

Berichte des Deutschen Wetterdienstes

192

**Die luftchemischen Meßreihen
des Meteorologischen
Observatoriums Hamburg**

von
Uwe Kaminski und Peter Winkler

Offenbach am Main 1994

Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes

Zur Herstellung dieses Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

ISSN 0072-4130

ISBN 3-88148-304-7

Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck, auch auszugsweise, verboten. Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Deutschen Wetterdienstes in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm, oder ein anderes Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Für den Inhalt sind die Autoren verantwortlich.

Herausgeber und Verlag:
Deutscher Wetterdienst
Zentralamt
Frankfurter Str. 135
63067 Offenbach am Main

Anschrift der Autoren:
Dipl.-Met. Uwe Kaminski
Dr. Peter Winkler
Deutscher Wetterdienst
Meteorologisches Observatorium
Hohenpeißenberg
Albin-Schwaiger-Weg 10
82383 Hohenpeißenberg

Inhalt

Zusammenfassung	5
1 Einleitung	7
2 Stationsbeschreibung	8
3 Übersicht über die Langzeitmessungen von Spurenstoffen	10
4 Luftbeimengungen	11
4.1. Spurengase	11
4.1.1. Meßtechniken	12
4.1.2. Schwefeldioxid	15
4.1.3. Stickoxide	18
4.1.4. Ammoniak	21
4.1.5. Ozon	23
4.2. Aerosol	26
4.2.1. Meßtechniken	28
4.2.2. Aitkenpartikeln	31
4.2.3. Große Partikeln	35
4.2.4. Riesenpartikeln	36
4.2.5. Staubmassenkonzentration (TSP)	36
4.2.6. Stoffliche Zusammensetzung des Aerosols	37
4.3. Regeninhaltsstoffe	48
5 Zusammenfassende Bewertung der Meßreihen	53
Danksagung	55
Literaturverzeichnis	57
Übersicht über die verwendeten Meßgeräte	67
Umrechnungsfaktoren	68
Abbildungen	69

Zusammenfassung

Der Bericht gibt eine Zusammenfassung der am ehemaligen Observatorium Hamburg erzielten Meßergebnisse auf dem Gebiet der Luftbeimengungen. Neben der Beschreibung der Meßtechniken werden zeitliche Verläufe der Monatsmittelwerte sowie Jahres-, Wochen- bzw. Tagesgänge und Konzentrationsverteilungen von relevanten Spurengasen und Aerosolpartikeln der verschiedenen Größenklassen bzw. von elektrischer Leitfähigkeit und von Regeninhaltsstoffen präsentiert. Die Hamburger Meßreihen zeigen eine deutliche Abnahme der SO_2 -Konzentrationen und eine Zunahme der Ammoniakkonzentration und des bodennahen Ozons. Die Stickoxide haben erst zugenommen und dann leicht abgenommen, sind aber weiterhin auf einem relativ hohen Niveau. Die Staubmassenkonzentration und die Anzahldichte der Aitkenpartikeln haben abgenommen, während die Anzahldichte der Großen Partikeln zugenommen hat. Die chemische Zusammensetzung des Aerosols zeigt Veränderungen in den verschiedenen Größenfraktionen. Bei den Riesen- und den Großen Partikeln haben die Konzentrationen der wichtigsten Ionen abgenommen, bei den Aitkenpartikeln ist der Nitrat, Sulfat und Ammoniumgehalt angestiegen. Der Niederschlag zeigt einen Rückgang des Säuregehalts und eine leichte Zunahme der Chloridkonzentrationen.

Die lokale Immissionsverteilung wird in Abhängigkeit von meteorologischen Einflußgrößen und im Hinblick auf Auswirkungen von politisch bedingten, wirtschaftlichen Veränderungen analysiert. Überregionale Aspekte werden mittels Trajektorienanalysen erfaßt, so daß charakteristische Stoffverteilungen mit bestimmten Transportrichtungen in Beziehung gesetzt werden können.

Abstract

This paper summarizes the investigations of the former Meteorological Observatory Hamburg on the environmental sector. Besides descriptions on measurement techniques trend developments of relevant trace gases, size-fractioned aerosol samples and electrical conductivity and chemical constituents of precipitation are presented on the basis of monthly means together with average annual-, weekly- and daily courses. The time series show a clear decrease of SO_2 -concentrations and an increase of the trace gases ammonium and ozone. Nitrogen oxides first increased and later slightly decreased but are still on a relatively high level. Total suspended particulate matter and the number concentration of aiten particles are decreasing, while the number of optical particles is increasing. The chemical composition of the aerosol has changed. The concentration of the most important ions shows a downward trend for coarse and optical particles and an upward trend of nitrate, sulfate and ammonia for the aiten particles. Precipitation shows a decreasing acid content and a slight increase of the chloride concentration.

The local immissions are analysed for the influence of meteorological parameters and under the aspect of impact of politically induced economic changes. Regional influences are analysed by means of backward-trajectories, in order to get characteristic relations between distributions of trace substances and distinct transport directions.

1 Einleitung

Die Luftchemie behandelt Kreisläufe chemischer Verbindungen in der Atmosphäre: ihre Quellen, räumliche und zeitliche Verteilung, chemischen Umwandlungsprozesse sowie Vorgänge, durch die Luftbeimengungen aus der Atmosphäre wieder entfernt werden. Die zeitliche und räumliche Verteilung von Luftbeimengungen wird durch ihre Lebensdauer bestimmt, die außer von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften auch von meteorologischen Vorgängen beeinflusst wird. Lösliche Gase werden z.B. im Niederschlag gelöst, reaktionsträge Gase verbleiben lange in der Atmosphäre und können sich global verteilen. Luftbeimengungen reagieren aber auch untereinander, und auch die Reaktionsprodukte sind meteorologisch von Interesse.

Das luftchemische Meßprogramm am Meteorologischen Observatorium Hamburg hatte zum Ziel, Luftbeimengungen und ihre Wechselwirkungen mit meteorologischen Prozessen und Vorgängen zu untersuchen. Die Atmosphäre bildet sozusagen das Freiluftlabor, in dem das Verhalten von Luftbeimengungen unter bestimmten meteorologischen Bedingungen untersucht werden kann: Wie wirken sich Einstrahlung, Niederschlag, Temperatur, Feuchte, vertikale Austauschvorgänge usw. auf das Verhalten von Luftbeimengungen aus, und wie werden Tagesgänge, Jahresgänge usw. beeinflusst?

Bei der Auswahl der Luftbeimengungen für das Meßprogramm spielte neben der Wechselwirkung mit den meteorologischen Parametern auch der mehr oder weniger starke anthropogene Einfluß eine Rolle. So ist die Konzentration der Aitkenpartikeln einerseits ein Maß für die anthropogene Aktivität in der näheren Umgebung des Meßortes, andererseits werden sie auch aus der Gasphase neu gebildet. Die Messung von Spurengasen hat also vor allen Dingen den Sinn, Zusammenhänge mit der chemischen Zusammensetzung des Aerosols sowie langzeitige Veränderungen zu erkennen.

Voraussetzung für das Studium von atmosphärischen Luftbeimengungen sind lange kontinuierliche Messungen. Erst anhand dieser Meßreihen lassen sich Aussagen über die ganze Bandbreite der Wechselwirkung mit den meteorologischen Vorgängen sowie über Trends machen. Durch die gleichzeitige Betrachtung von zahlreichen Luftbeimengungen gewinnt man Aussagen über Stadteinflüsse, luftchemische Kreisläufe und die Beiträge von bestimmten Quellen.

Die ersten luftchemischen Meßreihen am MOH wurden im Jahr 1976 begonnen. Hierzu

gehörten die Aerosolmassenkonzentration, die Anzahldichte, die Konzentration freier Wasserstoffionen (pH-Wert) und die Konzentration wasserlöslicher anorganischer Ionen (elektrische Leitfähigkeit) der Großen Partikeln, Riesenpartikeln und Aitkenpartikeln, weiterhin der Partialdruck des bodennahen Ozons sowie Menge, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Tagesniederschlags. Im Jahre 1978 wurde die Registrierung der Spurengase Stickstoffoxid und Stickstoffdioxid aufgenommen und mit der kontinuierlichen Messung des bodennahen Ozons an der Außenstelle Quickborn des MOH begonnen, und seit 1982 wurde das Spurengas Schwefeldioxid registriert. Diese Meßgrößen wurden von 1976-1992 in den jährlichen Datenberichten des MOH veröffentlicht (DWD-MOH, 1976-1992).

Außer diesen veröffentlichten Meßgrößen wurde das Meßprogramm im Laufe der Zeit um weitere Meßgrößen ergänzt: Seit 1980 wurde fortlaufend der Ammoniumgehalt im Aerosol und im Niederschlag bestimmt, 1985 kamen die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat hinzu. Die Registrierung des Ammoniakgehalts der Luft wurde im Jahre 1982 aufgenommen. Zur Interpretation des Verhaltens von luftchemischen Parametern stehen Trajektorien zur Verfügung, mit deren Hilfe man Einflüsse von entfernten Industriegebieten feststellen kann. Auch Luftmassen, die nur in geringem Maß durch anthropogene Aktivität beeinflusst sind, lassen sich identifizieren.

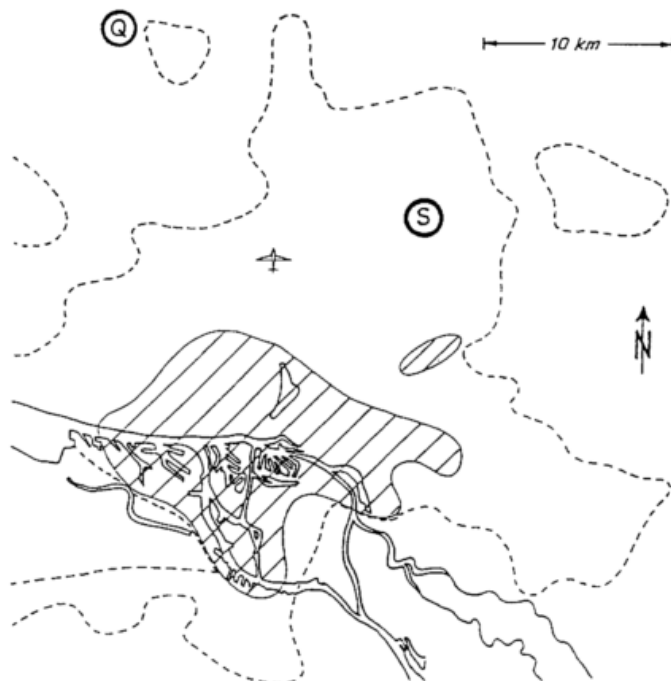
2 Stationsbeschreibung

Das Meteorologische Observatorium Hamburg liegt in dem nordöstlichen Stadtteil Sasel in einem reinen Wohnviertel. Die Bebauung besteht fast ausschließlich aus Einfamilienhäusern mit umliegenden Gärten. Etwa 500 m westlich des Observatoriums verläuft eine Hauptverkehrsstraße.

Erhöhte Immissionswerte, die durch die Emissionen der Stadt Hamburg beeinflusst werden, können - von der Meßstelle aus gesehen - aus dem Sektor 200 - 240° erwartet werden (UMWELTBEHÖRDE HAMBURG, 1986). Aus diesem Sektor stammen z.B. 88 % der lokalen Staubemissionen, und bei den gasförmigen Emissionen ist die Situation ähnlich. Im Mittel tritt diese durch die Stadt beeinflusste Windrichtung in 25 % des Jahres auf (CAPPEL und KALB, 1976). Bei NW Wind gelangt auch saubere Luft, die die Nordsee ohne Landkontakt überquerte, zum Meßort. Durch Vergleiche mit Messungen im Umland konnte

festgestellt werden, daß am Meßort der Stadteinfluß häufig nur gering war und die Konzentrationen denen im Umland entsprachen.

Lageskizze des Meteorologischen Observatoriums Hamburg



In der beigefügten Karte ist die Lage des Observatoriums im Stadtteil Sasel durch ein S markiert ($53^{\circ}39'N$, $10^{\circ}07'E$), die Außenmeßstelle Quickborn/Holstein durch ein Q ($53^{\circ}44'N$, $09^{\circ}54'E$). Der Flughafen ist als Symbol eingetragen. Die gestrichelten Linien beschreiben den Verlauf der Bebauungsgrenzen. Der schraffierte Teil umfaßt die Innenstadt, die Industriezentren und das Hafengebiet. Die Gebiete außerhalb der Bebauungsgrenzen werden vorwiegend landwirtschaftlich genutzt.

Alle Messungen werden auf dem Dach oder wenig unterhalb des Daches in einer Höhe von 12 m ausgeführt. Von der Ansaugstelle auf dem Dach führt ein senkrecht PVC-Rohr von 2 m Länge und 5 cm Durchmesser zu einem Verteiler, an den die verschiedenen Meßinstrumente angeschlossen sind. Durch das PVC-Rohr werden etwa 3 m^3 Luft pro Stunde gesaugt, so daß die Aufenthaltsdauer der Meßluft in der Ansaugleitung ungefähr 5 Sekunden beträgt. Für die Ozonmessungen wurden Teflonleitungen nach Außen geführt.

Die Lage des Observatoriums relativ zum Stadtzentrum von Hamburg ermöglicht die Trennung anthropogener Einflüsse von natürlichen luftchemischen Vorgängen.

3 Übersicht über die Langzeitmessungen von Spurenstoffen

Tabelle 1

	Meßgröße	Datenumfang	zeitl. Auflösung
1	Aerosolmassenkonzentration	ab 1976 fortlaufend	3 Std.-Mittelwert
	Große Partikeln		
2	Anzahldichte	ab 1976 fortlaufend	1 Std.-Mittelwert
3	H ⁺	ab 1976 fortlaufend	Mittelwert 7.00 - 14.00h
4	elektr. Leitfähigkeit		
5	NH ₄ ⁺	ab 1980 fortlaufend	
6	Cl ⁻	ab 1985 fortlaufend	
7	NO ₃ ⁻		
8	SO ₄ ⁼		
	Riesenpartikeln		
9	H ⁺	ab 1982 fortlaufend	Mittelwert 7.00 - 14.00h
10	elektr. Leitfähigkeit		
11	NH ₄ ⁺	ab 1982 fortlaufend	
12	Cl ⁻	ab 1985 fortlaufend	
13	NO ₃ ⁻		
14	SO ₄ ⁼		
	Aitkenpartikeln		
15	Anzahldichte	ab 1976 fortlaufend	1 Std.-Mittelwert
16	H ⁺	ab 1976 fortlaufend	Mittelwert 7.00 - 14.00h
17	elektr. Leitfähigkeit		
18	NH ₄ ⁺	ab 1980 fortlaufend	
19	Cl ⁻	ab 1985 fortlaufend	
20	NO ₃ ⁻		
21	SO ₄ ⁼		
	Niederschlag		
22	Menge	ab 1976 fortlaufend	Tagesmittelwert
23	pH		
24	elektr. Leitfähigkeit	ab 1980 fortlaufend	
25	NH ₄ ⁺		
26	Cl ⁻	ab 1985 fortlaufend	
27	NO ₃ ⁻		
28	SO ₄ ⁼		
	Spurengase		
29	O ₃ Hamburg	ab 1976 fortlaufend	1 Std.-Mittelwert
30	O ₃ Quickborn	ab 1978 fortlaufend	1 Std.-Mittelwert
31	SO ₂	ab 1982 fortlaufend	1 Std.-Mittelwert
32	NO _x	ab 1978 fortlaufend	1 Std.-Mittelwert
33	NH ₃	ab 1982 fortlaufend	Tagesmittelwert

4 Luftbeimengungen

Luftbeimengungen sind feste, flüssige oder gasförmige Stoffe in der Atmosphäre, deren Konzentration im Vergleich zu den Hauptbestandteilen der Luft (Stickstoff und Sauerstoff) gering ist. Die festen und flüssigen Luftbeimengungen werden Aerosolpartikeln genannt und modellmäßig als kleine Kugeln vom Radius r (Äquivalentradius) aufgefaßt.

Aerosolpartikeln und Spurengase gelangen durch natürliche und anthropogene Prozesse in die Atmosphäre. Diesen Quellen stehen Prozesse gegenüber, welche die Luftbeimengungen wieder aus der Atmosphäre entfernen. Kompensieren sich Quellen und Senken, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, überwiegen die Quellen, steigt die globale Konzentration dieser Stoffe (z.B. Kohlendioxid - CO_2) an.

Während ihres Aufenthalts in der Atmosphäre werden Luftbeimengungen infolge meteorologischer Vorgänge entfernt (trockene und nasse Deposition) oder in andere Substanzen umgewandelt, wobei zwischen homogenen Gasphasenreaktionen und heterogenen Reaktionen an Tröpfchen zu unterscheiden ist. Die Geschwindigkeit, mit der Substanzen abgebaut werden, bestimmt ihre Lebensdauer in der Atmosphäre (JAENICKE, 1978; HAMRUD, 1983). Stoffe mit relativ kurzer Lebensdauer im Bereich von Tagen (SO_2 , NO_2 , NH_3) haben nur regionale Bedeutung. Diese Gase können in der Atmosphäre aber Sekundäraerosole bilden, die den Strahlungshaushalt und damit das Klima beeinflussen. Zum Studium von Gas-Partikel-Umwandlungen werden am MOH die oben genannten Spurengase registriert.

Der Niederschlag nimmt infolge von Auswaschen und Ausregnen Luftbeimengungen, vor allem Aerosolpartikeln, aus der unteren Troposphäre auf, die von lokalen Quellen wenig beeinflußt sind. Daher liefert die stoffliche Zusammensetzung des Niederschlags Anhaltspunkte für die Konzentration der Luftbeimengungen in der unteren Troposphäre.

4.1 Spurengase

Die meisten Spurengase haben sowohl natürliche als auch anthropogene Quellen. In den letzten Jahren hat die Konzentrationen bestimmter Spurengase zugenommen. In neuerer Zeit sind Maßnahmen zur Begrenzung der anthropogenen Emissionen ergriffen worden.

Bei jedem Verbrennungsprozeß entstehen Spurengase. So wird z.B. im Brennstoff enthalte-

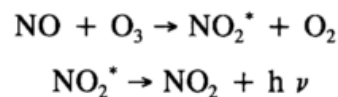
ner Schwefel zu Schwefeldioxid (SO₂) umgewandelt. Gleichzeitig verbindet sich bei hohen Verbrennungstemperaturen Luftsauerstoff mit Stickstoff und bildet Stickstoffmonoxid.

Im Folgenden werden neben den Meßtechniken vor allem die zeitliche Entwicklung der Konzentration der gemessenen Spurengase und ihre Jahresgänge dargestellt. Dabei wird versucht, die Gründe für Konzentrationsänderungen aufzuzeigen und später die Auswirkung auf die Aerosolbildung und die chemische Zusammensetzung des Aerosols darzustellen.

4.1.1 Meßtechniken

NO_x

Die Stickoxide NO und NO₂ werden mit einem Chemilumineszenzverfahren gemessen. Man läßt hierbei NO mit Ozon reagieren (STEVENS und HODGESON, 1973):



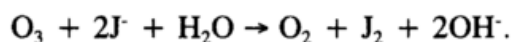
Die dabei im roten Wellenlängenbereich (>600 nm) frei werdende Strahlung wird mit einem Photomultiplier (PMT) gemessen. Zur Messung von NO₂ reduziert man dieses zunächst mit Hilfe eines Konverters zu NO, sodann wird die Summe von primärem NO und aus dem NO₂ entstandenem NO gemessen. Die Erhöhung gegenüber dem primär vorhandenen NO wird als NO₂ interpretiert. Von 1978 bis 1987 wurde mit dem Gerät der Firma Thermo Elektron Typ 14D gemessen. Das Gerät hatte zwei Reaktionskammern, eine für die NO- und eine weitere für die NO_x-Messung, aber nur einen Photomultiplier, der - gesteuert durch eine rotierende Scheibe - abwechselnd die Lichtimpulse in den einzelnen Kammern registrierte. Der PMT war in eine Kühlkammer eingesetzt, die die Temperatur auf etwa 35 K unterhalb der Umgebungstemperatur konstant hielt und somit die Blindimpulse (Rauschen) des PMT minimierte. Zur Reduktion von NO₂ zu NO wurde ein Molybdän-Konverter verwendet, der von 1978 bis Juli 1985 auf 400 °C geheizt wurde, danach auf etwa 350 °C, weil bei höheren Temperaturen auch NH₃ teilweise zu NO umgewandelt wird. Das Meßgerät wurde folgendermaßen kalibriert: NO₂-Eichgas aus Permeationsröhrchen bekannter Konzentration wurde in das Gerät geleitet und das Ausgangssignal über einen regelbaren Verstärker auf diese Konzentration eingestellt. Gewöhnlich werden Unterschiede zwischen dem NO-

und dem NO_2 -Kanal über einen Balanceregler ausgeglichen. Am MOH wurde das Kalibrierverfahren in etwas abgewandelter Form eingesetzt. Um nicht dauernd die Verstärkung des Meßsignals verändern zu müssen, wurde bei der Kalibrierung nur der Empfindlichkeitsverlust des Gerätes festgehalten, und die Meßdaten wurden hinterher mit diesem Faktor korrigiert (KLAPHECK und WINKLER, 1985). Hierbei wurde angenommen, daß der Empfindlichkeitsverlust zwischen zwei Kalibrierungen linear ist. Der Empfindlichkeitsverlust wurde durch Ablagerungen auf einem optischen Filter verursacht und konnte durch eine Reinigung des Filters wieder beseitigt werden. Der NO-Kanal wurde kalibriert, indem das Eichgas durch einen externen Fe(II)SO_4 -Konverter geleitet wurde, der NO_2 zu NO reduziert. Die Nachweisgrenze des Gerätes lag bei etwa 2 ppb.

Ab Ende 1988 wird ein am MOH entwickeltes, digital aufgebautes NO_x -Meßgerät eingesetzt (GROTHER und JENSEN, 1988). Zur Herabsetzung der unteren Nachweisgrenze, d.h. zur Erhöhung der Lichtemission wurde das Volumen der Meßkammer vergrößert. Größe der Meßkammer, Durchfluß und Druck in der Kammer wurden optimiert (HELAS u.a., 1979). Es werden nur ein PMT und nur eine Meßkammer verwendet. Die unterschiedlichen Messungen (Null, NO, NO_x) werden in der Kammer nacheinander durch Umschalten von Ventilen ausgeführt. Da der Zeitabstand zwischen den Messungen nur wenige Sekunden beträgt, ist dieses Verfahren zur Dauerregistrierung geeignet. Die Kalibrierung wird mit 2 Permeationsröhrchen kontrolliert, wobei die Permeationsrate der Röhrchen zusätzlich nach dem Saltzman-Verfahren (VDI 2453, 1990) bestimmt wurde. Hierbei wurde festgestellt, daß die durch Wägung ermittelte Permeationsrate größer war als die Rate, die nach dem Saltzman-Verfahren ermittelt wurde. Auch entsprach das Signalverhältnis für beide Permeationsröhrchen nicht dem Verhältnis der aus den Gewichtsverlusten ermittelten Permeationsraten. Dies läßt darauf schließen, daß außer dem Eichgas noch andere Substanzen aus dem Eichröhrchen entweichen, d.h., daß das Eichgas keine hundertprozentige Reinheit besitzt. Durch Überprüfung mit dem Saltzman-Verfahren ließ sich das Gerät verläßlich kalibrieren. Ein Empfindlichkeitsverlust wie bei dem Thermo Elektron Gerät wurde nicht mehr beobachtet, weil die Kammer strömungstechnisch günstiger gebaut war. Die Meßunsicherheit des neuen Gerätes liegt unterhalb 1 ppb.

O₃

Das bodennahe Ozon wird nach dem Kaliumjodidverfahren gemessen. Die Außenluft wird durch eine Reaktionslösung gesaugt, wobei die in der Lösung enthaltenen Jodionen nach folgender Reaktionsgleichung durch Ozon zu Jod oxidiert werden:

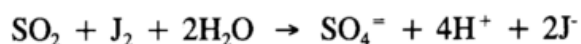


Die bei dieser Reaktion freiwerdenden Elektronen erzeugen einen elektrischen Strom, welcher der Ozonkonzentration proportional ist. Diese Meßmethode kann als Absolutverfahren angesehen werden. Gelegentliche Kalibrierungen haben gezeigt, daß dieses Verfahren verläßlich ist. Zu Störungen kann es nur bei hohen SO₂-Konzentrationen kommen, da das Meßverfahren gegen SO₂ empfindlich ist. Aus diesem Grunde wurde ein SO₂-Filter (SALTZMAN und WARTBURG, 1965) vorgeschaltet. Eigene Untersuchungen ergaben, daß das SO₂-Filter bis zu Konzentrationen von 100 ppb mehr als 90 % des SO₂ zurückhält. Das KJ-Verfahren ist nicht spezifisch für Ozon, sondern erfaßt auch andere oxidierende Substanzen wie H₂O₂, NO₂ und Peroxide. H₂O₂ wurde nicht gemessen, erreicht aber nur geringe Konzentrationen bis zu wenigen ppb (JAKOB u.a., 1990). Wie weiterhin eigene Untersuchungen ergaben, wird NO₂ zu etwa 10 % miterfaßt, wodurch frühere Untersuchungen (KAWAMURA, 1964) bestätigt werden. Am MOH wird das Ozongerät nach Attmannspacher (ATTMANNSPACHER, 1971), Firma Schenk & Koller Modell 775 eingesetzt, das im Laufe der Jahre weiterentwickelt und verbessert wurde. Die Genauigkeit des Gerätes beträgt ± 5 nbar absolut.

SO₂

Für die SO₂-Messung wird ein kontinuierliches, coulometrisches Meßverfahren eingesetzt, das im Prinzip ähnlich wie das Ozonmeßverfahren abläuft (NOVAK, 1965).

Während bei der Ozonmessung J⁻ zu J oxidiert wird, wird bei der SO₂-Messung J folgendermaßen zu J⁻ reduziert:



Die zur Reaktion benötigten Elektronen erzeugen einen der SO_2 -Konzentration proportionalen Strom. Gemessen wird mit dem SO_2 -Analysator nach Rumpel, Modell COSO2. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,4$ ppb absolut. Wie Kontrollen mit einem Permeationsröhrchen bestätigten, arbeitet das Gerät absolut - es bedarf keiner Kalibrierung. Bei hohen Konzentrationen ($> 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wird das SO_2 nicht mehr vollständig in der Reaktionslösung umgesetzt. Daher wurde bei entsprechenden Wetterlagen die angesaugte Luftmenge reduziert, um im linearen Bereich zu bleiben. Die Querempfindlichkeit des Geräts in Bezug auf die wichtigsten Spurengase liegt unterhalb der Nachweisgrenze.

NH_3

Ammoniak wird nach dem Indophenolverfahren bestimmt (VDI 2461, 1974). Hierzu wird durch eine mit einer H_2SO_4 -Absorptionslösung gefüllten Waschflasche 24 h lang etwa 1 m^3 Luft gesaugt. NH_3 wird absorbiert und im Analyseprozeß durch Zugabe von Natriumnitroprussit zu einem blauen Indophenolfarbstoff umgesetzt, dessen Konzentration dem NH_3 proportional ist und mit einem Photometer gemessen wird. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.1.2 Schwefeldioxid

Zu den natürlichen Schwefelquellen zählen Vulkane. Vulkanische Exhalationen tragen etwa 10 % zum globalen Schwefelhaushalt bei. Schwefelverbindungen treten in der Atmosphäre in verschiedenen Oxidationsstufen auf. Als S(II) in Form von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Dimethylsulfid (DMS), als S(IV) in Form von Schwefeldioxid (SO_2) sowie als S(VI) in Form von Sulfat-Aerosolen (GEORGII, 1989). H_2S entsteht durch mikrobiologische Prozesse in anaeroben Böden (Sümpfen und anderen biologisch aktiven Gebieten) und durch die Entgasung der Schelfmeere (JAESCHKE u. a., 1979). Seine Lebensdauer im Bereich von Stunden ist relativ kurz. In der Atmosphäre wird H_2S hauptsächlich durch OH-Radikale abgebaut (STUHL, 1974). Für den gesamten Schwefelhaushalt ist H_2S von untergeordneter Bedeutung (LANGNER u. RODHE, 1991). Wesentlich wichtiger in Reinluft sind die Emissionen von DMS, die mindestens eine Größenordnung über denen des H_2S liegen. DMS wird durch Phytoplanktonzellen im Meerwasser freigesetzt und an die Atmosphäre abgegeben (BATES

u.a., 1992). DMS trägt auf der Nordhalbkugel etwa 7 % und auf der Südhalbkugel aufgrund der größeren Wassermassen bis zu 46 % zum Schwefelhaushalt bei. Alle reduzierten Schwefelverbindungen werden in der Atmosphäre zu SO_2 umgewandelt. Einen weiteren nicht zu vernachlässigenden Anteil von einigen Prozenten liefert die Brandrodung (biomass burning) (BATES u.a., 1992). Wegen der kurzen Lebensdauer von SO_2 spielt dieser SO_2 -Beitrag für unsere Breiten allerdings keine Rolle (ANDREAE u.a., 1988). Die natürlichen Schwefelquellen sorgen für einen natürlichen SO_2 -Pegel von meist weniger als $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WARNECK, 1988).

Zu den anthropogenen Quellen von Schwefeldioxid gehören vor allem die Verbrennung schwefelhaltiger Kohle und Öl. Zum globalen Schwefelhaushalt trägt der anthropogene SO_2 -Anteil etwa 70 % bei, wobei die Nordhemisphäre den größeren Beitrag liefert.

Im Lebenszyklus des SO_2 wird Schwefeldioxid zu Schwefelsäure oxidiert. Zum Teil geschieht dies durch homogene Gasphasenreaktionen, zum Teil wird SO_2 aber auch in Wolken in Sulfat-Ionen umgewandelt, d.h. in der flüssigen Phase (z.B. HARRISON u.a., 1975; CALVERT, 1985). An der Oxidation sind Ozon und H_2O_2 beteiligt. Dieser Oxidationsprozeß führt zur Säurebildung im Nebel und Niederschlag. Trockene und nasse Deposition sind wesentliche Senken des SO_2 und des Sulfataerosols als Endprodukt des Oxidationsmechanismus.

In der Bundesrepublik Deutschland gelangt SO_2 zu etwa 95 % aufgrund der Verbrennung fossiler Energieträger in die Atmosphäre (GEORGII, 1989). Da in Industriegebieten der überwiegende Teil des SO_2 aus hohen Schornsteinen emittiert wird, können SO_2 und seine Folgeprodukte über größere Entfernungen transportiert werden. Die Lebensdauer des Schwefeldioxids liegt im Bereich von Tagen. In frischer Polarluft beträgt die Konzentration unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, während in winterlichen Inversionslagen mit schwachem Luftaustausch Werte von mehreren $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht werden. Abb. 1a zeigt den Jahresgang der SO_2 -Konzentration am MOH. Er ist bedingt durch erhöhte SO_2 -Emissionen und geringe vertikale Durchmischung im Winter bzw. geringere Emissionen und gute Durchmischung im Sommer.

Betrachtet man die SO_2 -Konzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und Windgeschwindigkeit (Abb. 1c), so ergeben sich zwei SO_2 -Maxima. Das eine Maximum tritt bei Wind aus Südwest und Geschwindigkeiten $< 2 \text{ m/s}$ auf; es stammt aus Nahquellen (Innenstadt, Industriezentren, Hafengebiet). Mit zunehmender Windgeschwindigkeit werden die

Nahemissionen verdünnt. Das zweite Maximum bei Südost-Wind beruht auf Ferntransport, weil der SO_2 -Gehalt der Luft mit zunehmender Windgeschwindigkeit ansteigt und in diesem Sektor keine Nahquellen vorhanden sind. Mit Hilfe von Trajektorienanalysen lassen sich die Industriegebiete Sachsens und Polens als Quellgebiete identifizieren.

Seit Beginn der Meßreihe 1982 zeigen die SO_2 -Konzentrationen einen kontinuierlichen Rückgang (Abb. 1b), der wohl hauptsächlich auf Emissionsminderungsmaßnahmen (UBA, 1989), aber auch auf Änderungen der Witterung zurückzuführen ist. Die höchsten SO_2 -Konzentrationen wurden während der Smogepisoden Januar 1982 (höchstes Stundenmittel $157 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Dezember 1983 (380), Januar 1985 (616) und Februar 1987 (562) gemessen.

Für die winterlichen Smogperioden mit extremen Konzentrationen sind bestimmte meteorologische Bedingungen Voraussetzung: eine Schneedecke und wolkenloser Himmel. Durch langwellige Ausstrahlung bildet sich eine bodennahe Kaltluftschicht, die oft weniger als 100 m mächtig ist und von Warmluft überlagert wird. Die einfallende Sonnenstrahlung wird von der Schneedecke reflektiert, wodurch die Ausbildung von Konvektion und ein damit verbundener Abbau der Inversion verhindert wird (WINKLER u.a., 1983). In der stabil geschichteten Kaltluft findet kaum vertikale Durchmischung statt, so daß die Luftbeimengungen angereichert werden. Die Deposition am Boden ist reduziert. Außerdem verlangsamen die tiefen Temperaturen die luftchemische Umsetzungen erheblich und erhöhen die Emissionen.

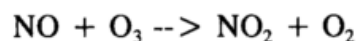
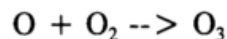
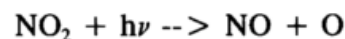
Nicht alle Smogepisoden in Norddeutschland sind "hausgemacht", sondern können auch mit vergleichsweise hohen Windgeschwindigkeiten aus Industriegebieten, besonders südöstlicher Lage "importiert" worden sein (BRUCKMANN u.a., 1986).

Der Winter 1988/89 zeigt die absolut niedrigsten Konzentrationen der Meßreihe. Er war durch eine milde und regnerische Witterung geprägt und zeichnete sich durch eine hohe Anzahl von Regentagen aus. Für den Rückgang der SO_2 -Konzentration ist nicht allein die Emissionsreduzierung verantwortlich, sondern auch die Entwicklung der Witterung mit einer Folge von milden Wintern seit 1987. Insgesamt gesehen hat sich die Witterung für den Meßort Hamburg seit Beginn der Meßreihen im Jahr 1975 verändert. So hat z.B. die Zahl der Regentage im Winterhalbjahr November-März von 1975/76 bis 1992/93 zugenommen (DWD, 1975-1990) und die Zahl der Tage mit Schneedecke deutlich abgenommen (Abb. 1d). Der Mittelwert der Temperatur im Monat Februar als Hauptwintermonat ist im selben Zeitraum von etwa $-0,5^\circ\text{C}$ auf $+1,9^\circ\text{C}$ angestiegen (Abb. 1e). Das häufigere Auftreten von Westwetterlagen hat das Entstehen von Smogperioden verhindert und in den letzten Jahren

zu einem Rückgang der SO₂-Immission beigetragen. Der Rückgang der SO₂-Konzentrationen ist im Norden und Osten von Deutschland etwa zur Hälfte durch die günstige Witterung bedingt (FRICKE und UHSE, 1994).

4.1.3 Stickoxide

Stickoxide (NO_x = NO + NO₂) spielen eine Schlüsselrolle in der troposphärischen Ozonerzeugung. In Reinluftgebieten mit ausreichend hohen NO_x-Konzentrationen wird durch bestimmte Reaktionsketten, an denen Substanzen wie z.B. Kohlenmonoxid (CO) und OH[•] beteiligt sind, Ozon erzeugt (CRUTZEN, 1979); in Gebieten mit sehr geringen Konzentrationen (< 15 ppt) wie über den Weltmeeren kann Ozon photochemisch zerstört werden (LIU u.a., 1983). In anthropogen verschmutzten Gebieten kommt es vor allem in den Monaten Mai bis September bei besonderen Wetterlagen zu photochemischer Smogbildung, wobei NO_x ebenfalls die Schlüsselrolle spielt. In der Atmosphäre durchlaufen die Stickoxide verschiedene Reaktionsketten:



NO₂ wird durch Photodissoziation in NO und ein Sauerstoffatom zerlegt, das mit dem Sauerstoffmolekül Ozon bildet. Durch Reaktion des Ozons mit NO tritt aber sehr schnell wieder eine Rückbildung zu NO₂ ein. Ohne Beteiligung weiterer Spurenstoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffe, würde sich in diesem Reaktionszyklus rasch ein photochemisches Gleichgewicht einstellen. In der Atmosphäre vorhandene Kohlenwasserstoffe bilden jedoch mit OH-Radikalen Substanzen, die ebenfalls mit NO zu NO₂ reagieren. Hierdurch wird nicht nur die NO-Konzentration weiter erniedrigt, sondern es wird auch das durch die Photodissoziation von NO₂ erzeugte Ozon nicht mehr vollständig verbraucht, wodurch die Ozonkonzentration anwächst (Photosmog) (WARNECK, 1989).

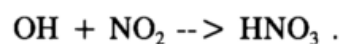
Die wichtigsten Quellen für Stickoxide sind Kraftfahrzeuge, Hausbrand, Großfeuerungsanlagen und die Verbrennung von Biomasse. Diese anthropogene Stickoxidproduktion hat inzwischen global die natürliche Produktionsrate, die 30 bis 40 % des Gesamthaushalts beträgt,

überschritten (BÖTTGER u.a., 1980; WARNECK, 1989; PENNER u.a., 1991). Zu den natürlichen Quellen gehört die Stickoxidbildung durch elektrische Entladungen bei Gewittern (FRANZBLAU und POPP, 1989) und die Emission aus dem Boden (HELAS u.a., 1987). Beide Quellen liefern einen etwa gleich großen Beitrag, wobei Gewitter nur in den Tropen Bedeutung haben. Nur einen geringen Anteil am Stickoxidhaushalt der Troposphäre hat die Bildung von Stickoxiden in der Stratosphäre aus N_2O mit anschließender Diffusion in die Troposphäre (CRUTZEN, 1979) sowie die Bildung durch Oxidation von Ammoniak.

In der Bundesrepublik Deutschland werden die Stickoxide hauptsächlich durch Kraftfahrzeuge (etwa 60 %), Kraftwerke und Hausbrand freigesetzt (UBA, 1989), wogegen die natürlichen Quellen (etwa 5 %) zurücktreten. Primär wird überwiegend NO emittiert. Die am MOH gemessenen Konzentrationen sind durch die Emissionen der Stadt Hamburg geprägt und liegen gewöhnlich unter 50 ppb. Der Tagesgang der NO-Konzentration folgt dem Verkehrsaufkommen. Die Höchstwerte treten ebenso wie beim Schwefeldioxid in den Wintermonaten auf (Abb. 2a), wenn sich während austauscharmer Wetterlagen die Stickoxide aus den oben genannten Quellen anreichern und wegen nicht ausreichender Ozonkonzentrationen nur ein Bruchteil zu NO_2 oxidiert wird. Mit Hilfe von Ozon wird besonders während der warmen Jahreszeit NO rasch zu NO_2 oxidiert, so daß der NO_2 -Pegel meist höher liegt (Abb. 3a). Lediglich in den Wintermonaten oder kurzfristig in den Morgenstunden kann die NO-Konzentration höher als die von NO_2 liegen, da dann wenig O_3 vorhanden ist und die Lebensdauer von NO relativ lang ist. Während die niedrigen Sommerwerte im SO_2 -Jahresgang wenigstens teilweise durch eine erhöhte photochemische Oxidationsrate in dieser Jahreszeit erklärt werden können, ist aus den bekannten Oxidationsprozessen für NO_2 keine ähnliche Variation der Oxidation zu HNO_3 zu folgern. Die gemessene jährliche NO_2 -Variation könnte durch geringe Emissionen im Stadtgebiet von Hamburg infolge eines niedrigen Verkehrsaufkommens während der Urlaubs- und Ferienzeit bedingt sein.

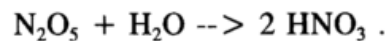
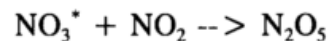
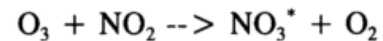
Durch verschiedene Prozesse werden die Stickoxide wieder aus der Atmosphäre entfernt oder in andere Substanzen umgewandelt:

NO und NO_2 können sich an Aerosolpartikeln anlagern und Salpetersäure (HNO_3) oder auch selbst kleine Aerosolpartikeln bilden. Die Nitratbildung aus Stickoxiden erfolgt tagsüber durch andere Mechanismen als während der Nacht (PLATT u.a., 1981; RICHARDS, 1983). Während des Tages scheinen hauptsächlich OH-Radikale beteiligt zu sein:



Das Maximum der Nitratkonzentration findet man bei trockenen Bedingungen, d.h. bei geringen Wassergehalten des Aerosols. Nachts ist diese Reaktion unbedeutend, weil die OH-Radikale hauptsächlich photochemisch während des Tages gebildet werden.

Nachts reagiert Ozon mit NO_2 zu NO_3^* (Radikal), das wiederum sehr schnell mit NO_2 reagiert und N_2O_5 (Distickstoffpentoxid) bildet. Dies wird schließlich beim Zusammentreffen mit Wassertröpfchen oder anderen Oberflächen in Salpetersäure umgewandelt:



Diese Reaktion verläuft relativ schnell bei hohen Feuchten, da sich N_2O_5 in Wasser sehr gut löst. Bei hohen Feuchten enthalten Aerosolpartikeln ausreichend Wasser, das die Bildung von Salpetersäure unterstützt (PLATT, 1981). Tagsüber ist diese Reaktion unwichtig, weil N_2O_5 im Gleichgewicht mit NO_3^* steht. NO_3^* wird genauso schnell zerstört, wie es durch Photolyse von NO erzeugt wird.

NO_x wird wesentlich schneller zu Nitrat umgesetzt als SO_2 zu Sulfat. Weil die dabei entstehende Salpetersäure eine etwa doppelt so lange Lebensdauer wie NO und NO_2 hat, kann das gebildete Nitrat über große Entfernungen verfrachtet werden.

Die wichtigsten Prozesse, mit denen das Nitrat aus der Atmosphäre entfernt wird, sind die trockene (VOLDNER u.a., 1986) und die nasse Deposition (DERWENT, 1986).

Die zeitliche Entwicklung der Konzentration der Stickoxide zeigt eine Zunahme bis 1985/86 (Abb. 2b u. 3b), danach eine leichte Abnahme. Hohe Monatsmittelwerte der NO-Konzentration treten während der Smogepisoden im Januar 1982 und Dezember 1983 auf.

Es wurde geprüft, ob 1988 der Gerätewechsel zu einem Bruch in der Meßreihe geführt hat, oder ob die Emissionen zurückgegangen sind.

Die Entwicklung der NO_x -Emissionen im Hamburger Stadtgebiet zeigt im Jahr 1987 entscheidende Veränderungen: Am 31.5.1987 wurde das der Meßstation am nächsten gelegene Kohlekraftwerk Karoline stillgelegt, und am 24.09.1987 wurde in dem Kraftwerk Hafen eine Rauchgasreinigungsanlage in Betrieb genommen, welche die NO_x -Emissionen um 2490 Tonnen pro Jahr senkte. Insgesamt nahm der Beitrag der Kraftwerke an den Jahresemissionen von NO_x von 1982-1987 von 45 % auf 16 % ab. Der Anteil der mit geregelten Katalysato-

ren ausgerüsteten Pkw lag bis Ende 1987 bei etwa 5 %, hat bis zum Jahr 1992 aber auf etwa 25 % zugenommen. Die Erfolge bei der Emissionssenkung wurden jedoch weitgehend durch eine Zunahme des Kfz-Bestandes sowie der Fahrleistungen kompensiert (UMWELTBEHÖRDE HAMBURG, 1990). So nahm der Kfz-Bestand in Hamburg von 1977 (574.900) bis 1992 (784.400) stetig um über 36 % zu (STATISTISCHES LANDESAMT HAMBURG, 1978-1993). Die Fahrleistungen stiegen von 1982-1987 um 10 % und in den folgenden Jahren um 2 % je Jahr. Immer häufigere, Benzin intensive Staus in den Städten werden hierbei überhaupt nicht berücksichtigt. Bei Pkw und Nutzfahrzeugen mit Dieselmotor führte die Grenzwertefestsetzung bisher zu keinen merklichen Verbesserungen des Abgasverhaltens. Die deutlichsten Senkungen der Stickoxidemissionen wurden also im Bereich der Kraftwerke erreicht. Betrachtet man bei den Stickoxiden für die Stadt Hamburg das Verhältnis von Verkehrsemissionen zu Kraftwerksemissionen, so steigt dieser Wert von 0,8 im Jahr 1982 auf 3,8 im Jahr 1987 und auf ein Verhältnis von 5,6 im Jahr 1993 (UMWELTBEHÖRDE HAMBURG, 1990), d.h. die NO_x -Emissionen stammen zu etwa 70 % aus dem Verkehrsbereich. Obwohl die Stickoxidkonzentrationen an unserer Meßstelle seit 1988 leicht abnehmen, lassen das gestiegene Verkehrsaufkommen und die erhöhten Fahrleistungen (UBA, 1989) regional eher eine Zunahme der Immissionen erwarten, die im Nitratgehalt der Aitkenpartikeln (s. Abschnitt 4.2.6) und des Niederschlags auch nachzuweisen ist. Milde und regenreiche Winter, die zu niedrigen SO_2 -Konzentrationen führten, haben seit 1988 auch das Konzentrationsniveau der Stickoxide beeinflusst.

