

**Physikalisch-chemische Eigenschaften
troposphärischer Aerosolpartikel:
Variabilität und meteorologische Anwendungen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Geowissenschaften/Geographie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Gefion Brunnemann-Stubbe
aus Hamburg

Frankfurt am Main 2002

D F 1

Vom Fachbereich Geowissenschaften/Geographie der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Oschmann

1. Gutachter: Prof. Dr. Gottfried Hänel

2. Gutachter: PD Dr. Dr. habil. Ralph Dlugi

Datum der Disputation: 1. Oktober 2002

Inhaltsübersicht

Liste der Abkürzungen und Symbole	5
1 Einleitung	7
1.1 Überblick über die grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften atmosphärischer Partikel	8
1.1.1 Größe und Größenverteilung	8
1.1.2 Chemische Zusammensetzung	10
1.2 Meteorologische Wirkungen von Aerosolpartikeln	11
1.2.1 Direkte Klimawirkung	12
1.2.2 Indirekte Klimawirkung	13
1.2.3 Einordnung der Bedeutung der klimarelevanten Wirkungen von Partikeln	14
1.3 Motivation und Zielsetzung der Arbeit	16
2 Experimentelles Vorgehen und Datenaufbereitung	19
2.1 Meßorte	19
2.1.1 Melpitz (51° 32' N, 12° 54' O, 96 m ü. NN)	19
2.1.2 Hoher Peißenberg (47° 48' N, 11° 01' O, 989 m ü. NN)	21
2.2 Verwendete Meß- und Sammelgeräte	22
2.2.1 Impaktor	22
2.2.2 Aethalometer	26
2.3 Meteorologische Daten	28
2.4 Datenaufbereitung	29
2.4.1 Statistische Maßzahlen	29
2.4.2 Signifikanzprüfung	31
2.5 Zusammenfassung	33
3 Ergebnisse der Meßkampagnen	35
3.1 Übersicht über die Messungen	36
3.1.1 Melpitz 26.08.-09.09.1991	36
3.1.2 Melpitz 07.-24.09.1993	41
3.1.3 Melpitz 19.09.-12.10.1994	46
3.1.4 Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993	50
3.1.5 Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994	55
3.2 Meteorologische Einflußfaktoren	60
3.2.1 Luftmassen	60
3.2.2 Luftmassengrenzen	63
3.2.3 Tageszeitliche Veränderungen der Grenzschicht	65
3.2.4 Lokale meteorologische Parameter	72

3.3	Zusammenfassung der Meßwerte	81
3.3.1	Meteorologische Meßgrößen	81
3.3.2	Ionenbilanzen	84
3.3.3	Massenkonzentrationen der einzelnen Partikelbestandteile sowie der Gesamtmasse der Partikel	86
3.3.4	Relative chemische Zusammensetzung der Partikel	103
3.4	Zusammenfassung	110
4	Klassifikation und Variabilitätsuntersuchungen	113
4.1	Beschreibung der Klassifikationskriterien	114
4.2	Klassifikation der Meßdaten und Auswirkungen der Klassifikation auf die Variabilität der Meßgrößen	120
4.2.1	Meteorologische Meßgrößen	120
4.2.2	Massenkonzentrationen der chemischen Partikelbestandteile und der Gesamtmasse der Partikel	136
4.2.3	Relative chemische Zusammensetzung der Partikel	158
4.3	Zusammenfassung	168
5	Meteorologische Anwendungen der Meßergebnisse	171
5.1	Absorption solarer Strahlung durch Partikel	171
5.1.1	Grundlagen	171
5.1.2	Absorptionskoeffizient der trockenen Partikel σ_{APt}	176
5.1.3	Erwärmungsraten und Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode	183
5.1.4	Zusammenfassung	191
5.2	Partikelwachstum mit zunehmender relative Feuchte	193
5.2.1	Grundlagen	193
5.2.2	Exponentieller Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0	196
5.2.3	Verhältnis des Radius' feuchter Partikel zu dem trockener Partikel r/r_0	203
5.2.4	Zusammenfassung	207
5.3	Zusammenfassung	208
6	Zusammenfassung und Ausblick	211
Anhang 1	Zusammenstellung der Meßdaten	217
Anhang 2	Großwetterlagen, Luftmassen, Trajektorienklassen	236
Anhang 3	Häufigkeitsverteilungen	240
	Verzeichnis der zitierten Literatur	246

Liste der Abkürzungen und Symbole

ab	abends
Abb.	Abbildung
aed	aerodynamischer Äquivalentdurchmesser
Anh.	Anhang
BW	Blindwert
d	Durchmesser
G	Globalstrahlung
Gl.	Gleichung
gr	große Partikel ($1,72 \mu\text{m} < \text{aed} < 21 \mu\text{m}$)
HP 93	Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg, 18.05.-13.07.1993
HP 94	Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg, 10.05.-03.07.1994
Kap.	Kapitel
kl	kleine Partikel ($0,04 \mu\text{m} < \text{aed} < 1,72 \mu\text{m}$)
LM	wasserlösliche Masse
M	Gesamtmasse
Max	Maximum
Med	Median (= P_{50})
MEL 91	Meßkampagne in Melpitz 26.08.-09.09.1991
MEL 93	Meßkampagne in Melpitz 07.-24.09.1993
MEL 94	Meßkampagne in Melpitz 19.09.-12.10.1994
MEZ	Mitteleuropäische Zeit
mi	mittags
Min	Minimum
mo	morgens
Mw	arithmetischer Mittelwert
N	Trajektorienklasse Nord
n	Anzahl
na	nachmittags
O	Trajektorienklasse Ost
p	Luftdruck
P_x	Perzentil der Häufigkeitsverteilung mit z. B. $x = 50$ (P_{50} , Median)
r^2	Bestimmtheitsmaß
r	Partikelradius
r_0	Radius des trockenen Partikels
rF	relative Feuchte
S	Strahlungsangebot

S	Trajektorienklasse Süd
Stabw	Standardabweichung
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TK	Trajektorienklassen (Nord, Ost, Süd, West, X)
TZ	Tageszeitklassen (morgens, mittags, abends bzw. vormittags, nachmittags)
vo	vormittags
W	Trajektorienklasse West
WG	Windgeschwindigkeit
WR	Windrichtung
X	Trajektorienklasse X
dT/dt	Erwärmungsrate
ΔT	Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode
η^0	exponentieller Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung
ρ_0	Dichte der trockenen Partikel
ρ_w	Dichte von Wasser
σ_A	Absorptionskoeffizient

1 Einleitung

Die Atmosphäre ist ein Aerosol, das sich aus Gasen, Tropfen und Partikeln zusammensetzt. Diese Partikel unterschiedlichster Herkunft sind in der Atmosphäre in vielfältige Prozesse eingebunden. Obwohl sie nur einen geringen Massenanteil der Atmosphäre bilden, beeinflussen sie aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sowohl den Strahlungstransport als auch den Wasserkreislauf in der Atmosphäre wesentlich. Weiterhin stellen atmosphärische Partikel für viele chemische Reaktionen Ausgangsstoffe oder Reaktionsoberflächen zur Verfügung. Alle hier erwähnten Prozesse stehen miteinander in Wechselwirkung, so daß sich komplizierte Rückkopplungen ergeben, die zu einem großen Teil noch nicht vollständig verstanden sind.

Durch die Einbindung in unterschiedlichste Prozesse, die enge Verknüpfung mit dem Wettergeschehen, die starke Inhomogenität ihrer Quellen und ihre im Verhältnis zu anderen atmosphärischen Spurenstoffen relativ kurze Lebensdauer sind Aerosolpartikel in allen ihren Eigenschaften räumlich und zeitlich sehr veränderlich. Diese Variabilität und ein Mangel an geeigneten Meßdaten führen dazu, daß die Berechnungen der meteorologischen Wirkungen von Partikeln und damit auch ihres Einflusses auf das Klima mit großen Unsicherheiten behaftet sind.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Charakterisierung der bodennahen troposphärischen Aerosolpartikel geleistet werden. Es wurden während fünf Meßkampagnen von jeweils mehreren Wochen Dauer an zwei Orten Messungen der chemischen Zusammensetzung der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe durchgeführt und die meteorologischen Bedingungen während der Messungen dokumentiert. Anhand dieser Datensätze wurde die Abhängigkeit der Partikeleigenschaften und ihrer Variabilität von den Umgebungsbedingungen analysiert, und es wurden ihre Auswirkungen auf meteorologische Prozesse untersucht.

In diesem einleitenden Kapitel wird zunächst ein Überblick über die wichtigsten Eigenschaften von Aerosolpartikeln gegeben und auf die Bedeutung ihrer meteorologischen Wirkungen eingegangen. In diese Ausführungen wird die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit eingeordnet.

1.1 Überblick über die grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften atmosphärischer Partikel

Die Wirkungen der Partikel in der Atmosphäre werden unmittelbar von ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt. Daher erfolgt hier zunächst die kurze Beschreibung einiger im Hinblick auf die Wirkungen wichtiger Partikeleigenschaften.

1.1.1 Größe und Größenverteilung

Die Definition der Größe eines Partikels ist keineswegs trivial. Wenn die Partikel bei hoher relativer Feuchte von einer Wasserhülle umgeben sind, werden sie kugelförmig, und ihre Größe läßt sich leicht beschreiben. Sind die Partikel hingegen trocken, so sind sie meistens sehr unregelmäßig geformt, und es sind verschiedene Größendefinitionen möglich. Insbesondere in Zusammenhängen, in denen gleichzeitig verschiedene physikalische Parameter zu berücksichtigen sind, ist es daher nötig, sich auf eine eindeutige Radiusdefinition zu beschränken und, falls erforderlich, bewußt Annahmen über unbekannte Eigenschaften zu machen. Hier wird der Volumenäquivalentradius r verwendet, der für den Radius einer Kugel steht, die das Volumen des Partikels (V) hat:

$$r = \sqrt[3]{3V/4\pi} \quad (1.1)$$

Betrachtet man die Größenverteilung der troposphärischen Aerosolpartikel, so lassen sich nach WHITBY (1978) drei Bereiche unterscheiden, die jeweils durch eine Normalverteilung beschrieben werden können: der Nukleationsbereich (Partikelradius $< 0,1 \mu\text{m}$), der Akkumulationsbereich (Partikelradius zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$) und die großen Partikel (Partikelradius $> 1 \mu\text{m}$). In Abbildung 1.1 ist schematisch eine Partikelgrößenverteilung mit den wesentlichen Entstehungsmechanismen, Quellen und Senken der Partikel dargestellt.

Partikel des Nukleationsbereichs werden zum einen primär emittiert, zum anderen entstehen sie durch Kondensation übersättigter Dämpfe. Die Partikel des Akkumulationsbereichs können ebenfalls direkt emittiert werden oder aus Partikeln des Nukleationsbereichs durch Koagulation oder heterogene Kondensation entstehen. Aufgrund der ähnlichen Entstehungsmechanismen werden Partikel des Nukleationsbereichs und des Akkumulationsbereichs oft unter dem Oberbegriff kleine Partikel (Partikelradius

$< 1 \mu\text{m}$) zusammengefaßt. Große Partikel werden entweder mechanisch erzeugt (Aufwirbelung von Partikeln, Zerplatzen aufsteigender Blasen in Ozeanen), direkt emittiert oder entstehen beim Verdampfen von Wolkentropfen. Koagulation von Partikeln des Akkumulationsbereichs zu großen Partikeln findet ebenfalls statt, sie ist aber von untergeordneter Bedeutung. Die wichtigsten Entfernungsmechanismen für Partikel aus der Atmosphäre sind trockene Deposition durch Impaktion und Sedimentation sowie nasse Deposition mit dem Niederschlag (*in cloud scavenging, below cloud scavenging*) (z. B. PROSPERO et al. 1983, PACYNA 1995). Die endgültige Senke für alle Partikel ist also die Erdoberfläche.

Die Lebensdauer der Partikel, ihre Verteilung in der Atmosphäre und die Ausprägung der Größenverteilung ergeben sich aus der Effektivität der Quellen und der Senken. Sehr kleine und sehr große Partikel haben eine Lebensdauer im Bereich von Minuten bis Stunden, die Lebensdauer der Partikel im Akkumulationsbereich beträgt etwa zwei bis

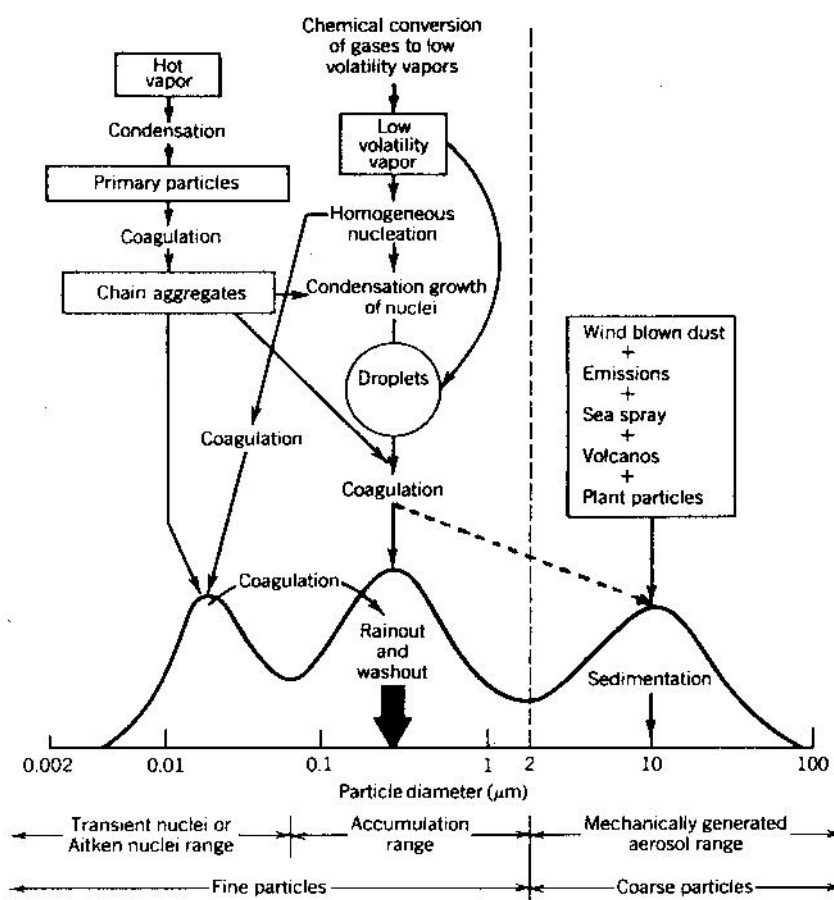


Abbildung 1.1 Schematische Größenverteilung atmosphärischer Partikel nach WHITBY (1978)

zehn Tage (PACYNA 1995, WARNECK 1987, OGREN und CHARLSON 1983). Die Hauptmasse der Partikel befindet sich in der Troposphäre und dort über Gebieten mit der stärksten natürlichen oder anthropogenen Partikelproduktion, wie den großen Wüstengebieten und Europa, Ostasien und Nordamerika (primäre Maxima), oder mit geringen Entfernungsraten, wie der Arktis und der Antarktis (sekundäre Maxima).

Während ihres Aufenthalts in der Atmosphäre sind die Partikel ständigen Umwandlungen durch die Kondensation von Spurengasen, durch Koagulation und chemische Reaktionen ausgesetzt. Diese Umwandlungen werden ebenso wie auch die Reaktionsbedingungen bei der Entstehung der Partikel, ihr Transport und ihre Entfernung aus der Atmosphäre ganz wesentlich von den meteorologischen Umgebungsbedingungen beeinflusst.

1.1.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Partikel, und damit auch ihre Struktur und Dichte, ist aufgrund der Vielzahl von Aerosolquellen sehr variabel, es sind aber einige Verallgemeinerungen möglich. So führen vollkommen verschiedene Entstehungsmechanismen (Abb. 1.1) dazu, daß sich kleine und große Partikel in ihrer Zusammensetzung grundsätzlich unterscheiden. Kleine Partikel bestehen zum überwiegenden Teil aus Sulfat, Nitrat und Ammonium. Sie sind vor allem anthropogenen Ursprungs und entstehen erst in der Atmosphäre durch die Oxidation von Gasen, nur wenige werden direkt emittiert (z. B. PANDIS und PILINIS 1995, PACYNA 1995). Weitere Bestandteile der kleinen Partikel sind anorganischer und organischer Kohlenstoff sowie in Spuren verschiedene Metalle (z. B. JUNGE 1963, WINKLER 1974, SEINFELD 1986, FINLAYSON-PITTS und PITTS 1986, HEINTZENBERG 1989). Große Partikel bestehen hingegen überwiegend aus mineralischem Material (Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mn, Sr), wenn sie über Landoberflächen entstanden sind, oder aus Seesalz, Sulfat und organischen Substanzen, wenn sie über dem Ozean entstanden sind. Die mineralischen Bestandteile liegen normalerweise in den gleichen Massenanteilen vor, wie sie in der Erdkruste des Ursprungsgebiets der Partikel zu finden sind (z. B. FINLAYSON-PITTS und PITTS 1986). In der Nähe starker Aerosolquellen kann es auch große Primärpartikel anderer Zusammensetzung geben.

Tabelle 1.1 Quellen der wichtigsten Bestandteile von Aerosolpartikeln

Bestandteil	Quellen
Chlorid	Seesalz, Gas-Emissionen: HCl (Müllverbrennung, Verbrennung salzhaltiger Kohle)
Nitrat	Gas-Emissionen: NO _x (biologische Prozesse, Verbrennung, Blitze, NH ₃ -Oxidation)
Sulfat	Gas-Emissionen: SO ₂ , Schwefelsäuregase, DMS, CS ₂ , H ₂ S (Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe, marine Flora, Vulkane)
Natrium	Seesalz
Ammonium	Gas-Emissionen: NH ₃
Kalium	Flugaschen, Strohverbrennung
Kalzium	Erdkruste, Zementwerke, Eisen-/Stahlwerke, Verbrennung
Metalle	Müllverbrennung, Metallverhüttung, Flugaschen, Erdkruste, Verbrennung
Minerale	Erdkruste
Kohlenstoff	Verbrennung, biologische Prozesse

Die Hauptquellen der wichtigsten Aerosolbestandteile sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Es handelt sich bei dieser Tabelle um eine Zusammenfassung nach FINLAYSON-PITTS und PITTS (1986), COLBECK (1995), JACOB et al. (1995), PACYNA (1995) und PANDIS und PILINIS (1995). In der Regel bestehen Aerosolpartikel aus Substanzgemischen, reine Substanzen sind nur selten zu finden.

1.2 Meteorologische Wirkungen von Aerosolpartikeln

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen grundlegenden Partikeleigenschaften, Größenverteilung und chemische Zusammensetzung, bestimmen ganz wesentlich die meteorologischen und damit auch klimarelevanten Wirkungen der Partikel. Hier ist zwischen der direkten Klimawirkung – dem Einfluß von Partikeln auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre durch Streuung und Absorption – und der indirekten Klimawirkung – dem Einfluß der Partikel auf die optischen Eigenschaften von Wolken – zu unterscheiden (z.B. GRASSL 1986, CHARLSON et al. 1992, CHARLSON und HEINTZENBERG 1996, TOON 1995, SCHWARTZ et al. 1995, IPCC 2001).

1.2.1 Direkte Klimawirkung

Die Streuung kurzwelliger Strahlung durch Partikel führt zu einer Erhöhung der planetaren Albedo und damit zu einer Abkühlung der Atmosphäre (z.B. CHARLSON et al. 1991, PENNER et al. 1994, CHUANG et al. 1997). Den größten Beitrag zur Streuung liefern die kleinen Partikel anthropogener Herkunft, da sie zum einen aus stark streuenden Substanzen bestehen und zum anderen eine lange Lebensdauer in der Atmosphäre haben. Große Partikel aus Seesalz oder mineralischem Staub streuen ebenfalls kurzwellige Strahlung, sie sind aber vor allem von lokaler Bedeutung über Ozeanen (WINTER und CHÝLEK 1997) und Wüsten (SOKOLIK und TOON 1996), da ihre Verweilzeit in der Atmosphäre sehr kurz ist.

Die Absorption kurzwelliger Strahlung durch Partikel resultiert in einer Erwärmung der Atmosphäre (HAYWOOD und SHINE 1995). Der wichtigste Absorber ist Ruß, der aufgrund seiner Entstehung aus unvollständigen Verbrennungsprozessen in den kleinen Partikeln konzentriert ist, lokal können auch andere Partikelbestandteile (z.B. mineralische Stäube) als Absorber von Bedeutung sein. In der Regel überwiegt die Streuung die Absorption kurzwelliger Strahlung. Lediglich über stark reflektierenden Oberflächen (z.B. Schnee) kann die Absorption dominieren (BLANCHET 1995).

Die Absorption langwelliger Strahlung durch Partikel ist von untergeordneter Bedeutung. Die Mehrzahl der Partikel ist sehr klein gegenüber der Wellenlänge, so daß ihr Absorptionsvermögen im langwelligen Strahlungsbereich gegenüber dem der Spurengase gering ist. Große Partikel absorbieren zwar langwellige Strahlung, ihr Effekt ist in der Troposphäre jedoch ebenfalls gering, da sich ihre Temperatur, die die Emission bestimmt, kaum von der des Bodens unterscheidet und da Partikel dieser Größe nur eine geringe Lebensdauer in der Atmosphäre haben.

Um Aussagen über die direkte Klimawirkung von Partikeln machen zu können, müssen ihre optischen Eigenschaften bekannt sein, die aus der chemischen Zusammensetzung sowie der Größe, Form und Struktur der Partikel resultieren. Von besonderer Bedeutung sowohl für die Absorption als auch für die Streuung solarer Strahlung sind die kleinen Partikel überwiegend anthropogener Herkunft, da sie, je nach chemischer Zusammensetzung, stark streuen bzw. absorbieren und eine lange Lebensdauer in der Atmosphäre haben.

1.2.2 Indirekte Klimawirkung

In der Atmosphäre bilden sich Wolken durch Kondensation von Wasser an Partikeln (PRUPPACHER und KLETT 1978). Deren Größenverteilung und chemische Zusammensetzung beeinflussen Konzentration und Größenverteilung der Wolkentropfen, die wiederum die optischen Eigenschaften der Wolke bestimmen. So führen höhere Konzentrationen von Kondensationskernen zu einer erhöhten Anzahl von kleineren Wolkentropfen (FAY und HÄNEL 1983, PUESCHEL et al. 1986, HUDSON 1991, LEITCH et al. 1992, SEIDL 1994), die in einer Erhöhung der Albedo im kurzwelligen Strahlungsbereich resultiert (TWOMEY 1977a, TWOMEY et al. 1984, GRASSL 1986, GRASSL 1988, WIGLEY 1989, KING et al. 1993, SAXENA et al. 1996). Absorbierendes Material in Wolkentropfen oder in Zwischenraumteilchen führt zu einer Absorption kurzwelliger Strahlung innerhalb der Wolke, so daß der Effekt der Albedoerhöhung vermindert wird (HEINTZENBERG und WENDISCH 1996, HITZENBERGER et al. 2001). Die Zunahme der Absorption langwelliger Strahlung durch eine Zunahme der Anzahl der Wolkentropfen ist hingegen vernachlässigbar, da insbesondere die niedrigen troposphärischen Wolken für langwellige Strahlung opak sind (CHARLSON et al. 1992).

Weiterhin wird ein Einfluß von anthropogenen Partikeln auf die Lebensdauer von Wolken und auf die Niederschlagsbildung erwartet (TWOMEY 1977b): Die Zunahme der Wolkentropfenkonzentration und die Abnahme des Radius' der Tropfen führt zu einer Verringerung der Niederschlagsbildung und damit zu einer Erhöhung der Lebensdauer der Wolken. Dadurch nimmt der Bedeckungsgrad zu, so daß einerseits im kurzwelligen Strahlungsbereich die Albedo erhöht, andererseits aber auch die langwellige Ausstrahlung vermindert wird. Eine Veränderung der Niederschlagsentwicklung hätte auf die Menge und Verteilung von Wasser und Wärme in der Atmosphäre und damit den hydrologischen Zyklus einen Einfluß. Diese Zusammenhänge sind bisher noch nicht detailliert untersucht (IPCC 2001).

Um die indirekte Klimawirkung von Partikeln beschreiben zu können, müssen Aussagen über das Wachstum der Partikel mit zunehmender Feuchte in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung gemacht werden.

1.2.3 Einordnung der Bedeutung der klimarelevanten Wirkungen von Partikeln

Nachdem im ersten Teil dieses Kapitels die klimarelevanten Wirkungen von Partikeln beschrieben wurden, erfolgt nun anhand von Tabelle 1.2 eine Einordnung der Bedeutung der Klimawirkungen von Partikeln. In dieser Tabelle sind Abschätzungen der global und jährlich gemittelten Beiträge zum Strahlungsantrieb von verschiedenen anthropogenen Treibhausgasen und Aerosolpartikeln sowie von Veränderungen der Albedo durch Landnutzungsänderungen und der Solarkonstanten und anderer astronomischer Faktoren seit 1750 dargestellt. Der Strahlungsantrieb ist die durch eine Veränderung eines Einflußfaktors verursachte Modifikation der Strahlungsbilanz des Systems Erde-Atmosphäre ohne Berücksichtigung von Rückkopplungen. Aus der Tabelle wird zum einen deutlich, daß sowohl der direkte als auch der indirekte Beitrag der Aerosolpartikel im Bereich des Beitrags der Treibhausgase liegt, aber ein negatives Vorzeichen hat. Daher ist es notwendig, in Klimamodellen neben Spurengasen auch Aerosolpartikel zu berücksichtigen, damit auch für Partikel die Auswirkungen von erwarteten oder

Tabelle 1.2 Global und jährlich gemittelte Beiträge verschiedener anthropogener Treibhausgase und Aerosolkomponenten zum Strahlungsantrieb [W/m^2] für das Jahr 2000 relativ zum Jahr 1750 (IPCC 2001)

Substanz	Strahlungsantrieb [W/m^2]	Unsicherheit [W/m^2]	wissenschaftl. Kenntnisstand
Treibhausgase	+ 2,43	+ 2,19 - + 2,67	hoch
CO ₂ + 1,46 W/m^2			
CH ₄ + 0,48 W/m^2			
N ₂ O + 0,15 W/m^2			
Kohlenwasserstoffe + 0,34 W/m^2			
stratosphärisches Ozon	- 0,15	- 0,05 - - 0,25	mittel
troposphärisches Ozon	+ 0,35	+ 0,2 - + 0,5	mittel
Aerosolpartikel			
Sulfat	- 0,4	- 0,2 - - 0,8	gering
Biomasseverbrennung	- 0,2	- 0,07 - - 0,6	sehr gering
Verbr. fossiler Brennstoffe (Ruß)	+ 0,2	+ 0,1 - + 0,4	sehr gering
Verbr. foss. Brennst. (Kohlenstoff)	- 0,1	- 0,03 - - 0,3	sehr gering
mineralischer Staub		- 0,6 - + 0,4	sehr gering
troposph. Partikel indirekter Effekt		0 - - 2	sehr gering
Landnutzungsänderung (Albedo)	- 0,2	0 - - 0,4	sehr gering
Sonneneinstrahlung	+ 0,3	+ 0,1 - + 0,5	sehr gering

bereits eingetretenen Änderungen der Emissionen abgeschätzt und Handlungsempfehlungen zur Kompensation der erwarteten Effekte gegeben werden können. Zum anderen wird aus der Abbildung deutlich, daß der wissenschaftliche Kenntnisstand über die Beiträge von Partikeln zum Strahlungsantrieb als gering oder sogar sehr gering angesehen wird.

Diese großen Unsicherheiten bei der Berechnung der global und jährlich gemittelten Auswirkungen von Partikeln auf die Strahlungsbilanz resultieren daraus, daß Partikel in allen ihren Eigenschaften zeitlich und räumlich sehr veränderlich sind und daß eine Vielzahl von Einflußgrößen berücksichtigt werden muß, um eine sinnvolle Beschreibung ihrer meteorologischen Wirkungen zu erreichen. Es zeigt sich aber, daß fast alle Autoren bei der Berechnung der Klimawirkungen von Partikeln nur einen Prozeß oder den Einfluß einer bestimmten Komponente berücksichtigen, daß die Berechnungen auf unterschiedlichsten Ausgangsdaten und Annahmen beruhen und daß bisher nur wenig über die Kompensation verschiedener Effekte bekannt ist (CHARLSON et al. 1991, PENNER et al. 1994, QUINN et al. 1995).

Insbesondere bei lokalen Untersuchungen wird die Abhängigkeit der Klimawirkung der Partikel von den Umgebungsbedingungen sehr deutlich. Sensitivitätsstudien von TOON (1995), SCHWARTZ et al. (1995), JACOB et al. (1995) und PILINIS et al. (1995) haben gezeigt, daß die klimarelevanten Wirkungen von Partikeln an einem Ort neben den Partikeleigenschaften ganz wesentlich von der Temperatur, der relativen Feuchte, der Albedo des Untergrundes, dem Zenitwinkel der Sonne und der Transport- und damit Emissionsgeschichte des betrachteten Luftpakets abhängen. Aufgrund fehlender Kenntnisse dieser Zusammenhänge müssen hier Annahmen gemacht werden, auf deren Änderung die Modelle empfindlich reagieren. Weiterhin ist in den Modellen bisher die Variabilität der Partikeleigenschaften noch nicht berücksichtigt, die aber nach TOON (1995) von genauso großer Bedeutung wie die Angabe eines mittleren Wertes ist. Zudem ist es notwendig, den Modellrechnungen aktuelle Daten der Aerosolzusammensetzung zugrunde zu legen, da sich durch die technische Entwicklung und die wirtschaftlichen Veränderungen z. B. in Osteuropa die Emissionsbedingungen und damit auch die Partikelzusammensetzung geändert haben. Untersuchungen von ARENDS et al. (1997) haben gezeigt, daß sich die Sulfatkonzentrationen in Europa seit 1980 um bis zu 50 % vermindert haben. Sulfat ist ein Hauptbestandteil der kleinen Partikel, der nicht zuletzt wegen des Zusammenhangs mit dem „sauren Regen“ gut untersucht ist und der

in der Regel für die Berechnung der direkten Klimawirkung von Partikeln verwendet wird. Von WEST et al. (1998) ist jedoch gezeigt worden, daß der Strahlungsantrieb eine nichtlineare Funktion der Sulfatkonzentrationen ist, so daß auch die anderen chemischen Komponenten der Partikel bei diesen Rechnungen zu berücksichtigen sind. Die Zuverlässigkeit der berechneten Klimawirkung ist aber für andere Partikelkomponenten wegen der Unsicherheiten in den Ausgangsdaten (Quellen, Senken, Umwandlungsprozesse) wesentlich geringer als für Sulfat. Diese Unsicherheiten in den Ausgangsdaten und den zu berücksichtigenden Prozessen werden als Ursache dafür angesehen, daß die Ergebnisse der globalen Zirkulationsmodelle bisher nicht mit der regionalen Temperaturentwicklung übereinstimmen (GRASSL 1995, IPCC 2001).

1.3 Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit

Die Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols an einem bestimmten Ort ist das Ergebnis eines Gleichgewichts zwischen Produktion, Transport, Transformation und Entfernungprozessen in Abhängigkeit von meteorologischen Parametern und der Transportgeschichte des betrachteten Luftpakets. Damit Klimamodelle sinnvolle Ergebnisse liefern können, werden zum einen Parameter benötigt, die den atmosphärischen Zyklus, also die Quellen, Senken, Transformations- und Transportprozesse für Partikel vollständig beschreiben, zum anderen müssen die mikrophysikalischen, optischen und chemischen Eigenschaften der Partikel und ihre Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen bekannt sein.

Im vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, daß die Zuverlässigkeit der Berechnung des Einflusses von Aerosolpartikeln auf das Klima sehr gering ist, da bisher nicht alle ablaufenden Prozesse und Wechselwirkungen qualitativ oder gar quantitativ beschrieben werden können und da Meßdaten in der erforderlichen Dichte und Qualität als Ausgangsdaten nicht zur Verfügung stehen (HANSEN et al. 1990). Insbesondere sind die Bedeutung der Variabilität der Partikeleigenschaften und ihr Zusammenhang mit den meteorologischen Bedingungen noch nicht hinreichend belegt. Eine umfassende Charakterisierung der Partikel durch Messungen, die einen Zusammenhang zwischen

Partikeleigenschaften und Umgebungsbedingungen herstellen und gleichzeitig eine Aussage über die Variabilität der Parameter machen, ist daher eine unabdingbare Voraussetzung für die Verbesserung der Modellergebnisse (TOON 1995).

Aufgrund des großen Aufwandes und der hohen Kosten, mit denen Messungen von Aerosoleigenschaften stets verbunden sind, ist es nicht möglich, alle für die Modellierung benötigten Parameter aus zeitlich und räumlich hoch aufgelösten direkten Messungen zur Verfügung zu stellen. Da sie mit Methoden der Fernerkundung ebenfalls nicht oder in nicht ausreichendem Maße zu erfassen sind (PENNER et al. 1994), werden als Eingangsdaten für die Modellierung häufig sogenannte Aerosolklimatologien (z. B. D'ALMEIDA et al. 1991) verwendet. Die experimentelle Basis derartiger „Klimatologien“ ist allerdings derzeit noch sehr schwach, und es ist nicht geklärt, inwieweit die definierten Aerosoltypen mit dem realen Aerosol an einem bestimmten Ort und zu einer bestimmten Zeit übereinstimmen (HOYNINGEN-HUENE und WENDISCH 1994). Zudem werden kaum Aussagen über die Variabilität der Partikeleigenschaften und ihre Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen gemacht. Dies ist jedoch insbesondere in Mitteleuropa von Bedeutung, da hier häufig wechselnde und sehr verschiedene Luftmassen zu Änderungen der Partikeleigenschaften führen.

Ziel dieser Arbeit war es, im Hinblick auch auf die Verwendung in meteorologischen Modellen einen Beitrag zur Charakterisierung der troposphärischen Aerosolpartikel zu leisten. Dazu sollten aus Messungen Datensätze gewonnen und ausgewertet werden, die Aussagen über den Zusammenhang zwischen Partikeleigenschaften, deren Variabilität sowie den daraus resultierenden klimarelevanten Wirkungen der Partikel und den meteorologischen Bedingungen ermöglichen.

Im einzelnen wurden während fünf Meßkampagnen von drei bis acht Wochen Dauer an zwei Orten Messungen der chemischen Zusammensetzung und der Masse der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe sowie der Rußkonzentrationen durchgeführt. Diese Größen bestimmen wesentlich die Strahlungswirkung von Partikeln und die Kondensation von Wasserdampf an Partikeln. Gleichzeitig wurden die atmosphärischen Zustandsgrößen gemessen, um die Umgebungsbedingungen, unter denen die Messungen stattfanden, möglichst genau zu dokumentieren. Das experimentelle Vorgehen wird in Kapitel 2 beschrieben. Auf der Grundlage dieser Datensätze wurde die Variabilität der Meßgrößen untersucht, und es wurden insbesondere Zusammenhänge zwischen meteorologischen Faktoren und wesentlichen Änderungen

der untersuchten Partikeleigenschaften hergestellt. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 3 dargestellt. Durch einen Klassifikationsansatz, der auf einer Zuordnung der Messungen zu Rückwärtstrajektorien- und Tageszeitenklassen beruht, wurde eine Zusammenfassung der Messungen unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen vorgenommen. Die Ergebnisse der Klassifikation und die Untersuchung der verbleibenden Variabilität der Meßgrößen werden in Kapitel 4 beschrieben. Die vorliegenden Meßgrößen ermöglichen die Berechnung des Absorptionskoeffizienten der Partikel und daraus abgeleitet der Erwärmungsraten durch die Absorption solarer Strahlung durch Partikel sowie des Wachstums der Partikel mit der relativen Feuchte. Die Berechnung dieser klimarelevanten meteorologischen Wirkungen der Partikel erfolgte aus den vollständigen Datensätzen. Auf diese Weise ist eine Abschätzung der Auswirkungen der Variabilität der Ausgangsgrößen und ihres Zusammenhangs mit meteorologischen Bedingungen bei der Berechnung der Wirkungen möglich. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 5 dargestellt.

Das beschriebene Vorgehen zeichnet sich dadurch aus, daß auf der Grundlage zeitlich hoch aufgelöster und umfangreicher Datensätze sowohl der Partikeleigenschaften als auch der meteorologischen Größen die Auswirkungen der Variabilität der Meßgrößen auf die Berechnung der meteorologischen Wirkungen von Partikeln untersucht wird, ohne daß für wesentliche Parameter Annahmen gemacht werden müssen oder Mittelwerte über lange Zeiträume eingesetzt werden. Auf diese Weise sind Aussagen über die Bedeutung einzelner Einflußfaktoren möglich. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern einen Beitrag für die verbesserte Modellierung atmosphärischer Prozesse, bei denen die meteorologischen Wirkungen von troposphärischen Aerosolpartikeln Berücksichtigung finden.

2 Experimentelles Vorgehen und Datenaufbereitung

In dieser Arbeit soll auf der Grundlage von Messungen ein Beitrag zur Charakterisierung der bodennahen Aerosopartikel geleistet werden, da die sehr große Unsicherheit bei der Berechnung der Wirkungen atmosphärischer Partikel wesentlich darin begründet ist, daß Meßdaten der Partikeleigenschaften und ihrer Variabilität in Zusammenhang mit den meteorologischen Bedingungen als Grundlagen für die Modellierung nicht in ausreichender Menge und Güte zur Verfügung stehen. Im Hinblick auf ihre Bedeutung für die meteorologischen Wirkungen der Partikel (Kap. 1.2) wurden die chemische Zusammensetzung und Masse in Abhängigkeit von der Größe der Partikel gemessen und die meteorologischen Bedingungen während der Messungen dokumentiert.

In diesem Kapitel werden das experimentelle Vorgehen und die Datenaufbereitung dargestellt. Zunächst werden die beiden Meßorte Melpitz und Hoher Peißenberg charakterisiert. Anschließend werden die verwendeten Sammel- und Meßgeräte und die meteorologischen Daten beschrieben, die den vorliegenden Untersuchungen zugrunde liegen. Es folgt ein Abschnitt über die Aufbereitung der Meßdaten.

2.1 Meßorte

2.1.1 Melpitz (51° 32' N, 12° 54' O, 96 m ü. NN)

Melpitz liegt in einer ausgedehnten Ebene in Sachsen, 6 km südwestlich von Torgau und ca. 40 km nordöstlich von Leipzig (Abb. 2.1). Der Meßplatz befand sich etwa 500 m westlich des sehr kleinen Ortes auf einer großen Wiese. Drei Kilometer südwestlich des Meßplatzes liegt der Ort Klitzschen, der ebenfalls nur wenige hundert Einwohner hat. Die direkte Umgebung ist von Wiesen, Feldern und Wald geprägt. Eine nur wenig befahrene Straße führt südlich am Meßplatz vorbei, nördlich befinden sich die Bahnlinie Leipzig – Cottbus (nicht elektrifiziert) und die stark befahrene Bundesstraße 87. Nordwestlich des Meßortes erstreckt sich die Dübener Heide, südlich die Dahleener Heide, beide Gebiete sind nur dünn besiedelt. Außer in nordwestlicher Richtung befinden sich aber in weniger als 150 km Entfernung überall größere Städte.

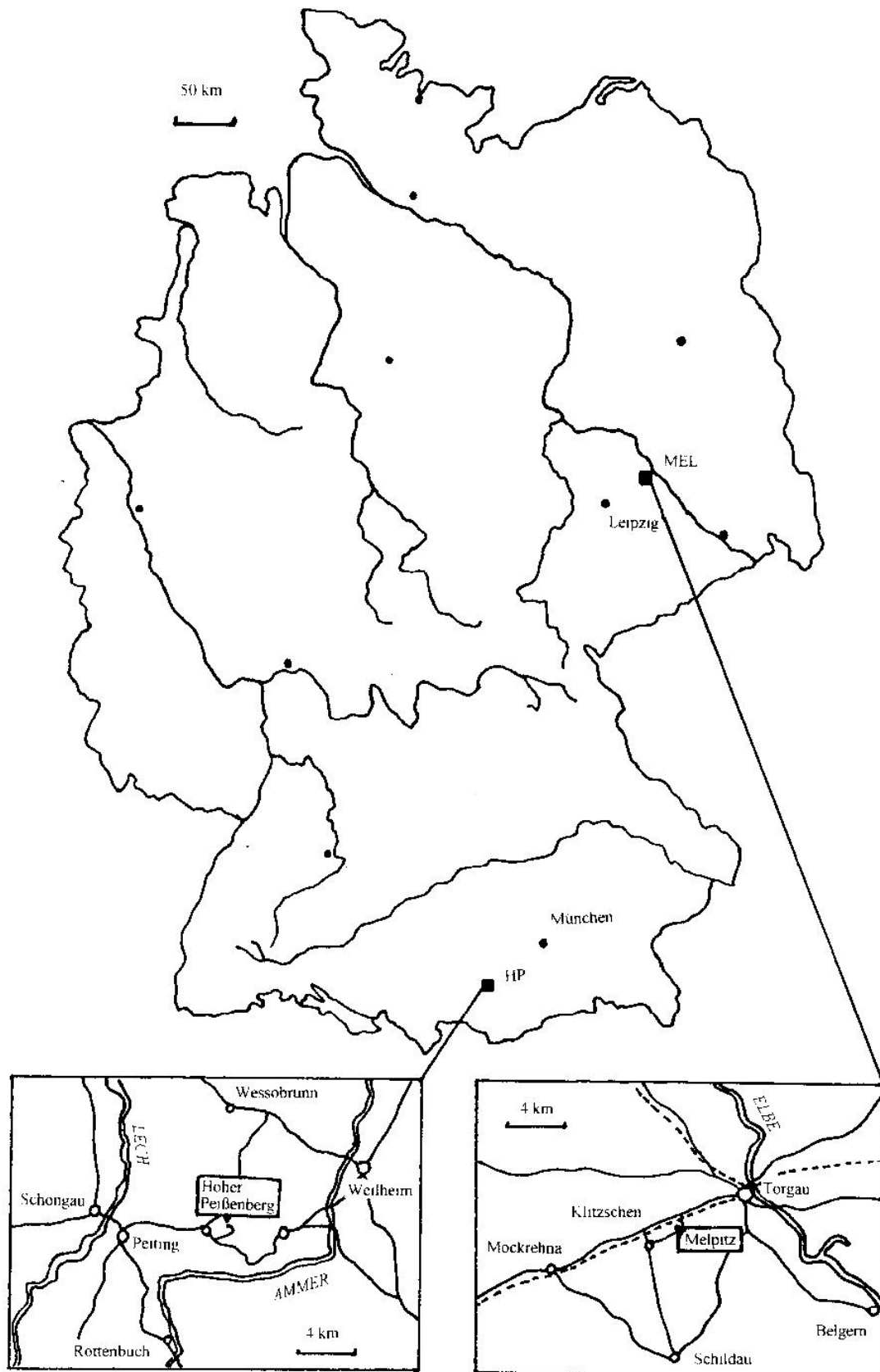


Abbildung 2.1 Lage der Meßorte Melpitz (MEL) und Hoher Peißenberg (HP)

In Melpitz fanden drei Meßkampagnen von knapp drei bis zu gut vier Wochen Dauer statt: 26.08.-09.09.1991, 07.-25.09.1993 und 19.09.-12.10.1994.

2.1.2 Hoher Peißenberg (47° 48' N, 11° 01' O, 989 m ü. NN)

Der Meßort Hoher Peißenberg liegt in Oberbayern etwa 60 km südwestlich von München (Abb. 2.1). In einer Broschüre des DWD (1990) wird er folgendermaßen beschrieben: *Inmitten der moränenreichen Landschaft des „Pfaffenwinkels“ zwischen Weilheim und Schongau, etwa 20 km vom Alpenrand entfernt und 40 km nördlich der Zugspitze, erhebt sich der Hohenpeißenberg 989 m über den Meeresspiegel. Mit 4,5 km Länge und 1,5 km Breite bildet der Berg einen von Ost nach West zunächst schroff, dann allmählich ansteigenden Höhenrücken, der an seinem westlichen Ende [...] schmal ausläuft und nach Süden und Westen steil abfällt.* Direkt auf dem Berg befinden sich eine Wallfahrtskirche, die ehemaligen Klostergebäude (jetzt Wohnungen), eine Gaststätte, ein Friedhof, ein großer Parkplatz und etwas abseits am westlichen Ende des Höhenrückens das Meteorologische Observatorium Hohenpeißenberg des Deutschen Wetterdienstes. Besonders bei gutem Wetter ist der Berg ein beliebtes Ausflugsziel mit regem Autoverkehr. Die Umgebung ist von Wiesen, Weiden und Wald geprägt, Ackerbau spielt kaum eine Rolle. In den umliegenden Ortschaften gibt es lediglich Kleinindustrie. Am Fuß des Berges, ca. 200 bis 400 Höhenmeter unterhalb des Gipfels, liegen die Orte Peißenberg und Hohenpeißenberg, die die stark befahrene Bundesstraße 472 verbindet. Dort verläuft auch die Bahnlinie Weilheim – Schongau (nicht elektrifiziert).

Auf dem Hohen Peißenberg wurden zwei Meßkampagnen von etwa acht Wochen Dauer auf dem Gelände des Observatoriums durchgeführt (18.05.-13.07.1993 und 10.05.-03.07.1994). 1993 waren die Meßgeräte auf dem Meßfeld an der Zufahrtsstraße zum Observatorium aufgebaut, 1994 wurde auf dem Turm in etwa 25 m Höhe gemessen.

2.2 Verwendete Meß- und Sammelgeräte

2.2.1 Impaktor

Zur Bestimmung der Massengrößenverteilung und der chemischen Zusammensetzung der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe wurden Aerosolproben mit einem sechsstufigen Niederdruck-Impaktor nach Berner gesammelt. Das Sammelprinzip von Impaktoren beruht darauf, daß ein mit Partikeln beladener Gasstrom durch Düsen gegen

Prallplatten geleitet wird, auf denen Partikel oberhalb einer bestimmten Größe abgeschieden werden, da sie den gekrümmten Strömungslinien aufgrund ihrer Trägheit nicht folgen können. Ordnet man Stufen mit Düsen abnehmenden Querschnitts nacheinander an, so erhält man Partikelproben unterschiedlicher Größenklassen. Als Kennzahlen zur Beschreibung der Abscheidecharakteristika werden der mittlere Durchmesser der auf einer Stufe abgeschiedenen Partikel (aed_{mittel}) und der Trenndurchmesser ($aed_{\text{cut off 50\%}}$) verwendet. Mit dem Trenndurchmesser wird die Abscheidegrenze zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stufen beschrieben, Partikel dieses Durchmessers werden zu 50 % auf der Impaktorstufe abgeschieden, zu 50 % können sie passieren. Das Prinzip von Impaktoren ist im Detail z. B. von MARPLE und WILLEKE (1976) und BERNER und LÜRZER (1980) beschrieben worden. Die technischen Daten des verwendeten Impaktors sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Bei den angegebenen Durchmessern ($aed_{\text{cut off 50\%}}$, aed_{mittel}) handelt es sich um aerodynamische Äquivalentdurchmesser, die als Durchmesser einer Kugel mit den gleichen aerodynamischen Eigenschaften und der Dichte 1 g/cm^3 definiert sind. Um der Größendefinition aus Kapitel 1.1 zu genügen, werden die aerodynamischen Äquivalentdurchmesser nach Gleichung 2.1 in Volumenäquivalentdurchmesser umgerechnet.

Tabelle 2.1 Technische Daten des Impaktors

LPI 80/0,04/2 (Volumenflußrate 78,85 l/min bei 20 °C, 1013 hPa)

Stufe	1	2	3	4	5	6
$aed_{\text{cut off 50\%}} [\mu\text{m}]$	0,04	0,14	0,49	1,72	6	21
$aed_{\text{mittel}} [\mu\text{m}]$	0,075	0,26	0,92	3,2	11,2	–
Düsenzahl	220	76	18	21	7	1

$$d = \frac{aed}{\sqrt{\rho / \kappa}} \quad (2.1)$$

mit d Volumenäquivalentdurchmesser
 ρ Dichte der Partikel
 κ Formfaktor

Die Dichte atmosphärischer Partikel liegt zwischen $1,8 \text{ g/cm}^3$ und $3,3 \text{ g/cm}^3$ (HÄNEL und LEHMANN 1981), der Formfaktor κ nimmt Werte zwischen 1 für kugelförmige

Partikel und 1,5 an. Für den Faktor $\sqrt{\rho/\kappa}$ ergibt sich daraus ein Wertebereich zwischen 1,1 und 1,8.

Die Volumenflußrate im Impaktor wird durch eine kritische Düse bestimmt. Da die Schallgeschwindigkeit in der Düse und damit auch die Volumenflußrate temperaturabhängig ist, wurde sie korrigiert mit

$$V = V_0 \cdot \sqrt{T/T_0} \quad (2.2)$$

mit	V_0	78,85 l/min (Volumenflußrate bei 293,15 K)
	T_0	293,15 K
	T	Umgebungstemperatur in K

Als Trägermaterial für die Partikelproben dienten trockene ungefettete Aluminiumfolien. Um Verunreinigungen mit Ionen oder Kohlenstoff zu entfernen, wurden diese Folien mit Isopropanol und entionisiertem Wasser (Seralpur Pro 90C) gewaschen und zwei Stunden bei 400 °C ausgeheizt. Anschließend wurden die Folien gewogen (Waage: Mettler AT216, Genauigkeit $\pm 10 \mu\text{g}$) und bis zur Probenahme einzeln in Petri-Schalen aufbewahrt. Nach der Probenahme wurden die Folien bei -28 °C gelagert, um chemische Reaktionen, insbesondere den Verlust flüchtiger Substanzen, auf ein Minimum zu begrenzen. Unmittelbar vor der chemischen Analyse wurden die beprobten Folien erneut gewogen. Die Differenz zwischen dieser Wägung und der vor der Probenahme ergibt die Gesamtmasse der trockenen Partikel. Die Partikelproben wurden dann mit entionisiertem Wasser (Seralpur Pro 90C) durch Schütteln von den Folien gelöst und anschließend ionenchromatographisch auf die wasserlöslichen Bestandteile Chlorid, Nitrit, Nitrat, Hydrogenphosphat, Sulfit, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und teilweise auch auf Magnesium und Calcium analysiert. Die Analyse der Proben ist im Detail bei BRUNNEMANN et al. (1996a) beschrieben. Die Analyseergebnisse liefern die Zusammensetzung der gesamten Partikelprobe, die sich aus verschiedenen Partikeln im gleichen aerodynamischen Durchmesserbereich zusammensetzt. Eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Partikel ist mit dieser Methode nicht möglich.

Während der Meßkampagnen wurden jeweils mehrere Impaktorfolien als Blindproben genommen. Sie wurden nicht beprobt aber sonst wie die anderen Proben behandelt. Die Nachweisgrenzen der Analysemethode für alle Ionen sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Sie ergeben sich entweder aus der Nachweisgrenze des Ionenchromatographen oder als Summe aus mittlerem Blindwert und doppelter Standardabweichung aller

Blindwerte ($NWG = BW + 2 \cdot \text{Stab}_{BW}$), falls dieser Wert der größere ist. Die Genauigkeit der Methode ist besser als 3 % für Werte nahe an der Nachweisgrenze und besser als 1% für Konzentrationen oberhalb von 300 ng/ml (KÖHLER 1996: persönliche Mitteilung, BRUNNEMANN et al. 1996a).

Da die Massenkonzentrationen von Nitrit, Hydrogenphosphat, Sulfit und Magnesium fast immer unterhalb der Nachweisgrenze lagen, werden diese Ionen bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Bei der Beschreibung der Ergebnisse wird mit löslicher Masse die Summe der Massen aller analysierten wasserlöslichen Ionen bezeichnet. Die Differenz zwischen Gesamtmasse und löslicher Masse kommt durch in Wasser unlösliche Partikelbestandteile (z. B. Ruß, mineralischer Staub) sowie durch nicht analysierte wasserlösliche Bestandteile (z. B. organische Säuren, Carbonat) zustande. Aufgrund der unterschiedlichen Analyseverfahren (gravimetrisch, konduktimetrisch) können hier systematische Unterschiede nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 2.2 Nachweisgrenzen für die einzelnen Ionen in ng/ml (flüssige Phase) aus den während der Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94) bestimmten Blindwerten bzw. denen des Ionenchromatographen (IC). n_{BW} = Anzahl der verwendeten Folien

[ng/ml]	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	n_{BW}
MEL 91	100	28	0	0	0	0	0	84	123	--	--	5
MEL 93	2	4	0	0	0	3	0	0	0	0	0	15
MEL 94	6	0	17	0	0	9	11	7	0	22	71	19
HP 93	26	0	30	0	0	0	71	81	115	--	--	10
HP 94	9	0	0	0	0	0	0	3	0	16	82	13
IC	1	2	5	10	10	10	20	15	35	15	25	

-- nicht analysiert

Tabelle 2.3 Impaktorsammelzeiten (MEZ) für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94)

MEL 91	26.08.-09.09.1991	5:00 - 9:00	11:00 - 15:00	16:00 - 20:00
MEL 93	07.09.-25.09.1993	5:00 - 10:00	11:00 - 16:00	17:00 - 21:00
MEL 94	19.09.-28.09.1994	6:00 - 10:00	10:30 - 14:30	15:00 - 19:00
	29.09.-12.10.1994		9:00 - 13:00	14:00 - 18:00
HP 93	18.05.-13.07.1993	6:00 - 12:30		13:30 - 20:00
HP 94	10.05.-03.07.1994	5:00 - 10:00	11:00 - 16:00	17:00 - 21:00

Der Fehler bei der Bestimmung der löslichen Masse, der durch die Ungenauigkeit der Analysemethode bedingt ist, liegt in allen Fällen unter 1 %. Die Messung der Gesamtmasse der trockenen Partikel ist hingegen wesentlich ungenauer und unterscheidet sich für die beiden Meßorte und die beiden Größenbereiche: Für die kleinen Partikel (Impaktorstufen 1 bis 3; $0,04 \mu\text{m} < aed < 1,72 \mu\text{m}$) beträgt der mittlere Fehler der Gesamtmasse der trockenen Partikel in Melpitz 8 % und auf dem Hohen Peißenberg 11 %, der maximale Fehler liegt zwischen 25 % (Melpitz) und 100 % (Hoher Peißenberg). Aufgrund der geringeren absoluten Masse sind die relativen Fehler für die großen Partikel (Impaktorstufen 4 und 5; $1,72 \mu\text{m} < aed < 21 \mu\text{m}$) mit 20 % bzw. 60 % wesentlich größer, die maximalen Fehler betragen bis zu 90 % (Melpitz) bzw. 300 % (Hoher Peißenberg).

Um die für die Analysen notwendige Masse zu erhalten, wurden pro Tag zwei bis drei Impaktorproben über jeweils 4 bis 6,5 Stunden genommen. Die Sammelzeiten für die einzelnen Meßkampagnen sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Da bei Nebel oder anhaltendem Regen Wasser auf den Folien kondensiert und unerwünschte chemische Reaktionen sowie eine Veränderung der Abscheidecharakteristika nicht ausgeschlossen werden können, wurden in diesen Fällen entweder Versuche weggelassen oder die Zeiten der Probenahme verändert.

Wie in Kapitel 1.1 dargestellt wurde, setzt sich die Größenverteilung der Partikel aus drei Bereichen zusammen, dem Nukleationsbereich, dem Akkumulationsbereich und den großen Partikeln. Die Partikel des Nukleationsbereichs und des Akkumulationsbereichs können zu einer gemeinsamen Größenklasse, den kleinen Partikeln zusammengefaßt werden, da sie im wesentlichen die gleichen Quellen und Entstehungsmechanismen haben. Die Grenze zwischen kleinen und großen Partikeln liegt bei einem Durchmesser von etwa $2 \mu\text{m}$. Um die besonderen Charakteristika der beiden genannten Größenklassen hervorzuheben, werden bei den vorliegenden Messungen jeweils die Impaktorstufen 1 bis 3 (kleine Partikel) sowie 4 und 5 (große Partikel) zusammengefaßt. Die Grenze zwischen kleinen und großen Partikeln liegt dann beim Trenndurchmesser von Stufe 4 ($aed = 1,72 \mu\text{m}$), der etwa einem Volumenäquivalentdurchmesser von $1 \mu\text{m}$ entspricht. Da sich die drei Bereiche der Größenverteilung im Prinzip durch Normalverteilungen beschreiben lassen, die sich an den Rändern überschneiden (siehe auch Kap. 1.1), kann die schematische Unterteilung in zwei Klassen bei einem bestimmten Durchmesser dazu führen, daß Partikel, die ihrer Herkunft nach einem

Größenbereich zu geordnet werden müßten, nun teilweise den großen und teilweise den kleinen Partikeln zugeordnet werden, wenn sie beispielsweise auf den Stufen 2, 3 und 4 oder 3, 4 und 5 gefunden werden. Auf diese Weise kann eine künstliche Unterteilung entstehen, die bei der Interpretation der Daten, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme der Meßergebnisse für die einzelnen Impaktorstufen, berücksichtigt werden muß.

2.2.2 Aethalometer

Zur Bestimmung des Rußgehalts der Aerosolpartikel wurde ein Aethalometer AE-9 (Magee Scientific, Einzelfilterausführung) verwendet. Das Funktionsprinzip des Gerätes ist im Detail von HANSEN et al. (1984) beschrieben worden. Es beruht auf der Messung der Schwächung eines Lichtstrahls durch ein Quarzfaserfilter und die darauf abgelagerten Partikel. Als Lichtquelle wird eine Lampe mit einem breitbandigen Spektrum benutzt, die durchgelassene Strahlung wird mit einer Photodiode gemessen. Die so ermittelte Lichtschwächung wird in eine Massenkonzentration von *black carbon*, dem lichtabsorbierenden Anteil des Rußes, umgerechnet. Der verwendete Proportionalitätsfaktor ist der spezifische Schwächungsquerschnitt σ_{ATN} , der vom spezifischen Absorptionsquerschnitt von Ruß, aber auch von den spektralen Charakteristika der Lampe und des Detektors, von der Geräteoptik sowie vom Filtermaterial abhängt und durch eine Kalibrierung festgelegt wird. Er beträgt für das verwendete Aethalometer $19 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist nach GUNDEL et al. (1984) unabhängig von weiteren Partikeleigenschaften wie deren chemischer Zusammensetzung. Das Aethalometer wurde mit einer Durchflußrate von $5,5 \text{ l/min}$ betrieben. Die Messungen erfolgten kontinuierlich und lieferten Mittelwerte über 10, 15 oder 20 Minuten.

