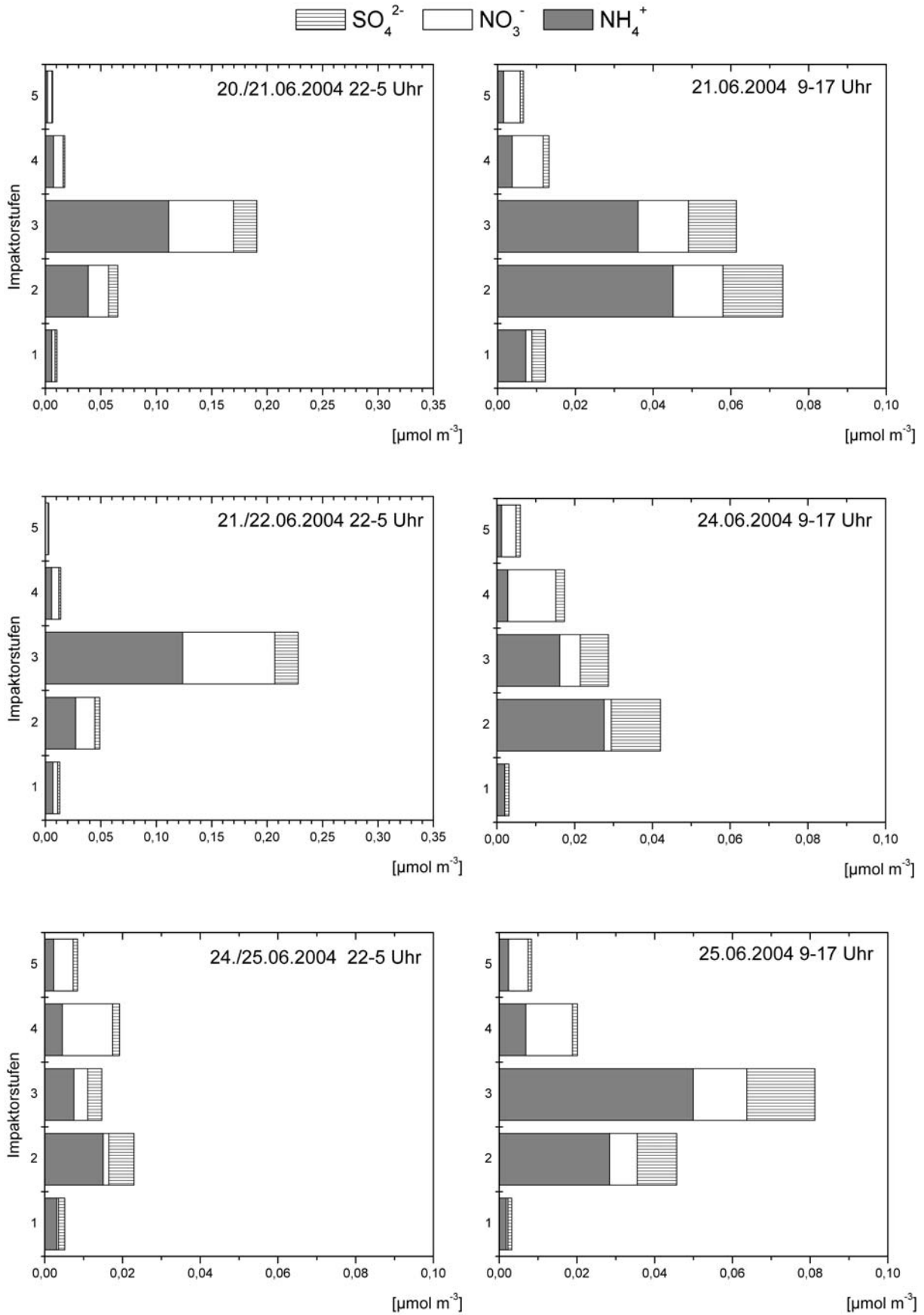
29.06.-2.07.2004

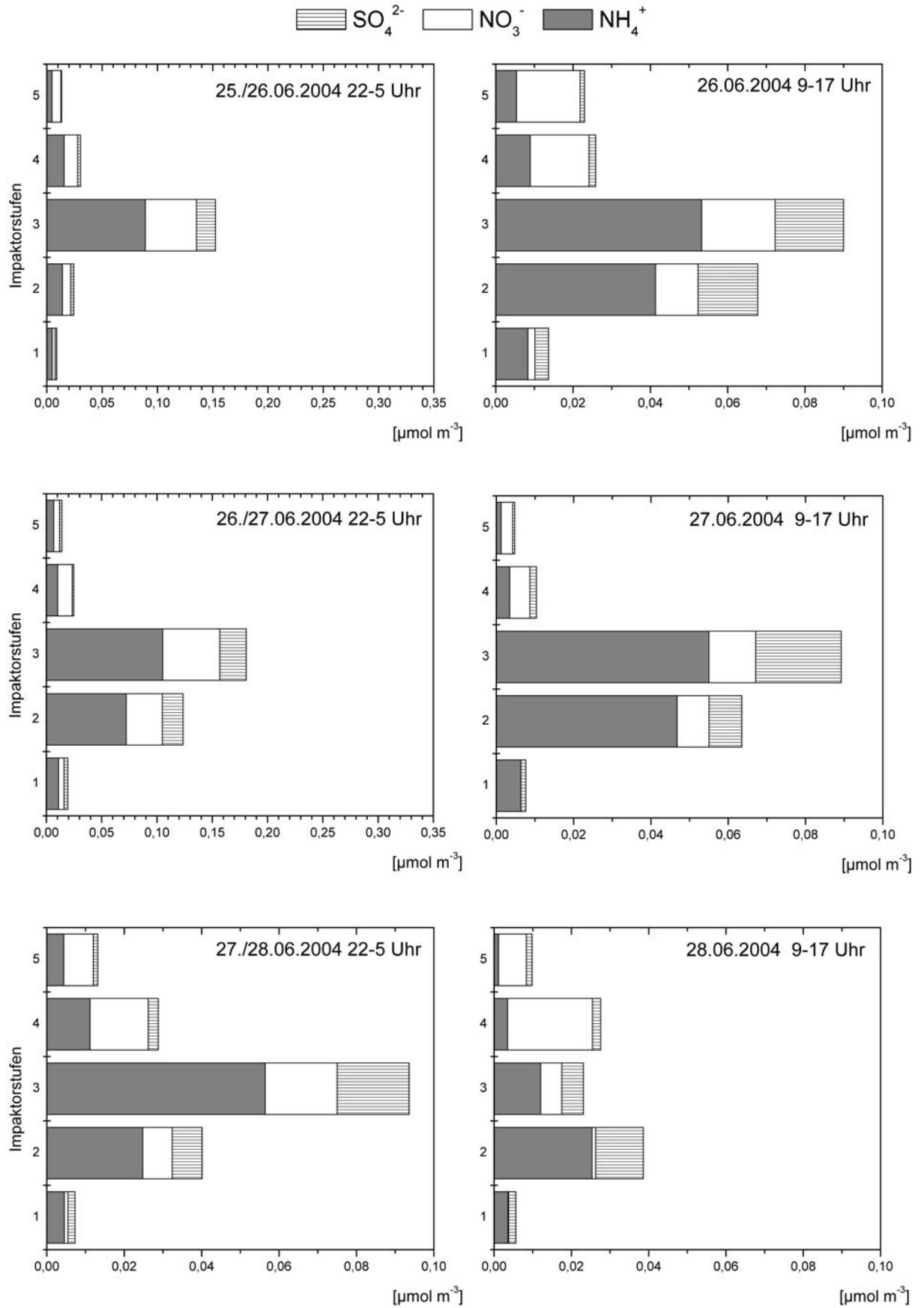


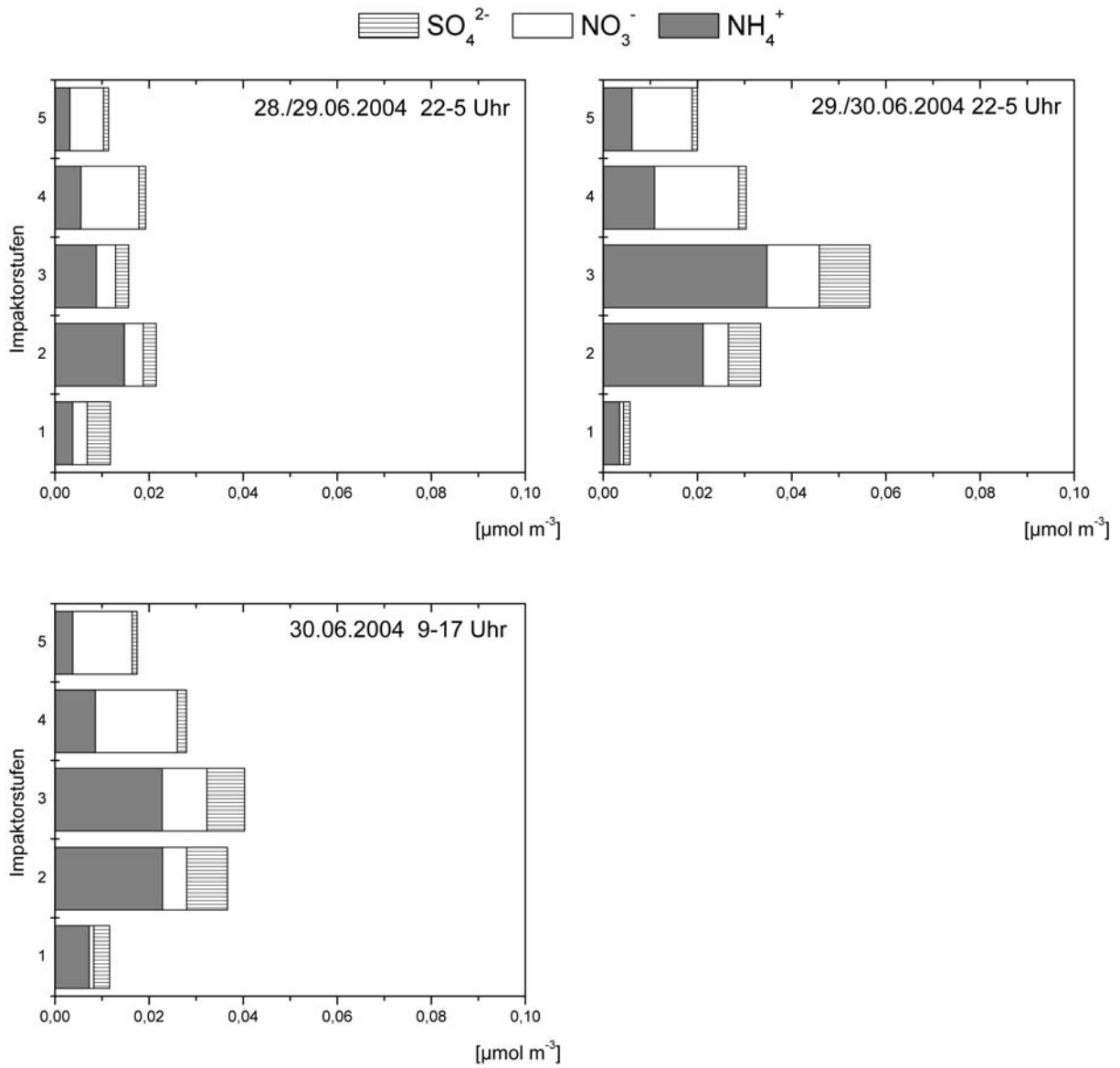












Dank

Ich möchte mich herzlich bei meinen Betreuern Herrn Prof. Dr. Otto Klemm und Herrn Dr. Andreas Held bedanken, die mir während meiner Diplomarbeit durch ihre unermüdliche Unterstützung beiseite standen. Diese nette Betreuung mit ihren vielen interessanten Diskussionen hat diese Arbeit erst ermöglicht.

Vielen Dank!

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Bayreuther Instituts für Terrestrische Ökosystemforschung (BITÖK) der Universität Bayreuth für das freundliche Überlassen des Ammoniak-Messgerätes AMANDA bedanken. Für das Bereitstellen des Impaktors und aller benötigten Materialien während der gesamten Messungen sei nochmals Herrn Prof. Dr. Otto Klemm gedankt.

Auch allen anderen Menschen, die mich während meiner Diplomarbeit persönlich oder fachlich unterstützt haben, gilt mein herzlicher Dank.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Münster, Dezember 2004

Esther Vogt