4.1.4 Ammoniak

Global gesehen sind nur etwa 5 % der Ammoniakemissionen natürlichen Ursprungs. Der überwiegende Teil des Ammoniaks (NH_3) in der Atmosphäre, das sind etwa 80-90 %, stammt von Exkrementen bei der Tierhaltung (LENHARD und GRAVENHORST, 1980; BUIJSMAN u.a., 1987). Emissionen aus dem Erdboden oder die Brandrodung (HEGG u.a., 1988) spielen in Deutschland und allgemein nur eine untergeordnete Rolle. Ältere Arbeiten gehen davon aus, daß Autoabgase ebenfalls eine geringe Bedeutung haben (HARKINS und NICKSIC, 1967). Aus neueren Nebeluntersuchungen ergab sich aber, daß sie lokal doch einen größeren Beitrag liefern können. Den Hauptanteil des Ammoniaks stellt also die Land-

wirtschaft mit der natürlichen und künstlichen Düngung. Der in den tierischen Ausscheidungen enthaltene Stickstoff wird je nach Tierart zu 20-50 % als Ammoniak in die Luft emittiert. Die Emissionsraten für mineralische Düngemittel liegen zwischen 2 und 15 % des ausgebrachten Stickstoffs (BEF, 1989). Trotz des Anstiegs der Stickoxidemissionen wird in Europa mittlerweile die Stickstofffreisetzung aus NO_x durch die aus NH_3 -Emissionen übertroffen (KRUSE-PLASS u.a. 1993). Sehr hohe Ammoniakkonzentrationen können sogar direkte Schädigungen an Pflanzen hervorrufen (VAN DER EERDEN, 1982).

Als neutralisierend wirkendes Gas bindet NH_3 die Säure, die im Aerosol oder Regen aus SO_2 oder NO_2 gebildet wird, und wandelt sie zu neutralen Ammoniumsalzen um (JUNGE, 1963). Das so entstandene Ammoniumion (NH_4^+) ist ein wichtiger Bestandteil im Aerosol und im Niederschlag (s. Kapitel 4.2.6 und 4.3). Der Neutralisierungsvorgang findet in Wolkentröpfchen und an Aerosolpartikeln statt (ASMAN und JANSSEN, 1987). Etwa 90 % des Ammoniaks wird in Wolkentröpfchen sehr schnell zu NH_4^+ umgewandelt (LENHARD und GRAVENHORST, 1980), wodurch der pH-Wert angehoben wird. Weil die SO_2 -Aufnahme im Tropfen mit steigendem pH-Wert größer wird, bewirkt hierbei die Aufnahme von NH_3 , daß mehr SO_2 aufgenommen und somit auch mehr Sulfat gebildet wird (z.B. KRUSE-PLASS u.a., 1993). Ein Anstieg der NH_3 -Konzentration kann also zu einer Abnahme der SO_2 -Konzentration führen (MÖLLER u. SCHIEFERDECKER, 1985). Wie bereits erwähnt, ist dieser Prozeß außerdem von der O_3 - und der H_2O_2 -Konzentration abhängig. Das in der Atmosphäre vorhandene Angebot von Ammoniak reicht aber nicht aus, um eine vollständige Neutralisation der vorhandenen Säuren herbeizuführen. Dies wird dadurch deutlich, daß neben dem Nitrat im Aerosol noch ein beträchtlicher Teil von Salpetersäure in der Gasphase gefunden wird (WARNECK, 1989).

Die Hauptsenke für Ammoniak in der Atmosphäre ist die oben beschriebene Aufnahme in das Wolkenwasser, die Oxidation zu NH_4^+ und die nasse Deposition (BRIMBLECOMBE und DAWSON, 1984).

Die NH_3 -Meßreihe am MOH zeigt im Jahresgang ein Sommermaximum und ein Winterminimum. Der ausgeprägte Jahresgang der Ammoniakkonzentration der Luft (Abb. 4a) wird im wesentlichen von drei Vorgängen verursacht:

- 1) Erhöhte Konzentrationen treten auf, wenn im Frühjahr und auch im Herbst auf den Feldern Gülle zur Düngung des Bodens ausgebracht wird.

- 2) Die höchste Verdunstung des Ammoniaks aus der Gülle erfolgt bei den hohen Sommertemperaturen.
- 3) Die Ammoniakkonzentration wird verringert durch den von der Jahreszeit abhängigen Ammoniak-Bedarf der Pflanzen.

Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (Abb. 4c) der Ammoniakkonzentrationen wird auch von anderen Autoren beschrieben (YAMAMOTO u.a., 1988; ALLEN u.a., 1988).

In Europa ist die Ammoniakkonzentration aufgrund der intensiven Tierhaltung von 1950 bis 1980 um etwa 50 % gestiegen (APSIMON u.a., 1987). Auch in Hamburg zeigen die Ammoniakkonzentrationen der Luft (Abb. 4b) von 1982-1993 eine Zunahme von 5 % je Jahr. Dieser Anstieg kann, wie oben erwähnt, zu dem Rückgang der SO_2 -Konzentrationen beigetragen haben.

4.1.5 Ozon

Die luftchemische Bedeutung von Ozon ist schon lange bekannt. In den letzten Jahren hat Ozon immer mehr an Bedeutung gewonnen, da es in der Stratosphäre durch chemische Prozesse abgebaut wird und somit die Filterfunktion für die kurzwellige UV-Strahlung vermindert (FREDERICK u. ALBERTS, 1991; PLATT u. PFEILSTICKER, 1992), während die Ozonkonzentration in Bodennähe in den Sommermonaten durch photochemische Prozesse zunimmt (BOJKOV u. REINSEL, 1985; ALTSHULLER, 1986; VANDERSEE u.a. 1992). Ozon entsteht in Höhen um 30 km durch Photolyse von molekularem Sauerstoff. Eine wichtige Funktion der Ozonschicht ist die Absorption solarer UV-Strahlung. Das Hauptquellgebiet für Ozon ist die obere Stratosphäre der Tropen. Durch die allgemeine Zirkulation wird im Spätwinter und Frühling in der unteren Stratosphäre laufend Ozon aus dem Hauptquellgebiet polwärts (BRAUN und DÜTSCH, 1984; WU u.a., 1987) und gleichzeitig durch stratosphärischen/troposphärischen Austausch in geringere Höhen verfrachtet. Das stratosphärische Ozon wurde lange als einzige Quelle des Ozons in der Troposphäre angesehen. Ozon wird aber auch durch photochemische Prozesse in der Troposphäre gebildet. Änderungen der Ozonkonzentration können Änderungen des Strahlungs- und Chemiehaushalts der

Atmosphäre bewirken. Modellrechnungen zeigen bei einer Verdoppelung der Ozonkonzentration einen Temperaturanstieg von etwa 1 K (FISHMAN u.a., 1979).

Die Lebensdauer wird bestimmt durch photochemische Abbauprozesse und Zerstörung von Ozon bei Kontakt mit Oberflächen. Der größte Ozonzustrom aus der Stratosphäre findet durch Tropopausenfaltungen (DANIELSEN und MOHNEN, 1977) und im Bereich von Kaltlufttropfen statt (BAMBER u.a., 1984; OBERREUTER, 1992). Unter einer Tropopausenfaltung versteht man das Eindringen stratosphärischer Luft bis weit in die Troposphäre hinein (500-700 hPa). Das Einströmen der ozonreichen Luft erfolgt an der kalten, zyklonalen Seite des Jets eines Höhentrog. Man fand, daß das Einfließen ozonreicher Luft im April ein Maximum erreicht, da dann die untere Stratosphäre mit Ozon angereichert ist. Das Maximum zeigt einen fünfmal höheren Wert als im Herbst (DANIELSEN und MOHNEN, 1977). Der Jahresgang der Ozonkonzentration in Bodennähe (Abb. 5a u. 6a) mit einem Maximum im Mai steht im Einklang mit dieser Vorstellung der vertikalen Durchmischung. Die anhaltend hohen Konzentrationen zum Sommer hin könnten durch Photosmog bedingt sein. Dafür spricht auch eine Zunahme der Episoden mit hohen Ozonkonzentrationen (Abb. 5c).

Tabelle 2: Anzahl der Tage im Jahr mit Ozonmaximum größer 50 ppb in Hamburg-Sasel und Quickborn.

Jahr	Hamburg	Quickborn
1976	10	-
1977	1	-
1978	8	-
1979	10	13
1980	19	30
1981	40	44
1982	11	22
1983	28	41
1984	29	23
1985	30	47
1986	25	22
1987	5	19
1988	10	19
1989	58	73
1990	20	22
1991	55	37
1992	30	25
1993	41	19

Die Anzahl der Tage mit Ozonmaxima größer 50 ppb hat in Hamburg-Sasel von etwa 10 im Jahr 1976 auf über 30 bis zum Jahr 1993 signifikant zugenommen. In Quickborn ist dieser Trend nur schwach ausgeprägt. Betrachtet man die mittleren Jahresgänge des Ozons getrennt für die Zeiträume 1976 - 83 und 1984 - 92 (dünne gestrichelte Linien in Abb. 5a), so wird deutlich, daß die Sommermaxima höher geworden sind. Ein windrichtungsabhängiger Vergleich der Meßwerte der Stationen Hamburg und Quickborn zeigt, daß die Meßwerte in Quickborn fast immer höher als in Hamburg sind (Abb 5d). Durch den Stadteinfluß wird das Ozon in Hamburg durch Stickoxide stärker als in Quickborn abgebaut. Nur bei südöstlichen Winden, wenn Quickborn in der Abluftfahne der Stadt Hamburg liegt, gehen auch hier die Ozonkonzentrationen zurück.

Der gut ausgeprägte Tagesgang des Ozons wird durch den Labilitätsgrad der Atmosphäre und durch Abbauprozesse am Erdboden bestimmt. Durch vertikalen Austausch wird am Tage ozonreiche Luft aus der mittleren Troposphäre, die als Ozonspeicher wirkt (DIETZE, 1991), zum Erdboden transportiert. Nachts kann durch kurzzeitige Verstärkung der Turbulenz, die wahrscheinlich durch vertikale Windscherung bei der Ausbildung eines Low-Level-Jets angeregt wird, ein sekundäres Ozonmaximum in den Stunden nach Mitternacht auftreten (WINKLER, 1980). Episoden mit hohen Ozonkonzentrationen treten bevorzugt auf der Rückseite von Antizyklonen oder im Warmsektor von Zyklonen während der Sommermonate auf (YAP u.a., 1988; DAVIES u.a., 1992). Aus Betrachtungen des Ozonhaushalts weiß man, daß es außer Injektionen aus der Stratosphäre und Abbau am Erdboden noch weitere Prozesse der Ozonbildung und -zerstörung gibt. Von Bedeutung sind vor allem photochemische Prozesse, die in engem Zusammenhang mit dem Stickoxidkreislauf stehen (s. Abschnitt 4.1.3). Das troposphärische Ozon ist in weiteren Reaktionen wesentlich an der Bildung von OH-Radikalen beteiligt, die für den Abbau zahlreicher Spurenstoffe verantwortlich sind. Unter Beteiligung von Stickoxiden, Kohlenwasserstoffen und Sonnenlicht kann vor allem in den Sommermonaten über mehrere Reaktionsketten anthropogenes Ozon erzeugt werden (z.B. FISHER, 1988; MCKEEN u.a., 1991). Abb. 5e zeigt, daß die Ozonmaxima mit der Temperatur höher werden. Die photochemische Ozonproduktion in der Troposphäre wird etwa 20 mal höher eingeschätzt als der mittlere Ozonfluß durch die Tropopausenbrüche (LIU u.a., 1987). Sowohl die Hamburger (Abb. 5b) als auch die Quickborner (Abb. 6b) Meßreihe der Tagesmaxima zeigen in den letzten Jahren einen Anstieg des bodennahen Ozons von 2-3 % je Jahr. Dargestellt ist die Meßreihe der Tagesmaxima, weil diese Werte für die untere Tro-

posphäre bis zur Höhe der Mischungsschicht repräsentativ sind. Sie treten meist am Nachmittag, also zur Zeit der stärksten Vertikaldurchmischung infolge von Konvektion auf und sind daher repräsentativ für die untere Troposphäre. Außerdem werden sie am wenigsten durch die Querempfindlichkeit des Ozonmeßgerätes für andere Oxidantien beeinflusst. Der in Hamburg und Quickborn beobachtete Anstieg der Ozonkonzentrationen steht im Einklang mit anderen Meßreihen. Im Zeitraum 1971 -1988 nahmen die Ozonkonzentrationen am Hohenpeißenberg ebenso wie an der Station Arkona im Zeitraum 1956 -1984 im Mittel um etwa 1 % je Jahr zu (VANDERSEE u.a., 1992; FEISTER und WARMBT, 1987); der im Vergleich zu Hamburg und Quickborn niedrigere Wert ist daraus zu erklären, daß in den Meßreihen von Hohenpeißenberg und Arkano Tagesmittelwerte und nicht die Maxima untersucht wurden. Zahlreiche europäische Stationen mit Langzeitregistrierungen zeigen einen statistisch signifikanten positiven Trend von etwa 0,5 - 2 % je Jahr und eine Verdopplung des Konzentrationsniveaus in allen Höhen (Messungen an Bergstationen) zwischen den Jahren 1950 und heute (STAEHELIN u.a., 1994).

Hohe Ozonkonzentrationen haben gesundheitsschädliche Wirkungen (LIPPMAN, 1991), tragen aber zum Schutz vor UV-B Strahlung bei (BRÜHL und CRUTZEN, 1989). Die Lebensdauer des troposphärischen Ozons liegt im Bereich von Tagen, so daß hohe Ozonkonzentrationen auch durch Ferntransport verursacht sein können (YAP u.a., 1988).

4.2 Aerosol

Verglichen mit den Spurengasen ist die Kenntnis über die komplexe Rolle des Aerosols im Klimasystem nur unzureichend. Ein Grund dafür ist darin zu sehen, daß nur wenige Langzeitmessungen des Aerosols vorliegen. Aerosole beeinflussen durch Streuung und Absorption den Strahlungshaushalt, und sie sind an der Umwandlung von Stoffen durch heterogene chemische Reaktionen beteiligt. Weiterhin beeinflussen sie die mikrophysikalischen Eigenschaften von Wolken und verändern somit deren Strahlungseigenschaften (z.B. RASOOL, 1973; TWOMEY, 1977; JAENICKE, 1980).

Wissenslücken bestehen über die Lebensdauer des Aerosols und ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Partikelgröße und meteorologischen Prozessen (WMO, 1990). Modellrechnungen haben gezeigt, daß Aerosol in wolkenfreien Gebieten der mittleren

nördlichen Breiten zu einem zonal gemittelten negativen Strahlungsantrieb bis zu -7 W/m^2 führen kann, und daß die Erhöhung der Wolkenalbedo mit weiteren -3 W/m^2 zur globalen Abkühlung beiträgt (NEWIGER, 1985). Der kombinierte Einfluß von anthropogenen Aerosolen aus der Verbrennung fossiler Energieträger und der Verbrennung von Biomasse kann den gleichen Effekt haben wie eine Verdoppelung des CO_2 -Gehalts, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob hierdurch ein globaler Temperaturanstieg infolge Zunahme bestimmter Treibhausgase kompensiert wird. Indirekt können Aerosolpartikeln als Kondensationskerne in Wolken Einfluß auf das Klima nehmen, indem sie Albedo, Absorption und Lebensdauer von Wolken verändern (LEITCH u.a., 1992). So können z.B. durch Oxidation von Dimethylsulfid (DMS) Aerosolpartikeln entstehen, die als zusätzliche Kondensationskerne dienen und die Tröpfchenanzahl und die Albedo von Wolken verändern (CHARLSON u.a. 1987; FOUQUART und ISAKA, 1992). Alle Einflüsse zusammen können entweder zu einer globalen Erwärmung oder Abkühlung führen.

Aerosolpartikeln haben natürliche und anthropogene Quellen. Sie können primär in die Atmosphäre emittiert werden oder sich dort bilden. Global gesehen werden jährlich von natürlichen und anthropogenen Quellen insgesamt etwa 2,4 Milliarden Tonnen Aerosol in die Atmosphäre eingebracht, wobei 80 % des Aerosols natürlichen Ursprungs sind und ungefähr 20 % anthropogen erzeugt werden (WARNECK, 1988). Den größten Beitrag liefern Seesalzpartikeln (50 %) und mineralische Quellen der Erdkruste (25 %). Durch Partikelbildung aus Spurengasen natürlichen Ursprungs entstehen etwa 20 %. Weitere kleinere Anteile bilden die Aerosolpartikeln, die bei der Brandrodung freigesetzt werden, sowie Vulkan- und Meteoritenstaub.

Von den Aerosolpartikeln anthropogenen Ursprung werden etwa 30 % durch Industrie und ähnliche Quellen erzeugt, der Rest entsteht durch Partikelbildung aus Spurengasen anthropogenen Ursprungs (WARNECK, 1988).

In der Bundesrepublik Deutschland spielen vor allem direkt emittierte Aerosole aus industriellen Quellen sowie sekundär (d.h. aus der Gasphase) gebildete Aerosole eine Rolle. Insbesondere kleine Partikeln werden von industriellen Filteranlagen nur unvollständig abgeschieden. An den Küsten liefert das Seesalz einen bedeutenden Beitrag zur Aerosolkonzentration.

Die Größenverteilung des atmosphärischen Aerosols ist meistens bimodal oder trimodal.

Hinsichtlich der Partikelgröße untergliedert man das Aerosol in drei Hauptgruppen (JUNGE, 1963; WHITBY und CANTRELL, 1976); r bedeutet den Äquivalentradius:

- | | | | |
|----|---|-----------------|-------------------|
| 1. | Partikeln $r < 0,1 \mu\text{m}$ | Aitkenpartikeln | nucleation mode |
| 2. | Partikeln $0,1 \mu\text{m} \leq r \leq 1 \mu\text{m}$ | Große Partikeln | accumulation mode |
| 3. | Partikeln $r > 1 \mu\text{m}$ | Riesenpartikeln | coarse mode |

Nach der Herkunft wird unterschieden in:

- | | | |
|----|----------------------------|--|
| 1. | Kontinentales Aerosol | (unterhalb 5 km über Kontinenten), |
| 2. | Maritimes Aerosol | (unterhalb 3 km über den Ozeanen), |
| 3. | Background Aerosol | (in Reinluftgebieten und in der oberen Troposphäre), |
| 4. | Stratosphärisches Aerosol. | |

4.2.1 Meßtechniken

Am MOH werden eine Reihe von physikalischen und chemischen Parametern des Aerosols gemessen:

Aitkenpartikeln

Die Anzahldichte der Aitkenpartikeln wird mit einem Kondensationszähler (Fa. General Electric Modell G4) gemessen (SKALA, 1963). 5 mal pro Sekunde wird die partikelhaltige, feuchtegesättigte Luft in einer Kammer expandiert (Druckexpansionsverhältnis $E=1,36$), wobei durch Kondensation jede Aitkenpartikel zu einem Nebeltropfen wächst. Da die Tropfen gleich groß sind, ist das gemessene Streulichtsignal der Partikelzahl proportional. Das Gerät wird mit einem Absolutkernzähler nach Scholz geeicht. Vergleiche mit anderen Kondensationskernzählern (DREILING u.a., 1986) zeigten, daß der kleinste erfaßte Partikelradius bei etwa 20 nm liegt. Die Genauigkeit beträgt $\pm 15 \%$ absolut.

Große- und Riesenpartikeln

Die Anzahldichte der Großen und Riesenpartikeln wird mit einem optischen Partikelzähler

(Royco Modell 225) gemessen (JAENICKE, 1972; GEBHART, 1984). Die Partikeln werden durch ein dünnes Rohr in den Brennpunkt einer Beleuchtungsvorrichtung gesaugt, wobei jede einzelne Partikel einen Streulichtimpuls erzeugt, der mit einem Photomultiplier gemessen wird. Der angesaugte Luftfaden ist von einem Luftschleiersystem umgeben, um ein Verwirbeln und Mehrfachzählen von Partikeln in der Meßkammer zu verhindern. Zur Bestimmung des angesaugten Luftvolumens wurde ein Rotameter vor die Ansaugöffnung geschaltet, dessen Druckabfall durch Aufgabe eines Überdrucks kompensiert wurde. Die kleinste erfaßbare Partikelgröße ist die, deren Lichtimpulse sich aus dem Hintergrundrauschen herausheben. Mit einem Differential Mobility Analyser und einem nachgeschaltetem Kernzähler wurde die kleinste erfaßbare Partikelgröße zu $0,4 \mu\text{m}$ Durchmesser bestimmt. Die Genauigkeit beträgt $\pm 20 \%$ relativ. Koinzidenzverluste bei hohen Partikelkonzentrationen werden korrigiert.

Staubmassenkonzentration

Die Massenkonzentration des Aerosols wird durch Messung der Absorption von β -Strahlen (Elektronenstrahlen) bestimmt. Bis März 1983 wurde mit dem sog. Staubmonitor der Firma Frieseke und Hoepfner Modell FH62A, danach mit dem verbesserten Modell FH62I2 gemessen. Beide Geräte liefen 4 Monate parallel und zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Die Geräte wurden ständig durch Auswiegen von parallel gesammelten Filterproben kalibriert. Das Meßprinzip der β -Absorption ist gegen Wasserdampf, der bei hohen relativen Feuchten von den Aerosolpartikeln aufgenommen wird, querempfindlich (HUSAR, 1974). Vom Hersteller ist aus diesem Grund eine Heizung zur Verringerung der Feuchte vorgesehen. Diese Heizmöglichkeit wurde aber am MOH nicht genutzt, weil frühere Tests gezeigt hatten, daß selbst bei niedrigen Temperaturen flüchtige Stoffe verloren gehen können (WINKLER, 1974). Da das Gerät bei Raumtemperatur von etwa 22°C betrieben wird und die Außentemperaturen gewöhnlich unterhalb dieses Wertes liegen, kann man davon ausgehen, daß die Feuchte im Gerät immer unter 60% liegt und der Feuchteinfluß unbedeutend ist. Tatsächlich wurde zwischen den Meßwerten der Staubmassenkonzentration und der relativen Feuchte der Außenluft keine Abhängigkeit gefunden.

Beim Staubmonitor werden die Partikeln 3 Stunden lang auf ein Filterband abgeschiedenen und die β -Strahlungsschwächung im Vergleich zu unbeaufschlagtem Filterpapier gemessen. Der Strahlungsabfall ist ein Maß für die abgeschiedene Staubmasse (AURAND und BOSCH, 1967). Erfäßt werden die Partikeln $> 0,1 \mu\text{m}$ Radius. Partikeln $> 5 \mu\text{m}$ passieren nicht die

Ansaugleitung. Die Nachweisgrenze des verwendeten Gerätes liegt bei etwa $10 \mu\text{g}$ bei einem Durchfluß von rd. 3 m^3 pro Stunde. Parallelmessungen mit einem GesamtfILTER ergaben, daß die Genauigkeit etwa $\pm 20 \%$ absolut beträgt .

Chemische Bestandteile

Zur Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung wird das Aerosol in 3 Größenfraktionen getrennt gesammelt und dann analysiert. In einem Kaskadenimpaktor werden Große und Riesenpartikeln getrennt und auf einem nachgeschalteten Filter die Aitkenpartikeln aufgefangen. Ein parallel betriebenes GesamtfILTER dient zur Kontrolle der 3 Fraktionen. Bis 1989 wurde das Aerosol auf Mikrosorbanfiltern gesammelt, ab 1990 dann auf einem PTFE-Filter, da die Produktion der Mikrosorbanfilter eingestellt wurde. Die Impaktorplatten bestehen aus Glas, das ohne Haftmittel eingesetzt wird. Um ein Abprallen der Aerosolpartikeln von der Sammelfläche zu verhindern, wird bei hoher relativer Feuchte gesammelt. Dann besitzen die Partikeln eine Wasserhülle, so daß sie gut auf der Sammelfläche haften. Dem Kaskadenimpaktor wurde ein Vorbefeuchter vorgeschaltet, der die Feuchte um bis zu 15% anhebt. Bei Umgebungsfeuchten von 55% werden dadurch am Impaktoreingang 70% Feuchte erreicht, bei der die Wasserhülle der Partikeln ausreichend dick ist, um ein Haften zu gewährleisten. Bei geringen Umgebungsfeuchten unter 55% prallen die Partikeln wegen der fehlenden Wasserhülle leicht von der Prallfläche ab (SEO, 1990) und werden deshalb auf einer "falschen" Impaktorstufe oder auf dem Filter gesammelt. Sank die Umgebungsfeuchte unter 55% , so wurde das Sammeln eingestellt.

Die gesammelte Aerosolmenge stammt aus einem Luftvolumen von etwa 15 m^3 . Die Sammelzeit liegt zwischen 7 und 14 Uhr. Nach dem Sammeln werden die Proben unmittelbar zur Analyse vorbereitet, indem sie mit 6 ml destilliertem Wasser ausgelaugt werden. Das hydrophobe Sammelfilter muß zum Ablösen der Aitkenpartikelfraktion mit $0,5 \text{ ml}$ Methanol zunächst benetzbar gemacht werden, bevor das Auslaugen mit Wasser vorgenommen wird. Schnell veränderliche Parameter wie pH-Wert, Ammonium und elektrische Leitfähigkeit werden sofort gemessen. Eine Ionenchromatographie-Analyse erfolgt später, da die Anionen Chlorid, Nitrat, Sulfat stabil sind. Zur Analysenkontrolle wird eine Leitfähigkeitsbilanz durchgeführt. Die von der Menge der analysierten Ionen errechnete Leitfähigkeit darf nicht höher als die gemessene Leitfähigkeit sein.

Die Ammoniumkonzentration wird mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode der Firma

Orion Typ 95-12 (BAILEY und RILEY, 1975) bei 20 °C bestimmt. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 3 % relativ. Zur Eichung wurden Standard-Lösungen aus NH_4Cl benutzt.

Die Konzentration der freien Wasserstoffionen, d.h. der pH-Wert wird bei 20 °C mit einer Glaselektrode gemessen (MEIER u.a., 1989). Die Genauigkeit beträgt ± 10 % absolut. Eine Eichung erfolgte mit Standard-Pufferlösungen.

Die elektrische Leitfähigkeit in wäßriger Lösung, gemessen als reziproker Wert des elektrischen Widerstandes der Lösung, ist als quantitatives Maß für den Gesamtgehalt an Ionen in der Probe (siehe 4.2.6) anzusehen. Die elektrische Leitfähigkeit wird bei 20 °C mit einer Leitfähigkeitszelle gemessen (MAURER, 1973). Die Genauigkeit beträgt ± 20 % relativ.

Die Konzentration der Anionen wird mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt (SMALL u.a., 1975). Verwendet wird ein Gerät der Firma Eppendorf-Biotronik mit automatischem Probenaufgeber. Als Elutionsmittel dient ein auf das Ionenaustauscherharz abgestimmtes Gemisch aus Natriumkarbonat und Natriumhydrogenkarbonat. Nach dem Passieren der Trennsäule liegen die Ionen getrennt vor und werden mit einer Leitfähigkeitszelle nachgewiesen. Vor der Leitfähigkeitszelle durchfließt der Eluent mit den getrennten Ionen ein Permeationscoil, in dem die gesuchten Anionen durch H^+ -Ionen ersetzt werden, deren Leitfähigkeit 5-6 mal höher liegt als die der Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat. Durch dieses Verfahren wird die Nachweisgrenze erhöht. Die Kalibrierung erfolgt mit einem Ionengemisch bekannter Konzentration. Ein Programm zur Erkennung und Auswertung der Maxima ermittelt aus dem Chromatogramm im Vergleich zur Kalibrierung die Ionenkonzentration in der Probe. Die Analysengenauigkeit für Cl^- und NO_3^- beträgt $\pm 0,1$ ppm und für SO_4^{2-} $\pm 0,3$ ppm relativ. Die Nachweisgrenze liegt etwa bei 0,1 ppm (VDI 3870, 1989).

4.2.2 Aitkenpartikeln

Aitkenpartikeln entstehen durch Kondensation von heißen Gasen. Man kennt natürliche und anthropogene Prozesse, durch die Aitkenpartikeln gebildet werden können. Eine starke Quelle für die Entstehung von Aitkenpartikeln sind Verbrennungsprozesse, die große Mengen von kondensierbarem Material produzieren (WENT, 1966; HEINTZENBERG, 1989). Im folgenden werden einige Beispiele für die anthropogene Produktion von Aitkenpartikeln gegeben:

Der am MOH gemessene mittlere Tagesgang der Aitkenpartikeln (Abb. 7) zeigt deutlich den dominierenden Einfluß des Kraftfahrzeugverkehrs, denn die Tagesgänge bei geringem und gutem turbulenten Austausch zeigen nur schwache Unterschiede. Es treten zwei markante Maxima zu Zeiten der Verkehrsspitzen um 8⁰⁰h und 18⁰⁰h auf. Selbst gesellschaftliche Verhaltensweisen wie die Einführung des verkaufsoffenen langen Donnerstags spiegeln sich im mittleren Tagesgang wider, in dem die abendliche Verkehrsspitze zwei Stunden später auftritt. Der Wochengang ist ebenfalls sehr gut ausgeprägt (Abb. 8). Durch den Wegfall des Berufsverkehrs treten die Minima an den Wochenenden auf.

Eine weitere Verbrennungsquelle neben dem Kfz-Verkehr wird im Norden Deutschlands jedes Jahr zu Ostern sichtbar. Seit 1736 ist es Brauch, in der Nacht von Samstag auf Oster-sonntag Osterfeuer anzuzünden, mit denen böse Geister und der Winter ausgetrieben werden sollen. Während man in Abb. 9 im normalen Tagesverlauf (dünne Linie) der Anzahldichte der Aitkenpartikeln am Abend ein schwaches Maximum erkennt, das auf den Verkehr zurückzuführen ist, steigt am Ostersonntag infolge der Osterfeuer die Konzentration auf das 5 bis 6-fache an.

Die Konzentration der Aitkenpartikeln zeigt eine ausgeprägte Windrichtungsabhängigkeit mit den höchsten Konzentrationen bei süd- bis südwestlichen Winden (Abb. 10), wenn die Meßstation in der Abluftfahne der Innenstadt von Hamburg liegt. Die mittleren Anzahldichten liegen bei etwa 20 000 cm⁻³, die Maximalwerte bei 100 000 cm⁻³, die Minimalwerte bei 5000 cm⁻³. Die Konzentration der Aitkenpartikeln bietet die Möglichkeit, anthropogene Quellen zu erkennen.

Der Jahresgang (Abb. 11a) ist schwach ausgeprägt, weil sich meteorologische Einflüsse erst bemerkbar machen, wenn die Luftschichtung bei starker Einstrahlung so labil wird, daß Konvektion entsteht. Hierbei gelangt mit den absinkenden Luftpaketen partikelarme Luft nach unten und die Konzentration der Aitkenpartikeln wird merklich erniedrigt. Derartige Situationen treten besonders während der Sommermonate auf. In dieser Zeit kommen Wetterlagen mit Austauschbehinderungen am wenigsten vor (dünne Linie in Abbildung 11a). Ein weiterer Grund für den schwach ausgeprägten Jahresgang liegt darin, daß der Verkehr relativ gleichmäßig verläuft. Geringere Konzentrationen treten in den Sommermonaten auf, in denen das Verkehrsaufkommen wegen der Ferienzeit geringer ist und auch die Schwefeldioxidkonzentrationen niedrig sind, so daß die Gas-Partikel Umwandlung nur einen geringen Beitrag zur Konzentration der Aitkenpartikeln liefert.

Der langjährige Trend der Aitkenpartikelkonzentration (Abb. 11b) zeigt in den Jahren 1976-1993 eine mittlere Abnahme von 2,4% pro Jahr. Dieser rückläufige Trend scheint auf den ersten Blick nicht im Einklang mit einer Zunahme des Autoverkehrs zu sein, der bedeutende Mengen von Aitkenpartikeln produziert. Für die Produktion von Aitkenpartikeln gibt es aber noch eine weitere bedeutende Quelle. Aitkenpartikeln können unmittelbar aus der Gasphase (Schwefeldioxid, Stickoxide) unter Mitwirkung der kurzwelligen Sonnenstrahlung gebildet werden (KADOWAKI, 1986). Die Abbildungen 12a und 12b zeigen das Anwachsen der Anzahldichte der Aitkenpartikeln mit zunehmendem relativen Strahlungsangebot G/G_0 (Verhältnis von Globalstrahlung G zur extraterrestrischen Strahlung G_0) in Abhängigkeit von der Konzentration der Spurengase SO_2 und NO_x . Das relative Maß G/G_0 wurde gewählt, um den Einfluß des von Tages- und Jahreszeit abhängenden Sonnenstandes zu eliminieren. Hohes G/G_0 bedeutet wolkenarmen oder -freien Himmel und demzufolge einen hohen Anteil von direkter (schattenwerfender) Sonnenstrahlung an der Globalstrahlung. Aus dem Verhalten von G/G_0 kann allerdings nicht abgeleitet werden, ob ein bestimmter Teil des gesamten Spektrums für die Gas-Partikel-Bildung verantwortlich ist oder ob dafür eine bestimmte Intensitätsschwelle erreicht sein muß, sondern es kann lediglich festgestellt werden, daß die Strahlung eine Rolle spielt. Ab einem bestimmten G/G_0 beginnt die Partikelproduktion, und zwar um so stärker, je höher die Konzentration der genannten Spurengase ist. Hierbei wirkt sich Schwefeldioxid stärker auf die Partikelproduktion aus als die Stickoxide.

In Abbildung 12c erkennt man den Einfluß der Strahlung auf die chemische Zusammensetzung der Aitkenpartikeln. Während man beim Sulfatgehalt eine starke Zunahme sieht, bleibt die Nitratkonzentration nahezu konstant. Die chemische Zusammensetzung einer einzelnen Partikel hängt ebenfalls von dem Verhältnis G/G_0 ab. Abb. 12d zeigt die Verhältnisse von SO_4^{2-} bzw. NO_3^- zur wasserlöslichen Masse (SLM). In beiden Fällen nimmt das Verhältnis mit steigendem G/G_0 ab. Da die Sulfatkonzentration pro m^3 mit wachsendem G/G_0 zunimmt, der relative Sulfatanteil einer Partikel aber abnimmt, bedeutet dies, daß die Anzahldichte der Partikeln mit der Strahlung zunimmt, d.h., daß Partikeln aus der Gasphase gebildet werden (WINKLER und KAMINSKI, 1992).

Der deutliche Zusammenhang zwischen Aitkenpartikelanzahl und SO_2 -Konzentration (Abb. 13) einerseits und der vom Kfz-Verkehr bestimmte Tagesgang andererseits zeigen, daß zwei Hauptquellen für Aitkenpartikeln existieren: 1. Produktion aus der Gasphase, die an SO_2 geknüpft ist und 2. dazu überlagert die Produktion aus dem Kfz-Verkehr. Die erste Quelle,

die den "Grundstock" bildet, ist im Rückgang begriffen. Die vom Verkehr aufgesetzten Spitzen nahmen bis 1986 deutlich zu (Abb. 13a) und dann langsam wieder ab. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit dem langjährigen Verlauf der NO_2 -Konzentration (siehe Abb. 3b). 1992 liegt das mittlere Niveau der Verkehrsspitzen aber immer noch etwas höher als zu Beginn der Meßreihe.

Eine wesentliche Senke für Aitkenpartikeln stellt die Koagulation infolge thermischer Diffusion dar, wobei Partikeln gleicher oder unterschiedlicher Größe koagulieren können. Damit gleich große Aitkenpartikeln mit $r < 0,01 \mu\text{m}$ zu einer Großen Partikel mit $0,1 \mu\text{m}$ Radius anwachsen, sind eine Vielzahl von Koagulationen notwendig. Effektiver verläuft die Koagulation mit bereits existierenden größeren Partikeln aus dem "accumulation mode". Das läßt sich auch in den Meßreihen des MOH nachweisen. Abb. 14 zeigt die Anzahldichte der Aitkenpartikeln als Funktion der Anzahldichte der Großen Partikeln ($r > 0,2 \mu\text{m}$). Zur Prüfung, ob die Koagulation in Teilkollektiven ebenso abläuft, wurde das Gesamtkollektiv geteilt (rel. Feuchte $> 70 \%$ und rel. Feuchte $< 70 \%$). Bei einer Konzentration von etwa 100 Großen Partikeln pro cm^{-3} hat die Anzahldichte der Aitkenpartikeln ein Maximum und fällt dann mit höheren Konzentrationen der Großen Partikeln ab - sowohl bei geringeren als auch bei hohen Feuchten.

Bei einer geringen Anzahl von Großen Partikeln nimmt die Anzahldichte der Aitkenpartikeln mit steigender Aerosolkonzentration zu, es werden bei steigender Luftverschmutzung sowohl Aitken- als auch Große Partikeln gebildet. Mit weiter steigender Verschmutzung nimmt die Anzahl der Großen Partikeln zu, während die Aitkenpartikeln durch Koagulation in den "accumulation mode" überführt werden, so daß ihre Anzahl fällt.

Die physikalischen Prozesse, die die Verweildauer von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre begrenzen, sind von der Partikelgröße abhängig. Die atmosphärische Lebensdauer von Aitkenpartikeln hängt also von der Anzahldichte der Partikeln im accumulation mode ab. Bei hohen Anzahldichten der Partikeln im accumulation mode kommt es zu einer wirksamen Übertragung von Partikeln aus dem Aitkenbereich in den accumulation mode. Die Zunahme der Anzahl der Großen Partikeln hat somit zu einer Abnahme der Anzahl der Aitkenpartikeln geführt. Den Aitkenpartikeln kommt wegen ihrer kurzen Lebensdauer nur lokale Bedeutung zu.

4.2.3 Große Partikeln

In der Atmosphäre vorhandene Partikeln absorbieren und streuen das Sonnenlicht. Besonders gut wird es an Partikeln mit Durchmessern von $0,1 - 1,0 \mu\text{m}$ gestreut, da sie etwa der Wellenlänge des sichtbaren Lichts entsprechen (Mie-Streuung). Die Großen Partikeln sind somit wesentlich für die Trübung der Atmosphäre verantwortlich (KASTEN, 1968; SLOANE, 1986). Die Meßreihen der Anzahldichte der Großen Partikeln zeigen daher eine starke Luftmassenabhängigkeit. In sauberer Polarluft werden Minima der Anzahldichte von etwa 1 cm^{-3} gemessen. Bei Smoglagen mit stark reduzierter Sichtweite kann die Konzentration auf über 1000 cm^{-3} ansteigen.

Für den Ort Dublin in Irland konnte z.B. gezeigt werden, daß durch Ferntransport von Luftbeimengungen eine Sichtverschlechterung eingetreten war (LEAVEY und SWEENEY, 1990).

Bei der Anzahldichte der Großen Partikeln tritt kein signifikanter Tagesgang auf, da diese Partikeln eine lange Lebensdauer haben. Der Jahresgang (Abb. 15a) weist hohe Konzentrationen in den Wintermonaten und niedrige Konzentrationen in den Sommermonaten auf. Im Winter sind sowohl die Emissionen als auch die Anzahl von austauscharmen Wetterlagen mit geringer vertikaler Durchmischung am höchsten. Es besteht eine starke Windrichtungsabhängigkeit mit den höchsten Konzentrationen bei Südostwind (Abb. 15c). Mit zunehmender Windgeschwindigkeit aus diesem Sektor werden die Konzentrationen zunächst verdünnt (Nahemissionen), um dann mit weiter ansteigender Geschwindigkeit wieder anzusteigen, was auf Ferntransport aus den Industriegebieten Sachsens, Polens und Tschechiens hinweist.

Den Großen Partikeln kommt wegen ihrer relativ langen Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre von Tagen bis Wochen eine besondere Bedeutung zu. Im Gegensatz zu den Aitkenpartikeln ist der Einfluß des Hamburger Stadtgebietes verhältnismäßig gering.

Bei den Großen Partikeln ist besonders auffällig, daß ihre Anzahldichte von 1976 bis 1993 stetig zugenommen hat (Abb. 15b). Geringere Konzentrationen in den Jahren 1991 und 1992 wurden durch eine größere Häufigkeit von Westwetterlagen, die saubere Luftmassen heranzuführten, bewirkt. Durch eine Windrichtungsanalyse läßt sich zeigen, daß der Anstieg kein lokaler Effekt der Stadt Hamburg ist, sondern die regionale Entwicklung widerspiegelt. Mit Hilfe von Trajektorienanalysen (Abb. 16) wurden die großen Industriezentren Europas als Hauptquellen der Großen Partikeln identifiziert. Die Meßwerte wurden nach Gebieten klassi-

fiziert (Gebiete mit und ohne Emissionen), die die Rückwärtstrajektorie während der letzten 48 Stunden gekreuzt hatte. In den Gebieten um Katowice in Polen waren z.B. im Jahr 1989 die Immissionen von Schwebstaub um das 10-fache höher als in Hamburg 1981 (PASTUSZKA u.a., 1993).

Aber auch Partikeln aus Herkunftsgebieten mit geringen Emissionen (Nordsee) zeigen eine zunehmende Konzentration, was folgende Gründe haben kann:

- a) Partikeln mit langer Lebensdauer werden von Europa oder den USA aus in Gebiete mit geringen Emissionen verfrachtet und von dort wieder importiert,
- b) Spurengase wie z.B. SO_2 oder NO_x werden in Gebiete mit geringen Emissionen exportiert, wo unter geeigneten meteorologischen Bedingungen Partikeln aus der Gasphase gebildet werden. Diese Partikeln werden dann wieder importiert.

Wolkenbildungs- und Niederschlagsprozesse stellen für die Großen Partikeln die bedeutendste Senke dar. Die trockene Deposition spielt aufgrund der geringen Depositionsgeschwindigkeiten für diese Partikelfraktion nur eine untergeordnete Rolle.

4.2.4 Riesenpartikeln

Riesenpartikeln können durch mechanische Zerkleinerung größerer Partikeln und Aufwirbeln von Staub entstehen oder beim Platzen von Luftblasen im Meer in die Atmosphäre gelangen. Diese Partikeln haben Durchmesser $> 1,0 \mu\text{m}$. Beispiele für Partikeln dieser Größe sind durch Bodenerosion in die Atmosphäre eingebrachte Staubpartikeln wie z.B. Saharastaub (SCHÜTZ, 1980; D'ALMEIDA, 1986), Seesalzaerosole (WOODCOCK, 1953; MARX 1987) oder industriell erzeugte Stäube. Für die Meßstation Hamburg stellen Seesalzaerosole einen erheblichen Beitrag zu der Fraktion der Riesenpartikeln dar (siehe Seite 41). Die Aufenthaltsdauer von Riesenpartikeln liegt im Bereich von Stunden. Sie werden der Atmosphäre durch Sedimentation rasch wieder entzogen (JUNGE, 1963; JAENICKE 1978).

4.2.5 Staubmassenkonzentration (TSP)

Die Großen Partikeln liefern prozentual den größten Beitrag zur Staubmassenkonzentration

(Total Suspended Particle Mass Concentration, TSP) (z.B. HEITS und ISRAEL, 1982). Aitken-partikeln kommen zwar in hohen Konzentrationen vor, stellen aber nur einen Anteil von etwa 5 % an der Masse (WARNECK, 1988). Der Jahresgang (Abb. 17a) der Staubmassenkonzentration ist deutlich ausgeprägt. Höchste Konzentrationen treten in Hamburg in den Wintermonaten während austauscharmer Hochdruckwetterlagen mit einer südöstlichen Windkomponente auf. Dann ist auch die Anzahldichte der Großen Partikeln am höchsten. Bei Westwetterlagen ist der Schwebstaubgehalt der Luft am geringsten, besonders wenn diese meteorologische Situation länger anhält, wie z.B. in dem milden Januar/Februar 1988.

Ähnlich wie bei den Großen Partikeln besteht eine ausgeprägte Luftmassenabhängigkeit. Die Mittelwerte der Staubmassenkonzentration liegen bei $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Während einer Smoglage im Jahr 1982 wurden in Hamburg Spitzenwerte größer als $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht. In frischer Polarluft liegt die Staubmassenkonzentration dagegen unter $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Von 1976-1986 nahm die Staubmassenkonzentration zu (Abb. 17b). Seitdem nimmt die Staubmasse wieder ab. Inwieweit die neuerliche Abnahme durch eine Senkung der Staubemissionen bewirkt wurde oder ihre Ursache in einer Änderung der Witterung der letzten Jahre, wie z.B. milde, schneearme Winter, häufigeres Auftreten von Sturmtiefs hat, kann nur beurteilt werden, wenn homogene meteorologische Bedingungen zugrunde gelegt werden. Hierzu müssen die Meßwerte auf gleiche meteorologische Bedingungen, wie z.B. gleiche Wetterlagenhäufigkeit, gleiche Windgeschwindigkeit oder gleiche Regenmenge normiert werden (WINKLER und KAMINSKI, 1988). Führt man diese Normierung aus, so erkennt man (Abb. 17c), daß die Staubmassenkonzentration seit dem Winter 1987 wieder abnimmt. Diese Abnahme ist also nicht meteorologisch bedingt, sondern kann Maßnahmen zur Emissionsminderung zugeschrieben werden. Ende 1992 lag das Niveau der Staubmassenkonzentration ähnlich wie zu Beginn der Meßreihe. Der Niederschlag stellt den bedeutendsten Selbstreinigungsprozeß der Atmosphäre dar. Abb. 18 zeigt die Staubmassenkonzentration als Funktion der Regenmenge. Besonders bei hohen Staubkonzentrationen im Winter sinkt der Staubgehalt mit zunehmender Niederschlagsmenge.

4.2.6 Stoffliche Zusammensetzung des Aerosols

Das Aerosol stellt meist eine Mischung aus verschiedenen Substanzen dar. Es besteht aus

wasserlöslichen und -unlöslichen Anteilen, aus organischen und anorganischen Komponenten. Hauptbestandteil der anorganischen Komponente sind Salze und schwerlösliche Oxide. In Abhängigkeit von der relativen Feuchte haben Aerosole einen unterschiedlichen Wassergehalt, der einen großen Teil der Gesamtmasse des Aerosols ausmachen kann. Weil Aerosolpartikeln durch Wasseraufnahme anwachsen (quellen), reduzieren sie mit zunehmender Feuchtigkeit die Sichtweite. Allein Sulfat, Nitrat und Ammonium liefern 3/4 der Masse des anorganischen Anteils (SCHÜTZ u.a., 1989).