Voraussetzung für die Umrechnung der Lichtschwächung in eine Rußkonzentration ist, daß Ruß der einzige lichtabsorbierende Bestandteil der Partikel ist. Diese Bedingung ist in Mitteleuropa gewöhnlich erfüllt, da stark lichtabsorbierende mineralische Stäube wie zum Beispiel Saharastaub hier allenfalls episodisch als Partikelbestandteile auftreten. Die gerätebedingte Ungenauigkeit der Rußkonzentrationen liegt unter diesen Voraussetzungen bei $\pm 5 \text{ ng/m}^3$.

Die Annahme eines konstanten Umrechnungsfaktors bei der Berechnung der Rußkonzentrationen aus den Aethalometermeßwerten impliziert, daß sich das Verhältnis von Strahlungsabsorption zu -extinktion durch die auf dem Filter abgeschiedenen Partikel

nicht ändert. Untersuchungen von LIOUSSE et al. (1993), PETZOLD und NIESSNER (1995) und PETZOLD et al. (1997) haben jedoch durch Parallelmessungen mit anderen Verfahren gezeigt, daß die Annahme eines konstanten Absorptionsquerschnitts für Rußpartikel von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (GERBER 1982, GUNDEL et al. 1984, CLARKE und CHARLSON 1985) nicht gerechtfertigt ist. LIOUSSE et al. (1993) geben für den Absorptionsquerschnitt der Rußpartikel Werte zwischen $5 \text{ m}^2/\text{g}$ und $20 \text{ m}^2/\text{g}$ an und führen die große Variabilität auf die unterschiedliche Beschaffenheit der Rußquellen sowie Alterungsprozesse während des Transports in der Atmosphäre zurück. PETZOLD et al. (1997) geben den gleichen Wertebereich an, sie führen ihn allerdings auf den Einfluß des unterschiedlichen Streuverhaltens der Partikel auf die Aethalometermessungen zurück.

Als Konsequenz für die Interpretation der Aethalometermessungen folgt aus diesen Untersuchungen, daß die Advektion von Rußpartikeln unterschiedlicher Beschaffenheit und daraus resultierenden unterschiedlichen optischen Eigenschaften zu einer Änderung der mit dem Aethalometer bestimmten Meßwerte führen kann, obwohl die Rußkonzentration konstant geblieben ist. Eine Änderung der chemischen Zusammensetzung geht allerdings häufig auch mit einer Änderung der Rußkonzentration einher, so daß sich diese Effekte alleine auf der Grundlage der Aethalometermessungen und der Analyse der Ionen- und Partikelmassenkonzentrationen nicht voneinander trennen lassen.

Die Umrechnung der Aethalometermeßwerte in Rußkonzentrationen bzw. der Rußkonzentrationen in Absorptionskoeffizienten (Kap. 5.1) erfolgte hier mit einem Absorptionsquerschnitt für Rußpartikel von $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Aus den obigen Ausführungen resultiert daher eine Ungenauigkeit sowohl der Rußkonzentrationen als auch des Absorptionskoeffizienten von bis zu Faktor 2.

2.3 Meteorologische Daten

Für die Meßkampagnen auf dem Hohen Peißenberg lagen Lufttemperatur, relative Feuchte, Luftdruck, Windrichtung und -geschwindigkeit, Globalstrahlung und diffuse Himmelsstrahlung, Wolkenart, Bedeckungsgrad sowie Niederschlag und Sichtweite als stündliche Werte aus den Beobachtungen des DWD vor. In Melpitz wurden die gleichen Größen wie auf dem Hohen Peißenberg gemessen, es liegen allerdings keine Sichtweitebeobachtungen vor, und 1993 und 1994 fehlen Meßdaten der diffusen Himmelsstrahlung. Alle Meßdaten liegen als Mittelwerte über 30 Minuten vor.

Zur Interpretation der Messungen wurden Rückwärtstrajektorien für Melpitz (Melpitz 1991), Leipzig (Melpitz 1993, Melpitz 1994), München (Hoher Peißenberg 1993) bzw. den Hohen Peißenberg (Hoher Peißenberg 1994) verwendet. Jeder Meßtag wird durch eine Trajektorie charakterisiert, die um 12 Uhr UTC den Zielort im Druckniveau 950 hPa erreicht und 48 Stunden zurückreicht. Zielorte der Trajektorien für die Meßkampagnen in Melpitz waren 1991 Melpitz, 1993 und 1994 Leipzig, für die Meßkampagnen auf dem Hohen Peißenberg waren es 1993 München und 1994 der Hohe Peißenberg. Für die Meßkampagne in Melpitz 1991 wurden die Trajektorien von einer Arbeitsgruppe an der Universität Köln mit dem Modellsystem EURAD berechnet (JAKOBS et al. 1995, SEILER et al. 1996), für alle übrigen Meßkampagnen wurden die Trajektorien vom Deutschen Wetterdienst zur Verfügung gestellt.

Weiterhin wurden bei der Auswertung der Meßergebnisse die Wetterkarten des DWD (DWD 1991, 1993, 1994) und der Freien Universität Berlin (FU BERLIN 1991, 1993, 1994), die monatlichen Witterungsberichte des DWD (1991, 1993, 1994) und die Veröffentlichung „Die Großwetterlagen Europas“ (DWD 1991, 1993, 1994) verwendet und im Hinblick auf Angaben zum Witterungsverlauf sowie zu Wetterlagen und Luftmassen ausgewertet.

2.4 Datenaufbereitung

2.4.1 Statistische Maßzahlen

Um alle Messungen einer Meßkampagne zu einem Datensatz zusammenzuführen, wurden sie zunächst auf eine gemeinsame zeitliche Basis gebracht. Da die Impaktorsammelzeiten die längsten sind, wurden für die übrigen Meßdaten (Rußkonzentration, meteorologische Größen) Mittelwerte aus den im entsprechenden Zeitraum vorliegenden Einzelwerten berechnet. Wenn weitergehende Aussagen möglich sind, wie bei der Berechnung der Strahlungsabsorption (Kap. 5.1), wird jedoch auf die Originaldatenreihen zurückgegriffen.

Bei der Aufbereitung der Daten wurden Messungen nur ausgeschlossen, wenn dies zweifelsfrei durch Meß- oder Analysefehler begründet werden konnte oder wenn eine

protokollierte Verunreinigung der Partikelprobe vorlag. Im Zweifelsfall wurden die betreffenden Werte berücksichtigt. Daher ist es wichtig, bei der Beschreibung der Datenreihen statistische Maßzahlen zu wählen, die relativ unempfindlich gegenüber einzeln auftretenden Extremwerten sind.

Um geeignete statistische Größen zur Beschreibung der Datensätze auswählen zu können, ist es nötig, die Häufigkeitsverteilung der Meßdaten zu kennen. Im Anhang A3 sind die relativen Häufigkeitsverteilungen der Konzentrationen der chemischen Komponenten, der löslichen Masse und der Gesamtmasse der Partikel für alle Meßkampagnen dargestellt. Die Konzentrationen sind in Klassen zusammengefaßt, die im logarithmischen Maßstab eine Breite von 0,2 haben. Der Wertebereich der Konzentrationen erstreckt sich bei fast allen Parametern über zwei Größenordnungen. Zu einem großen Teil sind die Häufigkeitsverteilungen unimodal und asymmetrisch, in einigen Fällen auch annähernd symmetrisch. Es treten aber auch bimodale oder völlig unregelmäßige Verteilungen auf. Als weitere Besonderheit sind einige Verteilungen zu nennen, deren Maximum bei Klasse 1 (Konzentrationen unter 10 ng/m^3) liegt (z.B. Chlorid in Melpitz 1991). Sie treten vor allem bei Komponenten auf, die nur geringe Konzentrationen aufweisen oder bei vielen Messungen nicht nachweisbar sind, da Werte unterhalb der Nachweisgrenze ebenfalls Klasse 1 zugeordnet werden. Insgesamt sind keine grundlegenden Unterschiede zwischen den Verteilungen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg zu erkennen, vielmehr unterscheiden sich auch die Häufigkeitsverteilungen für die Meßkampagnen an einem Ort deutlich.

Die Beschreibungen der Häufigkeitsverteilungen und die Abbildungen im Anhang A3 lassen erkennen, daß die betrachteten Meßgrößen nicht im statistischen Sinne normalverteilt sind. Auch von einer logarithmischen Normalverteilung treten hier zum Teil erhebliche Abweichungen auf, obwohl diese Verteilungen sonst für viele atmosphärische Größen beobachtet oder angenommen werden (z. B. SCHÖNWIESE 1992, NODOP 1990). Der Grund für diese Abweichung ist in der im Verhältnis zur Variabilität der gemessenen Größen relativ geringen Anzahl der Messungen begründet. Es ist daher problematisch, für die hier beschriebenen Messungen Mittelwert und Standardabweichung der einzelnen Meßgrößen anzugeben, da die statistische Voraussetzung für die Berechnung dieser Maßzahlen, nämlich die Normalverteilung der Meßwerte, nicht gegeben ist. Verteilungsfreie Maße wie die Perzentile bieten eine geeignetere Möglichkeit zur Beschreibung der vorliegenden Datensätze. Der Median (P_{50}) eignet sich als

Angabe eines mittleren Wertes, der relativ robust gegen einzeln auftretende Extremwerte ist, weitere Perzentile eignen sich als Maß für die Streuung der Meßwerte um den mittleren Wert. So umfaßt der Perzentilabstand $P_{90} - P_{10}$ 80 % aller Werte und entspricht damit dem Bereich $[\text{Mittelwert} \pm 1,28 \cdot \text{Standardabweichung}]$ einer Normalverteilung. Als Maßzahl zum Vergleich der Variabilität zweier Datensätze wird der Quotient der Perzentilabstände $P_{90} - P_{10}$ angegeben.

Um Vergleiche mit anderen Autoren zu ermöglichen, die in der Regel Mittelwert und Standardabweichung als Kenngrößen ihrer Datenreihen angeben, werden diese Werte für die hier vorliegenden Datensätze trotz der oben aufgeführten statistischen Bedenken ebenfalls berechnet und in den Tabellen angegeben. Die statistischen Maßzahlen

Tabelle 2.4 Chloridkonzentrationen während der Meßkampagne in Melpitz 1991. Angegeben sind Median, Mittelwert und Wertebereich (Minimum-Maximum) der Konzentrationen in den kleinen ($0,04 \mu\text{m} < \text{aed} < 1,72 \mu\text{m}$) bzw. großen ($1,72 \mu\text{m} < \text{aed} < 21 \mu\text{m}$) Partikeln.

Cl ⁻ [ng/m ³]	Median	Mittelwert	Min - Max
kleine Partikel	0	132	0 - 940
große Partikel	0	370	0 - 2897

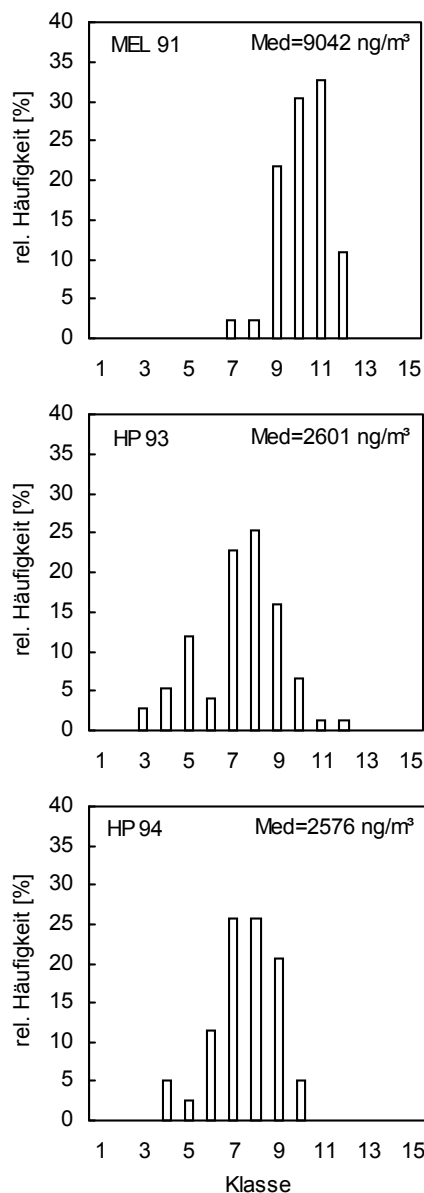
beschreiben alle zunächst nur die betrachtete Stichprobe, ein Rückschluß auf die zugrundeliegende Grundgesamtheit und damit die Verwendung der Daten im Sinne einer „Klimatologie“ ist nicht möglich.

Am Beispiel der Chloridkonzentrationen während der Meßkampagne in Melpitz 1991 (Tab. 2.4) soll hier gezeigt werden, daß unter Umständen weder die Angabe des Medians noch des Mittelwerts ein zutreffendes Bild der Meßreihe geben kann. Der Median gibt hier zwar den häufigsten Wert wieder, es kommt aber nicht zum Ausdruck, daß bei einigen Messungen hohe Chloridkonzentrationen gemessen wurden. Mit dem Mittelwert wird hingegen eine Konzentration angegeben, die zwar zwischen den Extremwerten liegt, die als Meßwert aber nie vorkam. Hier wird das Problem deutlich, mit wenigen Kenngrößen eine Meßreihe beschreiben zu müssen, deren Variabilität in der Anwendung von Bedeutung ist.

2.4.2 Signifikanzprüfung

Da die Häufigkeitsverteilungen der Meßwerte deutlich von einer Normalverteilung abweichen (Kap. 2.4.1), kann zur Prüfung der Signifikanz der Unterschiede zwischen zwei Stichproben der t-Test nicht verwendet werden, da dieser sowohl für die Grundgesamtheit der Werte als auch für die betrachtete Stichprobe eine Normalverteilung voraussetzt. Als verteilungsfreies Prüfverfahren kommt für Signifikanzuntersuchungen der sogenannte U-Test nach Wilcoxon, Mann und Whitney in Frage (SACHS 1978, SCHÖNWIESE 1992). Bei diesem Test wird primär der Medianunterschied getestet. Gegenüber unterschiedlichen Schiefen der Verteilungen ist der Test weniger empfindlich, Varianzunterschiede gehen nicht in die Prüfung ein. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des U-Tests ist, daß die Verteilungsform beider Stichproben im wesentlichen übereinstimmt und daß die Stichproben nicht zu klein sind (Anzahl $n > 10$).

Bei der Signifikanzprüfung der Ergebnisse der Meßkampagnen zeigte sich, daß der U-Test signifikante Unterschiede zwischen den Konzentrationen der einzelnen Meßkampagnen in fast allen Fällen mindestens auf dem 95 %-Niveau, meistens sogar noch darüber, ergab, auch wenn die Mediane sich nur geringfügig unterschieden. In einigen Fällen wurden jedoch keine signifikanten Unterschiede festgestellt, obwohl sich die Mediane um den Faktor 3 bis 7 unterscheiden. Als Beispiel sind in Abbildung 2.3



Klasse	Konzentration [ng/m ³]
1	[100,0 – 158,5 [
2	[158,5 – 251,2 [
3	[251,2 – 398,1 [
4	[398,1 – 630,9 [
5	[630,9 – 1000,0 [
6	[1000,0 – 1584,9 [
7	[1584,9 – 2511,9 [
8	[2511,9 – 3981,1 [
9	[3981,1 – 6309,6 [
10	[6309,6 – 10000,0 [
11	[10000,0 – 15848,9 [
12	[15898,9 – 25118,9 [
13	[25118,9 – 39810,7 [
14	[39810,7 – 63095,7 [
15	[63095,7 – 100000,0 [

Abbildung 2.3 Relative logarithmische Häufigkeitsverteilungen der Gesamtmasse der großen Partikel für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Zusätzlich ist zu jeder Verteilung der Median (Med) angegeben. Die Zuordnung der Konzentrationsbereiche zu den Klassen ist der nebenstehenden Tabelle zu entnehmen. Die Klassenbreite entspricht 0,2 im logarithmischen Maßstab.

die logarithmischen Häufigkeitsverteilungen der Konzentrationen der Gesamtmasse der großen Partikel für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 dargestellt. Der U-Test ergibt, daß sich die Mediane 1991 (9042 ng/m³) und 1993 (2601 ng/m³) nicht signifikant (< 80 %) unterscheiden, wohingegen für 1993 und 1994 (2576 ng/m³) ein signifikanter Unterschied auf dem 99,9 %-Niveau festgestellt wird. Dieses Beispiel verdeutlicht, daß die Voraussetzungen für die Anwend-

barkeit dieses Tests hier nicht gegeben sind, so daß auf eine Diskussion der Signifikanz der Unterschiede bei der Darstellung der Meßergebnisse verzichtet wird.

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das experimentelle Vorgehen bei den vorliegenden Untersuchungen dargestellt. In Tabelle 2.5 sind die Daten und die verwendeten Geräte für die Partikelprobenahme für alle Meßkampagnen zusammengestellt. Meteorologische Zusatzinformationen (Meßdaten, Rückwärtstrajektorien, Luftmassenangaben und Wetterkarten) lagen für alle Meßkampagnen vor. In Tabelle 2.6 sind nochmals die technischen Spezifikationen von Impaktor und Aethalometer zusammengestellt. Beide Geräte haben gemeinsam, daß sie bei Nebel oder anhaltendem Niederschlag versagen, so daß es sich stets um „Schönwettermessungen“ im weiteren Sinne handelt. Diese Einschränkung ist aber keine spezifische Besonderheit der hier verwendeten Geräte, sondern gilt für nahezu alle Methoden der Partikelmessung. Sie muß bei der Interpretation der Daten unbedingt berücksichtigt werden.

Tabelle 2.5 Übersicht über die Meßkampagnen

Meßkam- pagne	Zeitraum	Ort	Geräte	Standort (Höhe über Grund)
MEL 91	26.08.-09.09.1991	Melpitz	Impaktor Aethalometer	Wiese (2 m) Wiese (2 m)
MEL 93	06.09.-25.09.1993	Melpitz	Impaktor Aethalometer	Wiese (2 m) Wiese (2 m)
MEL 94	19.09.-12.10.1994	Melpitz	Impaktor Aethalometer	Wiese (2 m) Wiese (2 m)
HP 93	18.05.-13.07.1993	Hoher berg	Peißen- Impaktor Aethalometer	Meßfeld (2 m) Meßfeld (2 m)
HP 94	10.05.-03.07.1994	Hoher berg	Peißen- Impaktor Aethalometer	Turm SSW-Seite (25 m) Turm WNW-Seite (25 m)

Tabelle 2.6 Übersicht über die verwendeten Geräte

Gerät	Hersteller, Typ	Größenbereich	Meßgrößen	zeitliche Auflösung
Impaktor	GIV Berner LPI 80/0,04/2	aed ₅₀ % = 0,04, 0,14, 0,49, 1,72, 6, 21 µm, siehe Tab. 2.1	Massengrößenver- teilung der Ionen (ionenchromat. Analyse) sowie der Gesamtmasse (Wägung)	2 bis 3 Proben pro Tag (je 4-6 Std.), siehe Tab. 2.3
Aethalometer	Magee Scientific AE-9 (Einzelfilter- ausführung)		Rußkonzentration	10, 15, 20 Minuten

3 Ergebnisse der Meßkampagnen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Meßkampagnen dargestellt und zusammenfassend diskutiert. Kapitel 3.1 liefert zunächst einen Überblick über die Messungen: Für die einzelnen Meßkampagnen wird hier jeweils die meteorologische Situation beschrieben, und es werden die Zeitreihen der meteorologischen Meßgrößen sowie der Massenkonzentrationen der chemischen Bestandteile und der Gesamtmasse für die kleinen ($0,04 \mu\text{m} < aed < 1,72 \mu\text{m}$) und die großen ($1,72 \mu\text{m} < aed < 21 \mu\text{m}$) Partikel dargestellt. Den Abschluß bildet jeweils eine zusammenfassende statistische Darstellung der Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile.

Die Zeitreihen der Meßgrößen liefern bereits Hinweise auf wichtige meteorologische Einflußfaktoren, die eine Veränderung der Partikeleigenschaften, hier insbesondere der Konzentrationen der einzelnen Partikelbestandteile und der Gesamtmasse der Partikel, bewirken. In Kapitel 3.2 wird anhand von Beispielen aus den vorliegenden Meßreihen dargestellt, wie sich die Advektion unterschiedlicher Luftmassen, Veränderungen der atmosphärischen Grenzschicht im Tagesverlauf sowie lokale meteorologische Parameter auf die Ergebnisse der Partikelmessungen auswirken.

In Kapitel 3.3 erfolgt die zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse der fünf Meßkampagnen. Dazu werden die mittleren Werte sowie die Wertebereiche der meteorologischen Größen, der Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse sowie der relativen Anteile der einzelnen Bestandteile an der löslichen Masse und an der Gesamtmasse der Partikel zusammengestellt und Unterschiede zwischen den einzelnen Meßkampagnen bzw. zwischen den Meßorten im Hinblick auf die geographische Lage der Orte und die meteorologischen Umgebungsbedingungen diskutiert.

Für alle Meßkampagnen sind in Anhang 1 die Meßdatenreihen und in Anhang 2 Angaben zur meteorologischen Situation (Großwetterlagen, Luftmassen, Trajektorienklassen) zusammengestellt.

3.1 Übersicht über die Messungen

3.1.1 Melpitz 26.08.-09.09.1991

Meteorologische Situation

Der Meßzeitraum wurde durch die Witterungsbedingungen in drei Abschnitte untergliedert. Bis zum 04.09. bestimmte eine Hochdruckzone über Mitteleuropa das Wetter in Sachsen. Mit überwiegend zyklonaler Strömung gelangte zunächst mäßig warme Meeresluft zum Meßplatz, vom 31.08. an stellte sich eine antizyklonale Strömung ein, die ab dem 01.09. milde Festlandsluft heranführte. Die Rückwärtstrajektorien für die ersten Tage der Meßkampagne beginnen in Südschweden und erreichen den Meßplatz aus nördlichen Richtungen. Vom 01.09. an begannen die Trajektorien im südlichen Polen bzw. in der Tschechischen Republik, so daß die Luft den Meßplatz zunächst aus Osten später aus Südosten erreichte. Nach dem Durchgang einer Kaltfront am 05.09., die zu einem Tief über Nordost-Europa gehörte, floß mit einer nordwestlichen Strömung auf der Ostseite eines Hochs mit Schwerpunkt südlich von Island maritime Polarluft ein. Die Trajektorien beginnen nördlich von Schottland und erreichen etwa zehn Stunden vor ihrer Ankunft in Melpitz die deutsche Nordseeküste.

In Abbildung 3.1 sind die Zeitreihen der meteorologischen Meßgrößen dargestellt. Am deutlichsten ist die Dreiteilung des Meßzeitraums bei der Windrichtung ausgeprägt. Während im ersten und letzten Drittel der Meßkampagne westlicher Wind vorherrschte, wehte er vom 31.08. bis zum 03.09. aus östlichen Richtungen. Vom 31.08. bis zum 04.09. war es fast wolkenlos, so daß die Tagesgänge der Globalstrahlung in diesem Zeitraum nahezu ungestört waren und, bedingt durch die Einstrahlung tagsüber und die nächtliche Abstrahlung, ausgeprägte Tagesgänge der Temperatur und der relativen Feuchte (tagsüber sehr warm und trocken, nachts kalt und feucht) gemessen wurden.

Die Monatsmittelwerte der Temperatur lagen sowohl im August als auch im September 1991 mit 18,7 °C bzw. 16,3 °C über den langjährigen klimatologischen Mittelwerten von Leipzig-Schkeuditz (+1,4 °C bzw. +2,5 °C), die Mittelwerte der Niederschlagsmengen lagen mit 39 mm bzw. 14 mm unter den klimatologischen Mittelwerten (–35 % bzw. –68 %).

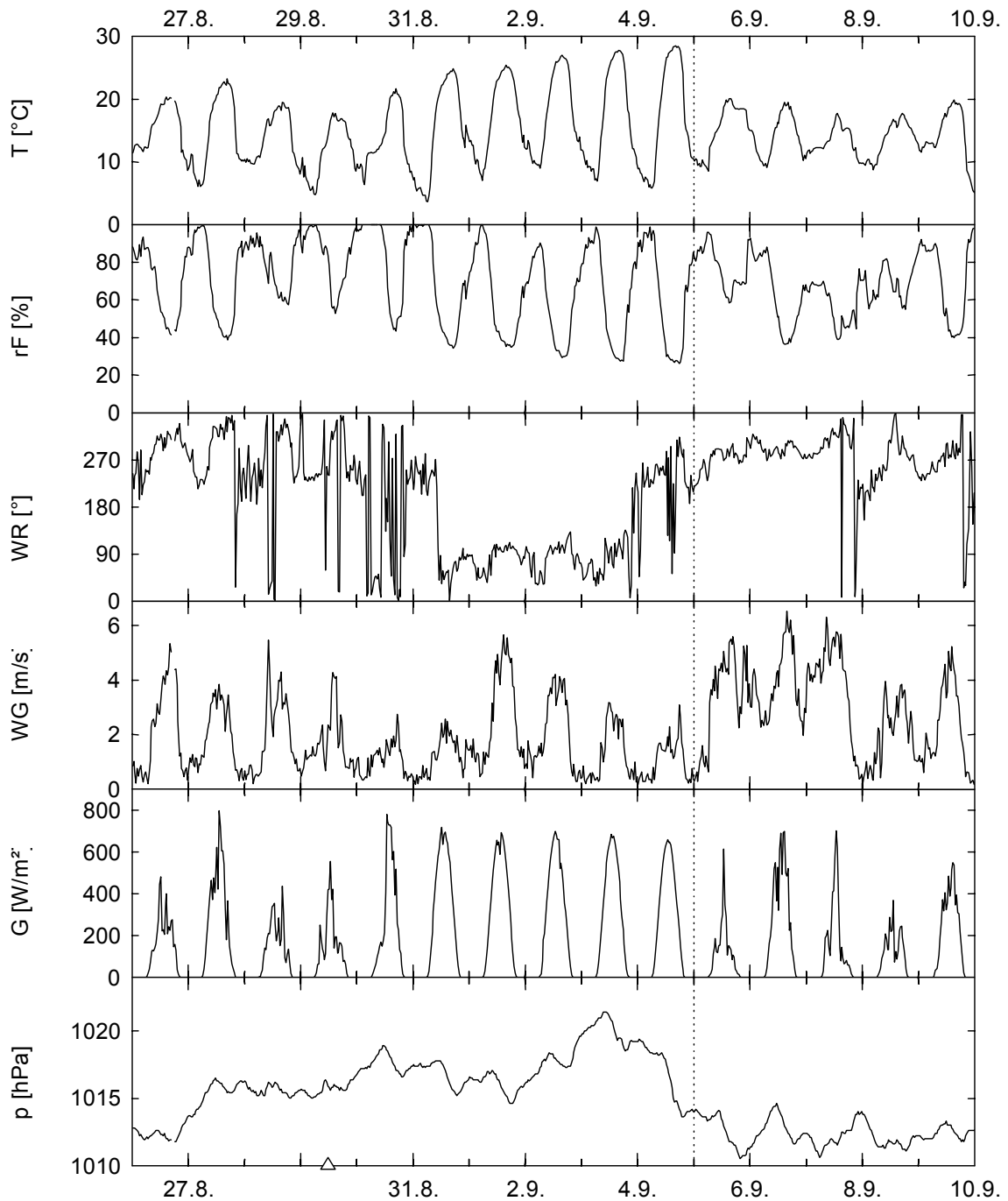
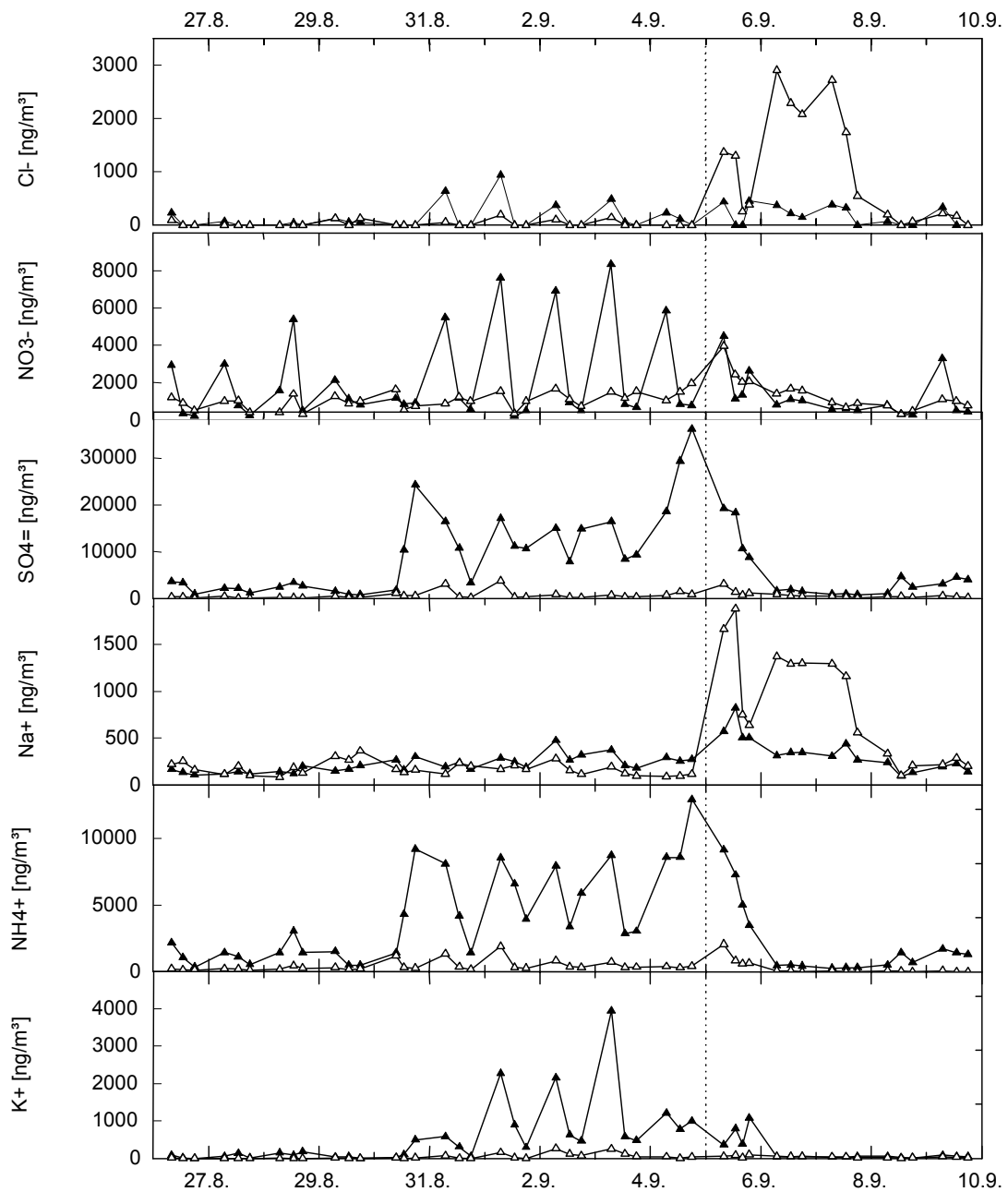


Abbildung 3.1 Melpitz, 26.08.-09.09.1991
 Zeitreihen von Temperatur (T), relativer Feuchte (rF), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und Luftdruck (p). Tage mit Niederschlag sind mit Δ gekennzeichnet, die Änderung der Großwetterlage ist als vertikale Linie eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.

Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse

Die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Aerosolbestandteile sowie der löslichen Masse und der Gesamtmasse der trockenen Partikel sind in Abbildung 3.2 für die kleinen ($0,04 \mu\text{m} < a_{\text{ed}} < 1,72 \mu\text{m}$) und die großen ($1,72 \mu\text{m} < a_{\text{ed}} < 21 \mu\text{m}$) Partikel dargestellt. Sie zeigen überwiegend ebenfalls die für diese Meßkampagne charakteristi-



Fortsetzung der Abbildung 3.2 auf der folgenden Seite

sche Aufteilung in drei Abschnitte, die durch die Advektion von Luftmassen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften bedingt ist (s.o.). In Kapitel 3.2.1 wird der Einfluß von Luftmassen auf die Partikelkonzentrationen und -zusammensetzung ausführlich dargestellt. Auffällig sind weiterhin ausgeprägte Tagesgänge der Nitratkonzentrationen in den kleinen Partikeln mit einem Maximum in den Morgenstunden, die vor allem auf temperatur- und feuchteabhängige chemische Gleichgewichtsreaktionen zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und Ammoniak und Salpetersäure in der Gasphase zurückzuführen sind. Sie werden in Kapitel 3.2.4 im Detail beschrieben. Die Zeitreihe der Rußkonzentrationen weist ebenfalls Tagesgänge mit einem Maximum in den Morgenstunden auf. Diese Tagesgänge sind jedoch nicht durch chemische Reaktionen, sondern durch Veränderungen der Mächtigkeit und Struktur der Grenzschicht sowie durch den Tagesgang der Emissionen bedingt. Darauf wird in Kapitel 3.2.3 näher eingegangen.

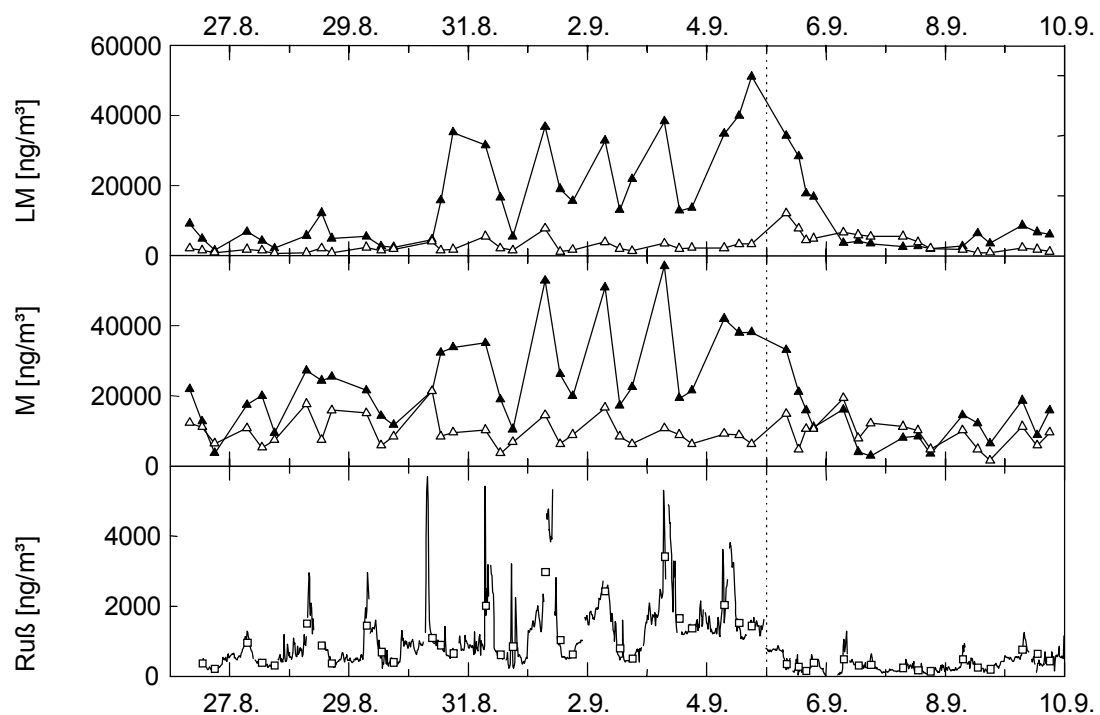


Abbildung 3.2 Melpitz, 26.08.-09.09.1991
 Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium und Kalium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel (\blacktriangle kleine Partikel, \triangle große Partikel) sowie von Ruß (— Ausgangsdaten, \square Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten). Die Änderung der Großwetterlage ist als vertikale Linie eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.

Wie in Kapitel 2.4 erläutert wurde, stellen bei der zusammenfassenden statistischen Beschreibung der Daten die große Variabilität der Meßgrößen, die relativ geringe Anzahl der Messungen im Verhältnis zur Variabilität und die Abweichung der Häufigkeitsverteilungen der Meßgrößen von einer Normalverteilung ein Problem dar. Als erste zusammenfassende Übersicht werden daher in Abbildung 3.3 die Datenreihen der Massenkonzentrationen der Ionen sowie der wasserlöslichen Masse, der Gesamtmasse und von Ruß jeweils als Box-Plots dargestellt. Die Box und die angefügten Linien beschreiben die Perzentile der Konzentrationen: die untere Begrenzung der Box stellt das Perzentil P_{25} dar, die obere Begrenzung das Perzentil P_{75} . Die waagerechte durchgezogene Linie in der Box repräsentiert den Median (P_{50}), die punktierte Linie den Mittelwert. Das obere Ende der senkrechten Linie (T) markiert das Perzentil P_{90} , das untere Ende (\perp) das Perzentil P_{10} . Die Extremwerte der Meßreihen ($> P_{90}$, $< P_{10}$) sind als Kreise dargestellt. In Abbildung 3.3 sind am Beispiel der Massenkonzentrationen von Kalium in den kleinen Partikeln die einzelnen Elemente des Box-Plots gekennzeichnet.

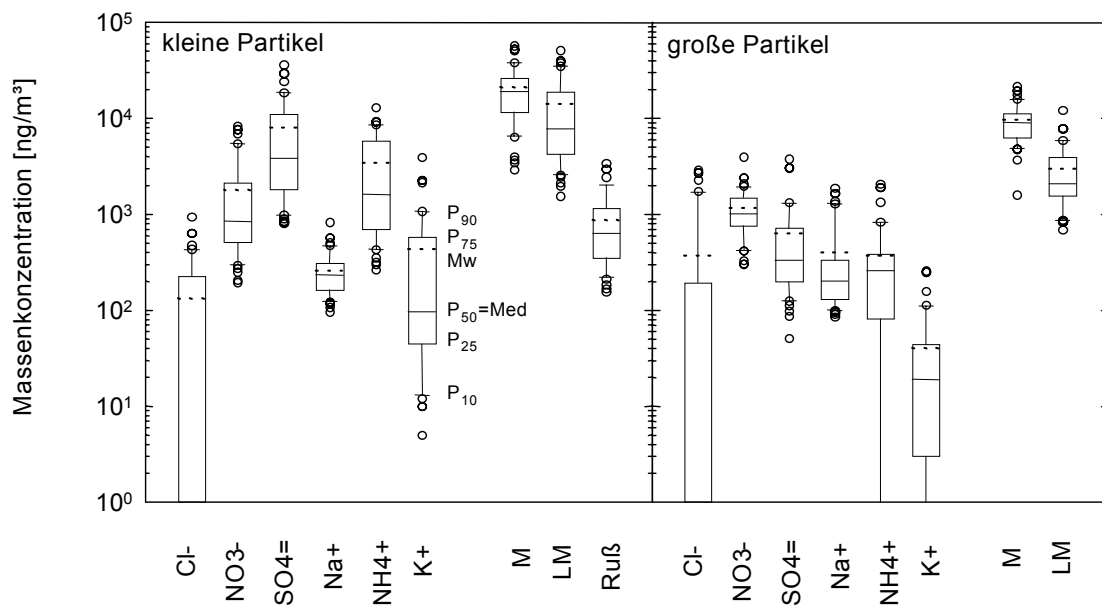


Abbildung 3.3 Melpitz, 26.08.-09.09.1991
Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium und Kalium, der Gesamtmasse (M) und der wasserlöslichen Masse (LM) der kleinen bzw. großen Partikel sowie von Ruß. Dargestellt sind der Mittelwert (Mw, ...), die Perzentile P_{50} (Median, Med, — in der Box), P_{10} (\perp) und P_{90} (T), P_{25} und P_{75} (äußere Begrenzungen der Box) und alle außerhalb von P_{10} und P_{90} liegenden Einzelwerte (o). Die einzelnen Elemente sind im Text beschrieben und bei Kalium in den kleinen Partikeln als Beispiel eingetragen.

In dieser Abbildung wird die große Variabilität der Massenkonzentrationen nochmals besonders deutlich. Minimale und maximale Konzentration unterscheiden sich für alle Partikelbestandteile und für die Masse um mindestens eine Größenordnung. Sogar zwischen den Perzentilen P_{10} und P_{90} liegt in den meisten Fällen noch mehr als eine Zehnerpotenz. Die Gründe für diese Variabilität wurden im vorangegangenen Abschnitt kurz genannt (unterschiedliche Luftmassen, Tagesgänge), sie werden in Kapitel 3.2 ausführlich dargestellt. Weiterhin fällt auf, daß sich Median und Mittelwert bei allen Meßgrößen deutlich voneinander unterscheiden. Der Median ist stets kleiner als der Mittelwert, da die Häufigkeitsverteilungen im linearen Maßstab alle linkssteil sind, ihr Häufigkeitsmaximum ist in Richtung der kleinsten Meßwerte verschoben. Dieser Verlauf kommt durch einzelne sehr hohe Meßwerte zustande, die entweder in Episoden (z.B. hohe Sulfatkonzentrationen in den kleinen Partikeln im Zeitraum 31.08.-04.09.) oder immer zu einer bestimmten Tageszeit (z.B. morgendliches Maximum der Nitratkonzentrationen in den kleinen Partikeln) auftraten. Die hier beschriebenen Charakteristika finden sich auch in den zusammenfassenden statistischen Darstellungen der anderen Meßkampagnen. Dort wird darauf nicht mehr eingegangen.

3.1.2 Melpitz 07.-24.09.1993

Meteorologische Situation

Während der Meßkampagne in Melpitz 1993 war die Witterung sehr wechselhaft. Vom 07.09. bis zum 14.09. wurde das Wetter durch ein Frontensystem beeinflusst, das zu einem Tief gehörte, das sich von den Britischen Inseln nach Westfrankreich verlagerte und kühle Meeresluft heranführte. Auf der Südflanke eines Hochdruckgebiets über dem skandinavischen Raum wurde vom 15.09. bis zum 18.09. zunächst kühle Meeresluft, später kontinentale Polarluft herangeführt. Vom 19.09. bis zum 24.09. überquerten an der Ostseite eines umfangreichen Höhentrogés über Westeuropa atlantische Tiefausläufer aus südlichen Richtungen Deutschland. Zunächst war noch kontinentale Polarluft wetterbestimmend, die dann aber von atlantischer Tropikluft und am 24.09. von kühler Meeresluft verdrängt wurde.

In Abbildung 3.4 sind die Zeitreihen der meteorologischen Größen dargestellt. Der Einfluß von Frontensystemen führt zu einer Untergliederung der Meßkampagne in sehr

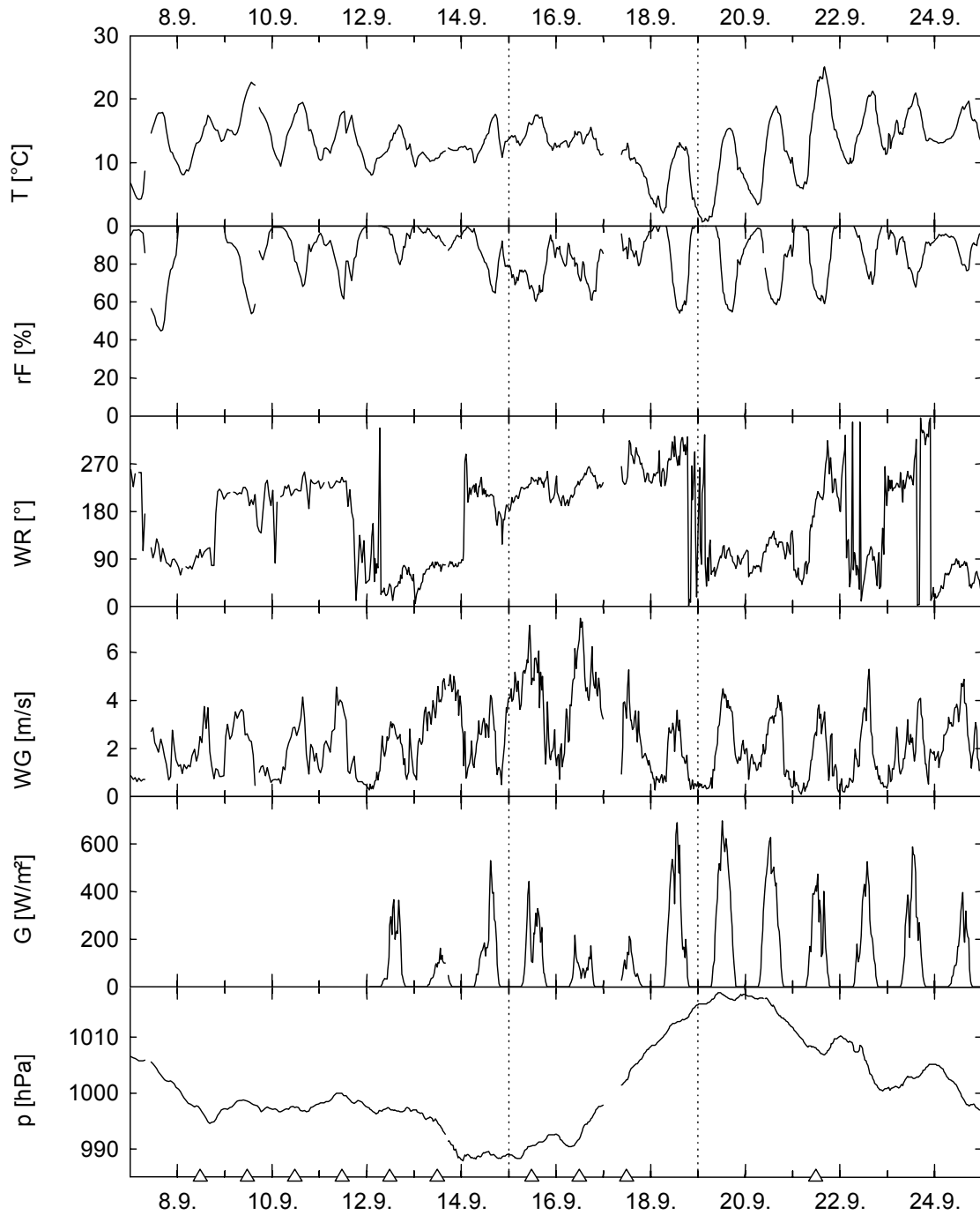


Abbildung 3.4 Melpitz, 07.-24.09.1993.
 Zeitreihen von Temperatur (T), relativer Feuchte (rF), Windrichtung (WR),
 Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und Luftdruck (p). Tage mit
 Niederschlag sind mit Δ gekennzeichnet, Änderungen der Großwetterlage sind als
 vertikale Linien eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei
 0 Uhr MEZ.

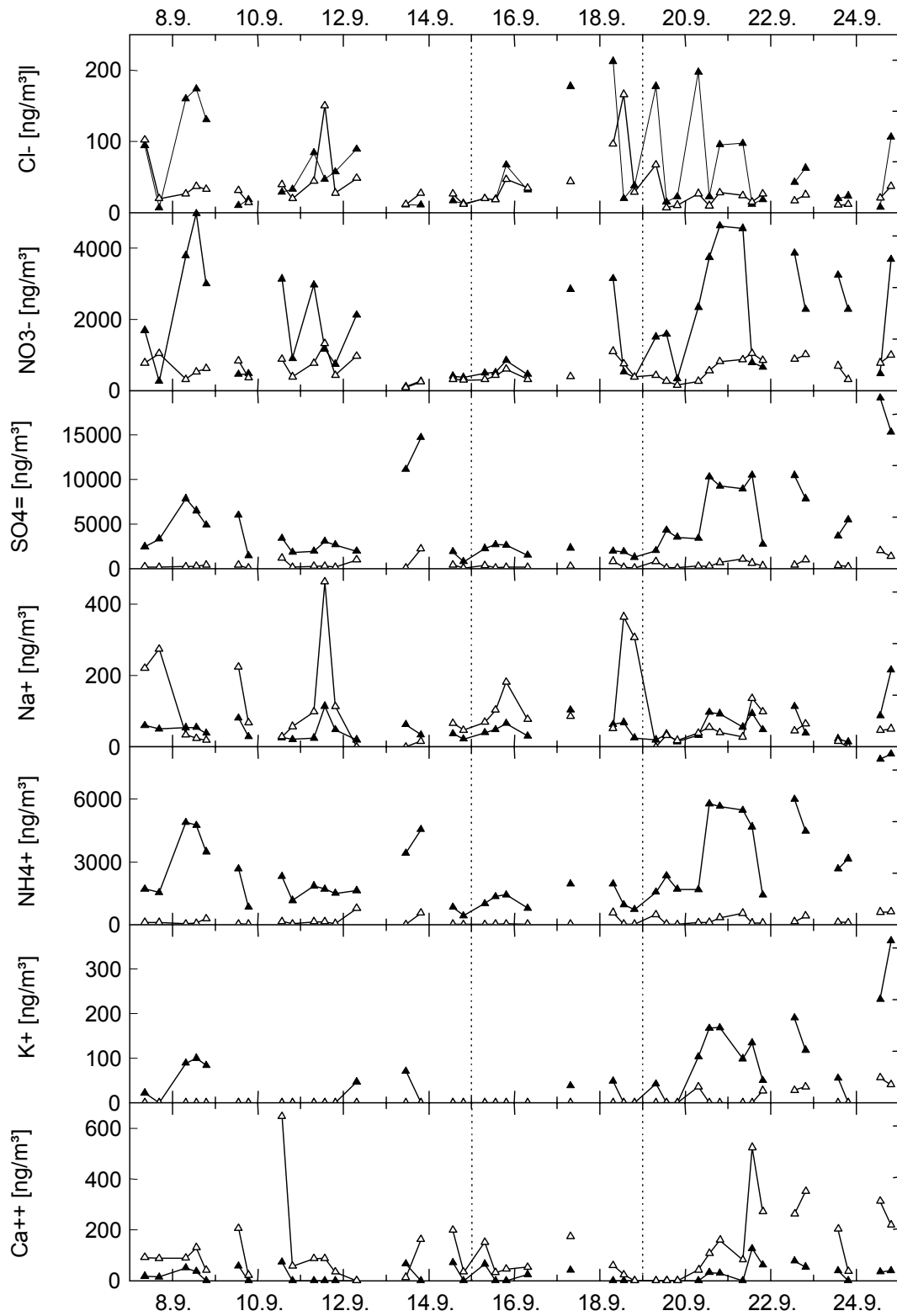
kurze Zeiträume. Bis zum 18.09. änderte sich die Windrichtung alle zwei bis drei Tage zunächst von West auf Ost, dann auf Südwest und schließlich auf Ost-Nordost. Vom 14.09. bis zum 18.09. drehte der Wind von Süd-Südwest allmählich auf Nordwest. Bis zum Ende der Meßkampagne herrschte wieder östlicher Wind vor, am 21.09. und 23.09. von zwei Tagen mit Westwind unterbrochen. Temperatur und relative Feuchte zeigten ausgeprägte Tagesgänge vor allem während des Einflusses kontinentaler Polarluft vom 18.09. bis zum 21.09. Bis zum 17.09. gab es fast täglich Niederschläge unterschiedlicher Intensität, am 19.09. und 22.09. war es in den Morgenstunden neblig.

Der Monatsmittelwert der Temperatur lag im September 1993 mit 12,4 °C unter dem langjährigen klimatologischen Mittelwert von Leipzig-Schkeuditz (-1,4 °C), der Mittelwert der Niederschlagsmenge lag mit 73 mm über dem klimatologischen Mittelwert (+62 %).

Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse

In Abbildung 3.5 sind die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Aerosolbestandteile sowie der löslichen Masse und der Gesamtmasse der Partikel dargestellt. Aufgrund der ungünstigen Witterungsbedingungen sind die Meßreihen an mehreren Stellen unterbrochen. Bei dieser Meßkampagne fehlen häufig die Morgenmessungen, da es an etwa der Hälfte aller Meßtage morgens neblig war oder regnete, so daß keine Messungen durchgeführt werden konnten. Daher sind Aussagen über Tagesgänge bei dieser Meßkampagne nur eingeschränkt möglich.

In Abbildung 3.6 sind, wiederum in Form von Box-Plots, der Median, die Perzentile P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} , die Extremwerte der Meßreihen ($> P_{90}$, $< P_{10}$) und der Mittelwert für die Massenkonzentrationen der Aerosolbestandteile sowie für die Gesamtmasse und die wasserlösliche Masse dargestellt. Eine Beschreibung der einzelnen Elemente dieser Darstellungsform ist in Kapitel 3.1.1 (S. 40, Abb. 3.3) zu finden.



Fortsetzung der Abbildung 3.5 auf der folgenden Seite

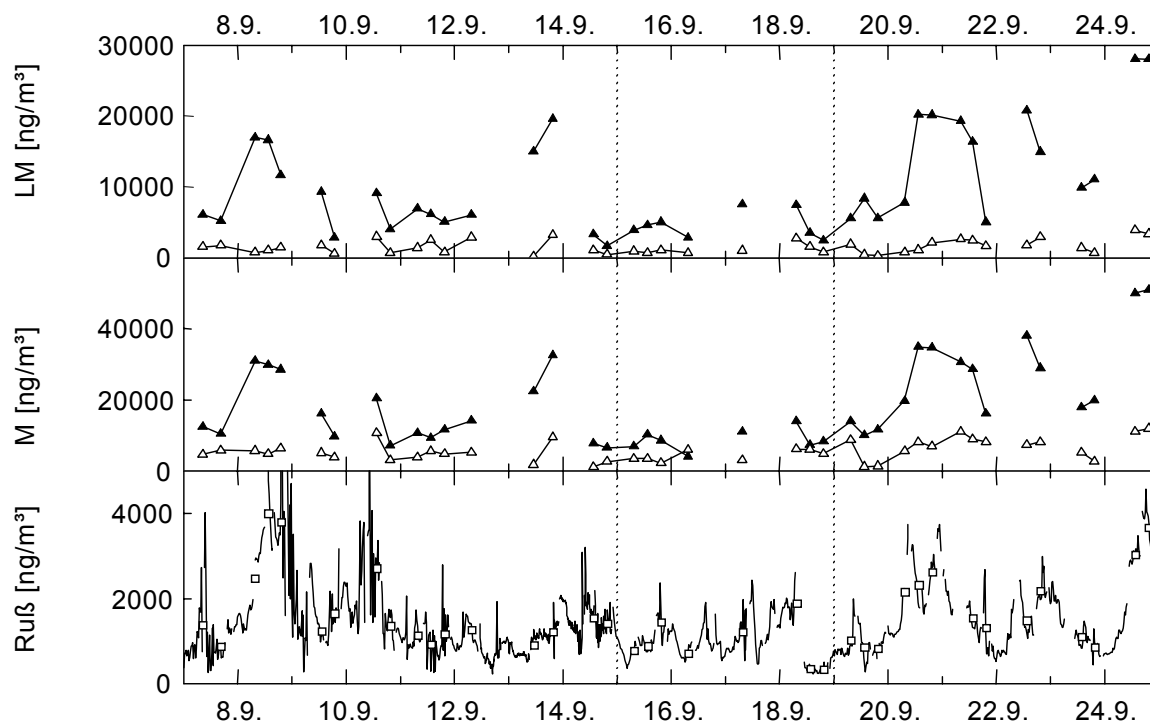


Abbildung 3.5 Melpitz, 07.-24.09.1993. Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel (\blacktriangle kleine Partikel, \triangle große Partikel) sowie von Ruß (— Ausgangsdaten, \square Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten). Änderungen der Großwetterlage sind als vertikale Linien eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.

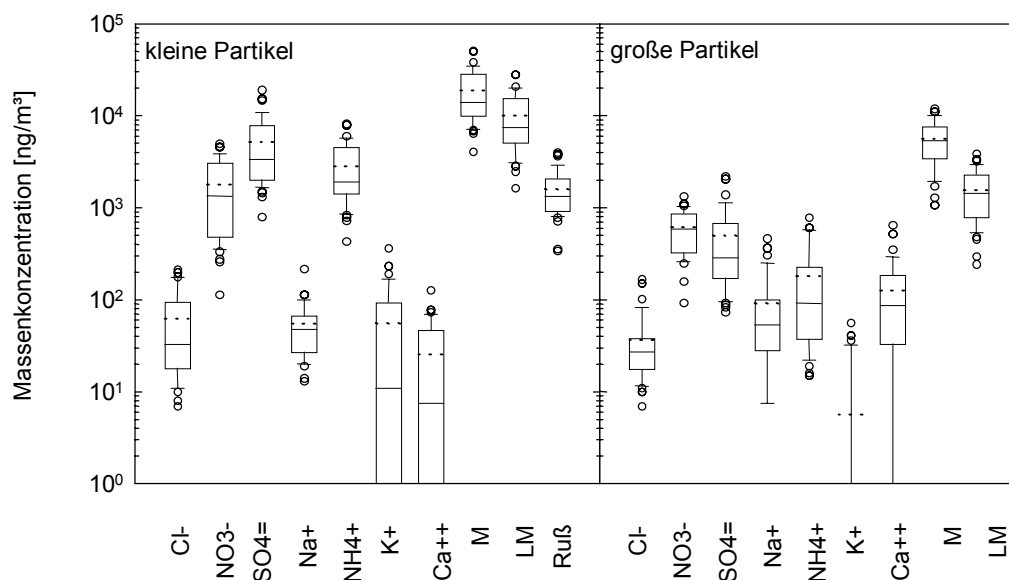


Abbildung 3.6 Melpitz, 07.-24.09.1993. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium, der Gesamtmasse (M) und der wasserlöslichen Masse (LM) der kleinen bzw. großen Partikel sowie von Ruß. Dargestellt sind der Mittelwert (\dots), die Perzentile P_{50} (Median, — in der Box), P_{10} (\perp) und P_{90} (\top), P_{25} und P_{75} (äußere Begrenzungen der Box) und alle außerhalb von P_{10} und P_{90} liegenden Einzelwerte (o). Die einzelnen Elemente sind in Abb. 3.3 (S. 40) bei Kalium in den kleinen Partikeln als Beispiel eingetragen.