In den Abbildungen 19 bis 24 wird der zeitliche Verlauf der Inhaltsstoffe des Aerosols getrennt für die 3 Partikelfractionen a) Riesenpartikeln, b) Große Partikeln und c) Aitkenpartikeln dargestellt. Aus der elektrischen Leitfähigkeit (LF, siehe 4.2.1) wird die Konzentration wasserlöslicher anorganischer Ionen (kurz LS = lösliche Substanz) berechnet. Je nach ihrer Beweglichkeit bewirkt jede Ionenart eine ganz spezifische Äquivalentleitfähigkeit, d.h. eine Leitfähigkeit pro Äquivalent gelöste Substanz in einem Kubikzentimeter Lösung. Da die relative Zusammensetzung des Aerosols schwankt, wird eine mittlere spezifische Leitfähigkeit von $60 \mu\text{S/cm}$ und ein mittleres Äquivalentgewicht von 35 g angenommen. Diese Werte entsprechen Lösungsgemischen von Ca^{++} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , SO_4^- , NO_3^- und Cl^- -Ionen, wie sie im Mittel in natürlichen Aerosolpartikeln vorkommen. Im Einzelfall können merkliche Abweichungen von der angenommenen Zusammensetzung auftreten, so daß die so bestimmte wasserlösliche Substanz nur als Richtwert dienen kann (SCHEICH, 1967). Eine Verschiebung der relativen Anteile der Ionenkonzentration zueinander ändert aber die mittlere Äquivalentleitfähigkeit und das mittlere Äquivalentgewicht nur wenig. Mit den oben gemachten Annahmen ergibt sich die wasserlösliche Substanz (LS) in $\mu\text{g/m}^3$ zu:

$$\text{LS} = (\text{LF} * \ddot{\text{A}} * n) / (V * \ddot{\text{A}}\text{L})$$

n : ml Lösungsmittel zum Eluieren der Probe

V : m^3 Luftvolumen, aus dem Aerosol gesammelt wurde

LF: gemessene Leitfähigkeit in der Probe in $\mu\text{S/cm}$

$\ddot{\text{A}}$: Äquivalentgewicht

$\ddot{\text{A}}\text{L}$: Äquivalentleitfähigkeit

In Abb. 19a-c sieht man, daß die lösliche Substanz im Bereich der Großen und Riesenpartikeln zurückgegangen ist, weil auch die Gesamtmasse abgenommen hat. Dagegen bleibt die

lösliche Masse der Aitkenpartikeln eher konstant, obwohl deren Anzahldichte abgenommen hat. Hier zeigen sich also Veränderungen, die auch bei der Betrachtung der Konzentration von Einzelionen sichtbar werden. Mögliche Gründe für das Verhalten im Aitkenbereich könnten sein:

- a) Wenn die Anzahl abnimmt, die lösliche Masse aber eher konstant bleibt, muß der mittlere Radius der Aitkenpartikeln größer geworden sein.
- b) Weil die Anzahldichte der Großen Partikeln und damit auch die Gesamtoberfläche des Aerosols zugenommen hat, verläuft die Massenübertragung von den Aitken- zu den Großen Partikeln schneller. Dieses zeigt sich in einem Rückgang der Anzahldichte der Aitkenpartikeln, aber nicht in einem Rückgang der Masse, weil der Beitrag dieser Aerosolfraction zur Masse zu gering ist.

Die H^+ -Konzentration wird aus dem pH-Wert berechnet; in den Fällen, in denen das Aerosol alkalisch reagiert, d.h. freie Hydroxylionen enthält, wird die Hydroxylionen-Konzentration berechnet; diese Werte sind durch ein Minuszeichen gekennzeichnet.

Der zeitliche Verlauf der einzelnen Ionenkonzentrationen zeigt unterschiedliche Tendenzen. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die mittlere jährliche Änderung der am MOH gemessenen Stoffkonzentrationen des Aerosols sowie einen möglichen Zusammenhang mit der zeitlichen Änderung der Spurengaskonzentrationen im rechten Teil der Tabelle. Neben der absoluten Konzentrationsänderung werden auch die relativen Änderungen, bezogen auf die wasserlösliche Substanz (LS), untersucht, da der Frage nachgegangen werden soll, ob sich die Zusammensetzung des Aerosols verändert hat.

Bei den Aitkenpartikeln haben der NO_3^- -Gehalt deutlich und die NH_4^+ - und SO_4^{2-} -Gehalte schwach zugenommen, was sich auch in einem geringeren Anstieg der löslichen Substanz dieser Partikelfraktion widerspiegelt. Die Zunahme des NH_4^+ -Gehalts könnte ihre Ursache in der Zunahme der NH_3 -Konzentration der Luft haben, die durch Intensivierung der Massentierhaltung bewirkt wurde. So stieg in den letzten 30 Jahren von 1956/57 bis 1986/87 nicht nur der Viehbestand um etwa 19 % an, sondern gleichzeitig verringerte sich auch die Zahl der Viehhalter, was eine Konzentration der Viehhaltung auf eine geringe Anzahl von Betrieben mit größeren Beständen bewirkte (BEF, 1989). Besonders im Süden Schleswig-Holsteins und im nordwestdeutschen Raum ist die Belastung durch die landwirtschaftliche Produktion von Rindvieh, Mastschweinen und Geflügel besonders hoch (UBA, 1989).

Tabelle 3: Mittlere jährliche Änderung der am MOH gemessenen Stoffkonzentrationen des Aerosols und der Spurengaskonzentration in Prozent. RP=Riesenpartikeln, GP=Große Partikeln, Ait=Aitkenpartikeln. Zeitraum: Beginn s. Tabelle 1 bis 1992/93.

	RP	GP	AIT	Regen	SO2	NOx	NH3	O3
LS bzw. LF	-1,9	-3,2	+1,2	-0,6				
H+	-11,9	-3,1	-0,7	-2,8				
H+/LS	-11,5	+0,5	-2,1					
NH4	-5,9	-3,9	+2,8	-0,4			+4,7	
NH4/LS	-1,2	+3,7	+8,9					
Cl	-2,6	-8,3	-7,4	+1,4				
Cl/LS	+3,2	-4,6	-6,6					
NO3	-2,3	-3,5	+5,5	-4,3		*		
NO3/LS	+3,7	+5,5	+12,9					
SO4	-7,8	-6,7	+2,0	-5,2	-5,2			
SO4/LS	-3,3	+0,4	+6,4					
Anzahl		+25,0	-2,3					
						+2,3		

Legende: - Abnahme, + und fett Anstieg, * kein einheitlicher Trend (1978-84: +20 %, 1985-93: -5 %)

Infolge eines Gleichgewichts zwischen den Säuren H_2SO_4 und HNO_3 einerseits und dem NH_4^+ -Ion andererseits stellt sich bei höherer NH_3 -Konzentration in der Luft auch ein neues chemisches Gleichgewicht in den Aerosolpartikeln ein (BROSSET und FERM, 1978). Eine Zunahme der NH_3 -Konzentration bewirkt daher eine Verschiebung des NH_4^+ -Anteils in den Partikeln. Auffallend ist dies besonders bei den Aitkenpartikeln, verbunden mit einer Zunahme der SO_4^{2-} - und NO_3^- -Konzentration. Tabelle 3 zeigt, daß relativ zur löslichen Substanz gesehen auch die Großen Partikeln reicher an NH_4^+ geworden sind, nicht dagegen die Riesenpartikeln.

Welche Ursachen gibt es für die Zunahme des Nitrat-Anteils in den Aitkenpartikeln? Die NO_2 -Messungen am MOH zeigen zwar keinen eindeutigen Trend, weil die Konzentrationen bis 1985/86 zunächst zugenommen und anschließend wieder abgenommen haben. Die durch den Autoverkehr verursachten Immissionsspitzen liegen aber immer noch höher als zu Beginn der Meßreihe. Man weiß, daß im Bereich Kraftfahrzeugverkehr die Emissionen von Stickoxiden eher zugenommen haben (UMWELTBEBÖRDE HAMBURG, 1990). Durch die Einführung der Katalysatortechnik ist bei Pkw's die Emission von Stickoxiden zurückgegangen, durch Zunahme des Kfz-Bestandes sowie der Fahrleistungen wurde dieser Rückgang aber überkompensiert. Die Zunahme des Frachtverkehrs durch Lkw's, die zwar nur einen Anteil von weniger als 20 % am gesamten Verkehrsaufkommen haben, liefert den größten Beitrag zum Anstieg der Emissionen, insbesondere weil die Katalysatortechnik in diesem Bereich noch wenig verbreitet ist.

Die Stickoxide werden durch homogene Gasphasen-Reaktionen bzw. durch heterogene Reaktionen unter Mithilfe von katalytischen Substanzen zu Nitraten umgewandelt. Die Zunahme des Nitrat-Anteils in den Aitkenpartikeln könnte somit in Hamburg ihre Ursache in einem Anstieg der NO_x -Emissionen haben. Zugenommen haben bei den Aitkenpartikeln aber nicht nur die absoluten Konzentrationen, sondern auch die relativen Anteile von Ammonium, Nitrat und Sulfat bezogen auf die wasserlösliche Substanz.

Die Masse der löslichen Substanz in den Aitkenpartikeln hat zwar leicht zugenommen, aber nicht ihre Anzahldichte. Wahrscheinlich gehen diese Partikeln durch Koagulation in den "accumulation mode" über. Die Anzahldichte der Großen Partikeln zeigt eine deutliche Zunahme. Damit steigt auch die Partikeloberfläche in diesem Größenbereich, und die Koagulation bewirkt eine Übertragung vom Aitkenbereich in den Akkumulationsbereich.

Der wasserlösliche Anteil sowohl der Riesen- als auch der Großen Partikeln hat zwar nur

leicht abgenommen, jedoch hat sich die chemische Zusammensetzung deutlich verändert. In den Großen Partikeln haben die Ammonium- und Nitratanteile zugenommen und in den Riesenpartikeln Chlorid und Nitrat. Man erkennt daraus, daß das Aerosol einen leicht veränderlichen Bestandteil der Luft darstellt, dessen Anzahldichte und chemische Zusammensetzung größenabhängig auf Veränderungen der Spurengase reagiert und dabei auf die Spurengaskonzentration zurückwirkt.

Abb. 25 a-c zeigt die am MOH gemessenen mittleren Konzentrationen der Kationen und Anionen der Riesenpartikeln, Großen Partikeln und Aitkenpartikeln, aufgeschlüsselt nach Herkunftsgebieten.

Wird die Luftmasse über die Nordsee herantransportiert, so ist die Konzentration der Riesenpartikeln am höchsten und Chlorid liefert den größten Beitrag, alle anderen Ionen tragen z.T. deutlich weniger als 10 % zur LS dieser Partikelfraktion bei. Der Hauptanteil der Großen Partikeln und der Aitkenpartikeln besteht bei diesem Luftmassentyp im wesentlichen aus Sulfat- und Ammoniumionen. Luftmassen, die über die Nordsee herantransportiert werden, haben die geringsten Ionenkonzentrationen (Tabelle 4a). Hiervon ausgenommen ist wegen der hohen Seesalzanteile die Fraktion der Riesenpartikeln. Die Ionenkonzentrationen der Großen Partikeln und der Aitkenpartikeln sind hoch, wenn die Luftmasse vom Ruhrgebiet oder besonders von den Industriegebieten Sachsens oder Schlesiens nach Hamburg transportiert wurde.

Tabelle 4a: Mittlere Ionenkonzentrationen des Aerosols aus bestimmten Herkunftsgebieten in Nano-Äquivalent pro m³. Der nicht analysierte Anteil (n.a.) ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Anionen- und Kationen-Anteil.

Riesenpartikeln:

	n.a.	H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Trajektorie kreuzt Nordsee	77,3	0,5	3,9	58,2	10,8	12,7
Trajektorie kreuzt Ruhrgebiet	21,6	0,8	9,1	3,8	17,2	10,5
Trajektorie kreuzt Sachsen/Schlesien	20,5	0,9	10,5	4,1	14,2	13,6

Große Partikeln:

	n.a.	H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Trajektorie kreuzt Nordsee	15,2	1,3	37,5	12,7	13,5	27,8
Trajektorie kreuzt Ruhrgebiet	7,6	6,4	173,0	8,9	82,5	96,0
Trajektorie kreuzt Sachsen/Schlesien	3,3	12,4	265,0	12,3	85,4	183,0

Aitkenpartikeln:

	n.a.	H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Trajektorie kreuzt Nordsee	6,0	0,9	20,1	1,4	8,1	17,5
Trajektorie kreuzt Ruhrgebiet	5,5	3,3	60,5	3,2	21,4	44,7
Trajektorie kreuzt Sachsen/Schlesien	22,3	4,9	93,1	3,8	26,6	89,9

Unter der Annahme, daß das im Aerosol analysierte Cl^- ausschließlich vom Seesalz stammt, ergeben sich bei nordwestlichen Winden mittlere Seesalzanteile bis 10 % (Abb.26). Im Einzelfall werden höhere Anteile erreicht.

Seesalz gelangt beim Platzen von Luftblasen im Meer in die Atmosphäre, also vor allem in den Schaumkronen sich brechender Wellen. Die Zahl der Schaumkronen hängt stark von der Windgeschwindigkeit ab. Berechnet man für nordwestlichen Wind, also direkten Transport von der Nordsee nach Hamburg, den Seesalzanteil, indem man wieder alles Cl^- als Seesalz interpretiert, so zeigt sich eine lineare Zunahme des Seesalzanteils mit steigender Windgeschwindigkeit in Hamburg (Abb.27). Zwar wird bei Nordwestwind insgesamt saubere Luft herantransportiert, so daß die absoluten Cl^- -Konzentrationen niedriger sein können als bei Advektion z.B. aus Südwest, in der relativen Zusammensetzung zeigt sich aber der Anstieg des Seesalzanteils mit der Windgeschwindigkeit sehr deutlich.

Seesalzpartikeln fallen wegen ihrer Größe relativ rasch wieder aus der Atmosphäre aus. Beim Landeinwärtstransport verarmt die Luft bei schwachem Wind stärker an Seesalzpartikeln als bei höheren Windgeschwindigkeiten. Diese Zunahme des Seesalzanteils ist daher nicht nur auf die Produktionszunahme wegen steigender Schaumkronenzahl, sondern auch auf den raschen Transport mit steigender Windgeschwindigkeit zurückzuführen, weil dann weniger Zeit zur Sedimentation verfügbar ist.

Kommt die Luftmasse aus dem Ruhrgebiet oder den Industriegebieten Sachsens oder Schlesiens, so ist der Cl^- -Anteil der Riesenpartikeln deutlich niedriger; dominierendes Ion ist hier das Nitrat, gefolgt von Sulfat. Bei den Großen Partikeln und den Aitkenpartikeln liefert das Ammoniumion den größten Äquivalentbeitrag zur Ionenkonzentration, vor Sulfat und Nitrat. Bei den aus Sachsen und Schlesien stammenden Luftmassen ist die Sulfatkonzentration in den Großen und Aitkenpartikeln im Vergleich zum Ruhrgebiet deutlich höher, was auf die Verbrennung schwefelhaltiger Kohle zurückzuführen ist.

In Tab. 4b sind die Ionenkonzentrationen auf Prozentanteile der gesamten löslichen Substanz umgerechnet worden. Aus der Tabelle wird deutlich, daß die relative chemische Zusammensetzung der Aitkenpartikeln praktisch nicht von der Luftmassenherkunft abhängt.

Tabelle 4b: Prozentualer Anteil der Ionen an der löslichen Substanz im Aerosol aus bestimmten Herkunftgebieten. Der nicht analysierte Anteil (n.a.) ergibt sich aus der Differenz zwischen der gemessenen und der berechneten Leitfähigkeit der analysierten Ionen.

Riesenpartikeln:

	n.a.	H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Trajektorie kreuzt Nordsee	41,0	1,4	0,7	39,8	7,5	9,6
Trajektorie kreuzt Ruhrgebiet	42,0	6,6	3,7	6,6	23,4	17,7
Trajektorie kreuzt Sachsen/Schlesien	45,0	4,9	4,9	4,9	19,8	20,5

Große Partikeln:

	n.a.	H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Trajektorie kreuzt Nordsee	36,0	5,9	12,2	10,7	10,7	24,5
Trajektorie kreuzt Ruhrgebiet	29,0	7,2	19,3	4,7	16,5	23,3
Trajektorie kreuzt Sachsen/Schlesien	25,0	9,2	18,5	1,9	13,6	31,8

Aitkenpartikeln:

	n.a.	H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Trajektorie kreuzt Nordsee	15,0	12,0	21,3	1,3	15,9	34,5
Trajektorie kreuzt Ruhrgebiet	11,0	12,1	24,6	0,5	14,9	36,9
Trajektorie kreuzt Sachsen/Schlesien	10,0	11,7	24,0	1,9	13,6	38,8

Da man erwarten kann, daß das Aerosol in den einzelnen Jahreszeiten verschiedenen Einflüssen mit unterschiedlichen Wirkungen unterliegt, werden mittlere Jahresgänge der relativen chemischen Zusammensetzung der Partikeln, bezogen auf die lösliche Substanz, betrachtet. Darin prägen sich einerseits die mittleren Transportwege aus, also z.B. ob zu einer bestimmten Jahreszeit die Luftmassen häufig über das Ruhrgebiet oder die Nordsee herankommen, andererseits die anthropogene Aktivität und andere luftchemische Vorgänge, also z.B. ob im Winter viel SO_2 sulfatreiche Partikeln erzeugt, oder ob das Sommermaximum von NH_3 einen höheren NH_4^+ -Gehalt der Aerosolpartikeln bewirkt. Die Abbildungen 28-33 zeigen die mittleren Jahresgänge der wasserlöslichen Substanz und der wichtigsten Ionen, bezogen auf die lösliche Substanz, getrennt nach Riesenpartikeln, Große Partikeln und Aitkenpartikeln.

a) Riesenpartikeln ($\geq 1 \mu\text{m}$ Radius):

Die wasserlösliche Substanz (Abb. 28) zeigt zwei Maxima in den Frühjahrs- und Herbstmonaten. Beim Verhältnis der H^+ -Ionen zur LS (Abb. 29) tritt ein markantes Minimum in den Monaten April und Mai auf. Das Verhältnis von Ammonium zur LS (Abb. 30) zeigt keine Abhängigkeit von der Jahreszeit. Bezogen auf die LS haben Chlorid (Abb. 31) und Sulfat (Abb. 33) im Jahresverlauf höhere Werte im Winter und geringere Werte im Sommer. Da beide Ionen im Seesalz vorhanden sind, dürften für diesen Jahresgang Winterstürme verantwortlich sein, die gelegentlich Seesalz weit landeinwärts transportieren. Das Verhältnis von Nitrat zur LS (Abb. 32) nimmt im Sommer höhere Werte als im Winter an.

b) Große Partikeln ($0,1 \leq \text{Radius} < 1,0 \mu\text{m}$):

Die wasserlösliche Substanz (Abb. 28) zeigt ähnlich wie die Staubmassenkonzentration ein deutliches Maximum im Frühjahr und ein schwächeres Maximum im Herbst, ähnlich wie die Gesamtmasse des Aerosols (Abb. 17a), zu der die Großen Partikeln den größten Beitrag liefern. Die Jahresgänge von H^+ (Abb. 29), NH_4^+ (Abb. 30) und SO_4^{2-} (Abb. 33) bezogen auf die LS sind äußerst schwach ausgeprägt oder nicht vorhanden. Der Jahresgang von NH_3 bewirkt also keinen höheren Ammoniumgehalt im Aerosol. Das Verhältnis von Chlorid zur LS (Abb. 31) zeigt wie bei den Riesenparti-

keln im Jahresverlauf höhere Werte im Winter und geringere Werte im Sommer. Nitrat zu LS (Abb. 32) zeigt starke Variationen von Monat zu Monat, so daß der Jahresgang wegen der starken Streuung nur schwach ausgeprägt ist .

c) Aitkenpartikeln ($\leq 0,1 \mu\text{m}$ Radius):

Der Jahresgang der LS (Abb. 28) zeigt die höchsten Werte in den Monaten Januar bis März. Bezogen auf die LS hat die H^+ -Konzentration (Abb. 29) die höchsten Werte in den Sommermonaten, ebenso der Sulfatanteil (Abb.33), was wahrscheinlich auf die photochemische Produktion von H_2SO_4 und Kondensation zu Aerosolpartikeln (Gas-Partikel-Bildung) bei der höheren Sonnenstrahlung im Sommer hinweist. Die hohe Konzentration der löslichen Substanz geht dagegen mit einem hohen relativen Nitratanteil parallel (Abb. 32). Die Konzentration von Ammonium (Abb.30) und Chlorid (Abb. 31) ist von der Jahreszeit unabhängig.

Der Grund für die unterschiedlichen Jahresverläufe der Ionenkonzentrationen liegt in den verschiedenen Entstehungsprozessen. Während die Riesenpartikeln (z.B. Seesalz) durch mechanische Prozesse erzeugt werden, die stark mit der Windgeschwindigkeit korreliert sind, ist die Konzentration der Aitkenpartikeln und der Großen Partikeln von weiteren Parametern abhängig, wie z.B. der Konzentration von Vorläufergasen, dem Strahlungsangebot und der Konzentration oxidierender Substanzen.

Im Hinblick auf die physico-chemischen Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols läßt sich zusammenfassend folgendes Gesamtbild zeichnen:

Während der Sommermonate mit einer hohen relativen Globalstrahlung werden aus der Gasphase (Schwefeldioxid) kleinste Aerosolpartikeln (H_2SO_4) gebildet. Durch in der Luft vorhandenes NH_3 wird die Schwefelsäure teilweise neutralisiert und es entstehen Salze. Diese kleinsten Aerosolpartikeln (Aitkenpartikeln) zeigen im Sommer höhere Sulfat- und Säureanteile. Der Radius dieser Partikelfraktion ist dann im Mittel größer, weil der Massentransport von den Aitken- zu den Großen Partikeln durch Koagulation auf Grund der geringeren Anzahldichte der Großen Partikeln nur schwach ausgeprägt ist. Liegt in den Sommermonaten H_2SO_4 im Überschuß vor, so wird das HNO_3 ausgetrieben, weil es flüchtiger als H_2SO_4 ist. Sowohl die Aitkenpartikeln als auch die Großen Partikeln sind in den Sommermonaten ärmer an Nitrat. Die Salpetersäure schlägt sich dann bevorzugt an den Riesenpartikeln

nieder, weil deren Säuregehalt im Vergleich zu den Großen Partikeln gering ist. Die Großen Partikeln zeigen das ganze Jahr hindurch einen ziemlich konstanten relativen Sulfatanteil. Auch das Verhältnis von Nitrat zu Sulfat im Niederschlag (Abb. 36g) ist im Sommer größer als im Winter.

Während der Wintermonate ist die Partikelbildung aus der Gasphase von untergeordneter Bedeutung. Bei hohen relativen Feuchten (geringen Temperaturen) haben die Partikeln aber einen hohen Wasseranteil, der das Absorptionsvermögen in Bezug auf HNO_3 steigert. Während im Sommer die Umwandlung von NO_2 zu HNO_3 über das OH-Radikal läuft, wird im Winter bei hohen relativen Feuchten das HNO_3 durch Wechselwirkung von N_2O_5 mit der Wasserhülle der Aerosolpartikeln gebildet. Die Aitkenpartikeln sind daher auch im Winter reicher an Nitrat als im Sommer. Während der Wintermonate steigt die Anzahl der Großen Partikeln mit konstantem Sulfatanteil an, so daß die Koagulation einen wirksamen Massentransport von den Aitken- zu den Großen Partikeln darstellt. Daher sind auch die Großen Partikeln während der Wintermonate reicher an Nitrat. Da sich, im Gegensatz zu den Sommermonaten, die Salpetersäure nicht mehr an den Riesenpartikeln anlagert, sind sie im Winter reicher an Sulfat.

4.3 Regeninhaltsstoffe

Der Niederschlag stellt den bedeutendsten Selbstreinigungsprozeß der Atmosphäre dar, durch den Aerosolpartikeln und lösliche Spurengase aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Substanzen, die in die Atmosphäre gelangen, werden nach Oxidation und Umwandlung in wasserlösliche Endprodukte aus der Atmosphäre durch "Ausregnen" (Prozesse in der Wolke) oder "Auswaschen" (Prozesse unterhalb der Wolke) entfernt (BEILKE, 1970; BARRIE, 1985; BUART-MENARD und DUCE, 1986). Im Vergleich zur trockenen Deposition, bei der sich gasförmige Spurenstoffe und Partikeln direkt an der Erdoberfläche absetzen, stellt die nasse Deposition einen weitaus wirkungsvolleren Prozeß dar (FLOSSMANN und PRUPACHER, 1988). Um Informationen über den Auswaschvorgang zu erhalten, werden mit einem im MOH entwickelten Niederschlagsmonitor pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Regens in situ und kontinuierlich gemessen (WINKLER, 1977). Die Öffnung des Sammeltrichters wird nur bei Regen freigegeben ("wet only").

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für die Menge gelöster, hauptsächlich anorganischer Ionen, sie ist normalerweise zu Beginn eines Regens am höchsten und fällt danach ab, was einen Hinweis auf den Auswascheffekt des Niederschlags gibt. Der pH-Wert wird in Mitteleuropa von den starken Mineralsäuren H_2SO_4 und HNO_3 bestimmt. Aus der kontinuierlichen Aufzeichnung des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit werden Stundenmittel ausgewertet und daraus Tagesmittel bestimmt, wobei mit der jeweiligen Niederschlagsmenge gewichtet wird. Der Mittelungszeitraum erstreckt sich von 7⁰⁰ bis 7⁰⁰ Uhr.

$$\overline{H^+} = \frac{\sum H_i^+ * mm_i}{\sum mm_i} \quad \overline{LF} = \frac{\sum LF_i * mm_i}{\sum mm_i}$$

Monatsmittelwerte werden ebenfalls als mit der Regenmenge der Einzelereignisse gewichtete Mittel berechnet. Neben dem Regenmonitor wird ein "wet-only" Regensammler betrieben, mit dem Tagesproben zur chemischen Analyse gewonnen werden. Der Probenwechsel findet ebenfalls um 7⁰⁰ Uhr statt. Die Proben werden auf Ammonium (mittels ionenselektiver Elektrode) und die Hauptionen Chlorid, Nitrat und Sulfat (mittels Ionenchromatographie) analysiert. Auch ohne anthropogene Einflüsse ist Regenwasser chemisch nicht neutral, weil sich Kohlendioxid in Wolken- und Regenwasser löst und Kohlensäure bildet, die den pH-Wert im Lösungsgleichgewicht mit Kohlendioxid von pH 7 auf pH 5,6 verschiebt. Die natürlichen SO_2 - und NO_x -Quellen senken den pH-Wert weiter ab, wobei pH-Werte bis hinunter auf 4,5 über Kontinenten noch als natürlich angesehen werden (CHARLSON und RODHE, 1982). Hinzu kommen schwache organische Säuren wie Ameisen- und Essigsäure. Die Abbildung 34 und die Tabellen 5a und 5b zeigen die Konzentration der wichtigsten Ionen im Niederschlag von Hamburg-Sasel.

Im Bereich der Küste ist Seesalz eine wichtige Aerosolquelle. Kleinste Seesalzpartikeln dienen als Kondensationskerne von Tröpfchen in der Wolke. Unterhalb der Wolke werden Seesalzpartikeln von Regentropfen ausgewaschen. Aus diesem Grund stellt das Chlorid aus dem Seesalz in küstennahen Gebieten einen wesentlichen Anteil der Ionen im Niederschlag (KEENE u.a., 1986). Nitrat, Sulfat und Ammonium gelangen entweder im Aerosol oder über Gasphasenreaktionen in den Tropfen.

Tabelle 5a: Mittlere Konzentration der Ionen im Regen aus bestimmten Herkunftgebieten in Mikro-Äquivalent pro Liter. Der nicht analysierte Anteil (n.a.) ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Anionen- und Kationen-Anteil.

	n.a.	H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Trajektorie kreuzt Nordsee	418	11	59	367	31	90
Trajektorie kreuzt Ruhrgebiet	46	42	80	31	55	82
Trajektorie kreuzt Sachsen/Schlesien	27	82	142	19	87	145

Tabelle 5b: Prozentualer Anteil der Ionen im Regen aus bestimmten Herkunftgebieten. Der nicht analysierte Anteil (n.a.) ergibt sich aus der Differenz zwischen der gemessenen und der berechneten Leitfähigkeit der analysierten Ionen.

	n.a.	H ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Trajektorie kreuzt Nordsee	28,0	4,8	7,4	45,6	3,5	10,7
Trajektorie kreuzt Ruhrgebiet	12,0	35,0	18,0	6,8	10,7	17,5
Trajektorie kreuzt Sachsen/Schlesien	11,0	39,0	18,6	3,6	10,2	17,6

An Tagen, an denen die Luftmasse aus Gebieten herantransportiert wird, in denen erfahrungsgemäß die anthropogene Emission von Aerosol und Gasen relativ hoch ist (Ruhrgebiet, Sachsen), steigt der Anteil und die Konzentration dieser Ionen im Vergleich zu Luftmassen von der Nordsee an.

H^+ - Ionen entstehen durch die Dissoziation von Säure. Regenwasser stellt ein Gemisch aus starken (HNO_3 , H_2SO_4) und schwachen Säuren (gelöstes CO_2) dar, wobei die starken Säuren vollständig dissoziiert vorliegen. In Mitteleuropa überwiegen die starken Säuren, weshalb die H^+ -Konzentration von den starken Säuren bestimmt wird.

Die Frage, ob saure Aerosolpartikeln oder säurebildende Spurengase zu einer Ansäuerung des Regens führen, läßt sich durch Vergleich der Abb. 25 und 34 beantworten. Während im Aerosol im Mittel äußerst geringe H^+ -Konzentrationen vorhanden sind, zeigt der Niederschlag im Mittel wesentlich höhere H^+ -Ionenanteile. Dieser Sachverhalt bedeutet, daß saure Aerosolpartikeln nur einen geringen Beitrag zur Säure im Niederschlag liefern. Hauptverantwortlich für den sauren Regen sind säurebildende Spurengase wie Schwefeldioxid oder die Stickoxide, die im Tropfen zu Sulfat oder Nitrat oxidiert werden (PARUNGO u. a., 1987). Die höchsten H^+ - Konzentrationen im Regen treten auf, wenn die Luftmasse aus den Hauptindustriegebieten (Ruhrgebiet, Sachsen/Schlesien) nach Hamburg transportiert worden ist.

Die Abbildungen 35a-f zeigen den langjährigen Trend der elektrischen Leitfähigkeit und der Regeninhaltsstoffe H^+ (pH-Wert), NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- und $SO_4^{=}$. Der geringfügige Anstieg des pH-Wertes (d.h. leichter Abfall des Säureanteils) im Niederschlag könnte folgende Ursachen haben:

1. Zunahme der Ammoniakkonzentration der Luft, weil Ammoniak, wie bereits erwähnt, Säure neutralisieren kann,
2. Abnahme des Sulfatgehalts im Niederschlag wegen Abnahme der SO_2 -Konzentration.

Die Tatsache, daß der Ammoniumgehalt im Niederschlag über die Jahre fast konstant geblieben ist und nicht dem Trend der Ammoniakkonzentration folgt, könnte an der unterschiedlichen Aufenthaltsdauer und Vertikalverteilung von Ammonium und Ammoniak in der Atmosphäre liegen. Die Ammoniakkonzentrationen werden hauptsächlich durch lokale bodennahe Quellen beeinflusst, während Ammonium im Niederschlag im wesentlichen aus größeren Höhen stammt und das bodennahe Ammoniak nicht vollständig von den fallenden Regen-

tropfen aufgenommen wird (ADEWUYI und CARMICHAEL, 1982). Außerdem ist anzunehmen, daß NH_4^+ als Umwandlungsprodukt räumlich gleichmäßiger verteilt ist (ALLEN, 1988).

Auffällig ist weiterhin eine Zunahme des Chlorid-Gehalts im Niederschlag. Dieser Sachverhalt könnte auf eine Zunahme der Seesalzproduktion im Zusammenhang mit häufigeren Sturmzyklonen hinweisen. Untersucht man die Windgeschwindigkeit der Station Hamburg-Fuhlsbüttel in den Jahren 1975 - 1992 und wählt nur Stundenmittel aus, in denen der Wind aus 200° - 340° mit einer Geschwindigkeit größer 10 m/s wehte, so zeigt sich im Jahresmittel für diesen Zeitraum tatsächlich ein leichter Trend zur Zunahme der Windgeschwindigkeit von 11,1 auf 11,5 m/s. Nach Untersuchungen anderer Autoren hat z.B. auch die Windgeschwindigkeit im 500 hPa-Niveau im Zeitraum 1960 - 1988 zugenommen (FLOHN u.a., 1990) sowie die Häufigkeit von Windböen an der schwedischen Küste (FRANZEN, 1991). Der Gang des nordhemisphärischen Zonalindex zeigt ab 1970 einen deutlichen, bis in die Gegenwart andauernden Aufwärtstrend (EMMRICH, 1991) und die Anzahl der Orkantiefs auf dem Atlantik, die einen Kerndruck von 950 hPa oder darunter erreichten, stieg in den Winterhalbjahren von 1988 bis 1992 auf die höchsten Werte seit 1956 an (KAUFELD, 1993).

Abgesehen von Chlorid zeigen die mittleren Jahresgänge (Abb. 36a-f) der Regeninhaltsstoffe ein ausgeprägtes Frühjahrsmaximum in den Monaten April oder Mai. Im folgenden soll die Frage geklärt werden, wie dieses Frühjahrsmaximum entsteht.

Schwefeldioxid wird in Wolken- oder Regentropfen zu Sulfat oxidiert (PENKETT u. a., 1979; HEGG und HOBBS, 1986) und Stickstoffdioxid zu Nitrat (HEIKS und THOMPSON, 1983). An der Oxidation sind in Abhängigkeit vom pH-Wert im Tropfen hauptsächlich Ozon und Wasserstoffperoxid beteiligt (BARTH u. a., 1989). Für H_2O_2 liegen zwar für den Hamburger Raum keine Messungen vor, aber in erster Näherung zeigt H_2O_2 eine gute Korrelation mit der Sonnenstrahlung (SAKUGAWA u.a., 1990). Die Konzentration von oxidierten Substanzen müßte also dem Produkt aus Spurengaskonzentration, Ozonkonzentration und dem Strahlungsangebot proportional sein. Bildet man dieses Produkt, indem die mittleren Monatsmittelwerte dieser Größen miteinander multipliziert werden, so ergibt sich der in Abbildung 36f (dünne Kurve) dargestellte mittlere Jahresgang. Dieser Verlauf geht parallel mit dem mittleren Jahresgang der Regeninhaltsstoffe Ammonium, Nitrat und Sulfat. Die Regeninhaltsstoffe zeigen also im Mittel die höchsten Konzentrationen, wenn Spurengase wie

z.B. SO_2 oder NO_2 unter Mithilfe von O_3 oder H_2O_2 zu SO_4^{2-} oder NO_3^- oxidiert werden. Im Monat Mai zeigen auch die elektrische Leitfähigkeit als quantitatives Maß für alle gelösten Ionen und parallel dazu die H^+ -Konzentration ein markantes Maximum.

Neben diesen luftchemischen Vorgängen wirken sich auch meteorologische Parameter auf die Konzentration der gelösten Ionen aus: Tropfengrößenverteilung, Aufenthaltsdauer der Wolkentropfen bis zum Übergang in Regentropfen, Feuchteverteilung unterhalb der Wolke (Konzentrationsanstieg beim Fallen infolge Verdunstung), und die Höhe, in der sich Niederschlagselemente bilden.

Der Chlorid-Gehalt im Niederschlag zeigt einen zweigipfligen Jahresgang, der parallel läuft mit dem Jahresgang der Windgeschwindigkeit (dünne Kurve Abb. 36e), was wiederum auf Seesalz als eine Chloridquelle im Niederschlag hinweist.

5 Zusammenfassende Bewertung der Meßreihen

Emissionsminderungsmaßnahmen aber auch Änderungen der Wetterlagenhäufigkeit haben dazu geführt, daß die Konzentration der klassischen Immissionsgrößen SO_2 und der Staubmasse in den letzten Jahren abgenommen hat. Stickoxide und besonders Ammoniak, das in den letzten Jahren stetig angestiegen ist, sind mengenmäßig zu den wichtigsten Luftschadstoffen geworden, da eine wirksame Senkung der vorwiegend aus dem Verkehr und der Landwirtschaft stammenden Emissionen noch nicht gelungen ist. Die Stickoxide sind erst angestiegen und haben dann leicht abgenommen, sind aber immer noch auf einem relativ hohen Niveau. Ihnen kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie eine Schlüsselrolle in der troposphärischen Ozoneerzeugung spielen und die Ozonkonzentrationen über die Jahre hinweg stetig um 2-3 % je Jahr zugenommen haben. Ebenfalls ist die Zahl der Tage mit Überschreitung von bestimmten Schwellwerten kontinuierlich angestiegen. Die Meßreihen zeigen, daß Spurengasänderungen sowohl Auswirkungen auf die Aerosolbildung als auch auf die chemische Zusammensetzung des Aerosols und des Niederschlags haben. So haben die Zunahme der Ammoniakkonzentration der Luft einerseits und die Abnahme der Schwefeldioxidkonzentration andererseits zu einem Anstieg des pH-Wertes (Abnahme des Säuregehaltes) im Niederschlag von im Mittel pH 4,1 im Jahr 1976 auf etwa pH 4,3 im Jahr 1993 geführt.

Das Aerosol stellt einen rasch veränderlichen Bestandteil der Luft dar. Seine Anzahldichte

und chemische Zusammensetzung reagiert größenabhängig auf Veränderungen der Spurengase und wirkt dabei auf diese zurück. Während die Masse der Aerosolpartikeln abgenommen hat, ist die Anzahldichte angestiegen, d.h. das Aerosol ist stärker dispergiert und seine Lebensdauer verlängert. Außerdem hat sich die chemische Zusammensetzung des Aerosols verändert. Bei den Riesen- und Großen Partikeln haben die Konzentrationen der wichtigsten Ionen abgenommen, bei den Aitkenpartikeln haben Sulfat, Ammonium und besonders Nitrat zugenommen. Um die Wirksamkeit von Emissionsminderungsmaßnahmen zu beurteilen, reicht es also nicht aus, nur die Primäremissionen zu betrachten, sondern hier sind auch die Umwandlungsprodukte von Bedeutung (s. Nitratanstieg bei den Aitkenpartikeln).

Das atmosphärische Aerosol hat eine besondere Bedeutung, da es eine wichtige Rolle bei physikalischen Prozessen wie der Bildung von Wolken und Niederschlag und im Strahlungshaushalt spielt. Der Klimaantrieb von Aerosolen liegt im Strahlungshaushalt in der gleichen Größenordnung wie der der Treibhausgase. Wegen der komplexen Eigenschaften ist das Aerosol bisher unzureichend modelliert worden. Langfristige Aerosol- und Spurengasmessungen haben das Verständnis von chemischen Kreisläufen und der dadurch bedingten Strahlungsantriebe verbessert.

Danksagung

Die Laboranalysen wurden von Frau U. Leder, Frau G. Kafka und Frau S. Sohmer ausgeführt. Herr P. Sarau betreute die Ionenchromatographie. Herr M. Theel war an der Kalibrierung der Meßgeräte, der Datenkorrektur und der Darstellung der Meßergebnisse beteiligt, und Herr H. Hensen sorgte für die Reparatur defekter Geräte. Allen Personen sei hiermit gedankt.

Literaturverzeichnis

- ADEWUYI, Y.G., CARMICHAEL, G.R. (1982): A theoretical investigation of gaseous absorption by water droplets from SO_2 - HNO_3 - NH_3 - CO_2 - HCl mixtures. *Atmos. Environ.* **16**, 719-729.
- ALLEN, A.G., HARRISON, R.M., WAKE, M.T. (1988): A meso-scale study of the behaviour of atmospheric ammonia and ammonium. *Atmos. Environ.* **22**, 1347-1353.
- ALTSCHULLER, A.P. (1986): The role of nitrogen oxides in non urban ozone formation in the planetary boundary layer over N-America, W-Europe and adjacent areas of ocean. *Atmos. Environ.* **20**, 245-268.
- ANDREAE, M.O., BROWELL, E.V., GARSTANG, M., GREGORY, G.L., HARRISS, R.C., HILL, G.F., JACOB, D.J., PEREIRA, M.C., SACHSE, G.W., SETZER, A.W., SILVA DIAS, P.L., TALBOT, R.W., TORRES, A.L., WOFSY, S.C. (1988): Biomass burning emissions and associated haze layers over Amazonia. *J. Geophys. Res.* **93**, 1509-1527.
- APSIMON, H.M., KRUSE, M., BELL, J.N.B. (1987): Ammonia emissions and their role in acid deposition. *Atmos. Environ.* **21**, 1939-1946.
- ASMAN, W.A.H., JANSSEN, A.J. (1987): A long range transport model for ammonia and ammonium for Europe. *Atmos. Environ.* **21**, 2099-2119.
- ATTMANNSPACHER, W. (1971): Ein einfaches naßchemisches Gerät zur Messung des bodennahen Ozons in der Atmosphäre. *Meteorol. Rdsch.* **24**, 183-188.
- AURAND, K., BOSCH, J. (1967): Gerät zur kontinuierlichen Bestimmung der Konzentration staubförmiger Luftverunreinigungen. *Staub - Reinhaltung der Luft* **27**, 445-447.
- BAMBER, D.J., HEALEY, P.H.W., JONES, B.M.R., PENKETT, S.A., TUCK, A.F., VAUGHAN, G. (1984): Vertical profiles of tropospheric gases: Chemical consequences of stratospheric intrusions. *Atmos. Environ.* **18**, 1759-1766.
- BARRIE, L.A. (1985): Scavenging ratios, wet deposition, and in-cloud oxidation: An application to the oxides of sulphur and nitrogen. *J. Geophys. Res.* **90**, 5789-5799.
- BARTH, M.C., HEGG, D.A., HOBBS, P.V., WALEGA, J.G., KOK, G.L., HEIKES, B.G., LAZRUS, A.L. (1989): Measurements of atmospheric gas-phase and aqueous-phase hydrogen peroxide concentrations in winter on the east coast of the United States. *Tellus* **41B**, 61-69.
- BATES, T.S., LAMB, B.K., GUENTHER, A., DIGNONG, STOIBER, R.E. (1992): Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *J. Atmos. Chem.* **14**, 315-337.

- BAILEY, P.L., RILEY, M. (1975): Performance characteristics of gas-sensing membrane probes. *Analyst* **100**, 145-156.
- BEF (BUNDESAMT FÜR ERNÄHRUNG UND FORSTWIRTSCHAFT) (1989): Emissionen von Ammoniak - Quellen - Verbleib - Wirkungen - Schutzmaßnahmen -. Arbeitsmaterialien des Bundesamtes für Ernährung und Forstwirtschaft, Frankfurt/Main.
- BEILKE, S. (1970): Untersuchungen über das Auswaschen atmosphärischer Spurenstoffe durch Niederschläge. *Berichte des Institutes für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt/Main* Nr. **19**.
- BOJKOV, R., REINSEL, G.C. (1985): Trends in the tropospheric ozone concentration. *Ozone Symposium Halkidiki, Reidel Publ. Comp.*, 775-778.
- BÖTTGER, A., EHHALT, D.H., GRAVENHORST, G. (1980): Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak. *Berichte der KFA Jülich* Nr. **1558**.
- BRAUN, W., DÜTSCH, H. U. (1984): The origin of ozone-rich air in the middle stratosphere observed over Europe at the end of January 1979. *J. Atmos. Chem.* **2**, 163-173.
- BRIMBLECOMBE, P., DAWSON, G.A. (1984): Wet removal of highly soluble gases. *J. Atmos. Chem.* **2**, 95-107.
- BROSSET, C., FERM, M. (1978): Man made airborne acidity and its determination. *Atmos. Environ.* **12**, 909-916.
- BRUCKMANN, P., BORCHERT, H., KÜLSKE, S., LACOMBE, R., LENSCHOW, P., MÜLLER, W.J., VITZE, W. (1986) Die Smog-Periode im Januar 1985. *Staub - Reinhaltung der Luft* **46**, 334-342.
- BRÜHL, C., CRUTZEN, P.J. (1989): On the disproportionate role of tropospheric ozone as a filter against solar UV-B radiation. *Geophys. Res. Letters* **16**, 703-706.
- BUART-MENARD, P., DUCE, R.A. (1986): Precipitation scavenging of aerosol particles over remote marine regions. *Nature* **321**, 508-510.
- BUIJSMAN, E., MAAS, H.F.M., ASMAN, W.A.H. (1987): Anthropogenic NH₃ emissions in Europe. *Atmos. Environ.* **21**, 1009-1022.
- CALVERT, J.G., LAZRUS, A., KOK, G.L., HEIKES, B.G., WATEGA, J.G., LIND, J., CANTRELL, C.A. (1985): Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere. *Nature* **317**, 27-35.
- CAPPEL, A., KALB, M. (1976): Das Klima von Hamburg. *Ber. DWD* Nr. **141**.
- CHARLSON, R.J., RODHE, H. (1982): Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature* **295**, 683-685.

- CHARLSON, R.J., LOVELOCK, J.E., ANDREAE, M.O., WARREN, S.G. (1987): Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* **326**, 655-661.
- CRUTZEN, P.J. (1979): The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* **7**, p. 443-472.
- D'ALMEIDA, G.A. (1986): A model for Saharan dust transport. *J. Clim. Appl. Meteorol.* **25**, 903-916.
- DANIELSEN, E.F., MOHNEN, V.A. (1977): Project dustorm report: Ozone transport, in situ measurements, and meteorological analysis of tropopause folding. *J. Geophys. Res.* **82**, 5867-5877.
- DAVIES, T.D., KELLY, P.M., LOW, P.S., PIERCE, C.E. (1992): Surface ozone concentrations in Europe; Links with the regional-scale atmospheric circulation. *J. Geophys. Res.* **97**, 9819-9832.
- DERWENT, R.G., NODOP, K. (1986): Long-range transport and deposition of acidic nitrogen species in north-west Europe. *Nature* **324**, 356-358.
- DIETZE, G. (1991): Wirkt die freie Troposphäre als Ozonspeicher? *Meteorol. Rdsch.* **43**, 148-156.
- DREILING, V., HALLER, P., HELSPER, C., KAMINSKI, U., PLOMP, A., RAES, F., ROTH, C., SCHIER, J., SCHUERMAN, G. (1986): Intercomparison of eleven Condensation Nucleus Counters. *J. Aerosol Sci.* **17**, 565-570.
- DWD (1975-1990): Deutsches Meteorologisches Jahrbuch, Bundesrepublik Deutschland. Offenbach/Main.
- DWD-MOH (1976-1992): Ergebnisse von Strahlungsmessungen in der Bundesrepublik Deutschland sowie von speziellen Meßreihen am Meteorologischen Observatorium Hamburg. Nr. 1-17.
- EERDEN, VAN DER, L.J.M. (1982): Toxicity of ammonia to plants. *Agric. Environ.* **7**, 223-235.
- EMMRICH, P. (1991): 92 Jahre nordhemisphärischer Zonalindex - Eine Trendbetrachtung. *Meteorol. Rdsch.* **43**, 161-169.
- FEISTER, U., WARMBT, W. (1987): Long-term measurements of surface ozone in the German Democratic Republic. *J. Atmos. Chem.* **5**, 1-21.
- FISHER, B.E.A. (1988): Criteria for the formation of regional photochemical episodes over Europe. *Atmos. Environ.* **22**, 1977-1984.
- FISHMAN, J., RAMANATHAN, V., CRUTZEN, P.J., LIU, S.C. (1979): Tropospheric ozone and climate. *Nature* **282**, 818.

- FLOHN, H., KAPALA, A., KNOCH, H.R., MÄCKEL, H. (1990): Recent changes of the tropical water and energy budget and of midlatitude circulations. *Climate Dynamics* **4**, 237-252.
- FLOSSMANN, A.I., PRUPPACHER, H.R. (1988): A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part III: The uptake, redistribution, and deposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ particles by a convective cloud using a two-dimensional cloud dynamics model. *J. Atmos. Sci.* **45**, 1857-1871.
- FOUQUART, Y., ISAKA, H. (1992): Sulfur emission, CCN, clouds and climate: A review. *Ann. Geophysicae* **10**, 462-471.
- FRANZBLAU, E., POPP, C.J. (1989): Nitrogen oxides produced from lightning. *J. Geophys. Res.* **94**, 11,089-11,104.
- FRANZEN, L.G. (1991): The changing frequency of gales on the Swedish west coast and its possible relation to the increased damage to coniferous forests of southern Sweden. *Int. J. Climat.* **11**, 769-793.
- FREDERICK, J.E., ALBERTS, A.D. (1991): Prolonged enhancement in surface ultraviolet radiation during the Antarctic spring of 1990. *Geophys. Res. Letters* **18**, 1869-1871.
- FRICKE, W., UHSE, K. (1994): Anteile von Witterung und Emissionsminderung am SO_2 -Rückgang in Deutschland. *Staub - Reinhaltung der Luft* **54**, 289-296.
- GEBHART, J., BLANKENBERG, P., ROTH C. (1984): Counting efficiency and sizing characteristics of optical particle counters. *J. Aerosol. Sci.* **15**, 279-281.
- GEORGII, H.W. (1989): Schwefelverbindungen in der Atmosphäre. *Promet* **3/4**, 65-72.
- GROTHER, J., JENSEN, H.H. (1988): Entwicklung eines Gerätes zur Messung der NO_x -Konzentration in der Luft. Diplomarbeit im Bereich Automatisierungstechnik (Wahlbereich B), Fachhochschule Hamburg, Fachbereich Elektrotechnik.
- HAMRUD, M. (1983): Residence time and spatial variability for gases in the atmosphere. *Tellus* **35B**, 295-303.
- HARRISON, H., LARSON, T.V., HOBBS, P.V. (1975): Oxidation of sulfur dioxide in the atmosphere: A review. International conference on environmental sensing and assessment. Vol 2, Las Vegas, Nevada, 23-1, 1-7.
- HARRISON, R.M., KITTO, A.N. (1992): Estimation of the rate constant for the reaction of acid sulphate aerosol with NH_3 -gas from atmospheric measurements. *J. Atmos. Chem.* **15**, 133-143.
- HARKINS, J.H., NICKSIC, S.W. (1967): Ammonia in auto exhaust. *Environ. Sci. Technol.* **1**, 751-752.

- HEGG, D.A., HOBBS, P.V. (1986): Sulfat and nitrate chemistry in cumuliform clouds. *Atmos. Environ.* **20**, 901-909.
- HEGG, D.A., RADKE, L.F., HOBBS, P.V., RIGGAN, P.J. (1988): Ammonia emissions from biomass burning. *Geophys. Res. Letters* **15**, 335-337.
- HEIKES, B.G., THOMPSON, A.M. (1983): Effects of heterogeneous processes on NO_3 , HONO , HNO_3 chemistry in the troposphere. *J. Geophys. Res.* **88**, 10,883-10,896.
- HEINTZENBERG, J. (1989): Fine particles in the global troposphere. A review. *Tellus* **41B**, 149-160.
- HEITS, B., ISRAEL, G.W. (1982): Physikalische und chemische Charakterisierung des innerstädtischen Schwebstaubes. *Staub-Reinhaltung der Luft* **42**, 347-355.
- HELAS, G., BROLL, A., RUMPEL, K.-J., WARNECK, P. (1987): On the origins of night time NO at a rural measurement site. *Atmos. Environ.* **21**, 2285-2295.
- HELAS, G., FLANZ, M., WARNECK, P. (1979): Nachweis von Spurengasen und Radikalen in der Atmosphäre durch Chemolumineszenz. SFB 73 (atmosphärische Spurenstoffe) - Arbeitsbericht für den Zeitraum 1976-78. Frankfurt/Mainz.
- HUSAR, R.B. (1974): Atmospheric particulate mass monitoring with a β -radiation detector. *Atmos. Environ.* **8**, 183-188.
- JAENICKE, R. (1971): Der Doppelstufenimpaktor, eine weitere Anwendung des Impaktorprinzips. *Staub - Reinhaltung der Luft* **31**, 229-236.
- JAENICKE, R. (1972): The optical particle counter: cross sensitivity and coincidence. *J. Aerosol Sci.* **3**, 95-111.
- JAENICKE, R. (1978): Über die Dynamik atmosphärischer Aitkenteilchen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82**, 1198-1202.
- JAENICKE, R. (1980): Atmospheric aerosols and global climate. *J. Aerosol Sci.* **11**, 577-588.
- JAESCHKE, W., CLAUDE, H., HERMANN, J., VOGLER, D. (1979): Messung und Verteilung von Schwefelwasserstoff in reiner und verunreinigter Atmosphäre. *Staub - Reinhaltung der Luft* **39**, 174-177.
- JAKOB, P., TAVARES, T.M., ROCHA, V.C., KLOCKOW, D. (1990): H_2O_2 field measurements in a tropical environment: Bahia/Brazil. *Atmos. Environ.* **24A**, 372-382.
- JUNGE, C.E. (1963): Air chemistry and radioactivity. International Geophysics Series **4**, Academic Press New York.

- KADOWAKI, S. (1986): On the nature of atmospheric oxidation processes of SO₂ to sulfate and of NO₂ to nitrate on the basis of diurnal variations of sulfate, nitrate, and other pollutants in an urban area. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 1249-1253.
- KAMINSKI, U., WINKLER, P. (1988): Increasing submicron particle mass concentration at Hamburg - II. Source discussion. *Atmos. Environ.* **22**, 2879-2883.
- KASTEN, F. (1968): Der Einfluß der Aerosol-Größenverteilung und ihrer Änderung mit der relativen Feuchte auf die Sichtweite. *Beitr. Phys. Atmos.* **41**, 33-51.
- KAUFELD, L. (1993): Nimmt die Windstärke auf dem Nordatlantik zu ? Der Wetterlotse **560**, 253-260.
- KAWAMURA, K. (1964): Studies on the atmospheric ozone and nitrogen oxide. *Jap. Geophys. Mag.* **32**, 153-204.
- KEENE, W.C., PSZENNY, A.A.P., GALLOWAY, J.N., HAWLEY, M.E. (1986): Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *J. Geophys. Res.* **91**, 6647-6658.
- KLAPHECK, K., WINKLER, P. (1985): Technical Note - Sensitivity loss of a NO_x-chemiluminescence analyser due to deposit formation. *Atmos. Environ.* **19**, 1545-1548.
- KRUSE-PLASS, M., APSIMON, H.M., BARKER, B. (1993): A modelling study of the effect of ammonia on in-cloud oxidation and deposition of sulphur. *Atmos. Environ.* **27A**, 223-234.
- LANGNER, H., RODHE, H. (1991): A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle. *J. Atmos. Chem.* **13**, 225-263.
- LEAITCH, W.R., ISAAC, G.A., STRAPP, J.W., BAUIC, C.M., WIEBE, H.A. (1992): The relationship between cloud droplet number concentrations and anthropogenic pollution: Observations and climatic implications. *J. Geophys. Res.* **97**, 2463-2474.
- LEAVEY, M., SWEENEY, J. (1990): The influence of long-range transport of air pollutants on summer visibility at Dublin. *Int. J. Climat.* **10**, 191-201.
- LENHARD, U., GRAVENHORST, G. (1980): Evaluation of ammonia fluxes into the free atmosphere over Western Germany. *Tellus* **32**, 48-55.
- LIPPMANN, M. (1991): Health effects of tropospheric ozone. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1954-1962.
- LIU, S.C., TRAINER, M., FEHSENFELD, F.C., PARRISH, D.D., WILLIAMS, E.J., FAHEY, D.W., HÜBLER, G., MURPHY, P.C. (1987): Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distribution. *J. Geophys. Res.* **92**, 4191-4207.

- LIU, S.C., MCFARLAND, M., KLEY, D., ZAFIRIOU, O., HUEBERT, B. (1983): Tropospheric NO and O₃ budgets in the equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.* **88**, 1360-1368.
- MARKS, R. (1987): Marine aerosols and white caps in the North Atlantic and Greenland sea regions. *Dt. hydrogr. Z.* **40**, 71-79.
- MAURER, O. (1973): Die Leitfähigkeitsmessung. *CZ-Chemie-Technik* **3**.
- MCKEEN, S.A., HSIE, E.Y., TRAINER, M., TALLAMRAJU, R., LIU, S.C. (1991): A regional model study of the ozone budget in the Eastern United States. *J. Geophys. Res.* **96**, 10,809-10,845.
- MCKEEN, S.A., HSIE, E.Y., LIU, S.C. (1991): A study of the dependence of rural ozone on the ozone precursors in the Eastern United States. *J. Geophys. Res.* **96**, 15,377-15,394.
- MEIER, P., LOHRUM, A., GAREISS, J. (1989): Praxis und Theorie der pH-Meßtechnik. *Ingold Meßtechnik Urdorf/Schweiz*.
- MÖLLER, D., SCHIEFERDECKER, H. (1985): A relationship between agricultural NH₃ emission and the atmospheric SO₂ content over industrial areas. *Atmos. Environ.* **19**, 695-700.
- MÖLLER, D., ZIERATH, R. (1986): On the composition of precipitation water and its acidity. *Tellus* **38B**, 44-50.
- NEWIGER, M. (1985): Einfluß anthropogener Aerosolteilchen auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. *Hamburger Geophys. Einzelschriften, Reihe A, Heft 73*.
- NOVAK, J.V.A. (1965): Polarographic-coulometric analysers measurement of low concentrations of sulphur dioxide. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **30**, 2703-2716.
- OBERREUTER, A. (1992): Intrusion stratosphärischen Ozons in die Troposphäre durch Tropopausenfaltungen und Kaltlufttropfen. *Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln. Heft 87*.
- PARUNGO, F., NAGAMOTO, C., MADEL, R. (1987): A study of the mechanisms of acid rain formation. *J. Atmos. Sci.* **44**, 3362-3174.
- PASTUSZKA, J., HLAWICZKA, S., WILLEKE, K. (1993): Particulate pollution levels in Katowice, a highly industrialized polish city. *Atmos. Environ.* **27B**, 59-65.
- PENKETT, S.A., JONES, B.M.R., BRICE, K.A., EGGLETON, A.E.J. (1979): The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmos. Environ.* **13**, 123-137.

- PENNER, J.E., ATHERTON, C.S., DIGNON, J., GHAN, S.J., WALTON, J.J. (1991): Tropospheric nitrogen: A three-dimensional study of sources, distribution, and deposition. *J. Geophys. Res.* **96**, 959-990.
- PLATT, U., PERNER, D., SCHRÖDER, J., KESSLER, C., TOENISSEN, A. (1981): The diurnal variation of NO_3 . *J. Geophys. Res.* **86**, 152-156.
- PLATT, U., PFEILSTICKER, K. (1992): Ozonforschung in der arktischen Stratosphäre. *Phys. Bl.* **48**, 460-462.
- RASOOL, S. I. (1973): Chemistry of the lower atmosphere. Plenum Press, New York.
- RICHARDS, L.W. (1983): Comments on the oxidation of NO_2 to nitrate - day and night. *Atmos. Environ.* **17**, 397-402.
- SALTZMAN, B. E., WARTBURG Jr., A. F. (1965): Absorption tube for removal of interfering sulfur dioxide in analysis of atmospheric oxidant. *Anal. Chem.* **37**, 779-782.
- SAKUGAWA, H., TSAI, W., KAPLAN, I.R., COHEN, Y. (1990): Factors controlling the photochemical generation of gaseous H_2O_2 in the Los Angeles atmosphere. *Geophys. Res. Letters* **17**, 93-96.
- SCHEICH, G. (1967): Studien zur chemischen Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole unter besonderer Berücksichtigung des Gehaltes an freien Wasserstoffionen. Diplom Arbeit, Meteorologisches Institut der Universität Mainz.
- SCHÜTZ, L. (1980): Long range transport of desert dust with special emphasis on the Sahara. In: *Aerosols - Anthropogenic and natural, sources and transport.* (T.J. Kneip and P.J. Liroy, eds), *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **338**, 515-532.
- SCHÜTZ, L., JAENICKE, R., WINKLER, P. (1989): Chemische Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols. *Promet* **3/4**, 101-109.
- SEO, Y. (1990): The influence of evaporation on the deposition of particles in impactors. *J. Aerosol Sci.* **27**, 911-918.
- SKALA, G.F. (1963): A new instrument for the continuous measurement of condensation nuclei. *Anal. Chem.* **35**, 702-706.
- SLOANE, C.S. (1986): Effect of composition on aerosol light scattering efficiencies. *Atmos. Environ.* **20**, 1025-1037.
- SMALL, H., STEVENS, T.S., BAUMAN, W.C. (1975): Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analyt. Chem.* **47**, 1801-1809.
- STAEHELIN, J., THUDIUM, J., BUEHLER, R., VOLZ-THOMAS, J., GRABER, W. (1994): Trends in surface ozone concentrations at Arosa (Switzerland). *Atmos. Environ.* **28**, 75-87.

- STATISTISCHES LANDESAMT HAMBURG (1978-1993): Statistisches Taschenbuch Hamburg.
- STEVENS, R.K., HODGESON, J.A. (1973): Applications of chemiluminescent reactions to the measurement of air pollutants. *Analyt. Chem.* **45**, 443-449.
- STUHL, F. (1974): Determination of the rate constant for the reaction $\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$ by a pulsed photolysis resonance fluorescence method. *Ber. d. Bunsenges.* **87**, 230-232.
- TWOMEY, S. (1977): Atmospheric aerosols. Developments in atmospheric science, **7**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- UBA (1989): Daten zur Umwelt 1988/1989. Erich Schmidt-Verlag, Berlin.
- UMWELTBEHÖRDE HAMBURG (1986): Luftreinhalteplan Hamburg.
- UMWELTBEHÖRDE HAMBURG (1990): Luftreinhaltung in Hamburg - Sachstandsbericht 1990 -.
- VANDERSEE, W., WEGE, K., WEIGL, E., CLAUDE, H. (1992): Untersuchungen zur Ozonkonzentration in orographisch gegliedertem Gelände, zum täglichen Ozongang und zu möglichen Trends. Abschlußbericht des Met. Obs. Hohenpeißenberg, BMFT-Förderkennzeichen 0744114.
- VDI 2453 (1990): Messen der Stickstoffdioxid-Konzentration. Manuelles photometrisches Basis-Verfahren (Saltzman). VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd.5.
- VDI 2461 (1974): Messen der Ammoniak-Konzentration. Indophenol-Verfahren. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft.
- VDI 3870 (1989): Messen von Regeninhaltsstoffen. Blatt 13: Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat in Regenwasser mittels Ionenchromatographie mit Supressortechnik. Entwurf.
- VOLDNER, E.C., BARRIE, L.A., SIROIS, A. (1986): A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis a long-range transport modelling in North America. *Atmos. Environ.* **20**, No. 11, 2101-2123.
- WARNECK, P. (1988): Chemistry of the natural atmosphere. Internat. Geophys. Series, Vol. **41**, Academic Press, Inc.
- WARNECK, P. (1989): Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre. *Promet* **3/4**, 72-79.
- WENT, F.W. (1966): On the nature of aitken condensation nuclei. *Tellus* **18**, 549-556.

- WHITBY, K.T., CANTRELL, B. (1976): Atmospheric aerosols - characteristics and measurements. In: International Conference on Environmental Sensing and Assessment, Session 29, Fine Particles, Las Vegas, NV, Sept 14-17, 1975, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York.
- WINKLER, P. (1974): Die relative Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols in Stoffgruppen. Meteorl. Rdsch. **27**, 129-136.
- WINKLER, P. (1977): Automatic analyser for pH and electrical conductivity of precipitation. Papers presented at the WMO Technical Conference on Instruments and Methods of Observation (TECIMO), Hamburg 1977, WMO-No. 480, Genf, 191-196.
- WINKLER, P. (1980): Störungen der nächtlichen Grenzschicht. Meteorol. Rdsch. **33**, 90-94.
- WINKLER, P., K LAPHECK, H., KAMINSKI, U. (1983): Der Hamburger Smog vom 14.-22. Januar 1982. VDI-Ber. Nr. **477** "Reinhaltung der Luft in großen Städten". VDI-Verlag, Düsseldorf, 131-136.
- WINKLER, P., KAMINSKI, U. (1988): Increasing submicron particle mass concentration - I. Observations. Atmos. Environ. **22**, 2871-2878.
- WINKLER, P., KAMINSKI, U. (1992): Formation and the physico-chemical properties of the tropospheric aerosol. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**, 368-377.
- WMO (1990): Report of the experts meeting on space observations of tropospheric aerosols and complementary measurements. Hampton, Virginia, 15-18 November 1989 (IACP-2). WCRP-48. Edited by L.L. Stowe, R. Hitzenberger, A. Deepak.
- WOODCOCK, A. H. (1953): Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force. J. Meteorol. **10**, 362-371.
- WU, M.-F., GELLER, M.A., OLSON, J.G., LARSON, E.M. (1987): A study of global ozone transport and the role of planetary waves using satellite data. J. Geophys. Res. **92**, 3081-3097.
- YAMAMOTO, N., KABEYA, N., ONODERA, M., TAKAHASHI, S., KOMORO, Y., NAKAZUKA, E., SHIRAI, T. (1988): Seasonal variation of atmospheric ammonia and particulate ammonium concentrations in the urban atmosphere of Yokohama over a 5-year period. Atmos. Environ. **22**, 2621-2623.
- YAP, D., NING, D.T., DONG, W. (1988): An assessment of source contributions to the ozone concentrations in Southern Ontario. Atmos. Environ. **22**, 1161-1168.

Übersicht über die verwendeten Meßgeräte

	Meßgrößen	Meßverfahren
1.	Aerosolmassenkonzentration	Friesecke und Hoepfner Staubmonitor, Modell FH62I2
2.	Anzahldichte der Großen Partikeln und Riesenpartikeln	Royco Partikelzähler Modell 225
3.	Anzahldichte der Aitkenpartikeln	Kondensationskernzähler Fa. General Electric Modell G 4
4.	Konzentration freier H^+ -Ionen (pH-Wert) der Riesenpartikeln, der Großen Partikeln, der Aitkenpartikeln und des Niederschlags	Glaselektrode
5.	Konzentration wasserlöslicher anorganischer Ionen (elektr. Leitfähigkeit) der Riesenpartikeln, der Großen Partikeln, der Aitkenpartikeln und des Niederschlags	Leitfähigkeitsmeßzelle
6.	Niederschlagsmenge Niederschlagszusammensetzung	Hellmann Regenmesser Depositionssammler Fa. Eigenbrodt
7.	Konzentration der NH_4^+ -Ionen der Riesenpartikeln, der Großen Partikeln, der Aitkenpartikeln und des Niederschlags	Ionenselektive Elektrode
8.	Anionen, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} der Riesenpartikeln, der Großen Partikeln, der Aitkenpartikeln und des Niederschlags	Ionenchromatographie mit Suppressortechnik
9.	Ozon	Naßchemisches Gerät nach Attmannspacher, Fa. Schenk & Koller, Modell 775
10.	Schwefeldioxid	Coulometrischer SO_2 -Analysator nach Rumpel, Modell COSO2
11.	Stickstoffoxid und -dioxid	Chemilumineszenz Gerät Eigenkonstruktion
12.	Ammoniak	Colorimetrisch nach dem Indophenolverfahren

Umrechnungsfaktoren

	SO₂	NO	NO₂	O₃	NH₃	
1 µg/m ³ STP	0,35	0,75	0,48	0,46	1,31	1 ppb
1 ppb	2,86	1,34	2,06	2,15	0,76	1µg/m ³ STP

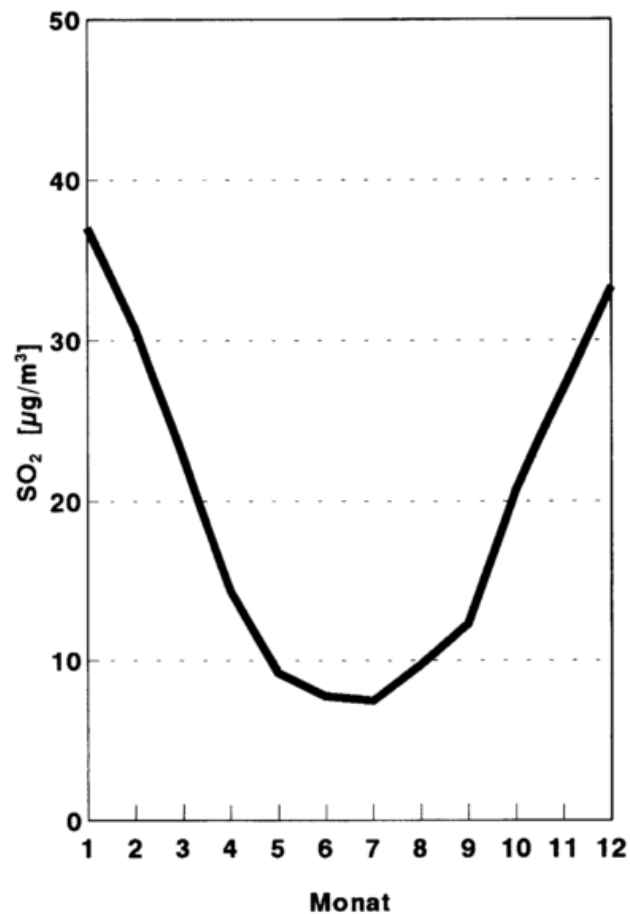


Abb. 1a: Mittlerer Jahresgang der SO₂-Konzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Mittlere Monatsmittel 1982 - 1992.

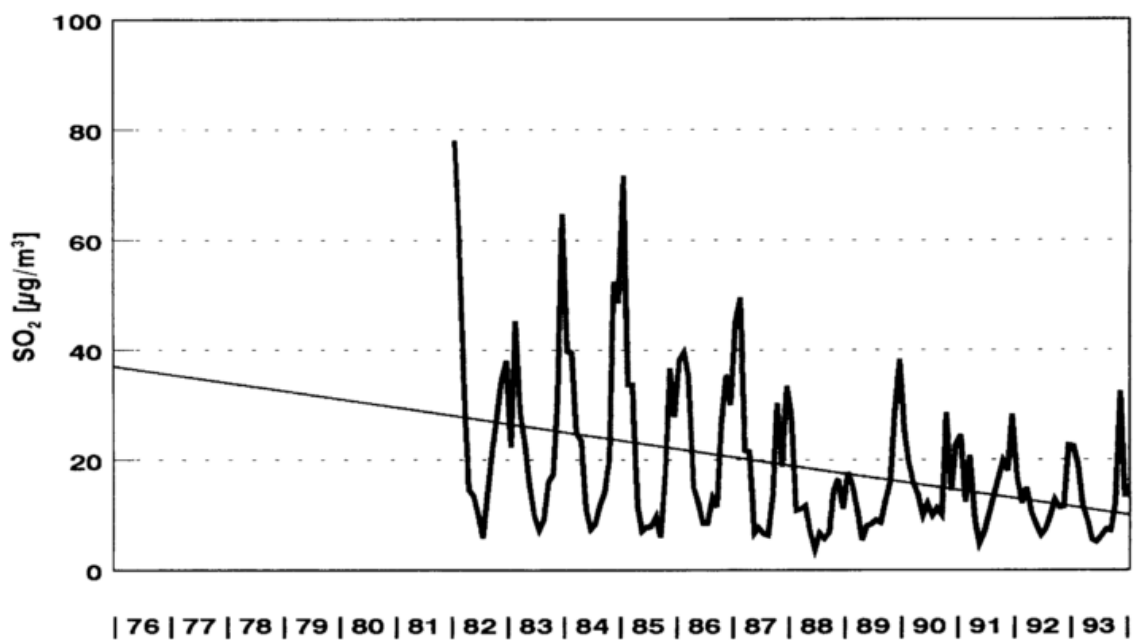


Abb. 1b: Langjähriger Trend der SO₂-Konzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Monatsmittel 1982 - 1993.

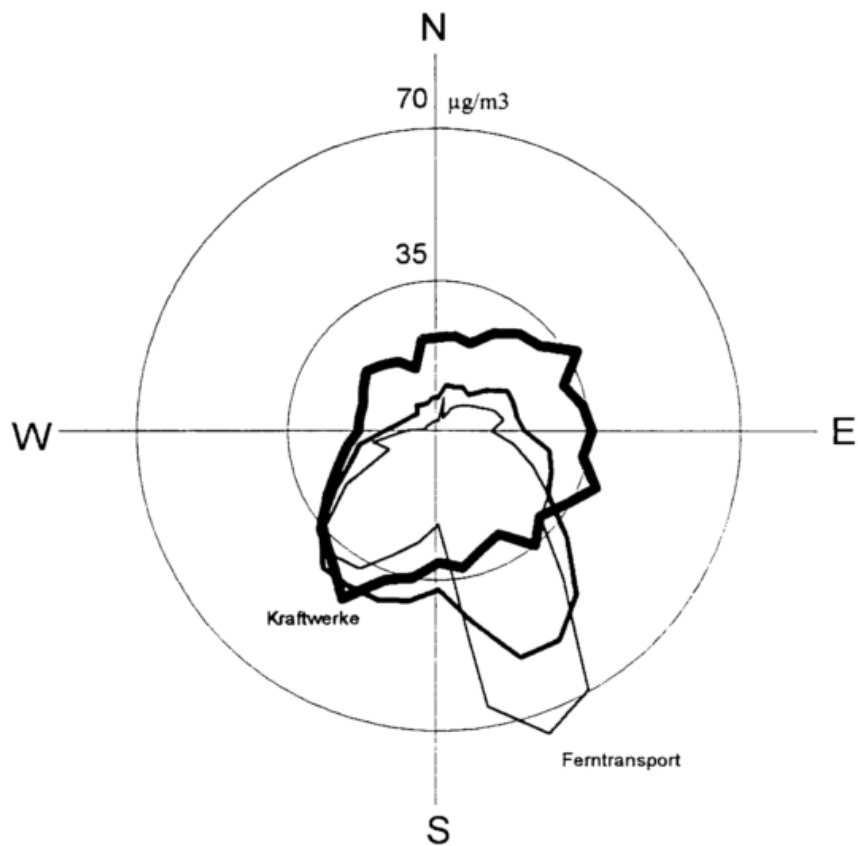


Abb. 1c: Windrichtungsabhängigkeit der SO_2 -Konzentration in Hamburg-Sasel

(dicke Linie: Windgeschw. < 2 m/sec, dünne Linie: 2-5 m/sec, sehr dünne Linie: > 5 m/sec)

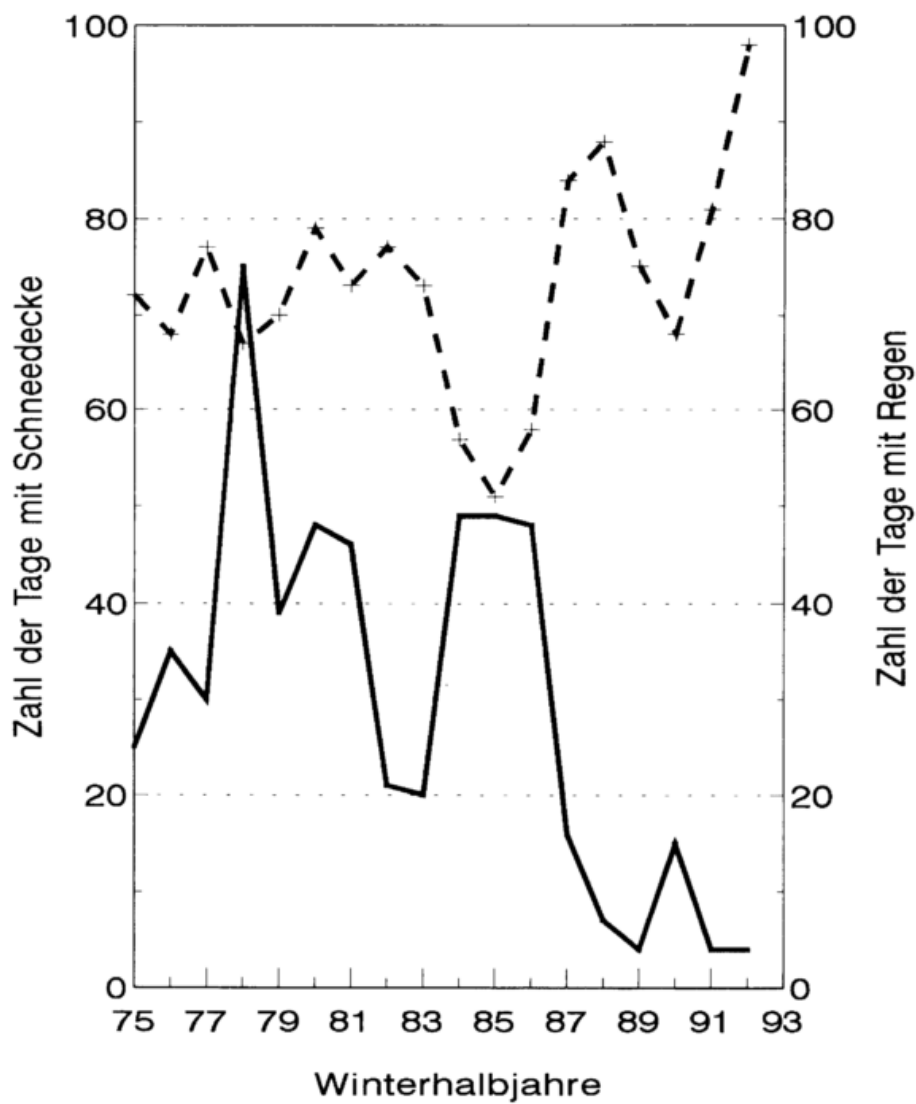


Abb. 1d: Anzahl der Tage mit Schneedecke (ausgezogene Linie) und mit Regen (gestrichelte Linie) in den Winterhalbjahren (Okt.- März) 1975 - 1992 in Hamburg.

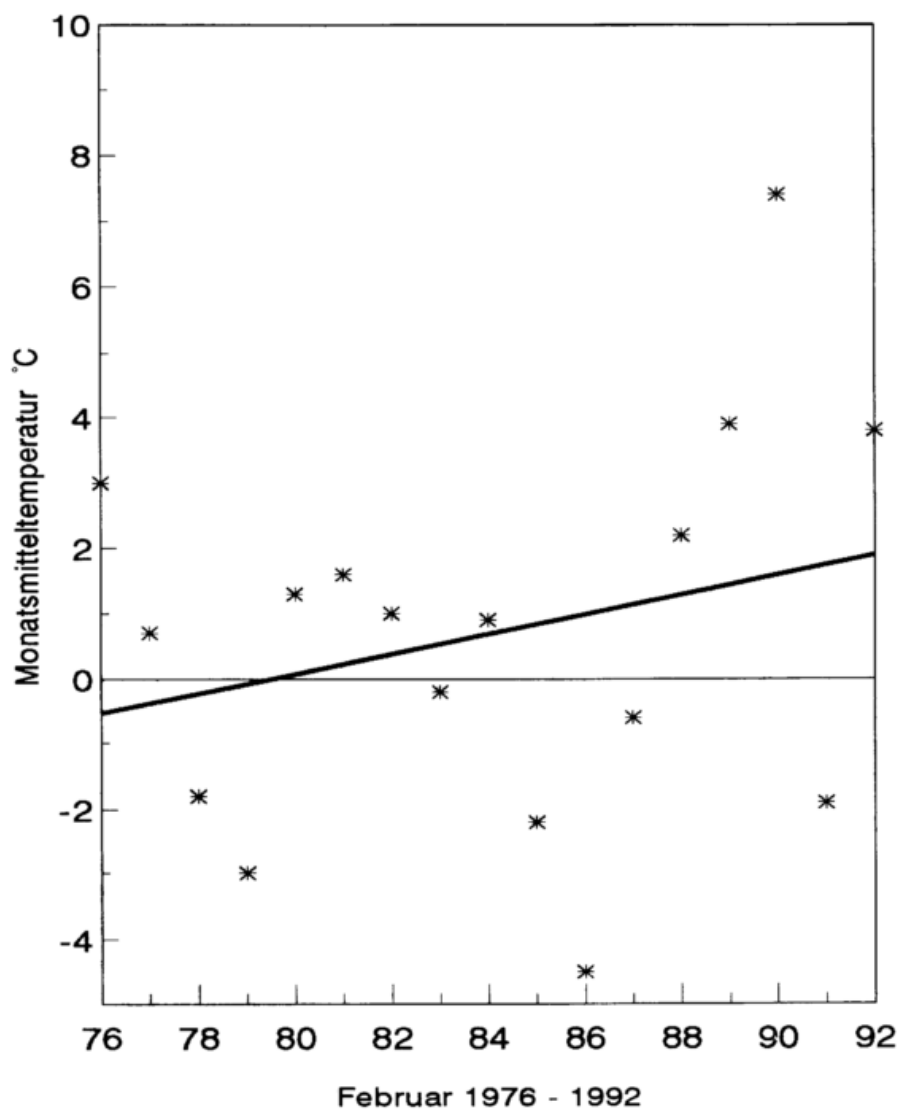


Abb. 1e: Monatsmitteltemperaturen von 1976 - 1992 im Monat Februar in Hamburg.

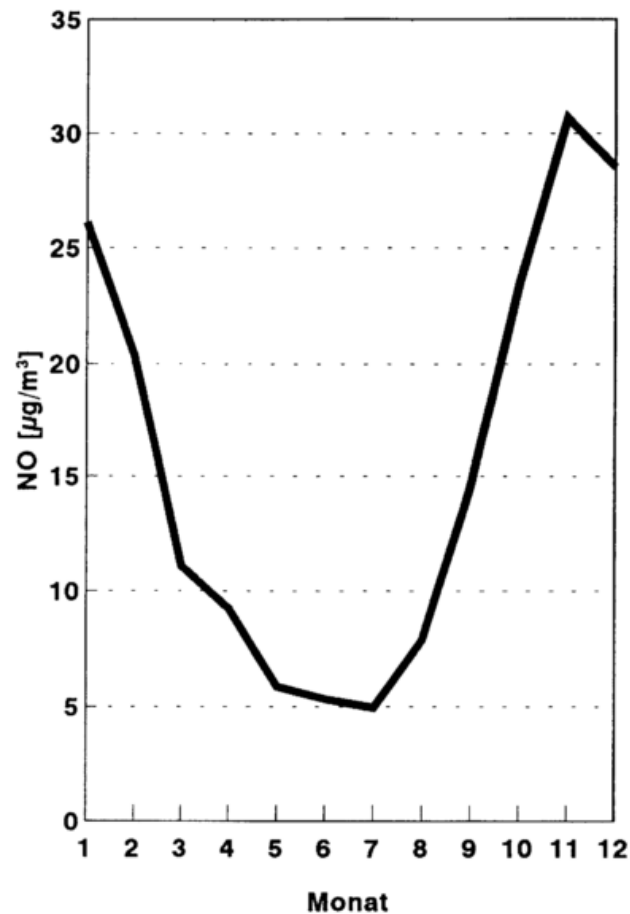


Abb. 2a: Mittlerer Jahresgang der NO-Konzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Mittlere Monatsmittel 1978 - 1992.

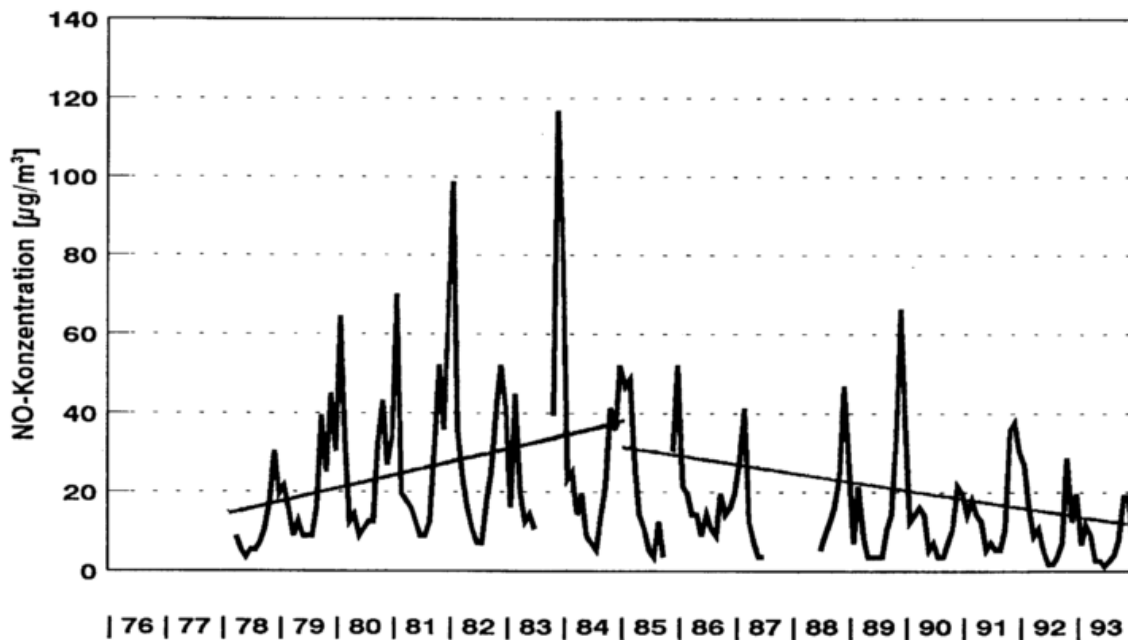


Abb. 2b: Langjähriger Trend der NO-Konzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Monatsmittel 1978 - 1993.

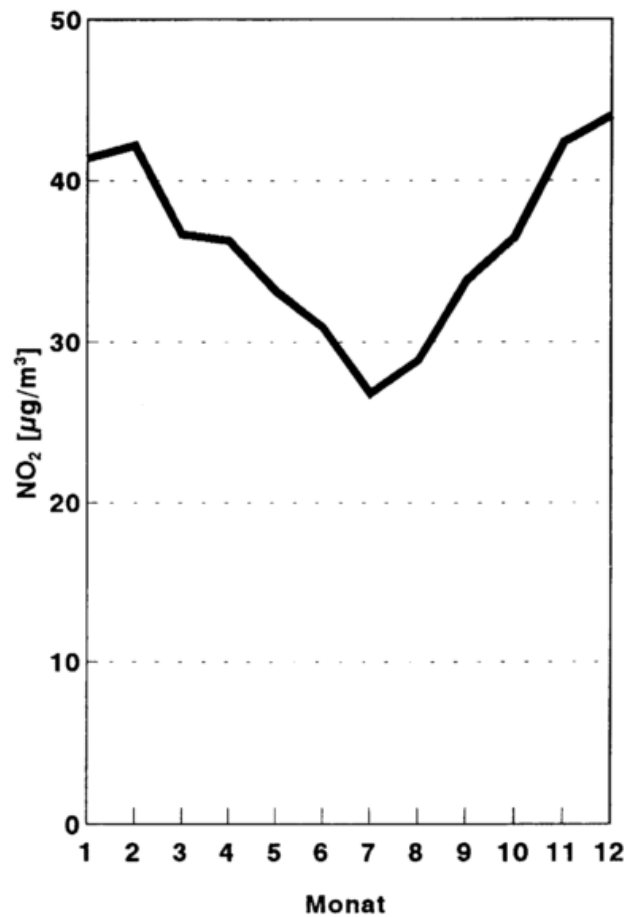


Abb. 3a: Mittlerer Jahresgang der NO₂-Konzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Mittlere Monatsmittel 1978 - 1992.

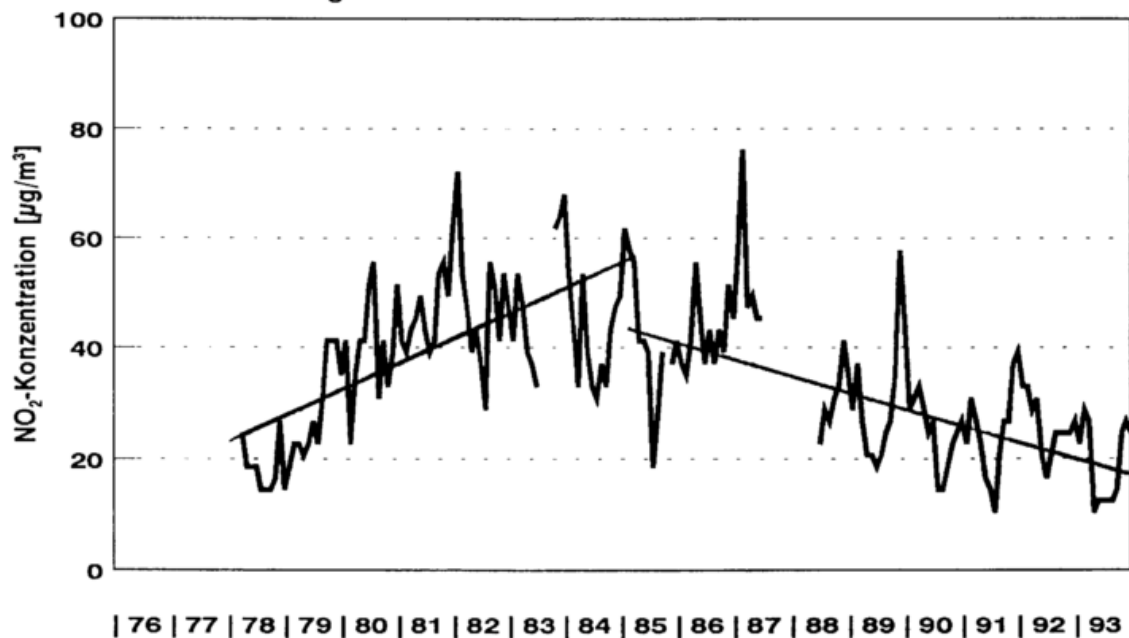


Abb. 3b: Langjähriger Trend der NO₂-Konzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Monatsmittel 1978 - 1993.

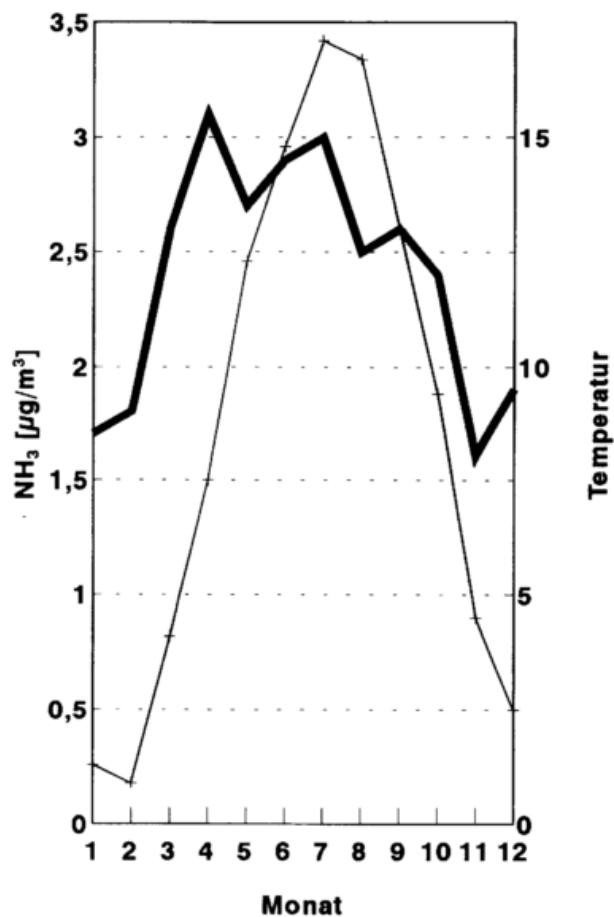


Abb. 4a: Mittlerer Jahresgang von Ammoniak-Konzentration (dicke Linie) und Temperatur der Luft in Hamburg-Sasel. Mittlere Monatsmittel 1982 - 1992.