3.1.3 Melpitz 19.09.-12.10.1994

Meteorologische Situation

Auch bei dieser Meßkampagne herrschten sehr wechselhafte Witterungsbedingungen. Bis zum 21.09. wurde auf der Rückseite eines Sturmtiefs, das vom Ärmelkanal zur Ostsee zog, Polarluft herangeführt. Danach entwickelte sich vom 22.09. bis zum 26.09. über Mitteleuropa eine schwache Hochdruckzone, und es gelangte milde Festlandsluft nach Sachsen. Vom 27.09. bis zum 02.10. war eine westliche Strömung wetterbestimmend, mit der wechselnd temperierte Meeresluftmassen herangeführt wurden. Vom 03.10. bis zum 05.10. entwickelte sich dann eine stürmische nördliche Strömung, mit der nach dem Durchzug einer Kaltfront am Nachmittag des 03.10. Polarluft einfloß. Danach entstand vom 06.10. an über Deutschland eine Hochdruckzone, unter deren Einfluß bis zum Ende der Meßkampagne mäßig warme Festlandsluft vorherrschte.

Die Zeitreihen der meteorologischen Größen sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Auffällig ist, daß der Wind fast während der gesamten Meßkampagne aus nordwestlichen Richtungen wehte, nur am 20.09., 23./24.09., 02.10. und 07./08.10. kam er aus Nordost bis Ost. Morgens war es häufig neblig. Niederschläge gab es erst in der zweiten Hälfte der Meßkampagne.

Der Monatsmittelwert der Temperatur lag im September 1994 mit 14,1 °C über dem langjährigen klimatologischen Mittelwert von Leipzig-Schkeuditz (+0,3 °C), der Mittelwert der Niederschlagsmenge lag mit 86 mm ebenfalls über dem klimatologischen Mittelwert (+52 %). Im Oktober 1994 war es mit 8,1 °C kälter (-1,1 °C) und mit 32 mm Niederschlag trockener (-27 %) als im klimatologischen Mittel.

Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse

In Abbildung 3.8 sind die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Aerosolbestandteile, der löslichen Masse und der Gesamtmasse der trockenen Partikel dargestellt. Morgenmessungen waren häufig aufgrund von Nebel nicht möglich, so daß am 29.09. die Sammelzeiten geändert wurden (siehe Tab. 2.3). In der zweiten Hälfte der Meßkampagne konnten an vier Tagen keine Messungen durchgeführt werden, da es regnete. Der Vergleich der aus den Impaktormessungen gewonnenen Datenreihen mit

der von Ruß zeigt deutlich, daß die Aussagefähigkeit einer Meßreihe mit der Häufigkeit ihrer Unterbrechungen abnimmt, insbesondere wenn immer Messungen zu bestimmten

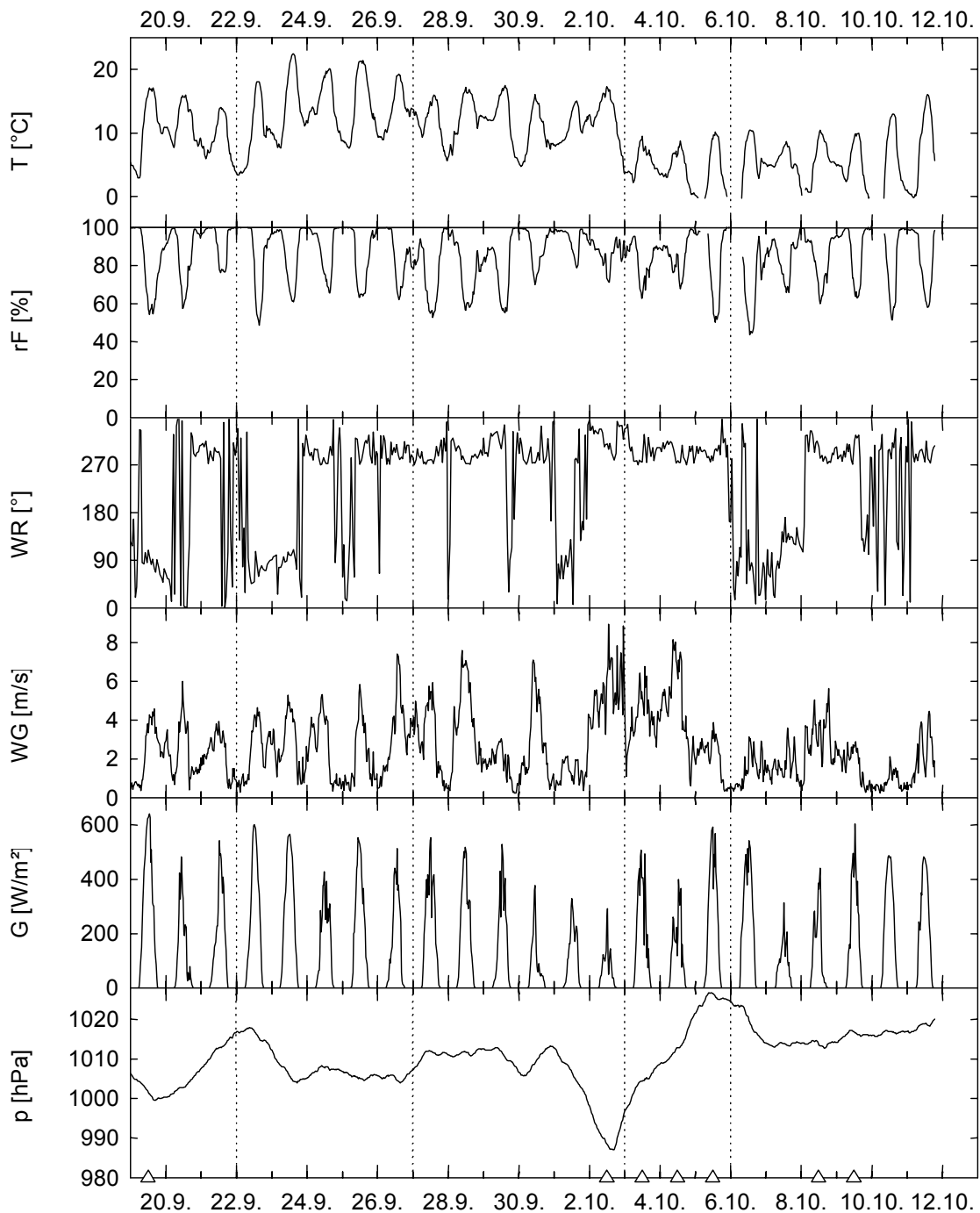
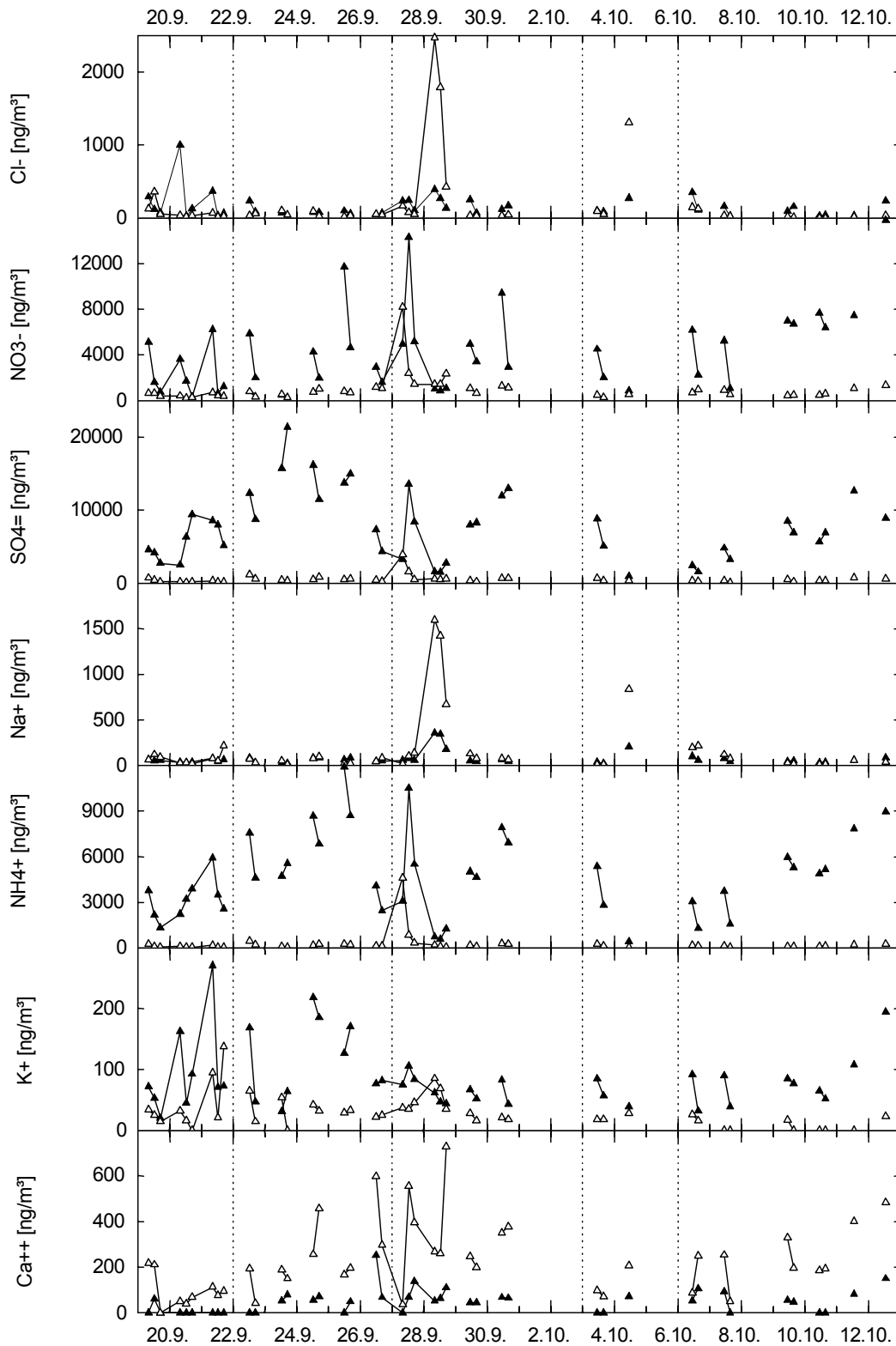


Abbildung 3.7 Melpitz, 19.09.-12.10.1994.
 Zeitreihen von Temperatur (T), relativer Feuchte (rF), Windrichtung (WR),
 Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und Luftdruck (p). Tage mit
 Niederschlag sind mit Δ gekennzeichnet, Änderungen der Großwetterlage sind
 als vertikale Linien eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei
 0 Uhr MEZ.

Tageszeiten fehlen, da sich hier einzelne Datenpunkte nur noch schlecht in meteorologische Zusammenhänge einbetten lassen.



Fortsetzung der Abbildung 3.8 auf der folgenden Seite

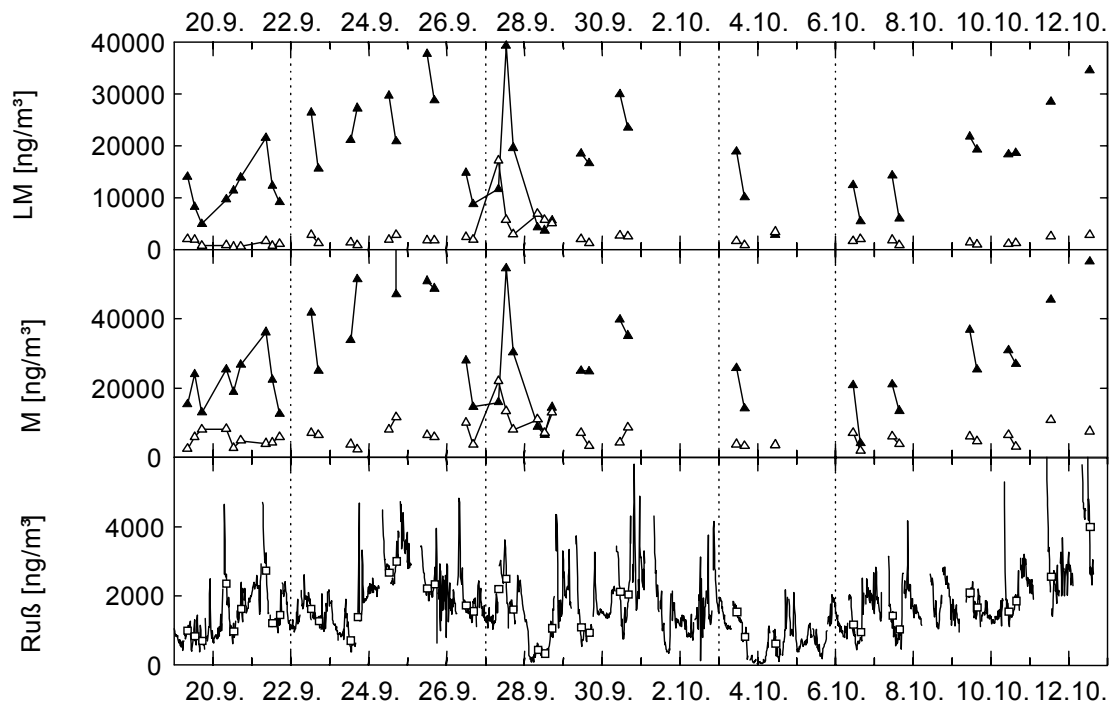


Abbildung 3.8 Melpitz, 19.09.-12.10.1994. Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel (\blacktriangle kleine Partikel, \triangle große Partikel) sowie von Ruß (— Ausgangsdaten, \square Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten). Änderungen der Großwetterlage sind als vertikale Linien eingezeichnet. Die Abszisse ist tagesweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.

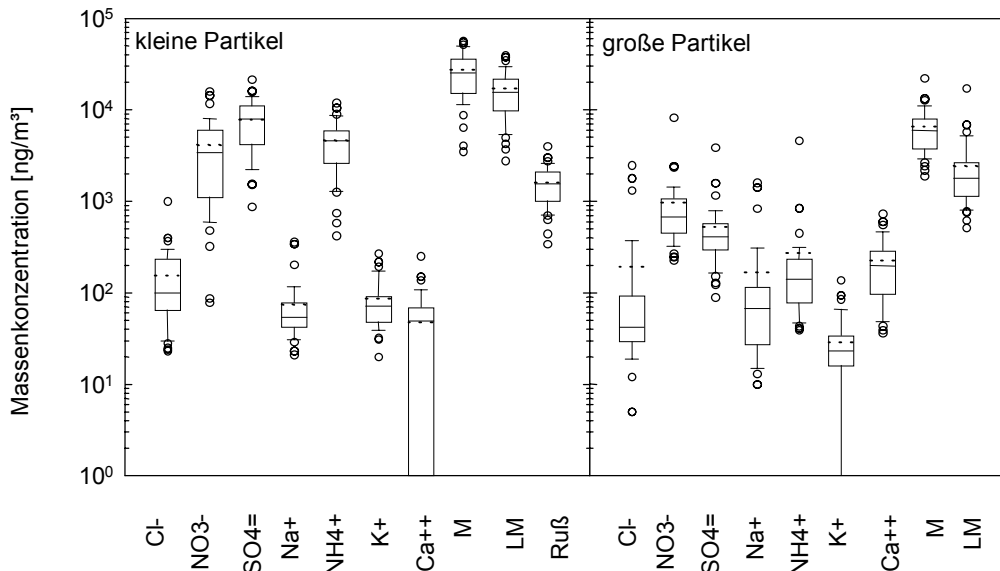


Abbildung 3.9 Melpitz, 19.09.-12.10.1994. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium, der Gesamtmasse (M) und der wasserlöslichen Masse (LM) der kleinen bzw. großen Partikel sowie von Ruß. Dargestellt sind der Mittelwert (\dots), die Perzentile P_{50} (Median, — in der Box), P_{10} (L) und P_{90} (T), P_{25} und P_{75} (äußere Begrenzungen der Box) und alle außerhalb von P_{10} und P_{90} liegenden Einzelwerte (o). Die einzelnen Elemente sind in Abb. 3.3 (S. 40) bei Kalium in den kleinen Partikeln als Beispiel eingetragen.

In Abbildung 3.9 sind die Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile sowie der Gesamtmasse und der wasserlöslichen Masse der Partikel als Box-Plots dargestellt. Sie enthalten den Median, die Perzentile P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} und die Extremwerte ($> P_{90}$, $< P_{10}$) der Meßreihen sowie den arithmetischen Mittelwert. Diese Form der Darstellung ist in Kapitel 3.1.1 (S. 40, und Abb. 3.3) ausführlich beschrieben.

3.1.4 Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993

Meteorologische Situation

Bedingt durch den langen Meßzeitraum traten während der ersten Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg sehr unterschiedliche Wetterlagen auf. Bis zum 25.05. verlagerte sich ein Hochdruckgebiet unter Verstärkung vom Alpenraum zur Ostsee, so daß aus südlichen, später südöstlichen Richtungen warme Festlandsluft nach Deutschland vordrang. Am 21./22.05. führte der Durchzug schwacher Kaltfronten vorübergehend zum Vorstoß mäßig warmer Meeresluft. Vom 26.05. bis zum 28.05. führten die Ausläufer ostatlantischer Tiefs zunächst atlantische Tropikluft, dann mäßig warme Meeresluft nach Mitteleuropa. Mit einer stürmischen westlichen Strömung zogen vom 29.05. bis zum 31.05. atlantische Tiefausläufer heran, die vorwiegend warme Meeresluft heranföhrten. Vom 01.06. bis zum 03.06. bestimmten ein aus dem Alpenraum nach Osten abziehendes Hoch und ostatlantische Tiefdruckgebiete die Witterung mit kühlere Meeresluft. Vom 04.06. bis zum 10.06. entwickelte sich eine schwach ausgeprägte Hochdruckbrücke über Mitteleuropa, unter deren Einfluß milde Festlandsluft einströmte. Einzelne Tiefausläufer brachten danach kühle Meeresluft. Mit überwiegend westlicher Strömung zogen vom 11.06. bis zum 22.06. zunächst atlantische Frontensysteme über Mitteleuropa hinweg und führten im Wechsel kalte, kühle und warme Meeresluft heran. In der zweiten Hälfte dieses Witterungsabschnitts setzte sich schwacher Hochdruckeinfluß mit warmer Festlandsluft durch. Vom 23.06. bis zum 28.06. führte eine nordwestliche Strömung zwischen einem Hoch über den Britischen Inseln und einem Tief über Europa Polarluft heran, zwischenzeitlich (26./27.06.) setzte sich Hochdruckeinfluß mit milder Meeresluft durch. Ein Hochdruckgebiet war vom 29.06. bis zum 02.07. mit milder Festlandsluft wetterbestimmend. Vom 03.07. bis zum 07.07. wurde mit einer häufig stürmischen nordwestlichen Strömung Polarluft in Staffeln herangeföhrt. Eine markante

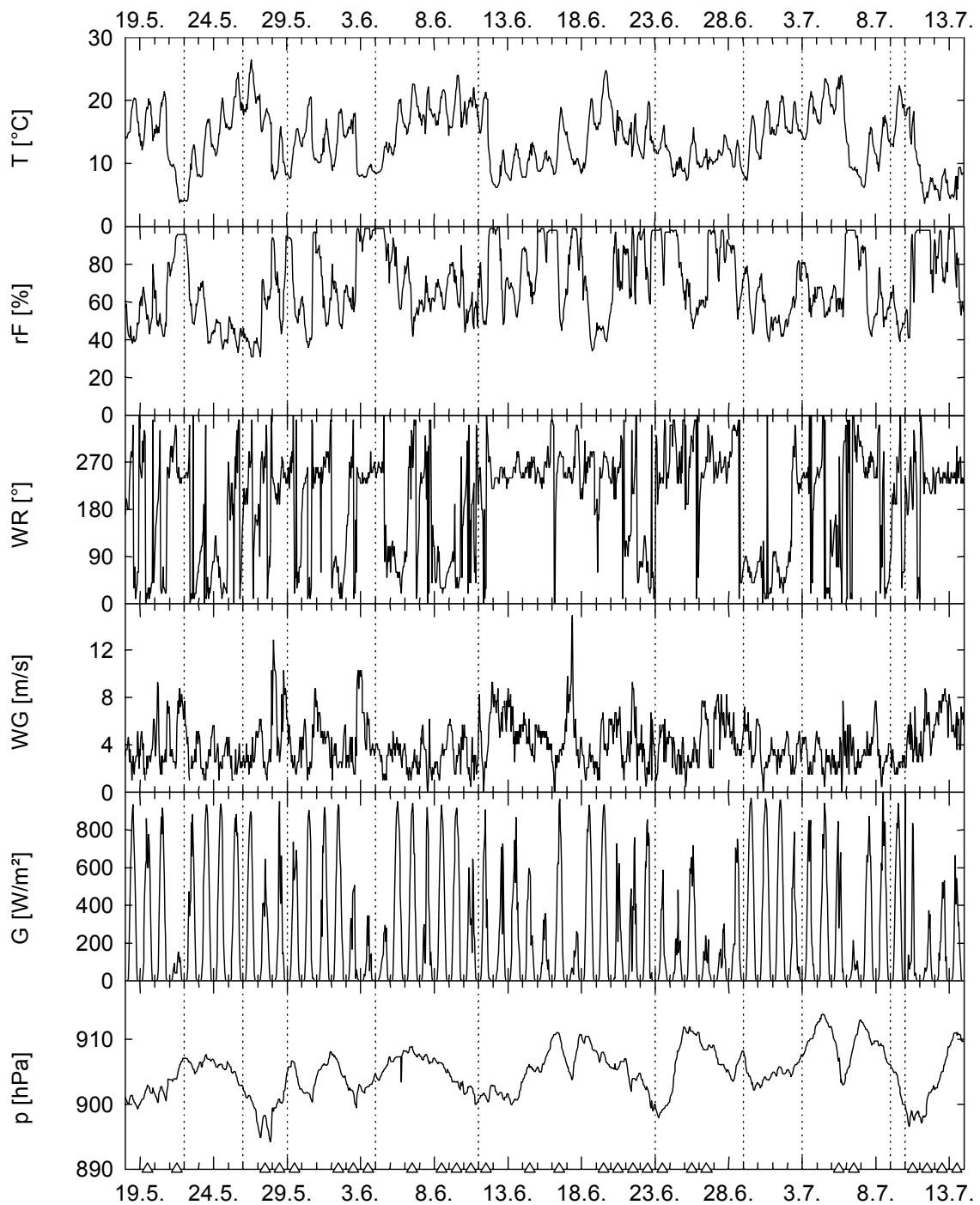
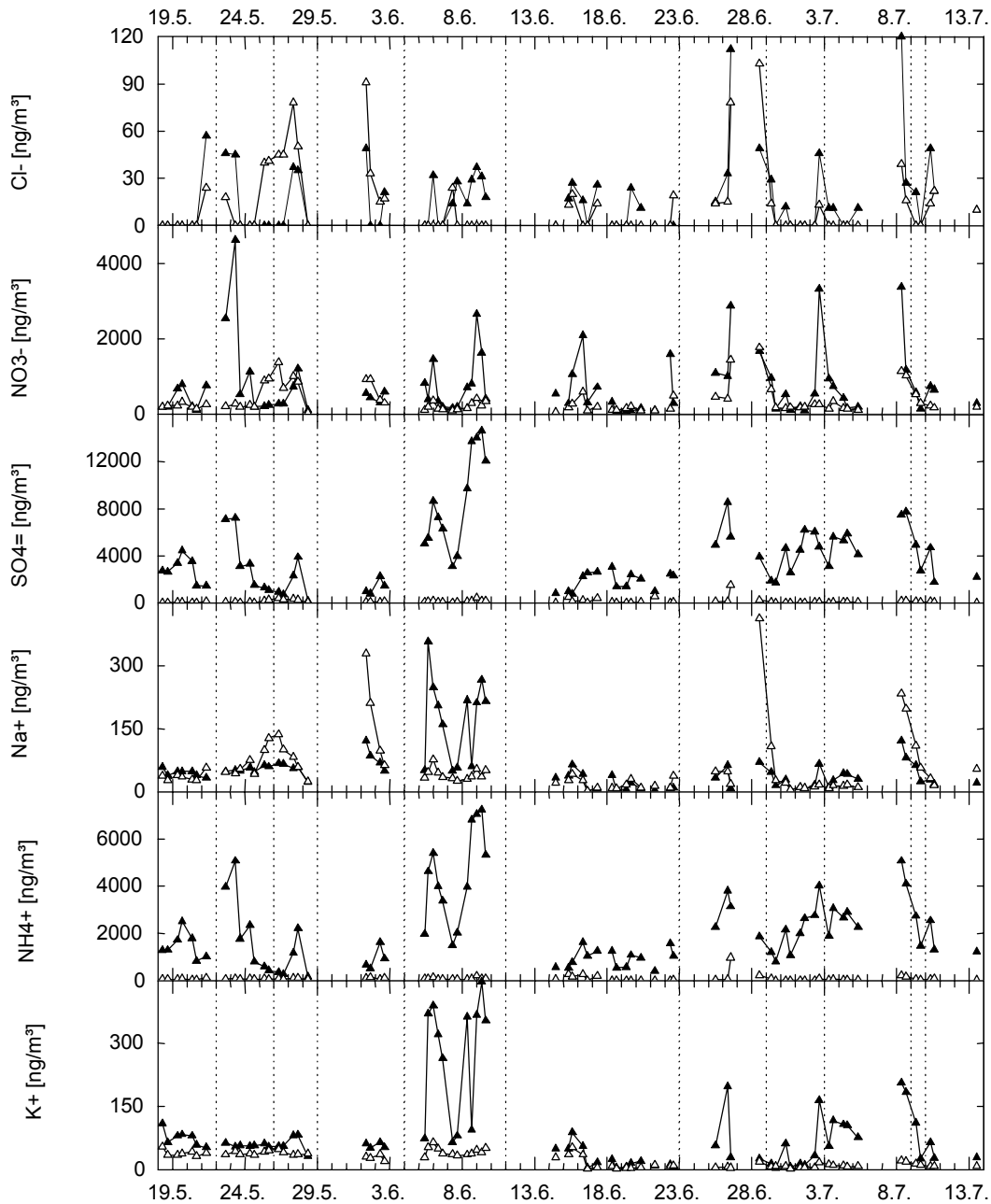


Abbildung 3.10 Hoher Peißenberg, 18.05.-13.07.1993

Zeitreihen von Temperatur (T), relativer Feuchte (rF), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und Luftdruck (p). Tage mit Niederschlag sind mit Δ gekennzeichnet, Änderungen der Großwetterlage sind als vertikale Linien eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.



Fortsetzung der Abbildung 3.11 auf der folgenden Seite

Kaltfront mit Gewittern und Starkniederschlägen erreichte am 05./06.07. das Voralpenland. Am 08./09.07. setzte sich von Westen her vorübergehend Hochdruckeinfluß durch, bevor an der Westflanke eines Tiefs vor der norwegischen Küste vom 10.07. bis zum 13.07. Polarluft nach Deutschland gelangte.

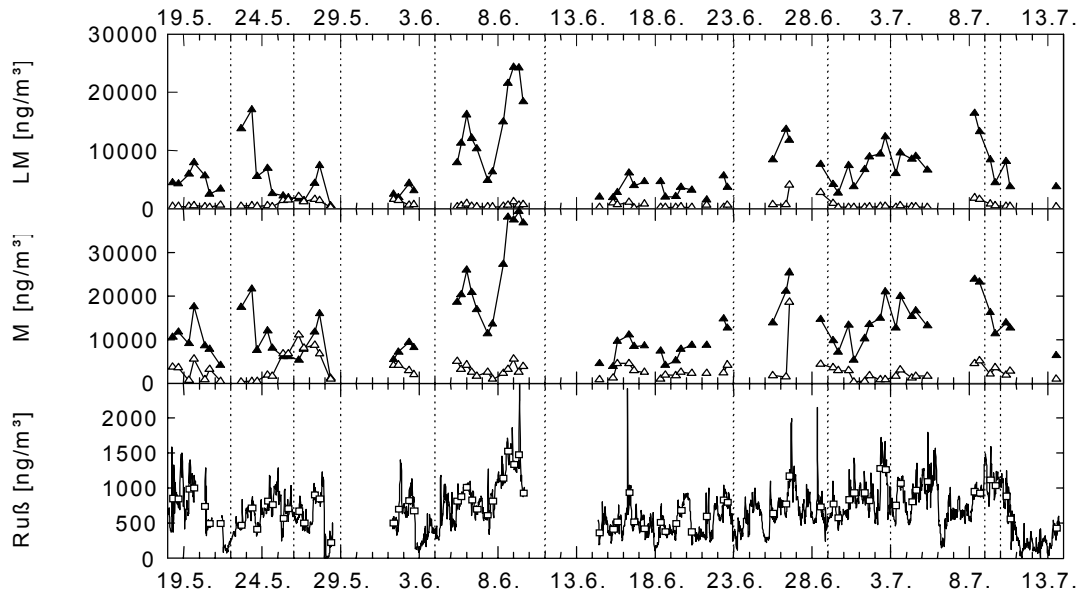


Abbildung 3.11 Hoher Peißenberg, 18.05.-13.07.1993. Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium und Kalium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel (\blacktriangle kleine Partikel, \triangle große Partikel) sowie von Ruß (— Ausgangsdaten, \square Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten). Änderungen der Großwetterlage sind als vertikale Linien eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.

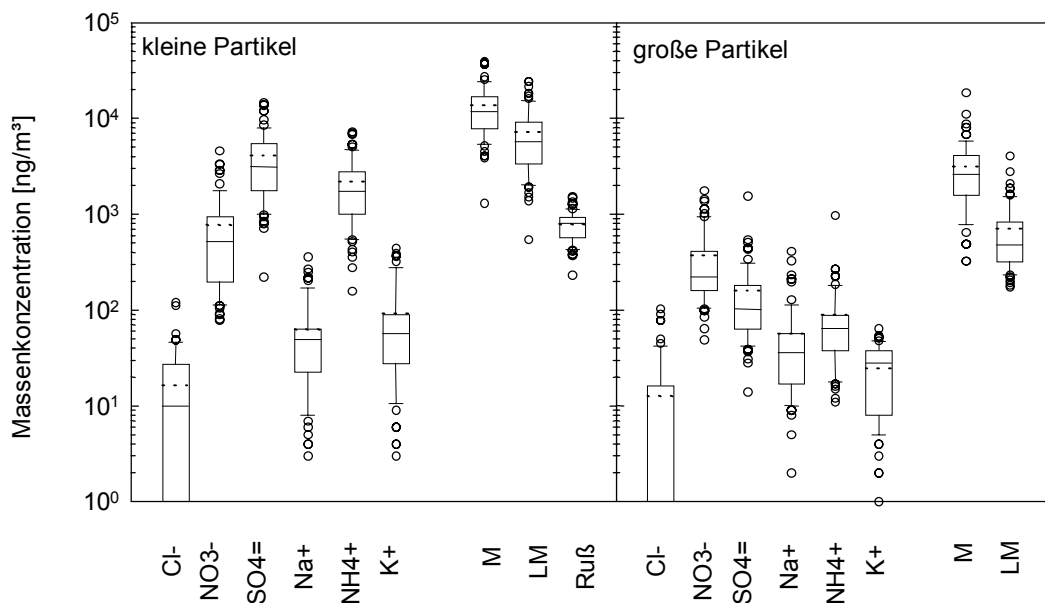


Abbildung 3.12 Hoher Peißenberg, 18.05.-13.07.1993. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium und Kalium, der Gesamtmasse (M) und der wasserlöslichen Masse (LM) der kleinen bzw. großen Partikel sowie von Ruß. Dargestellt sind der Mittelwert (\dots), die Perzentile P_{50} (Median, — in der Box), P_{10} (\perp) und P_{90} (\top), P_{25} und P_{75} (äußere Begrenzungen der Box) und alle außerhalb von P_{10} und P_{90} liegenden Einzelwerte (o). Die einzelnen Elemente sind in Abb. 3.3 (S. 40) bei Kalium in den kleinen Partikeln als Beispiel eingetragen.

Die Zeitreihen der meteorologischen Größen sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Windrichtung wechselte bis zum 11.06. und vom 02.07. bis zum 10.07. häufig, vom 12.06. bis zum 28.06. kam der Wind überwiegend aus westlichen Richtungen. Ausnahmen bildeten der 22.06. und der Zeitraum 28.06. bis 30.06. mit Wind um Ost. Windrichtungswechsel waren häufig mit Änderungen der Großwetterlage oder Luftmassenwechseln verbunden. Die Zeitreihe der Windgeschwindigkeit zeigt hingegen wenige Auffälligkeiten, die mit der Wetterlage in Zusammenhang gebracht werden können. Höhere Windgeschwindigkeiten traten überwiegend bei westlichem Wind auf, zeitweise sind deutliche Tagesgänge mit einem Maximum in den Nachtstunden zu erkennen (20.-25.05., 01.-03.07.). Die Globalstrahlung war an Tagen mit westlichem Wind deutlich vermindert, es war also mehr oder weniger stark bewölkt (z.B. 21.05., 02.-04.06.). Die Zeitreihe der Temperatur zeigt eine deutliche Gliederung durch Kaltfrontdurchgänge am 21.05., 03.06., 11.06., 06.07. und 10.07.

Der Monatsmittelwert der Temperatur lag im Mai 1993 mit 12,5 °C über dem langjährigen klimatologischen Mittelwert vom Hohen Peißenberg (+3,1 °C), die Niederschlagsmenge war mit 138 mm höher als der klimatologische Mittelwert (+9 %). Im Juni 1993 war es mit 13,8 °C wärmer (+1,1 °C) und mit 159 mm Niederschlag trockener (-10 %), im Juli 1993 war es mit 13,9 °C kälter (-0,8 °C) und mit 347 mm Niederschlag feuchter (+109 %) als im klimatologischen Mittel.

Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse

In Abbildung 3.11 sind die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Aerosolbestandteile sowie der löslichen Masse und der Gesamtmasse der trockenen Partikel dargestellt. Aufgrund von längeren Niederschlagsepisoden sind die Meßreihen an mehreren Stellen unterbrochen. Aussagen über Tagesgänge sind bei dieser Meßkampagne kaum möglich, da täglich nur zwei Messungen durchgeführt wurden (Tab. 2.3).

In Abbildung 3.12 sind die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile sowie der Gesamtmasse und der wasserlöslichen Masse der Partikel als Box-Plots zusammengefaßt, in denen Median, die Perzentile P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} und die Extremwerte ($> P_{90}$, $< P_{10}$) sowie der Mittelwert dargestellt sind. Die Einzelheiten dieser Darstellungsweise sind in Kapitel 3.1.1 (S. 40, Abb. 3.3) genauer erläutert.

3.1.5 Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994

Meteorologische Situation

Auch bei der zweiten Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg traten wieder sehr unterschiedliche Wetterlagen auf. Vom 10.05. bis zum 14.05. verlagerte sich ein Hoch von der Nordsee zum Baltikum und bestimmte mit mäßig warmer Meeresluft das Wetter. Mit einer südwestlichen Höhenströmung zogen vom 15.05. bis zum 26.05. atlantische Tiefdruckgebiete über Deutschland hinweg, die zunächst mäßig warme Meeresluft, ab dem 23.05. atlantische Tropikluft mit sich führten. Vom 27.05. bis zum 02.06. entwickelte sich eine Hochdruckbrücke über Mitteleuropa, unter deren Einfluß zunächst Polarluft, am 30./31.05. milde Festlandsluft nach Deutschland gelangte. Am 02.06. näherte sich ein Frontensystem, das zunächst atlantische Tropikluft, später kühle Meeresluft heranführte. Vom 03.06. bis zum 10.06. entwickelte sich über Mitteleuropa eine stürmische westliche Strömung, in der Ausläufer atlantischer Tiefdruckgebiete Polarluft, vom 06.06. bis zum 08.06. vorübergehend Tropikluft heranführten. Vom 11.06. bis zum 13.06. war ein Hochkeil mit Polarluft wetterbestimmend, bevor sich vom 14.06. bis zum 17.06. eine nordwestliche Strömung an der Ostflanke eines atlantischen Hochs einstellte, die milde Festlandsluft nach Deutschland führte und in die einzelne Tiefausläufer eingelagert waren. In Süddeutschland wurde die Witterung vom 18.06. bis zum 23.06. von einem Ausläufer des Azorenhochs mit milder Festlandsluft bestimmt. Vom 24.06. bis zum 30.06. bestimmte hoher Luftdruck mit sehr warmer Mittelmeerluft das Wetter in Süddeutschland. In Verbindung mit einem Höhentief über den Alpen kam es zum Teil zu heftigen Gewittern und extremen Starkniederschlägen. Das Hochdruckgebiet verlagerte sich dann von Mitteleuropa nach Südkandinavien, so daß vom 01.07. an mit einer südöstlichen Strömung sehr warme Festlandsluft nach Süddeutschland einfloß.

Die Zeitreihen der meteorologischen Größen sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Die Windrichtung änderte sich während der ersten drei Wochen und der letzten zehn Tage der Meßkampagne sehr häufig. Im Zeitraum 01.06. bis 23.06. herrschte westlicher Wind vor, unterbrochen von zwei Tagen mit südlichem bzw. östlichem Wind (02.06., 08.06.) und drei Tagen mit Wind um Nordost (11.-13.06.). Auffällig ist der kontinuierliche Anstieg der Temperaturreihe vom 09.06. an bis zum Ende der Meßkampagne.

Die Monatsmittelwerte der Temperatur lagen im Mai, Juni und Juli 1994 mit 10,6 °C, 14,5 °C und 18,9 °C über den langjährigen klimatologischen Mittelwerten vom Hohen Peißenberg (+1,2 °C, +1,8 °C, +4,2 °C), die Mittelwerte der Niederschlagsmengen lagen mit 107 mm, 78 mm und 142 mm unter den klimatologischen Mittelwerten (–16 %, –56 %, –14 %).

Zeitlicher Verlauf der Massenkonzentrationen der einzelnen Partikelbestandteile

Die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile sowie der wasserlöslichen Masse und der Gesamtmasse der Partikel sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Aufgrund der für Partikelmessungen sehr ungünstigen Witterungsbedingungen mit häufigen Niederschlägen weisen sie von Mitte Mai bis Mitte Juni große Unterbrechungen auf, so daß nur bis Mitte Mai und ab Mitte Juni Aussagen in meteorologischen Zusammenhängen möglich sind.

In Abbildung 3.15 sind die Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile sowie der Gesamtmasse und der wasserlöslichen Masse der Partikel als Box-Plots dargestellt. Sie enthalten jeweils den Median, die Perzentile P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} und die Extremwerte ($> P_{90}$, $< P_{10}$) der Datenreihen sowie den Mittelwert. Die Darstellung der einzelnen Elemente der Box-Plots ist in Kapitel 3.1.1 (S. 40, Abb. 3.3) erläutert.

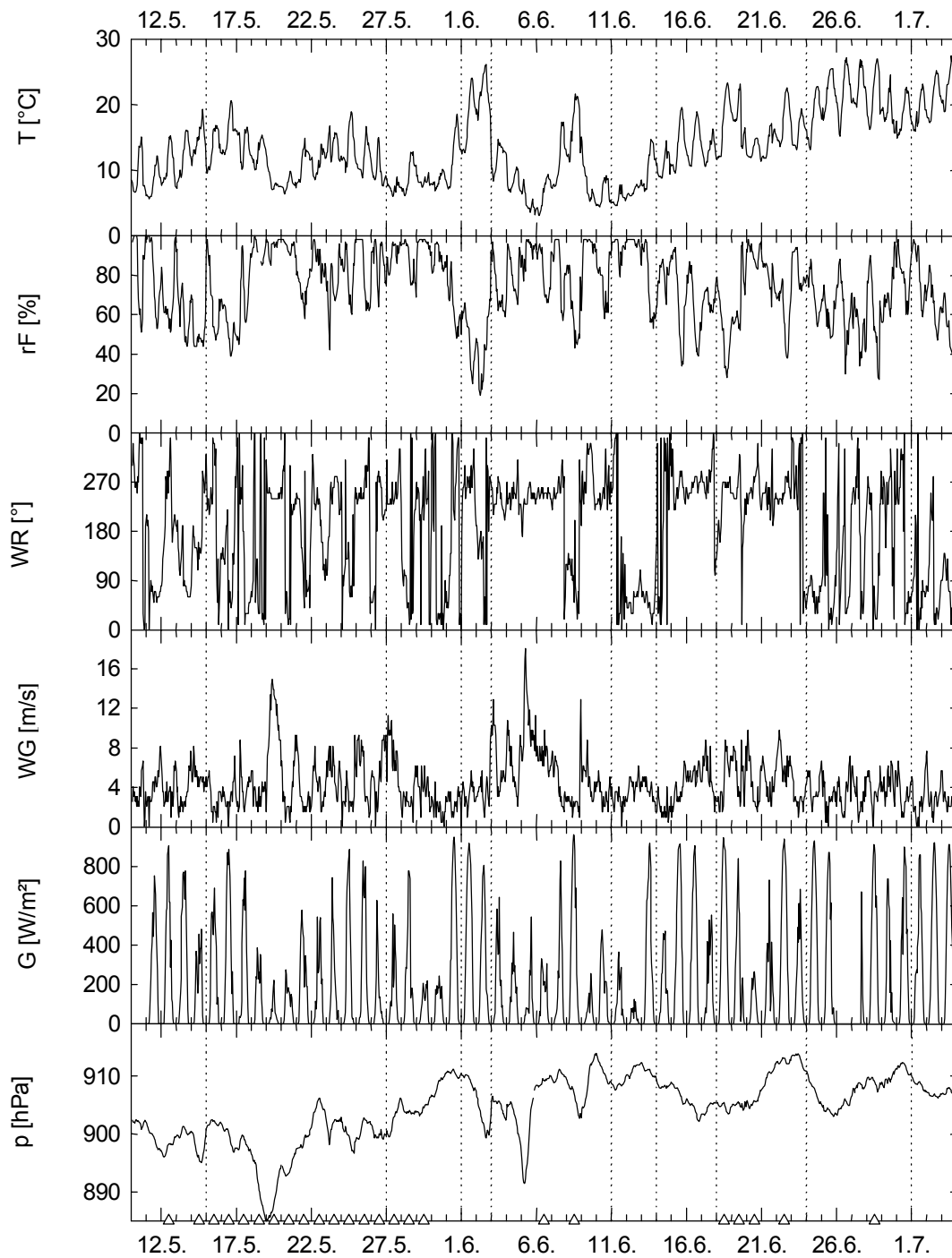
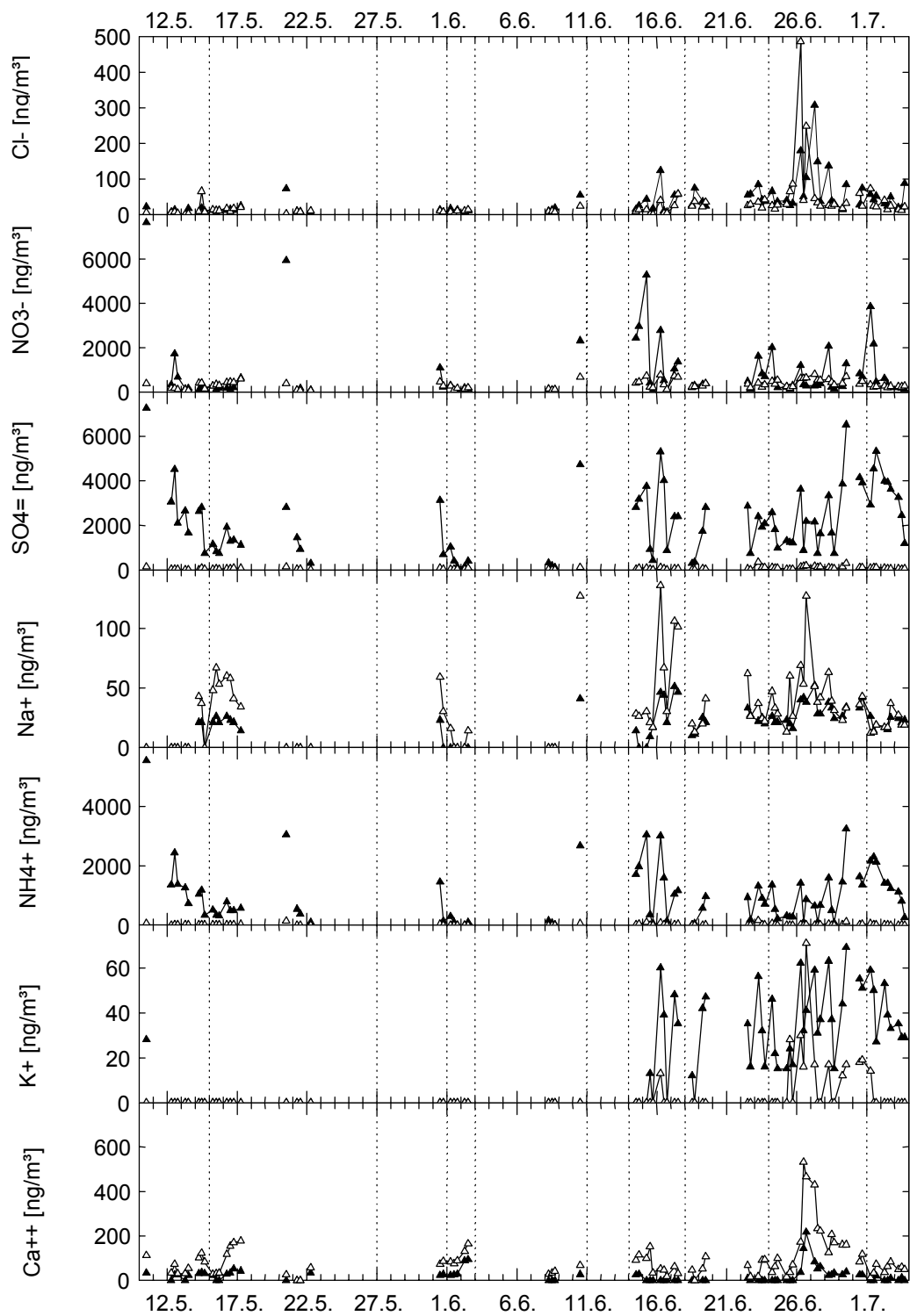


Abbildung 3.13 Hoher Peißenberg, 10.05.-03.07.1994

Zeitreihen von Temperatur (T), relativer Feuchte (rF), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und Luftdruck (p). Tage mit Niederschlag sind mit Δ gekennzeichnet, Änderungen der Großwetterlage sind als vertikale Linien eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.



Fortsetzung der Abbildung 3.14 auf der folgenden Seite

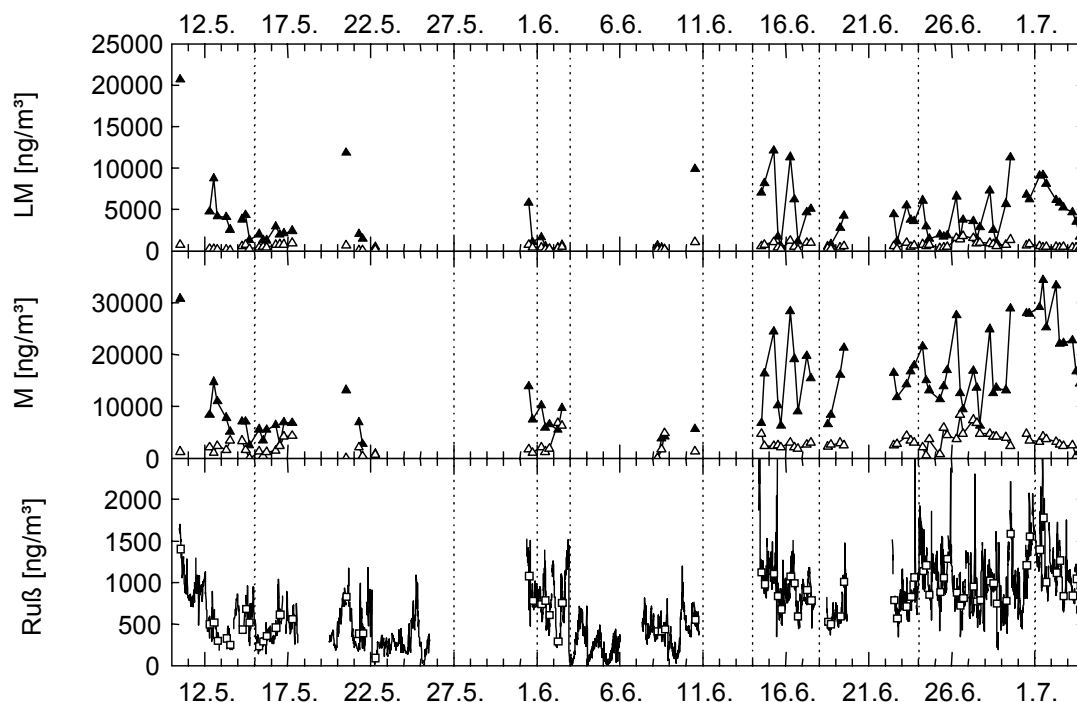


Abbildung 3.14 Hoher Peißenberg, 10.05.-03.07.1994. Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel (▲ kleine Partikel, △ große Partikel) sowie von Ruß (— Ausgangsdaten, □ Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten). Änderungen der Großwetterlage sind als vertikale Linien eingezeichnet. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.

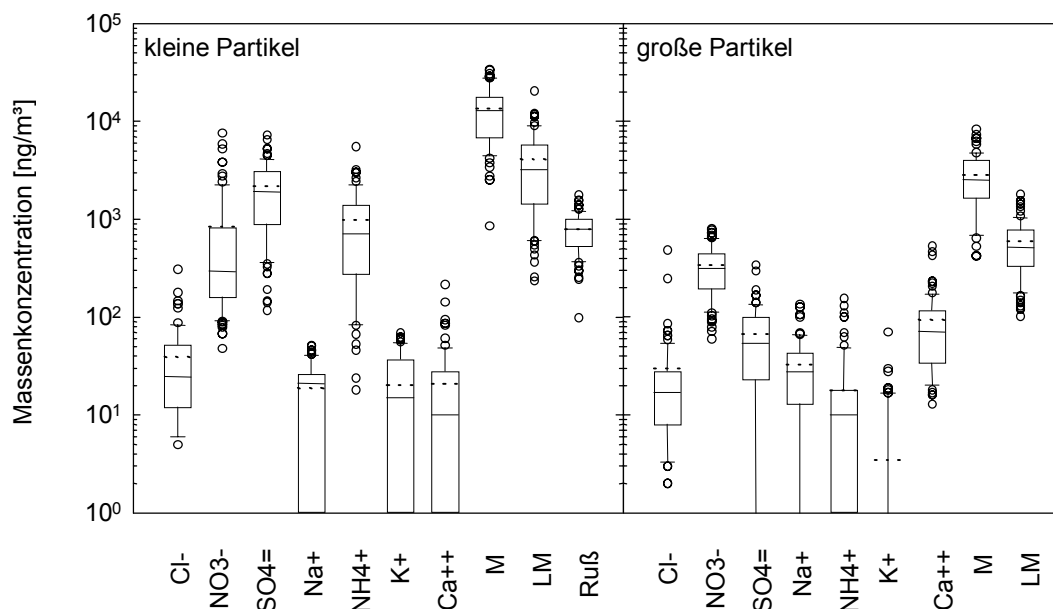


Abbildung 3.15 Hoher Peißenberg, 10.05.-03.07.1994. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium, der Gesamtmasse (M) und der wasserlöslichen Masse (LM) der kleinen bzw. großen Partikel sowie von Ruß. Dargestellt sind der Mittelwert (…), die Perzentile P_{50} (Median, — in der Box), P_{10} (⊥) und P_{90} (⊤), P_{25} und P_{75} (äußere Begrenzungen der Box) und alle außerhalb von P_{10} und P_{90} liegenden Einzelwerte (o). Die einzelnen Elemente sind in Abb. 3.3 (S. 40) bei Kalium in den kleinen Partikeln als Beispiel eingetragen.

3.2 Meteorologische Einflußfaktoren

Die Übersicht über die Meßkampagnen in Kapitel 3.1 ergab als Gemeinsamkeiten, daß sehr unterschiedliche Witterungsverhältnisse herrschten, die sich während der Meßkampagnen häufig änderten, und daß die Variabilität aller Meßgrößen sehr groß war. Insbesondere die Wertebereiche der Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile erstrecken sich über mehr als eine Größenordnung. Die Zeitreihen der Meßgrößen (Kap. 3.1) liefern Hinweise auf lokale, mesoskalige und großskalige meteorologische Einflußfaktoren, die die große Variabilität der Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und auch der meteorologischen Meßgrößen bewirken. Diese Einflußfaktoren werden in diesem Kapitel anhand von Beispielen aus den Meßreihen dargestellt.

3.2.1 Luftmassen

Eine Luftmasse ist eine größerräumig dimensionierte Luftmenge mit relativ einheitlicher Temperatur, Feuchte und Stabilität sowie einem relativ einheitlichen Gehalt an Beimengungen wie Partikeln oder Spurengasen (DWD 1977, DWD 1987). Dieser einheitliche Charakter einer Luftmasse resultiert daraus, daß eine Luftmenge längere Zeit gleichen Bedingungen hinsichtlich Strahlung und turbulentem und konvektivem Austausch mit dem Untergrund unterworfen ist. Bestimmende Faktoren für diesen Prozeß sind die geographische Breite, die Art des Untergrundes (Landoberflächen oder Ozeane) sowie das vorherrschende Bewegungssystem. Eine Unterteilung der Luftmassen wird nach ihrem Entstehungsgebiet ((sub)polar/gemäßigt/(sub)tropisch) sowie nach ihrer Prägung (maritim/kontinental) vorgenommen (GEB 1981, SCHERHAG 1949). Das Entstehungsgebiet bestimmt vor allem die Temperatur der Luftmasse, während die Prägung einen Hinweis auf den Feuchtegehalt und die enthaltenen Luftbeimengungen liefert. So ist polare Luft relativ kalt, tropische relativ warm. Maritime Luft ist relativ feucht und kann Seesalzpartikel enthalten, während kontinentale Luft trockener ist und mineralische und anthropogene Partikel enthält. Da es in Mitteleuropa keine großen Gebirge mit Nord-Süd-Ausrichtung gibt, kann maritime Luft mit der vorherrschenden Westströmung bis weit ins Binnenland vordringen, dabei wird sie kontinental geprägt.

Bei gemäßigten Luftmassen, die in mittleren Breiten entstehen, steht ihre Temperatur in engem Zusammenhang mit ihrer Prägung und den Jahreszeiten. So ist im Sommer aufgrund der großen Wärmekapazität von Wasser maritime Luft, die nach Mitteleuropa gelangt, verhältnismäßig kalt, im Winter hingegen relativ warm, kontinentale Luft ist im Gegensatz dazu im Sommer relativ warm und im Winter kalt.

Bei der Verfrachtung von Luftmassen mit wandernden Druckgebilden und Wellen bedingen die gleichen Vorgänge, die zu ihrer Bildung führen, auch ihre Veränderung. Luftmassen ähnlicher Herkunft gelangen auch auf ähnlichen Wegen nach Mitteleuropa. Dabei besteht ebenfalls ein Zusammenhang mit den Drucksystemen und den Großwetterlagen: Im Bereich absinkender Luft (Hochdruckgebiete) erfolgt eine Stabilisierung der Luftmassen, die mit einer Verminderung des Austauschs mit dem Untergrund verbunden ist, während es im Bereich aufsteigender Luft (Tiefdruckgebiete) zu einer Labilisierung und damit zu einem stärkeren Austausch mit dem Untergrund und zu einer stärkeren Veränderung der Luftmasse kommt. Die Überströmung von Partikelquellen führt zur Inkorporation der Emissionen in die Luftmasse. Große Partikel werden nicht weit transportiert, da sie aufgrund ihrer Größe schnell sedimentieren oder, wenn sie gut wasserlöslich sind wie Seesalz, mit Niederschlag ausgewaschen werden. Kleine Partikel, die überwiegend anthropogener Herkunft sind, werden hingegen sehr weit transportiert und werden daher in Mitteleuropa überall gefunden.

Die Auswirkungen der Advektion von Luftmassen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften auf die Zusammensetzung und Konzentration der Aerosolpartikel sollen hier am Beispiel der Meßkampagne in Melpitz 1991 gezeigt werden, bei der sehr deutlich eine Dreiteilung der Meßreihen zu erkennen war (siehe Abb. 3.1 und 3.2). Wie bereits in Kapitel 3.1.1 beschrieben wurde, gelangte vom 26.08. bis zum 30.08. mäßig warme maritime Luft (mP_t) langsam von Südkandinavien über Norddeutschland nach Sachsen. Der Median der Temperatur betrug $17,4\text{ °C}$, der der relativen Feuchte 68% und der der Windgeschwindigkeit $1,7\text{ m/s}$. Vom 31.08. bis zum 04.09.1991 war Luft kontinentalen Ursprungs (cT_p) bestimmend, die langsam über Osteuropa transportiert worden war. Die Rückwärtstrajektorien zeigen, daß die großen Industriegebiete in Polen und einzelne starke Emittenten wie die Braunkohlekraftwerke in der Lausitz überströmt worden waren. In diesem Zeitraum war es wärmer ($24,3\text{ °C}$) und deutlich trockener (36%), der Median der Windgeschwindigkeit war mit $1,9\text{ m/s}$ etwas höher. Vom 05.09. bis zum 09.09.1991 strömte mit einer schnellen nordwestlichen Strömung Meeresluft

polaren Ursprungs (mP) zum Meßort. In diesen Tagen war es wieder kälter (16,8 °C), feuchter (63 %) und die Windgeschwindigkeit war mit 3,4 m/s wesentlich höher.