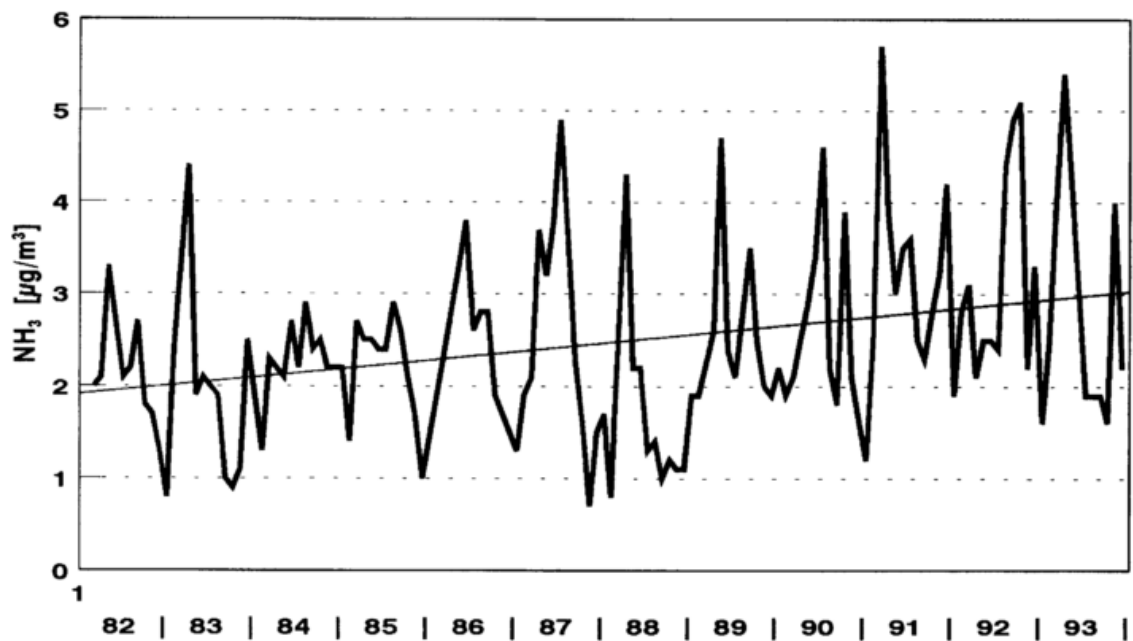


Abb. 4b: Langjähriger Trend der Ammoniak-Konzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Monatsmittel 1982 - 1993.

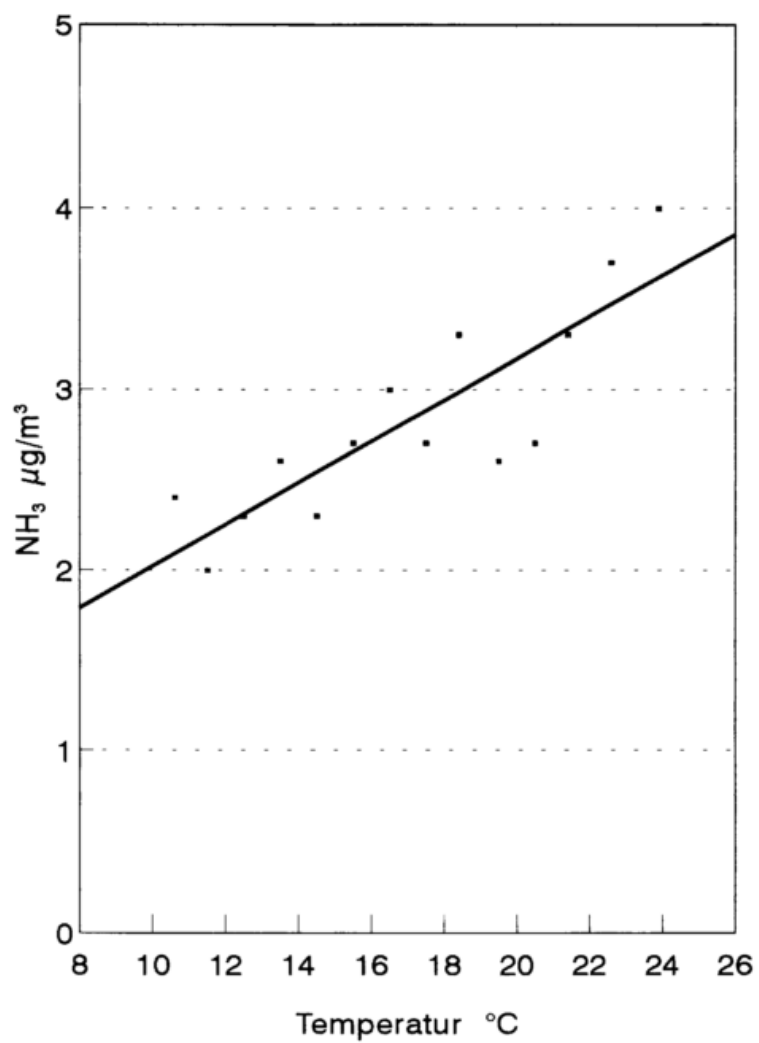


Abb. 4c: Ammoniakkonzentration gemessen in Hamburg als Funktion der Temperatur für die Monate April - September 1982-1992.

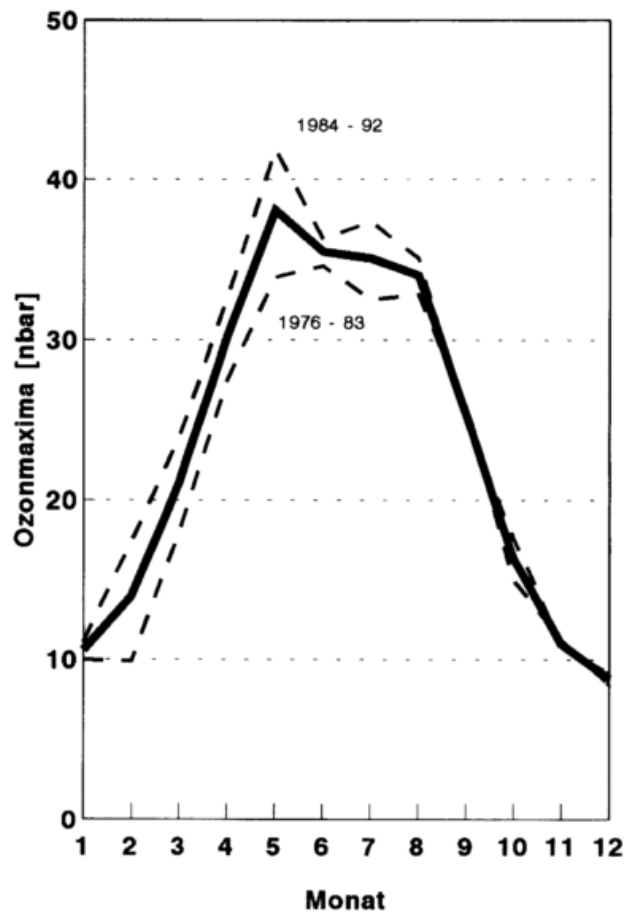


Abb. 5a: Mittlerer Jahresgang der O₃-Maxima der bodennahen Luft in Hamburg-Sasel. Mittlere Monatsmittel der täglichen Maxima 1976 - 1992.

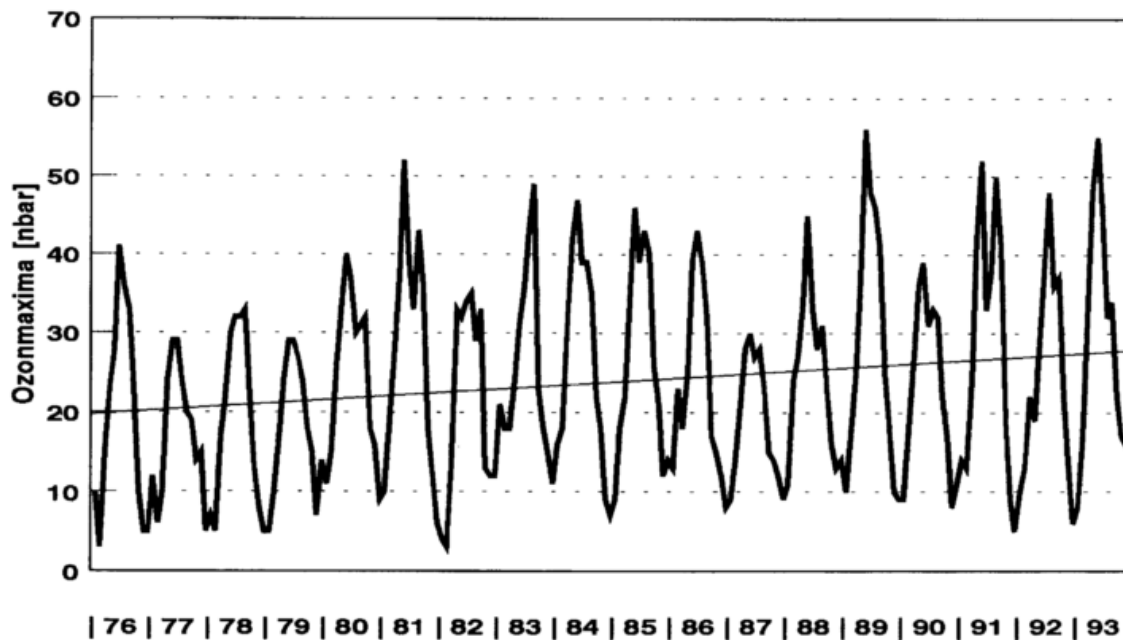


Abb. 5b: Langjähriger Trend der O₃-Maxima der bodennahen Luft in Hamburg-Sasel. Monatsmittel der täglichen Maxima 1976 - 93.

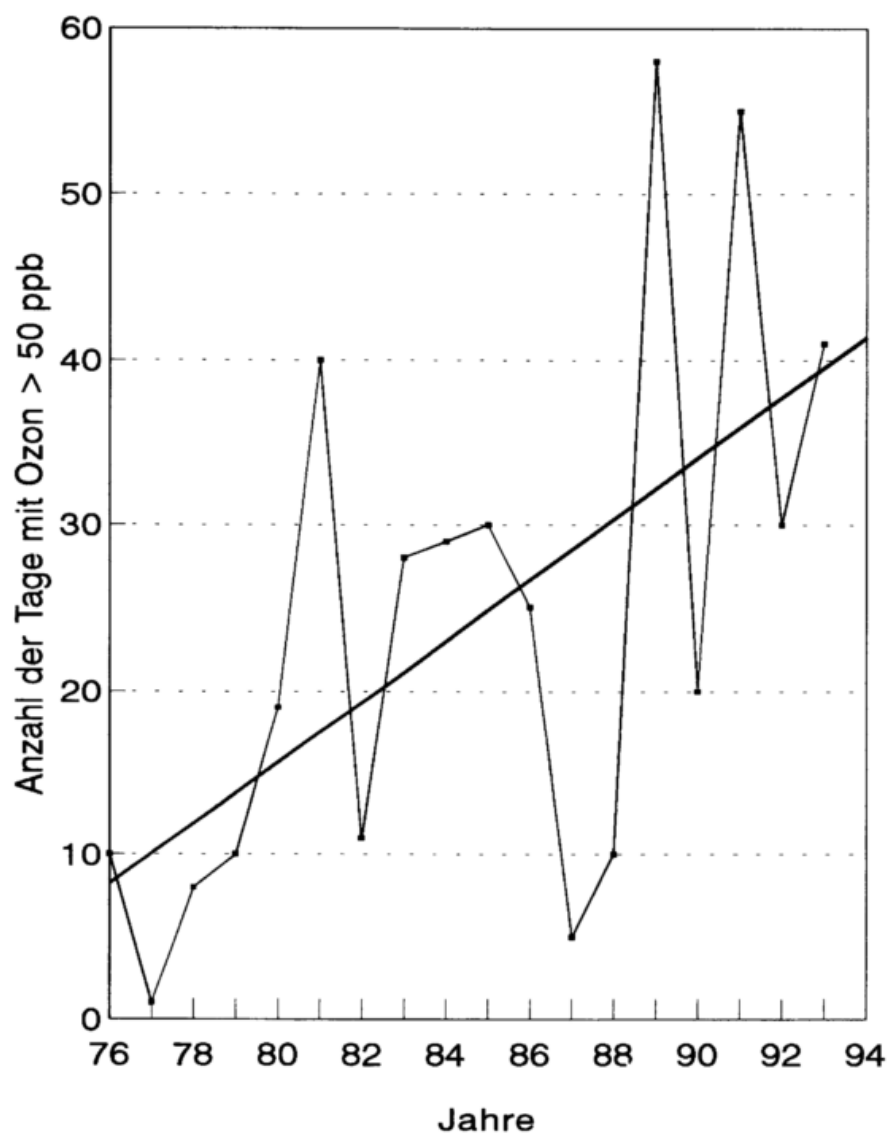


Abb. 5c: Anzahl der Tage im Jahr mit Ozonmaximum größer 50 ppb in Hamburg-Sasel, 1976 - 1993.

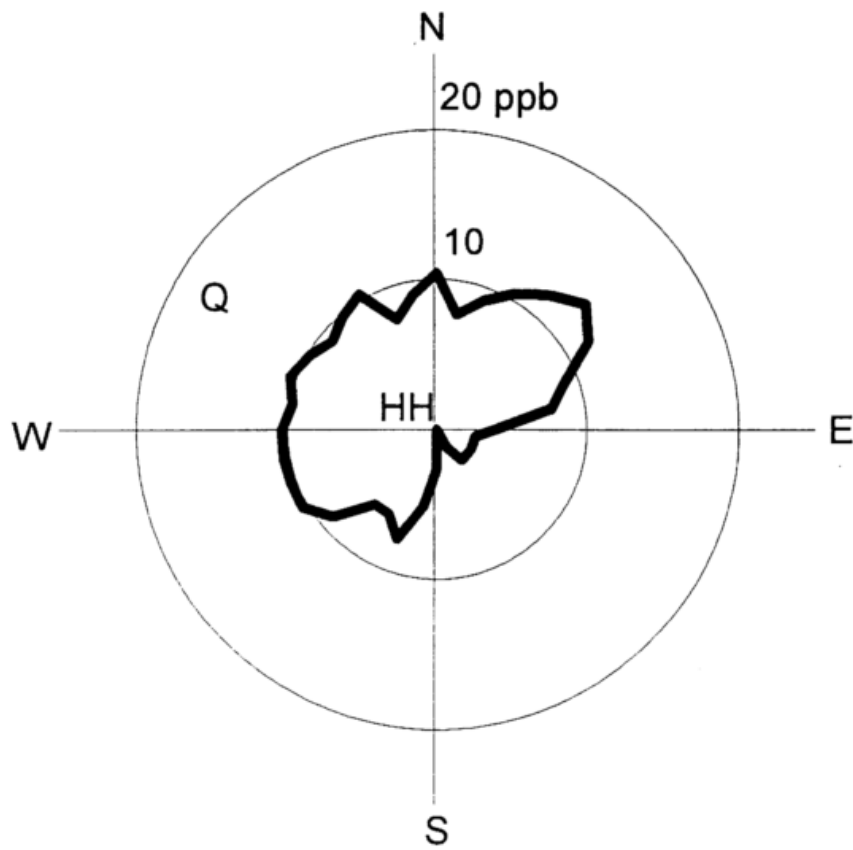


Abb. 5d: Differenz Ozon Quickborn-Hamburg als Funktion der Windrichtung

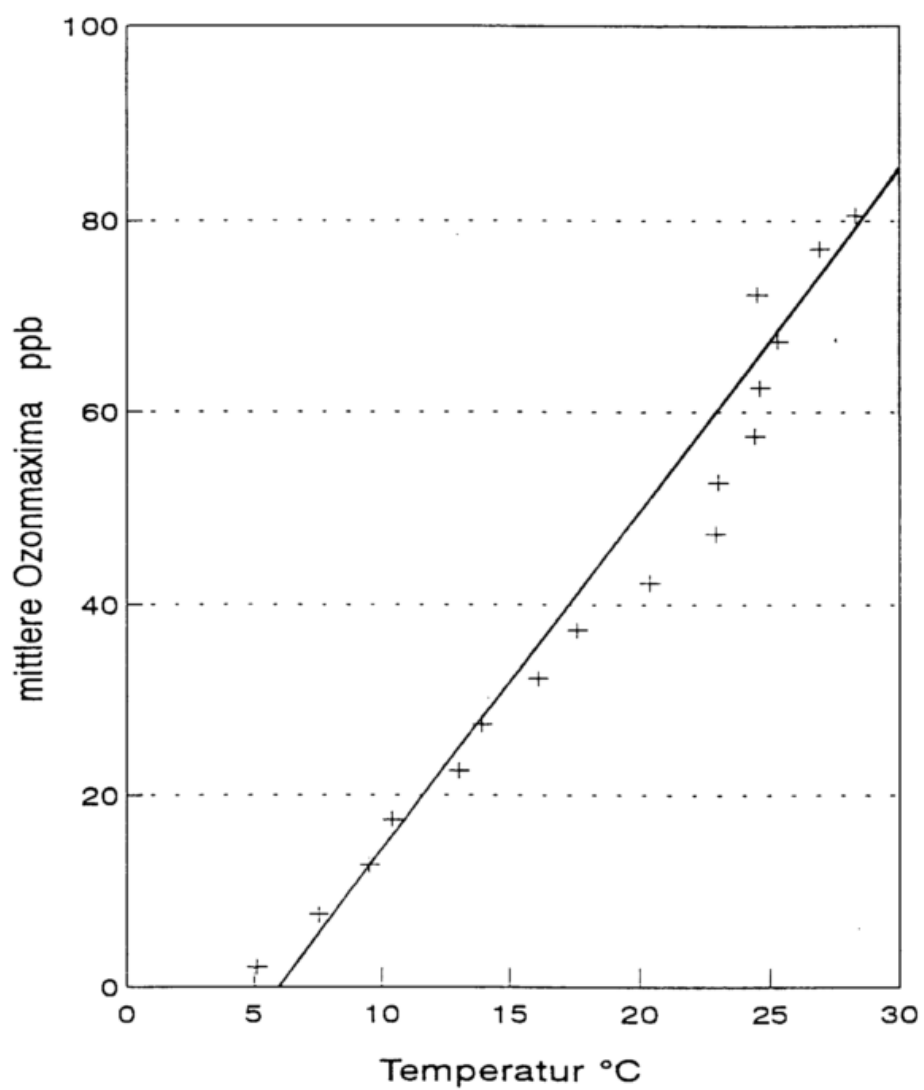


Abb. 5e: Mittlere Ozonmaxima in Hamburg-Sasel als Funktion der Temperatur, 1976-1990.

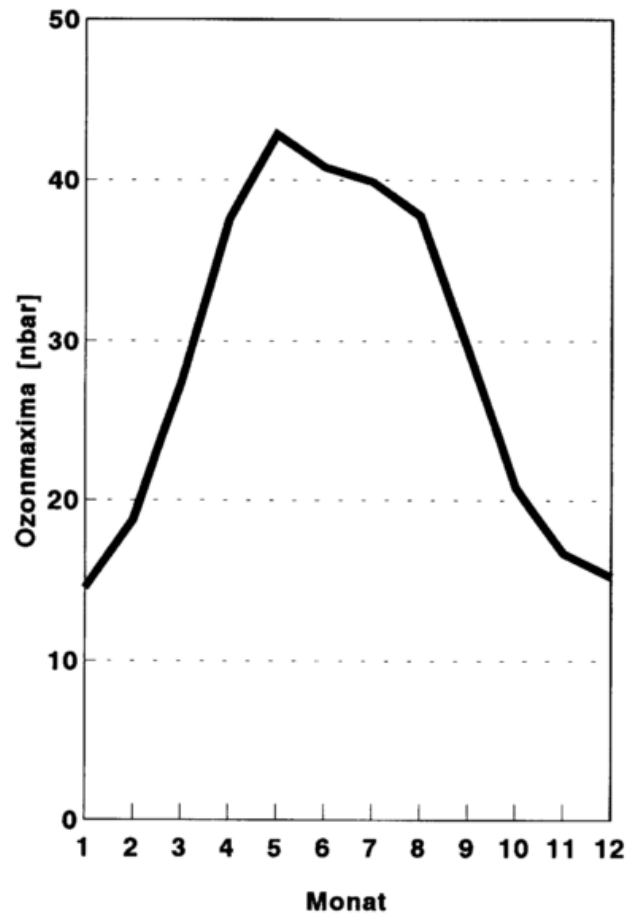


Abb. 6a: Mittlerer Jahresgang der O₃-Maxima der bodennahen Luft. Mittlere Monatsmittel der täglichen Maxima 1976 - 1992, Quickborn.

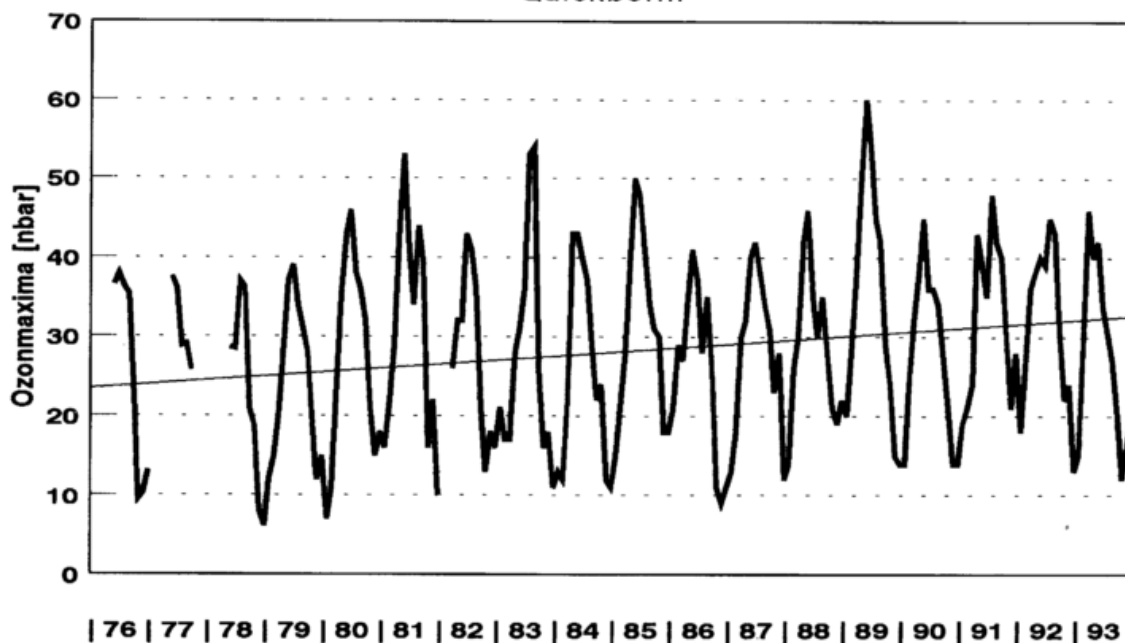


Abb. 6b: Langjähriger Trend der O₃-Maxima der bodennahen Luft. Monatsmittel der täglichen Maxima 1976 - 1993, Quickborn.

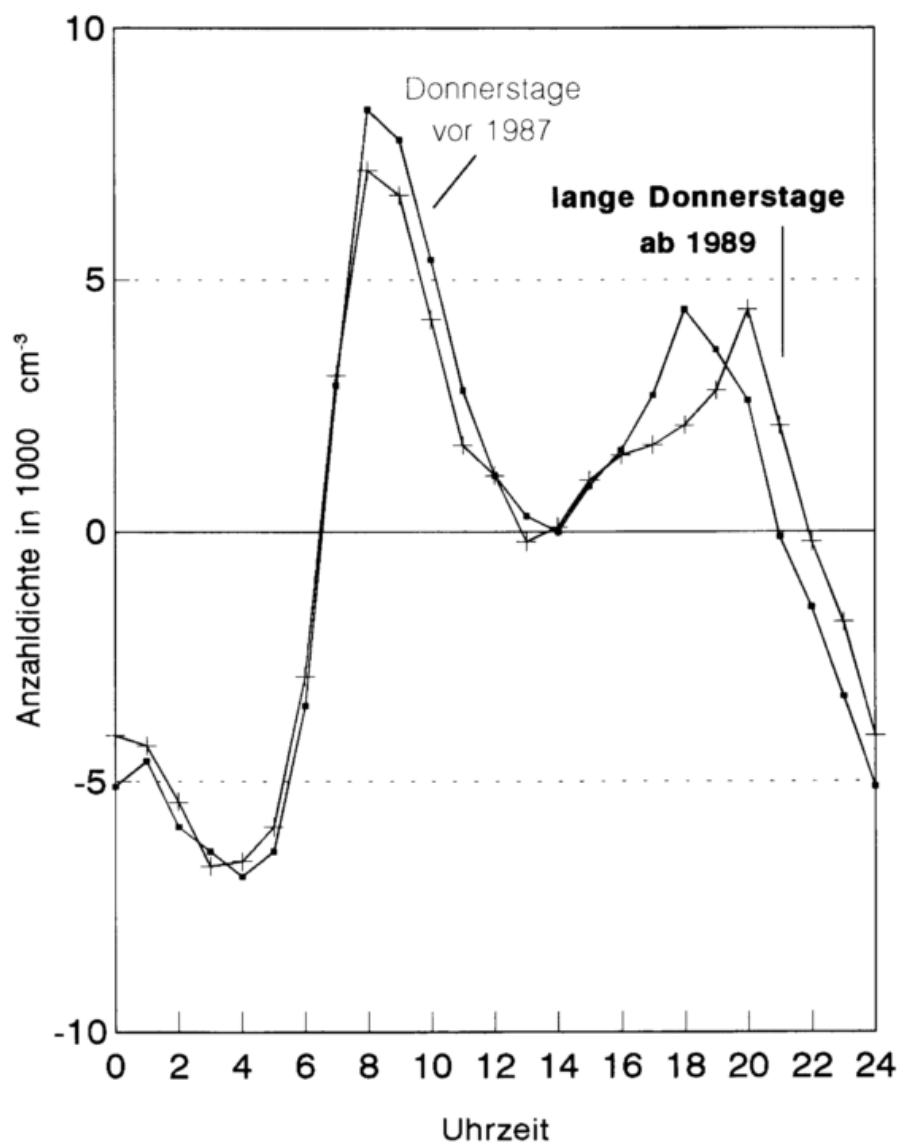


Abb. 7: Mittlere Tagesgänge der Anzahldichte der Aitkenpartikeln in Hamburg-Sasel (Abweichungen vom Mittelwert).
Mittlere Stundenmittelwerte 1985 - 1992.

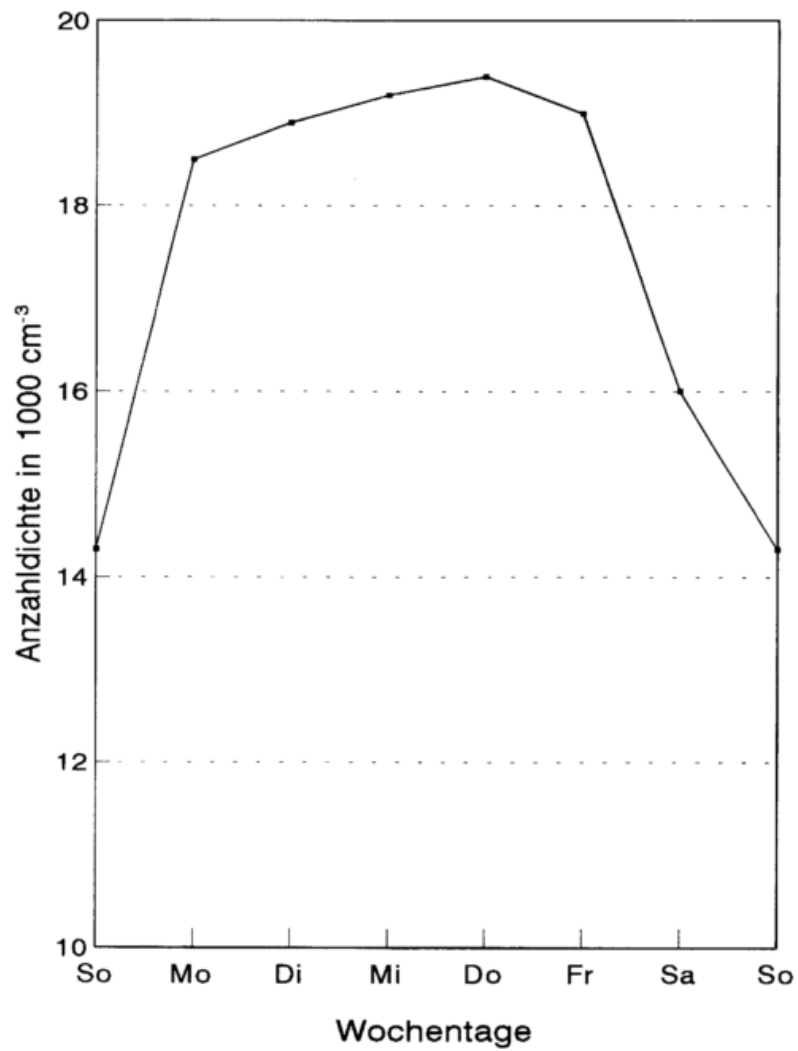


Abb. 8: Mittlerer Wochengang der Anzahldichte der Aitkenpartikeln in Hamburg-Sasel.

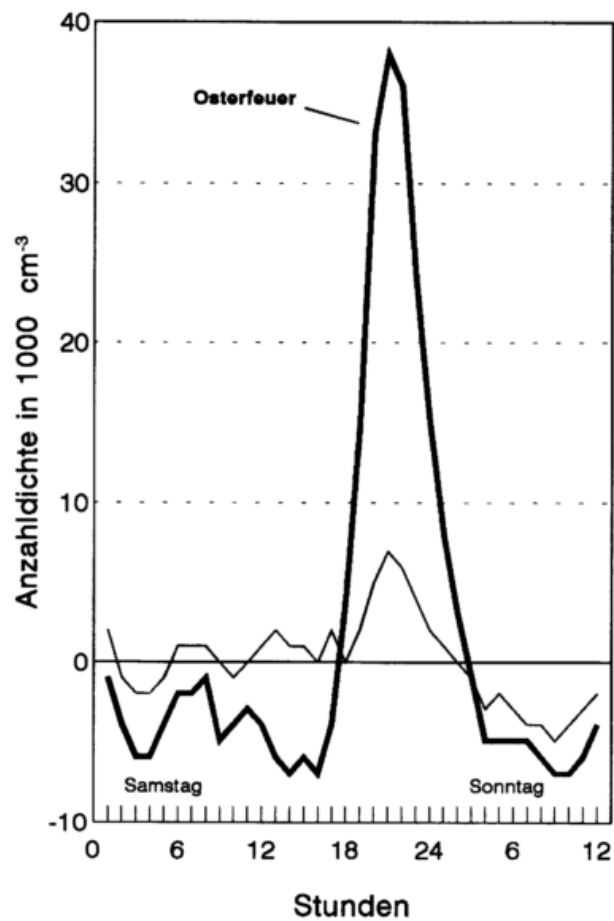


Abb. 9: Mittlere Tagesgänge der
Anzahldichte der Aitkenpartikeln
(Abweichungen vom Mittelwert) an
Samstagen mit und ohne Osterfeuer in
Hamburg-Sasel.
Mittlere Stundenmittelwerte 1984 - 1992.

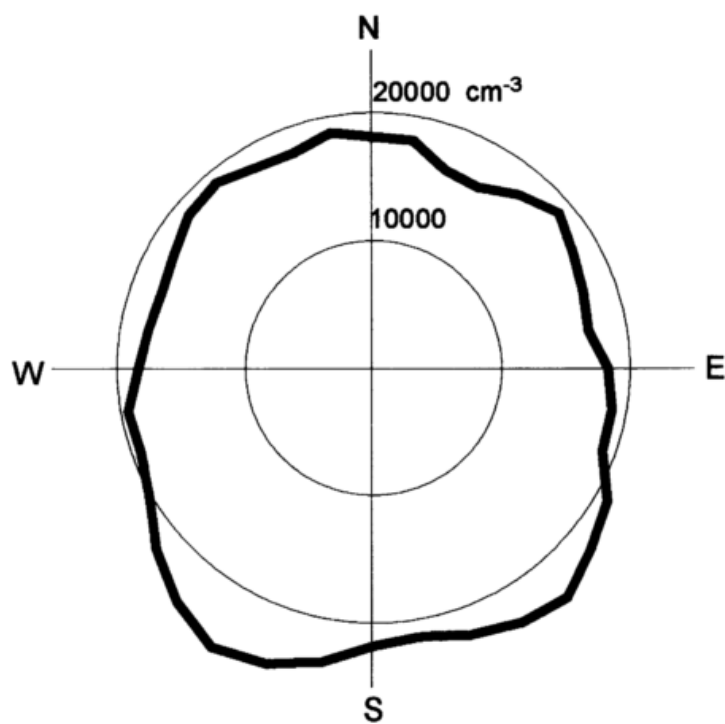


Abb. 10: Windrichtungsabhängigkeit der Anzahlichte der Aitkenpartikeln in Hamburg-Sasel.

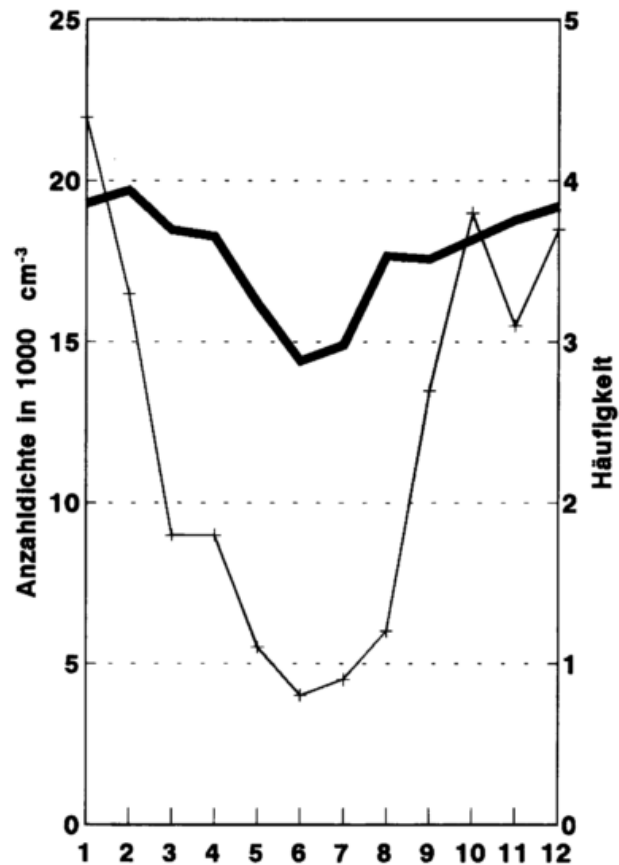


Abb. 11a: Mittlerer Jahrgang der Anzahldichte der Aitkenpartikeln (dicke Linie) in Hamburg-Sasel (mittlere Monatsmittel 1976-1992) und Häufigkeit von austauscharmen Wetterlagen (Windgeschw. < 3 m/s, Inversion unterhalb 500 m über Grund und Andauer mind. 12h) an der Station Schleswig (dünne Linie).

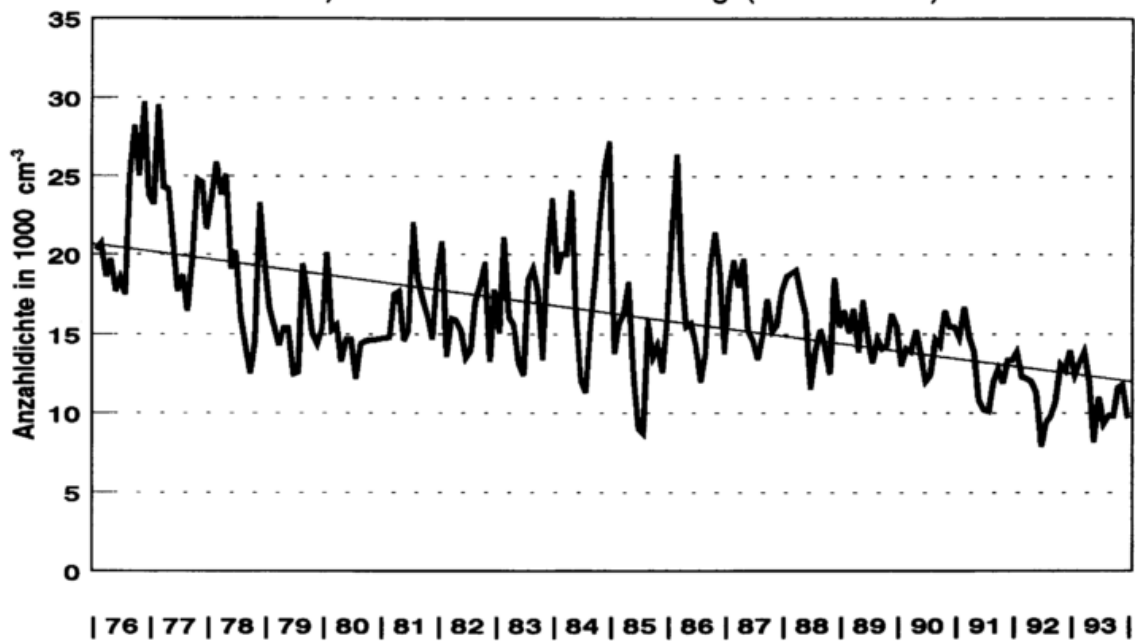


Abb. 11b: Langjähriger Trend der Anzahldichte der Aitkenpartikeln in Hamburg-Sasel. Monatsmittel 1976 - 1993.

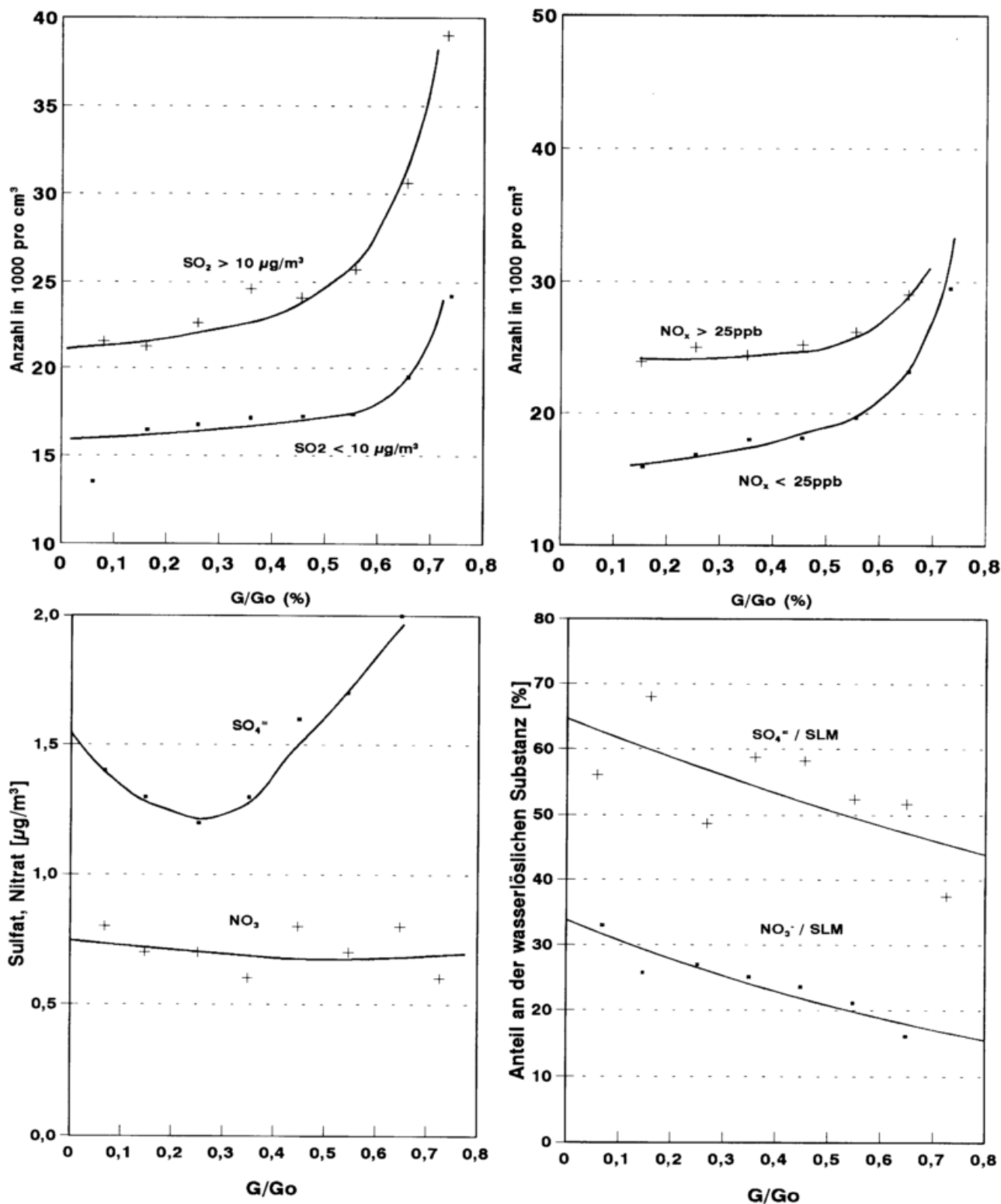


Abb. 12a-d:

o.li.: Anzahldichte der Aitkenpartikeln als Funktion der relativen Globalstrahlung G/G_0 bei verschiedenen SO_2 -Konzentrationen,
o.re.: wie a, aber bei verschiedenen NO_x -Konzentrationen,
u.li.: Sulfat- und Nitratgehalt der Aitkenpartikeln als Funktion von G/G_0 ,
u.re.: Verhältnis von Sulfat- und Nitratgehalt zur wasserlöslichen Masse als Funktion von G/G_0 . Tagesmittelwerte 1985 - 1990, Hamburg-Sasel.

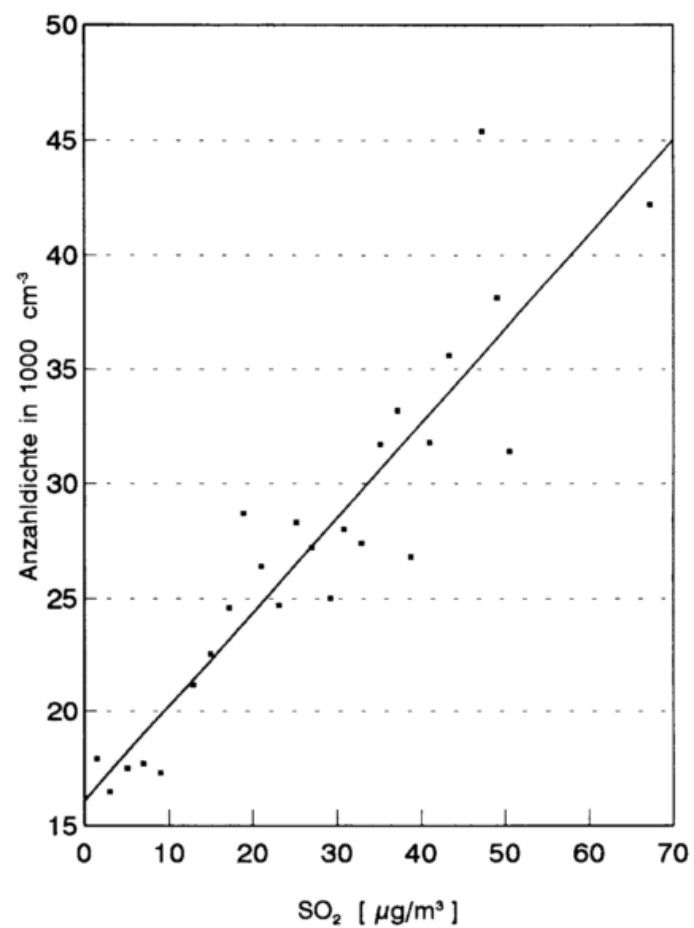


Abb. 13: Anzahldichte der Aitkenpartikeln als Funktion der Schwefeldioxidkonzentration in Hamburg-Sasel. Sommer 1982-1990.

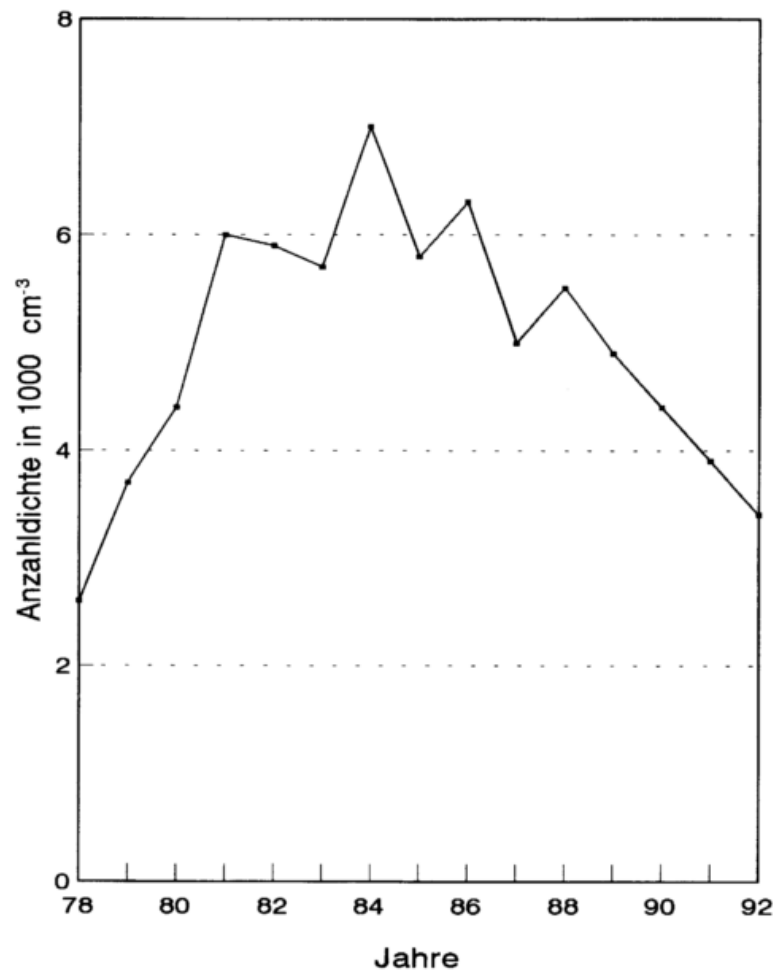


Abb. 13a: Zeitliche Entwicklung der Höhe der mittleren Verkehrsspitzen, dargestellt als mittlere Differenz zwischen den morgendlichen Maxima (Berufsverkehr zwischen 6.00 und 10.00 Uhr an Werktagen) und den Tagesmittelwerten der Anzahldichte der Aitkenpartikeln in Hamburg-Sasel.