In Tabelle 3.1 sind die Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse für die unterschiedlichen Luftmassen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß in kontinentaler Luft vor allem die Massenkonzentrationen der überwiegend anthropogenen Komponenten Nitrat, Sulfat, Ammonium, Kalium und Ruß sowie der Gesamtmasse der kleinen Partikel im Vergleich zur maritimen Luft bis zum Faktor 10 erhöht waren. Auch der Anteil der kleinen Partikel an der Gesamtmasse in kontinentaler Luft war mit 78 % deutlich größer als in maritimer Luft (mP_t 65 % bzw. mP 57 %). In maritimer Polarluft im letzten Drittel der Meßkampagne wurden in den großen Partikeln hohe Konzentrationen von Natrium und Chlorid gefunden, die auf Seesalzpartikel hindeuten. In der gealterten maritimen Polarluft zu Beginn der Meßkampagne wurden hingegen um den Faktor 6 geringere Natriumkonzentrationen und um den Faktor 30 bis 40 geringere Chloridkonzentrationen gefunden. In den letzten Augusttagen hatte es in Norddeutschland und Skandinavien geregnet, so daß wahrscheinlich ein Teil der Seesalzpartikel aufgrund ihrer guten Löslichkeit (KINS 1987) durch Niederschläge aus der Atmosphäre entfernt wurde. Ein Chloriddefizit der Partikel, wie es hier zu beobachten ist, kommt durch chemische Reaktionen von Seesalzpartikeln mit anthropogenen Gasen zustande (Kap. 3.2.2).

In diesem Beispiel verdeutlichen die großen Unterschiede in den Massenkonzentrationen der einzelnen Partikelbestandteile für die verschiedenen Luftmassen, daß

Tabelle 3.1 Mediane der Massenkonzentrationen von Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Ruß und Gesamtmasse (M) der kleinen bzw. großen Partikel in ng/m^3 für die Luftmassen mP_t (gealterte maritime Polarluft, 26.-30.08.), cT_p (gemäßigte Kontinentalluft, 31.08.-04.09.) und mP (maritime Polarluft, 05.-09.09.) während der Meßkampagne in Melpitz 1991

[ng/m^3]	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Ruß	M
kleine Partikel								
mP_t	38	1462	4099	168	2008	95	821	19850
cT_p	188	2741	15036	266	6307	1043	1451	31380
mP	169	1235	5281	342	2141	196	277	12551
große Partikel								
mP_t	23	881	314	190	292	3		10871
cT_p	32	1206	890	158	551	79		8805
mP	1012	1376	685	828	281	38		9360

aufgrund der Häufigkeit, mit der die Luftmassen während der Meßkampagnen vorkommen, unterschiedliche Meßergebnisse zu erwarten sind. Die Abhängigkeit der Partikeleigenschaften von Luftmassencharakteristika wird auch von UHLIG et al. (1994), HOYNINGEN-HUENE und WENDISCH (1994), SMIRNOV et al. (1994), BRUNNEMANN et al. (1996a, 1996b), HERRMANN und HÄNEL (1997) und HÄNEL (1998) beschrieben. Hier werden vor allem Unterschiede der Partikelkonzentrationen und der optischen Eigenschaften der Partikel (Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten) zwischen maritimer und kontinentaler Luft hervorgehoben, mit geringen Werten in maritimer und hohen Werten in kontinentaler Luft (Unterschiede Faktor 2-3) und verbleibender großer Variabilität. Auch bei WIGAND (1913) wird eine Zuordnung von hohen und geringen Kondensationskernkonzentrationen zu einer zyklonalen bzw. antizyklonalen Wetterlage vorgenommen mit Konzentrationsunterschieden von mehr als einer Größenordnung.

3.2.2 Luftmassengrenzen

Zwischen unterschiedlichen Luftmassen besteht immer ein mehr oder weniger großer Übergangsbereich, in dem neben Änderungen der meteorologischen Größen auch auffällige Veränderungen der Partikeleigenschaften beobachtet werden, die zum einen durch chemische Reaktionen zwischen den verschiedenen Partikelkomponenten der

unterschiedlichen Luftmassen, zum anderen durch dynamische Prozesse hervorgerufen werden.

Chemische Reaktionen

Am Beispiel der Kaltfront am 05.09.1991, die nicht von Niederschlägen begleitet war, ist ein Verlauf der Ionenkonzentrationen zu beobachten, der sich mit chemischen Reaktionen bei der Mischung maritimer mit anthropogen beeinflusster Luft unbeeinflusst von Auswaschprozessen erklären läßt. Bis zum 04.09. war ein Hochdruckgebiet über Mitteleuropa mit kontinentaler Luft wetterbestimmend, und es wurden hohe Konzentrationen der anthropogener Komponenten gemessen (Tab. 3.1). Am 05.09. erreichen die Trajektorien den Meßort von Nordwesten und es wurde maritime Luft herangeführt. In den kleinen Partikeln wurden hohe Konzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium gemessen, in den großen Partikeln waren Chlorid, Nitrat, Sulfat und Natrium die Hauptkomponenten (siehe Abb. 3.2). Natrium war im Verhältnis zu Chlorid im Überschuß vorhanden, das Chloriddefizit betrug 44 bis 77 %, wenn man davon ausgeht, daß Seesalz die einzige Quelle für Natrium war. Dieses Chloriddefizit deutet darauf hin, daß es bei der Vermischung der Luftmassen zu Reaktionen von Seesalzpartikeln aus der maritimen Luft mit gasförmiger Salpetersäure HNO_3 und Schwefelsäure H_2SO_4 , die aus anthropogenen Quellen stammen, zu gasförmigem Chlorwasserstoff HCl und partikelförmigem Natriumnitrat NaNO_3 bzw. Natriumsulfat $(\text{Na})_2\text{SO}_4$ kam. Aus diesen Reaktionen resultiert ein Chloridverlust für die Partikel. An den beiden folgenden Tagen (06./07.09.1991) lagen Natrium und Chlorid in den großen Partikeln in einem Massenverhältnis von etwa 2:3 vor, wie es für Seesalz typisch ist, und die Massenkonzentrationen der Ionen in den kleinen Partikeln hatten sich gegenüber dem 04.09. um mehr als eine Größenordnung vermindert.

In Europa wurde die Reaktion von Natriumchlorid, aber auch von Magnesium-, Kalzium- und Kaliumchlorid mit anthropogenen Säuren und der daraus resultierende Chloridverlust zum Beispiel von HARRISON und PIO (1983) und von WILLISON et al. (1989) in England, von PAKKANEN (1996) in Finnland und von TEN BRINK (1998) in den Niederlanden beschrieben. Die Messungen fanden alle an küstennahen Orten statt, an denen sich sowohl Seesalzpartikel als auch anthropogene Emissionen nachweisen ließen. OTTLEY und HARRISON (1992) und HARRISON et al. (1994) haben für Messungen über der Nordsee gezeigt, daß der Chloridverlust in den Regionen am größ-

ten war, in denen die Rückwärtstrajektorien die Herkunft der Luft aus Industrieregionen bestätigten.

Änderung der Grenzschichthöhe im Zusammenhang mit Frontdurchgängen

In den Zeitreihen der hier beschriebenen Meßkampagnen sind sehr hohe Konzentrationen der kleinen Partikel unmittelbar vor Frontdurchgängen zum Beispiel am 27./28.09.1993 (Abb. 3.5) sowie am 04./05.09.1991 (Abb. 3.2) in Melpitz zu erkennen. Von HITZENBERGER (1986) konnte eine auffällige Zunahme des Streukoeffizienten vor einem Frontdurchgang auf die kurzzeitige Verringerung der Mischungsschichthöhe vor dem Frontdurchgang und die damit verbundene Anreicherung von Partikeln in Bodennähe zurückgeführt werden. Für die oben genannten Tage liegen keine Messungen der Mischungsschichthöhe vor. Da aber vor allem kleine Partikel Strahlung stark streuen, kann man annehmen, daß die Erhöhung der Massenkonzentrationen zumindest zu einem großen Teil ebenfalls mit der Verminderung der Mischungsschichthöhe in Zusammenhang mit dem Frontdurchgang erklärt werden kann.

Nach dem Durchgang insbesondere von Kaltfronten ändern sich die Partikelkonzentrationen in der Regel erheblich. Dafür ist zum einen die einströmende, aufgrund ihrer Herkunft partikelarme, maritime Polarluft verantwortlich (Kap. 3.2.1), es sind aber auch dynamische Prozesse von Bedeutung, die zu geringen Partikelkonzentrationen führen. Hier sind hohe Windgeschwindigkeiten und die labile Schichtung der Atmosphäre zu nennen, die zu einer horizontalen und vertikalen Ausbreitung von Emissionen und der damit verbundenen Verteilung in einem großen Luftvolumen führen, sowie das schwache Absinken partikelarmer Luft aus größeren Höhen.

Die hier beschriebenen Vorgänge tragen, wie auch die chemischen Veränderungen im Zusammenhang mit einem Luftmassenwechsel, zur Variabilität der Partikeleigenschaften durch ausgeprägte Veränderungen in kurzer Zeit bei.

3.2.3 Tageszeitliche Veränderungen der Grenzschicht

Die vorliegenden Messungen fanden alle in der atmosphärischen Grenzschicht statt, die direkt von der Erdoberfläche beeinflusst wird und innerhalb kurzer Zeit auf Veränderungen reagiert. Der Boden erwärmt sich tagsüber durch Absorption solarer Strahlung und kühlt sich durch Emission langwelliger Strahlung in der Nacht wieder ab. Dadurch wer-

den Transportprozesse in Gang gesetzt, die tageszeitliche Variationen der Struktur und der Mächtigkeit der Grenzschicht hervorrufen und damit das Ausbreitungsverhalten von Emissionen und das Volumen bestimmen, in dem sie sich verteilen können. Zunächst erfolgt eine Beschreibung der Veränderungen der Grenzschicht im Tagesverlauf, die dann mit je einem Beispiel aus Melpitz und vom Hohen Peißenberg belegt werden, um die unterschiedlichen Auswirkungen dieser Veränderungen auf Partikelmessungen in der Ebene und an einer Bergstation zu verdeutlichen.

Im Bereich hohen Luftdrucks hat die Grenzschicht eine wohldefinierte Struktur mit einer Entwicklung im Tagesverlauf (STULL 1988), die anhand der Abbildung 3.16 beschrieben werden soll. Tagsüber erwärmt sich der Boden durch die Absorption solarer Strahlung. Die darüberliegende warme Luft steigt auf, kältere Luft sinkt ab, so daß sich kleinräumige Turbulenzstrukturen entwickeln und sich eine gut durchmischte Schicht (*convective mixed layer*) ausbildet, in der Luftbeimengungen relativ gleichmäßig verteilt sind. Die Windgeschwindigkeit nimmt in dieser Schicht logarithmisch mit der Höhe zu, nach oben ist sie durch eine Inversion gegen die freie Atmosphäre abgegrenzt. Kurz vor Sonnenuntergang kommt die Turbulenz durch Nachlassen des Wärmetransports vom Boden zum Erliegen, und es verbleibt eine gut durchmischte Schicht (*residual layer*) mit neutraler Schichtung. Aufgrund der langwelligigen Abstrahlung des Bodens und der damit verbundenen Abkühlung bildet sich bodennah eine sehr stabile Schicht aus (*stable nocturnal boundary layer*), deren Mächtigkeit im Verlauf der Nacht zunimmt. In diese Schicht emittierte Luftbeimengungen breiten sich horizontal aus und werden kaum verdünnt. In Bodennähe herrschen sehr geringe Windgeschwindigkeiten, während sich an der oberen Grenze der stabilen Schicht ein sogenannter *low level jet* mit sehr hohen Windgeschwindigkeiten ausbilden kann. Die beiden übereinanderliegenden Schichten sind voneinander entkoppelt. Morgens führt nach Sonnenaufgang die Erwärmung des Bodens durch konvektiven Wärmetransport zu einer Labilisierung der darüberliegenden Luftschicht und zur Kopplung der beiden Schichten und zur Ausbildung der Mischungsschicht. In der mit *residual layer* bezeichneten Schicht ist aufgrund der höheren Windgeschwindigkeit und der Abkopplung von der bodennahen Schicht der Ferntransport von Emissionen von Bedeutung. Vor allem die Emissionen urbaner Gebiete, in denen sich aufgrund der städtischen Wärmeinsel keine stabile Bodenschicht ausbildet, oder hoher oder heißer Quellen gelangen direkt in diese Schicht. Bei der

Auflösung der bodennahen stabilen Schicht werden diese Emissionen bzw. ihre Reaktionsprodukte morgens bis zum Boden eingemischt.

Diese Entwicklung der atmosphärischen Grenzschicht im Tagesverlauf ist besonders ausgeprägt in Bereichen hohen Luftdrucks, da die Grenzschicht dort durch großräumiges Absinken eine geringe Mächtigkeit hat und die Bewölkung häufig nur gering ist, so daß sowohl tagsüber eine starke Einstrahlung und damit Erwärmung des Bodens als auch nachts eine starke Abstrahlung und Abkühlung stattfindet. Im Einflußbereich von Tiefdruckgebieten mit bodennaher Konvergenz und einem Aufsteigen der Luft ist die Grenzschicht nicht so deutlich abgrenzbar, zudem ist die Windgeschwindigkeit und daraus folgend die dynamisch bedingte Turbulenz meist höher als in Hochdruckgebieten. Die tageszeitlichen Variationen der Mächtigkeit und der Struktur der Grenzschicht durch die Absorption solarer Strahlung am Boden fallen daher wesentlich schwächer aus.

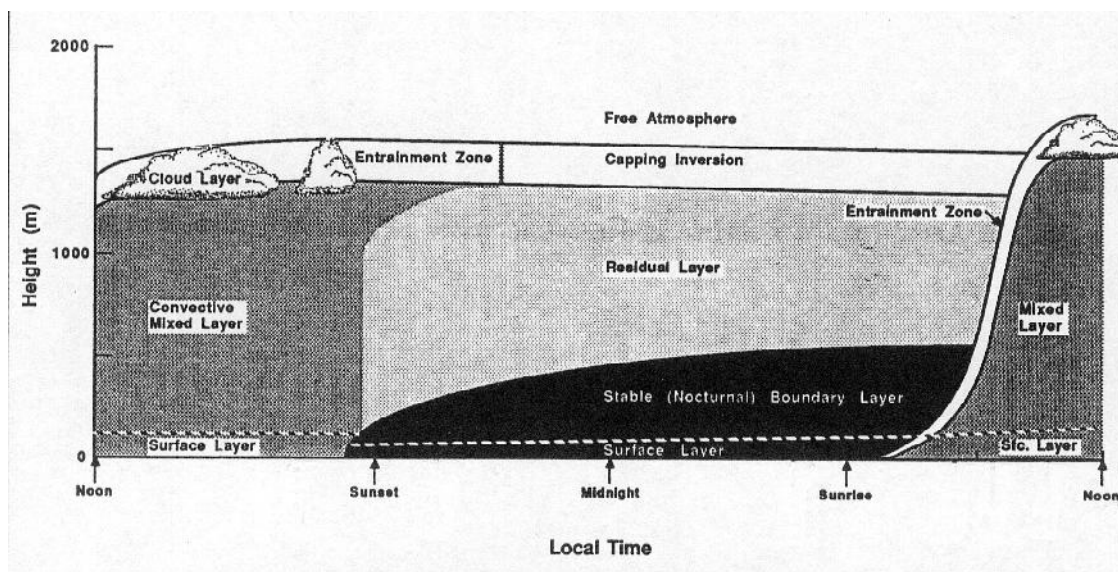


Abbildung 3.16 Entwicklung der atmosphärischen Grenzschicht im Tagesverlauf (nach STULL 1988). Beschreibung der einzelnen Elemente im Text.

Auswirkungen der Veränderungen der Grenzschichthöhe an einer Station in der Ebene

Der Einfluß der oben beschriebenen Veränderungen der Grenzschicht auf die Massenkonzentrationen von Partikelbestandteilen soll hier am Beispiel des mittleren Tagesganges der Rußkonzentrationen während der Meßkampagne in Melpitz 1991 (Abb. 3.17) dargestellt werden, für die auch Messungen der Grenzschichthöhe (SEILER et al. 1996) vorliegen. Bei Ruß handelt es sich um einen chemisch inerten und langlebigen Partikel-

bestandteil, dessen einzige Quelle unvollständige Verbrennungsprozesse sind. Er eignet sich daher gut zur Untersuchung dynamischer Vorgänge wie der Änderung der thermischen Schichtung der Atmosphäre oder der Advektion.

Die Rußkonzentration war in den Nachtstunden im Mittel annähernd konstant, in den frühen Morgenstunden stieg sie stark an und erreichte gegen 6 Uhr ihr Maximum. Dieses Maximum der Rußkonzentrationen wird durch die Emission von rußhaltigen Partikeln verursacht, die vor allem aus dem Hausbrand der umliegenden Orte stammen. In Melpitz und Klitzschen wurde 1991 noch überwiegend mit Kohle geheizt. Die Partikel reichern sich in der stabilen bodennahen Schicht an, deren Mächtigkeit zeitweise geringer als 200 m war. Mit zunehmender vertikaler Durchmischung der Atmosphäre nach Sonnenaufgang nahm die Rußkonzentration wieder ab und erreichte ihr Minimum

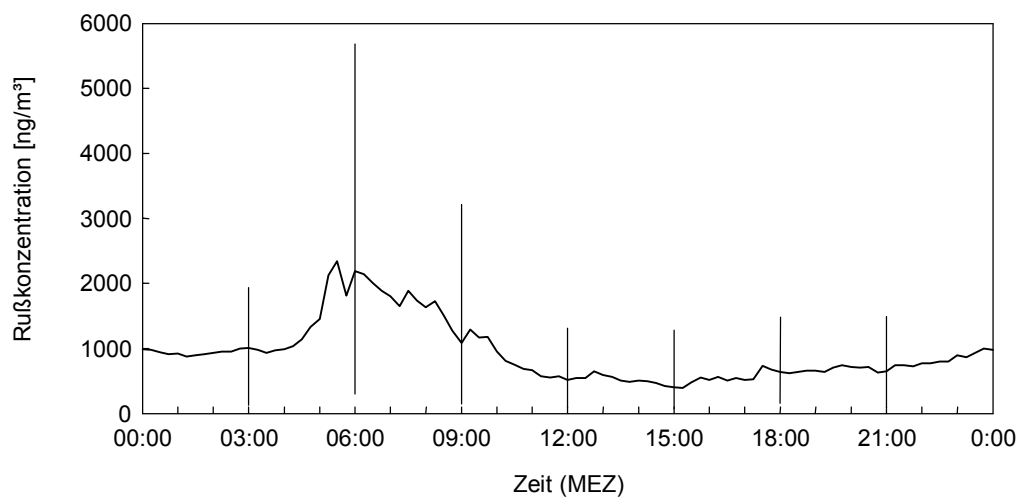


Abbildung 3.17 Mittlerer Tagesgang der Rußkonzentrationen während der Meßkampagne in Melpitz, 26.08.-09.09.1991. Die vertikalen Linien geben die Variationsbreite (Minimum - Maximum) der Konzentrationen wieder.

am Nachmittag (Mischungsschichthöhe 1500-2000 m). Das abendliche Emissionsmaximum gegen 18 Uhr ist nur schwach zu erkennen, da die Emissionen aus den Kohleheizungen aufgrund der höheren Temperatur wesentlich geringer als morgens waren und sich in der noch gut turbulent durchmischten Atmosphäre verteilten. Vor Sonnenuntergang setzte die Stabilisierung der bodennahen Luft ein, und es reicherten sich wieder Partikel aus lokalen Quellen an, so daß die Konzentrationen bis gegen Mitternacht leicht anstiegen. Dieser Verlauf der Rußkonzentration war an allen Tagen der Meßkam-

pagne zu erkennen, er war allerdings vom 28.08. bis zum 04.09. im Bereich hohen Luftdrucks besonders ausgeprägt (Abb. 3.2). Entsprechende Tagesgänge der Rußkonzentration waren auch während der dritten Meßkampagne in Melpitz am 20./21.09.1994 zu beobachten (Abb. 3.8).

Der Tagesgang der Einstrahlung führt auch zu Tagesgängen der meteorologischen Größen. So ist der im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Tagesgang der Windgeschwindigkeit mit einem Minimum in der Nacht im mittleren Drittel der Meßkampagne in Melpitz 1991 gut zu erkennen (Abb. 3.1). In diesem Zeitraum waren, bedingt durch die geringe Bewölkung und die damit verbundene starke solare Einstrahlung tagsüber und die langwellige Abstrahlung nachts, auch die Amplituden der Tagesgänge von Temperatur und relativer Feuchte mit bis zu 20 °C bzw. 70 % sehr groß.

Auswirkungen der Veränderung der Grenzschichthöhe an einer Bergstation

Berücksichtigt man, daß die Mächtigkeit der stabilen bodennahen Schicht in der Nacht wenige hundert Meter betragen kann, so wird deutlich, daß die tageszeitlichen Veränderungen an einer Bergstation wie dem Hohen Peißenberg, dessen Höhendifferenz gegenüber der Umgebung etwa 300-400 m beträgt, andere Auswirkungen als an einer Meßstation in der Ebene haben. Wenn die Turbulenz mit Sonnenuntergang zum Erliegen kommt, setzt auf dem Berg ebenfalls eine Abkühlung des Bodens und der darüberliegenden Luft ein. Die kalte Luft fließt jedoch aufgrund ihrer höheren Dichte hangabwärts und relativ warme Luft strömt von oben nach. Eine Stabilisierung der bodennahen Luftschicht findet an der Bergstation daher nicht statt. Die Station verbleibt zumindest in den frühen Nachtstunden in der durchmischten Schicht (*residual layer*), so daß der Ferntransport von Emissionen von größerer Bedeutung sein kann als der Einfluß lokaler Quellen. Die Mächtigkeit der entstehenden bodennahen Grenzschicht hat einen erheblichen Einfluß auf die Messungen an der Bergstation, vor allem in den Morgenstunden, wenn sie am größten ist. Ist die Mächtigkeit der stabilen Schicht gering, so befindet sich die Bergstation oberhalb der Grenzschicht in einem Bereich, in dem die Partikelkonzentrationen in der Regel gering sind, wenn nicht Ferntransport oder starke lokale Quellen von Bedeutung sind. Wenn ihre vertikale Erstreckung jedoch größer ist als die Höhendifferenz zwischen Bergstation und Umgebung, so befindet sich die Station in der besonders partikelreichen Schicht unterhalb der Inversion.

Mit einsetzender Konvektion löst sich die stabile Schichtung auf und die Partikel verteilen sich auf ein größeres Atmosphärenvolumen. Dies hat zur Folge, daß die Konzen-

trationen an der Bergstation ansteigen, wenn sie sich zuvor oberhalb der Grenzschicht befand, daß sie jedoch abnehmen, wenn die Station während der Nacht innerhalb der Grenzschicht lag.

Bei Messungen an einer Bergstation ergibt sich also aufgrund der Schichtung der bodennahen Atmosphäre eine erhebliche Variabilität der Meßgrößen. Für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg liegen keine Informationen zur Grenzschichthöhe vor, daher sind hier allenfalls indirekte Aussagen z.B. aufgrund des Tagesgangs der Windgeschwindigkeit möglich.

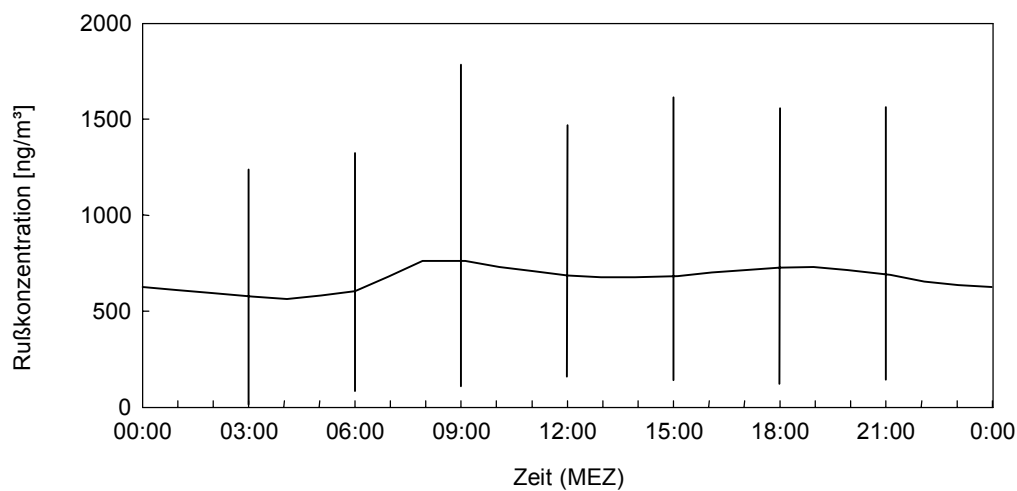


Abbildung 3.18 Mittlerer Tagesgang der Rußkonzentrationen während der Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg, 18.05.-13.07.1993. Die vertikalen Linien geben die Variationsbreite der Konzentrationen (Minimum-Maximum) wieder.

Der mittleren Tagesgang der Rußkonzentrationen der Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 (Abb. 3.18) ist wesentlich schwächer ausgeprägt als der der Meßkampagne in Melpitz, die Variabilität der Werte ist allerdings genauso groß wie in Melpitz in den Nachmittagsstunden. Aufgrund der langen Mittelungszeit läßt der Verlauf kaum Rückschlüsse auf die beschriebenen Veränderungen der Grenzschicht zu. Es ist lediglich zu erkennen, daß im Mittel in den Nachtstunden die geringsten Konzentrationen gemessen wurden und tagsüber die höchsten, die Differenz ist aber sehr gering. Dies ist auch durch das Fehlen starker lokaler Rußquellen, wie sie in Melpitz in unmittelbarer Nähe waren, zu begründen.

Die Veränderungen der Grenzschicht führen bei stabilen Wetterlagen auch zu einem charakteristischen Tagesgang der Windgeschwindigkeit an der Bergstation. Bei einer

geringen Mächtigkeit der Grenzschicht, befindet sich die Station nachts im Bereich des *low level jet*, so daß hier im Gegensatz zur Station in der Ebene bzw. im Tal hohe Windgeschwindigkeiten gemessen werden. Tagsüber findet durch die Konvektion eine Kopplung der Atmosphärenschichten statt, und die Windgeschwindigkeiten werden geringer. Diese Zusammenhänge sind bereits von HELLMANN (1915) als unteres und oberes Windregime beschrieben worden. In den Zeitreihen der meteorologischen Messungen sind diese Tagesgänge der Windgeschwindigkeit z.B. im Zeitraum 18.-30.05.1993, 01.-04.07.1993 (Abb. 3.10) und 24.06.-03.07.1994 (Abb. 3.13) gut zu

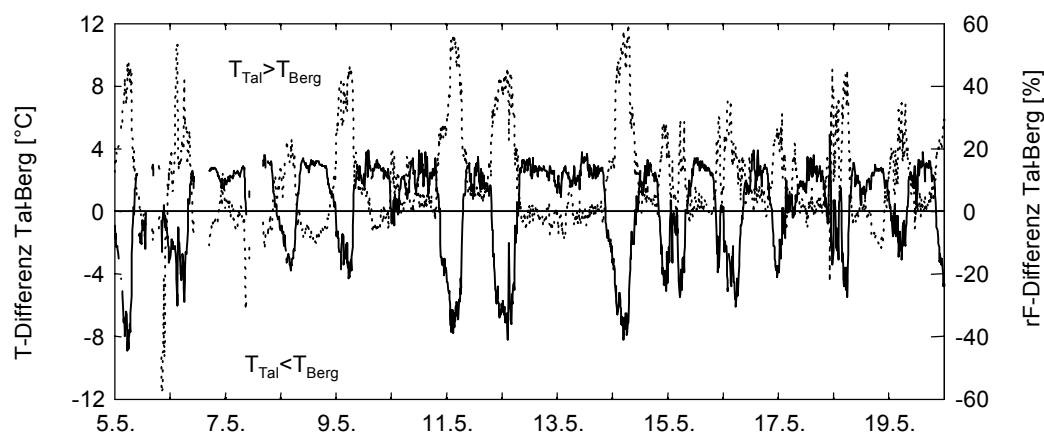


Abbildung 3.19 Differenz der Temperatur (T —) bzw. der relativen Feuchte (rF ...) zwischen Tal- und Bergstation (FABIAN et al. 1998) am Hohen Peißenberg, 05.-19.05.1997. Die Abszisse ist tageweise unterteilt, Teilstriche bei 0 Uhr MEZ.

erkennen. Liegt die Station nachts innerhalb der bodennahen Grenzschicht oder bildet sich aufgrund hoher Windgeschwindigkeiten keine stabile Schicht aus, so werden die gleichen Tagesgänge wie in der Ebene beobachtet, die Windgeschwindigkeiten steigen jedoch mit zunehmender Höhe der Station über der Umgebung an.

Die Tagesgänge der Temperatur weisen, bedingt durch das nächtliche Abfließen kalter Luft, geringere Amplituden als in der Ebene auf, das Temperaturmaximum wird erst bei den Abendmessungen erreicht und ist geringer. Zur Verdeutlichung dieser Phänomene ist in Abbildung 3.19 die Differenz der Temperatur und der relativen Feuchte zwischen Berg- und Talstation (Höhendifferenz etwa 300 m) während einer Meßkampagne am Hohen Peißenberg im Mai 1997 dargestellt. Vor allem an wolkenarmen Tagen (05., 11., 12., 14.05.) mit Mittagstemperaturen sowohl an der Talstation als auch an der Bergsta-

tion von etwa 20 °C sanken die Temperaturen im Tal nachts auf 5 °C, während sie auf dem Berg stets höher als 10 °C waren.

Aufgrund der Änderungen der Struktur und Mächtigkeit der atmosphärischen Grenzschicht kommt es zu charakteristischen Veränderungen der Partikelkonzentrationen im Tagesverlauf, die sich für eine Station in der Ebene bzw. auf einem Berg erheblich unterscheiden können. Unterschiede in der Tageszeit, zu der gemessen wurde, wirken sich daher auch auf die Ergebnisse von Partikelmessungen aus.

3.2.4 Lokale meteorologische Parameter

Temperatur

Einige der chemischen Reaktionen, die an Partikeln stattfinden, sind in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Da diese fast immer deutliche Tagesgänge aufweist, die durch die Absorption solarer Strahlung am Boden tagsüber bzw. die mit der langwelligen Abstrahlung nachts verbundene Abkühlung hervorgerufen werden, können daraus auch Tagesgänge der chemischen Zusammensetzung der Partikel resultieren.

Als Beispiel für diese Tagesgänge werden hier die mit dem Impaktor gemessenen Massenverteilungen von Nitrat, Sulfat und Ammonium, den Hauptkomponenten der Aerosolpartikel, am 27.08.1991 in Melpitz beschrieben (Abb. 3.20). Temperatur und relative Feuchte weisen an diesem Tag einen ausgeprägten Tagesgang auf (Abb. 3.1): in den Morgenstunden sank die Temperatur im Mittel über die Impaktorsammelzeiten auf etwa 5 °C, die relative Feuchte betrug kurzzeitig fast 100 %, im Tagesverlauf stieg die Temperatur auf Werte um 23 °C und die relative Feuchte sank auf etwa 40 %.

Die Sulfat- und Ammoniumkonzentrationen sind im Akkumulationsbereich maximal, morgens treten die höchsten Konzentrationen auf Stufe 3 auf, mittags und nachmittags auf Stufe 2. Nitrat zeigt morgens ebenfalls das Maximum im Akkumulationsbereich auf Stufe 3. Mittags und nachmittags verschiebt sich das Konzentrationsmaximum zu den großen Partikeln und tritt auf Stufe 4 auf.

Die Entwicklung der Größenverteilung der Sulfatkonzentrationen hängt vor allem von der relativen Feuchte ab. Sulfat liegt in den kleinen Partikeln überwiegend als Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vor. Da diese Verbindung bei einer relativen Feuchte über 80 % viel Wasser aufnimmt, ist die Verschiebung des Konzentrationsmaximums von Stufe 3

zu Stufe 2 mit dem Abtrocknen der Partikel bei abnehmender relativer Feuchte und der damit verbundenen Radiusverkleinerung zu erklären. Das Verhältnis des Radius' der feuchten zu dem der trockenen Partikel r/r_0 (siehe Kap. 5.2) beträgt für die kleinen Partikel morgens 1,92, mittags 1,04 und abends 1,03, der Radius hat sich also fast um den Faktor 2 im Verlauf des Vormittags verringert.

Nitrat liegt in den kleinen Partikeln überwiegend als Ammoniumnitrat NH_4NO_3 vor, da Ammonium das einzige Kation ist, das in diesem Größenbereich in höheren Konzentrationen vorhanden ist (siehe auch Kap. 3.2.3). Ammoniumnitrat ist eine instabile Komponente, die in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte in thermodynamischem Gleichgewicht mit Salpetersäure HNO_3 und Ammoniak NH_3 in der Gasphase steht (TANNER 1981, STELSON und SEINFELD 1982, HIDLEMAN et al. 1984, WALL et al. 1988). Bei Temperaturen oberhalb von $20\text{ }^\circ\text{C}$ liegt Nitrat überwiegend in der Gasphase als Salpetersäure vor, während es unterhalb von $15\text{ }^\circ\text{C}$ fast völlig in Partikeln gebunden ist. Dieser Temperaturbereich wird mit dem hier vorgestellten Tagesgang vollständig abgedeckt, so daß die Verringerung der Nitratkonzentrationen auf den Stufen 2 und 3 im Lauf des Vormittags mit der temperatur- und feuchteabhängigen Verschiebung des Gleichgewichts von der Partikel- zur Gasphase erklärt werden kann. In großen Partikeln steht Nitrat nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase, sondern es liegt in anderen, thermodynamisch stabileren Verbindungen vor (YOSHIKUMI 1985, RUSSEL und CASS 1986, PAKKANEN 1996). Diese Verbindungen werden entweder direkt emittiert oder entstehen durch Reaktionen von Salpetersäure oder deren Vorläufergasen mit großen Partikeln, z. B. mit Seesalzpartikeln (siehe Kap. 3.2.1).

Der Verlauf der Ammoniumkonzentration – Verschiebung des Konzentrationsmaximums von Stufe 3 zu Stufe 2 und gleichzeitige Konzentrationsabnahme – ist schließlich so zu erklären, daß die Partikel mit einem hohen Ammoniumsulfatanteil mit zunehmen-

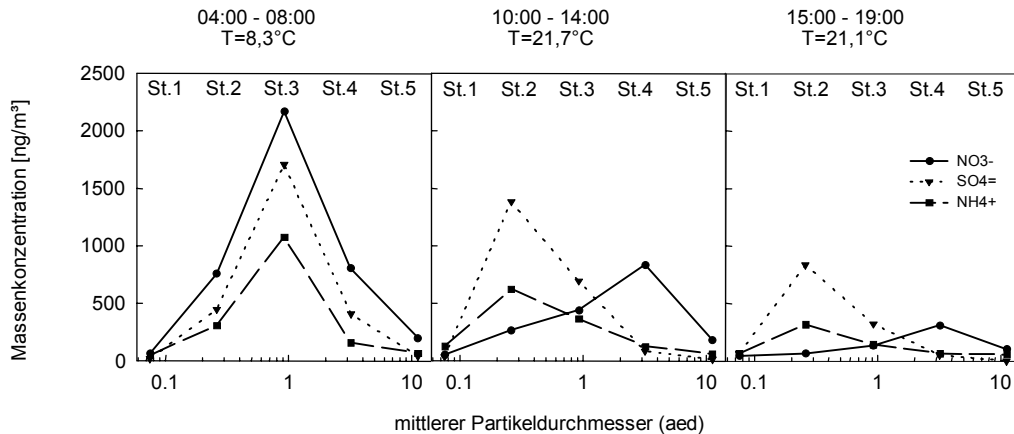


Abbildung 3.20 Tagesgang der Massengrößenverteilungen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in Melpitz, 27.08.1991. Zu jeder Größenverteilung sind der Sammelzeitraum, die mittlere Temperatur (T) und die mittlere relative Feuchte (rF) angegeben. St. 1 steht für die auf Impaktorstufe 1 gesammelten Partikel (aed = 0,075 μm), entsprechend auch für die Stufen 2 (aed = 0,26 μm), 3 (aed = 0,92 μm), 4 (aed = 3,2 μm) und 5 (aed = 11,2 μm).

der Temperatur und abnehmender relativer Feuchte schrumpfen, während der Ammoniumnitratanteil der Partikel in die Gasphase übergeht. Dieser Tagesgang der Sulfat-, Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen läßt sich mit Modellrechnungen gut nachvollziehen (SEIDL et al. 1996).

Die Veränderungen der Konzentrationen von Sulfat und Ammonium im Lauf des Nachmittags sowie die Tatsache, daß die Summe der gas- und partikelförmigen Nitratverbindungen im Tagesverlauf nicht konstant war (BRUNNEMANN et al. 1996a), deuten darauf hin, daß neben chemischen Reaktionen auch andere Faktoren wie die zunehmende vertikale Durchmischung der Atmosphäre und die Winddrehung von Südwest auf Nordwest einen Einfluß auf die Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile hatten. Die Anteile der einzelnen Prozesse können jedoch auf der Grundlage der vorliegenden Meßwerte und Zusatzinformationen nicht voneinander abgegrenzt werden.

Neben dem hier im Detail beschriebenen Tagesgang vom 27.08.1991 waren Tagesgänge der Nitratkonzentrationen in den kleinen Partikeln, die vor allem auf das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen Partikel- und Gasphase zurückzuführen sind, an folgenden Tagen in den Zeitreihen der Meßkampagnen in Melpitz zu erkennen: 26.08.1991, 31.08.-05.09.1991 (Abb. 3.2), 11./18./21.09.1993 (Abb. 3.5), 19.-21.9.1994 (Abb. 3.8). In den Zeitreihen vom Hohen Peißenberg waren sie am 16., 23., 24., 26. und 28.6.1994 zu erkennen. 1993 sind aufgrund der Meßzeiten (vormittags und nachmittags,

Tab. 2.3) keine Tagesgänge infolge von chemischen Reaktionen in den Zeitreihen der Massenkonzentrationen zu erkennen, da sich mittlere Temperatur und mittlere relative Feuchte während der beiden Impaktormeßzeiten kaum unterscheiden.

Ähnliche Tagesgänge wie die für Ammoniumnitrat beschriebenen treten auch bei anderen instabilen Verbindungen wie z. B. Ammoniumchlorid auf (SEIDL et al. 1996, ALLEN et al. 1989, WILLISON et al. 1989, PIO und HARRISON 1987). In den Zeitreihen der Meßkampagnen in Melpitz sind Tagesgänge für Chlorid in den kleinen Partikeln im Zeitraum 31.08.-05.09.1991 (Abb. 3.2) sowie am 20.09.1993 (Abb. 3.5) und am 20./21.09.1994 (Abb. 3.8) zu erkennen. Die Beobachtung, daß Chlorid nur bei den Morgenmessungen bei geringen Temperaturen in den kleinen Partikeln gefunden wurde, stimmt mit den Ergebnissen von WILLISON et al. (1989) überein, nach denen Ammoniumchlorid nur bei Temperaturen unter etwa 12 °C in der Partikelphase vorliegt. Für die Messungen in Melpitz 1991 ließen sich diese Tagesgänge durch Modellrechnungen bestätigen (SEIDL et al. 1996).

Betrachtet man alle vorliegenden Messungen zusammen, so läßt sich eine Abnahme der Nitratkonzentrationen mit zunehmender Temperatur für alle Meßkampagnen feststellen (Abb. 3.21). Insbesondere fällt auf, daß bei Temperaturen über etwa 20 °C nur noch Konzentrationen unter 1000 ng/m³ gemessen wurden, während die Konzentrationen bei geringeren Temperaturen teilweise um mehr als Faktor 10 höher waren. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Erwartungen aufgrund der thermodynamischen Zusammenhänge überein. Es bleibt jedoch insbesondere bei Temperaturen unter 20 °C eine große Variabilität der Konzentrationen bestehen, die vor allem auf die unterschiedliche relative Feuchte, lokale Quellen sowie die Herkunft der Luft – z.B. sind maritime Luftmassen im Sommer durch geringe Temperaturen und geringe Partikelkonzentrationen gekennzeichnet – zurückzuführen ist.

In diesem Abschnitt ist deutlich geworden, daß Änderungen der Temperatur und der relativen Feuchte zu Unterschieden in den Partikelkonzentrationen führen können, wenn ein bestimmter Wertebereich abgedeckt wird. Da Ammoniumnitrat eine der Hauptkomponenten der Partikel ist (siehe Kap. 3.2.3), muß bei Vergleichen von Meßergebnissen berücksichtigt werden, bei welcher Temperatur und relativen Feuchte die Messungen

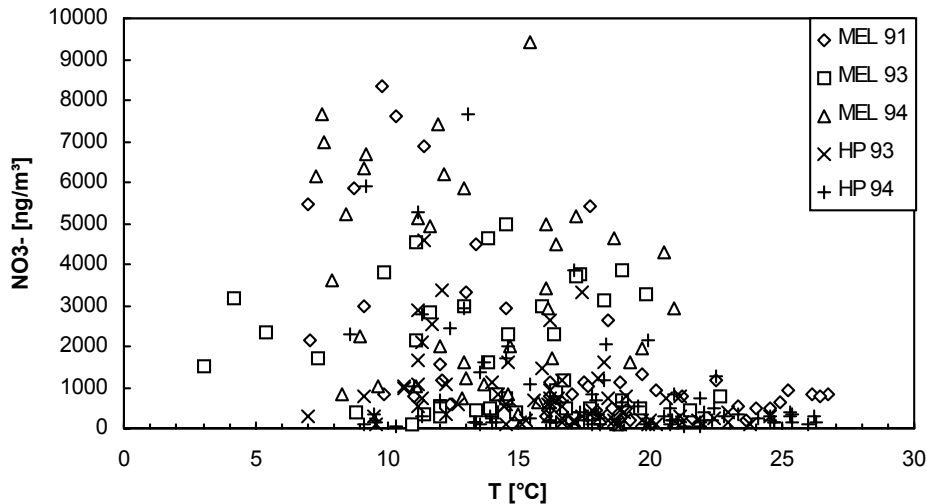


Abbildung 3.21 Zusammenhang zwischen der Konzentration von Nitrat in den kleinen Partikeln und der Temperatur (T) für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94)

stattfanden, um Konzentrationsunterschiede von Nitrat und Ammonium insbesondere in den kleinen Partikeln richtig interpretieren zu können. Um diesen Abhängigkeiten Rechnung zu tragen, muß die Modellierung der Partikelchemie zumindest für kleine Partikel ($r < 1 \mu\text{m}$) stets in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte erfolgen.

Veränderungen der Temperatur beeinflussen nicht nur chemische Reaktionen, sie führen auch zu veränderten Emissionen z.B. aus Heizprozessen. Insbesondere in Melpitz, wo überwiegend mit Braunkohle geheizt wurde, aber auch auf dem Hohen Peißenberg, wo Holzfeuerung verbreitet ist, führen niedrige Temperaturen zu erhöhten Emissionen von Rußpartikeln – erkennbar an rauchenden Schornsteinen. Daher wurde überprüft, ob sich ein Zusammenhang zwischen den Rußkonzentrationen und der Temperatur als Hinweis auf temperaturabhängige lokale Quellen feststellen läßt (Abb. 3.22). Es ergibt sich jedoch weder für die Meßkampagnen in Melpitz noch für die auf dem Hohen Peißenberg ein deutlicher Zusammenhang. Allenfalls andeutungsweise ist für die Meßkampagnen in Melpitz eine leichte Abnahme der Rußkonzentrationen mit zunehmender Temperatur zu beobachten, bei den übrigen Meßkampagnen eine leichte Zunahme. Für die vorliegenden Messungen ist ein Zusammenhang der Rußkonzentrationen mit der Temperatur als Maß für die Stärke lokaler Emissionen nicht gegeben, da andere Einflußfaktoren, vor allem die Herkunft der Luft, diese Effekte überlagern.

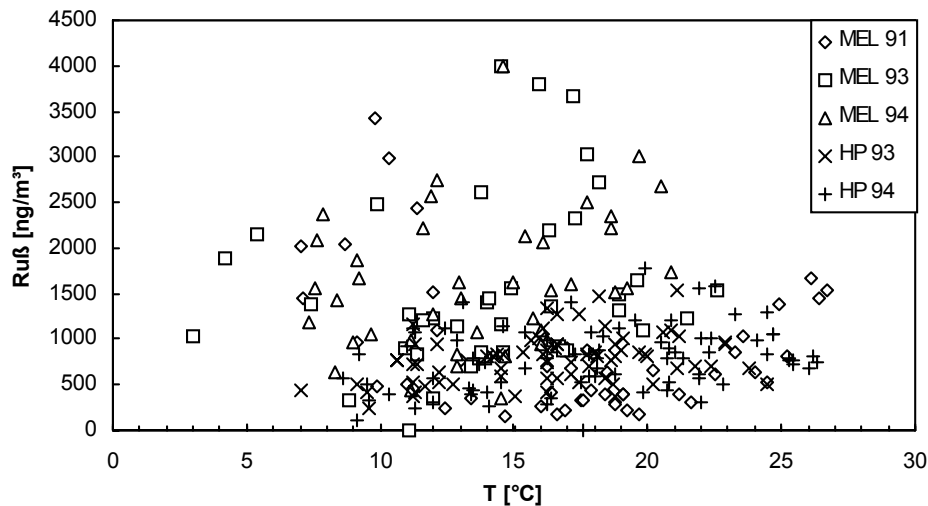


Abbildung 3.22 Zusammenhang zwischen der Rußkonzentration und der Temperatur (T) für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94)

Messungen von HERRMANN und HÄNEL (1997) im Zeitraum Januar bis März 1994 haben für den Absorptionskoeffizienten der Partikel, der direkt proportional zur Rußkonzentration (Kap. 5.1) ist, eine Abnahme mit zunehmender Temperatur ergeben (Faktor 3-4 zwischen -10 °C und 10 °C). Als Begründung wurden Ostwind und erhöhten Emissionen bei geringen Temperaturen angegeben. Bei HÄNEL et al. (1990) werden hingegen im Januar und März 1987 zunehmende Absorptionskoeffizienten bei höheren Temperaturen beobachtet, die mit dem Absinken kalter partikelarmer Luft einerseits und andererseits dem Transport in konstanter Höhe über Zentral-Osteuropa begründet werden. Diese Ergebnisse zeigen, daß die spezifische Wettersituation vor Ort und die großräumige Wetterlage für die Interpretation der Meßwerte von Bedeutung ist. Hinzu kommt die unterschiedliche Jahreszeit der Messungen (die vorliegenden Messungen fanden im Gegensatz zu den hier zitierten zwischen Mai und Oktober statt) und die damit verbundene unterschiedliche Ausprägung der Luftmassencharakteristika im Sommer und im Winter (Kap. 3.2.1)

Windgeschwindigkeit

Die Windgeschwindigkeit hat ebenfalls einen Einfluß auf die Partikelkonzentrationen, indem zum einen bei höheren Windgeschwindigkeiten mehr Partikel mechanisch erzeugt werden und die Sedimentation im Vergleich zu geringeren Windgeschwindigkeiten vermindert ist (z.B. D'ALMEIDA 1987, KIKAS 1991, McGOVERN et al. 1994, JACOB et al. 1995). Zum anderen führen hohe Windgeschwindigkeiten zu einer turbu-

lenten Durchmischung der Atmosphäre und zur Verteilung von Partikeln auf ein großes Luftvolumen, so daß die Konzentrationen in Bodennähe abnehmen. Von PUXBAUM und WOPENKA (1984) und PAKKANEN et al. (2000) ist beschrieben worden, daß die Konzentration von Partikeln mit zunehmender Windgeschwindigkeit zunächst deutlich abnimmt, sich jedoch bei höheren Windgeschwindigkeiten über etwa 2 bis 2,5 m/s kaum noch verringert.

Für die vorliegenden Meßwerte ergibt sich eine geringe Abnahme der Partikelmasse mit zunehmender Windgeschwindigkeit sowohl für die kleinen als auch, etwas weniger ausgeprägt, für die großen Partikel (Abb. 3.23). Die große Variabilität deutet aber auch wieder darauf hin, daß andere Faktoren wie die Herkunft der Luft und der Einfluß lokaler bzw. regionaler Quellen die Massenkonzentrationen beeinflussen.

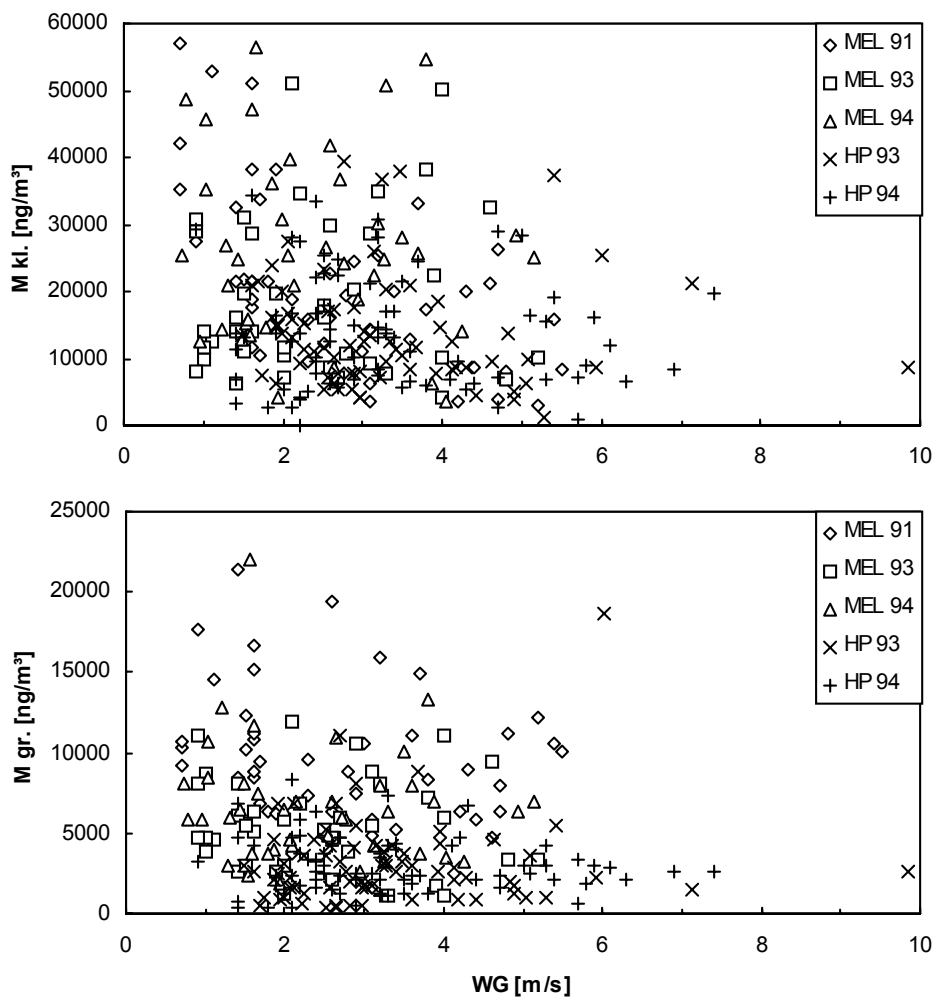


Abbildung 3.23 Zusammenhang zwischen Gesamtmasse der kleinen (M kl.) bzw. großen Partikel (M gr.) und der Windgeschwindigkeit (WG) für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94)

Windrichtung

Die Windrichtung am Meßort bietet einen Hinweis auf den Weg der Luft und damit auf die Überströmung von Emittenten. Unterschiede in der Windrichtungsverteilung zwischen den verschiedenen Meßkampagnen an einem Ort führen daher dazu, daß die Emissionen vor allem lokaler oder regionaler Quellen unterschiedlich häufig bei den Partikelmessungen erfaßt werden. Andererseits steht die Windrichtung aber auch in Beziehung zu großräumigen Transportprozessen, so daß bei ähnlichen Wetterlagen und Luftmassen oftmals auch ähnliche Windrichtungen vorherrschen. So ist Ostwind bei stabilen Hochdruckwetterlagen und unter dem Einfluß kontinentaler Luft häufig, während Westwind oft mit heranziehenden Tiefdruckgebieten und maritimen Luftmassen verbunden ist. Während in ebenem Gelände die Windrichtung vor allem von der Wetterlage bestimmt wird, wird sie in gegliedertem Gelände auch von der Orographie beeinflusst.

Als Beispiel für die Windrichtungsabhängigkeit der Partikelkonzentrationen sind in Abbildung 3.24 die mittleren Konzentrationen von Nitrat, Sulfat, Ammonium und Gesamtmasse in zwölf Windrichtungssektoren dargestellt (BRUNNEMANN et al. 1996a). Da es möglich ist, daß sich während der Impaktorsammelzeiten die Windrichtung ändert, erfolgte die Berechnung nach einer Methode, die zeitlich gewichtete mittlere Konzentrationen liefert (HARRISON und WILLIAMS 1982):

$$(TWMC)_n = \frac{\sum_{i=1}^m (t_{i,n} \cdot c_i)}{\sum_{i=1}^m t_{i,n}} \quad (3.1)$$

mit $(TWMC)_n$ zeitlich gewichtete mittlere Konzentration der Partikelkomponente im Windrichtungssektor n
 n Nummer des Windrichtungssektors (hier zwischen 1 und 12)
 i Nummer der Probe
 m Gesamtzahl der Proben (hier 46)
 $t_{i,n}$ Zeitdauer in Stunden, während der der Wind während der Probenahme von i aus einer Richtung innerhalb des Windrichtungssektors n wehte
 c_i Konzentration der Partikelkomponente in der Probe i

Es ergeben sich für alle Komponenten die höchsten Konzentrationen im Sektor um Nordost, außerdem für südwestliche Anströmungen und, mit Ausnahme von Nitrat, auch für den Sektor Südost bis Ost. Diese Richtungsverteilung läßt sich zum einen mit der Lage der Quellen begründen, zum anderen mit der Wetterlage. Im Südwesten bis Westen von Melpitz liegt die Industrieregion Halle-Leipzig-Bitterfeld, östlich des Meßortes liegen die Orte Melpitz und Torgau, in größerer Entfernung die Braunkohlekraftwerke in der Lausitz. Im Südosten von Melpitz liegen Dresden und Industrieregionen im nördlichen Tschechien und im Süden Polens. Nordöstlich liegt der Großraum Berlin in etwa 150 km Entfernung. Bei östlichem Wind herrschte eine antizyklonale Wetterlage mit kontinentaler Luft, geringen Windgeschwindigkeiten und hohen Partikelkonzentrationen vor. Bei westlichem Wind war eine zyklonale Wetterlage mit maritimer Luft, hohen Windgeschwindigkeiten und relativ geringen Partikelkonzentrationen wetterbestimmend. Die Gesamtmasse zeigt zusätzlich in den beiden Sektoren Nordwest bis Nord höhere Konzentrationen als die Ionen anthropogener Herkunft, die durch

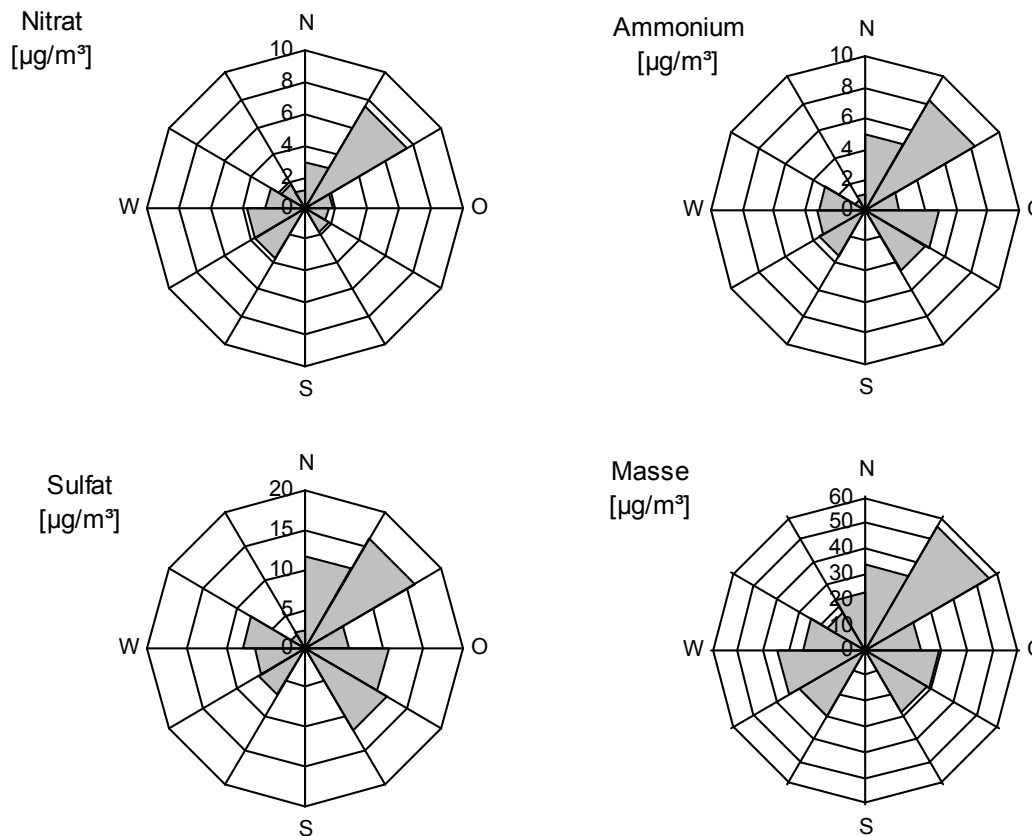


Abbildung 3.24 Windrichtungsabhängigkeit der Konzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium und Gesamtmasse der Partikel während der Meßkampagne in Melpitz, 26.08.-09.09.1991. Dargestellt sind zeitlich gewichtete mittlere Konzentrationen für alle mit dem Impaktor gesammelten Partikel (Gl. 3.1).

die Advektion von Seesalzpartikeln aus dieser Richtung bedingt sind. Die Windrichtungsabhängigkeit der Intensität der Luftverschmutzung ist bereits im 18. Jahrhundert in England beschrieben worden (CAMUFFO 1992).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Variabilität sowohl der meteorologischen Meßgrößen als auch der Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse der Partikel von folgende Einflußgrößen bestimmt wird:

- Luftmassen (Herkunft der Luft und Überströmung von Partikelquellen auf dem Weg zum Meßort)
- Luftmassenwechsel (chemische Reaktionen und dynamische Prozesse)
- tageszeitliche Veränderungen der Schichtung der bodennahen Atmosphäre (Volumen, in dem sich insbesondere lokale Emissionen ausbreiten)

- lokale meteorologische Größen, vor allem Temperatur (chemische Reaktionen) und Windrichtung (Überströmung lokaler und regionaler Quellen)

Diese Einflußgrößen sind nicht voneinander unabhängig, so daß es nicht sinnvoll ist, nur Abhängigkeiten der Meßgrößen von einzelnen Faktoren zu untersuchen. Insbesondere die großräumige Wetterlage und die advehierten Luftmassen bestimmen die Größenordnung der Partikelkonzentrationen, die dann durch regionale bzw. lokale Einflußfaktoren verändert werden.