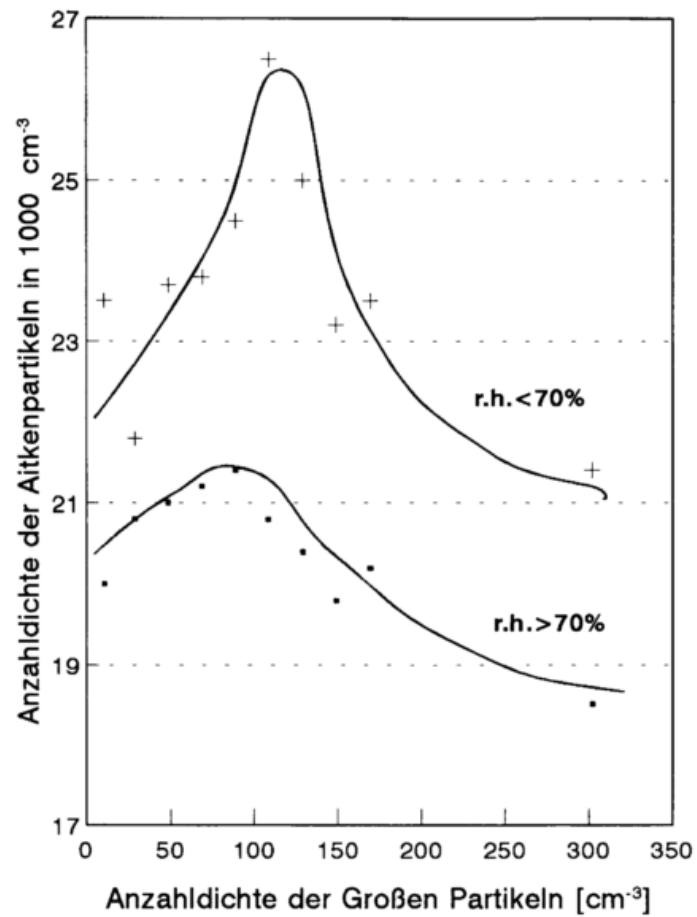


Abb. 14: Anzahldichte der Aitkenpartikeln als Funktion der Anzahldichte der Großen Partikeln ($r > 0,2 \mu\text{m}$) für zwei Feuchteklassen (r.h. = relative humidity) in Hamburg -Sasel. Mittlere Stundenmittelwerte 1976 - 1990.

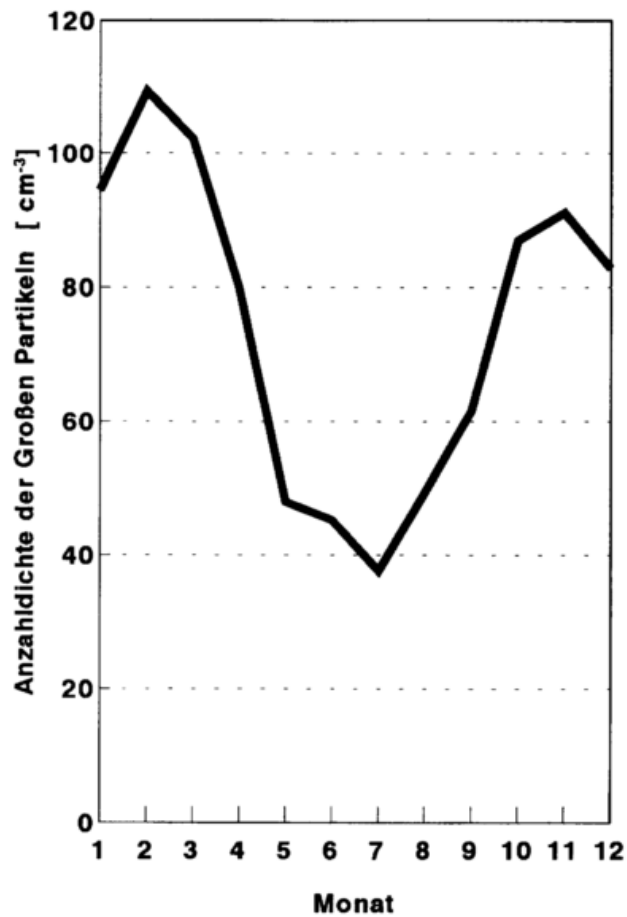


Abb. 15a: Mittlerer Jahresgang der Anzahldichte der Großen Partikeln ($r > 0,2 \mu\text{m}$) in Hamburg-Sasel. Mittlere Monatsmittel 1976 - 1992.

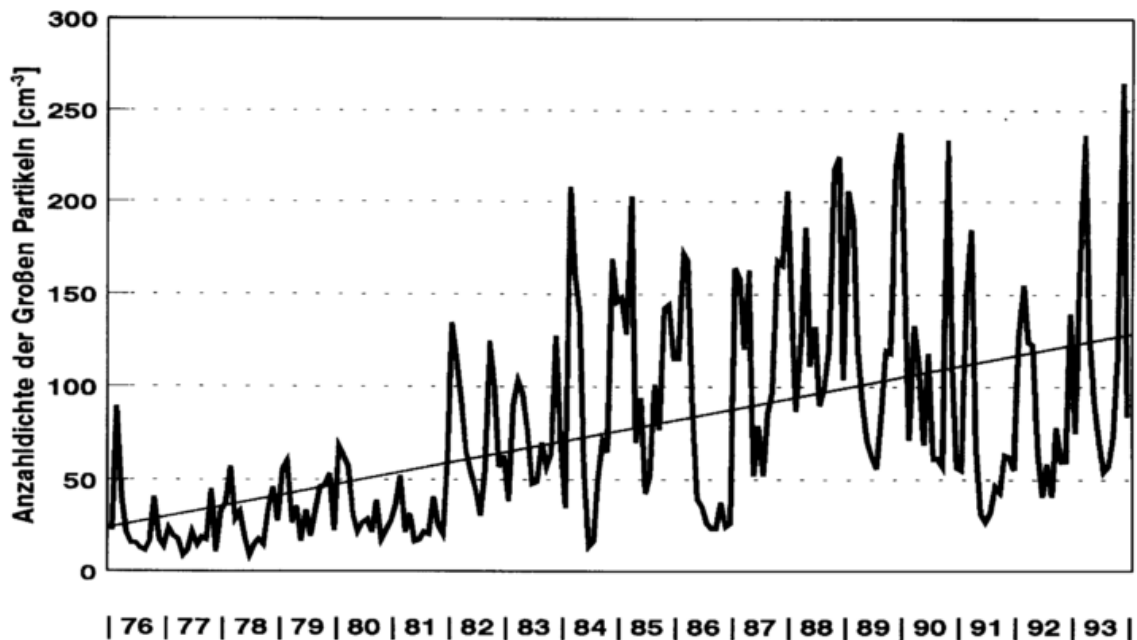


Abb. 15b: Langjähriger Trend der Anzahldichte der Großen Partikeln ($r > 0,2 \mu\text{m}$) in Hamburg-Sasel. Monatsmittel 1976 - 1993.

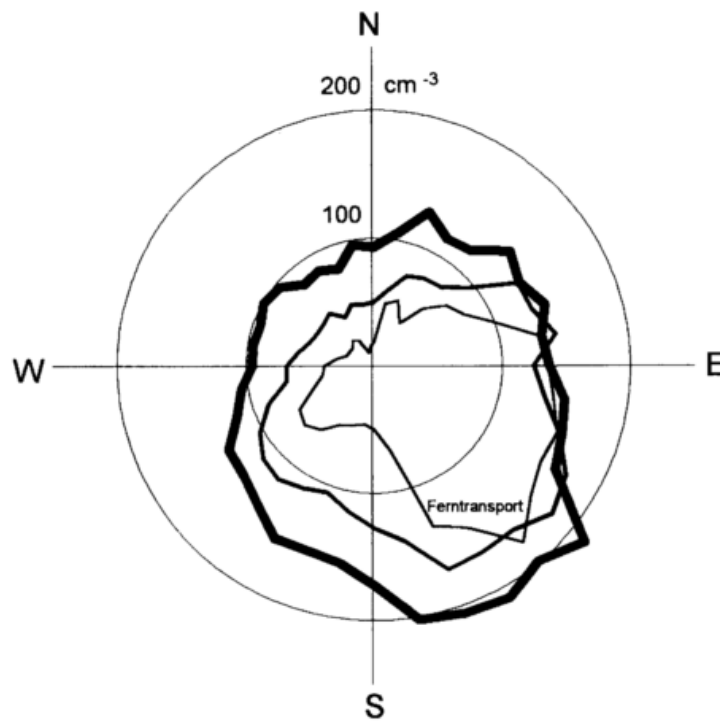


Abb. 15c: Windrichtungsabhängigkeit der Anzahldichte der Großen Partikeln in Hamburg-Sasel

(dicke Linie: Windgeschw. < 2 m/sec, dünne Linie: 2-5 m/sec, sehr dünne Linie: > 5 m/sec)

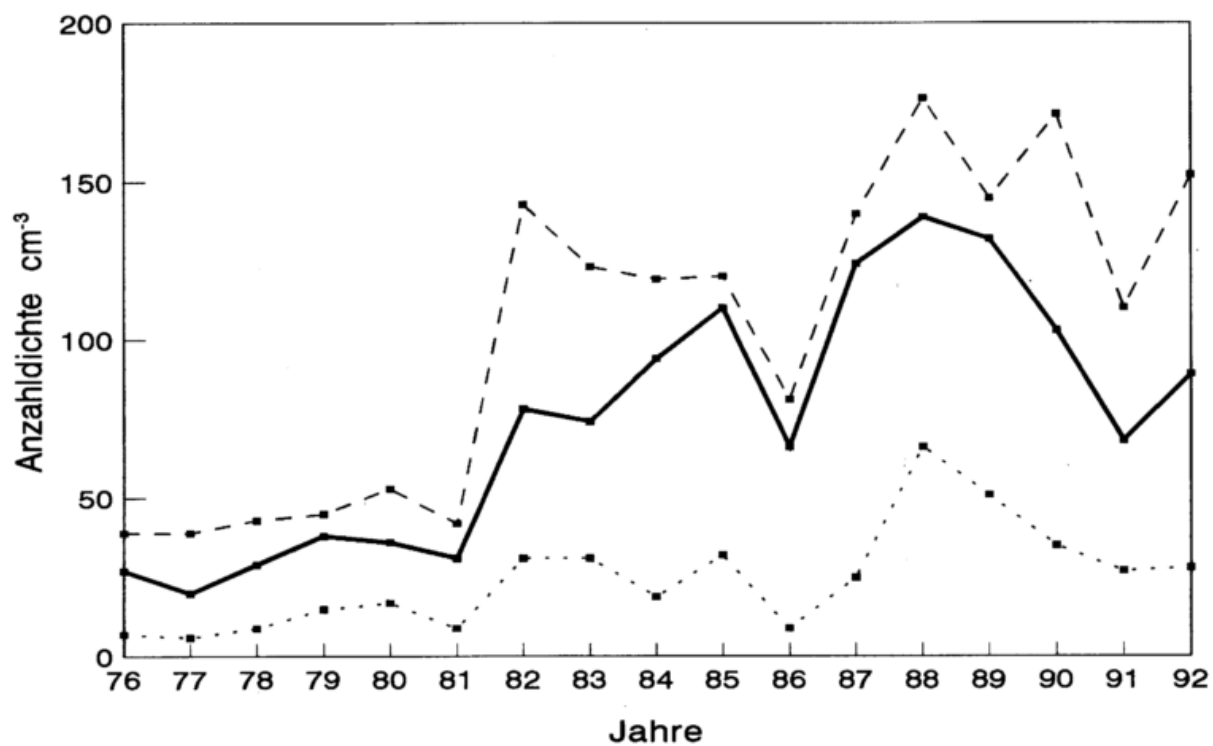


Abb. 16: Für Hamburg-Sasel berechnete Jahresmittelwerte der Anzahldichte der Großen Partikeln ($r > 0,2 \mu\text{m}$) aus bestimmten Herkunftgebieten (dicke ausgezogene Linie: alle Herkunftgebiete, dünne gestrichelte Linie: Ruhrgebiet, dünne gepunktete Linie: Nordsee).

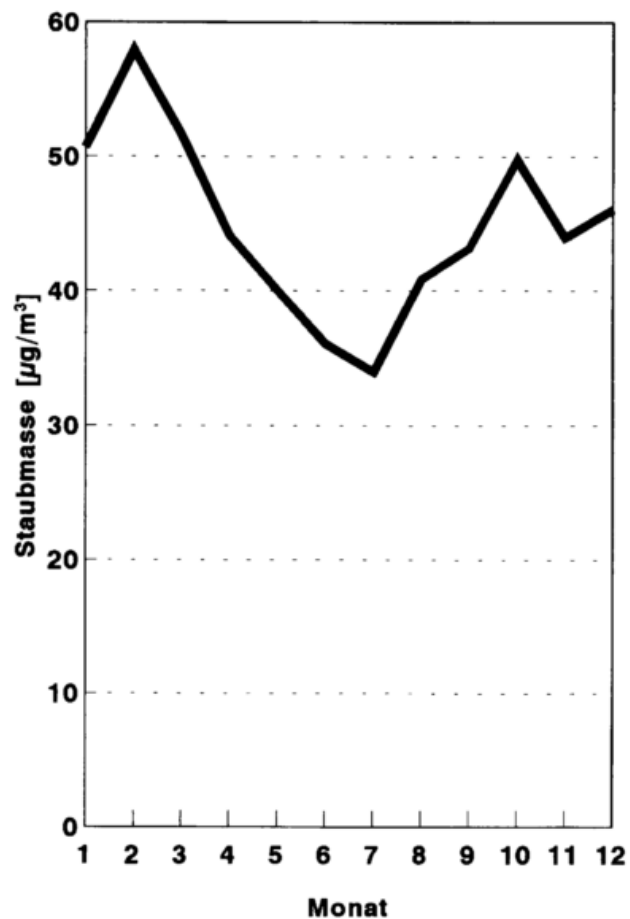


Abb. 17a: Mittlerer Jahresgang der Staubmassenkonzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Mittlere Monatsmittel 1976 - 1992.

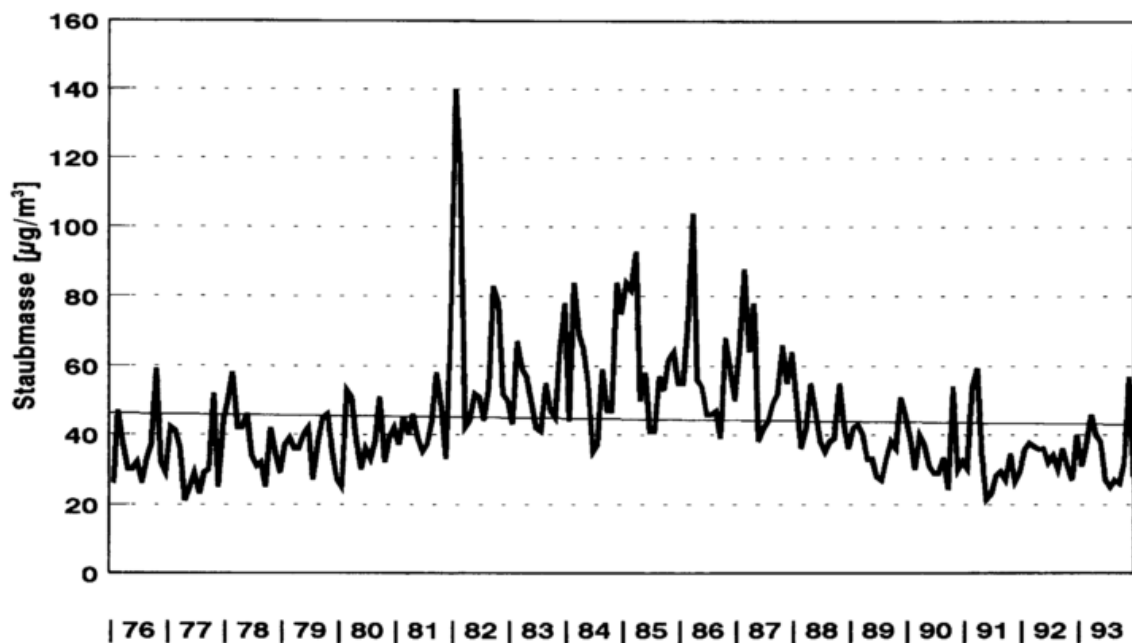


Abb. 17b: Langjähriger Trend der Staubmassenkonzentration der Luft in Hamburg-Sasel. Monatsmittel 1976 - 1993.

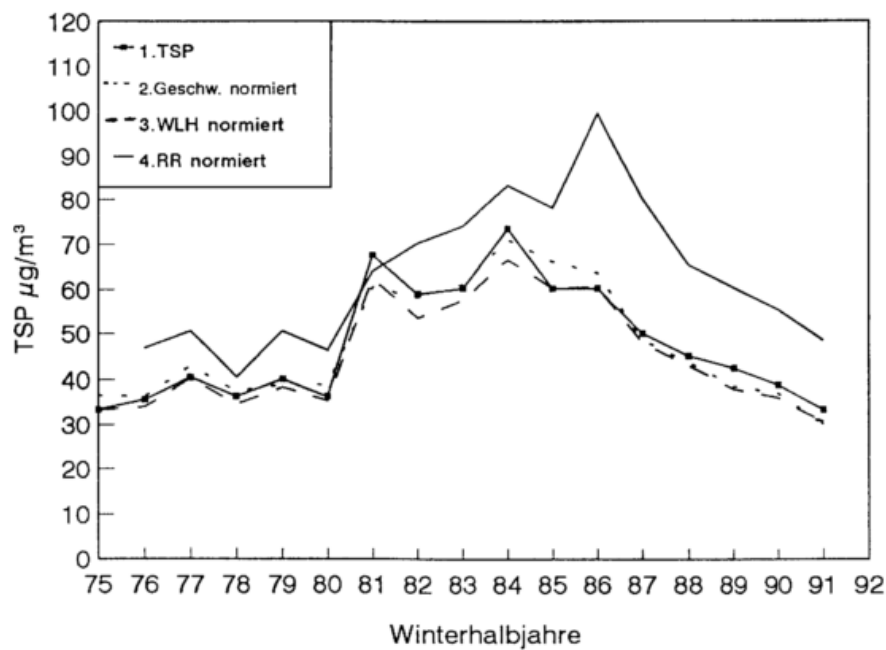
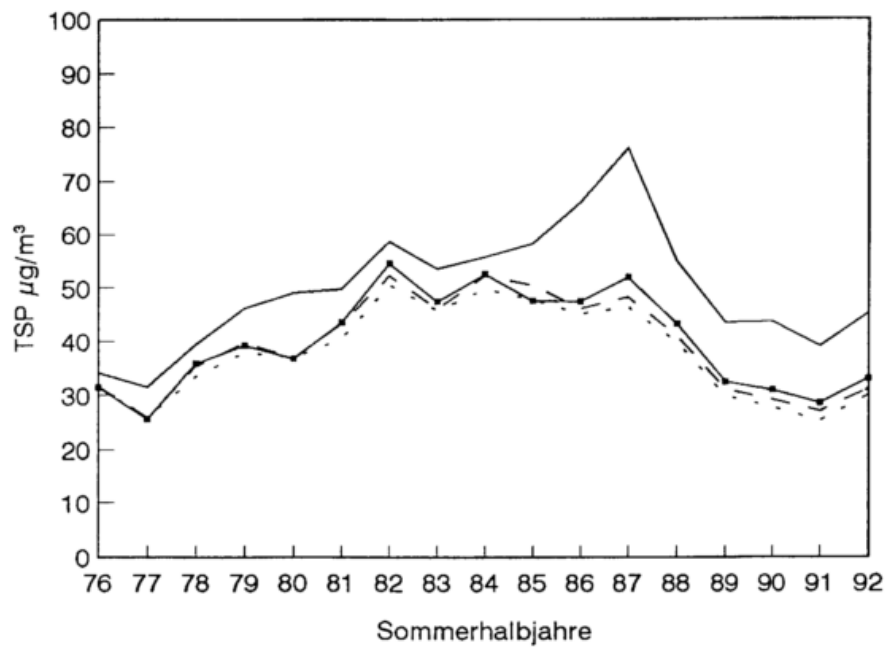


Abb. 17c: Normierter langjähriger Trend der Staubmassenkonzentration in Hamburg-Sasel, getrennt in Sommer- und Winterhalbjahre. 1. Originalwerte, 2. normiert auf gleiche Windgeschwindigkeit, 3. normiert auf gleiche Wetterlagenhäufigkeit, 4. normiert auf Regenmenge Null.

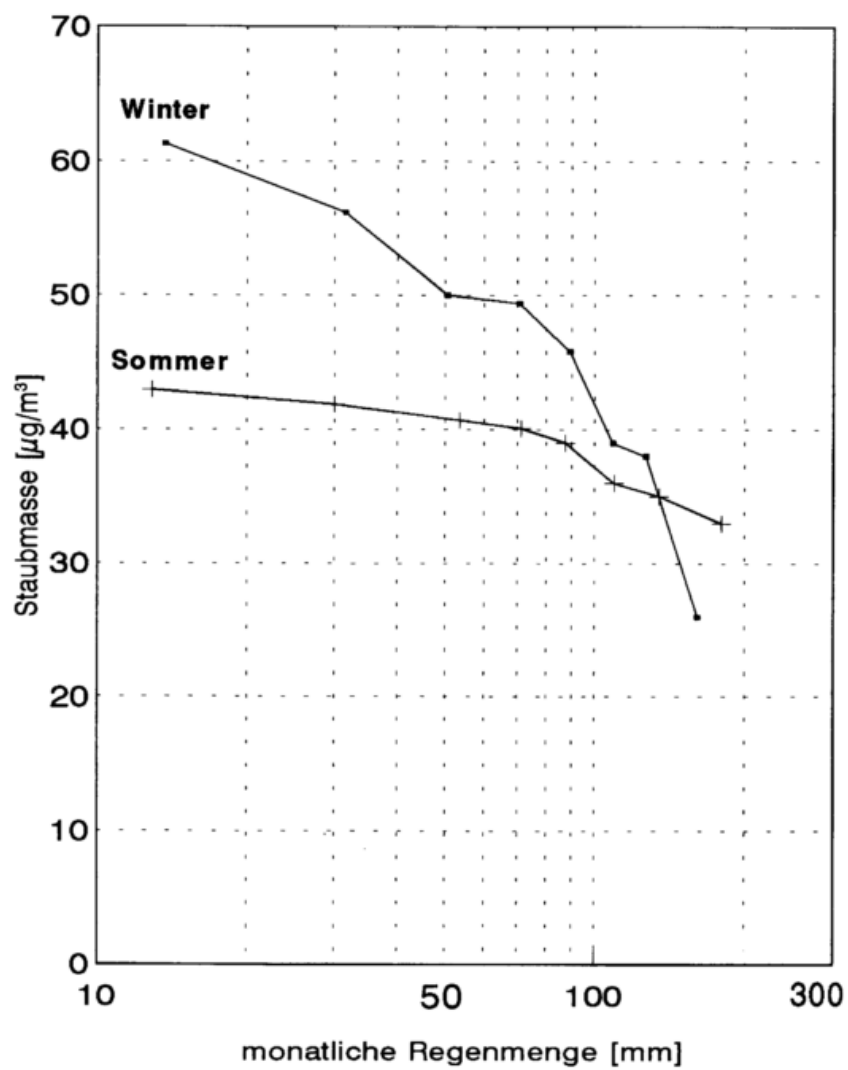


Abb. 18: Monatsmittelwerte der Staubmassenkonzentration als Funktion der monatlichen Regenmenge im Sommer- und Winterhalbjahr in Hamburg-Sasel. Monatsmittelwerte 1976 - 1992.

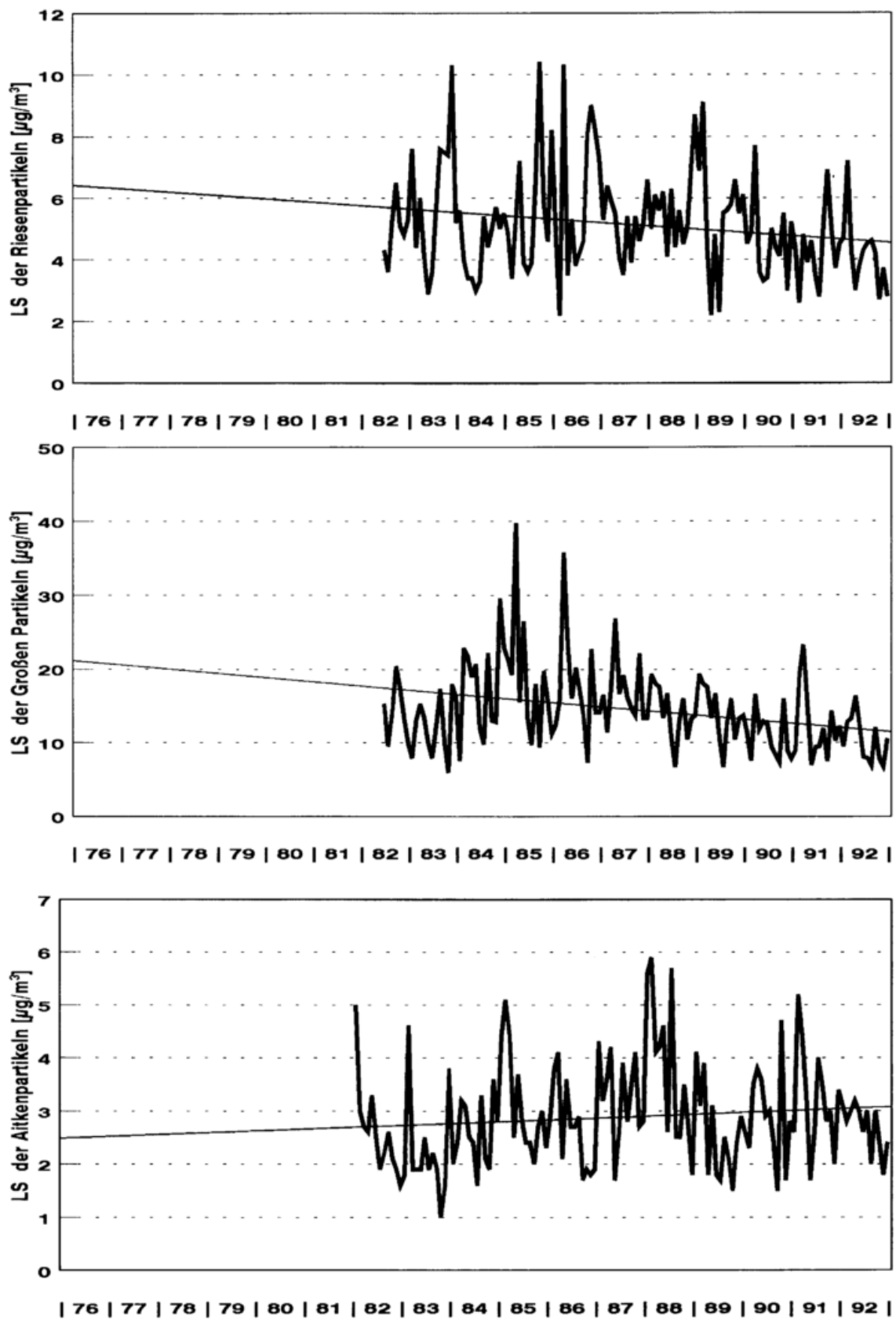


Abb. 19a-c: Langjähriger Trend der löslichen Substanz im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1982 - 1992, Hamburg-Sasel.

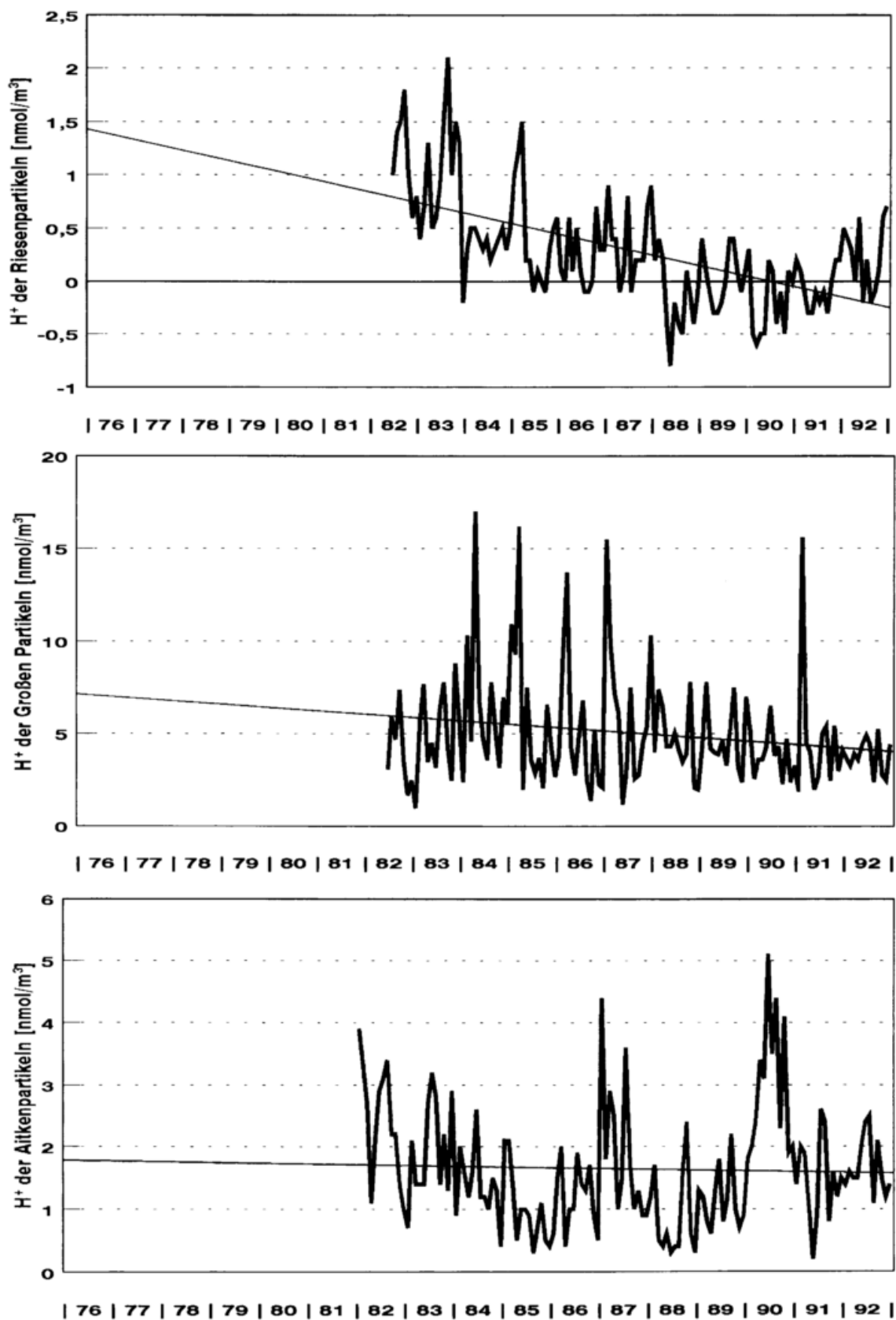


Abb. 20a-c: Langjähriger Trend der H^+ -Konzentration im Aerosol
(oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten:
Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1982 - 1992, Hamburg-Sasel.

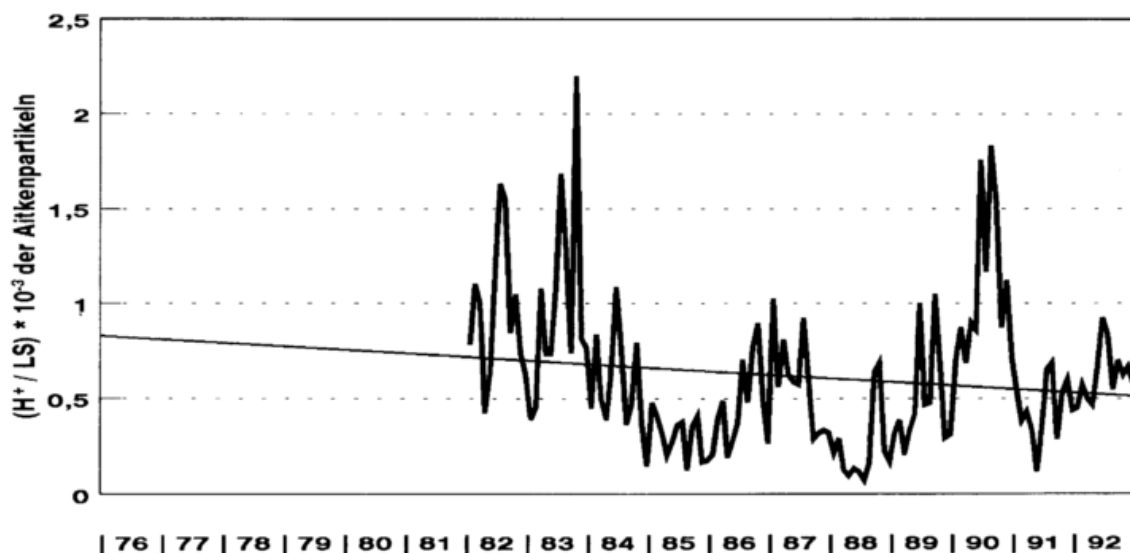
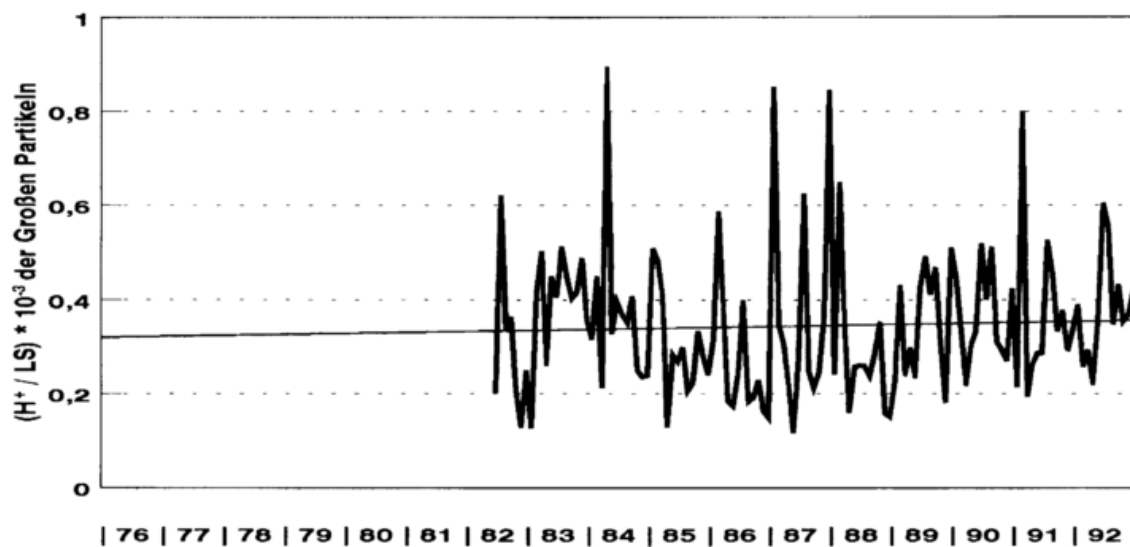
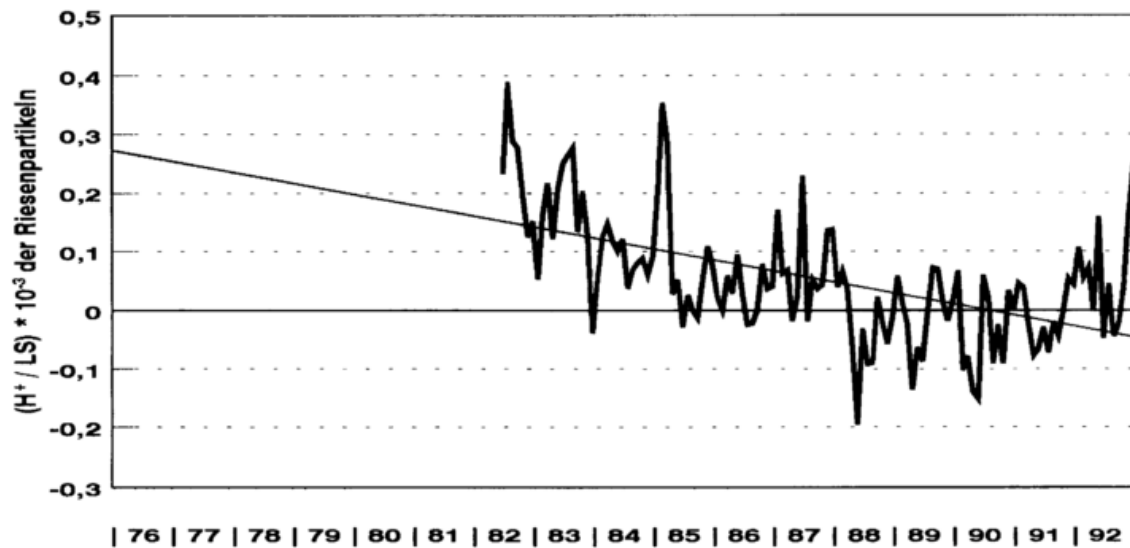


Abb. 20d-f: Langjähriger Trend von H^+ -Konzentration zur löslichen Substanz im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1982 - 1992, Hamburg-Sasel.

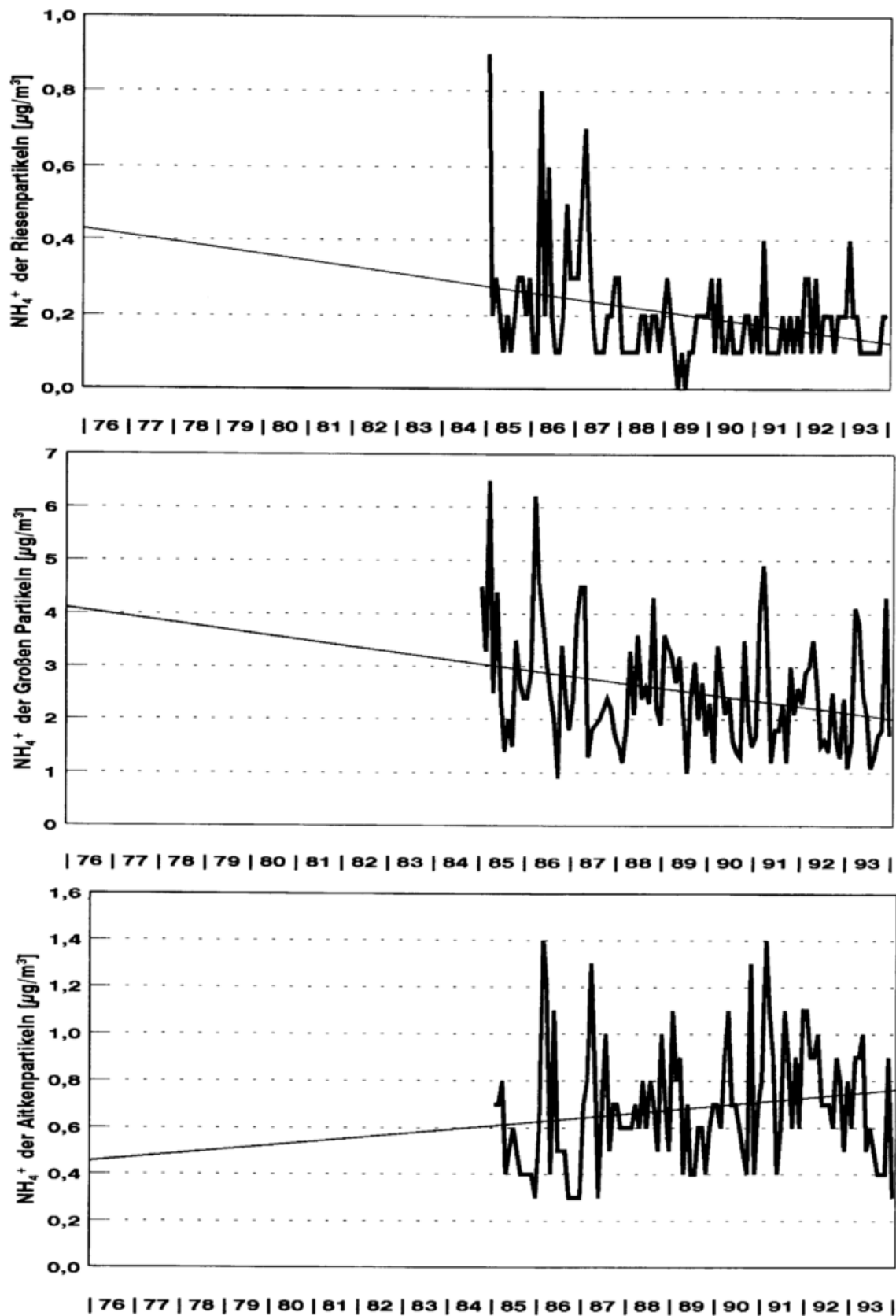


Abb. 21a-c: Langjähriger Trend der NH_4^+ -Konzentration im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1985 - 1993, Hamburg-Sasel.

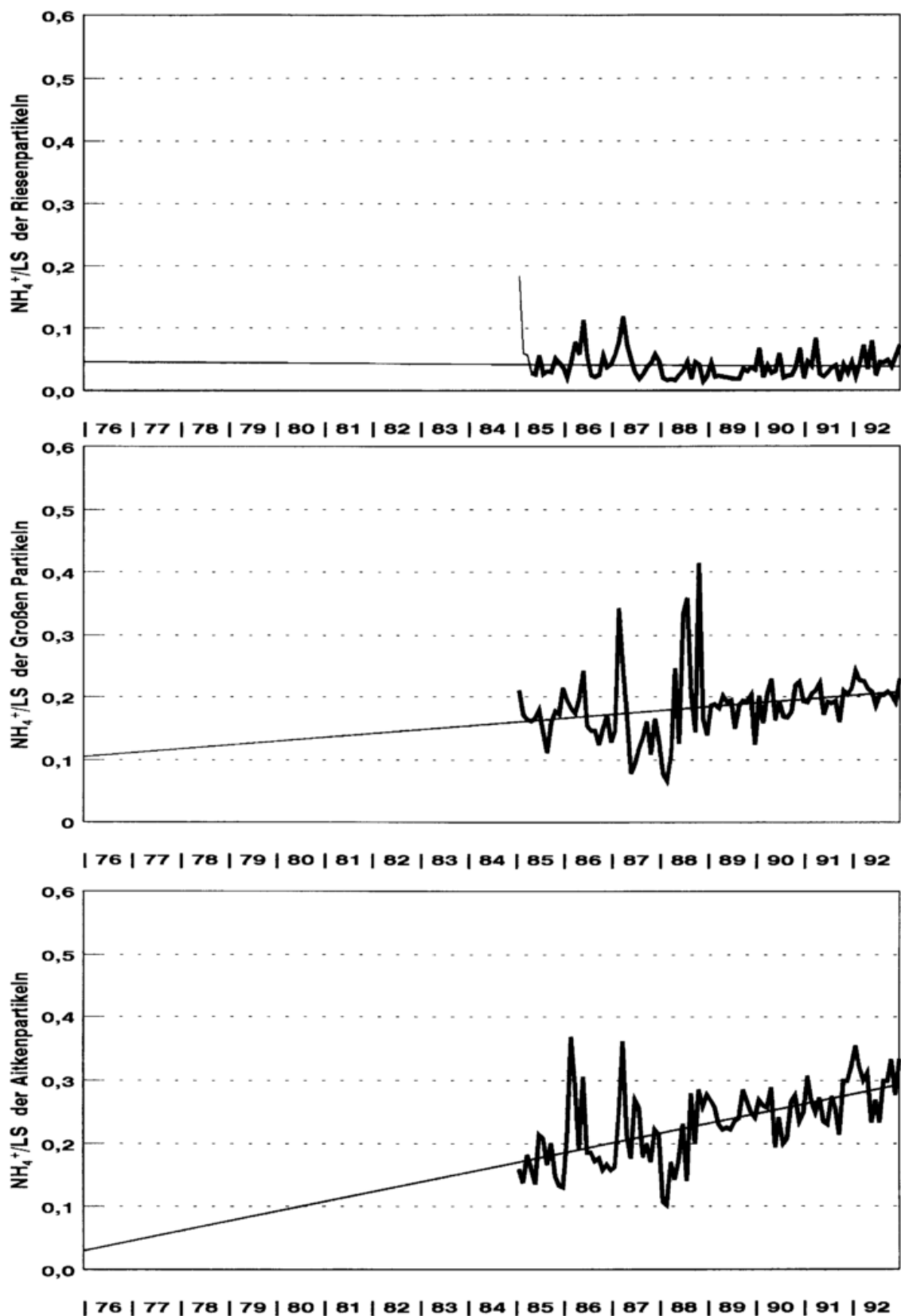


Abb. 21d-f: Langjähriger Trend von Ammonium zur löslichen Substanz im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1985 - 1992, Hamburg-Sasel.

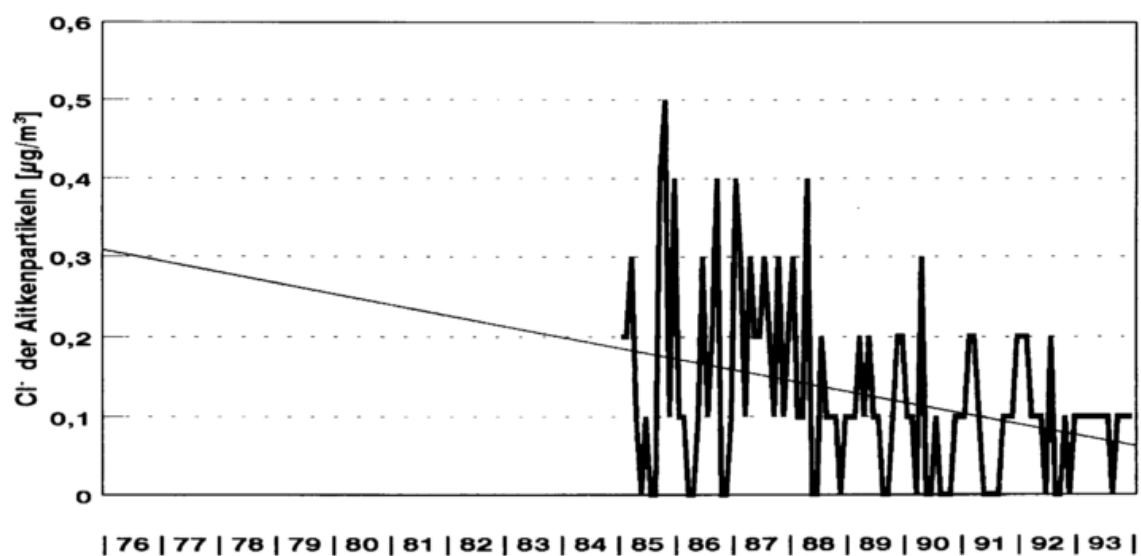
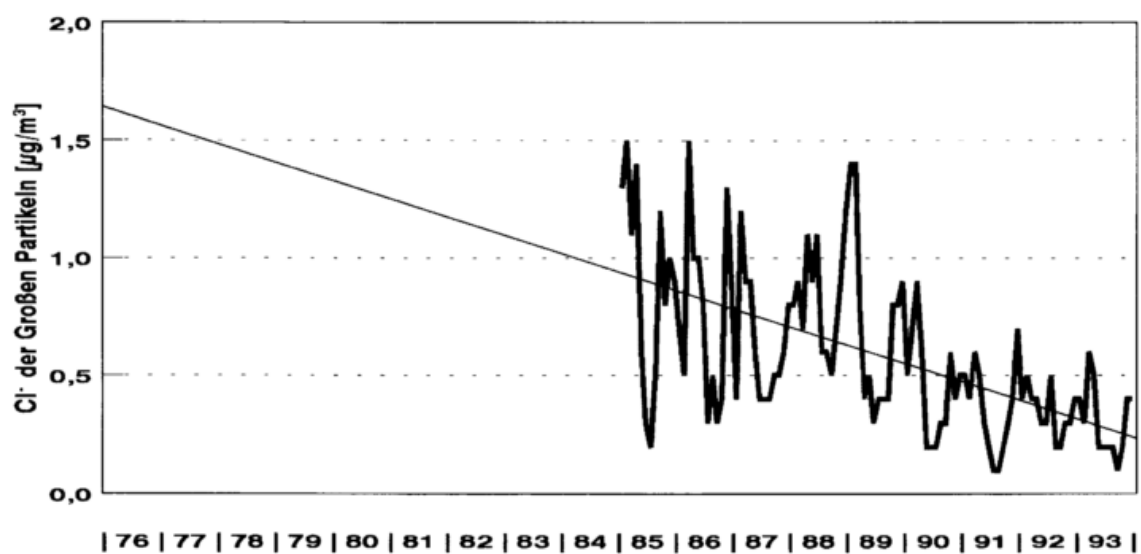
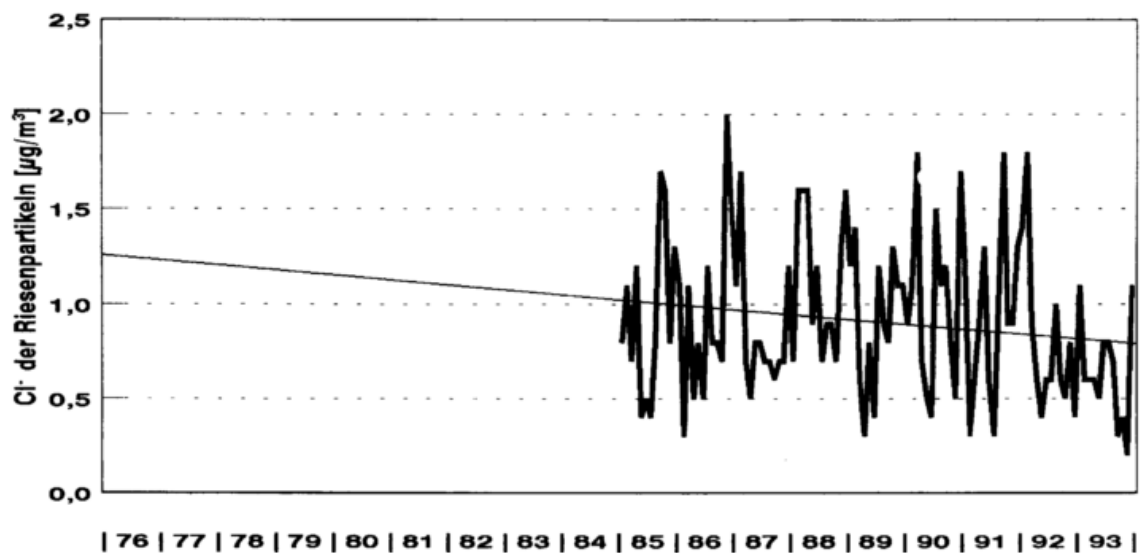


Abb. 22a-c: Langjähriger Trend der Cl⁻-Konzentration im Aerosol
(oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten:
Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1985 - 1992, Hamburg-Sasel.

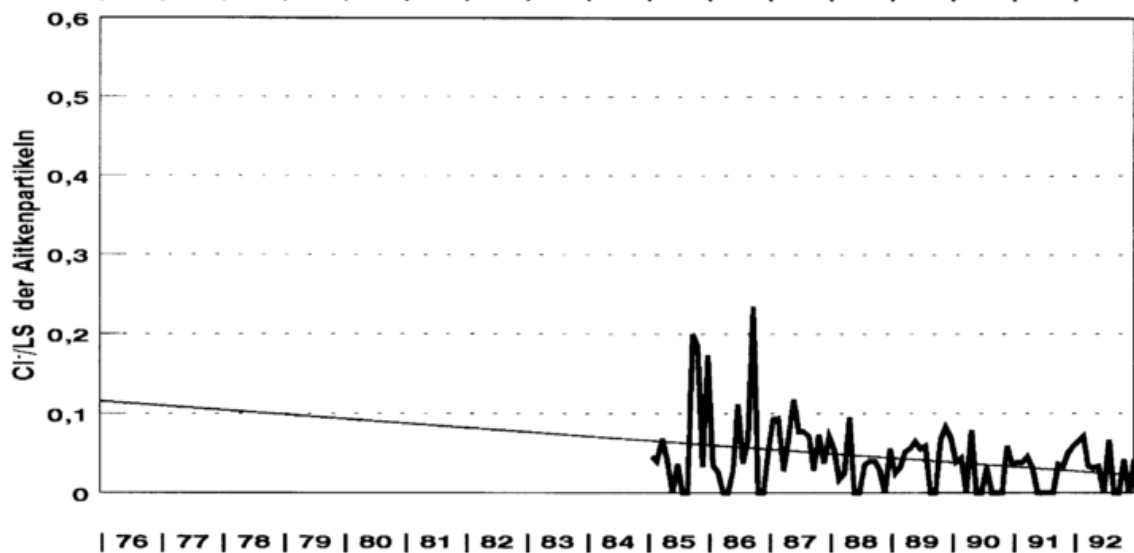
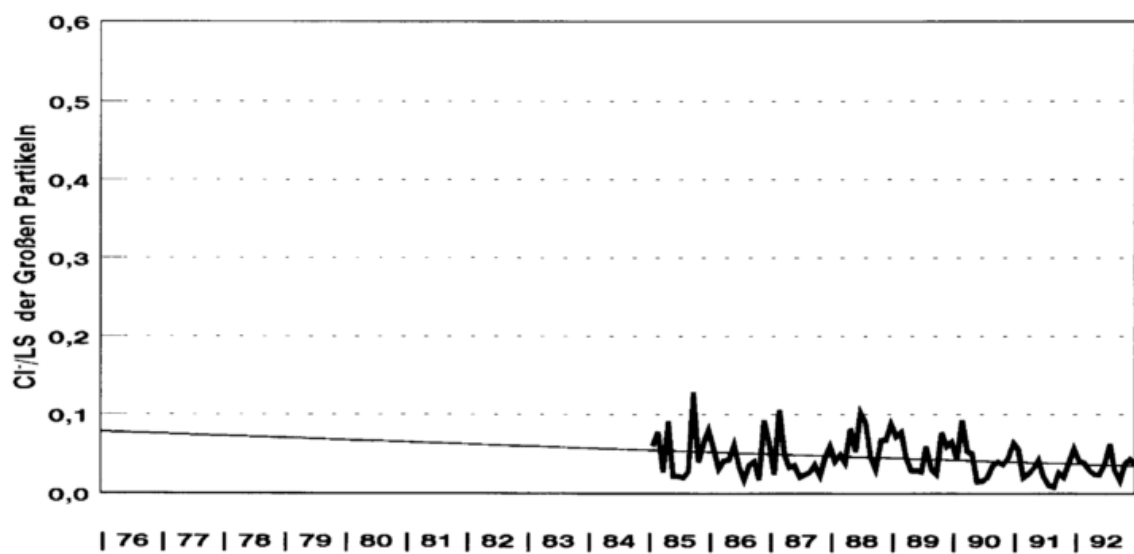
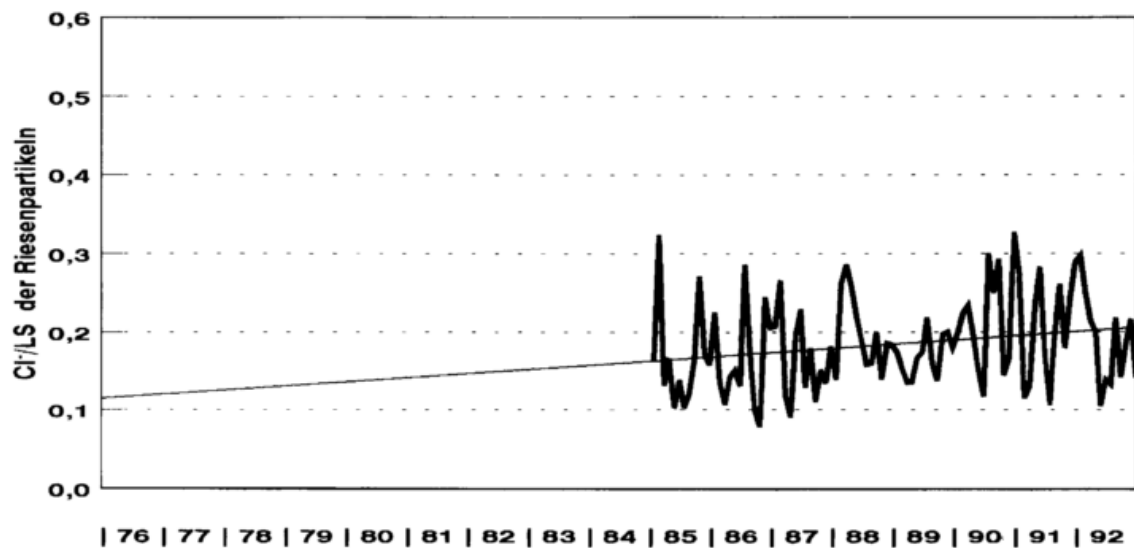


Abb. 22d-f: Langjähriger Trend von Chlorid zur löslichen Substanz im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1985 - 1992, Hamburg-Sasel.

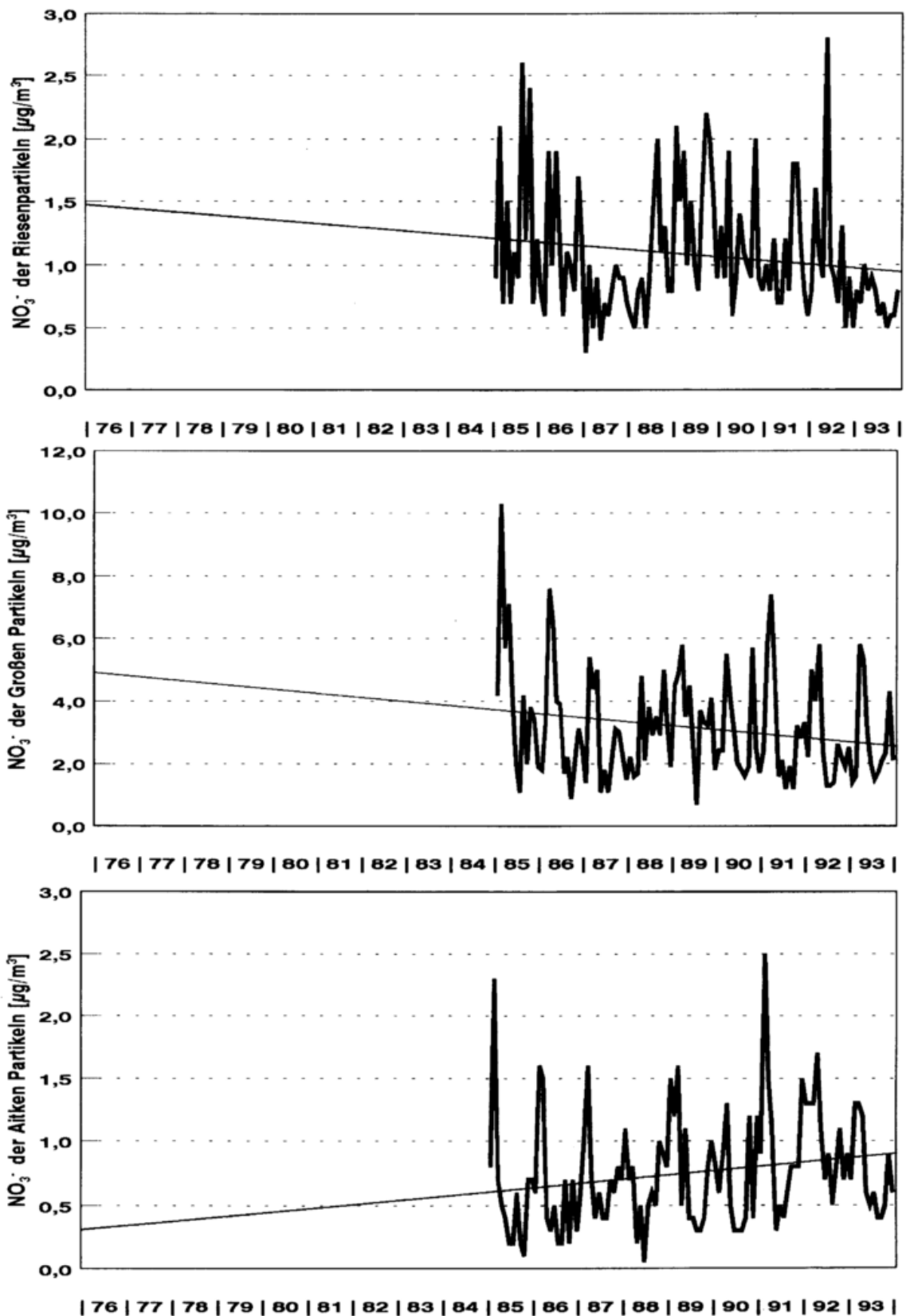


Abb. 23a-c: Langjähriger Trend der NO_3^- -Konzentration im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1985 - 1993, Hamburg-Sasel.

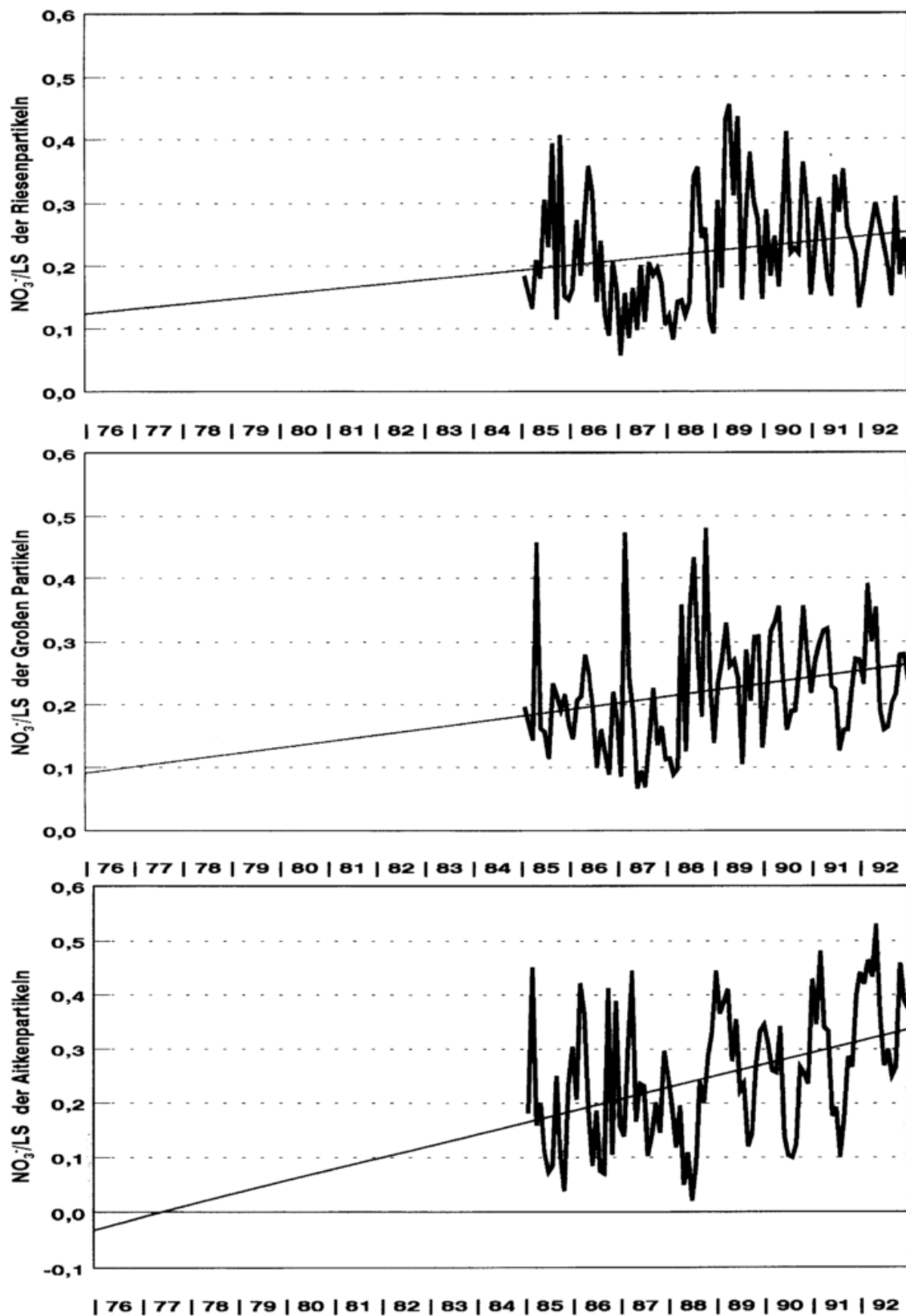


Abb. 23d-f: Langjähriger Trend von Nitrat zur löslichen Substanz im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1985 - 1992, Hamburg-Sasel.

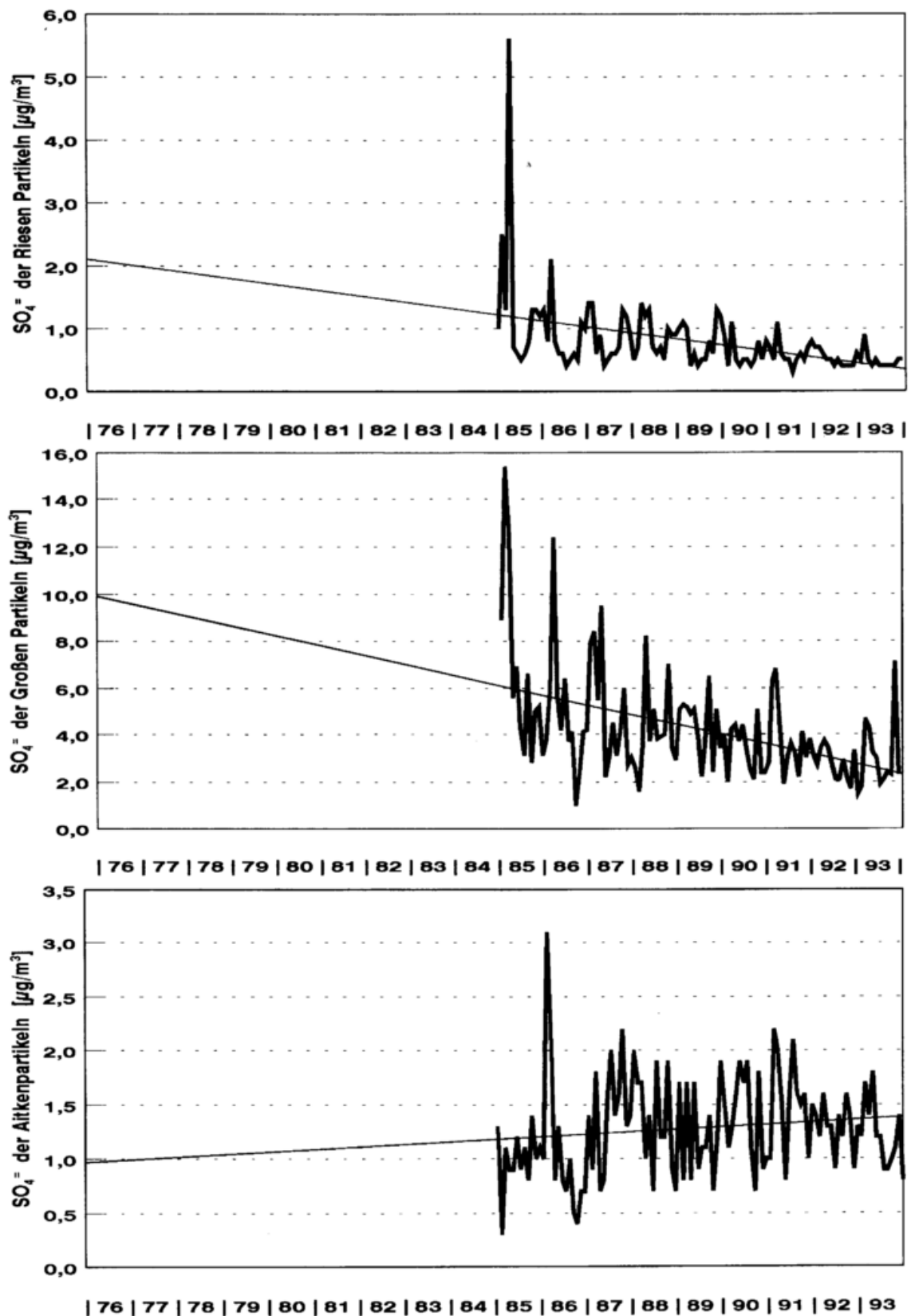


Abb. 24a-c: Langjähriger Trend der SO_4^{2-} -Konzentration im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1985 - 1993, Hamburg-Sasel.

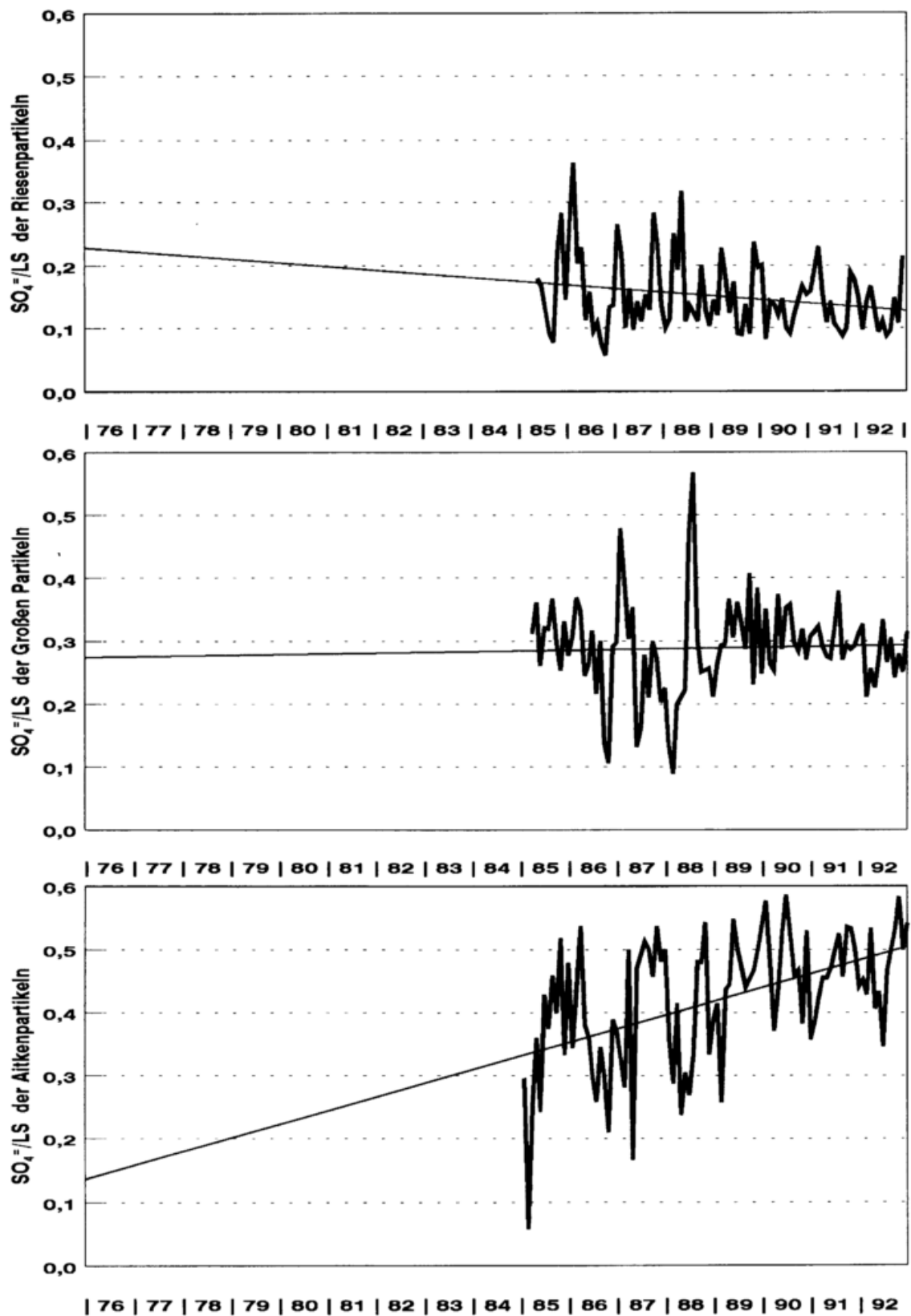


Abb. 24d-f: Langjähriger Trend von Sulfat zur löslichen Substanz im Aerosol (oben: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, unten: Aitkenpartikeln). Monatsmittel 1985 - 1992, Hamburg-Sasel.

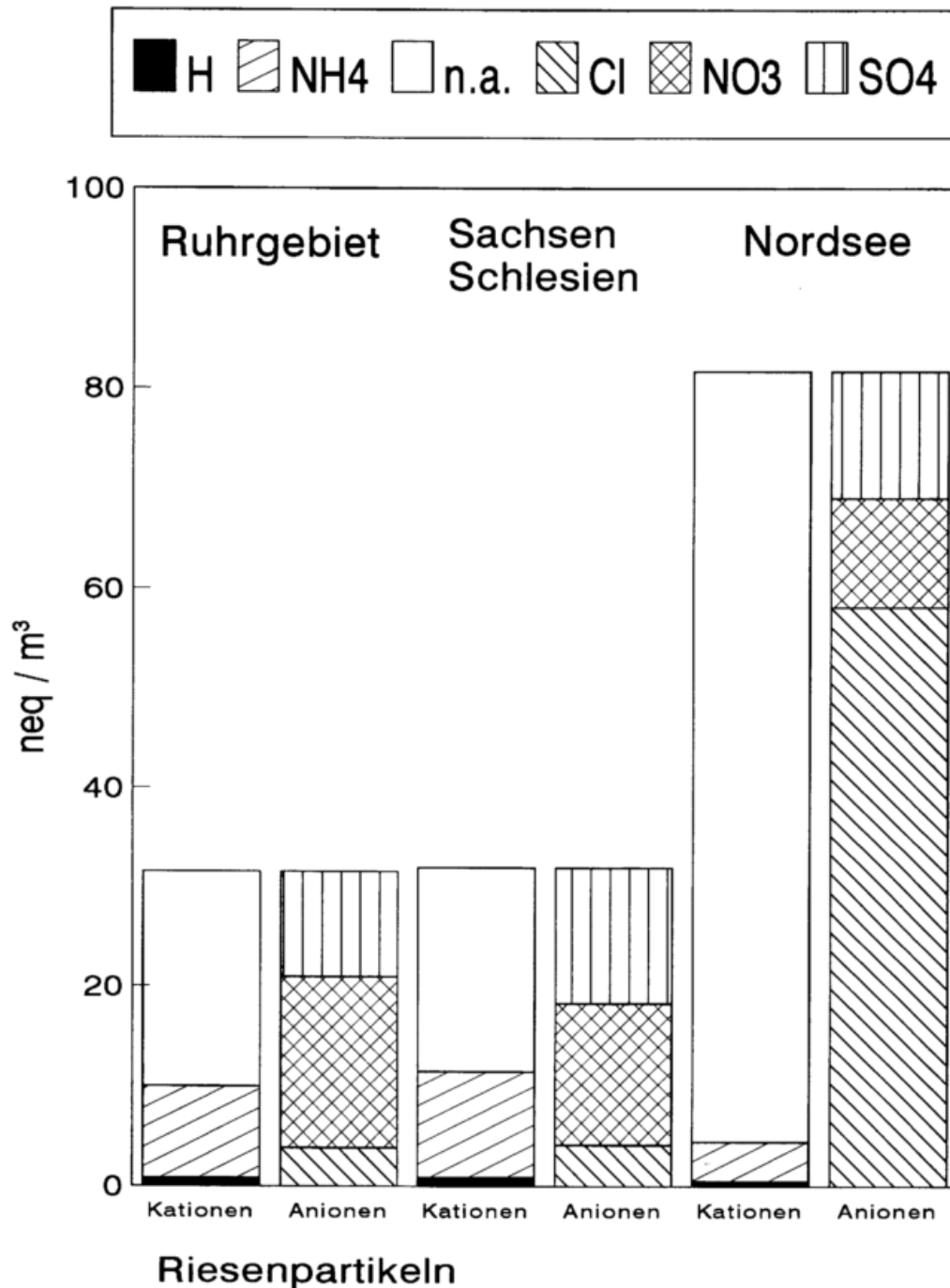


Abb. 25a: In Hamburg-Sasel gemessene mittlere Ionenkonzentrationen der Riesenpartikeln aus bestimmten Herkunftgebieten in Nano-Äquivalent (neq) pro m³.
n.a. = nicht analysiert

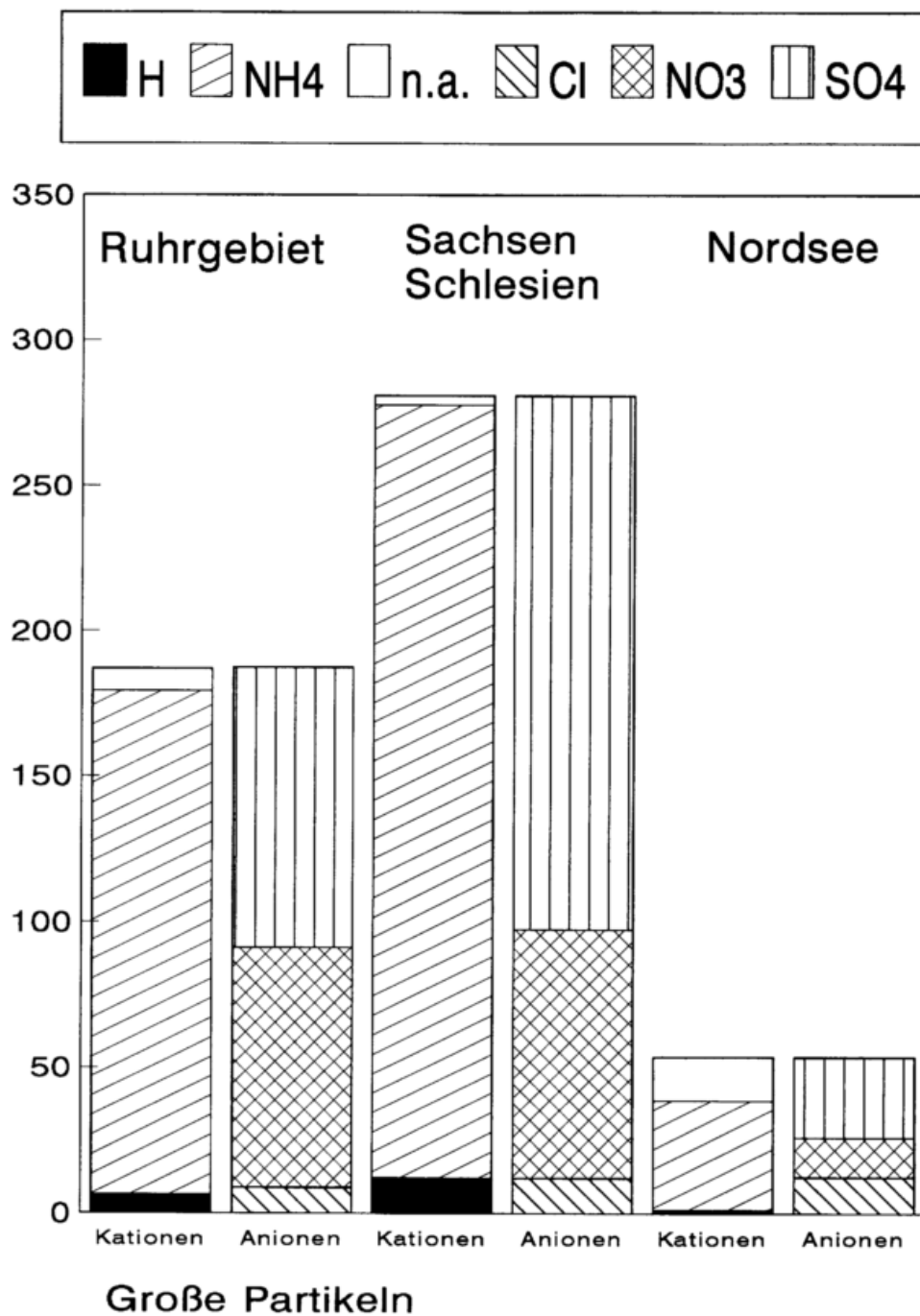


Abb. 25b: In Hamburg-Sasel gemessene mittlere Ionenkonzentrationen der Großen Partikeln aus bestimmten Herkunftgebieten in Nano-Äquivalent (neq) pro m³.
n.a. = nicht analysiert

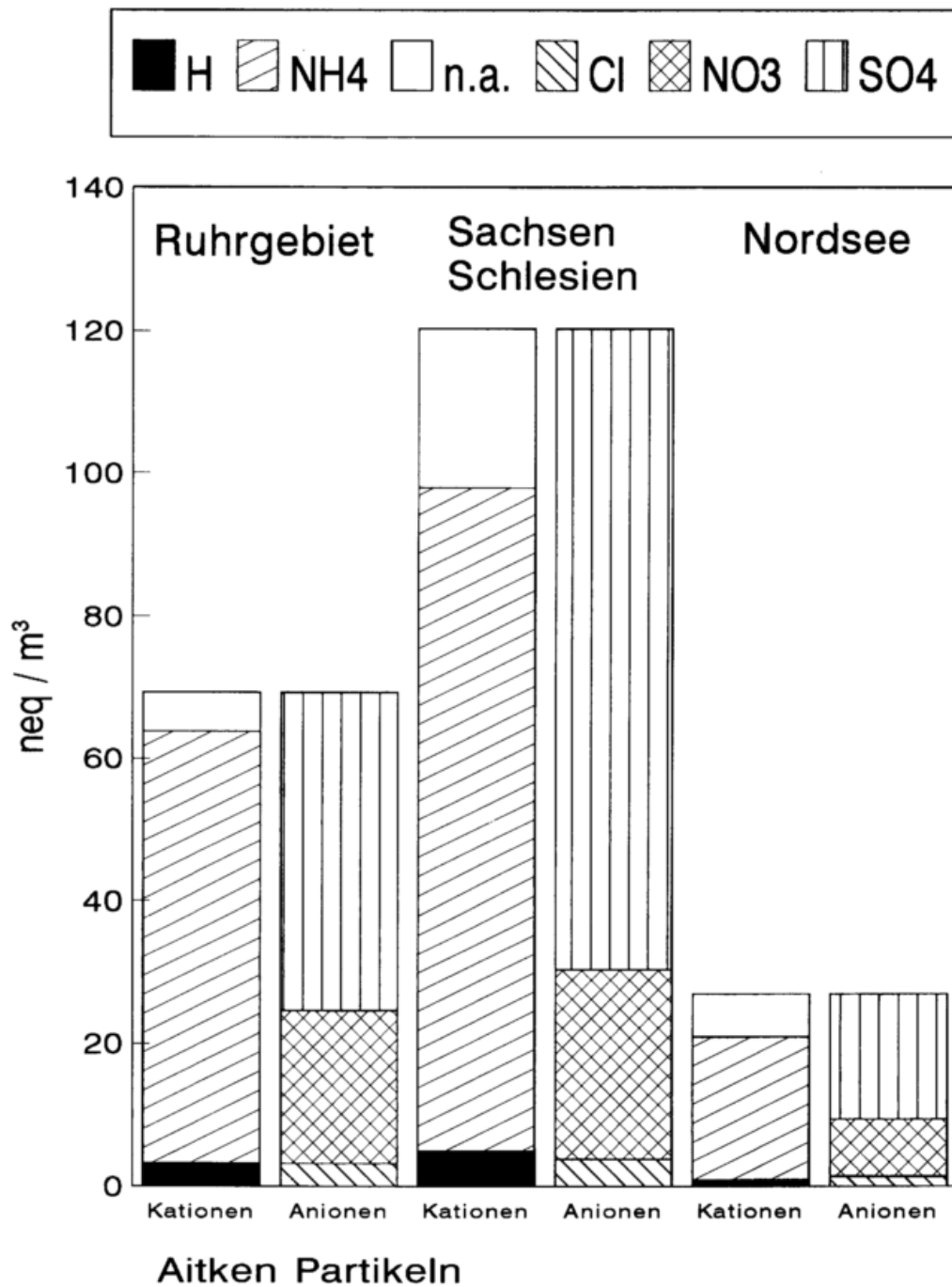


Abb. 25c: In Hamburg-Sasel gemessene mittlere Ionenkonzentrationen der Aitkenpartikeln aus bestimmten Herkunftgebieten in Nano-Äquivalent (neq) pro m³.
n.a. = nicht analysiert

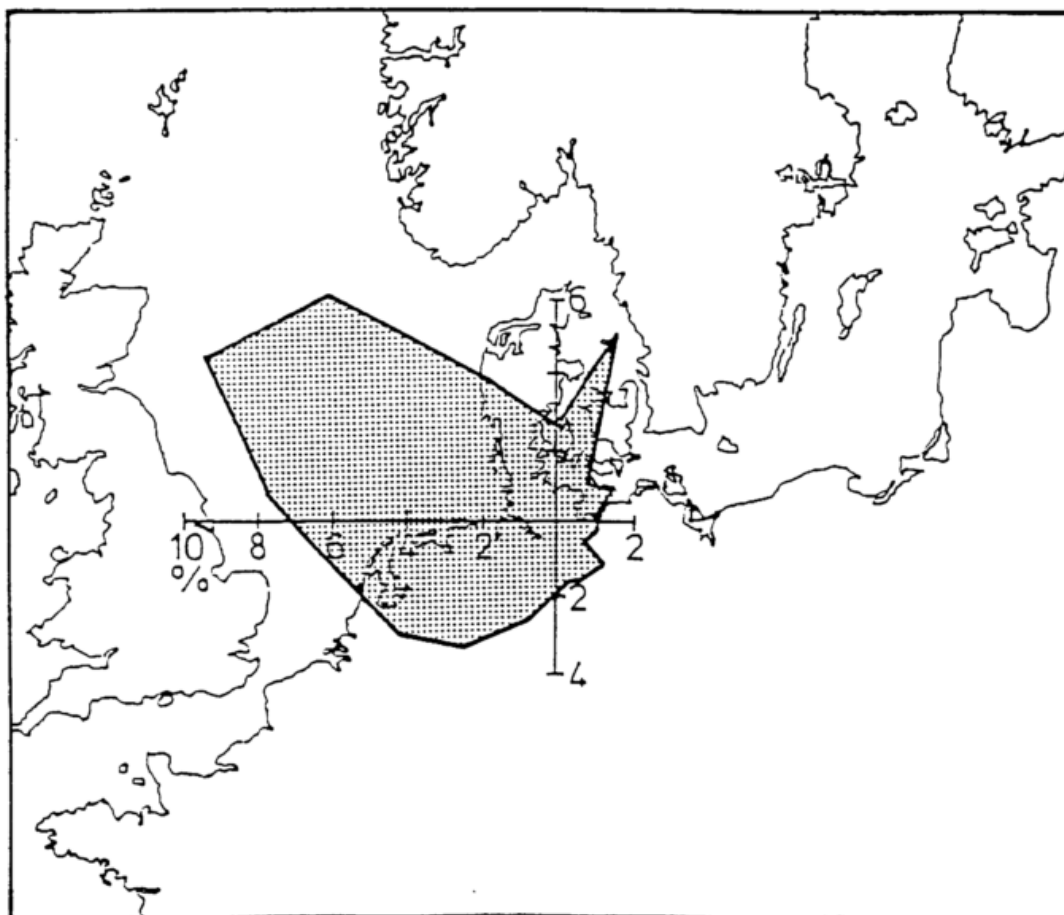


Abb. 26: Seesalzanteil (%) am Aerosol in Abhängigkeit von der Windrichtung in Hamburg-Sasel, 1985 -1988.

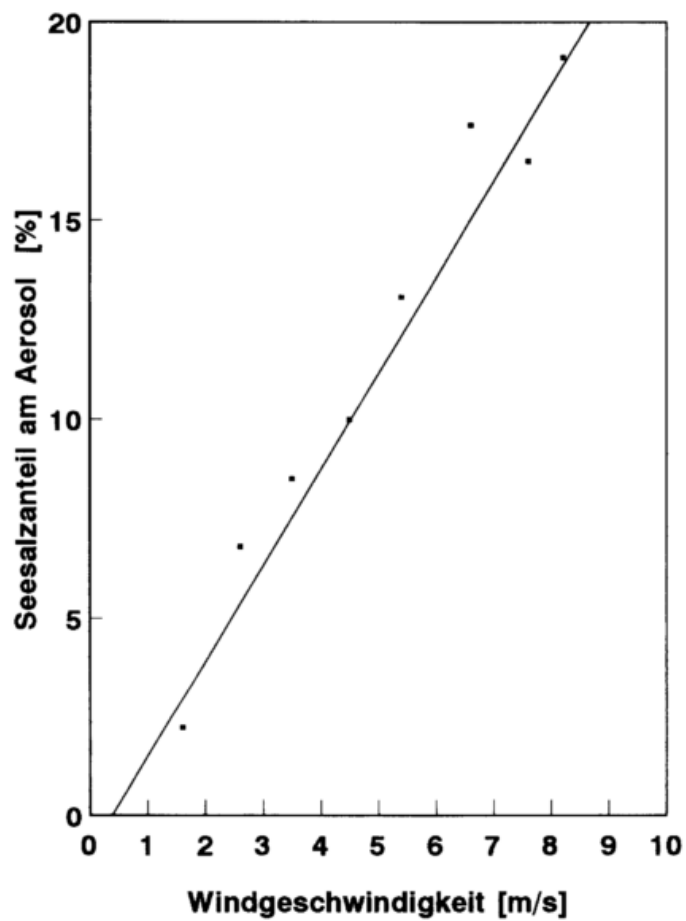


Abb. 27: Seesalzanteil am Aerosol in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit bei Wind aus Nordwest in Hamburg-Sasel, 1985 - 1988.