3.3 Zusammenfassung der Meßwerte

In diesem Kapitel erfolgt die Zusammenfassung und Einordnung der Meßwerte aller fünf Meßkampagnen. Zunächst werden die meteorologischen Meßgrößen im Hinblick auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Meßkampagnen diskutiert. Danach folgt ein Überblick über die Ionenbilanzen, und es werden die Massenkonzentrationen der einzelnen Partikelbestandteile und der Gesamtmasse der Partikel dargestellt. Den Abschluß dieses Kapitels bildet die Diskussion der relativen Zusammensetzung der löslichen Partikelmasse sowie der Anteile von Ruß und wasserlöslicher Masse an der Gesamtmasse der Partikel.

3.3.1 Meteorologische Meßgrößen

In Tabelle 3.2 sind die mittleren Werte und die Wertebereiche von Temperatur, relativer Feuchte und Windgeschwindigkeit für alle Meßkampagnen zusammengestellt. Insgesamt herrschten zum einen während der beiden Meßkampagnen auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 und in Melpitz 1991, zum anderen während der Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994 jeweils ähnliche mittlere Temperatur- und Feuchteverhältnisse. Es sind sowohl die Mediane als auch die Wertebereiche ähnlich. In Melpitz war es 1993 und 1994 im Mittel kälter und feuchter als bei den anderen drei Meßkampagnen, auch die maximalen Temperaturen waren geringer, und die minimalen Feuchten waren höher. An der Bergstation Hoher Peißenberg wurden höhere Maxima und auch etwas

höhere mittlere Werte der Windgeschwindigkeit gemessen als in Melpitz, da die Windgeschwindigkeit mit der Höhe zunimmt.

Für die Meßkampagne in Melpitz zeigt sich eine Abnahme sowohl der mittleren als auch der maximalen Temperaturen mit der zunehmende Verschiebung der Meßkampagnen in den Herbst (August/September 1991, September 1993, September/Okttober 1994). Auf dem Hohen Peißenberg waren sowohl die mittlere als auch die minimale und die maximale Temperatur 1994 höher als 1993. 1993 waren die Messungen relativ gleichmäßig von Mai bis Anfang Juli verteilt, während sie 1994, bedingt durch längere Niederschlagsepisoden am Anfang der Meßkampagne, hauptsächlich ab Mitte Juni stattfanden, also weiter in den Sommer verschoben waren. Neben der jahreszeitlichen Verschiebung lassen sich diese Differenzen aber auch mit der Häufigkeit von Luftmassen unterschiedlicher Temperatur bzw. mit den speziellen Wetterlagen begründen.

Die Temperaturdifferenz zwischen den Meßkampagnen in Melpitz betrug maximal 4 °C, auf dem Hohen Peißenberg 1,5 °C und für alle Meßkampagnen zusammen 4,5 °C. Die maximale Differenz der relativen Feuchte betrug 22 %, die Differenz zwischen den Windgeschwindigkeiten in Melpitz 0,5 m/s, auf dem Hohen Peißenberg 0,1 m/s und zwischen beiden Meßorten 0,9 m/s. Verglichen mit der Differenz zwischen Minimum und Maximum, die bei der Temperatur 13-20 °C, bei der relativen Feuchte 48-70 % und bei der Windgeschwindigkeit 4,5-8,4 m/s beträgt, sind die Differenzen zwischen den Medianen für die verschiedenen Meßkampagnen wesentlich geringer als der Wertebereich der Meßgrößen, der während einer Meßkampagne gemessen wurde.

Tabelle 3.2 Median sowie Minimum und Maximum von Temperatur (T), relativer Feuchte (rF) und Windgeschwindigkeit (WG) während der Impaktormessungen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94)

	Median			Minimum-Maximum		
	T [°C]	rF [%]	WG [m/s]	T [°C]	rF [%]	WG [m/s]
MEL 91	17,6	61	2,6	7,0-26,7	30-100	0,7-5,5
MEL 93	14,3	82	2,2	3,0-22,6	52-100	0,9-5,2
MEL 94	13,6	73	2,1	7,3-20,9	50-100	0,7-5,2
HP 93	16,6	61	3,0	7,0-24,5	34-98	1,5-9,9
HP 94	18,1	60	2,9	8,6-26,3	23-93	0,9-7,4

Die große Variabilität der Meßwerte ist sowohl bei Temperatur und relativer Feuchte als auch bei der Windgeschwindigkeit zum einen auf Tagesgänge zurückzuführen, wie sie zum Beispiel in den Zeitreihen der Meßkampagne in Melpitz (Abb. 3.1) sehr gut zu erkennen sind, zum anderen kommt sie durch die Advektion von Luftmassen mit unterschiedlichen Temperaturen zustande. Deren Auswirkungen auf die Temperaturmeßreihe sind zum Beispiel am 11.06.1993 und 11.07.1993 (Abb. 3.10) beim Wechsel von kontinentaler gemäßigter Luft (cT_p) zu maritimer Polarluft (mP_t , mP_a) sehr deutlich zu erkennen.

Da für die Windrichtung eine Mittelwertbildung nicht sinnvoll ist, ist die relative Häufigkeit der Windrichtungen in 12 Sektoren während der Impaktorsammelzeiten in Abbildung 3.25 in Form von Windrosen dargestellt. Für die Meßkampagnen in Melpitz ist eine deutliche Häufung bestimmter Windrichtungen zu erkennen: 1991 herrschten während der Impaktorsammelzeiten Windrichtungen zwischen Südwest und Nordnordwest sowie um Ost vor, 1993 um Ost und Südwest und 1994 um West. Auf dem Hohen Peißenberg fanden trotz der langen Dauer der Meßkampagnen weder 1993 noch 1994 Messungen bei Wind aus Nordwest bis Nord statt, da die nördliche Anströmung im

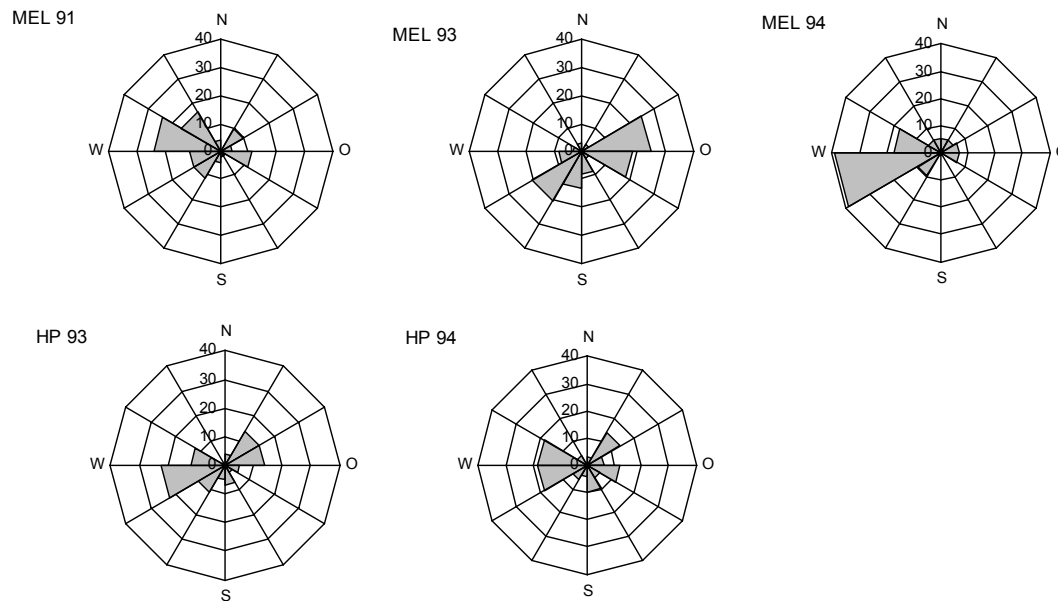


Abbildung 3.25 Windrichtungsverteilung während der Impaktorsammelzeiten für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind relative Häufigkeiten in %.

Alpenvorland häufig zu anhaltenden Niederschlägen führt, so daß keine Partikelmessungen durchgeführt werden konnten. Die unterschiedlichen Windrichtungsverteilungen liefern zum einen einen Hinweis auf unterschiedliche Häufigkeiten der Überströmung lokaler bzw. regionaler Quellen, zum anderen auf die unterschiedliche Häufigkeit verschiedener Wetterlagen, die jeweils mit ähnlichen Windrichtungen verbunden sind (Kap. 3.2.4).

Zusammenfassend lassen sich für die meteorologischen Meßgrößen folgende Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede zwischen den fünf hier betrachteten Meßkampagnen festhalten: Ähnliche Mittelwerte sowie Wertebereiche der Temperatur, der relativen Feuchte und der Windgeschwindigkeit ergeben sich jeweils für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 sowie für die beiden Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994. Die Unterschiede zwischen den mittleren Werten der meteorologischen Meßgrößen während der Meßkampagnen lassen sich durch die Jahreszeit der Messungen und die Höhe der Meßstationen, aber auch durch die unterschiedliche Häufigkeit verschiedener Wetterlagen begründen. Die Differenzen zwischen den Meßkampagnen sind jedoch stets geringer als die Wertebereiche, die während einer Meßkampagne bestimmt wurden. Diese große Variabilität der Meßgrößen ist durch Tagesgänge sowie durch Luftmassen unterschiedlicher Herkunft

bedingt. Zwischen den Windrichtungsverteilungen während der Impaktorsammelzeiten, besonders der kürzeren Meßkampagnen in Melpitz, bestehen erhebliche Unterschiede.

3.3.2 Ionenbilanzen

Bevor im einzelnen auf die Zusammensetzung der Partikel und die Massenkonzentrationen eingegangen wird, werden zunächst die Ionenbilanzen untersucht, um zu überprüfen, ob alle wesentlichen Ionen bei der Analyse berücksichtigt wurden. Dazu wird für jede Messung die Summe der Äquivalentkonzentrationen aller Anionen der aller Kationen gegenübergestellt. Wenn alle Ionen analysiert wurden, ist die Ionenbilanz ausgeglichen. Um eine Aussage für eine ganze Meßkampagne zu erhalten, läßt sich die Regressionsgerade für die Ionenbilanzen der Einzelmessungen berechnen (Gl. 3.2). Die Werte für die Koeffizienten a und b sowie für das Bestimmtheitsmaß r^2 sind in Tabelle 3.3 für alle Meßkampagnen für die kleinen ($0,04 \mu\text{m} < aed < 1,72 \mu\text{m}$) und die großen ($1,72 \mu\text{m} < aed < 21 \mu\text{m}$) Partikel zusammengestellt.

$$[\text{Kationen}] = a \cdot [\text{Anionen}] + b \text{ neq/m}^3 \quad (3.2)$$

mit	[Kationen]	Summe der Äquivalentkonzentrationen aller Kationen in neq/m ³
	[Anionen]	Summe der Äquivalentkonzentrationen aller Anionen in neq/m ³
	a	Steigung der Regressionsgeraden
	b	Achsenabschnitt der Regressionsgeraden

Für die kleinen Partikel ergibt sich für alle Meßkampagnen ein Kationenüberschuß, der darauf zurückzuführen ist, daß die Anionen Nitrit, Sulfit und Hydrogenphosphat nicht in die Bilanz einbezogen wurden und daß weitere Partikelbestandteile wie Carbonat nicht analysiert wurden (siehe Kap. 2.2.1). Das Bestimmtheitsmaß ist aber sehr hoch, so daß davon ausgegangen werden kann, daß alle wesentlichen Ionen berücksichtigt wurden.

Für die großen Partikel werden für die Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994 ebenfalls ein Kationenüberschuß und ein hohes Bestimmtheitsmaß berechnet. Die Messungen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 zeigen hingegen einen Anionenüberschuß, der vor allem dadurch begründet ist, daß die Proben nicht auf Kalzium analysiert wurden. Der Anteil von Kalzium an den großen Partikeln beträgt im Mittel 10 % (siehe Kap. 3.3.4), er ist jedoch sehr veränderlich. Daher streuen die Ionenbilanzen der einzelnen Messungen stark um die Regressionsgerade, so daß das

Bestimmtheitsmaß mit 0,77 relativ gering ist. Für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg 1994 wird zwar eine annähernd ideale Regressionsgerade berechnet (Steigung 1, Achsenabschnitt 0,2), das Bestimmtheitsmaß ist mit 0,67 aber gering. Eine Begründung für diese Auffälligkeit kann mit den vorliegenden Informationen nicht gefunden werden.

Tabelle 3.3 Steigung a und Achsenabschnitt b der Regressionsgeraden für die Ionenbilanz (Gl. 3.2) sowie Bestimmtheitsmaß r^2 der linearen Regression

	kleine Partikel			große Partikel		
	a	b	r^2	a	b	r^2
MEL 91	1,04	5,74	0,96	0,86	2,61	0,77
MEL 93	1,13	3,04	0,96	1,06	-1,34	0,95
MEL 94	1,15	-3,12	0,89	1,19	-1,39	0,99
HP 93	1,27	0,74	0,95	0,75	0,79	0,77
HP94	1,10	-8,25	0,98	0,99	0,16	0,67

3.3.3 Massenkonzentrationen der einzelnen Partikelbestandteile sowie der Gesamtmasse der Partikel

In diesem Kapitel werden die mittleren Massenkonzentrationen der chemischen Partikelbestandteile und der Gesamtmasse sowie deren Wertebereiche dargestellt und diskutiert. Zunächst werden die Hauptbestandteile der Partikel Nitrat, Sulfat und Ammonium behandelt, danach folgen Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium, die in geringeren Konzentrationen vorhanden waren, und zum Abschluß werden die Ergebnisse für Ruß, lösliche Masse und Gesamtmasse der Partikel dargestellt.

Nitrat, Sulfat und Ammonium

Für die Hauptionen der Partikel Nitrat, Sulfat und Ammonium läßt sich zunächst festhalten, daß sowohl die Mediane und die Mittelwerte (Tab. 3.4 und 3.5) als auch minimale und maximale Massenkonzentrationen (Tab. 3.6) in Melpitz höher waren als auf dem Hohen Peißenberg. Die Massenkonzentrationen der Ionen unterscheiden sich zwischen den Meßkampagnen in Melpitz um den Faktor 1,5 bis 4, auf dem Hohen Peißen-

berg um den Faktor 1,5 bis 6. Für alle Meßkampagnen zusammen ergeben sich Unterschiede zwischen Faktor 4 und 26.

Die unterschiedliche geographische Lage der Meßorte trägt zu Unterschieden der Konzentrationen bei: Zum einen unterscheiden sich die Meßorte wesentlich in ihrer Höhe sowohl absolut als auch relativ zur Umgebung. Die Meßstation Hoher Peißenberg (ca. 1000 m ü. NN) liegt etwa 300-400 m höher als die Umgebung, während es in Melpitz (ca. 100 m ü. NN) eben ist. In der Literatur (z.B. PANI et al. 1988, BALTENSBERGER et al. 1997, HÄNEL 1998) wird eine Abnahme der Partikelkonzentrationen um bis zu 50 % in den unteren 1000 m der Atmosphäre beschrieben. Zum anderen unterscheiden sich die Meßorte in ihrer Lage und damit durch den Einfluß lokaler bzw. regionaler Quellen: Melpitz liegt etwa 40 km nordöstlich von Leipzig, der Hohe Peißenberg etwa 60 km südwestlich von München. Die Windrichtungsverteilungen (Abb. 3.25) zeigen, daß südwestlicher Wind an beiden Meßorten häufiger war als nordöstlicher Wind, so daß in Melpitz die Windrichtung häufiger einen Einfluß des Gebietes Halle-Leipzig-Bitterfeld bedingt, als auf dem Hohen Peißenberg den Einfluß Münchens, das zudem etwas weiter entfernt ist. Mit diesen Unterschieden steht in Übereinstimmung, daß während der Meß-

Tabelle 3.4 Median der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in den kleinen bzw. großen Partikeln in ng/m³ für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[ng/m ³]	kleine Partikel			große Partikel		
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
MEL 91	844	3824	1612	1014	335	260
MEL 93	1338	3348	1902	584	286	92
MEL 94	3392	7963	4658	706	393	141
HP 93	519	3124	1722	221	102	64
HP 94	294	1918	709	316	54	10

Tabelle 3.5 Mittelwert der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in den kleinen bzw. großen Partikeln in ng/m³ für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[ng/m ³]	kleine Partikel			große Partikel		
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
MEL 91	1800	8077	3456	1189	631	373
MEL 93	1802	5231	2802	612	497	181
MEL 94	4422	8069	4815	1144	589	373
HP 93	772	4102	2178	370	159	89
HP 94	839	2175	985	341	67	18

Tabelle 3.6 Wertebereich der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium. Angegeben sind jeweils Minimum und Maximum der Konzentrationen in den kleinen und in den großen Partikeln in ng/m³ für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[ng/m ³]	kleine Partikel			große Partikel		
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
MEL 91	195-8647	804-36195	263-12916	302-3939	51-3779	0-2053
MEL 93	114-4975	793-19096	433-8149	92-1329	73-2212	15-784
MEL 94	78-15797	877-21350	421-11918	227-8185	89-3858	39-4613
HP 93	78-4606	221-14618	158-7243	49-1764	14-1546	11-975
HP 94	48-7644	118-7284	0-5542	60-803	0-344	0-156

kampagne 1994 in Melpitz, bei der fast die ganze Zeit über westlicher Wind vorherrschte, die höchsten Konzentrationen gemessen wurden. Weiterhin ist für die Unterschiede zwischen den beiden Meßorten im Hinblick auf den Einfluß regionaler Quellen

auch noch von Bedeutung, daß die Emissionen zu Beginn der Neunziger Jahre in Sachsen und den umliegenden (Bundes-)Ländern noch wesentlich höher waren als im Alpenraum (MARQUARDT et al. 1996, MÖLLER 2000).

Die Nitratkonzentrationen in den kleinen Partikeln waren bei den Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994, für die die geringsten mittleren Temperaturen gemessen wurden (14,3 °C bzw. 13,6 °C), am höchsten, da bei Temperaturen unter 15 °C Nitrat fast völlig in Partikeln gebunden ist, während es bei Temperaturen über 20 °C in der Gasphase vorliegt (Kap. 3.2.4).

Anhand der Tabelle mit den Wertebereichen der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium (Tab. 3.6) wird deren große Variabilität nochmals deutlich, die auch schon in den Zeitreihen der Massenkonzentrationen für die einzelnen Meßkampagnen (Abb. 3.2, 3.5, 3.8, 3.11, 3.14) sowie in deren statistischer Zusammenfassung als Box-Plots (Abb. 3.3, 3.6, 3.9, 3.12, 3.15) zu erkennen war. Minimale und maximale Massenkonzentration unterscheiden sich um mindestens eine Größenordnung. In den kleinen Partikeln ergeben sich Unterschiede um den Faktor 45-200 für Nitrat, 24-66 für Sulfat und 19-49 für Ammonium. Die große Variabilität der Nitratkonzentrationen kommt durch die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsreaktionen mit der Gasphase zustande (Kap. 3.2.4). In den großen Partikeln ist die Variabilität der Nitratkonzentrationen mit einem Faktor 13-36 zwischen Minimum und Maximum geringer, die von Sulfat mit 30->110 und Ammonium mit 52-118 hingegen größer. Die Variabilität der Ionenkonzentrationen in den großen Partikeln ist größer, da diese Partikel eine kürzere Lebensdauer haben und daher stärker von lokalen bzw. regionalen Quellen und deren zeitlichen Veränderungen beeinflußt werden.

Die Differenz der Unterschiede zwischen den Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg ist im Verhältnis zur Variabilität der Werte allerdings relativ gering, und die Unterschiede zwischen Meßkampagnen an einem Ort (z.B. in Melpitz 1993 und 1994) sind größer als die zwischen zwei Meßkampagnen an verschiedenen Orten (z.B. in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg 1993). Insgesamt betrachtet sind die Wertebereiche der Konzentrationen, die während einer Meßkampagne gemessen wurden, wesentlich größer als die Unterschiede zwischen den mittleren Konzentrationen der verschiedenen Meßkampagnen. Diese großen Unterschiede und die Variabilität der Konzentrationen werden neben den Unterschieden durch die geographische Lage vor allem durch die unterschiedliche Häufigkeit der in Kapitel 3.2 genannten meteorologischen

Einflußfaktoren (Luftmassen, Schichtung der bodennahen Atmosphäre, lokale meteorologische Parameter) bedingt.

Um Vergleiche mit anderen Autoren zu ermöglichen, sind in Tabelle 3.5 trotz der in Kapitel 2.4.1 geäußerten Bedenken hinsichtlich der Abweichung der Häufigkeitsverteilung der Meßwerte von einer Normalverteilung die Mittelwerte der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium zusammengestellt. Der Vergleich mit Tabelle 3.4 zeigt, daß der Median stets kleiner als der Mittelwert ist, da die Häufigkeitsverteilungen im linearen Maßstab alle linkssteil sind (siehe auch Anh. 3). Ihr Häufigkeitsmaximum ist in Richtung der kleinsten Meßwerte verschoben, da während der Meßkampagnen nur einzelne hohe Konzentrationen gemessen wurden, die entweder in Episoden oder immer zu einer bestimmten Tageszeit auftraten (z. B. hohe Nitratkonzentrationen bei den Morgenmessungen 1991 in Melpitz, Abb. 3.2 und 3.3).

Zur Einordnung der vorliegenden Meßwerte sind in den Tabellen 3.7 und 3.8 Mittelwerte und Wertebereiche der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in Partikeln aus der Literatur für Orte in Mitteleuropa zusammengestellt. Die Messungen von KASPER (1994) auf dem Hohen Sonnblick in den Hohen Tauern in etwa 3100 m Höhe fanden gleichzeitig mit den Messungen auf dem Hohen Peißenberg 1993 statt. Die Monatsmittelwerte für August und September 1991 aus dem ländlichen Meßort Wolkersdorf bei Wien von PUXBAUM et al. (1993) umfassen den Zeitraum, in dem die Messungen in Melpitz 1991 stattfanden. Die Ergebnisse von CLARKE et al. (1984) und WILLISON et al. (1985) stehen hier als Beispiele für zahlreiche Messungen in England, die alle einen ähnlichen Wertebereich abdecken (z.B. HARRISON und McCARTNEY 1980, HARRISON und PIO 1983, KITTO und HARRISON 1992, OTTLEY und HARRISON 1992).

Insgesamt lassen sich die Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg gut in die Daten anderer Autoren in Mitteleuropa einordnen, dies gilt sowohl für die Mittelwerte als auch für die Wertebereiche. Die Unterschiede, die zwischen den Literaturwerten und den hier beschriebenen Ergebnissen, aber auch, wie bereits oben erläutert wurde, zwischen allen hier beschriebenen Meßkampagnen auftreten, lassen sich zum einen durch die geographische Lage der Meßorte und dadurch bedingt den Einfluß lokaler bzw. regionaler Quellen begründen, zum anderen durch die Höhe der Meßorte sowie durch unterschiedliche Jahreszeiten und meteorologische Bedingungen während der Messungen. Im einzelnen werden fol-

gende Einflußfaktoren deutlich: Bei KASPER (1994) wurden an der Bergstation Hoher Sonnblick generell niedrigere Konzentrationen als an den anderen Meßorten bestimmt, da die Partikelkonzentrationen mit der Höhe abnehmen, wie bereits bei den Unterschieden zwischen Melpitz und Hohem Peißenberg angeführt wurde. Bei JAENICKE (1988) werden sehr hohe Konzentrationen für eine Meßstelle in einer englischen Stadt angegeben. Die Messungen von CLARKE et al. (1984) und WILLISON et al. (1985) ergeben hingegen für eine stadtnahe Station und eine Meßstelle in der Stadt nicht einheitlich höhere Konzentrationen in der Stadt. Die Unterschiede zwischen beiden Orten betragen höchstens 10-20 %, die durch unterschiedliche Witterungsverhältnisse oder Emissionen lokaler Quellen begründet werden.

Bei PUXBAUM et al. (1993) werden im Winter (Dezember-Februar) um den Faktor 4-8 höhere Monatsmittelwerte als im Sommer (Juni-August) bestimmt und mit erhöhten Emissionen im Winter begründet. Bei WILLISON et al. (1985) ergeben sich für Nitrat in den kleinen Partikeln im Winter um den Faktor 2 höhere Konzentrationen, für Sulfat und Ammonium werden hingegen im Sommer höhere Konzentrationen gemessen.

Die Variabilität der Meßgrößen (Tab. 3.8) ist bei allen Autoren sehr groß (Faktor 8-150 zwischen Minimum und Maximum), auch wenn nur Messungen aus einem kurzen Zeitraum vorliegen (z.B. vier Messungen bei MEHLMANN und WARNECK 1995). Die zeitweise auftretenden hohen Konzentrationen an der Bergstation bei KASPER (1994) werden damit begründet, daß sich durch hochreichende Konvektion an Tagen mit starker Einstrahlung (siehe auch Kap. 3.2.3) oder durch großräumige Hebungsprozesse die bodennahe Mischungsschicht bis in Höhen über 3000 m ausdehnt (siehe auch BALTENSBERGER et al. 1997). Bei den Messungen von FÖRSTER und HERRMANN (1988) im Fichtelgebirge und SOPAUSKIENE und BUDVYTYTE (1994) in Preila an der litauischen Ostseeküste ist die Variabilität der Meßgrößen deutlich höher als bei den Meßwerten in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg. Es wurden vor allem wesentlich höhere maximale Konzentrationen gemessen und Minimum und Maximum unterscheiden sich um den Faktor 137-151 (SOPAUSKIENE und BUDVYTYTE 1994) bzw. 39-94 (FÖRSTER und HERRMANN 1988). Beide Meßorte liegen im Einflußbereich osteuropäischer Industriegebiete, und es wird beschrieben, daß die hohen Konzentrationen vor allem während winterlicher Hochdruckwetterlagen beobachtet wurden und durch die Anreicherung von Partikeln in einer stabil geschichteten Atmosphäre begründet werden.

Tabelle 3.7 Mittelwerte der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in den kleinen bzw. großen Partikeln in ng/m³ aus der Literatur.

Autor	Meßort	Zeit	NO ₃ ⁻ [ng/m ³]	SO ₄ ²⁻ [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ [ng/m ³]
kleine Partikel					
CLARKE et al. (1984)	Haverah Park (bei Leeds)	Juni - Sep. 1982	1700	5300	2300
	Leeds	Juni - Sep. 1982	1900	5800	2200
WILLISON et al. (1985)	Haverah Park	Apr. - Sep. 1983	1200	7100	2900
	Haverah Park	Okt. 82 - März 1983	2100	4400	2300
	Haverah Park	Okt. 82 - Sep. 1983	1600	5800	2600
	Leeds	Apr. - Sep. 1983	600	7700	2800
	Leeds	Okt. 82 - März 1983	1900	5400	2700
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick (H.Tauern, 3106 m)	Okt. 82 - Sep. 1983	1200	6600	2800
		Mai - Juni 1993	209	1968	797
MEHLMANN und WARNECK (1995)	Deuselbach (Hunsrück)	Juni 1985	1078	6561	2900
große Partikel					
CLARKE et al. (1984)	Haverah Park (bei Leeds)	Juni - Sep. 1982	1100	900	300
	Leeds	Juni - Sep. 1982			
WILLISON et al. (1985)	Haverah Park	Apr. - Sep. 1983	800	500	100
	Haverah Park	Okt. 82 - März 1983	800	800	200
	Haverah Park	Okt. 82 - Sep. 1983	700	600	100
	Leeds	Apr. - Sep. 1983	900	1000	200
	Leeds	Okt. 82 - März 1983	900	1100	300
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick (H.Tauern, 3106 m)	Okt. 82 - Sep. 1983	900	1000	200
		Mai-Juni 1993	251	133	70
alle Partikel					
SOPAUSKIENE u. BUDVYTYTE (1994)	Preila (litauische Ostseeküste)	1980-1991	1570	8310	1790
JAENICKE (1988)	urban England		3000	13800	4840
	Wank (1800 m, bei Garmisch)		850	2150	1000
PANI et al. (1988)	Rafz (bei Zürich)	Nov. 84 - Nov. 1986	6572	8448	4284
PUXBAUM et al. (1993)	Wolkersdorf (bei Wien)	Aug. 1991	2400	9500	4600
		Sept. 1991	4300	8400	4100
		Nov. 1990 - Okt. 1991	4600	8183	4555

Tabelle 3.8 Wertebereiche der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in den kleinen bzw. großen Partikeln in ng/m³ aus der Literatur. Angegeben sind Minimum und Maximum, bei PUXBAUM et al. (1993) Minimum und Maximum der Monatsmittelwerte.

Autor	Meßort	Zeit	NO ₃ ⁻ [ng/m ³]	SO ₄ ²⁻ [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ [ng/m ³]
kleine Partikel					
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick (Tauern, 3106 m)	Mai - Juni 1993	83-1358	240-3209	176-1621
MEHLMANN und WARNECK (1995)	Deuselbach (Hunsrück)	Juni 1985	310-2500	1140-10790	490-3010
große Partikel					
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick (Tauern, 3106 m)	Mai - Juni 1993	9-827	0-402	10-339
alle Partikel					
SOPAUSKIENE u. BUDVYTYTE (1994)	Preila (lit. Ostseeküste)	1980 - 1991	200-30200	600-82200	250-37500
PUXBAUM et al. (1993)	Wolkersdorf (bei Wien)	Nov. 1990 - Okt. 1991	1600-8300	4100-12300	2500-6600
FÖRSTER u. HERRMANN (1988)	Fichtelgebirge	Juli 1985 - Apr. 1986	300-17000	1300-51000	160-15000

Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium

Auch für die Ionen Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium, die in geringeren Konzentrationen in den Partikeln enthalten sind, ergeben sich ähnliche Zusammenhänge wie für die Hauptionen. So wurden für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und 1994 sowohl die höchsten mittleren Konzentrationen (Tab. 3.9, 3.10) als auch die höchsten Maxima (Tab. 3.11) gefunden und für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1994 die geringsten Konzentrationen. Die mittleren Konzentrationen der Ionen in den kleinen Partikeln unterscheiden sich für die Meßkampagnen in Melpitz um den Faktor 3 bis 9, auf dem Hohen Peißenberg um den Faktor 2 bis 4 und für alle zusammen um 5 bis über 10. In den großen Partikeln unterscheiden sich die mittleren Konzentrationen um den Faktor 1,5 bis 7. Die Unterschiede zwischen Meßkampagnen an einem Ort sind auch bei diesen Ionen überwiegend größer als die Unterschiede zwischen den beiden Meßorten.

Bei der Meßkampagne in Melpitz 1991 waren die Natriumkonzentrationen hoch, da bei dieser Meßkampagne maritime Luft vorherrschte, so daß Natrium entweder in Seesalzpartikeln (in frischer maritimer Luft) oder als stabile Verbindung aus der Reaktion von Seesalz mit anthropogenen Gasen (in gealterter maritimer Luft) vorlag (siehe

Kap. 3.2.1, Tab. 3.1 und Kap. 3.2.2). Hohe Chloridkonzentrationen wurden nur an einzelnen Tagen gemessen. Auch während der Meßkampagne in Melpitz 1994 wurden nur bei einzelnen Messungen hohe Natrium- und Chloridkonzentrationen gefunden, so daß der Unterschied zwischen Median und Mittelwert hier wie auch bei der Meßkampagne in Melpitz (Kap. 2.4.1) sehr groß ist. Bei allen übrigen Meßkampagnen wurde kein Seesalz gefunden. Kalium ist fast nur Bestandteil der kleinen Partikel, Kalzium wird hingegen fast nur in den großen Partikeln gefunden. Chlorid und Natrium kommen hingegen in beiden Größenbereichen vor. Das hat zum einen seinen Grund in der schematischen Trennung der beiden Größenbereiche, so daß z.B. die kleinsten Seesalzpartikel, die auf der Impaktorstufe 3 gesammelt werden, den kleinen Partikeln zugeordnet werden. Chlorid kann jedoch aufgrund seiner Herkunft aus der Verbrennung salzhaltiger Kohle oder von Müll (Tab. 1.1) originär in den kleinen Partikeln vorkommen.

Die Wertebereiche sind auch bei den Massenkonzentrationen von Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium sehr groß: für die kleinen Partikel unterscheiden sich Minimum und Maximum um den Faktor 9 bis 150, für die großen um den Faktor 22 bis 500. Abgesehen von ganz wenigen Ausnahmen, sind die Wertebereiche der Massenkonzentrationen von Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium, die während einer Meßkampagne gemessen wurden, wesentlich größer als die Unterschiede zwischen den verschiedenen Meßkampagnen. Diese große Variabilität ist vor allem auf die unterschiedlichen meteorologischen Einflußfaktoren wie Luftmassen (z.B. für Natrium und Chlorid in den großen Partikeln) und Tagesgänge (z.B. für Chlorid in den kleinen Partikeln zurückzuführen (siehe Kap. 3.2).

In Tabelle 3.12 und 3.13 sind zum Vergleich Mittelwerte und Wertebereiche der Konzentrationen von Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium aus der Literatur angegeben. Bei den Messungen von KASPER (1994) wurden sehr geringe Konzentrationen von Chlorid, Natrium und Kalium gefunden. Die hohen Kalziumkonzentrationen werden mit einem hohen Anteil mineralischer Partikel begründet. Für die Messungen von PUXBAUM et al. (1993) in Wolkersdorf bei Wien liegen Mittelwerte für die Monate August und September 1991 vor, in denen die Meßkampagne in Melpitz stattfand. In Wolkersdorf wurden geringere Konzentrationen von Natrium und Chlorid als in Melpitz

Tabelle 3.9 Median der Massenkonzentrationen von Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium in den kleinen bzw. großen Partikeln in ng/m³ für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[ng/m ³]	kleine Partikel				große Partikel			
	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
MEL 91	0	234	96	--	0	203	19	--
MEL 93	33	48	11	8	27	54	0	87
MEL 94	100	54	75	52	42	71	23	197
HP 93	10	49	57	--	0	36	28	--
HP 94	25	21	15	10	17	28	0	71

-- Konzentrationen nicht gemessen

Tabelle 3.10 Mittelwert der Massenkonzentrationen von Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium in den kleinen bzw. großen Partikeln in ng/m³ für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[ng/m ³]	kleine Partikel				große Partikel			
	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
MEL 91	132	260	436	--	370	401	40	--
MEL 93	62	55	55	25	37	91	6	127
MEL 94	171	81	92	52	240	201	31	236
HP 93	16	63	92	--	13	57	25	--
HP 94	39	19	20	21	30	33	3	94

-- Konzentrationen nicht gemessen

Tabelle 3.11 Wertebereich der Massenkonzentrationen von Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium in den kleinen bzw. großen Partikeln für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Angegeben sind jeweils Minimum und Maximum in ng/m³.

[ng/m ³]	kleine Partikel				große Partikel			
	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
MEL 91	0-940	96-824	0-3937	--	0-2897	85-1876	0-259	--
MEL 93	7-212	13-215	0-363	0-126	7-166	0-462	0-56	0-646
MEL 94	23-1000	21-360	20-270	0-250	5-2470	10-1594	0-137	0-728
HP 93	0-120	3-358	3-446	--	0-103	2-413	1-64	--
HP 94	0-38	0-52	0-69	0-216	0-478	0-136	0-71	0-533

-- Konzentrationen nicht gemessen

Tabelle 3.12 Mittelwerte der Massenkonzentrationen von Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium in den kleinen bzw. großen Partikeln aus der Literatur.

Autor	Meßort	Zeit	Cl ⁻ [ng/m ³]	Na ⁺ [ng/m ³]	K ⁺ [ng/m ³]	Ca ²⁺ [ng/m ³]
kleine Partikel						
CLARKE et al. (1984)	Haverah Park (bei Leeds)	Juni - Sep. 1982	200			
	Leeds	Juni - Sep. 1982	400			
WILLISON et al. (1985)	Haverah Park	Apr. - Sep. 1983	100			
	Haverah Park	Okt. 82 - März 1983	1100			
	Haverah Park	Okt. 82 - Sep. 1983	600			
	Leeds	Apr. - Sep. 1983	100			
	Leeds	Okt. 82 - März 1983	1600			
	Leeds	Okt. 82 - Sep. 1983	800			
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick (Tauern, 3106 m)	Mai - Juni 1993	17	23	22	164
MEHLMANN und WARNECK (1995)	Deuselbach (Hunsrück)	Juni 1985	135			
große Partikel						
CLARKE et al. (1984)	Haverah Park	Juni - Sep. 1982	900			
	Leeds	Juni - Sep. 1982	1100			
WILLISON et al. (1985)	Haverah Park	Apr. - Sep. 1983	500			
	Haverah Park	Okt. 82 - März 1983	1400			
	Haverah Park	Okt. 82 - Sep. 1983	900			
	Leeds	Apr. - Sep. 1983	600			
	Leeds	Okt. 82 - März 1983	1900			
	Leeds	Okt. 82 - Sep. 1983	1200			
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick (H.Tauern, 3106 m)	Mai-Juni 1993	13	30	5	172
alle Partikel						
SOPAUSKIENE u. BUDVYTYTE (1994)	Preila (litauische Ostseeküste)	1980-1991	1480	1442	310	650
JAENICKE (1988)	Wank (1800 m, bei Garmisch)		87	47	45	82
PANI et al. (1988)	Rafz (bei Zürich)	Nov. 84 - Nov. 1986	496	345	313	802
PUXBAUM et al. (1993)	Wolkersdorf (bei Wien)	Aug. 1991	10	150	430	
		Sept. 1991	30	270	390	
		Nov. 1990 - Okt. 1991	113	238	403	

Monat hohe Konzentrationen an einzelnen Tagen ein geringes Gewicht haben. Zum anderen ist Wolkersdorf wesentlich weiter von der Nordsee entfernt als Melpitz, so daß bei nordwestlicher Strömung chemische Reaktionen und Niederschläge während des

Tabelle 3.13 Wertebereiche der Massenkonzentrationen von Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium in den kleinen bzw. großen Partikeln in ng/m³ aus der Literatur. Angegeben sind Minimum und Maximum, bei PUXBAUM et al. (1993) Minimum und Maximum der Monatsmittelwerte.

Autor	Meßort	Zeit	Cl ⁻ [ng/m ³]	Na ⁺ [ng/m ³]	K ⁺ [ng/m ³]	Ca ²⁺ [ng/m ³]
kleine Partikel						
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick (Tauern, 3106 m)	Mai - Juni 1993	4-81	5-62	4-36	5-682
MEHLMANN und WARNECK (1995)	Deuselbach (Hunsrück)	Juni 1985	68-220			
große Partikel						
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick (Tauern, 3106 m)	Mai - Juni 1993	0-69	0-119	0-17	6-646
alle Partikel						
SOPAUSKIENE u. BUDVYTYTE (1994)	Preila (lit. Ostseeküste)	1980 - 1991	150- 24100	100- 16200	50-9260	50-9330
PUXBAUM et al. (1993)	Wolkersdorf (bei Wien)	Nov. 1990 - Okt. 1991	10-490	120-490	160-890	
FÖRSTER u. HERRMANN (1988)	Fichtelgebirge	Juli 1985 - Apr. 1986	7-1500	130-4000	0-1400	120-2700

Transports vom Meer zum Meßort zur Verringerung der Chlorid- und Natriumkonzentrationen führen (siehe auch Kap. 3.2.1). Die Meßstelle in Litauen (SOPAUSKIENE und BUDVYTYTE 1994) liegt an der Ostsee, daher sind die Natrium- und Chloridkonzentrationen wesentlich höher als bei den vorliegenden Messungen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg. Auch bei CLARKE et al. (1984) und WILLISON et al. (1985) wurden aufgrund der relativ geringen Entfernung der Meßorte in England zum Meer stets höhere Chloridkonzentrationen gemessen. Aus den Messungen in England ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den Jahreszeiten. Die Konzentrationen von Chlorid in den kleinen Partikeln sind im Sommer um den Faktor 10 bis 16 geringer als im Winter, die Konzentrationen in den großen Partikeln unterscheiden sich um den Faktor 3. Weiterhin werden am stadtnahen Meßpunkt Haverah Park um 20 bis 50 % geringere Konzentrationen gemessen als in der Stadt Leeds. Bei Chlorid und Natrium ist die Lage des Meßortes, insbesondere seine Entfernung vom Meer neben der meteorologischen Situation (insbesondere Windrichtung und -geschwindigkeit bei küstennahen Meßorten) ein wesentlicher Einflußfaktor für die Höhe der Konzentrationen.

Ruß

Bei den mittleren Rußkonzentrationen (Tab. 3.14) ergibt sich wie auch bei den Temperaturen ein deutlicher Unterschied um den Faktor 2 zwischen den Sommermeßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 sowie den Herbstmeßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994. Rußpartikel sind sehr klein und chemisch weitgehend inert, so daß sie weit transportiert werden. Zusätzlich zum Ferntransport von Partikeln sind aber auch lokale bzw. regionale Quellen von Bedeutung. In der Gegend um Melpitz war Kohleheizung noch weit verbreitet, am Hohen Peißenberg sind Holzheizungen häufig, hinzu kommen an beiden Meßorten Rußpartikel aus Verkehrsemissionen. Die Wertebereiche der Rußkonzentrationen (Tab. 3.14) sind ebenso wie bei den anderen Partikelbestandteilen sehr groß. Minimum und Maximum unterscheiden sich um den Faktor 5 bis 22, diese Differenz ist also größer als die Unterschiede zwischen den Meßkampagnen. In Melpitz wurden bei allen Meßkampagnen etwa um den Faktor 2 bis 2,5 höhere Maxima als auf dem Hohen Peißenberg gemessen, die vor allem auf hohe Rußemissionen aus lokalen Quellen zurückzuführen sind, die zeitweise gleichzeitig mit geringen Grenzschichtmächtigkeiten auftraten (Kap. 3.2.3).

Die in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg gemessenen Rußkonzentrationen lassen sich gut in die Ergebnisse anderer Autoren an ländlichen oder stadtnahen Meßstationen im Frühling, Sommer oder Herbst einordnen (Tab. 3.15). Als Einflußfaktoren auf die Höhe der Rußkonzentrationen ergeben sich bei den genannten Autoren die Lage der Meßstation, die Jahreszeit der Messungen sowie die Höhe des Meßortes: In Städten

Tabelle 3.14 Median, Mittelwert und Wertebereich (Minimum - Maximum) der Massenkonzentrationen von Ruß in ng/m^3 für die Meßkampagnen in Melpitz 1991, 1993 und 1994 sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994.

	Median [ng/m^3]	Mittelwert [ng/m^3]	Min - Max [ng/m^3]
Melpitz 1991	637	878	156-3422
Melpitz 1993	1318	1584	339-4002
Melpitz 1994	1555	1614	629-3005
Hoher Peißenberg 1993	805	784	231-1527
Hoher Peißenberg 1994	790	796	99-1782

werden in der Regel aufgrund von lokalen Quellen erheblich höhere Rußkonzentrationen als in ländlichen Gebieten gemessen. Die Messungen von GAST und GÖTZ

(1988), ZIER (1991) und BREMOND et al. (1989) unterscheiden sich für Städte und ländliche Gebiete um den Faktor 4 bis 15. Bei den langen Meßreihen von ZIER (1991) und BREMOND et al. (1989) wird festgestellt, daß die Rußkonzentrationen im Winter aufgrund von Heizprozessen mindestens doppelt so hoch wie im Sommer sind. Am Hohen Peißenberg wurden von FABIAN et al. (1998) auf dem Berg um den Faktor 1,3 geringere Konzentrationen als im Tal bestimmt. Die Höhendifferenz zwischen den Meßstationen beträgt etwa 300 m.

Die Wertebereiche der Rußkonzentrationen sind bei allen Autoren sehr groß, Minimum und Maximum unterscheiden sich mindestens um den Faktor 10. Von BODHAINE

Tabelle 3.15 Massenkonzentrationen von Ruß aus der Literatur. Angegeben sind Mittelwerte und Wertebereiche (Minimum - Maximum). Bei ZIER (1991) sind keine Minima angegeben (*).

Autor	Meßort	Zeit	Ruß [ng/m ³] Mittelwert	Ruß [ng/m ³] Min - Max
GAST u. GÖTZ (1988)	ländl. Gebiete DDR	Juni - Dez. 1986	400	2400-6300
	Stadtränder DDR Dresden		2100	
ZIER (1991)	Kap Arkona	1988-1990	400	*-3500
	Neuglobsow		600	*-5200
	Potsdam		1000	*-12300
	Halle		1600	*-12000
	Radebeul		1400	*-12600
	Görlitz		1300	*-11800
	Neuhaus		500	*-3500
BREMOND et al. (1989)	Gif/Yvette	Juli 1984 - Sept. 1987	2200	500-5400
		Winter	3100	
		Frühling	1400	
		Sommer	1800	
		Herbst	2800	
	Paris	Winter andere Jahresz.	33600 13200	
FABIAN et al. (1998)	Freising-Weihestephan	17.-24. Juli 1996	868	222-3421
	Hoher Peißenberg	5.-19. Mai 1997		
	Bergstation		295	10-2156
	Talstation		400	40-5077
BODHAINE (1995)	Barrow (Alaska)	1988-1993		0,2-300
	Mauna Loa (Hawaii)	1990-1993		0,1-100
	Südpol	1987-1990		0,01-50

(1995) wird eine Variabilität der Rußkonzentrationen um den Faktor auch 1000 für Orte ohne lokale Quellen (Alaska, Antarktis, Hawaii) vor allem aufgrund von Advektion

rußhaltiger Partikel beschrieben, die Rußkonzentrationen an diesen Orten sind um zwei bis drei Größenordnungen geringer als in Mitteleuropa. Alle Autoren weisen auf den Zusammenhang der Rußkonzentrationen mit der meteorologischen Situation hin, ohne daß genaue Untersuchungen der Einflußfaktoren erfolgen. Bei FABIAN et al. (1998) werden Tagesgänge beobachtet, die auf die thermische Schichtung der Atmosphäre sowie zeitabhängige Emissionen (Verkehr, Heizung) zurückgeführt werden. Minimale und maximale Konzentrationen im Tagesverlauf unterscheiden sich bis zum Faktor 10 und weisen an der Talstation nachts ihr Maximum auf.

Wasserlösliche Masse und Gesamtmasse der Partikel

Bei der Diskussion der Konzentrationen der wasserlöslichen Masse insbesondere der großen Partikel ist zu berücksichtigen, daß die Partikelproben aus Melpitz 1991 und vom Hohen Peißenberg 1993 nicht auf Kalzium analysiert wurden. Da die wasserlösliche Masse als Summe der Konzentrationen aller Ionen berechnet wurde, sind die mittleren Werte für die großen Partikel für diese beiden Meßkampagnen im Mittel 10 % zu gering.

Sowohl für die wasserlösliche Masse als auch für die Gesamtmasse der Partikel ergeben sich die gleichen Zusammenhänge wie für die Hauptionen Nitrat, Sulfat und Ammonium. Mediane, Mittelwerte sowie Minima und Maxima waren in Melpitz stets höher als auf dem Hohen Peißenberg. Lediglich das Maximum der Gesamtmasse war in Melpitz 1993 geringer als auf dem Hohen Peißenberg 1993. Die Mediane unterscheiden sich für die Gesamtmasse um den Faktor 2 für die kleinen Partikel bzw. 3,5 für die großen Partikel, für die lösliche Masse unterscheiden sich die Mediane um den Faktor 4-5 für die verschiedenen Meßkampagnen. Die Wertebereiche der Konzentrationen der wasserlöslichen Masse und der Gesamtmasse der Partikel sind sehr groß: Minimum und Maximum unterscheiden sich um den Faktor 14-88 bzw. 16-33 für die lösliche Masse der kleinen bzw. großen Partikel und um den Faktor 13-40 bzw. 11-58 für die Gesamtmasse. Sie sind damit wesentlich größer als die Unterschiede zwischen den verschiedenen Meßkampagnen. Als Gründe für diese große Variabilität wurden bereits bei der Diskussion der Massenkonzentrationen der Ionen die geographische Lage und Höhe der Meßorte sowie vor allem die meteorologischen Einflußfaktoren genannt.

Tabelle 3.16 Median der Massenkonzentrationen von wasserlöslicher Masse (LM) und Gesamtmasse (M) der kleinen bzw. großen Partikel in ng/m³ für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[ng/m ³]	kleine Partikel		große Partikel	
	LM	M	LM	M
MEL 91	7790	19146	2087	9042
MEL 93	7447	14053	1427	5324
MEL 94	16590	25336	1777	5940
HP 93	5686	11707	478	2601
HP 94	3236	13148	511	2576

Tabelle 3.17 Mittelwert der Massenkonzentrationen von Ruß, wasserlöslicher Masse (LM) und Gesamtmasse (M) der kleinen bzw. großen Partikel in ng/m³ für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[ng/m ³]	kleine Partikel		große Partikel	
	LM	M	LM	M
MEL 91	14179	21071	2976	9672
MEL 93	10033	18895	1559	5589
MEL 94	17563	27631	2757	6889
HP 93	7224	13682	712	3141
HP 94	4111	13714	596	3043

Tabelle 3.18 Wertebereich der Massenkonzentrationen von Ruß, wasserlöslicher Masse (LM) und Gesamtmasse (M) der kleinen bzw. großen Partikel für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Angegeben sind jeweils Minimum und Maximum in ng/m³.

[ng/m ³]	kleine Partikel		große Partikel	
	LM	M	LM	M
MEL 91	1550-51159	2918-57014	686-12109	1593-21424
MEL 93	1633-27845	4062-50973	242-3880	1066-11894
MEL 94	2757-39249	3505-56537	511-17110	1885-21983
HP 93	545-24356	1301-39348	173-4055	325-18690
HP 94	235-20668	862-34354	102-1790	419-8378

Auffällig ist, daß während der Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1994 der mittlere Wert der löslichen Masse der kleinen Partikel sehr gering war, die Gesamtmasse und die Wertebereiche der löslichen Masse und der Gesamtmasse der kleinen

Partikel sind hingegen mit den Werten von 1993 vergleichbar. Für die großen Partikel wurden 1994 weniger als halb so große Maxima der Konzentrationen der löslichen Masse und der Gesamtmasse der großen Partikel bestimmt. Eine Begründung für diese Auffälligkeiten, die bereits bei der Diskussion der Hauptionen zu erkennen war, kann hier nicht gegeben werden.

Auch die Meßwerte der Gesamtmasse der Partikel liegen für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg in einem Wertebereich, den auch andere Autoren an verschiedenen Orten in Mitteleuropa finden. Die Messungen von CLARKE et al. (1984) und WILLISON et al. (1985) in England zeigen, daß die Massenkonzentrationen in der Stadt größer sind als in ländlichen Gebieten. Die Differenz zwischen beiden Meßorten liegt jedoch nur bei 10-25 %. Die Gesamtmasse der großen Partikel ist in

Tabelle 3.19 Massenkonzentrationen der Gesamtmasse (M) der kleinen bzw. großen Partikel aus der Literatur. Angegeben sind Mittelwerte und Wertebereiche (Minimum - Maximum).

Autor	Meßort	Zeit	M [ng/m ³] Mittelwert	M [ng/m ³] Min - Max
kleine Partikel				
CLARKE et al. (1984)	Haverah Park	Juni - Sep. 1982	17200	
	Leeds	Juni - Sep. 1982	22200	
WILLISON et al. (1985)	Haverah Park	Apr. - Sep. 1983	22000	
	Haverah Park	Okt. 1982 - März 1983	20700	
	Haverah Park	Okt. 1982 - Sep. 1983	21300	
	Leeds	Apr. - Sep. 1983	24300	
	Leeds	Okt. 1982 - März 1983	28800	
	Leeds	Okt. 1982 - Sep. 1983	26300	
JAENICKE (1988)	Wank		9200	
große Partikel				
CLARKE et al. (1984)	Haverah Park	Juni - Sep. 1982	9700	
	Leeds	Juni - Sep. 1982	13300	
WILLISON et al. (1985)	Haverah Park	Apr. - Sep. 1983	8800	
	Haverah Park	Okt. 1982 - März 1983	8000	
	Haverah Park	Okt. 1982 - Sep. 1983	8400	
	Leeds	Apr. - Sep. 1983	15600	
	Leeds	Okt. 1982 - März 1983	14900	
	Leeds	Okt. 1982 - Sep. 1983	15300	
alle Partikel				
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick	Mai - Juni 1993		1700-28000
FÖRSTER u. HERRMANN (1988)	Fichtelgebirge	Juli 1985 - April 1986		14000-167000

Leeds und Umgebung vor allem wegen der hohen Konzentrationen von Seesalz größer als in Melpitz oder auf dem Hohen Peißenberg (siehe auch Tab. 3.12). Bei WILLISON et al. (1985) wird der Zusammenhang mit den Jahreszeiten dargestellt. In Leeds wurden die maximalen Konzentrationen der Masse der kleinen Partikel im Winter gemessen, in Haverah Park und für die großen Partikel ergibt sich hingegen ein winterliches Minimum, für das keine Gründe genannt werden. Die Messungen an den Bergstationen Wank und Hoher Sonnblick von JAENICKE (1988) und KASPER (1994) liefern einen geringeren Mittelwert bzw. Wertebereich der Massenkonzentrationen als die Messungen in Melpitz oder auf dem Hohen Peißenberg. Dies ist mit der Abnahme der Partikelkonzentrationen mit der Höhe zu begründen.

Bei KASPER (1994) und FÖRSTER und HERRMANN (1988) unterscheiden sich Minimum und Maximum um den Faktor 16 bzw. 12. Als Einflußfaktor, der diese große Variabilität bedingt, wird für die Messungen von KASPER (1994) auf dem Hohen Sonnblick die unterschiedliche vertikale Ausdehnung der bodennahe Grenzschicht genannt, die bewirkt, daß einige Messungen innerhalb des Einflußbereichs der Grenzschicht, andere hingegen in der freien Atmosphäre stattfanden (siehe Kap. 3.2.3). Bei den Messungen von FÖRSTER und HERRMANN (1988) werden die Jahreszeiten, der Einfluß der osteuropäischen Industriegebiete sowie die Wetterlage als Einflußfaktoren genannt.

Zusammenfassend läßt sich für die Massenkonzentrationen sowohl der Ionen als auch der wasserlöslichen Masse, der Gesamtmasse und von Ruß festhalten, daß sich grundsätzliche Unterschiede, die Auswirkungen auf die Partikelkonzentrationen haben, durch die Lage der Meßorte im Hinblick auf lokale bzw. regionale Quellen und die Höhe ergeben. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Meßkampagnen sind jedoch wesentlich geringer als die Wertebereiche, die während der Meßkampagnen gemessen werden. Diese Variabilität ist vor allem auf die lokale meteorologische Situation sowie unterschiedliche Häufigkeiten von Luftmassen zu begründen. Die Meßwerte lassen sich sinnvoll in die Ergebnisse anderer Autoren an Orten in Mitteleuropa einordnen.

Der abnehmende Trend der atmosphärischen Belastung in Ostdeutschland, wie er von MARQUARDT et al. (1996) für die chemischen Komponenten des Niederschlags und die Gesamtpartikelmasse für die Station Seehausen bei Magdeburg nachgewiesen wird, ist in den Daten der Partikelkonzentrationen für die Meßkampagnen in Melpitz nicht zu

erkennen. Auch die von ARENDS et al. (1997) sowie LEE et al. (1998) und LEE und PACYNA (1999) für Europa beschriebene Abnahme der Sulfatkonzentrationen bzw. der Kalzium-, Magnesium- und Kaliumkonzentrationen zeigt sich nicht, da die Meßkampagnen zu kurze zeitliche Ausschnitte beschreiben, in denen die Variabilität aufgrund meteorologischer Einflußfaktoren und jahreszeitlicher Unterschiede dominiert.

3.3.4 Relative chemische Zusammensetzung der Partikel

Angaben zur relativen Zusammensetzung der Partikel bieten eine Parametrisierungsmöglichkeit, wenn nur die Massenkonzentration der Partikel oder einzelner Komponenten bekannt ist, nicht aber die vollständige chemische Zusammensetzung. Zunächst werden die Anteile der einzelnen Ionen an der wasserlöslichen Masse der Partikel dargestellt, danach folgen die Anteile von Ruß und wasserlöslicher Masse an der Gesamtmasse der Partikel. Da die wasserlösliche Masse als Summe der Massenkonzentrationen aller analysierten Ionen berechnet wird, sind die Anteile der einzelnen Komponenten nicht voneinander unabhängig. Wenn der Anteil einer Komponente sich verändert, tun dies auch die Anteile der anderen (oder mindestens einer anderen).

Anteile der Ionen an der wasserlöslichen Masse der Partikel

In Tabelle 3.20 sind die Mediane der relativen Anteile der einzelnen Ionen an der wasserlöslichen Masse jeweils der kleinen ($0,04 \mu\text{m} < aed < 1,72 \mu\text{m}$) und der großen ($1,72 \mu\text{m} < aed < 21 \mu\text{m}$) Partikel angegeben. Median und Mittelwert der Anteile unterscheiden sich maximal um 3 %, so daß der Vergleich zwischen den hier angegebenen Medianen und den Mittelwerten in Tabelle 3.22 möglich ist.

Bei allen Meßkampagnen waren Nitrat, Sulfat und Ammonium die Hauptbestandteile der kleinen Partikel. Nitrat und Sulfat bilden im Mittel etwa 70 % der löslichen Masse, wobei mehr Sulfat (46-57 %) als Nitrat (11-24 %) vorhanden ist, Ammonium hat einen Massenanteil von im Mittel zwischen 21 und 30 %. Bei den Meßkampagnen auf dem Hohen Peißenberg und 1991 in Melpitz ist der Anteil von Nitrat in den kleinen Partikeln geringer als bei den beiden Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994. Da die Temperaturen bei diesen drei Meßkampagnen höher waren als bei denen in Melpitz 1993 und 1994 (siehe Tab. 3.2), ist davon auszugehen, daß diese Verringerung des Anteils von

Nitrat zugunsten dessen von Sulfat vor allem auf die temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion von Ammoniumnitrat mit Salpetersäure und Ammoniak in der Gasphase zurückzuführen ist (Kap. 3.2.4). Die mittleren Anteile von Nitrat, Sulfat und Ammonium an der löslichen Masse der kleinen Partikel unterscheiden sich zwischen den verschiedenen Meßkampagnen maximal um den Faktor 1,4 bis 2. Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium haben nur einen geringen Anteil an der löslichen Masse, er beträgt für diese Ionen zusammen im Mittel weniger als 5 %.

Auch bei den großen Partikeln bilden die Anionen Nitrat und Sulfat mit im Mittel etwa 70 % der löslichen Masse den größten Anteil, hier ist jedoch, im Gegensatz zu den kleinen Partikeln, mehr Nitrat (41-60 %) als Sulfat (10-29 %) vorhanden, und auf dem Hohen Peißenberg waren die Anteile von Nitrat in den großen Partikeln größer als in Melpitz. Die Kationen Natrium, Ammonium und Kalzium bilden zusammen im Mittel einen Anteil von etwa 25 % an der löslichen Masse. Für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg wird ein auffallend geringer Ammoniumanteil berechnet. Die Anteile der einzelnen Ionen unterscheiden sich zwischen den Meßkampagnen maximal um den Faktor 2 bis 3.

Die Angaben in Tabelle 3.21 zeigen, daß die Variabilität der Anteile der Ionen an der wasserlöslichen Masse der Partikel groß war. In den kleinen Partikeln variieren vor allem die Anteile von Nitrat und Sulfat, was wieder auf die Gleichgewichtsreaktionen der Partikel mit der Gasphase zurückzuführen ist (Kap. 3.2.4). Bei allen Meßkampagnen wurden Temperaturen über 20 °C erreicht, so daß bei einzelnen Messungen Nitrat annähernd vollständig in die Gasphase übergegangen war, und unter 15 °C, so daß Nitrat vollständig in Partikeln gebunden war. Der Sulfatanteil ist bei diesen Messungen entsprechend hoch bzw. gering. Bei den großen Partikeln variieren die Anteile aller Ionen sehr stark, ihre Zusammensetzung ist stärker veränderlich, da sie eine kürzere Lebensdauer haben und daher stärker von lokalen bzw. regionalen Quellen und lokalen meteorologischen Prozessen beeinflusst werden. Es lassen sich keine Unterschiede der Variabilität der Anteile der einzelnen Ionen an der wasserlöslichen Masse der Partikel zwischen den Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg feststellen, die durch die geographische Lage der Orte oder die Jahreszeit der Messungen zu begründen wären, sie sind also vor allem von der meteorologischen Situation abhängig.

Tabelle 3.20 Relative chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Partikel. Angegeben sind die Mediane der prozentualen Anteile von Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium an der wasserlöslichen Masse der kleinen bzw. der großen Partikel für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[%]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
kleine Partikel							
MEL 91	0	15	54	2	23	1	--
MEL 93	1	19	51	1	28	0	0
MEL 94	1	23	47	0	27	1	0
HP 93	0	8	58	1	30	1	--
HP 94	1	14	61	1	23	1	0
große Partikel							
MEL 91	0	48	18	13	12	1	--
MEL 93	2	47	27	6	7	0	6
MEL 94	3	44	23	3	8	1	11
HP 93	1	54	20	7	12	3	--
HP 94	5	60	10	5	1	0	15

-- Konzentrationen nicht gemessen

Tabelle 3.21 Variabilität der relativen Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Partikel. Angegeben sind Minimum und Maximum der prozentualen Anteile von Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium an der wasserlöslichen Masse der kleinen bzw. der großen Partikel für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
kleine Partikel							
MEL 91	0-15	1-44	27-74	1-16	10-35	0-10	--
MEL 93	0-3	1-43	27-75	0-2	22-30	0-1	0-2
MEL 94	0-10	0-50	19-78	0-9	15-33	0-2	0-3
HP 93	0-2	1-38	28-69	0-5	20-41	0-6	--
HP 94	0-10	2-50	24-77	0-3	0-33	0-2	0-20
große Partikel							
MEL 91	0-49	15-68	5-54	2-30	0-33	0-7	--
MEL 93	1-11	8-63	10-68	0-37	2-28	0-5	0-22
MEL 94	0-39	16-61	8-44	0-25	1-27	0-12	0-24
HP 93	0-8	13-79	5-82	0-21	2-26	0-14	--
HP 94	0-32	36-81	0-34	0-18	0-19	0-7	0-42

-- Konzentrationen nicht gemessen

Tabelle 3.22 Angaben zur relativen chemischen Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Partikel in der Literatur. Angegeben sind die Mittelwerte der prozentualen Anteile von Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium an der löslichen Masse der kleinen bzw. der großen Partikel.

	Meßort	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
kleine Partikel								
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick	1	13	53	1	27	1	4
WARNECK (1987)	Wank	2	16	55	1	23	1	3
CLARKE et al. (1984)	Haverah Park	2	14	56		24		
	Leeds	4	18	56		21		
WILLISON et al. (1985)	Hav. Park (Som)	1	11	63		26		
	Hav. Park (Win)	11	21	44		23		
	Hav. Park (alle)	6	15	55		25		
	Leeds (Sommer)	1	5	69		25		
	Leeds (Winter)	14	16	47		23		
	Leeds (alle)	7	11	58		25		
MEHLMANN u. WARNECK (1995)	Deuselbach	2	13	65		22		
große Partikel								
KASPER (1994)	Hoher Sonnblick	2	35	16	6	17	1	3

Der Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren (Tab. 3.22) zeigt, daß die Anteile der Ionen an der wasserlöslichen Masse der Partikel während der Meßkampagnen in Melnitz und auf dem Hohen Peißenberg ähnliche Ergebnisse liefern wie die Messungen anderer Autoren an verschiedenen Orten in Mitteleuropa. Der Anteil von Ammonium in den kleinen Partikeln liegt bei allen Autoren zwischen 21 und 27 %, die Anteile von Nitrat, Sulfat und Chlorid unterscheiden sich stärker. Die Anteile von Nitrat und Sulfat sind von der Temperatur während der Messungen abhängig. Dies wird durch die Messungen von WILLISON et al. (1985) bestätigt, die im Winter höhere Nitratanteile als im Sommer nachweisen. Die höheren Chloridanteile im Winter werden bei WILLISON et al. (1985) mit dem vermehrten Vorkommen von Seesalzpartikeln bei höheren Windgeschwindigkeiten begründet. Eine andere Zusammensetzung der Partikel an Berstationen (KASPER 1994, WARNECK 1987) kann nicht gefunden werden. Unterschiede zwischen Messungen in der Stadt und in ihrer Umgebung ergeben bei WILLISON et al. (1985) höhere Sulfatanteile und geringere Nitratanteile in der Stadt, bei CLARKE et al. (1984) sind die Unterschiede an den gleichen Meßorten jedoch genau umgekehrt mit höheren Nitratanteilen in der Stadt.

Angaben zur Variabilität der Anteile werden bei diesen Autoren nicht gemacht. Die Unterschiede zwischen den Messungen von CLARKE et al. (1984) und WILLISON et al. (1985), die an den gleichen Orten in zwei aufeinanderfolgenden Jahren (Sommer 1982 und 1983) durchgeführt wurden, deuten aber darauf hin, daß die Variabilität der Anteile der Ionen an der wasserlöslichen Masse der Partikel ganz wesentlich von der meteorologischen Situation bestimmt wird.

Unterschiede, die durch die geographische Lage der Orte zu begründen wären, sind nicht zu finden. Daraus ergibt sich, daß offenbar keine wesentlichen Unterschiede in der mittleren chemischen Zusammensetzung der kleinen Partikel zwischen verschiedenen Orten in Mitteleuropa bestehen und daß sie sich trotz der veränderten Emissionen in den vergangenen 10 bis 15 Jahren nicht wesentlich verändert hat. Für die großen Partikel liegen kaum Angaben zur relativen Zusammensetzung vor, da meistens nur einzelne Komponenten analysiert wurden. Aufgrund von hohen Seesalzkonzentrationen sind allerdings unterschiedliche Zusammensetzungen der Partikel für Meßorte in Küstennähe und im Binnenland zu erwarten.

Anteil von Ruß an der Gesamtmasse der kleinen Partikel

In Tabelle 3.23 sind Mittelwerte und Wertebereiche für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg sowie Werte aus der Literatur zusammengestellt. Es zeigt sich, daß sich der Anteil von Ruß an der Gesamtmasse der kleinen Partikel mit 4 bis 7 % für alle Meßkampagnen maximal um den Faktor 1,8 unterscheidet. Minimum und Maximum der Rußanteile bei den einzelnen Meßkampagnen unterscheiden sich hingegen um den Faktor 6 bis über 16. Die Variabilität während der Meßkampagnen ist also wesentlich größer als die Unterschiede zwischen den mittleren Rußanteilen bei den einzelnen Meßkampagnen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hohe Rußanteile bei einzelnen Messungen durch stark veränderliche Emissionen lokaler Quellen wie z.B. Hausbrand oder Verkehr zustande kommen.

Vergleiche mit Literaturwerten von TEN BRINK et al. (1995) an der niederländischen Nordseeküste sowie von HITZENBERGER et al. (2001) für zwei Bergstationen in den Alpen und Wien ergeben eine gute Übereinstimmung mit den mittleren Rußanteilen für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg. Angaben zur Variabilität

Tabelle 3.23 Prozentualer Anteil von Ruß an der Gesamtmasse der kleinen Partikel (Ruß/M kl.) für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94) und aus der Literatur. Angegeben sind Mittelwerte bzw. für die Messungen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg Mittelwerte und Wertebereiche (Minimum - Maximum).

Autor	Meßort	Zeit	Ruß/M kl. [%]
	MEL 91		4 (1-12)
	MEL 93		7 (3-18)
	MEL 94		5 (1-16)
	HP 93		5 (2-16)
	HP 94		5 (0-21)
TEN BRINK et al. (1995)	Petten (niederländ. Nordseeküste)	1992/1993	5
HITZENBERGER et al. (2001)	Rax (Alpen, 1644 m)	April 1999	3,5
		März 2000	6,4
	Hoher Sonnblick (Alpen, 3106 m)	Herbst 1995	3,8
		Sommer 1996	5,0
	Wien	April 1996	3,6
		Sommer 1999	8,8

der Anteile werden nicht gemacht. Bei HITZENBERGER et al. (2001) wird aber anhand der Unterschiede zwischen den einzelnen Meßkampagnen die große Variation der Rußanteile sowohl an den Bergmeßstationen als auch in Wien deutlich, die nicht jahreszeitenabhängig zu sein scheinen. Diese Ergebnisse zeigen, daß bei den vorliegenden Messungen der Rußanteil der Partikel weitgehend unabhängig vom Meßort und der Jahreszeit ist, sondern vielmehr von der meteorologischen Situation vor Ort bestimmt wird.

Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel

Aufgrund der unterschiedlichen Meßmethoden für wasserlösliche Masse und Gesamtmasse und aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Gesamtmasse werden für einige Messungen Anteile der wasserlöslichen Masse von über 100 % berechnet (siehe auch Kap. 2.2.1). Diese Werte wurden bei der Mittelwertbildung ausgeschlossen und sind in Tabelle 3.24 durch * ersetzt worden.

Für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und 1994 war der Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse sowohl für die kleinen als auch für die großen Partikel am größten. Bei diesen Meßkampagnen waren auch die Massenkonzentrationen der anthropogenen

Partikelbestandteile Nitrat, Sulfat und Ammonium am höchsten (Tab. 3.4). Für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1994 wird mit 32 % ein sehr geringer Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse der kleinen Partikel berechnet, eine Begründung dafür kann jedoch auf der Grundlage der vorliegenden Meßdaten und Informationen nicht gegeben werden. Bereits in Kapitel 3.3.3 war auf die auffällig geringen Konzentrationen der Ionen und der löslichen Masse der Partikel hingewiesen worden. Es lassen sich weder Unterschiede zwischen den Meßorten noch zwischen den Meßkampagnen mit unterschiedlichen Temperaturen feststellen. Es ist daher davon auszugehen, daß die Unterschiede zwischen den Meßkampagnen und die Variabilität mit unterschiedlichen Witterungsbedingungen während der Messungen zu begründen sind.

Der mittlere Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der kleinen Partikel liegt zwischen 50 und 63 % bzw. zwischen 26 und 37 % für die großen Partikel. Diese Werte stimmen gut mit Literaturwerten für verschieden Meßorte in Mitteleuropa überein. Messungen von WINKLER (1974) ergaben für Mainz, Quickborn und Deuselbach mittlere wasserlösliche Anteile der kleinen Partikel zwischen 55 % und 60 %. HEINTZENBERG (1989) gibt den wasserlöslichen Anteil kleiner Partikel für ländliche Gebiete mit 52 % an. EICHEL et al. (1996) haben auf dem Kleinen Feldberg im Taunus 59 % gemessen, CLARKE et al. (1984) in Leeds 46 % und in Haverah Park bei Leeds 55 %. Für die großen Partikel liegen nur Angaben von WINKLER (1974) vor, der den wasserlöslichen Anteil der großen Partikel mit etwa 30 % angibt. Angaben zur Variabilität des wasserlöslichen Anteils an der Gesamtmasse werden bei allen Autoren nicht gemacht.

Tabelle 3.24 Prozentualer Anteil der wasserlöslichen Masse (LM) an der Gesamtmasse (M) der kleinen (kl.) bzw. großen (gr.) Partikel für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94).

[%]	Mittelwert (Median)		Minimum - Maximum	
	LM/M kl.	LM/M gr.	LM/M kl.	LM/M gr.
MEL 91	63 (56)	33 (24)	19-*	5-*
MEL 93	52 (55)	30 (27)	25-82	11-*
MEL 94	62 (61)	37 (30)	13-*	10-*
HP 93	50 (50)	31 (22)	17-83	6-*
HP94	32 (26)	26 (20)	4-*	3-*

* Es wurden maximale Anteile über 100 % berechnet (siehe auch Kap. 2.2.1).

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der fünf Meßkampagnen in Melpitz (Sachsen) und auf dem Hohen Peißenberg (Oberbayern) dargestellt. Es erfolgten täglich zwei bis drei Messungen der chemischen Zusammensetzung und der Gesamtmasse der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe über einen Zeitraum zwischen knapp drei und acht Wochen, Messungen der Rußkonzentrationen erfolgten kontinuierlich. Für alle Meßkampagnen standen Messungen der meteorologischen Parameter Temperatur, relative Feuchte, Luftdruck, Windrichtung und -geschwindigkeit sowie Globalstrahlung zur Verfügung und es lagen Rückwärtstrajektorien sowie Angaben zu Luftmassen und Großwetterlagen vor. Die langen Zeitreihen und deren zeitliche Auflösung ermöglichen Aussagen über den Zusammenhang der Variabilität der Meßgrößen mit meteorologischen Parametern.

Zunächst wurden die Ergebnisse der einzelnen Meßkampagnen im Überblick vorgestellt. Die Beschreibungen der meteorologischen Situation zeigten, daß während der Meßkampagnen sehr unterschiedliche, häufig wechselnde Wetterbedingungen herrschten, die der Hauptgrund für die ebenfalls festgestellte große Variabilität sowohl der meteorologischen Meßgrößen als auch der Konzentrationen der einzelnen Partikelbestandteile als auch der Gesamtmasse der Partikel sind.

Es hat sich gezeigt, daß folgende Einflußgrößen sowohl die meteorologischen Meßgrößen als auch die Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse der Partikel beeinflussen:

- Luftmassen bestimmen durch ihre Herkunft und ihren Weg zum Meßort die Temperatur und den Gehalt an Luftbeimengungen.
- Luftmassenwechsel sind Einzelereignisse, die durch chemische Reaktionen bei der Vermischung von Luftmassen mit unterschiedlichen Beimengungen und dynamische Prozesse zu Veränderungen der Partikelzusammensetzung und -konzentration führen.
- Tagesgänge der Schichtung der bodennahen Atmosphäre wirken sich auf die Verteilung von Emissionen in der bodennahen Atmosphäre aus. Die Lage einer Bergstation innerhalb oder oberhalb der Grenzschicht resultiert in unterschiedlichen Tagesgängen der Partikelkonzentrationen.

- Lokale meteorologische Größen beschreiben die spezielle Wettersituation vor Ort. Durch Temperatur und relative Feuchte werden chemische Reaktionen wie die Gleichgewichtsreaktion von partikulärem Ammoniumnitrat mit Salpetersäure und Ammoniak in der Gasphase und damit die Zusammensetzung der Partikel beeinflusst, die Windgeschwindigkeit bestimmt die Verteilung von Emissionen in der Atmosphäre und die Windrichtung liefert einen Hinweis auf die Überströmung lokaler bzw. regionaler Partikelquellen.

Die genannten meteorologischen Einflußgrößen sind teilweise voneinander abhängig, so daß es nicht sinnvoll ist, ihren Einfluß auf die Partikelkonzentrationen bzw. -eigenschaften einzeln zu untersuchen. Daher müssen zunächst geeignete zusammenfassende Größen wie z.B. Luftmassen berücksichtigt werden, um dann die Auswirkungen von Veränderungen lokaler Parameter zu untersuchen. Dazu ist es notwendig, daß die Datensätze hinreichend groß sind.

Die Meßorte unterscheiden sich ganz wesentlich in ihrer geographischen Lage, so daß unterschiedliche regionale Quellen von Bedeutung sind: Melpitz liegt in einem emissionsreicheren Gebiet als der Hohe Peißenberg und näher an einem Ballungsraum, der sich zudem in der Hauptwindrichtung befindet. Da die Partikelkonzentrationen mit der Höhe abnehmen, ist auch die unterschiedliche Höhe der beiden Meßorte relativ zur Umgebung von Bedeutung. Aus der Literatur ergibt sich als weiterer Einflußfaktor die Jahreszeit, die bei den vorliegenden Messungen nicht zu deutlichen Unterschieden führte, da die Messungen im Zeitraum Mai bis Oktober, also vorwiegend im Sommer stattfanden.

Für die Massenkonzentrationen sowohl der Partikelbestandteile (Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium sowie Ruß) als auch der wasserlöslichen Masse und der Gesamtmasse ergeben sich große Unterschiede zwischen den Meßkampagnen. Mittelwerte, Mediane und minimale und maximale Konzentrationen waren bis auf ganz wenige Ausnahmen in Melpitz höher als auf dem Hohen Peißenberg. Gründe dafür sind die geographische Lage und die Höhe relativ zur Umgebung. Die Variabilität der Meßgrößen ist jedoch während der einzelnen Meßkampagnen wesentlich größer als die Differenz zwischen den Meßkampagnen, so daß vor allem die meteorologische Situation und damit unterschiedliche Häufigkeiten der verschiedenen Einflußfaktoren für die Variabilität und die Unterschiede zwischen den Meßkampagnen verantwortlich sind. Die Daten zur relativen Zusammensetzung der kleinen Partikel ergeben im Mittel

weder wesentliche Unterschiede zwischen den Meßorten noch zwischen den einzelnen Meßkampagnen, die sich auf die Lage der Orte oder einzelne meteorologische Einflußfaktoren zurückführen lassen.

Die hier vorgestellten Meßdaten liefern ein Bild von den Partikeln sowohl in Melpitz als auch auf dem Hohen Peißenberg, das sich gut in die Ergebnisse anderer Autoren an verschiedenen Orten in Mitteleuropa einordnen läßt. Die Partikel weisen an beiden Meßorten die typischen Charakteristika stark anthropogen beeinflusster Partikel mit Nitrat, Sulfat und Ammonium als Hauptkomponenten der kleinen Partikel sowie einem Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel von über 50 % auf. In den großen Partikeln tragen auch Natrium und Kalzium wesentlich zur wasserlöslichen Masse bei. Lediglich bei einzelnen Messungen in Melpitz wurden auch hohe Chloridkonzentrationen in den großen Partikeln bestimmt, die zusammen mit der Richtung der Rückwärtstrajektorien aus Nordwesten auf Seesalzpartikel hindeuten. Alle Parameter weisen eine sehr große Variabilität auf, die sich nicht alleine auf geographische und jahreszeitliche Unterschiede zurückführen läßt, sondern wesentlich durch unterschiedliche meteorologische Situationen bedingt ist.

4 Klassifikation und Variabilitätsuntersuchungen

Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zur Charakterisierung der bodennahen troposphärischen Aerosolpartikel zu leisten und einen Bezug zwischen den meteorologischen Bedingungen und den Partikeleigenschaften sowie ihrer Variabilität herzustellen. Dazu wurden Messungen der chemischen Zusammensetzung und der Masse der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe sowie gleichzeitig der meteorologischen Größen durchgeführt. Bereits die Betrachtung der Zeitreihen in Kapitel 3.1 hat ergeben, daß die Herkunft der Luft und ihr Weg zum Meßort sowie Tagesgänge der Atmosphärenschichtung und lokale meteorologische Parameter wesentliche Einflußgrößen für die Konzentrationen und die chemische Zusammensetzung der Partikel sind. Diese Faktoren führen zusammen mit den experimentellen Unterschieden (geographische Lage und Höhe der Meßorte, Jahreszeit, Meßzeiten) zu einer sehr großen Variabilität der Partikeleigenschaften, die nicht durch einfache kausale Zusammenhänge zu erklären ist.

Mit dem Ziel, die Beiträge einzelner Faktoren zur Variabilität der Partikeleigenschaften abzugrenzen und Gründe für die verbleibende Variabilität der Meßgrößen herauszuarbeiten, wird in diesem Kapitel eine Klassifikation der Messungen vorgenommen, die möglichst viele der Einflußfaktoren erfassen soll. Als Klassifikationskriterien werden Richtung und Länge von Rückwärtstrajektorien sowie die Tageszeit verwendet, um sowohl die Einflüsse der Transportgeschichte der Luft als auch von Tagesgängen atmosphärischer Parameter auf die Meßgrößen zu berücksichtigen. Da als Ergebnisse der Meßkampagnen sowohl Datensätze der Partikeleigenschaften als auch der meteorologischen Größen vorliegen, ist es möglich zu überprüfen, ob durch die Klassifikation tatsächlich Messungen unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen zusammengefaßt werden.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Klassifikationskriterien und die meteorologischen Charakteristika der einzelnen Klassen beschrieben. Anschließend wird die Klassifikation auf die vorliegenden Meßdaten angewendet, und es werden die Unterschiede zwischen den Klassen und die Veränderung der Variabilität der Meßgrößen durch die Klassifikation diskutiert.

4.1 Beschreibung der Klassifikationskriterien

In der Literatur gibt es Beispiele für die Verwendung unterschiedlichster Klassifikationskriterien. Eine Klassifikation von Meßdaten mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien, die aufgrund der Herkunft der Luft sowie der Emissionsverhältnisse in bestimmten Sektoren in Gruppen zusammengefaßt werden, nehmen z. B. BROSSET (1978), LANNEFORS et al. (1983), FÖRSTER und HERRMANN (1988), JENNINGS et al. (1991), MÖLLER und LUX (1992), NILSSON (1994), SOPAUSKIENE und BUDVYTYTE (1994), MUKAI und SUZUKI (1996), FOLTESCU et al. (1996), HERRMANN und HÄNEL (1997), BUNDKE (1997), CAPE et al. (2000) und PAKKANEN (2000) vor. Insbesondere kürzere Meßreihen werden ebenfalls häufig unter Zuhilfenahme von Trajektorien analysiert, ohne jedoch eine Klassifikation vorzunehmen (Einzelfallanalyse, z.B. bei SAXENA et al. 1996, OKADA und HITZENBERGER 2001). Aufgrund von speziellen geographischen Gegebenheiten der Meßorte unterscheiden einige Autoren lediglich zwischen maritimer und kontinentaler oder „sauberer“ und „verschmutzter“ Luft und legen dafür entweder Trajektorien, die Windrichtung oder Indikatoren wie Spurengas- oder Rußkonzentrationen zugrunde (z. B. HARRISON und McCARTNEY 1980, HARRISON und WILLIAMS 1982, HARRISON und PIO 1983, KEELER et al. 1991, KITTO und HARRISON 1992, McGOVERN et al. 1994, GORZELSKA et al. 1994 und PIO et al. 1996).

Eine Zuordnung von Messungen alleine aufgrund der Lage eines Ortes in Küstennähe oder -ferne zu den Kategorien maritim oder kontinental verbietet sich zumindest in Mitteleuropa aufgrund der Vielzahl von sehr unterschiedlichen Wetterlagen von selbst.

Das Luftmassenkonzept nach SCHERHAG (1949) oder GEB (1981) ist prinzipiell auch für die Klassifikation von Aerosolmessungen geeignet (z. B. in Verbindung mit Radiosondenprofilen bei HOYNINGEN-HUENE und WENDISCH 1994, UHLIG et al. 1994), die Unterteilung ist für die vorliegenden Messungen mit 12 bzw. 19 Klassen aber zu fein. Eine Klassifikation von Partikelmessungen nach Großwetterlagen (HESS und BREZOWSKI 1993) ist nicht geeignet, da mit der gleichen Großwetterlage je nach Gebiet und Jahreszeit sehr verschiedene Witterungsbedingungen bzw. Luftmassen und damit auch Aerosoleigenschaften verbunden sein können (MÜLLER 1973, KLAUS 1984). In Kapitel 3.1 wurde dies für die hier beschriebenen Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg bestätigt.

Wie in Kapitel 3.2 deutlich wurde, müssen bei der Klassifikation der vorliegenden Messungen sowohl die Einflüsse von horizontalem Transport und vertikaler Durchmischung als auch von lokalen meteorologischen Größen berücksichtigt werden. Es ist daher nötig, Klassifikationskriterien einzuführen, die sowohl an der synoptischen Situation als auch an den Emissionsverhältnissen in der weiteren Umgebung des Meßortes orientiert sind. Die synoptische Situation bestimmt die Herkunft der Luft und ihren Weg zum Meßort und damit auch ganz wesentlich die Bedingungen, unter denen Partikel entstehen und sich verändern, und welche Emissionsquellen überströmt werden. Zudem bestimmt sie wesentlich die Wetterlage vor Ort und damit auch die lokalen meteorologischen Größen und die Entwicklung der Atmosphärensichtung im Tagesverlauf. Sie eignet sich daher als übergeordneter Klassifikationsparameter.

Um die genannten Faktoren zu berücksichtigen, wurde die Klassifikation der vorliegenden Messungen auf der Grundlage von Rückwärtstrajektorien für die bodennahe Luftschicht vorgenommen, da diese zum einen die Herkunft der Luft und ihren Weg zum Meßort beschreiben und da zum anderen ähnliche Wetterlagen und damit meteorologische Bedingungen sehr häufig auch durch ähnliche Trajektorien gekennzeichnet sind. Jeder Meßtag wird durch eine Trajektorie charakterisiert, die um 12 Uhr den Zielort im Druckniveau 950 hPa erreicht und 48 Stunden zurückreicht (siehe auch Kap. 2.3).

Zur Klassifikation wurden die Trajektorien jeweils einer von fünf Klassen zugeordnet. Diese Klassenzahl genügt den statistischen Anforderungen, die auf die Anzahl der vorhandenen Messungen Bezug nehmen (Berechnung der Klassenzahl nach Sturges und Strauch, SCHÖNWIESE 1992), und ermöglicht eine sinnvolle Berücksichtigung der meteorologischen Verhältnisse (siehe unten). In Abbildung 4.1 sind die Klassen zur Einteilung der Rückwärtstrajektorien für die beiden Meßorte Melpitz und Hoher Peißenberg dargestellt. Die Grenzen der verwendeten Sektoren sind sowohl an den vorherrschenden Zirkulationsmustern und damit an Herkunftsgebieten der Luft als auch an den Emissionsverhältnissen in Mitteleuropa orientiert. Die Zuordnung der Trajektorien zu einer der Klassen war stets möglich, was als Hinweis auf die Eignung der gewählten Einteilung gewertet werden kann.

Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Charakteristika der einzelnen Trajektorienklassen dargestellt. Die ersten vier Klassen umfassen Sektoren von jeweils etwa

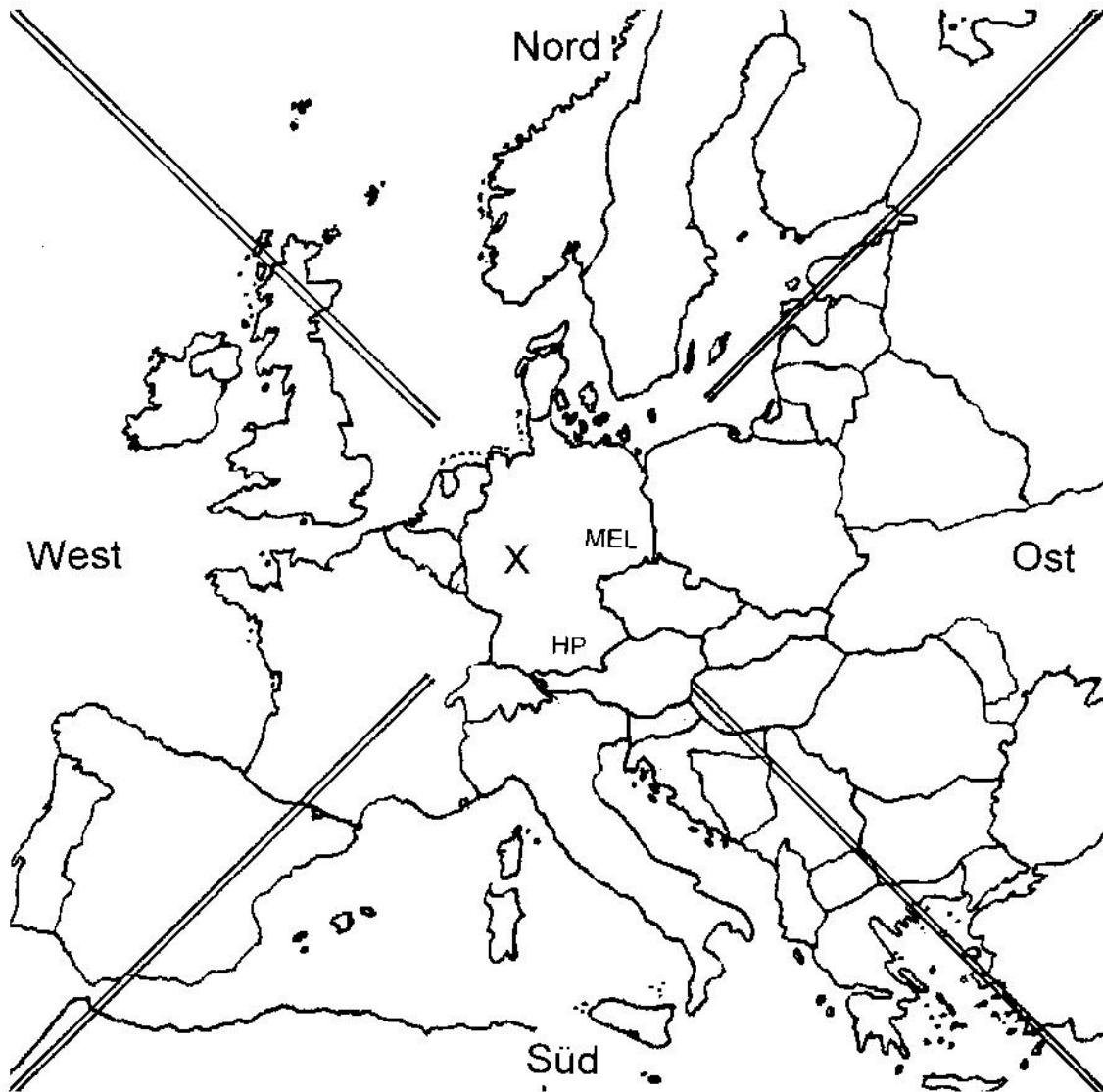


Abbildung 4.1 Einteilung der Rückwärtstrajektorien in die Klassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßorte Melpitz (MEL) und Hoher Peißenberg (HP)

90° um die Haupthimmelsrichtungen (Norden, Osten, Süden, Westen). Aus dem Sektor um Nord gelangt überwiegend maritime Luft polaren Ursprungs nach Deutschland, die durch Emissionen in Skandinavien und in Deutschland beeinflusst ist. Die Wetterlage wird entweder von einem Hochdruckgebiet über den Britischen Inseln oder häufig auch von nach Osten abziehenden Tiefdruckgebieten bestimmt. Bedingt durch den Stau an den Alpen können bei dieser Wetterlage im Alpenvorland anhaltende Niederschläge auftreten.

Die Luftmassen aus dem östlichen Sektor sind überwiegend kontinentalen Ursprungs und ihr Partikelgehalt wird wesentlich von Industriegebieten in Osteuropa beeinflusst. Die Wetterlage ist bei diesem Trajektorienverlauf häufig durch eine Hochdruckbrücke

über Mitteleuropa oder ein Hochdruckgebiet über der Ostsee oder Osteuropa gekennzeichnet.

Aus dem südlichen Sektor werden Luftmassen zu den Meßorten transportiert, die über dem Mittelmeer oder in selteneren Fällen auch über Afrika entstanden sind. Sie können in Einzelfällen Saharastaub mit sich führen. Südliche Anströmung wird entweder durch Tiefdruckgebiete südlich der Alpen oder durch ein Hochdruckgebiet über Südosteuropa hervorgerufen. Auf dem Hohen Peißenberg sind diese Wetterlagen vor allem durch die unmittelbar vorangegangene Überströmung der Alpen gekennzeichnet. Daraus resultieren in der Regel geringe Partikelkonzentrationen, da das überströmte Gebiet arm an Emissionsquellen ist und da insbesondere bei einem Tiefdruckgebiet südlich der Alpen häufig im Südstau der Alpen starke Niederschläge auftreten, so daß die Partikel weitgehend ausgewaschen werden. In Melpitz werden bei südlicher Anströmung hingegen auch Emissionen aus Süddeutschland, Österreich und Tschechien erfaßt.

Aus dem Sektor um West wird ursprünglich maritime Luft herangeführt, die aber bereits weite Strecken über Landoberflächen zurückgelegt und teilweise große Industriegebiete in England, West-Deutschland, den Benelux-Ländern und Nord-Frankreich überstrichen hat. Das Wetter wird hier meistens von den Frontensystemen herannahender Tiefdruckgebiete beeinflusst. In Mitteleuropa sind diese Wetterlagen sehr häufig, sie führen oft zu Niederschlägen und sind daher für Aerosolmessungen nur bedingt geeignet (siehe Kap. 2.2).

Eine fünfte Klasse (X) ist für Trajektorien vorgesehen, die innerhalb von 48 Stunden nicht über einen Radius von etwa 500 km um den Meßort hinausreichen. Sie treten vor allem bei Wetterlagen auf, die durch geringe Luftdruckgegensätze gekennzeichnet sind, z. B. bei einem stabilen Hochdruckgebiet über Mitteleuropa. Aber auch im Bereich von Fronten werden kurze Rückwärtstrajektorien berechnet, die dieser Klasse zugeordnet werden.

Während in den Klassen Nord, Ost, Süd und West vor allem der Ferntransport von Spurenstoffen von Bedeutung ist, überwiegen in Klasse X die Einflüsse lokaler oder regionaler Partikelquellen und vertikaler Durchmischung. Weiterhin herrschen in den Klassen Nord und West zyklonale Wetterlagen mit maritimen Luftmassen vor, während die Klassen Süd und Ost häufig durch antizyklonale Wetterlagen mit kontinentalen Luftmassen gekennzeichnet sind. In Klasse X sind aufgrund der Meßbedingungen (kein

Niederschlag, Kap. 2.2) kurze Trajektorien im Bereich stabiler Hochdruckgebiete mit kontinentaler Luft häufiger als kurze Trajektorien im Bereich von Fronten.

Wendet man die oben beschriebene Klassifikation auf die vorliegenden Messungen an, so läßt sich zunächst die Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Klassen bestimmen. In Abbildung 4.2 sind diese Häufigkeitsverteilungen für alle Meßkampagnen dargestellt. Sie unterscheiden sich deutlich, so daß alleine die unterschiedlichen Emissionsverhältnisse und meteorologischen Bedingungen in den Trajektorienklassen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und den Massenkonzentrationen zwischen den einzelnen Meßkampagnen erwarten lassen. Auffällig ist weiterhin, daß die Trajektorienklasse Ost sehr selten vorkommt. Dies ist zum einen damit zu begründen, daß in Mitteleuropa Westwetterlagen vorherrschen, zum anderen ist eine östliche Anströmung vor allem in ausgedehnten Hochdruckgebieten zu erwarten, die mit geringen Luftdruckunterschieden und damit auch geringen Windgeschwindigkeiten verbunden sind. Daraus resultieren wiederum kurze Rückwärtstrajektorien, die dann der Klasse X zugeordnet werden.

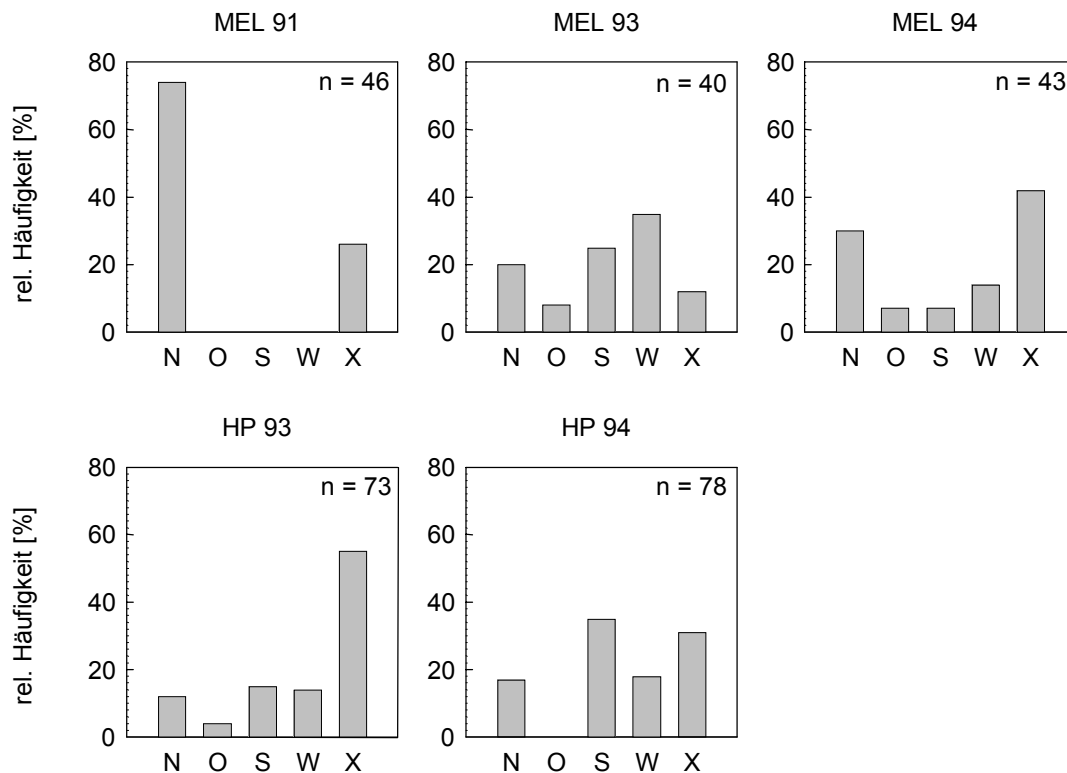


Abbildung 4.2 Relative Häufigkeiten der Trajektorienklassen Nord (N), Ost (O), Süd (S), West (W) und X während der Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). n = Anzahl der Impaktorproben.

Um der Veränderung der Meßgrößen aufgrund von Tagesgängen Rechnung zu tragen (Kap. 3.2.3, 3.2.4), wurden in einem zweiten Klassifikationsansatz Messungen zur gleichen Tageszeit zusammengefaßt (morgens, mittags und abends bzw. vormittags und nachmittags; Tab. 2.3). Mit diesem Klassifikationsschritt wird auch die unterschiedliche Ausprägung der tageszeitlichen Veränderungen an Meßstationen in der Ebene und auf einem Berg (Kap. 3.2.2) erfaßt.

Da sich die Tagesgänge der meteorologischen Größen und Grenzschichtveränderungen bei verschiedenen Wetterlagen deutlich unterscheiden (Kap. 3.2.3), wurden schließlich die beiden Klassifikationskriterien Trajektorienrichtung und Tageszeit miteinander kombiniert, indem für jede Trajektorienklasse die Meßwerte zusätzlich nach der Tageszeit geordnet wurden. Diese Unterteilung führt bei den vorliegenden Messungen dazu, daß einige Klassen nicht oder nur mit sehr wenigen Werten besetzt sind, so daß eine detaillierte statistische Aufbereitung der Daten nur noch bedingt möglich ist und die Ergebnisse vor allem qualitativ bewertet werden.

In Abbildung 4.3 ist das Vorgehen bei der Klassifikation zusammenfassend dargestellt: Die Messungen wurden zunächst tageweise auf der Basis von Rückwärtstrajektorien fünf

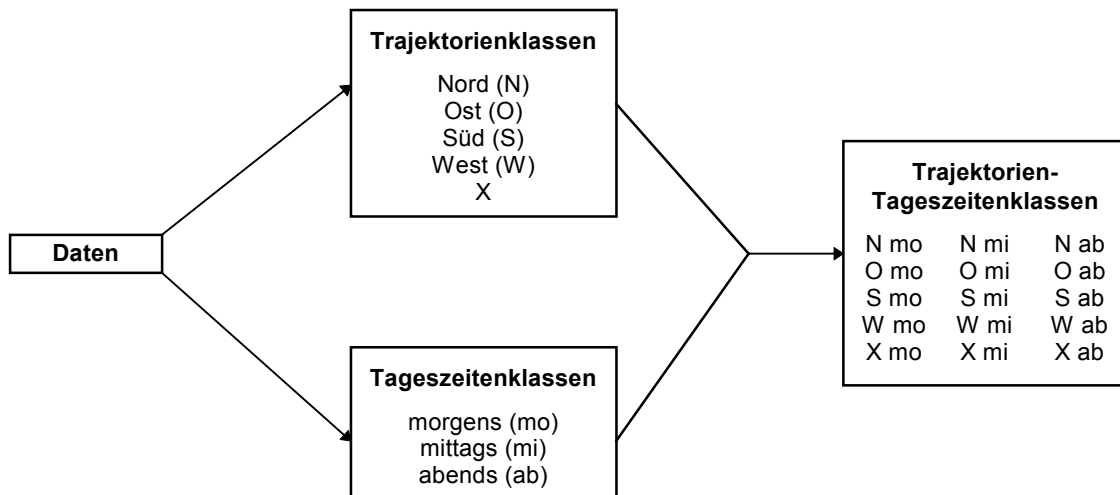


Abbildung 4.3 Ablaufschema zur Klassifikation der Meßdaten.
Die einzelnen Klassen werden im Text beschrieben.

Trajektorienklassen zugeordnet. In einem zweiten Ansatz erfolgte die Klassifikation der Messungen in drei Tageszeitenklassen. Anschließend wurden beide Klassifikationsansätze zusammengefaßt, so daß die Messungen 15 Trajektorien-Tageszeitenklassen zugeordnet wurden. Die Ergebnisse der Anwendung dieser Klassifikation auf die vorliegenden Meßdaten werden im folgenden Kapitel dargestellt.

4.2 Klassifikation der Meßdaten und Auswirkungen der Klassifikation auf die Variabilität der Meßgrößen

In diesem Kapitel werden zusammenfassend für die fünf Meßkampagnen die Ergebnisse der Klassifikation der Meßdaten nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren sowie die Veränderung der Variabilität der Meßgrößen durch diese Klassifikation dargestellt. Als erstes wird die Klassifikation der meteorologischen Meßdaten beschrieben,

dann folgt die Klassifikation der Massenkonzentrationen der chemischen Partikelbestandteile und der Gesamtmasse der Partikel und schließlich die Klassifikation der Anteile der Ionen an der wasserlöslichen Masse bzw. von Ruß und wasserlöslicher Masse an der Gesamtmasse der Partikel.

4.2.1 Meteorologische Meßgrößen

Die Klassifikation der meteorologischen Daten soll zeigen, ob während der Partikelmessungen, die einer Klasse zugeordnet wurden, ähnliche meteorologische Bedingungen herrschten und welche Unterschiede zwischen den Klassen bezüglich der meteorologischen Bedingungen bestehen. Für die Klassifikation der meteorologischen Meßgrößen wurden über die Impaktorsammelzeiten gemittelte Meßwerte verwendet (siehe Kap. 2.4). Da sich bei Meßgrößen mit einem ausgeprägtem Tagesgang (z.B. Temperatur) eine Verschiebung oder Verkürzung einzelner Meßzeiten insbesondere morgens und abends erheblich auf die Meßwerte auswirken kann, werden hier die Unterschiede zwischen den Trajektorienklassen auf der Basis des Medians der Mittagswerte der nach Trajektorien und Tageszeit klassifizierten Daten diskutiert. Die Tagesgänge werden separat betrachtet.

Temperatur

In Abbildung 4.4 sind für alle Meßkampagnen die mittlere Temperatur (Median und Mittelwert) und als Maß für die Variabilität der Meßwerte der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ für die Trajektorienklassen, die Tageszeitenklassen sowie die Trajektorien-Tageszeitenklassen dargestellt. Es zeigt sich, daß bei allen Meßkampagnen sowohl die Herkunft der Luft, hier dargestellt durch die Trajektorienklasse, als auch die Tageszeit einen deutlichen Einfluß auf die Temperaturen haben und zu Temperaturunterschieden bis zu im Mittel fast 10 °C zwischen den Klassen während einer Meßkampagne führen können. Wie in Kapitel 3.2.4 am Beispiel der Gleichgewichtsreaktion zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und Salpetersäure und Ammoniak in der Gasphase beschrieben wurde, ist die Temperatur ein wesentlicher Einflußfaktor für chemische Reaktionen, die die Partikelzusammensetzung bestimmen.

Die höchsten mittleren Temperaturen (siehe Tab. 4.1) wurden bei den Meßkampagnen in Melpitz 1994 und auf dem Hohen Peißenberg, bedingt vor allem durch die Advektion warmer Luft aus niedrigeren Breiten, in der Trajektorienklasse Süd bestimmt. 1993

wurde in Melpitz für die Trajektorienklasse West die höchste Mittagstemperatur berechnet, da hier warme Luft aus Südwesten herangeführt wurde, in der Klasse Süd war es mittags im Mittel jedoch nur 1,3 °C kälter. 1991 wurden in Melpitz keine Messungen der Klasse Süd zugeordnet, hier wurde für Klasse X die höchste Temperatur berechnet. Bei dieser Meßkampagne waren, wie auch auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994, in Klasse X überwiegend warme kontinentale Luftmassen und häufig starke Einstrahlung wetterbestimmend. Bei den Herbstmeßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994 waren die Temperaturen in der Klasse X hingegen mit 16,8 °C bzw. 15,4 °C relativ gering, da bei diesen Meßkampagnen der Klasse X vor allem kurze Trajektorien im Bereich von Fronten zugeordnet wurden und nicht, wie z.B. in Melpitz 1991, bei stabilen Hochdrucklagen. In der Klasse Nord war es aufgrund der Herkunft der Luft aus hohen Breiten in der Regel am kältesten. Während der Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 war es jedoch in der Klasse West am kältesten, da in dieser Klasse Trajektorien aus dem Sektor West bis Nordwest mit relativ kalter Luft dominierten, in der Klasse Nord hingegen Trajektorien aus nordöstlichen Richtungen.

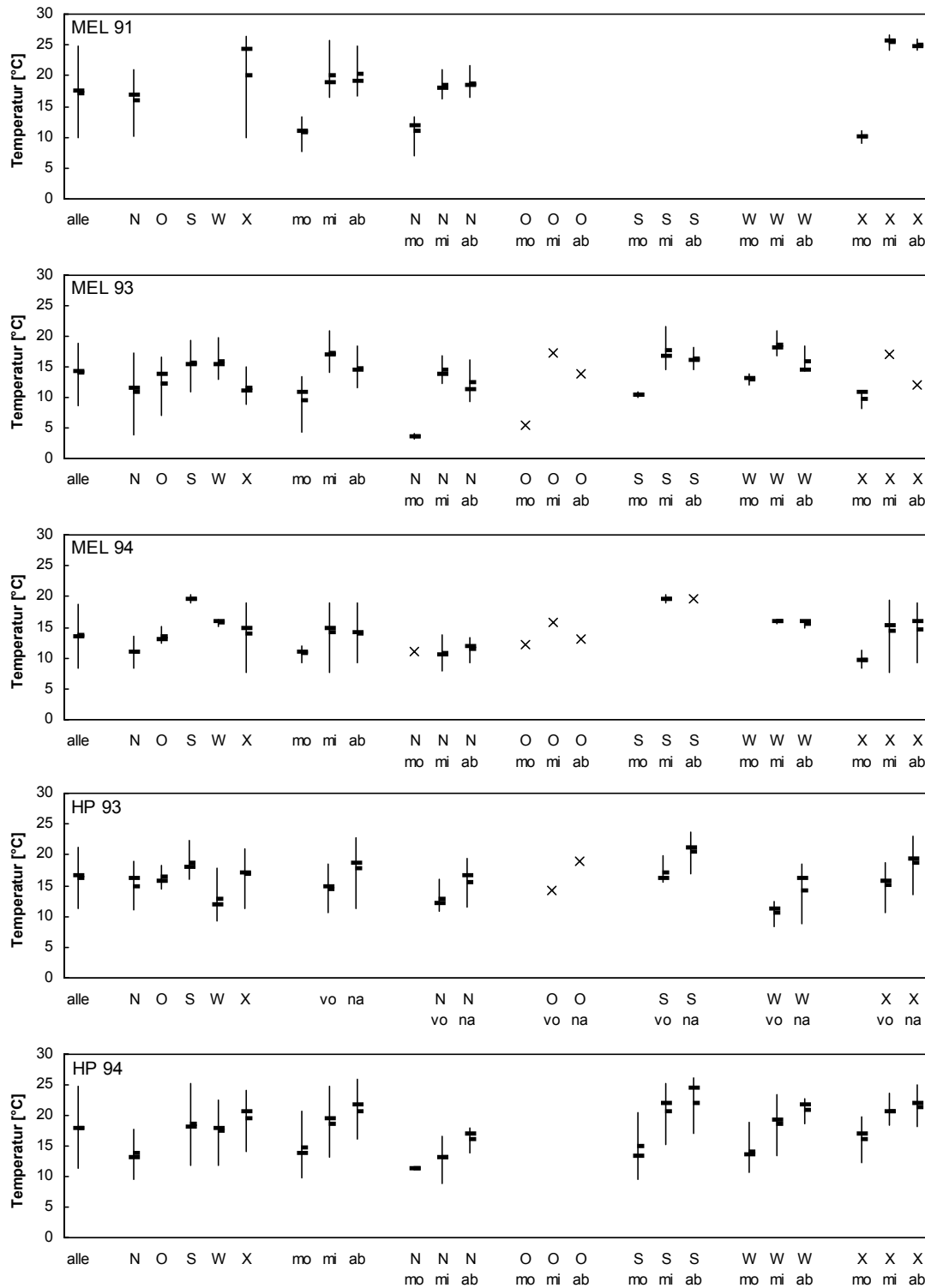


Abbildung 4.4 Klassifikation der Temperatur nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\dagger), Mittelwert ($\bar{\cdot}$) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ ($|$) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur einzelne Messungen vorlagen.

Tabelle 4.1 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) der Temperatur (T) für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse.

T [°C]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	18,1	13,8	10,6	16,6	13,1
Ost	-	(17,5)	(15,5)	(18,6)	-
Süd	-	16,9	19,6	21,2	22,0
West	-	18,2	16,0	16,2	19,3
X	25,7	(16,8)	15,4	19,4	20,7

Die Tagesgänge der Temperatur weisen bei allen Meßkampagnen morgens ihr Minimum auf. Bei den Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994 wurden mittags die höchsten Temperaturen gemessen, während bei den Sommermeßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 die Temperatur nachmittags bzw. abends ihr Maximum erreichte (siehe auch Zeitreihen der meteorologischen Meßgrößen in Kap. 3.1, Abb. 3.1, 3.4, 3.7, 3.10, 3.13). Die Verschiebung des Temperaturmaximums gegenüber dem Sonnenhöchststand ist umso größer, je effektiver die Heizwirkung des Untergrundes ist (WEISCHET 1983). Bei den Sommermeßkampagnen erfolgte durch die längere Dauer und größere Intensität der Einstrahlung im Sommer eine stärkere Aufheizung des Untergrundes als bei den Meßkampagnen im Herbst 1993 und 1994. Zudem war die Wiese, auf der die Messungen in Melpitz stattfanden, 1991 sehr trocken, 1993 und 1994 hingegen sehr feucht bis teilweise überschwemmt, so daß sie sich wesentlich weniger erwärmte. Die Verschiebung des Maximums der Temperatur während der Messungen auf dem Hohen Peißenberg in den späten Nachmittag ist typisch für die Lage der Meßstation auf einem Berg und wird dadurch bedingt, daß warme Luft von den tieferliegenden Energieumsatzflächen durch Konvektion, die nachmittags am stärksten ist, in höhere Schichten der Atmosphäre transportiert wird (WEISCHET 1983, siehe auch Kap. 3.2.3).

Bei der Klassifikation nach Trajektorien und Tageszeiten zeigt sich, daß die Tagesgänge der Temperatur in den verschiedenen Trajektorienklassen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Als extremes Beispiel seien hier die Klassen Nord und X bei der Meßkampagne in Melpitz 1991 genannt, bei denen der Temperaturunterschied im Tagesverlauf 6,4 °C bzw. 15,6 °C betrug. In der Trajektorienklasse X kamen die extremen Tages-

gänge mit sehr geringen Morgentemperaturen und hohen Temperaturen am Nachmittag durch die geringe Bewölkung und die damit verbundene intensiven Einstrahlung tagsüber und die starke Abstrahlung nachts zustande, während in Klasse Nord durch Bewölkung sowohl die Einstrahlung als auch die Abstrahlung vermindert waren, so daß die Amplitude der Temperatur wesentlich geringer war.

Die Ergebnisse der Klassifikation der Temperaturmeßwerte lassen sich mit der meteorologischen Situation in den Klassen sinnvoll erklären. Dennoch ist die Variabilität, mit Ausnahme der Klassen, die nur noch sehr wenige Werte enthalten, nach der Klassifikation mindestens so groß wie die Unterschiede zwischen den einzelnen Klassen.

Relative Feuchte

In Abbildung 4.5 sind für alle Meßkampagnen die Ergebnisse der Klassifikation der relativen Feuchte nach Trajektorienklassen, Tageszeitenklassen sowie Trajektorien-Tageszeitenklassen dargestellt. Es werden für jede Klasse Median und Mittelwert sowie der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ als Maß für die Variabilität der Meßwerte gezeigt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt wieder auf der Basis der Mediane der Mittagsmessungen. Die relative Feuchte ist für chemische Reaktionen (Kap. 3.2.4) sowie für das Wachstum der Partikel (Kap. 5.2) ein wichtiger Einflußfaktor. Ebenso wie für die Temperatur ergibt sich durch die Klassifikation für die relativen Feuchte, daß sie sowohl von der Herkunft der Luft als auch von der Tageszeit bestimmt wird. Die Veränderung des Medians der relativen Feuchte im Tagesverlauf ist mit Unterschieden bis zu 30 % zwischen den Tageszeitenklassen größer als die Unterschiede zwischen den Trajektorienklassen (etwa 20 %). Für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 sind, bedingt durch die längeren Meßzeiten (siehe Tab. 2.3), die Unterschiede zwischen den Vormittags- und Nachmittagswerten deutlich geringer als bei den zeitlich höher aufgelösten Messungen. Die Variabilität der relativen Feuchte ist nach der Klassifikation in der gleichen Größenordnung wie die Unterschiede zwischen den einzelnen Klassen. Eine Ausnahme bilden auch hier wieder die Klassen, die nur noch sehr wenige Werte enthalten.