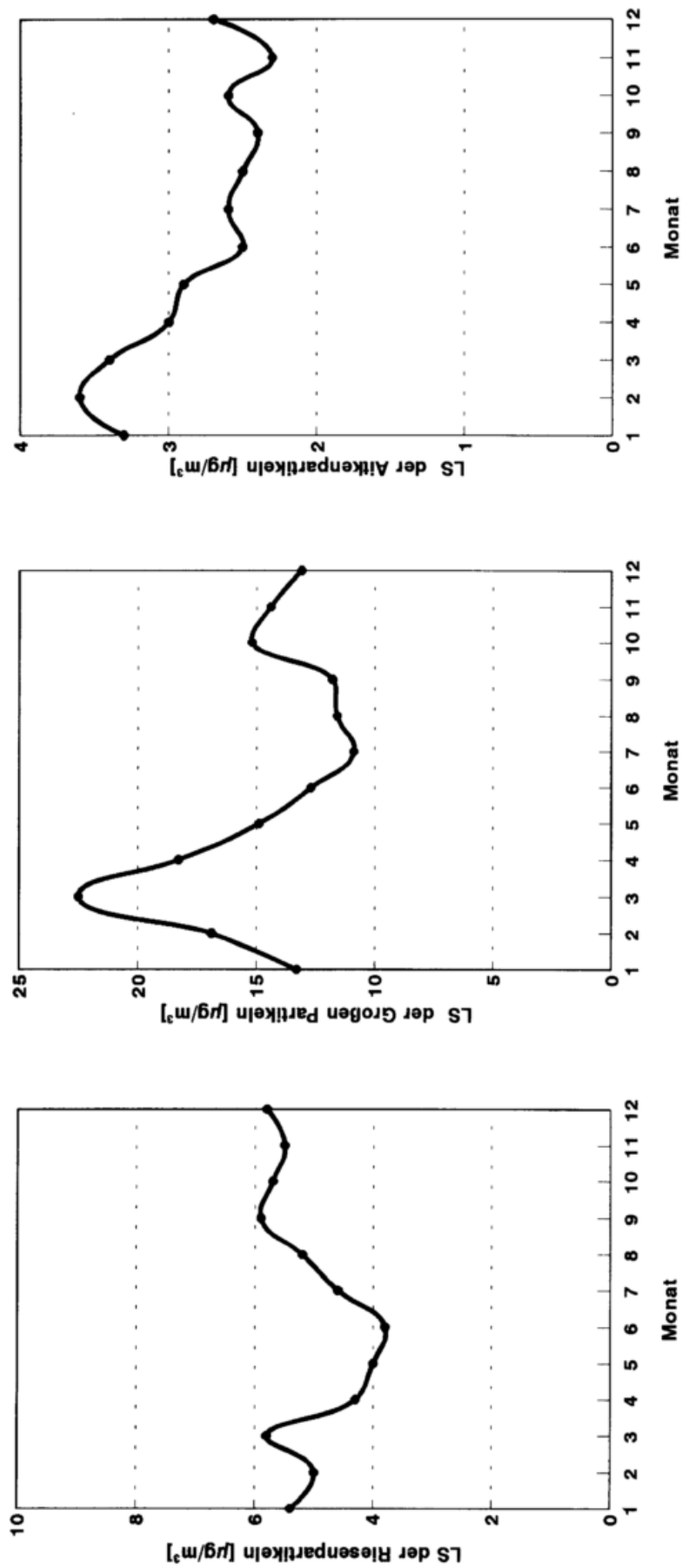


Abb. 28a-c: Mittlerer Jahresgang der löslichen Substanz (LS) im Aerosol in Hamburg-Sasel
(links: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, rechts: Aitkenpartikeln).
Mittlere Monatsmittel 1982 - 1992.

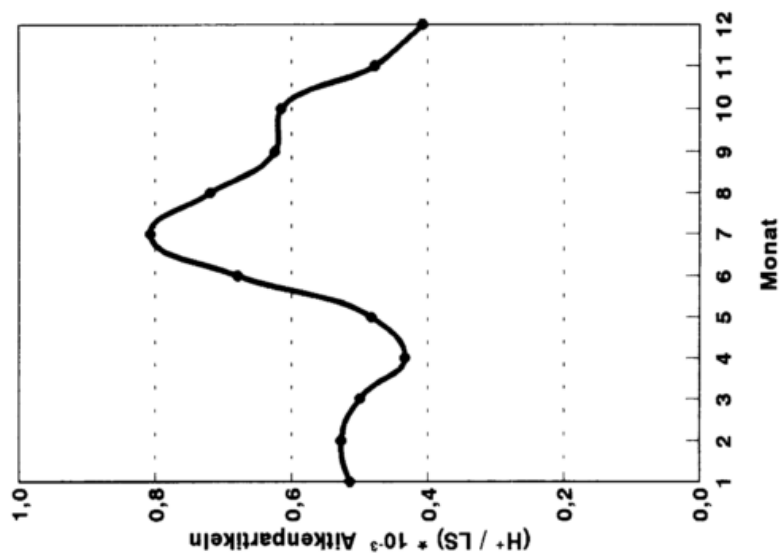
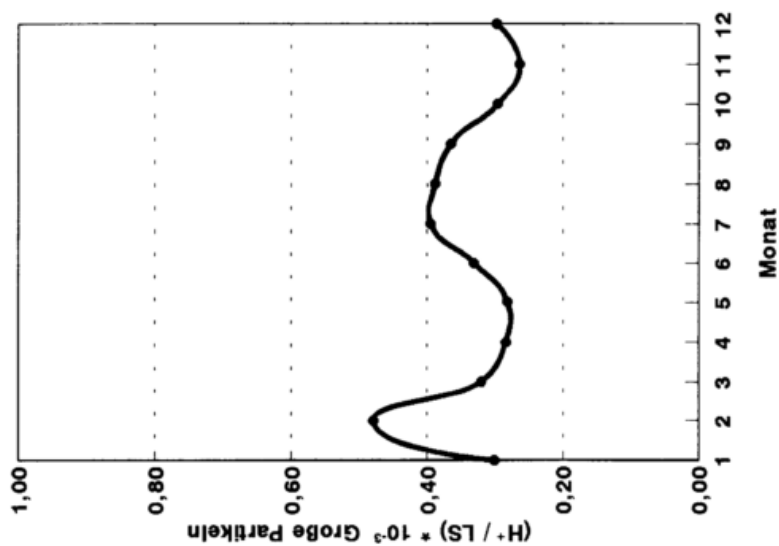
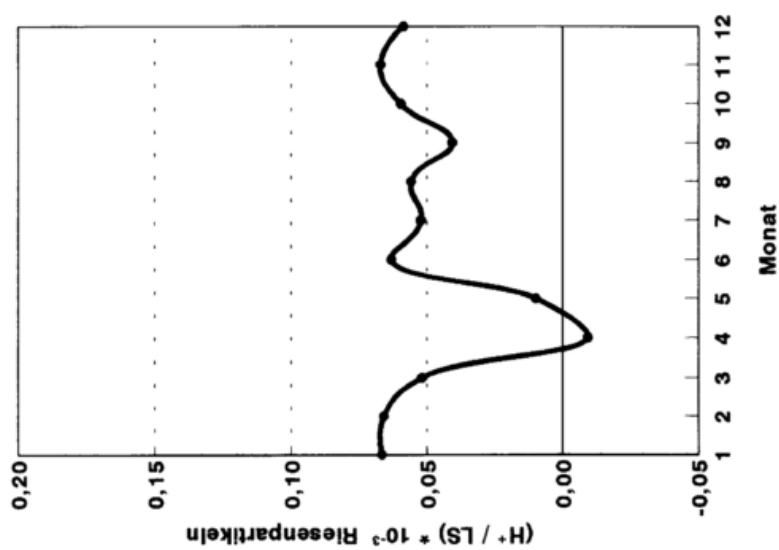


Abb. 29a-c: Mittlerer Jahresgang des Verhältnisses von H^+ zur wasserlöslichen Substanz im Aerosol in Hamburg-Sasel
(links: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, rechts: Aitkenpartikeln).
Mittlere Monatsmittel 1982 - 1992.

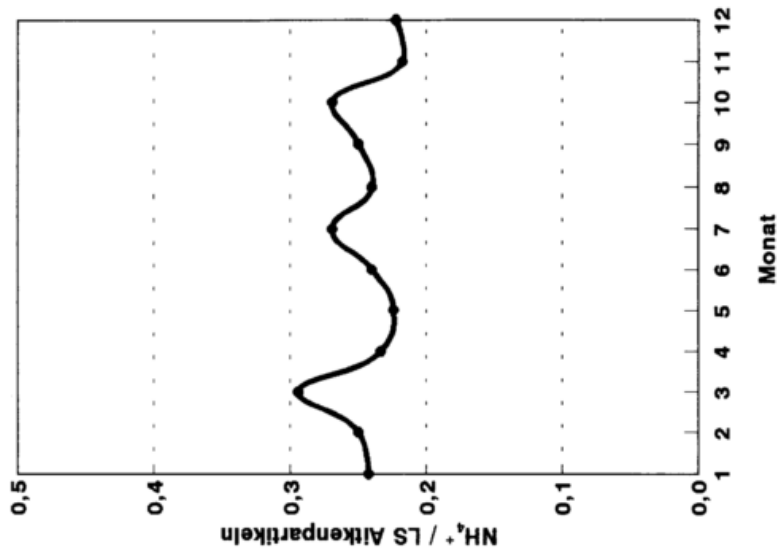
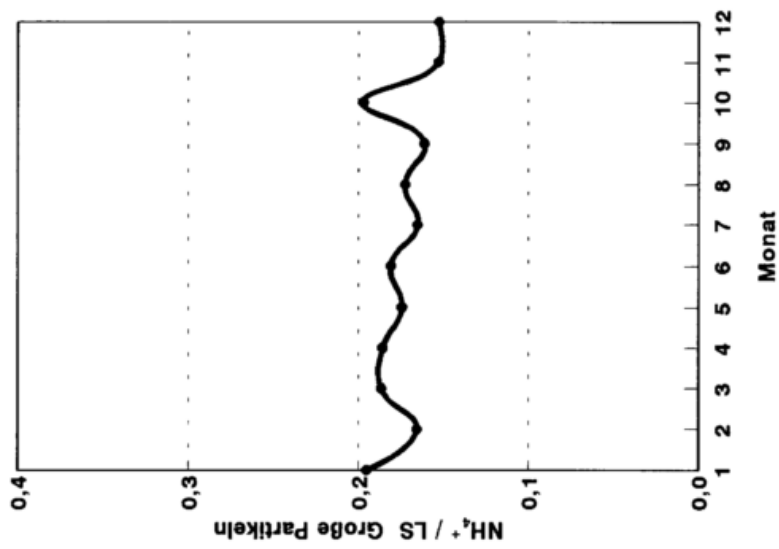
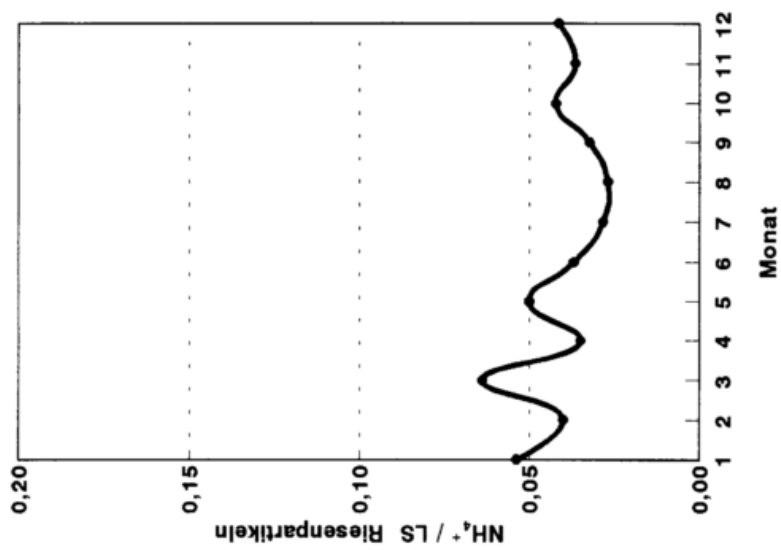


Abb. 30a-c: Mittlerer Jahresgang des Verhältnisses von NH_4^+ zur wasserlöslichen Substanz im Aerosol in Hamburg-Sasel
(links: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, rechts: Aitkenpartikeln).
Mittlere Monatsmittel 1985 - 1992.

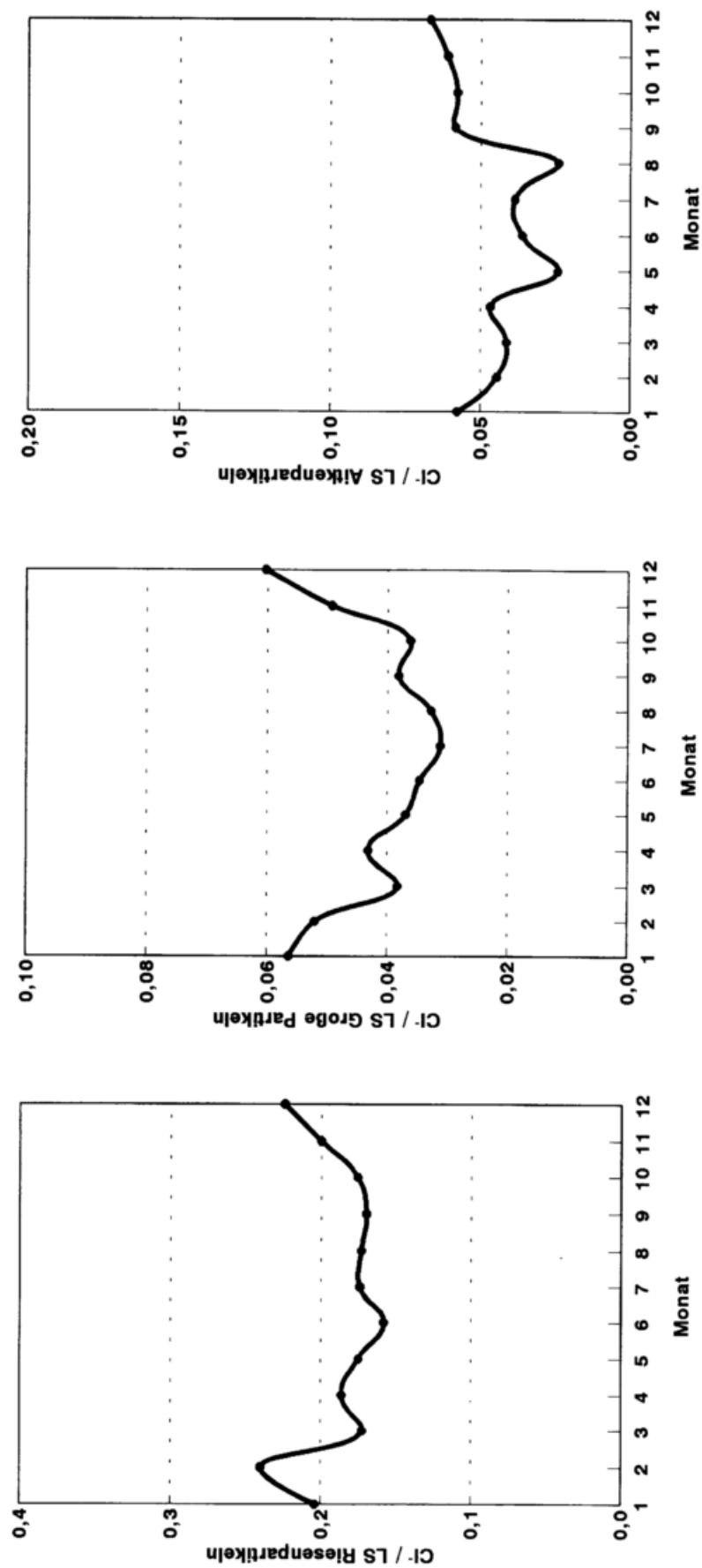


Abb. 31a-c: Mittlerer Jahresgang des Verhältnisses von Cl^- zur wasserlöslichen Substanz im Aerosol in Hamburg-Sasel
(links: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, rechts: Aitkenpartikeln).
Mittlere Monatsmittel 1985 - 1992.

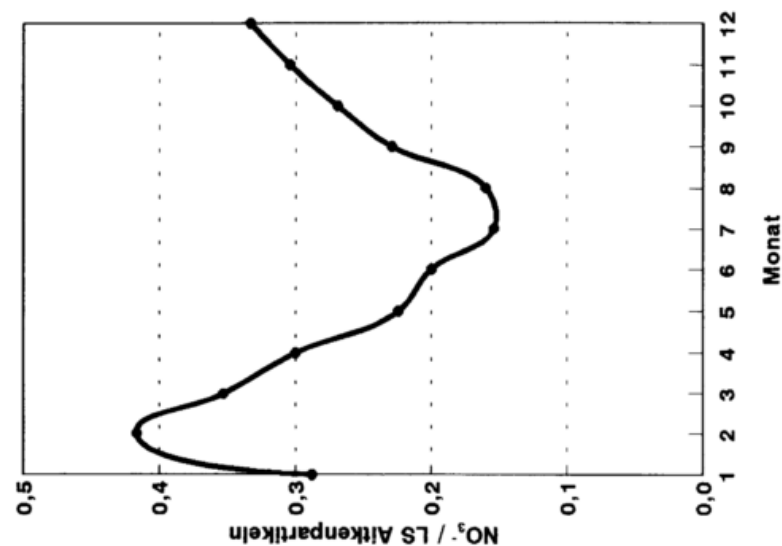
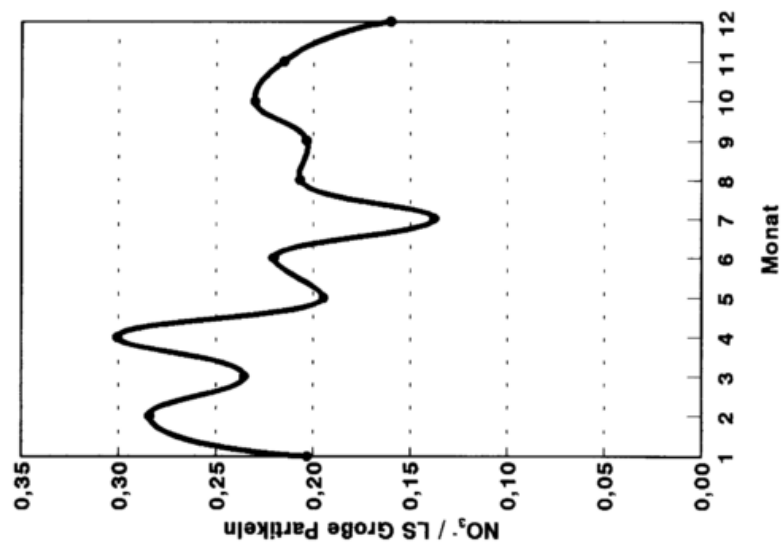
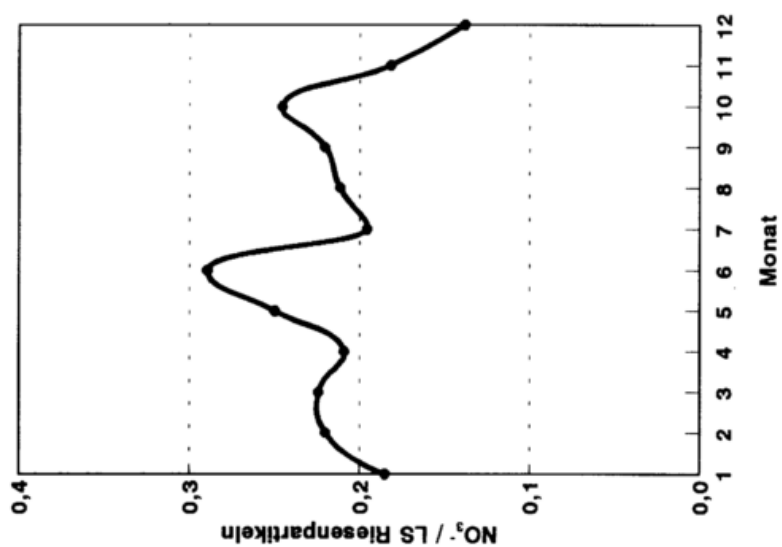


Abb. 32a-c: Mittlerer Jahresgang des Verhältnisses von NO₃⁻ zur wasserlöslichen Substanz im Aerosol in Hamburg-Sasel
(links: Riesenpartikeln, Mitte: Grobe Partikeln, rechts: Aitkenpartikeln).
Mittlere Monatsmittel 1985 - 1992.

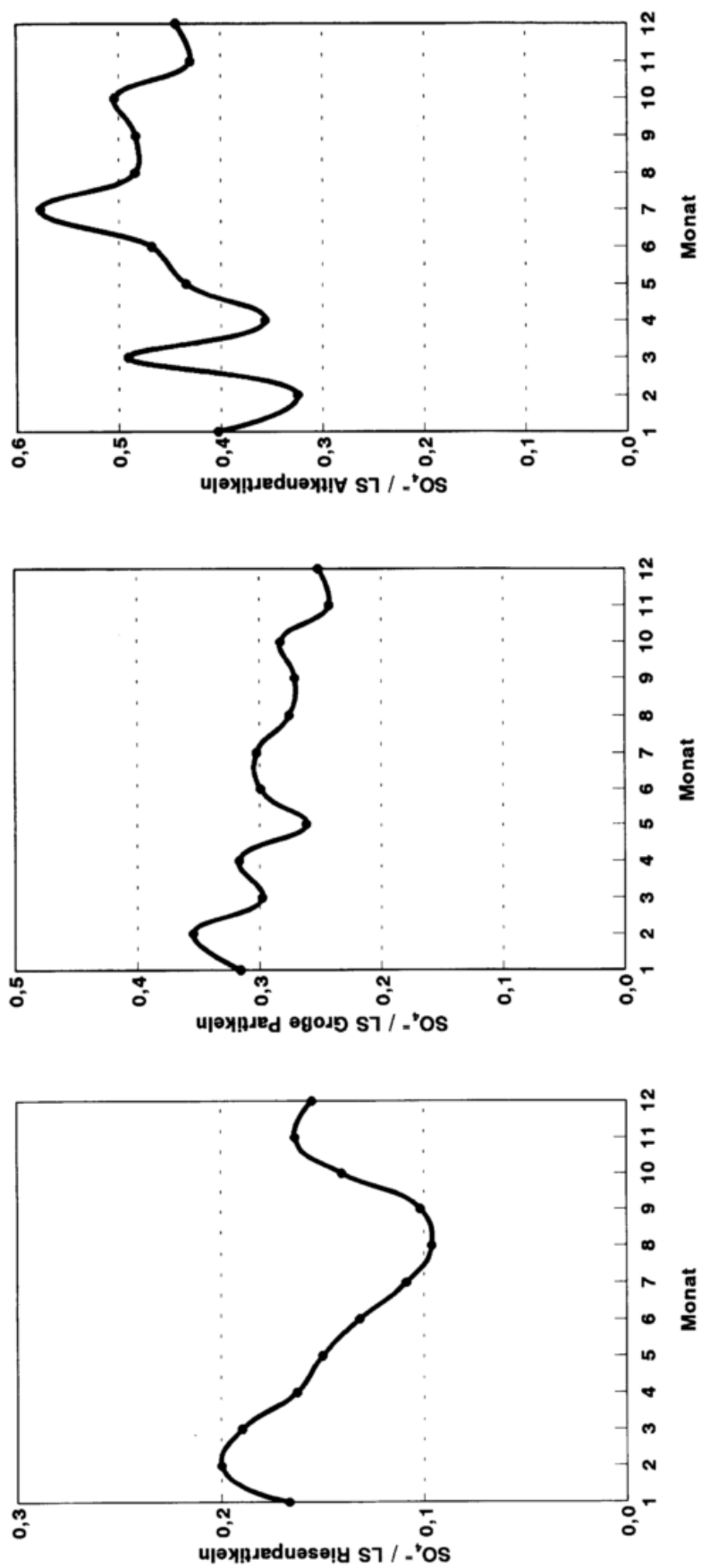


Abb. 33a-c: Mittlerer Jahresgang des Verhältnisses von SO_4^{2-} zur wasserlöslichen Substanz im Aerosol in Hamburg-Sasel
(links: Riesenpartikeln, Mitte: Große Partikeln, rechts: Aitkenpartikeln).
Mittlere Monatsmittel 1985 - 1992.

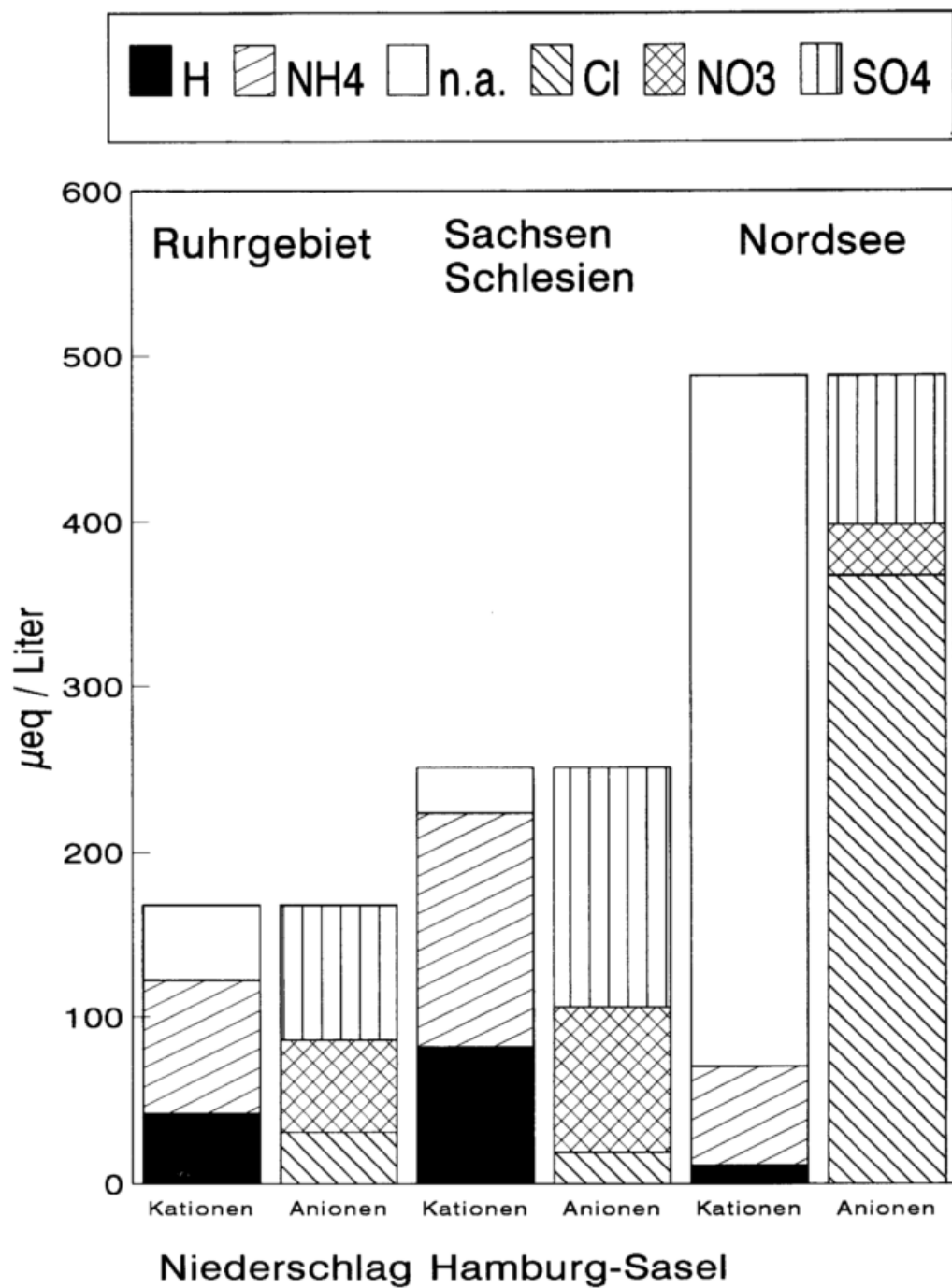


Abb. 34: In Hamburg-Sasel gemessene mittlere Ionenkonzentration im Niederschlag aus bestimmten Herkunftgebieten in Mikro-Äquivalent (μeq) pro Liter.
n.a. = nicht analysiert

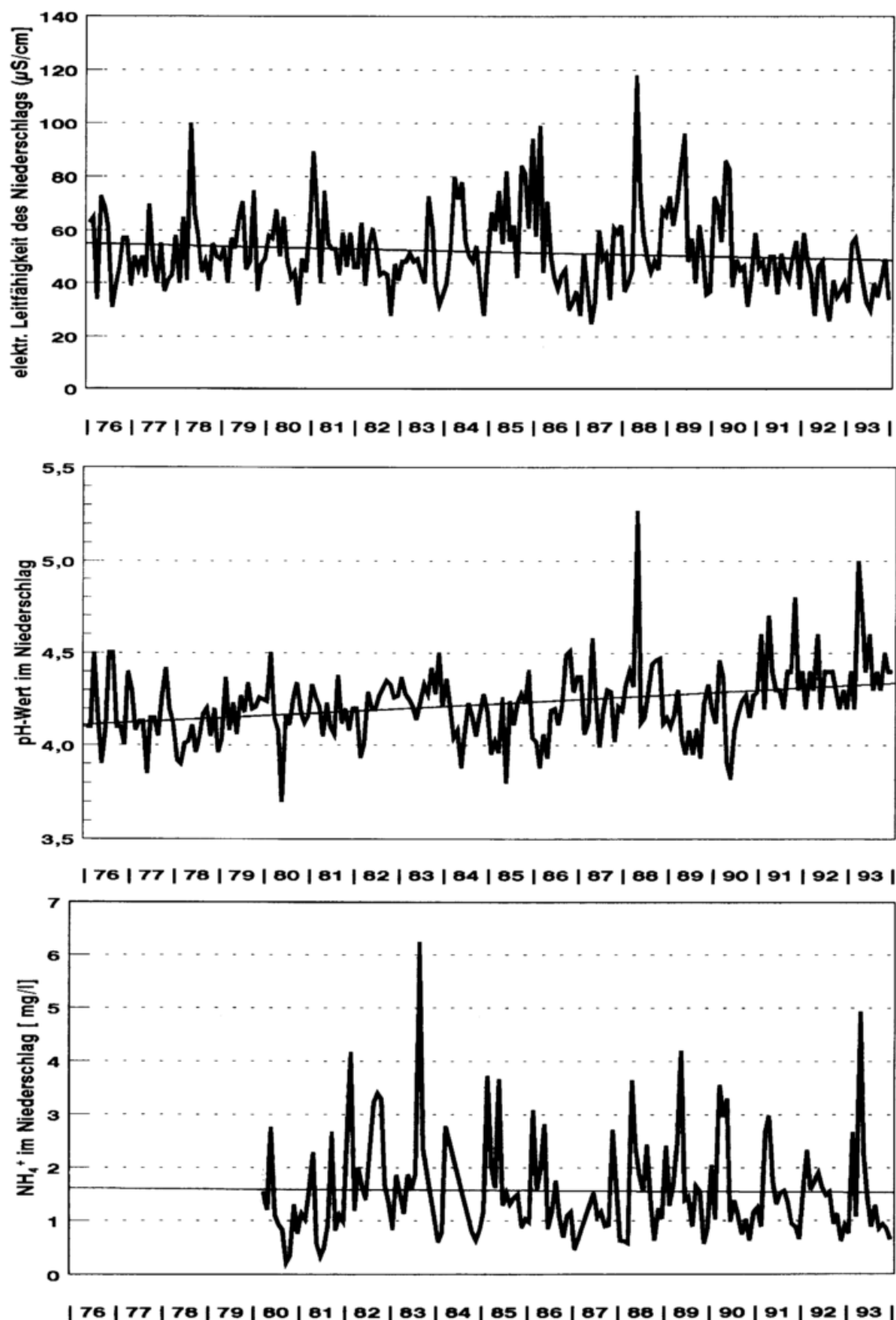


Abb. 35a-c: Langjähriger Trend der elektrischen Leitfähigkeit im Regen und der Regeninhaltsstoffe in Hamburg Saseel (oben: elektr. LF, Mitte: ph-Wert, unten: Ammonium).
Monatsmittel 1976 bzw. 1980 - 1993.

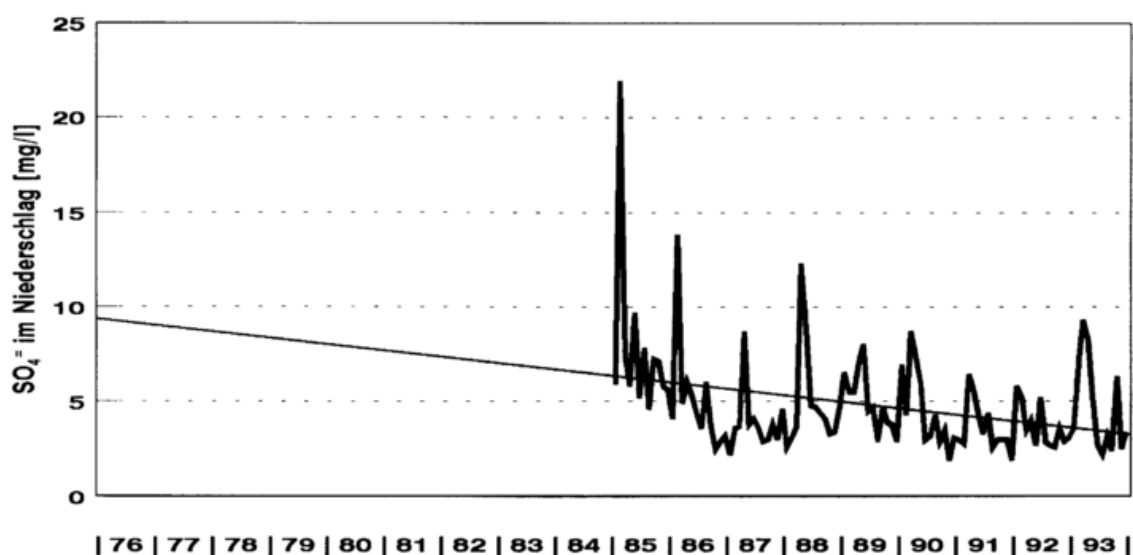
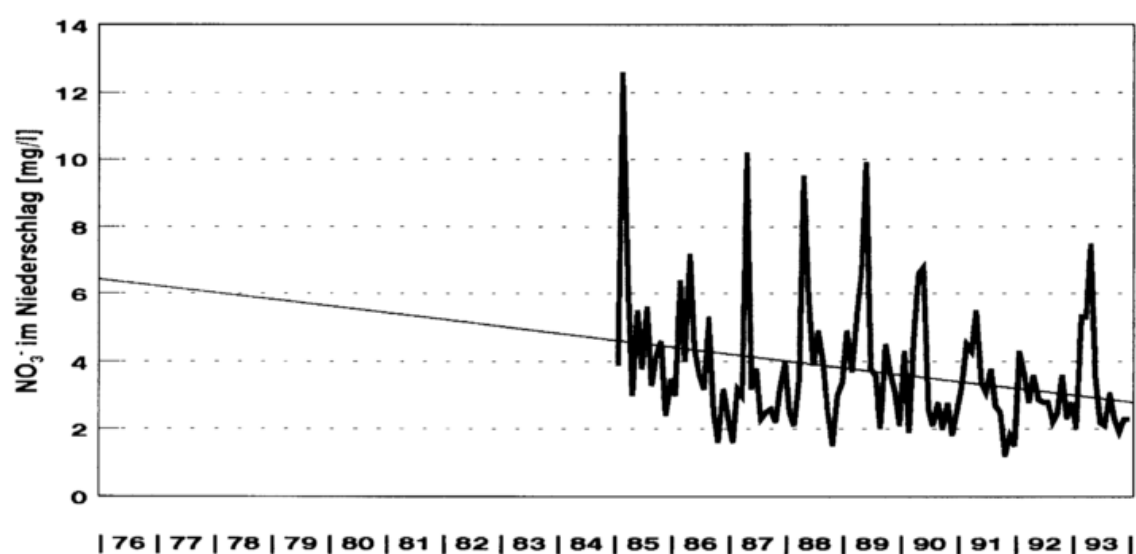
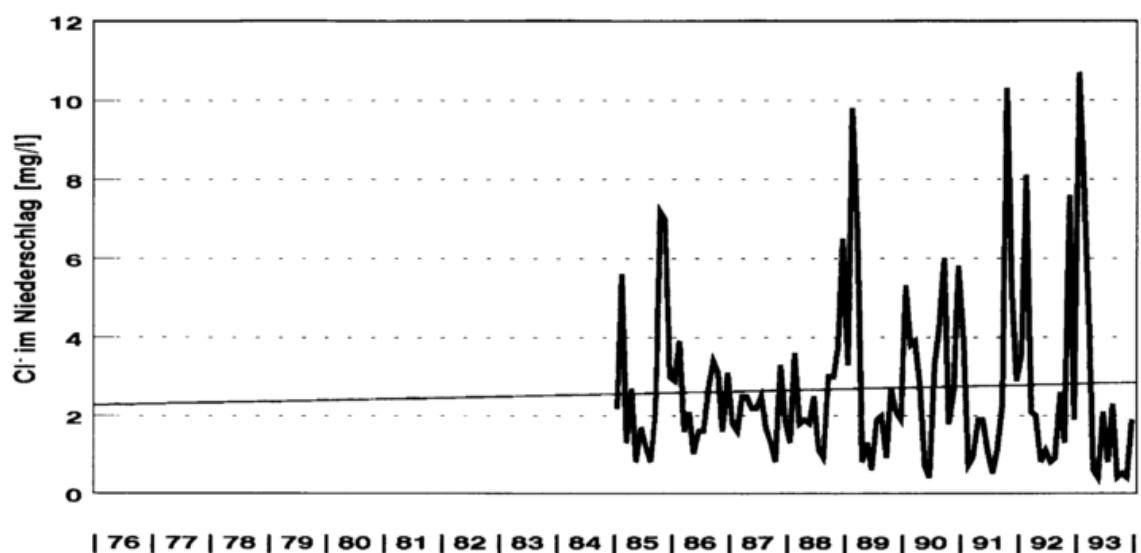


Abb. 35d-f: Langjähriger Trend der Regeninhaltsstoffe in Hamburg-Sasel (oben: Chlorid, Mitte: Nitrat, unten: Sulfat). Monatsmittel 1985 - 1993.

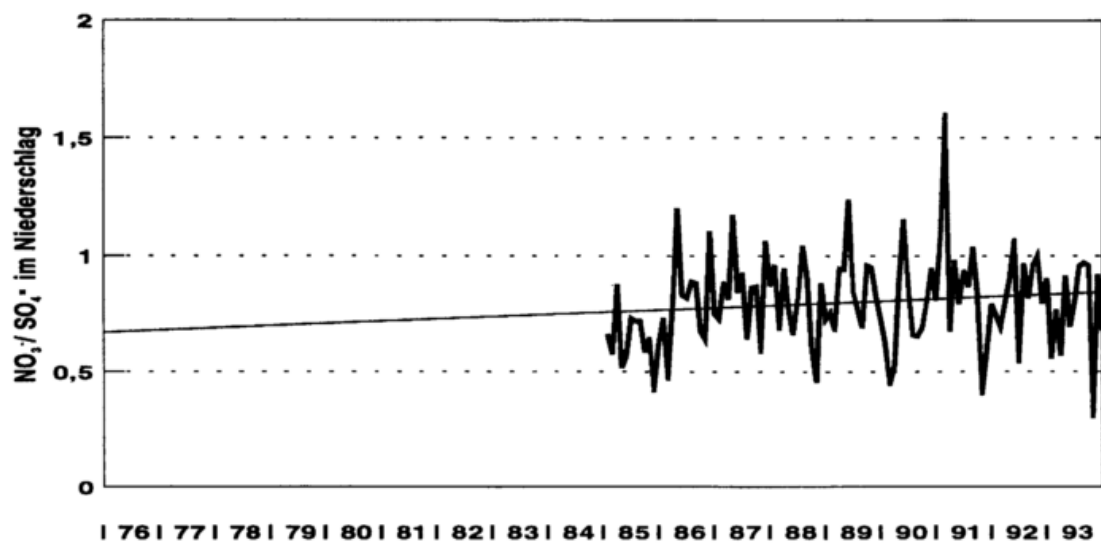


Abb. 35g: Langjähriger Trend des Verhältnisses von Nitrat zu Sulfat im Niederschlag in Hamburg-Sasel.
Monatsmittel 1985 - 1993.

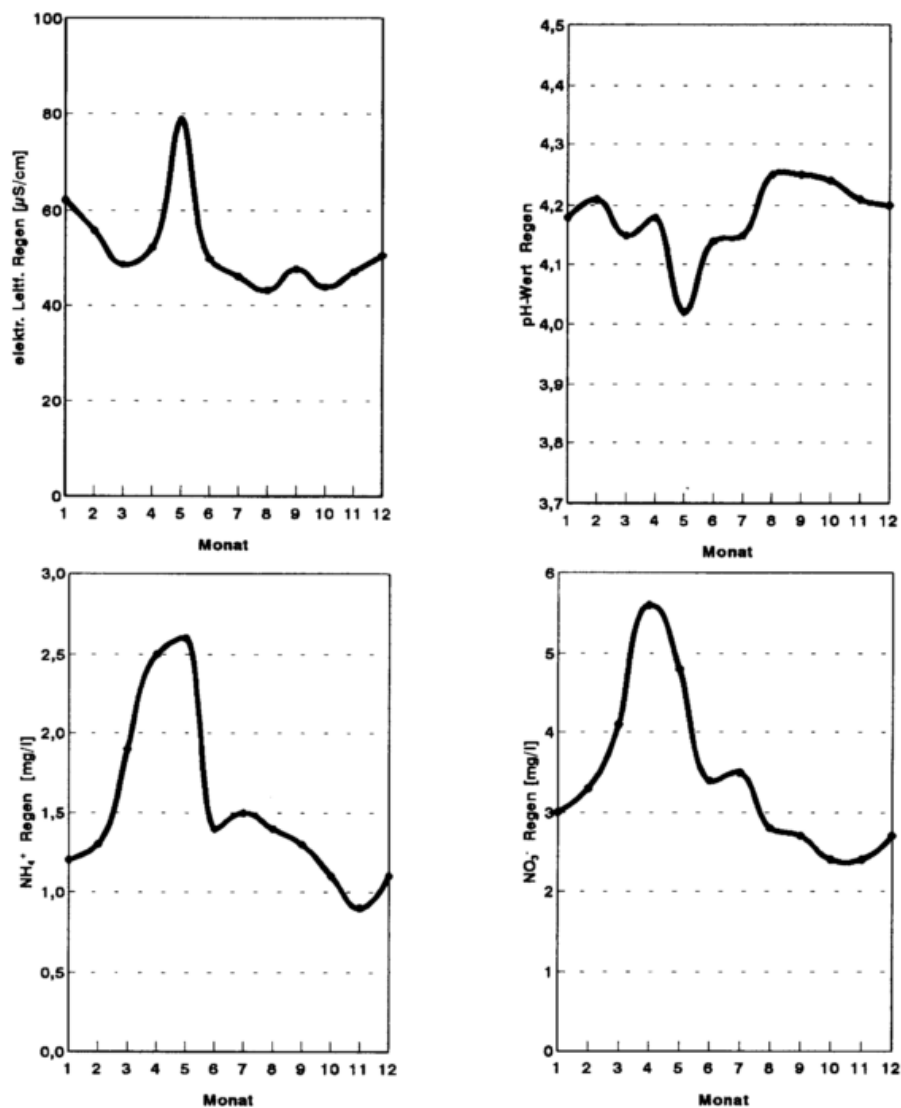


Abb. 36a-d: Mittlerer Jahresgang der elektrischen Leitfähigkeit im Regen und der Regeninhaltsstoffe in Hamburg-Sasel (links oben: elektr. LF, rechts oben: pH-Wert, links unten: Ammonium, rechts unten: Nitrat). Mittlere Monatsmittel 1976 bzw. 1980 - 1992 (Nitrat 1985 - 1992).

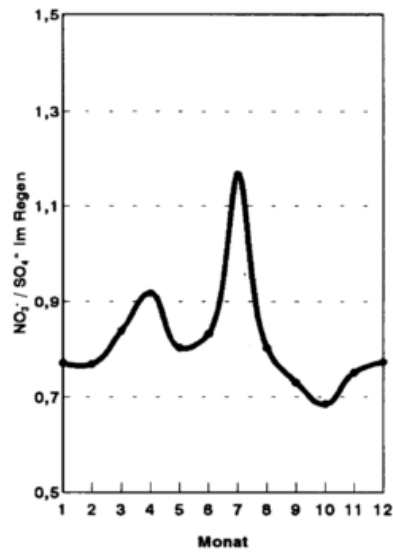
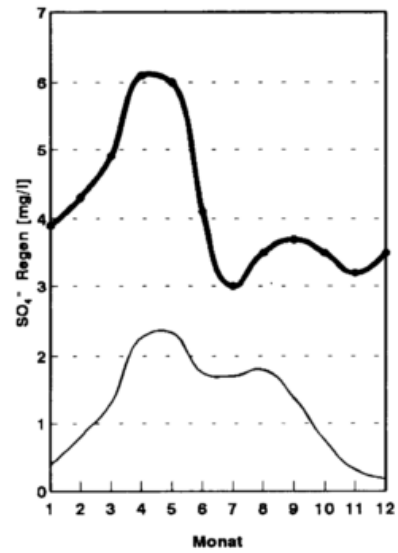
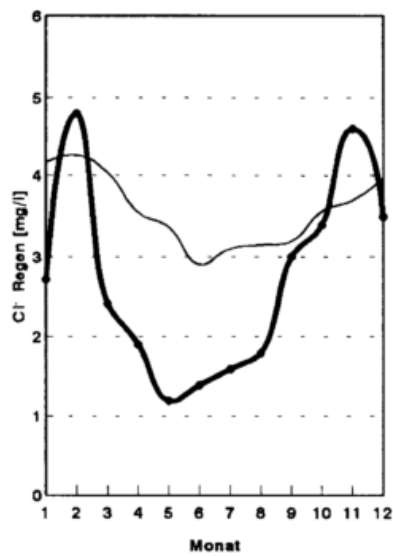


Abb. 36e-g: Mittlerer Jahresgang der Regeninhaltsstoffe in Hamburg Sasel (links oben: Chlorid, rechts oben: Sulfat, links unten: Verhältnis von Nitrat zu Sulfat). Mittlere Monatsmittel 1985 - 1992. Dünne Kurve im linken oberen Bild: Windgeschwindigkeit. Dünne Kurve im rechten oberen Bild: $W = \text{SO}_2 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2(\text{G})$ (s. Text).