In der Regel zeigt die relative Feuchte einen der Temperatur etwa entgegengesetzten Verlauf, d.h. je wärmer es war, desto geringer war die relative Feuchte und umgekehrt, was bereits bei der Betrachtung der Zeitreihen in Kap. 3.1 (Abb. 3.1, 3.4, 3.7, 3.10,

3.13) deutlich geworden ist. Dieser Verlauf ergibt sich auch für die Mediane. So war

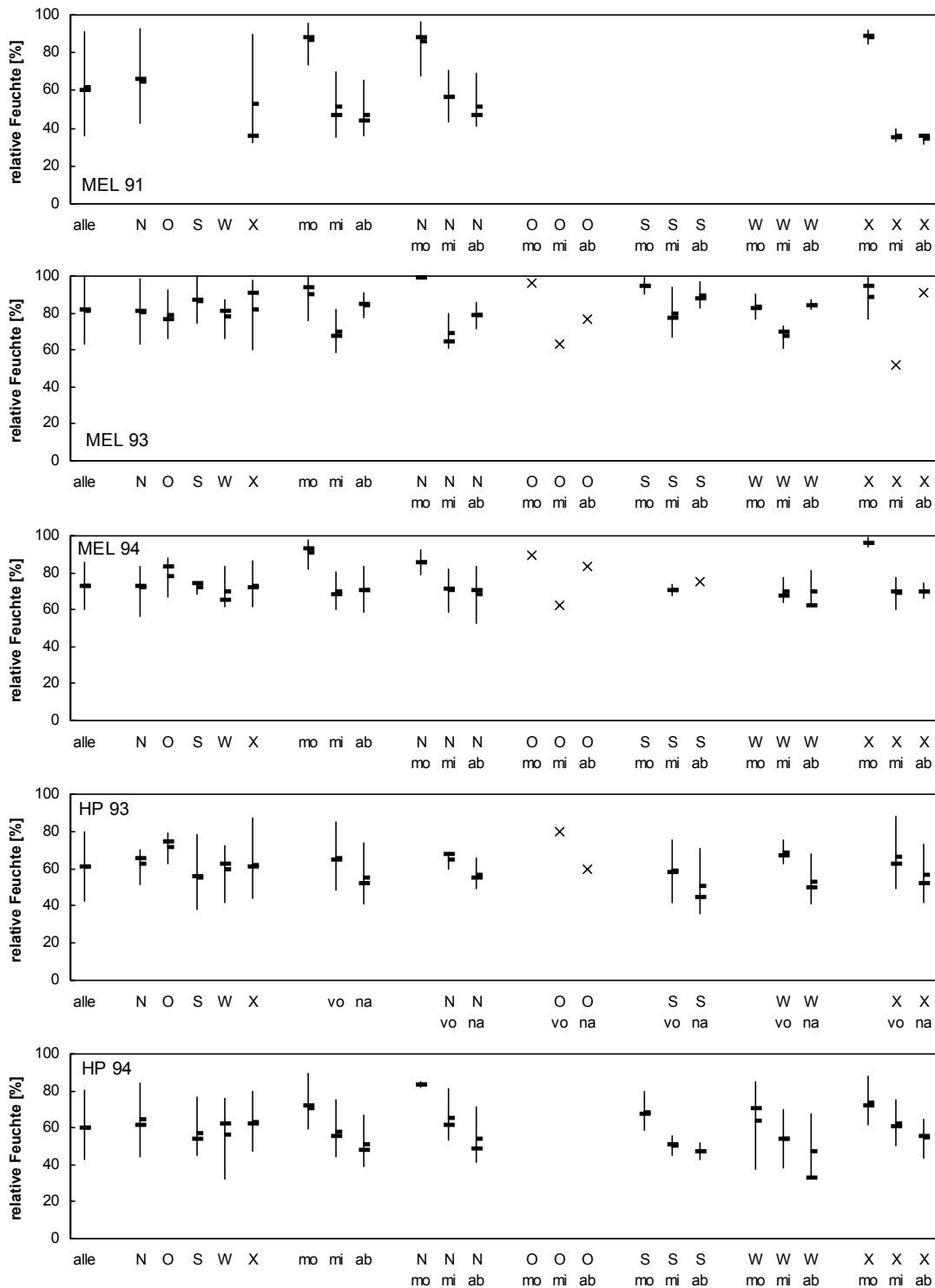


Abbildung 4.5 Klassifikation der relativen Feuchte nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (†), Mittelwert (+) und der

Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ (|) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur einzelne Messungen vorlagen.

morgens die relative Feuchte bei allen Meßkampagnen am höchsten und mittags oder nachmittags bzw. abends am geringsten. Für die Trajektorienklasse X in Melpitz 1991 ergeben sich wie auch für die Temperatur Tagesgänge mit einer sehr großen Amplitude, morgens war es aufgrund der starken Abkühlung sehr feucht (89 %), mittags war die relative Feuchte bei sehr hohen Temperaturen und einem sehr trockenen Untergrund gering (36 %).

Die höchste relative Feuchte wurde für die Klasse Nord berechnet, in der überwiegend maritime Luft bestimmend war. Eine Ausnahme bildet die Meßkampagne in Melpitz 1993 mit der maximalen Feuchte in Klasse Süd, da hier warme feuchte maritime Luft von Südwesten herantransportiert wurde. Die geringste relative Feuchte wurde in Melpitz für die Klassen X (1991 und 1993) bzw. Ost (1994) bestimmt, hier herrschte Luft kontinentalen Ursprungs vor. Während der Meßkampagnen auf dem Hohen Peißenberg war es hingegen in der Klasse Süd am trockensten. Der Grund dafür liegt darin, daß bei südlicher Anströmung der Alpen das erzwungene Aufsteigen der Luft am Südrand der Alpen häufig zu Niederschlägen führt, so daß der Wasserdampfgehalt der Luft abnimmt. Beim Absinken und der damit verbundenen Erwärmung auf der Nordseite der Alpen nimmt bei gleichbleibendem Wasserdampfgehalt der Luft die relative Feuchte weiter ab (WEISCHET 1983).

Globalstrahlung

In Abbildung 4.6 ist die Klassifikation der Meßwerte der Globalstrahlung dargestellt. Der Tagesgang der solaren Einstrahlung war bereits bei der Beschreibung der meteorologischen Einflußfaktoren (Kap. 3.2.3) als die Größe hervorgehoben worden, die zur Ausprägung von Tagesgängen bei anderen meteorologischen Größen (Temperatur, relative Feuchte, Windgeschwindigkeit, Turbulenz) und dadurch auch bei den Partikelkonzentrationen und -eigenschaften führt.

Die Globalstrahlung war stets während der Mittagsmessungen maximal. Für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 sind nur geringe Unterschiede zwischen den Messungen am Vormittag und am Nachmittag festzustellen, weil die Meßzeiten etwa symmetrisch zum Sonnenhöchststand lagen. In Melpitz ist die Globalstrahlung

geringer als auf dem Hohen Peißenberg, da zum einen die optische Dicke der Atmosphäre in

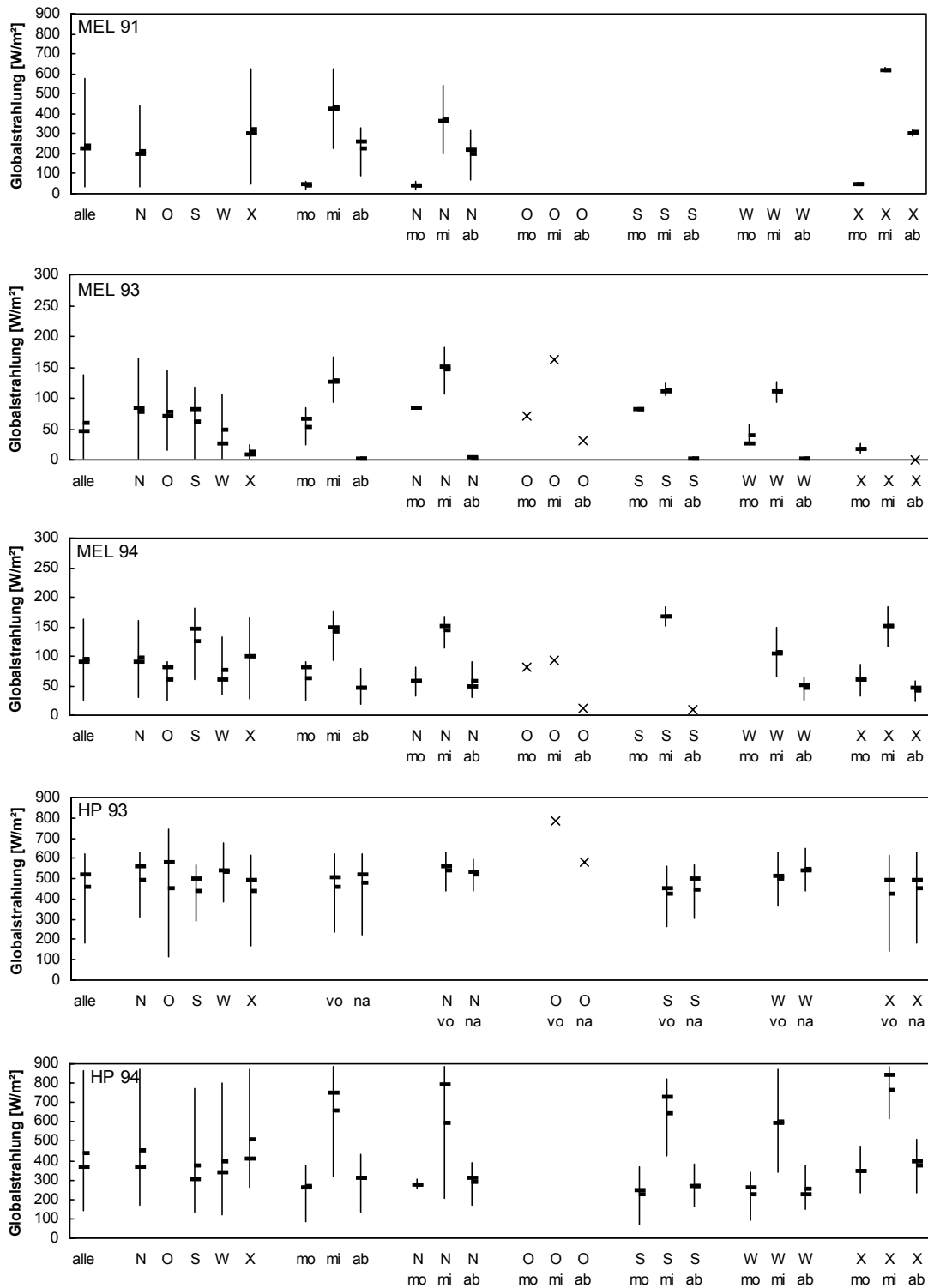


Abbildung 4.6 Klassifikation der Globalstrahlung nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (+), Mittelwert (|) und der Perzen-

Abstand $P_{90}-P_{10}$ (|) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur einzelne Messungen vorlagen.

Melpitz aufgrund der geringeren Höhe des Meßortes größer ist und zum anderen aufgrund der Jahreszeit der Sonnenhöchststand niedriger war.

Für die Klasse West wurden für die Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994 sowie auf dem Hohen Peißenberg 1994 aufgrund von Bewölkung geringe Globalstrahlungswerte gemessen. Bei der Meßkampagne 1991 in Melpitz wurden keine Messungen der Klasse West zugeordnet, hier war die Globalstrahlung in der Klasse Nord am geringsten. Während der Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 wurde hingegen für die Klassen Süd und X der geringste Median der Globalstrahlung berechnet. Bei dieser Meßkampagne wurde mehr als die Hälfte aller Messungen der Klasse X zugeordnet (siehe Abb. 4.2). Da in dieser Klasse Tage mit sehr unterschiedlichen Witterungsbedingungen (kurze Trajektorien bei Hochdruckwetterlagen und im Bereich von Fronten) zusammengefaßt wurden, ist die Variabilität der Meßwerte sehr groß. Die höchsten mittleren Globalstrahlungswerte wurden in den Klassen X (Melpitz 1991, Hoher Peißenberg 1994) und Ost (Melpitz 1993 und Hoher Peißenberg 1993) bzw. für die Meßkampagne in Melpitz 1994 in Klasse Süd berechnet. In diesen Klassen herrschten während der Meßkampagnen jeweils Hochdrucklagen mit geringer Bewölkung vor. Für die Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994 sowie auf dem Hohen Peißenberg 1994 wurden auch hohe Mediane der Globalstrahlung für die Klasse Nord berechnet. In dieser Klasse sind, vor allem aufgrund der Meßbedingungen (nur Zeiten ohne oder mit sehr geringem Niederschlag, siehe Kap. 2.2), viele Messungen nach dem Durchzug einer Kaltfront bei geringer Bewölkung zusammengefaßt.

Die nach der Klassifikation in Trajektorien-Tageszeitenklassen verbleibende Variabilität der Meßwerte ist auf die unterschiedliche Bewölkung sowie bei langen Meßkampagnen wie auf dem Hohen Peißenberg auch auf die Änderung der Tageslänge und des Sonnenhöchststandes zurückzuführen. Bei den Morgen- und Abendmessungen ist der wichtigste Einflußfaktor der Zeitraum der Impaktormessungen, der hier als Bezug für die Mittelung der Strahlungsmeßdaten diente (siehe Tab. 2.3). So kann bereits die Verlegung der Meßzeiten um eine Stunde zu einer Verdoppelung bzw. zu einer Halbierung der Globalstrahlungsmeßwerte führen. Den gleichen Effekt hat ein um eine Stunde früherer oder späterer Sonnenauf- bzw. -untergang im Meßkampagnenverlauf, wenn die Meßzeiten zeitlich festgelegt sind (z.B. 6-

10 Uhr MEZ). Die Meßwerte um die Mittagszeit werden hingegen vor allem von der Bewölkung (Bedeckungsgrad und Wolkenart) beeinflusst.

Windrichtung

Bei der Windrichtung ist eine Mittelwertbildung über ganze Klassen nicht sinnvoll, die Klassifikation ist in Abbildung 4.7 daher als Streudiagramm dargestellt. In den Trajektorienklassen kommt es zwar in der Regel zu einer Häufung bestimmter Windrichtungen, sie stimmen aber nicht unbedingt mit der Richtung der Trajektorien überein. Zum einen weichen, insbesondere bei relativ windschwachen Wetterlagen, die geostrophische Windrichtung, die von der großräumigen Druckverteilung abhängt und den Transportweg der Luft bestimmt, und die bodennahe Windrichtung, die sehr stark von der Orographie beeinflusst wird, voneinander ab. Zum anderen wird durch Trajektorienklassen vor allem die großräumige Transportrichtung der Luft berücksichtigt. Die Richtung, aus der die Luft schließlich den Meßort erreicht, findet bei der Klassifikation keine Beachtung. Die Abweichung der Windrichtung von der Trajektorienrichtung führt dazu, daß die Partikelmessungen von lokalen und regionalen Quellen beeinflusst werden, deren Berücksichtigung die Trajektorienklassen zunächst nicht nahelegen.

Systematische Abweichungen der lokalen Windrichtung von der Trajektorienrichtung, die mit der Lage der Meßorte oder der Jahreszeit zu begründen wären, sind aus den vorliegenden Daten nicht zu erkennen. Es handelt sich vor allem um witterungsbedingte Unterschiede, die hier meßkampagnenspezifisch sind. Ausgeprägte Tagesgänge der Windrichtung in einzelnen Klassen waren nicht zu beobachten.

Auffällig ist, daß auf dem Hohen Peißenberg Messungen bei Wind aus Nordwest bis Nordnordost völlig fehlen. Bei diesen Windrichtungen traten im Stau der Alpen häufig anhaltende Niederschläge auf, so daß keine Partikelmessungen durchgeführt werden konnten (siehe Kap. 2.2). Bei der Meßkampagne in Melpitz 1991 machen sich die beiden Tage, an denen ein Luftmassenwechsel stattfand (31.08. und 05.09., Abb. 3.1), in den Trajektorienklassen Nord und X als „Ausreißer“ deutlich bemerkbar: Während die Trajektorien eindeutig der Klasse Nord bzw. X zuzuordnen waren, zeigt die Windrichtungsdrehung nach Ost bzw. Nordwest bereits die Veränderung der Wetterlage an. In den Zeitreihen der Massenkonzentrationen der Hauptionen Nitrat, Sulfat und Ammonium sowie der Partikelmasse (Abb. 3.2) ist an diesen Tagen deutlich eine Änderung des Konzentrationsverlaufs zu erkennen. Zusätzlich zum Luftmassenwechsel, der eine

Änderung der Partikelkonzentrationen hervorruft (Kap. 3.2.1), sind durch die Windrichtungsänderung an diesen beiden Tagen andere lokale und regionale Partikelquellen für die Messungen von Bedeutung als an den jeweils vorangegangenen Tagen.

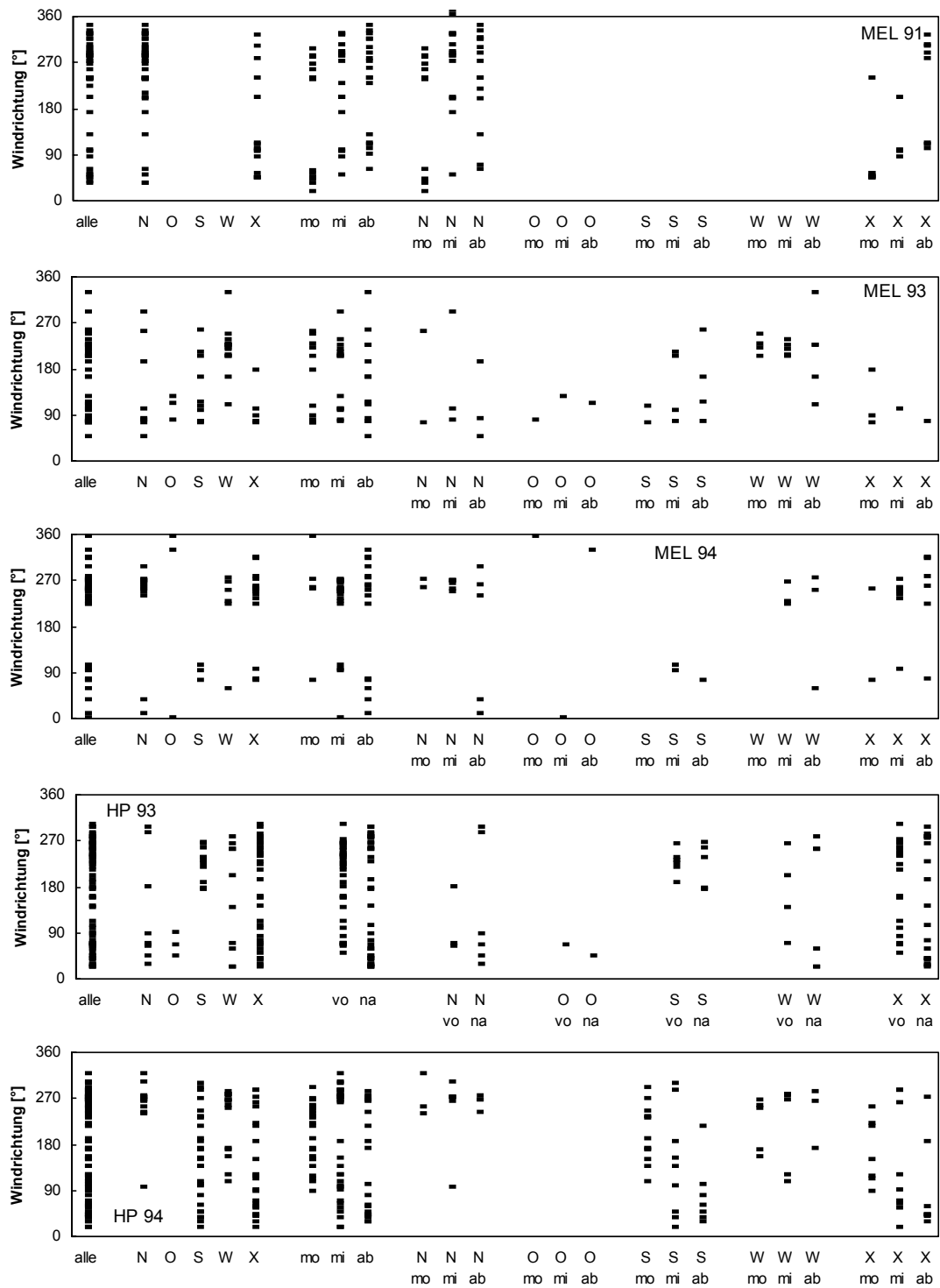


Abbildung 4.7 Klassifikation der Windrichtung nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind die Meßwerte während der Impaktorsammelzeiten.

Windgeschwindigkeit

In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse der Klassifikation der Windgeschwindigkeit nach Trajektorien und Tageszeiten wiederum als Median, Mittelwert und Perzentilabstand P_{90} - P_{10} dargestellt. Die Windgeschwindigkeit beeinflusst vor allem die Durchmischung der Atmosphäre und damit die Ausbreitung von Emissionen und die Partikelkonzentration in Bodennähe (Kap. 3.2.4).

Die Windgeschwindigkeiten unterscheiden sich bei fast allen Meßkampagnen sowohl für die Trajektorienklassen als auch für die Tageszeiten. Im Mittel sind sie aufgrund der geringeren Höhe des Meßortes in Melpitz mit etwa 2-2,5 m/s etwas geringer als auf dem Hohen Peißenberg (etwa 3 m/s). Die höchsten Windgeschwindigkeiten wurden für die Trajektorienklasse West berechnet, in Melpitz 1991 in der Klasse Nord. In diesen Klassen wurde die Witterung vor allem von mit westlicher Strömung durchziehenden Tiefdruckgebieten beeinflusst. Geringe Mediane der Windgeschwindigkeit wurden für die Trajektorienklassen Ost und X berechnet, hier herrschten bei stabilen Hochdrucklagen geringe Luftdruckgegensätze vor. Die Variabilität der Windgeschwindigkeiten innerhalb der Klassen ist bis auf ganz wenige Ausnahmen größer als die Unterschiede zwischen den verschiedenen Klassen. Systematische Unterschiede der Variabilität zwischen den Meßorten oder einzelnen Klassen sind nicht zu erkennen.

Auffällig sind die unterschiedlichen mittleren Tagesgänge, die sich für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg (1994) ergeben. In Melpitz war die Windgeschwindigkeit fast in allen Fällen in den Mittagsstunden maximal, während für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg für alle Klassen mit Ausnahme der Klasse West mittags die geringsten mittleren Windgeschwindigkeiten berechnet wurden. Hier wird wieder deutlich, wie bereits in Kapitel 3.2.3 beschrieben, daß an Bergstationen insbesondere bei stabilen Wetterlagen möglicherweise in zwei unterschiedlichen Atmosphärenschichten gemessen wird, nämlich tagsüber innerhalb der Grenzschicht und nachts in einer Schicht, die von der bodennahen Grenzschicht entkoppelt ist und in der hohe Windgeschwindigkeiten herrschen.

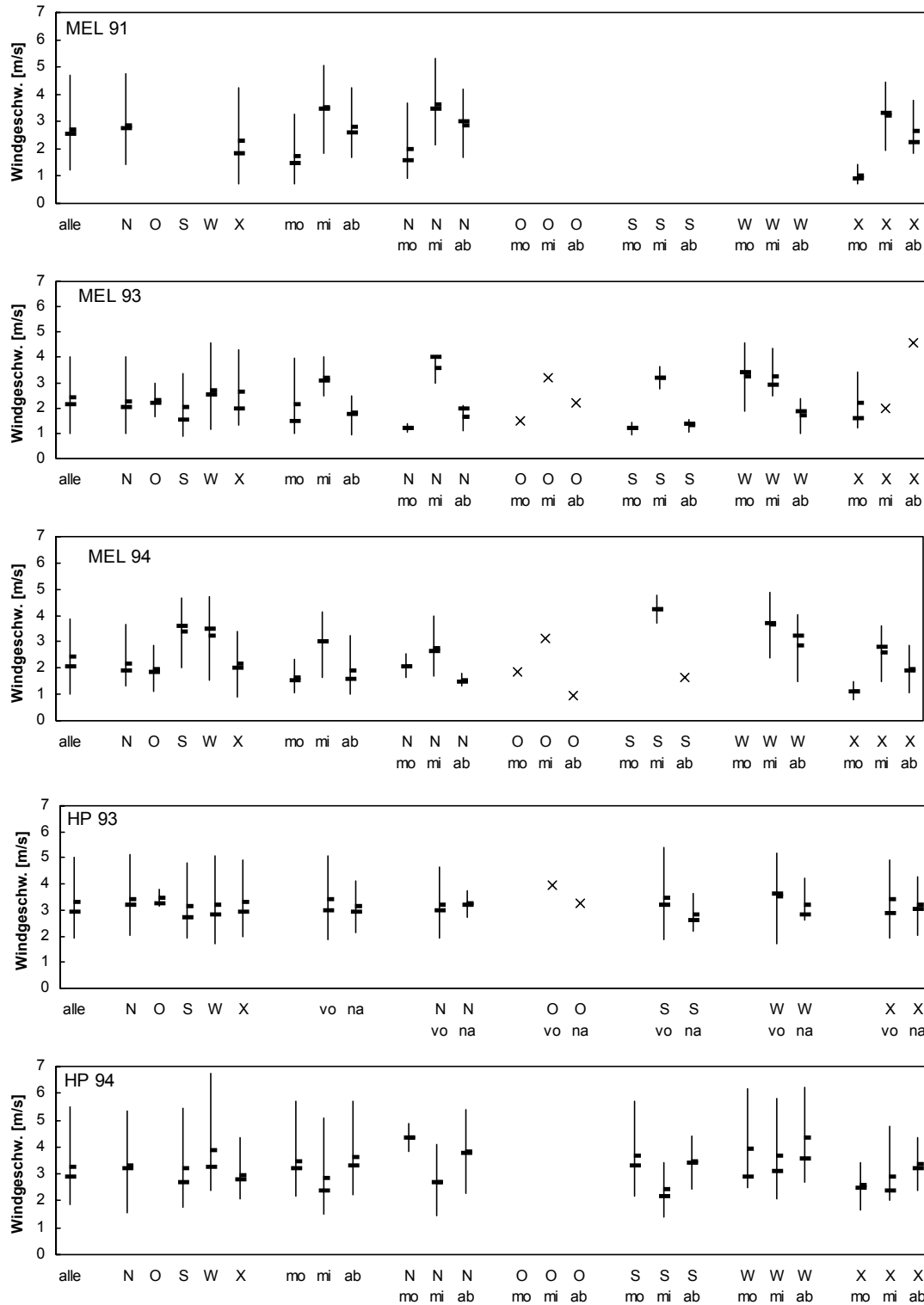


Abbildung 4.8 Klassifikation der Windgeschwindigkeit nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\dagger), Mittelwert ($\bar{}$) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ (\boxplus) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur einzelne Messungen vorlagen.

Veränderung der Variabilität der Meßgrößen durch die Klassifikation

Um die Veränderung der Variabilität der Meßgrößen durch die Klassifikation zu quantifizieren, wurde das Verhältnis des Perzentilabstands der klassifizierten Meßwerte zu dem aller Meßwerte $(P_{90}-P_{10})_{\text{klass}}/(P_{90}-P_{10})_{\text{alle}}$ berechnet. In Abbildung 4.9 sind für alle Meßkampagnen zusammengefaßt jeweils für die Klassifikation nach Trajektorienklassen, Tageszeitenklassen und Trajektorien-Tageszeitenklassen Median, Mittelwert sowie Minimum und Maximum des Verhältnisses der Perzentilabstände dargestellt. Es zeigt sich, daß für alle hier betrachteten meteorologischen Meßgrößen die Klassifikation nach Tageszeiten zu einer Verminderung der Variabilität um im Mittel etwa 30 % führt, während sie bei der Klassifikation nach Trajektorien nur um im Mittel etwa 10 % abnimmt. Die größte Verminderung der Variabilität durch die Klassifikation nach Trajektorien ergibt sich für die Temperatur, durch die Klassifikation nach Tageszeiten für die Globalstrahlung. Bei der Kombination der beiden Kriterien Trajektorienklasse und Tageszeit nimmt das mittlere Verhältnis der Perzentilabstände nochmals deutlich auf etwa 50 % ab.

In Einzelfällen kann der Perzentilabstand der klassifizierten Daten größer als der aller Daten sein. Dieser Fall tritt dann ein, wenn in einer Klasse lediglich die Extremwerte übrigbleiben und durch die Verringerung der Anzahl der Meßdaten die Verteilung flacher (oder mehrgipfelig) wird. Als Beispiel können hier die Temperaturdaten der Meßkampagne in Melpitz 1991 dienen (Abb. 4.4). Die Klassifikation nach Trajektorienklassen ergibt für die Klasse X ein Verhältnis des Perzentilabstands der klassifizierten Daten zu dem aller Daten $(P_{90}-P_{10})_{\text{klass}}/(P_{90}-P_{10})_{\text{alle}}$ von 1,1. Bei der weiteren Unterteilung nach Tageszeiten zeigt sich aber, daß morgens stets sehr geringe und tagsüber sehr hohe Temperaturen gemessen wurden, so daß bei Anwendung beider Klassifikationskriterien das Perzentilverhältnis auf 0,2 bis 0,1 abnimmt. Eine Zunahme der Variabilität, ausgedrückt durch den Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$, nach der Klassifikation kann daher als Hinweis auf möglicherweise vorhandene Unterklassen verwendet werden. Um auf dieser Basis das vorgeschlagene Klassifikationsverfahren zu verfeinern oder neue Klassifikationskriterien einzuführen, sind jedoch wesentlich mehr Messungen zu unterschiedlichen Jahreszeiten und unter verschiedenen Witterungsbedingungen nötig.

Die Variabilität der Meßgrößen vermindert sich besonders stark, wenn mehrere aufeinanderfolgende Tage in einer Klasse zusammengefaßt wurden, sie bleibt hingegen

verhält-

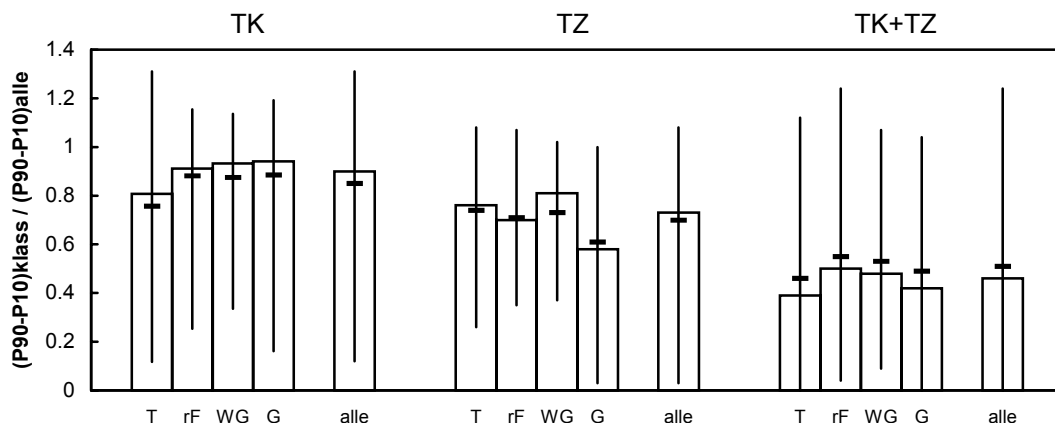


Abbildung 4.9 Änderung der Variabilität der meteorologischen Größen durch Klassifikation nach Trajektorien- (TK), Tageszeiten- (TZ) und Trajektorien-Tageszeitenklassen (TK+TZ) zusammengefaßt für alle Meßkampagnen. Dargestellt sind Median (Säulen), Mittelwert (+) und Minimum und Maximum (|) des Verhältnisses der Perzentilabstände der klassifizierten Daten zu allen Daten $(P_{90}-P_{10})_{\text{klass}}/(P_{90}-P_{10})_{\text{alle}}$ für Temperatur (T), relative Feuchte (rF), Windgeschwindigkeit (WG) und Globalstrahlung (G) sowie für alle Meßgrößen (alle) zusammen.

nismäßig groß, wenn einzelne Tage zusammengefaßt wurden. Als Beispiel sei die Variabilität der Temperatur in der Klasse X bei den Meßkampagnen in Melpitz 1991 und 1994 genannt (Abb. 4.4). 1991 wurden vier aufeinanderfolgende Tage zusammengefaßt, 1994 hingegen vier zeitlich getrennte Episoden. Hier zeigt sich der Einfluß der unterschiedlichen Wettersituationen innerhalb einer Klasse.

Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Klassifikation der meteorologischen Meßgrößen nach Rückwärtstrajektorien und Tageszeiten sowohl zu meteorologisch begründbaren Unterschieden zwischen den Medianen der unterschiedlichen Klassen als auch zu einer Verminderung der Variabilität der Meßgrößen führt. Wesentliche in Kapitel 4.1 beschriebene Charakteristika der einzelnen Klassen, die vor allem auf der Herkunft der Luft und vorherrschenden Wetterlagen beruhen, konnten gefunden werden, obwohl durch die Messungen kein repräsentativer Querschnitt über alle Wetterlagen erfaßt wird, da die Meßkampagnen jeweils nur einen Zeitraum von einigen Wochen umfaßten und die Partikelsammelmethoden zu einer „Schönwetterauswahl“ der Meßtage führten (siehe Kap. 2.2). Die Unterteilung in drei Tageszeitenklassen erlaubt

eine sinnvolle Erfassung der Tagesgänge der meteorologischen Meßgrößen, bei der insbesondere die Unterschiede in den Tagesgängen der Temperatur, der relativen Feuchte und der Windgeschwindigkeit zwischen einer Meßstation in der Ebene und einer Bergstation deutlich werden, die für die Interpretation der Partikelmessungen von Bedeutung sind (siehe Kap. 3.2.3). An der Bergstation deuten Tagesgänge der Windgeschwindigkeit mit einem Maximum morgens und abends darauf hin, daß zu diesen Zeiten in einer anderen atmosphärischen Schicht gemessen wird als tagsüber. Zudem zeigt sich, daß in den Trajektorienklassen, in denen Hochdruckwetterlagen vorherrschen, wesentlich ausgeprägtere Tagesgänge zu finden waren als bei zyklonalen Wetterlagen. Diese Ergebnisse sprechen für die Eignung des gewählten Klassifikationsansatzes, dessen Ziel es war, Partikelmessungen unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen zusammenzufassen.

Im Detail mußten bei der Interpretation der Ergebnisse, insbesondere bei der Klassifikation nach Trajektorien und Tageszeit, bei der nur noch wenige Messungen pro Klasse vorliegen und nicht alle Klassen besetzt sind, die spezifische meteorologische Situation, jahreszeitliche Unterschiede zwischen den Meßkampagnen sowie die geographische Lage der Meßorte herangezogen werden. Daher lassen sich die Absolutwerte der Mediane zwischen den verschiedenen Meßkampagnen nicht vergleichen. Bei allen Meßkampagnen traf jedoch die Unterteilung in Klassen mit antizyklonalen (Ost, Süd, X mit vorwiegend kontinentaler Luft) bzw. zyklonalen (Nord, West mit ursprünglich maritimer Luft) Charakteristika zu, nur die besondere Ausprägung mußte aufgrund der spezifischen Witterungsbedingungen jeweils unterschiedlich begründet werden. Bei der Klassifikation der Windrichtung wurde deutlich, daß durch die Klassifikation vor allem großräumige Phänomene Berücksichtigung finden, während Einflüsse lokaler Quellen sowie die Ausprägung der Wetterlage vor Ort nur bedingt erfaßt werden.

Die Variabilität vermindert sich für die meteorologischen Meßwerte (mit Ausnahme der Temperatur) durch die Klassifikation nach der Tageszeit stärker als durch die nach Trajektorien. Die Kombination beider Klassifikationskriterien liefert stets die größte Verminderung der Variabilität (im Mittel 50 %). Trotz dieser Verminderung bleibt die Variabilität in der gleichen Größenordnung wie die Unterschiede zwischen den Klassen. Lediglich in Klassen, die nur noch sehr wenige Werte enthalten, wird sie sehr gering. Die verbleibende Variabilität nach der Klassifikation ist vor allem durch unterschiedliche Witterungsbedingungen bedingt, sie wird jedoch auch durch unterschiedliche

Meßzeiten (vor allem an Tagen mit ausgeprägten Tagesgängen und in Relation zum Sonnenhöchststand) bedingt.

4.2.2 Massenkonzentrationen der chemischen Partikelbestandteile und der Gesamtmasse der Partikel

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Klassifikation der Massenkonzentrationen der chemischen Partikelbestandteile sowie der wasserlöslichen Masse und der Gesamtmasse der Partikel dargestellt. Aufgrund ihrer Bedeutung für die meteorologischen Anwendungen (siehe Kap. 1.2 und Kap. 5) liegt der Schwerpunkt der Darstellung auf den kleinen Partikeln. Auch in diesem Kapitel werden die Unterschiede zwischen den Trajektorienklassen auf der Grundlage des Medians der Mittagswerte der nach Trajektorien und Tageszeit klassifizierten Daten diskutiert, um den Einfluß von Tagesgängen und unterschiedlichen Meßzeiten zunächst weitgehend auszuschließen. Die Tagesgänge werden anschließend betrachtet.

Sulfat, Nitrat und Ammonium

Die Ionen Sulfat, Nitrat und Ammonium bilden die Hauptbestandteile der kleinen Partikel (Kap. 3.3.4), ihre Vorläufersubstanzen stammen zum größten Teil aus anthropogenen Quellen (Tab. 1.1) und sie liegen überwiegend in den Verbindungen Ammoniumsulfat und -nitrat vor. Ammoniumnitrat ist eine instabile Partikelkomponente, die in einem temperatur- und feuchteabhängigen Gleichgewicht mit Salpetersäure und Ammoniak in der Gasphase steht (Kap. 3.2.4).

In den Abbildungen 4.10, 4.11 und 4.12 sind die Ergebnisse der Klassifikation der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in den kleinen Partikeln dargestellt.

In Melpitz wurden die höchsten Konzentrationen von Sulfat und Ammonium für die Trajektorienklassen X, Süd oder Ost bestimmt. Die geringsten Konzentrationen wurden für die Klassen Nord oder West berechnet. Nitrat wies jedoch 1991 und 1994 in der Klasse Nord hohe Konzentrationen auf. Diese Ergebnisse lassen sich mit der Herkunft der Luft und ihrem Weg zum Meßort sowie mit den in den Trajektorienklassen vorherrschenden Wetterlagen begründen: So herrschten in den Trajektorienklassen X, Ost und Süd stabile, niederschlagsarme Wetterlagen vor, die zur Advektion anthropogener

Emissionen mit überwiegend kontinentaler Luft führten. In den Klassen Nord und West wird hingegen ursprünglich maritime Luft herantransportiert, die aufgrund ihres Entstehungsgebietes einen geringeren Partikelgehalt aufweist. Außerdem sind die Windgeschwindigkeiten höher (Abb. 4.8), so daß Emissionen in der Atmosphäre stärker verdünnt werden. Weiterhin ist eine westliche und nördliche Anströmung beim Durchzug von Tiefdruckgebieten zu erwarten, deren Frontensysteme häufig zu Niederschlägen führen, so daß Partikel ausgewaschen werden. Abweichungen von diesen Charakteristika lassen sich durch die spezifische Witterungssituation erklären. So waren während der Meßkampagne in Melpitz 1993 in der Klasse X einzelne Tage mit kurzen Trajektorien im Bereich von Fronten zusammengefaßt, an denen maritime Luft nach Melpitz gelangte und es zeitweise regnete. Daher wurden hier nur geringe Partikelkonzentrationen gemessen. 1994 war es an den Tagen, die der Klasse West zugeordnet wurden, niederschlagsfrei, so daß die Partikel nicht ausgewaschen wurden und die Überströmung der Region Halle-Leipzig-Bitterfeld zu hohen Partikelkonzentrationen führte. Die hohen Nitratkonzentrationen in der Klasse Nord sind mit hohen Natriumkonzentrationen korreliert (Tab. 4.3). Da die einzige bedeutende Quelle für Natrium Seesalz ist (Tab. 1.1), deutet diese Korrelation darauf hin, daß Seesalzpartikel mit gasförmiger Salpetersäure reagiert haben, so daß sich Natriumnitratpartikel gebildet haben (Kap. 3.2.2). Beide Komponenten wurden vor allem auf Impaktorstufe 3 ($aed_{\text{mittel}} = 0,92 \text{ m}$) gefunden, es handelt sich hier um die kleinsten der großen Partikel, die durch die schematische Unterteilung in zwei Größenklassen (Kap. 2.2.1) den kleinen Partikeln zugeordnet wurden.

Für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg liefert die Klassifikation andere Ergebnisse: Hier wurden für die drei Ionen Sulfat, Nitrat und Ammonium die höchsten Konzentrationen in der Klasse Nord gefunden, während die niedrigsten Konzentrationen für die Klassen West und Süd berechnet wurden. Wie bereits in Kap. 4.1 bei der Einführung der Klassifikationskriterien und bei der Klassifikation der Windrichtungen in Kap. 4.2.1 beschrieben wurde, sind Trajektorien aus dem Sektor Nordwest bis Nord im Alpenvorland sehr häufig mit Niederschlägen verbunden, so daß auf dem Hohen Peißenberg bei dieser Wetterlage keine Messungen durchgeführt werden konnten. In der Klasse Nord sind für den Meßort Hoher Peißenberg daher vor allem Trajektorien aus dem Sektor Nord bis Nordost enthalten, in dem der Großraum München und in größerer Entfernung weitere Gebiete mit hohen Emissionen in Sachsen, Tschechien und Polen liegen. Die geringen Konzentrationen in der Trajektorienklasse West sind auf

Trajektorien überwiegend aus westlichen bis nordwestlichen Richtungen zurückzuführen, bei denen mit den

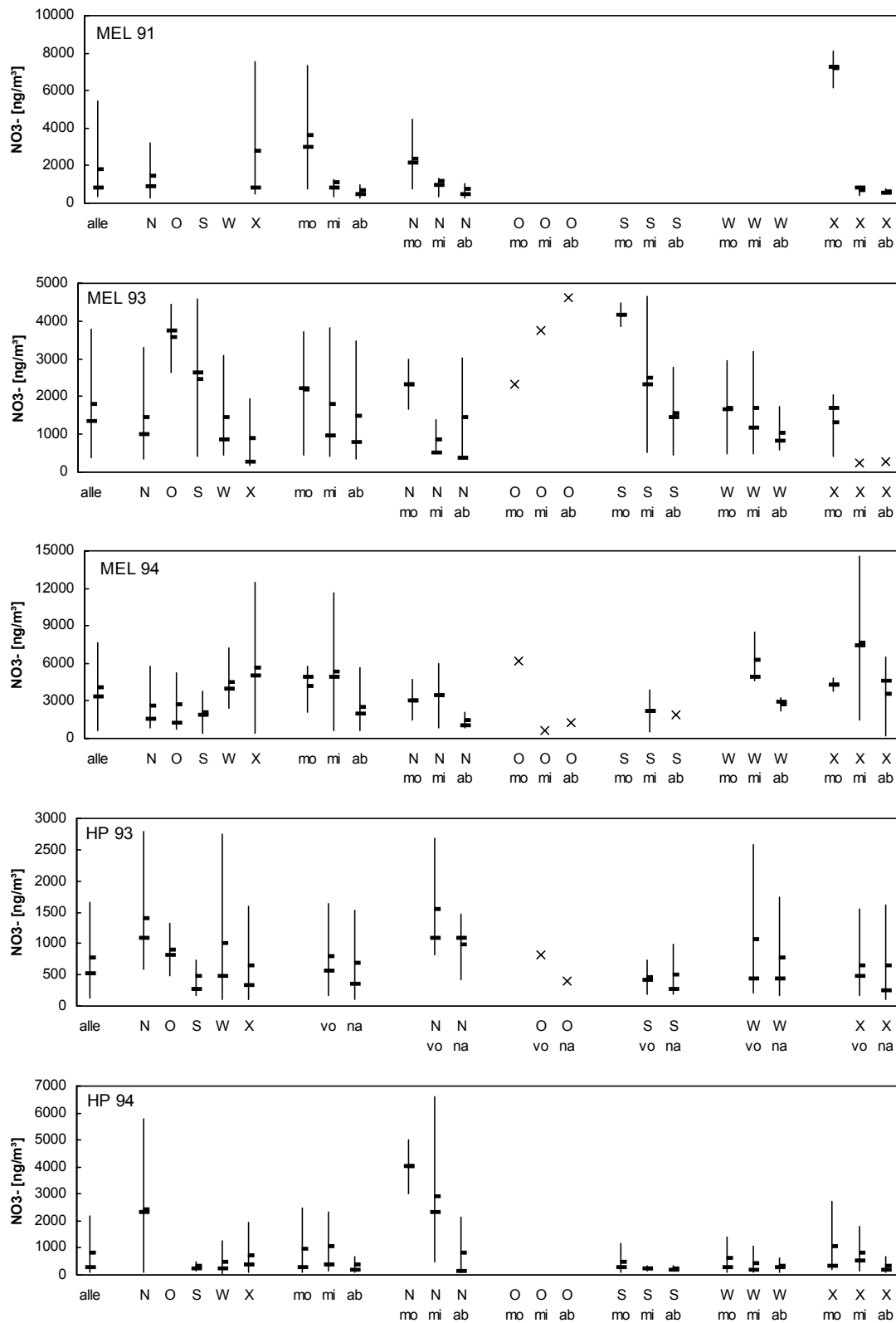


Abbildung 4.10 Klassifikation der Nitratkonzentrationen in den kleinen Partikeln nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\dagger), Mittelwert ($\bar{}$) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ ($|$) bzw. die Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur einzelne Messungen vorlagen.

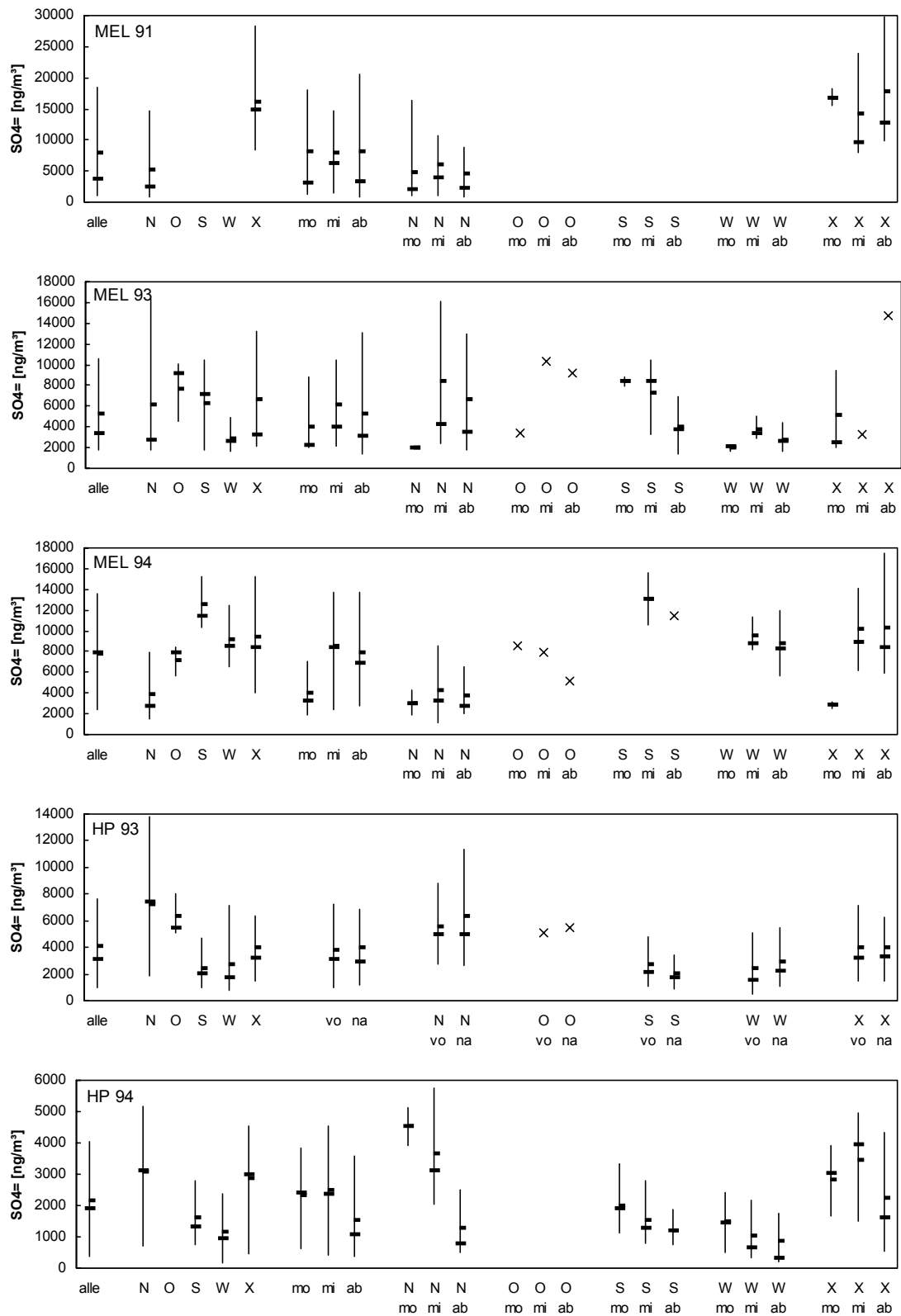


Abbildung 4.11 Klassifikation der Sulfatkonzentrationen in den kleinen Partikeln nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (+), Mittelwert (|) und der Perzentilabstand P₉₀-P₁₀ (|) bzw. die Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur einzelne Messungen vorlagen.

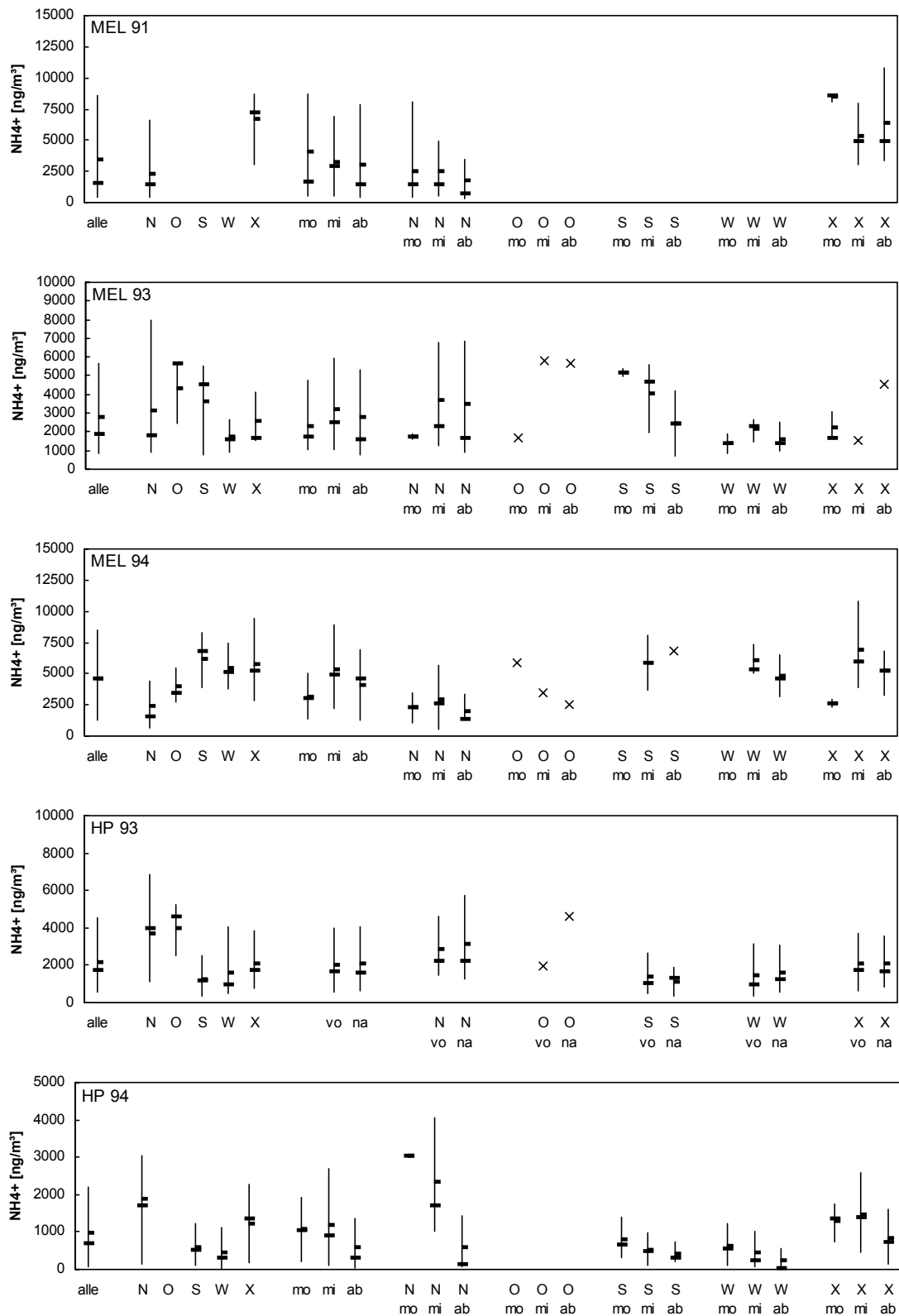


Abbildung 4.12 Klassifikation der Ammoniumkonzentrationen in den kleinen Partikeln nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (—), Mittelwert (—) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ (|) bzw. die Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur einzelne Messungen vorlagen.

Frontensystemen von Tiefdruckgebieten maritime Luftmassen herangeführt wurden und Niederschläge auftraten. In der Klasse Süd wird zum einen ein emissionsarmes Gebiet (Alpenraum) überströmt, zum anderen ist die Überstömung der Alpen häufig mit Steigungsregen auf der Südseite des Alpenkammes verbunden (siehe Kap. 4.1), so daß Partikel aus der Atmosphäre entfernt werden und auf dem Hohen Peißenberg nur noch geringe Partikelkonzentrationen gemessen werden.

Die Abbildungen der Klassifikation der Hauptionen Nitrat, Sulfat und Ammonium in den kleinen Partikeln lassen zwei verschiedene Ausprägungen der Tagesgänge erkennen: entweder mit einem Maximum bei den Morgenmessungen oder bei den Mittags- oder Abendmessungen.

Die Nitratkonzentrationen (Abb. 4.10) weisen überwiegend Tagesgänge mit einem Maximum bei den Morgenmessungen auf. Die Begründung für diesen Verlauf liefert das temperatur- und feuchteabhängige Gleichgewicht von partikulärem Ammoniumnitrat mit Salpetersäure und Ammoniak in der Gasphase, das in Kapitel 3.2.4 ausführlich beschrieben wurde. Es waren aber auch Tagesgänge mit einem Maximum bei den Mittagsmessungen für die Nitratkonzentrationen zu finden: Bei der Meßkampagne in Melpitz 1993 liegen für die Klasse Ost nur Messungen eines Tages vor. Die im Tagesverlauf zunehmenden Rußkonzentrationen deuten darauf hin, daß an diesem Tag Advektion der bestimmende Einflußfaktor war. Da Ruß eine chemisch weitgehend inerte Komponente ist, sind chemische Reaktionen bei dessen Konzentrationsänderungen nicht von Bedeutung. 1994 trat das Maximum außer in der Klasse Ost bei allen Klassen ebenfalls mittags auf. Während dieser Meßkampagne stiegen die Temperaturen nur wenig über 15 °C und nicht über 20 °C und es war sehr feucht, so daß Nitrat überwiegend in Partikeln gebunden war und kein Übergang in die Gasphase stattfand. Auf dem Hohen Peißenberg wurde 1994 für die Klasse X ebenfalls das Maximum mittags bestimmt, hier lagen die Temperaturen bereits morgens über 15 °C, so daß sehr wenig partikuläres Nitrat vorhanden war.

Die Tagesgänge von Sulfat und Ammonium sind einander bis auf wenige Ausnahmen sehr ähnlich. In den Klassen X in Melpitz 1991, Ost in Melpitz 1994 sowie Nord, Süd und West auf dem Hohen Peißenberg 1994 waren die Konzentrationen morgens maximal, in allen anderen Klassen waren sie mittags bzw. abends maximal. Als Begründung für diese Tagesgänge kommen zum einen Veränderungen der Schichtung der bodennahen Atmosphäre in Frage, wie sie in Kapitel 3.2.3 (Abb. 3.16) ausführlich beschrieben

wurden: Maxima am Morgen entstehen, wenn sich Partikel bei stabiler Atmosphärenschichtung, wie sie vor allem bei antizyklonalen Wetterlagen in den Trajektorienklassen Ost, Süd und X häufig ist, in der bodennahen Schicht anreichern. Mit zunehmender Einstrahlung löst sich vormittags diese Schicht auf, und die Partikel verteilen sich auf ein größeres Volumen, so daß die Konzentrationen in Bodennähe abnehmen. Wenn hingegen in der Atmosphäre oberhalb der stabilen Grenzschicht die Konzentrationen höher als am Boden sind, werden mit zunehmender Einstrahlung und Durchmischung der Atmosphäre Spurenstoffe von oben eingemischt und die Konzentrationen in Bodennähe steigen mittags an. An einer Bergstation kommt ein Maximum mittags auch dann zustande, wenn sie sich morgens noch oberhalb der bodennahen Grenzschicht befindet, und mittags dann bei deren Auflösung bzw. vertikaler Ausdehnung innerhalb dieser Schicht. Neben diesen Veränderungen der Atmosphärenschichtung können auch Advektionsprozesse für Änderungen der Konzentrationen im Tagesverlauf verantwortlich sein. Ein weiterer Einflußfaktor, der zu einer Erhöhung der Partikelkonzentrationen mittags führen kann, sind strahlungsinduzierte chemische Reaktionen, die zur Entstehung von Partikeln aus der Gasphase führen (TWOMEY 1977, WINKLER und KAMINSKI 1992, MÄKELÄ et al. 1997, BIRMILI et al. 2000). Insbesondere da bei der Klassifikation nach Trajektorien und Tageszeiten die Zahl der Messungen pro Klasse gering ist, kann die Advektion von Partikeln dazu führen, daß charakteristische Veränderungen z.B. durch Grenzschichtphänome in den Klassen überdeckt werden.

Die Klassifikation von Sulfat und Ammonium ergibt eine größere Abhängigkeit der Konzentrationen von der Trajektorienklasse als von der Tageszeit. Das heißt, daß die Herkunft der Luft und die mit der Trajektorienrichtung verbundene Wetterlage und Ausprägung der lokalen meteorologischen Größen von größerer Bedeutung sind als die Tagesgänge. Für Nitrat werden die gleichen Zusammenhänge beobachtet, es können jedoch in Einzelfällen auch Konzentrationsunterschiede im Tagesverlauf bis zum Faktor 10 auftreten, wenn Temperatur und relativer Feuchte extrem ausgeprägte Tagesgänge aufweisen.

Die Konzentrationen von Sulfat, Nitrat und Ammonium in den verschiedenen Trajektorienklassen unterscheiden sich maximal um den Faktor 6, in den Tageszeitenklassen treten Unterschiede bis zu Faktor 2 auf. In den Trajektorien-Tageszeitenklassen unterscheiden sich die Konzentrationen sowohl für Sulfat als auch für Ammonium bis zum Faktor 3, für Nitrat hingegen bis zum Faktor 12. Die Variabilität ist fast in allen Klassen

größer als die Unterschiede zwischen den Klassen und zwischen den Meßkampagnen, minimale und maximale Konzentrationen können sich um den Faktor 2 bis 40 unterscheiden.

Die großen Partikel unterscheiden sich in einigen Eigenschaften von den kleinen Partikeln: Sie weisen eine variablere Zusammensetzung auf, da sie aufgrund ihrer kürzeren Lebensdauer (Kap. 1.1) nicht weit transportiert werden und daher lokale und regionale Partikelquellen an Bedeutung gewinnen. Neben Ammonium sind auch die Kationen Natrium und Kalzium in höheren Konzentrationen vorhanden. Wie bereits in Kap. 3.2.4 beschrieben wurde, liegt Nitrat in den großen Partikeln überwiegend nicht als Ammoniumnitrat sondern in stabilen Verbindungen vor, so daß hier keine Tagesgänge aufgrund temperatur- und feuchteabhängiger chemischer Reaktionen auftreten.

In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der Klassifikation der Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium in den großen Partikeln zusammengestellt. Die maximalen Konzentrationen wurden für die Meßkampagnen in Melpitz für die Klassen Süd, West oder X berechnet, für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg für die Klassen Nord oder Süd. Das Maximum der Sulfatkonzentrationen in der Klasse Nord während der Meßkampagne in Melpitz 1991 ist mit der Advektion mariner Sulfatpartikel zu begründen: An den Tagen, an denen die Trajektorien einen schnellen Transport der Luft von der Nordsee zeigen und die Chlorid- und Natriumkonzentrationen deutlich erhöht waren (6./7.9.1991, siehe Abb. 3.2), wurden für die Sulfatkonzentrationen bimodale Größenverteilungen mit Maxima in den kleinen und den großen Partikeln bestimmt (SEIDL et al. 1996). In der Klasse West ist der Einfluß der Industrieregion Halle-Leipzig-Bitterfeld als Quellgebiet auch für große Partikel von Bedeutung.

Auch für Nitrat, Sulfat und Ammonium als Bestandteile der großen Partikel ergibt sich eine stärkere Abhängigkeit der Konzentrationen von der Trajektorienklasse als von der Tageszeit. Die Inhomogenität der Partikelzusammensetzung und die kurze Lebensdauer der Partikel führen zusammen mit den unterschiedlichen Witterungsbedingungen in einer Klasse dazu, daß sich nur noch einzelne Ergebnisse der Klassifikation mit den vorliegenden Informationen begründen lassen. Für die großen Partikel gilt ebenso wie für die kleinen Partikel, daß sich die Konzentrationen in den verschiedenen Klassen maximal um den Faktor 2 bis 4 unterscheiden, während die Variabilität der Meßwerte in einer Klasse teilweise bis zu zwei Größenordnungen beträgt.

Tabelle 4.2 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) der Nitrat-, Sulfat- und Ammoniumkonzentrationen in den großen Partikeln für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

NO_3^- [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	1010	755	740	467	388
Ost		(562)	(394)	(191)	
Süd		702	578	691	399
West		841	1042	193	214
X	1137	(1045)	786	221	231

SO_4^{2-} [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	328	176	385	191	71
Ost		(284)	(128)	(124)	
Süd		423	485	272	64
West		384	623	60	48
X	282	196	457	81	66

NH_4^+ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	178	39	121	87	29
Ost		(107)	(48)	(77)	
Süd		78	116	68	8
West		123	267	71	0
X	324	(108)	142	57	8

Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium

Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium wurden in den kleinen Partikeln abgesehen von wenigen Ausnahmen nur in geringen Konzentrationen gefunden. Die Klassifikation der Konzentrationen dieser Ionen nach Trajektorien und Tageszeiten (Tab. 4.3) liefert für die Mediane der Mittagmessungen folgende Ergebnisse:

Chlorid, das auf den Impaktorstufen 1 bis 3 gesammelt wird, ist entweder anthropogener Herkunft, oder es werden die kleinsten Seesalzpartikel erfaßt. Da Chlorid auch bei Verbrennung von salzhaltiger Kohle entsteht, können die Konzentrationen insbesondere in Melpitz stark von lokalen Quellen beeinflusst sein. Die hohen Chloridkonzentrationen in der Klasse Nord in Melpitz 1994 sind auf die Advektion von

Seesalzpartikeln zurückzuführen: Die Trajektorien zeigten, daß die Luft schnell von der Nordsee nach Sachsen gelangt war. Zudem sind die Natriumkonzentrationen ebenfalls erhöht, und in den großen Partikeln sind sowohl Chlorid als auch Natrium ebenfalls in hohen Konzentrationen vorhanden (Tab 4.4). In der Klasse West war bei den Hauptionen der Einfluß der Industrieregion Halle-Leipzig-Bitterfeld hervorgehoben worden. Daß in dieser Klasse auch Chlorid anthropogenen Ursprungs war, muß auch aufgrund der geringen Natriumkonzentrationen angenommen werden. Auf die Meßkampagne in Melpitz 1991 wird im Detail weiter unten eingegangen (Abb. 4.13).

Die hohen Natriumkonzentrationen in der Trajektorienklasse Nord sind wie bei Chlorid auf Seesalzpartikel zurückzuführen. Die höchsten Natriumkonzentrationen wurden in Melpitz ebenfalls für die Klassen Ost, Süd oder X bestimmt. In diesen Klassen wurden auch die höchsten Konzentrationen anthropogener Partikelkomponenten gemessen. Da die einzige wesentliche Quelle für Natrium Seesalz ist (Tab. 1.1), deutet dies darauf hin, daß die Reaktion von Seesalzpartikeln mit Schwefelsäure und Salpetersäure (Kap. 3.2.2) zum Verlust von Chlorid und der Festlegung von Natrium in Verbindungen mit Sulfat und Nitrat geführt hat.

Kalium ist eine anthropogene Partikelkomponente, und es zeigt sich, daß während der Meßkampagnen in Melpitz die Konzentrationen, ebenso wie die von Nitrat, Sulfat und Ammonium, in den Klassen Ost, Süd oder X maximal waren. Bei den Messungen auf dem Hohen Peißenberg waren sie, abgesehen von einem extrem hohen Einzelwert in der Klasse Ost, ebenfalls in der Klasse X maximal.

In den großen Partikeln sind Natrium und Kalzium sowie bei Seesalzeinfluß auch Chlorid in höheren Konzentrationen zu finden (Tab. 3.9, Tab. 4.4). Wie bereits bei den kleinen Partikeln beschrieben worden war, wurden 1994 in Melpitz in der Klasse Nord hohe Chloridkonzentrationen aufgrund von Seesalz gemessen. 1991 war in Melpitz zwar auch Seesalz zu finden, aber nur an zwei von elf Tagen, die der Klasse Nord zugeordnet waren, so daß als Median der Mittagskonzentrationen 0 ng/m^3 berechnet werden (siehe auch Kap. 2.4.1 und Abb. 4.13). Natrium weist auch in den großen Partikeln in der Klasse Nord in Melpitz 1991 und 1994 hohe Konzentrationen auf, die auf Seesalz zurückzuführen sind. Zudem wurden für die Klasse X in Melpitz 1993 hohe Natriumkonzentrationen berechnet. Bei dieser Meßkampagne wurden in Klasse X kurze Trajektorien im Bereich von Fronten zusammengefaßt, so daß auch hier davon auszugehen ist, daß chemische Reaktionen mit anthropogenen Gasen während der

langen Verweildauer über Land dazu geführt haben, daß in ursprünglich maritimer Luft Natrium in anderen Verbindungen als mit Chlorid gefunden wird.

Tabelle 4.3 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) der Chlorid-, Natrium-, Kalium und Kalziumkonzentrationen in den kleinen Partikeln für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

Cl ⁻ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	0	15	252	27	27
Ost		(22)	(35)	(0)	
Süd		29	50	0	38
West		20	121	0	24
X	41	(7)	71	0	33

Na ⁺ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	200	68	93	61	14
Ost		(96)	(45)	(358)	
Süd		74	66	59	23
West		48	53	49	5
X	252	(50)	44	41	21

K ⁺ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	70	0	72	57	0
Ost		(167)	(71)	(370)	
Süd		117	130	54	24
West		0	82	51	6
X	708	(0)	84	62	35

Ca ²⁺ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	--	0	62	--	22
Ost		(32)	(0)	--	
Süd		75	48	--	25
West		39	44	--	0
X	--	(15)	54	--	10

-- nicht analysiert

Kalzium ist eine Komponente, die sowohl anthropogenen als auch natürlichen Ursprungs sein kann. Für Kalzium wurden in Melpitz für die Klassen Süd und X die

höchsten Konzentrationen berechnet. Aufgrund der langen Verweildauer der Luft über einem dicht

Tabelle 4.4 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) der Chlorid-, Natrium-, Kalium und Kalziumkonzentrationen in den großen Partikeln für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

Cl ⁻ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	0	20	255	14	5
Ost		(10)	(23)	(0)	
Süd		22	62	41	33
West		31	37	10	16
X	0	(20)	22	0	16

Na ⁺ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	260	46	160	49	28
Ost		(55)	(48)	(47)	
Süd		56	73	59	41
West		103	77	54	17
X	139	(275)	37	28	19

K ⁺ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	5	0	27	19	0
Ost		(0)	(21)	(53)	
Süd		0	30	36	0
West		0	21	27	0
X	66	(0)	22	19	0

Ca ²⁺ [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	--	24	209	--	72
Ost		(107)	(77)	--	
Süd		230	177	--	122
West		203	247	--	61
X	--	(88)	328	--	63

-- nicht analysiert

besiedelten und industrialisierten Gebiet ist davon auszugehen, daß es sich um anthropogenes Kalzium handelt. Auf dem Hohen Peißenberg 1994 sind ebenfalls in der Klasse Süd die Konzentrationen maximal, hier umfaßt die Klasse aber ein emissionsarmes Gebiet, so daß hier anzunehmen ist, daß Kalzium als natürliche mineralische Komponente vorliegt.

Die Klassifikation der Konzentrationen von Chlorid, Nitrat und Kalium liefert für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg Ergebnisse, die sich vor allem mit der Lage der Quellgebiete der einzelnen Komponenten relativ zum Meßort, aber auch mit der vorherrschenden Wetterlage erklären lassen. Aufgrund der größeren Inhomogenität der Partikel unterscheiden sich die Schwerpunkte der Erklärungen bei allen Bestandteilen etwas. Die Konzentrationen in den einzelnen Klassen unterscheiden sich maximal um den Faktor 2 bis 6. Die Variabilität der Konzentrationen ist auch nach der Klassifikation größer als die Differenzen zwischen den Klassen. Minimale und maximale Konzentrationen unterscheiden sich um den Faktor 2 bis 20, in Einzelfällen auch darüber. Der Grund für die verbleibende große Variabilität ist die lokale Ausprägung der Wetterlagen, die durch die Klassifikation nicht erfaßt wird.

Um Details zu zeigen, die aus der Angabe der Mediane der Mittagswerte der klassifizierten Daten nicht deutlich wurden, wird in Abbildung 4.13 die Klassifikation der Chloridkonzentrationen für die Meßkampagne in Melpitz 1991 dargestellt. In den kleinen Partikeln wies Chlorid vor allem einen ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum am Morgen auf, der die Trajektorienabhängigkeit deutlich überwiegt. Ähnlich wie bei Nitrat ist dieser Tagesgang in der Klasse X vor allem auf temperatur- und feuchteabhängige chemische Gleichgewichtsreaktionen zwischen Ammoniumchloridpartikeln und den anthropogenen Gasen Ammoniak und Salzsäure zurückzuführen (SEIDL et al. 1996, siehe auch Kap. 3.2.4). In der Klasse Nord stammt Chlorid überwiegend aus den kleinsten Seesalzpartikeln, die auf der Impaktorstufe 3 ($a_{ed,mittel} = 0,92 \mu\text{m}$) abgeschieden wurden, was aus der Trajektorienrichtung und erhöhten Natriumkonzentrationen zu schließen ist. Hier macht sich die schematische Trennung in kleine und große Partikel bemerkbar (siehe Kap. 2.2.1).

Für die großen Partikel sind die maximalen Konzentrationen von Chlorid (und Natrium) in Klasse Nord zu finden und auf die Advektion maritimer Luft mit Seesalzpartikeln

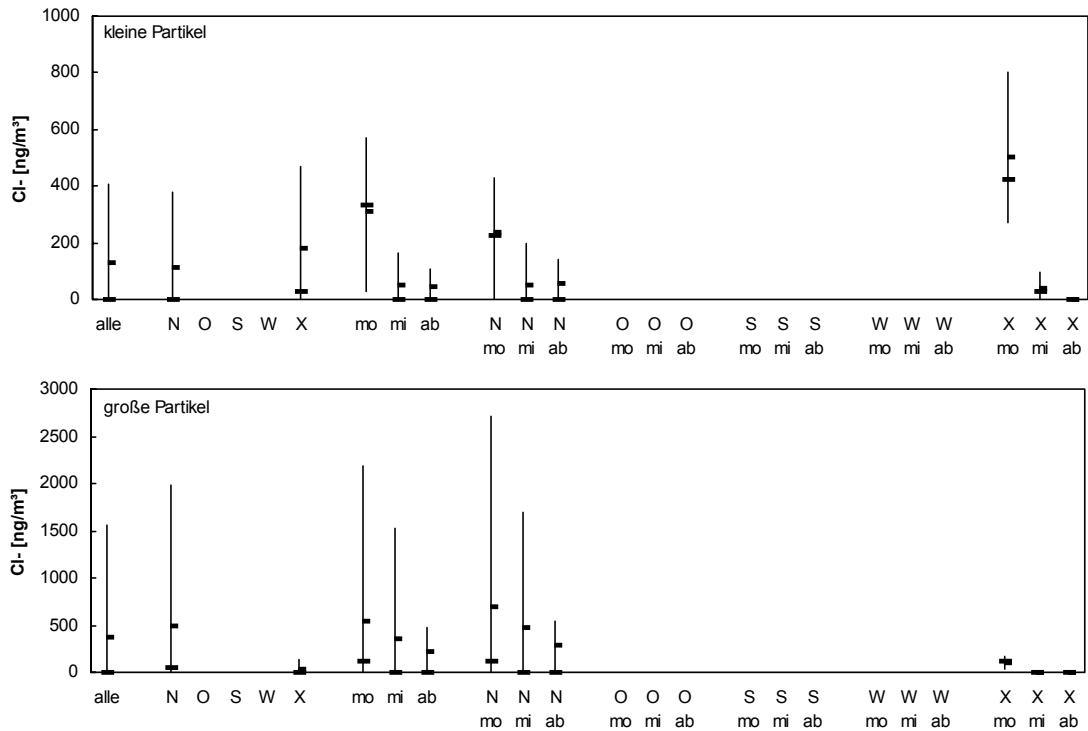


Abbildung 4.13 Melpitz, 26.08.-09.09.1991

Klassifikation der Chloridkonzentrationen in den kleinen und großen Partikeln nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen. Dargestellt sind Median (\dagger), Mittelwert (\blacksquare) und Perzentilabstand P_{90} - P_{10} ($|$).

zurückzuführen (Kap. 3.1.1). Der hier ebenfalls zu erkennende Tagesgang der Konzentrationen ist durch Veränderungen aufgrund von Advektion bedingt, eine Änderung der Schichtung der Atmosphäre kommt wegen der hohen Windgeschwindigkeiten und der damit verbundenen Durchmischung der Atmosphäre nicht als Begründung in Frage. Die Variabilität der Konzentrationen ist in der Klasse Nord sehr groß, da nur an zwei Tagen hohe Chloridkonzentrationen gemessen wurden (Abb. 3.2). An den übrigen Tagen, die ebenfalls dieser Klasse zugeordnet wurden, waren sie erheblich geringer, so daß als Median der Mittagswerte 0 ng/m^3 berechnet werden (Kap. 2.4.1).

Ruß

Die Klassifikation der Rußkonzentrationen (Abb. 4.14) ergibt wie bei den Hauptionen, daß die Klassifikation nach Trajektorienklassen mit Unterschieden zwischen den mittleren Konzentrationen bis zum Faktor 3 einen größeren Einfluß hat als die nach Tageszeiten. Eine Ausnahme bildet die Meßkampagne in Melpitz 1991, bei der extreme

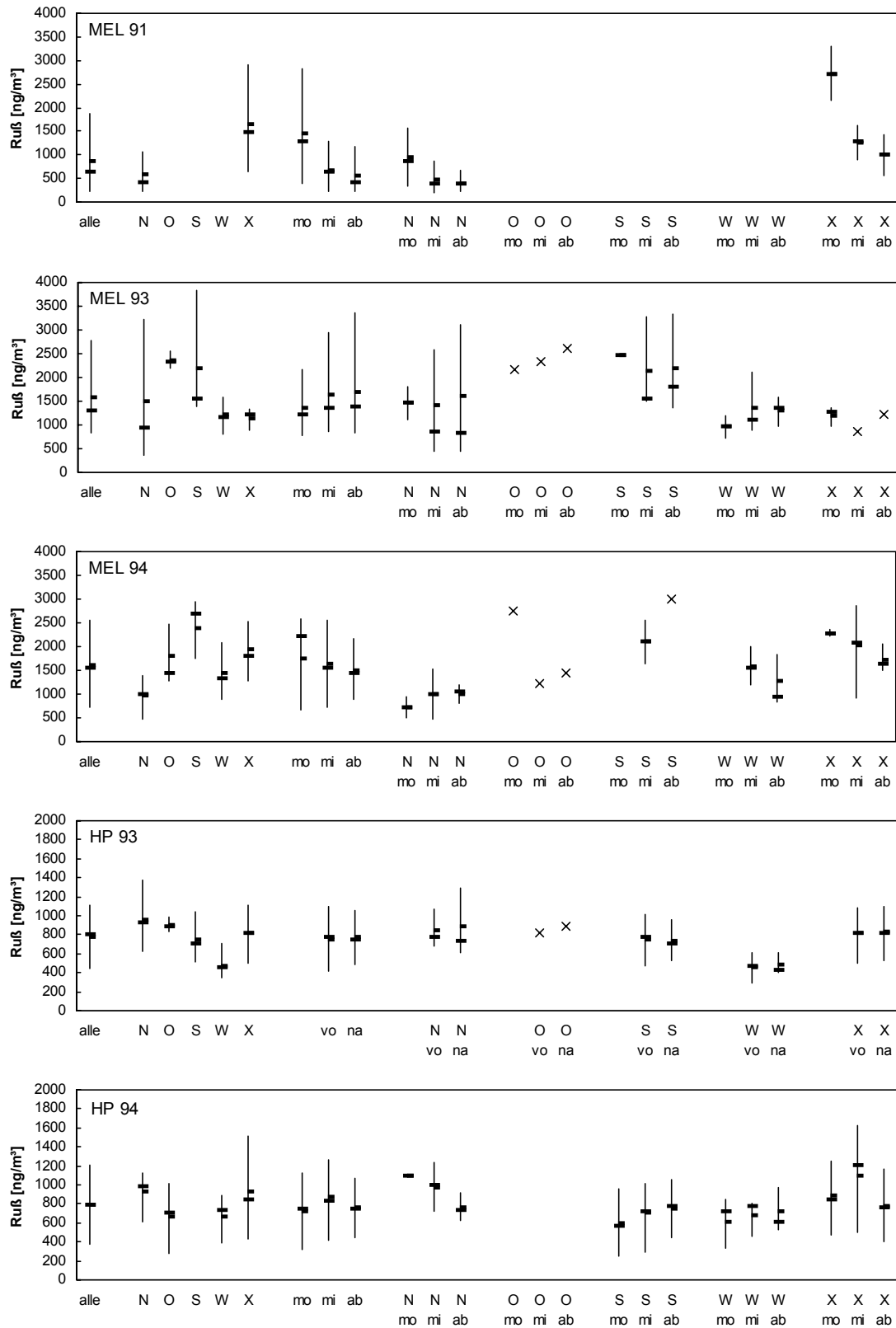


Abbildung 4.14 Klassifikation der Rußkonzentrationen (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten) nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\pm), Mittelwert (\bar{x}) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ (\square) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur einzelne Messungen vorlagen.

Tagesgänge zu beobachten waren, die auf die Änderung der Schichtung der Atmosphäre und den Einfluß lokaler Quellen zurückzuführen sind (Kap. 3.2.3). Die Variabilität der Rußkonzentrationen ist auch nach der Klassifikation in fast allen Fällen größer als die Differenz zwischen den einzelnen Klassen.

Die höchsten Konzentrationen wurden bei den Meßkampagnen in Melpitz für die Klassen Süd, Ost oder X berechnet, in der Klasse Nord waren sie am geringsten. Auf dem Hohen Peißenberg wurden für die Trajektorienklasse Nord hingegen hohe Konzentrationen bestimmt, in den Klassen Süd und West waren die Konzentrationen am geringsten. Damit liefert die Trajektorienklassifikation der Rußkonzentrationen die gleichen Ergebnisse wie die der Massenkonzentrationen der Hauptionen Sulfat und Ammonium in den kleinen Partikeln.

Die Tagesgänge der Rußkonzentrationen verliefen hingegen anders als die von Sulfat und Ammonium in den kleinen Partikeln (Abb. 4.11 und 4.12). Da Ruß chemisch weitgehend inert ist, werden Veränderungen durch Advektion sowie durch Änderungen der Atmosphärensichtung hervorgerufen, nicht jedoch durch chemische Reaktionen. Tagesgänge mit Maxima bei den Morgenmessungen wurden in Melpitz 1991 in der Klasse X, 1993 in den Klassen Nord, Süd und X, 1994 in den Klassen Ost und X und auf dem Hohen Peißenberg 1994 in der Klasse Nord gefunden. In Melpitz überwiegen in den Klassen Ost, Süd und X Hochdruckwetterlagen mit stabiler Schichtung, und die lokalen Emissionen sind morgens maximal. In der Klasse Nord waren die Temperaturen relativ gering (Tab. 4.1), so daß ebenfalls die lokalen Emissionen für die hohen Konzentrationen verantwortlich sind.

Wasserlösliche Masse und Gesamtmasse der Partikel

In Tabelle 4.5 ist die Klassifikation der Massenkonzentrationen der wasserlöslichen Masse der kleinen und der großen Partikel dargestellt. Die wasserlösliche Masse der kleinen Partikel wird vor allem von Sulfat, Nitrat und Ammonium bestimmt und weist daher auch bei der Klassifikation die gleichen Charakteristika wie diese Ionen auf. Die maximalen Konzentrationen wurden für die Meßkampagnen in Melpitz für die Klassen Ost, Süd und X bestimmt, die minimalen für die Klasse Nord. Auf dem Hohen Peißenberg waren hingegen die Konzentrationen in den Klassen Nord und Ost maximal, in den Klassen West und Süd minimal. Hohe mittlere Konzentrationen werden also für die Klassen berechnet, in denen antizyklonale Wetterlagen mit Luft kontinentalen

Ursprungs vorherrschten und Ballungsgebiete überströmt wurden, niedrige hingegen für Klassen, in denen zyklonale Wetterlagen mit maritimen Luftmassen vorherrschten und ein emissionsarmes Gebiet überströmt wurde. Die Tagesgänge der Konzentrationen der wasserlöslichen Masse der kleinen Partikel werden von Sulfat und Ammonium bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit von Nitrat dominiert nicht, da die Sulfatkonzentrationen um den Faktor 2 bis 5 höher waren als die von Nitrat.

Die wasserlösliche Masse der großen Partikel besteht vor allem aus Nitrat und Sulfat. Die Konzentrationen von Nitrat sind hier größer als die von Sulfat, so daß die Klassifikation im wesentlichen mit der der Nitratkonzentrationen in den großen Partikeln übereinstimmt. Maximale Konzentrationen wurden in Melpitz für die Klassen X und West bestimmt, hinzu kommen 1991 und 1994 hohe Konzentrationen der löslichen Masse in der Klasse Nord, die durch hohe Natrium- und Chloridkonzentrationen bedingt sind. Auf dem Hohen Peißenberg waren die Konzentrationen der löslichen Masse in der

Tabelle 4.5 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) der Konzentrationen der löslichen Masse in den kleinen (LM kl.) bzw. in den großen (LM gr.) Partikeln für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

LM kl. [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	6629	8269	10311	8418	7010
Ost		(20129)	(12250)	(11262)	
Süd		16431	21528	3791	1974
West		9010	18866	3822	1091
X	16048	(5180)	21752	5294	5777

LM gr. [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	1973	1543	2343	708	688
Ost		(1125)	(754)	(492)	
Süd		1444	1540	1239	744
West		1771	1968	406	401
X	2008	(1753)	1777	380	421

Klasse Süd maximal (hohe Kalziumkonzentrationen), in den Klassen West und X minimal. Tagesgänge, die mit der Schichtung der Atmosphäre oder Änderungen der lokalen meteorologischen Größen erklärt werden können, ergeben sich wie auch bei den Ionen in den großen Partikeln nicht.

Die Klassifikation der Gesamtmasse der kleinen Partikel (Tab. 4.6) ergibt die gleichen Charakteristika wie die Klassifikation der löslichen Masse. In Melpitz wurden die höchsten mittleren Konzentrationen in den Klassen Ost, Süd oder X gemessen, in denen antizyklonale Wetterlagen und kontinentale Luftmassen vorherrschten und Gebiete mit starken Emissionen überströmt wurden. Auf dem Hohen Peißenberg wurden die höchsten mittleren Konzentrationen in den Klassen Nord und X gemessen. Zusätzlich wurden für die Klasse Süd hohe Massenkonzentrationen bestimmt. In dieser Klasse waren die Kalziumkonzentrationen hoch, was bei der Diskussion der Klassifikation der Ionen auf einen hohen mineralischen Anteil der Partikel zurückgeführt wurde.

Obwohl die Gesamtmasse der großen Partikel überwiegend aus unlöslichem Material besteht (Tab. 3.24) zeigt die Klassifikation nach Trajektorien im wesentlichen die glei-

Tabelle 4.6 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) der Konzentrationen der Gesamtmasse der kleinen (M kl.) bzw. der großen (M gr.) Partikeln für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

M kl. [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	15111	10041	20915	14620	13149
Ost		(34826)	(22359)	(20324)	
Süd		29242	125331	11382	12567
West		16015	24741	7154	8071
X	22806	(10355)	36718	13089	16767

M gr. [ng/m ³]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	6640	6001	6433	3252	1704
Ost		(8069)	(4259)	(3252)	
Süd		5947	7137	6829	3417
West		5169	4261	939	2581
X	8632	(5787)	6481	2764	2368

chen Charakteristika wie die der löslichen Masse. Die Tatsache, daß sich die Klassifikationen von löslicher Masse und Gesamtmasse so ähnlich sind, deutet darauf hin, daß die Zusammensetzung der Partikel an beiden Meßorten für alle Klassen sehr ähnlich ist.

Sowohl für die lösliche Masse als auch für die Gesamtmasse der Partikel unterscheiden sich die Konzentrationen zwischen den Klassen maximal um den Faktor 3. Die Variabilität ist auch nach der Klassifikation größer, es ergeben sich Unterschiede zwischen minimalen und maximalen Konzentrationen in einer Klasse von Faktor 3 bis über 60.

Veränderung der Variabilität der Massenkonzentrationen durch die Klassifikation

Zum Abschluß dieses Kapitels wird zusammenfassend die Veränderung der Variabilität der Konzentrationen der einzelnen Partikelbestandteile sowie der löslichen Masse und der Gesamtmasse der Partikel durch die Klassifikation betrachtet. In Abbildung 4.15 ist für alle Meßkampagnen zusammengefaßt das Verhältnis des Perzentilabstands der klassifizierten Meßwerte zu dem aller Meßwerte $(P_{90}-P_{10})_{\text{klass}}/(P_{90}-P_{10})_{\text{alle}}$ jeweils für die einzelnen chemischen Partikelbestandteile, die lösliche Masse und die Gesamtmasse der kleinen Partikel als Maß für die Änderung der Variabilität dargestellt. Die Variabilität nimmt durch die Klassifikation nach Trajektorien im Mittel für alle betrachteten Größen um etwa 25 % ab, bei der Klassifikation nach Tageszeiten nur um etwa 10 %. Die Kombination beider Klassifikationskriterien führt schließlich zu einer Abnahme der Variabilität um im Mittel 40 %. Für die Konzentrationen von Ammonium und Nitrat nimmt die Variabilität durch die Klassifikation nach Trajektorien etwas stärker ab als für die übrigen Ionen. Hier werden nicht nur Konzentrationsunterschiede durch die unterschiedliche Herkunft der Luft erfaßt, sondern auch die Temperaturabhängigkeit.

Für die großen Partikel (Abb. 4.16) unterscheidet sich die Änderung der Variabilität durch die Klassifikation nach Trajektorienklassen für die einzelnen Ionen stärker als für die kleinen Partikel. Ihre Zusammensetzung ist inhomogener und lokale bzw. regionale Quellen sind aufgrund der kurzen Lebensdauer der Partikel von größerer Bedeutung. Die Variabilität der Konzentrationen vermindert sich im Mittel um etwa 20 %. Die Variabilität der Chloridkonzentrationen nimmt jedoch um etwa 40 % ab, da Chlorid in den großen Partikeln nur bei ganz bestimmten Wetterlagen (Nordwestwetterlagen mit hoher Windgeschwindigkeit ohne Niederschlag) stets in der Klasse Nord zu finden ist. Die Klassifikation nach Tageszeiten wirkt sich auf die Variabilität kaum aus.

Für beide Partikelgrößenklassen bleiben die Spannweiten der Variabilität in fast allen Fällen sehr groß, was auf große Unterschiede der Effekte der Klassifikation zwischen den verschiedenen Meßkampagnen für die einzelnen Partikelbestandteile hinweist. Eine

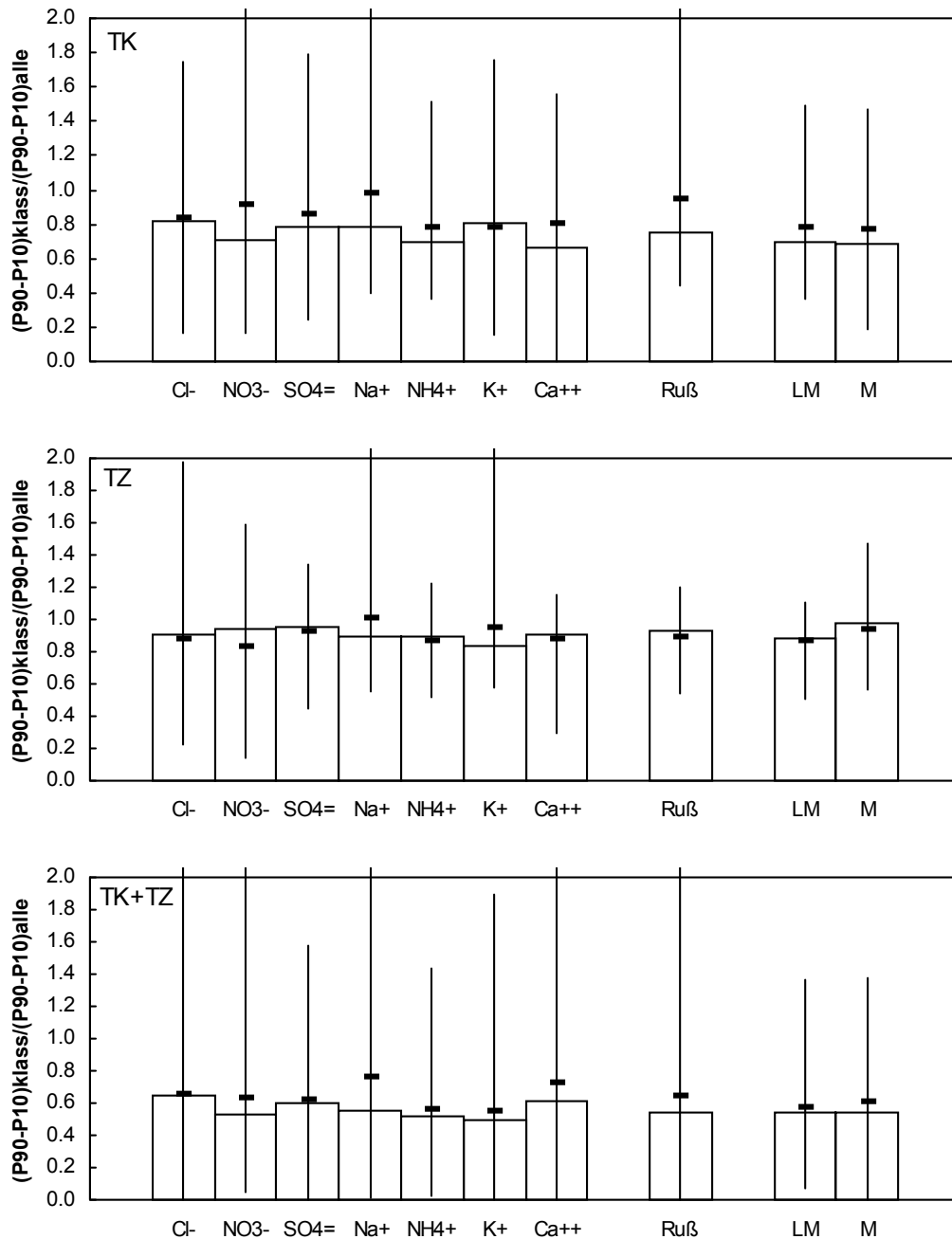


Abbildung 4.15 Änderung der Variabilität der der Massenkonzentrationen der chemischen Bestandteile sowie der löslichen Masse und der Gesamtmasse der kleinen Partikel durch die Klassifikation nach Trajektorien- (TK), Tageszeiten- (TZ) und Trajektorien-Tageszeitenklassen (TK+TZ). Dargestellt sind Median (Säulen), Mittelwert (\bar{x}) sowie Minimum und Maximum ($|$) des Verhältnisses der Perzentilabstände der klassifizierten Daten zu allen Daten $(P_{90}-P_{10})_{\text{klass}}/(P_{90}-P_{10})_{\text{alle}}$ für Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Kalzium, Ruß, lösliche Masse (LM) und Gesamtmasse (M) für alle Meßkampagnen zusammengefaßt.

Zunahme der Variabilität beruht auch hier wieder darauf, daß die Verteilung der Meßwerte in der betreffenden Klasse flacher geworden ist oder daß nur noch Extremwerte übriggeblieben sind. Die verbleibende Variabilität ist damit zu begründen, daß durch die

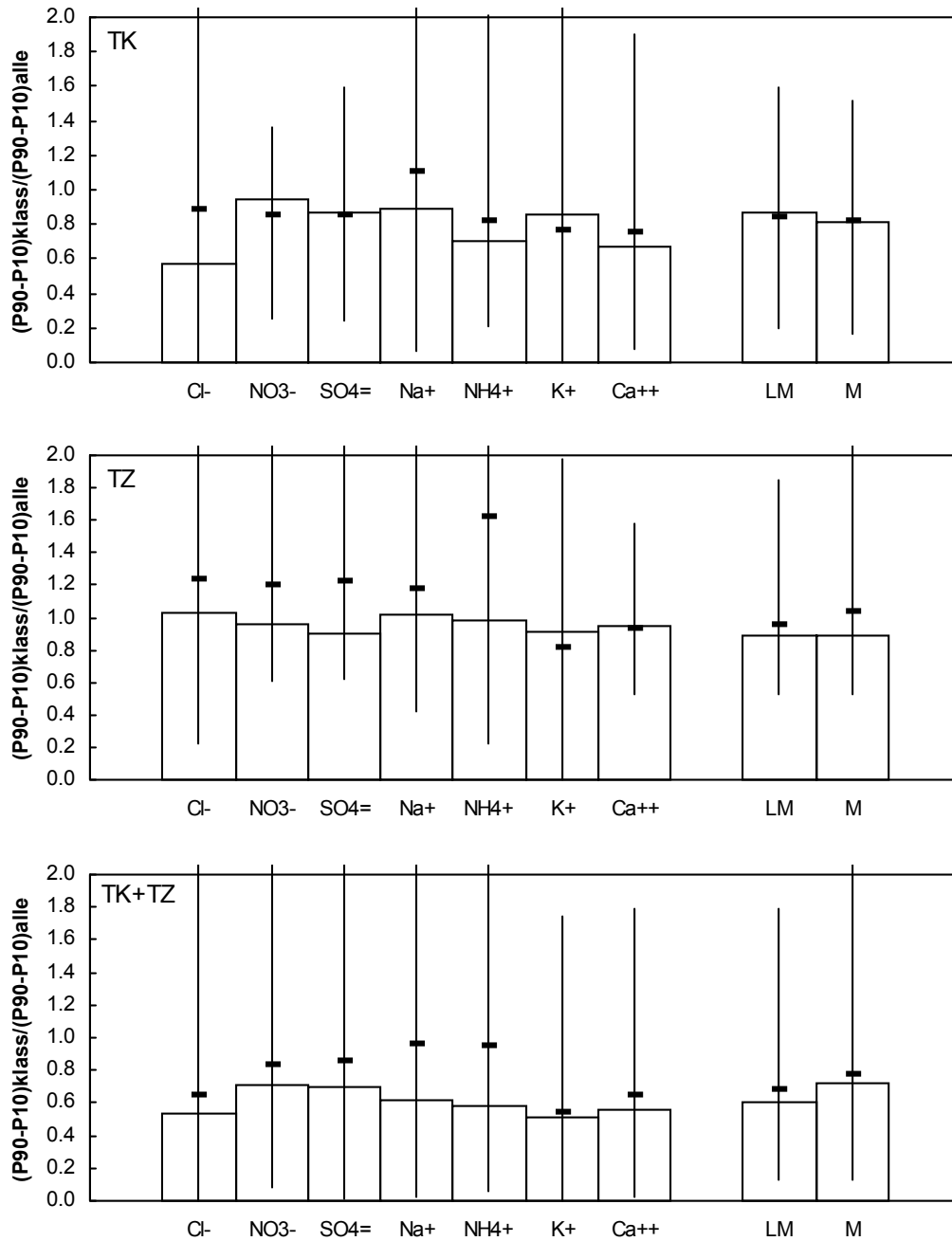


Abbildung 4.16 Änderung der Variabilität der der Massenkonzentrationen der chemischen Bestandteile sowie der löslichen Masse und der Gesamtmasse der großen Partikel durch die Klassifikation nach Trajektorien- (TK), Tageszeiten- (TZ) und Trajektorien-Tageszeitenklassen (TK+TZ). Dargestellt sind Median (Säulen), Mittelwert (\pm) sowie Minimum und Maximum (\square) des Verhältnisses der Perzentilabstände der klassifizierten Daten zu allen Daten $(P_{90}-P_{10})_{\text{klass}}/(P_{90}-P_{10})_{\text{alle}}$ für Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Kalzium, lösliche Masse (LM) und Gesamtmasse (M) für alle Meßkampagnen zusammengefaßt.

Klassifikation nicht alle Faktoren erfaßt werden können, die einen Einfluß auf die Konzentrationen haben. Die lokale Ausprägung der Wetterlage sowie der Einfluß lokaler bzw. regionaler Quellen werden nicht berücksichtigt. Das führt dazu, daß auch nach der Klassifikation die Variabilität innerhalb einer Klasse größer ist als die Unterschiede

zwischen den Klassen und den Meßkampagnen, wie die Diskussion der Klassifikation der einzelnen Bestandteile ergab.

Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Klassifikation der Massenkonzentrationen der verschiedenen Partikelbestandteile nach Rückwärtstrajektorien und Tageszeiten zu einer meteorologisch begründbaren Veränderung der Mediane und zu einer Verminderung der Variabilität führt. Im Gegensatz zur Klassifikation der meteorologischen Meßgrößen (Kap. 4.2.1) vermindert sich die Variabilität stärker durch die Klassifikation nach Trajektorien als durch die Klassifikation nach Tageszeiten. Die größte Verminderung der Variabilität wird wiederum durch die Kombination beider Klassifikationskriterien erreicht.

Durch die Klassifikation werden wesentliche Charakteristika der Klassen hervorgehoben, obwohl nicht alle Wetterlagen und unterschiedliche Jahreszeiten erfaßt wurden. In Melpitz wurden hohe Konzentrationen in den Klassen Ost, Süd und X gemessen, in denen kontinentale Luftmassen und Hochdruckwetterlagen vorherrschten, geringe Konzentrationen hingegen in den Klassen Nord und West, die von maritimer Luft und zyklonalen Wetterlagen bestimmt waren und in denen häufig Niederschläge auftraten. Seesalz wurde nur bei einzelnen Messungen gefunden, die alle der Klasse Nord zugeordnet waren. Hohe Konzentrationen in der Klasse West sind durch die Überströmung der Industrieregion Halle-Leipzig-Bitterfeld bei westlicher Anströmung ohne Niederschläge zu begründen. Auf dem Hohen Peißenberg wurden in der Klasse Nord hohe Konzentrationen gemessen, da Trajektorien aus dem Sektor Nordwest bis Nord fehlen und im Sektor Nord bis Nordost der Großraum München liegt. In der Klasse Süd wurden hingegen wegen der Überströmung der Alpen nur geringe Konzentrationen gemessen. Die Zusammenschau aller Meßkampagnen zeigt, daß sich bei den Begründungen für die Unterschiede zwischen den Klassen eine übergreifende Unterteilung in Klassen mit überwiegend zyklonalen bzw. antizyklonalen Wetterlagen und maritimen bzw. kontinentalen Luftmassen ergab. Im Detail mußten jedoch bei der Interpretation der Ergebnisse die spezielle meteorologische Situation während der Meßkampagne und die geographische Lage der Meßorte (Höhe über der Umgebung und Emissionssituation) berücksichtigt werden.

Die Konzentrationen unterscheiden sich zwischen den Klassen um den Faktor 2 bis 6, in Einzelfällen auch bis zu einer Größenordnung. Die Variabilität ist mindestens genauso groß wie die Unterschiede zwischen den Klassen. Sie ist verhältnismäßig gering, wenn nur wenige Werte in einer Klasse zusammengefaßt sind, kann aber auch bis zu Faktor 80 zwischen minimaler und maximaler Konzentration betragen.

4.2.3 Relative chemische Zusammensetzung der Partikel

In Kapitel 3.3.4 (Tab. 3.17 und 3.20) ist gezeigt worden, daß die mittlere relative chemische Zusammensetzung der Partikel bei den hier beschriebenen Meßkampagnen sehr ähnlich war. Dies ergab sich sowohl für die Anteile der Ionen an der wasserlöslichen Masse als auch für die Anteile von Ruß und wasserlöslicher Masse an der Gesamtmasse der Partikel. In diesem Kapitel soll nun überprüft werden, ob sich durch die Klassifikation Unterschiede in der relativen Zusammensetzung ergeben.

Anteile der einzelnen Ionen an der wasserlöslichen Masse der kleinen Partikel

Die wasserlösliche Masse wurde als Summe der Konzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium berechnet. Daher ergibt die Summe der Anteile der verschiedenen Komponenten an der wasserlöslichen Masse der Partikel immer 1, und ein Hinweis auf fehlende Komponenten kann nicht abgeleitet werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Anteile nicht unabhängig voneinander sind: wenn sich der Anteil einer Komponente ändert, muß sich gleichzeitig der mindestens einer anderen ebenfalls ändern.

Die zusammenfassende statistische Beschreibung der Meßreihen in Kapitel 3.3.4 hat gezeigt, daß Nitrat, Sulfat und Ammonium stets die Hauptbestandteile der löslichen Masse der kleinen Partikel waren (Tab. 3.20). Die Komponenten liegen überwiegend in den Verbindungen Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat vor, wobei Ammoniumnitrat

Tabelle 4.7 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) der prozentualen Anteile von Ammonium an der wasserlöslichen Masse (LM) der kleinen Partikel für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

NH ₄ ⁺ /LM [%]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	24	28	25	30	26
Ost		(29)	(28)	(33)	
Süd		29	26	29	22
West		28	27	29	20
X	24	(30)	27	30	24

in einem temperatur- und feuchteabhängigen Gleichgewicht mit Salpetersäure und Ammoniak in der Gasphase steht (Kap. 3.2.4). Im folgenden wird zunächst die Klassifikation der Anteile dieser drei Ionen an der wasserlöslichen Masse der kleinen Partikel beschrieben.

Der Median des prozentualen Anteils von Ammonium lag zwischen 21 % und 30 % für die einzelnen Meßkampagnen (Tab. 3.20). Durch die Klassifikation nach Rückwärtstrajektorien und Tageszeiten ergibt sich eine Änderung gegenüber dem Median aller Messungen während einer Meßkampagne von weniger als 5 % (Tab. 4.7). Diese Veränderungen lassen sich weder mit der Lage der Meßorte noch mit den meteorologischen Bedingungen in den verschiedenen Klassen begründen.

In Kapitel 3.3.4 wurde gezeigt, daß die Summe der Anteile von Nitrat und Sulfat an der wasserlöslichen Masse der kleinen Partikel zwischen 65 % und 75 % liegt (Tab. 3.20). Dies gilt sowohl für die Mediane als auch für mehr als 90 % aller Einzelmessungen. Durch die Gleichgewichtsreaktion mit der Gasphase ändert sich der Anteil von Nitrat an der löslichen Masse der kleinen Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur. In Abbildung 4.17 ist dieser Zusammenhang aufgetragen. Die Abnahme des Nitratanteils mit zunehmender Temperatur ist deutlich zu erkennen, es verbleibt allerdings eine große Variabilität der Werte bei gleicher Temperatur. Im Temperaturbereich zwischen 15 °C und 20 °C ist das Gleichgewicht zwischen Partikel- und Gasphase auch von der relativen Feuchte abhängig (siehe Kap. 3.2.4). Dieser Einflußfaktor ist aber nicht alleine für die Variabilität verantwortlich. Ein Zusammenhang des Nitratanteils mit der Trajektorienklasse läßt sich in der Abbildung jedoch nicht erkennen.

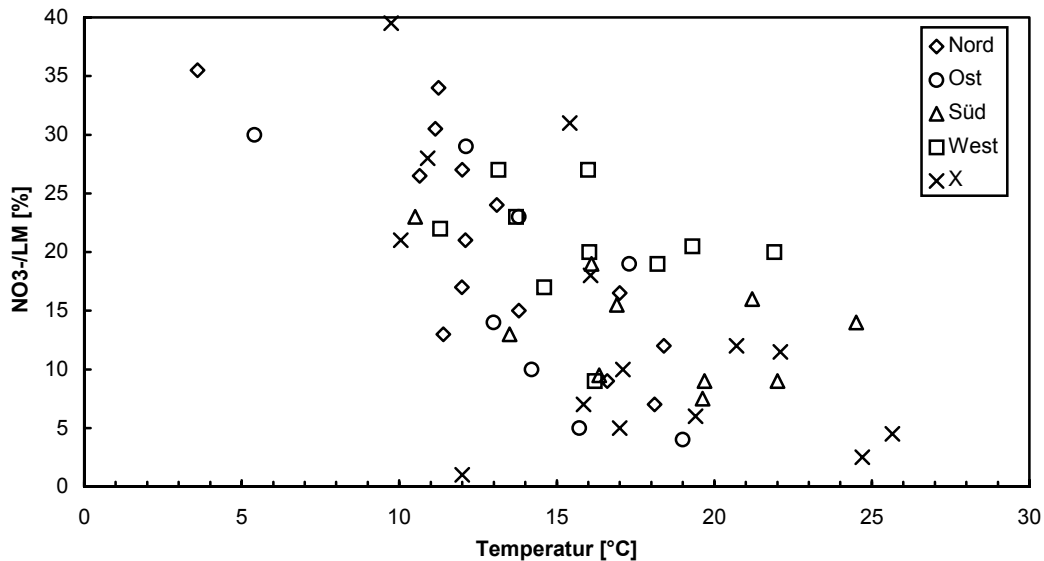


Abbildung 4.17 Zusammenhang zwischen dem prozentualen Anteil von Nitrat an der wasserlöslichen Masse (LM) der kleinen Partikel und der Temperatur. Aufgetragen sind die Mediane der nach Trajektorien und Tageszeit klassifizierten Daten für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für alle Meßkampagnen.

Die Unterschiede zwischen den Medianen der Nitratanteile in den Trajektorienklassen (Tab. 4.8) lassen sich nicht alleine auf unterschiedliche mittlere Temperaturen (Tab. 4.1) zurückzuführen. Es ist daher auch davon auszugehen, daß sie von weiteren Faktoren wie der Herkunft der Luft abhängen. Auf der Grundlage der vorliegenden Messungen lassen sich diese Einflußfaktoren jedoch nicht trennen, dazu müßten in allen Klassen hinreichend viele Messungen bei Temperaturen unter 15 °C (nur partikuläres Ammoniumnitrat) bzw. über 20 °C (kein Ammoniumnitrat in Partikeln) vorliegen. Die Tagesgänge des Nitratanteils zeigen ebenfalls deutlich einen Zusammenhang mit Temperatur, in Melpitz war es stets morgens am kältesten (unter 15 °C) und der Nitratanteil war maximal. Auf dem Hohen Peißenberg waren die Tagesgänge nicht so stark ausgeprägt, da die Temperaturen morgens höher waren.

Die Veränderung der Nitratanteile in Abhängigkeit von der Temperatur hat unmittelbare Auswirkungen auf die Anteile von Sulfat an der wasserlöslichen Masse der kleinen Partikel (Tab. 4.8). Da sich die Anteile der beiden Anionen zu etwa 70 % ergänzen, nehmen die Sulfatanteile mit zunehmender Temperatur zu, auch wenn hier kein ursächlicher Zusammenhang besteht. Bei den Meßkampagnen in Melpitz werden die höchsten Sulfatanteile für die Klassen Süd, Ost und X berechnet, in denen auch die höchsten absoluten Konzentrationen gemessen wurden (Kap. 4.2.2, Abb. 4.11). Im Tagesverlauf war der Sulfatanteil morgens am geringsten, da der Nitratanteil maximal war.

Tabelle 4.8 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) der prozentualen Anteile von Nitrat bzw. Sulfat an der wasserlöslichen Masse (LM) der kleinen Partikel für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

NO_3^-/LM [%]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	7	15	27	9	24
Ost		(19)	(5)	(4)	
Süd		16	8	16	9
West		19	27	9	21
X	5	(5)	31	6	12

$\text{SO}_4^{2-}/\text{LM}$ [%]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	62	54	38	59	48
Ost		(51)	(65)	(49)	
Süd		54	65	52	65
West		50	43	57	53
X	63	(64)	39	62	61

Für die Ionen Chlorid, Natrium, Kalium und Kalzium ergeben sich auch nach der Klassifikation mittlere Anteile an der wasserlöslichen Masse der kleinen Partikel unter 2 %. Berücksichtigt man weiterhin die Abhängigkeit der Anteile voneinander (aufgrund des Berechnungsverfahrens) liefern diese Zahlen keine interpretierbaren Ergebnisse für die Klassifikation dieser Ionen. Bei einzelnen Messungen in Melpitz 1991 und 1994 waren höhere Chloridanteile (10 % bis 15 %) in der Klasse Nord zu finden, in der auch die Konzentrationen von Chlorid (und Natrium) deutlich erhöht waren, weil Seesalzpartikel mit einer nordwestlichen Strömung bis nach Melpitz gelangten.

Anteile der einzelnen Ionen an der wasserlöslichen Masse der großen Partikel

Bei den großen Partikeln variiert die Zusammensetzung stärker als bei den kleinen Partikeln, da sie eine kürzere Lebensdauer haben und daher lokale bzw. regionale Quellen von größerer Bedeutung sind. Die Hauptionen der großen Partikel sind Nitrat, Sulfat, Kalzium, Natrium und Ammonium, bei Einfluß maritimer Luft auch Chlorid.

In Tabelle 4.9 sind die Anteile von Nitrat und Sulfat an der wasserlöslichen Masse der großen Partikeln für die Trajektorienklassen zusammengestellt. Die maximalen Anteile

ergeben sich für die Klassen, in denen die höchsten Konzentrationen in den kleinen Partikeln gemessen wurden, nämlich in Melpitz für Nitrat in den Klassen Ost und X, für Sulfat in den Klassen Ost, Süd und X und auf dem Hohen Peißenberg für Nitrat in der Klasse Nord, für Sulfat 1993 in der Klasse Ost.

Die übrigen Ionen haben geringere Anteile an der löslichen Masse der großen Partikel. Natrium, Kalzium und Ammonium weisen Anteile zwischen 10 % und 20 % auf. Chlorid war nur bei einzelnen Messungen vorhanden, in der Klasse Nord in Melpitz 1991 und 1994 ergeben sich Massenanteile bis zu 30 %. Sowohl für Chlorid als auch für Natrium sind die Ergebnisse der Klassifikation der Anteile an der wasserlöslichen Masse der großen Partikel mit der Advektion von Seesalzpartikeln zu begründen. Für die übrigen Ionen liefert die Klassifikation jedoch Ergebnisse, die nicht ohne Kenntnis der chemischen Verbindungen und damit der Massenverhältnisse der Ionen untereinander interpretiert werden können. Da die Zusammensetzung als Verbindungen nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, Verschiebungen der Anteile zugunsten eines Ions in den meteorologischen Zusammenhang einzuordnen. Hier liefert also weder die Klassifikation nach Trajektorienrichtungen noch die nach Tageszeiten verwertbare Ergebnisse.

Tabelle 4.9 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) des prozentualen Anteils von Nitrat und Sulfat an der wasserlöslichen Masse der großen Partikel für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

NO ₃ ⁻ /LM [%]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	51	49	31	63	63
Ost		(50)	(52)	(39)	
Süd		46	37	60	54
West		49	47	55	58
X	51	(60)	44	55	58

SO ₄ ²⁻ /LM [%]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	16	26	19	14	10
Ost		(34)	(17)	(25)	
Süd		26	33	20	9
West		23	23	15	15
X	19	(11)	28	20	12

Anteil von Ruß an der Gesamtmasse der Partikel

Der Anteil von Ruß an der Gesamtmasse der kleinen Partikel liegt bei allen Meßkampagnen zwischen 4 % und 7 % (Kap. 3.3.4, Tab. 3.23). Der Anteil verändert sich gegenüber dem Median aller Messungen durch die Klassifikation nach Trajektorien maximal um 2 %, durch die Klassifikation nach Tageszeiten maximal um 1 % (Tab. 4.10). Für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und 1994 werden für die Klasse Nord relativ geringe Rußanteile berechnet, hier waren auch die Konzentrationen gering. Bei allen Meßkampagnen werden für einzelne Messungen Rußanteile von über 10 % berechnet, die sich aber nicht bestimmten Klassen oder Umgebungsbedingungen zuordnen lassen.

In Melpitz wurden Tagesgänge der Rußanteile mit einem Maximum bei den Morgenmessungen beobachtet, das auf lokale Emissionen zurückgeführt werden kann: In den Morgenstunden wurde in den umliegenden Orten geheizt (überwiegend Kohleheizung), so daß lokal sowohl der Anteil von Ruß an den Partikeln als auch die absoluten Rußkonzentrationen anstiegen (Abb. 4.14). Die Differenz im Tagesverlauf ist mit 1,5-2 % etwas geringer als die Unterschiede zwischen den Trajektorienklassen.

Tabelle 4.10 Median der Mittagswerte (bzw. für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 der Nachmittagswerte) des prozentualen Anteils von Ruß an der Gesamtmasse (M) der kleinen Partikel für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X sowie der Median der nach Tageszeit klassifizierten Werte jeweils für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Werte in Klammern: Mittagswert des einzigen Meßtages in dieser Klasse

Ruß/M [%]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
Nord	2,9	5,0	3,5	4,0	7,0
Ost		(5,0)	(5,0)	(4,0)	
Süd		8,0	2,5	2,5	5,0
West		6,0	5,0	5,0	5,5
X	4,4	(5,0)	5,0	5,0	5,0
morgens	5,0	7,5	6,0		4,0
mittags bzw. vormittags	3,5	5,5	4,0	5,0	5,0
abends bzw. nachmittags	3,5	6,0	5,0	5,0	5,0

Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel

Der Median des mittleren Anteils der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der kleinen Partikel liegt für alle Messungen zwischen 50 % und 62 % (Tab. 3.24). Bei der Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1994 ist er mit 32 % nur etwa halb so groß, wofür keine Begründung gefunden werden konnte. Bei der Berechnung des Anteils der löslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel ergeben sich durch die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Gesamtmasse relative Fehler von im Mittel 8 % (Melpitz) bzw. 11 % (Hoher Peißenberg) für die kleinen Partikel und 20 % bzw. 60 % für die großen Partikel (Kap. 2.2.1).

In Abbildung 4.18 ist die Klassifikation des Anteils der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der kleinen Partikel dargestellt. In Melpitz wurden 1991 sehr große lösliche Anteile in der Trajektorienklasse X bestimmt, sie sind im Mittel etwa 30 % höher als in der Klasse Nord. 1993 waren in Melpitz nur sehr geringe Unterschiede zwischen den Trajektorienklassen zu beobachten. 1994 war der lösliche Anteil in der Klasse Süd sehr gering, in der die absoluten Konzentrationen sehr hoch waren (Tab. 4.5 und 4.6), in der Klasse West sehr groß. Auf dem Hohen Peißenberg wurden die geringsten löslichen Anteile in den Klassen Süd und West gefunden, in denen die absoluten Konzentrationen der Bestandteile relativ gering waren. Tagesgänge der mittleren Anteile der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel lassen sich nicht auf die Veränderung einzelner atmosphärischer Parameter im Tagesverlauf zurückführen, sie kommen vor allem durch einzelne sehr hohe Werte zustande. Insgesamt lassen sich für die kleinen Partikel die Veränderungen des wasserlöslichen Massenanteils nicht mit den meteorologischen Charakteristika der einzelnen Klassen oder durch tageszeitliche Veränderungen begründen.

Bei den großen Partikeln (Abb. 4.19) liegt der mittlere Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse zwischen 20 % und 30 % (für die verschiedenen Meßkampagnen). In der Klasse Nord macht sich bei den Meßkampagnen in Melpitz 1991 und 1994 der Einfluß von Seesalzpartikeln durch erhöhte Anteile der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der großen Partikel bemerkbar. Die große Variabilität kommt hier dadurch zustande, daß Seesalz nur an einzelnen Tagen Bestandteil der Partikel war.

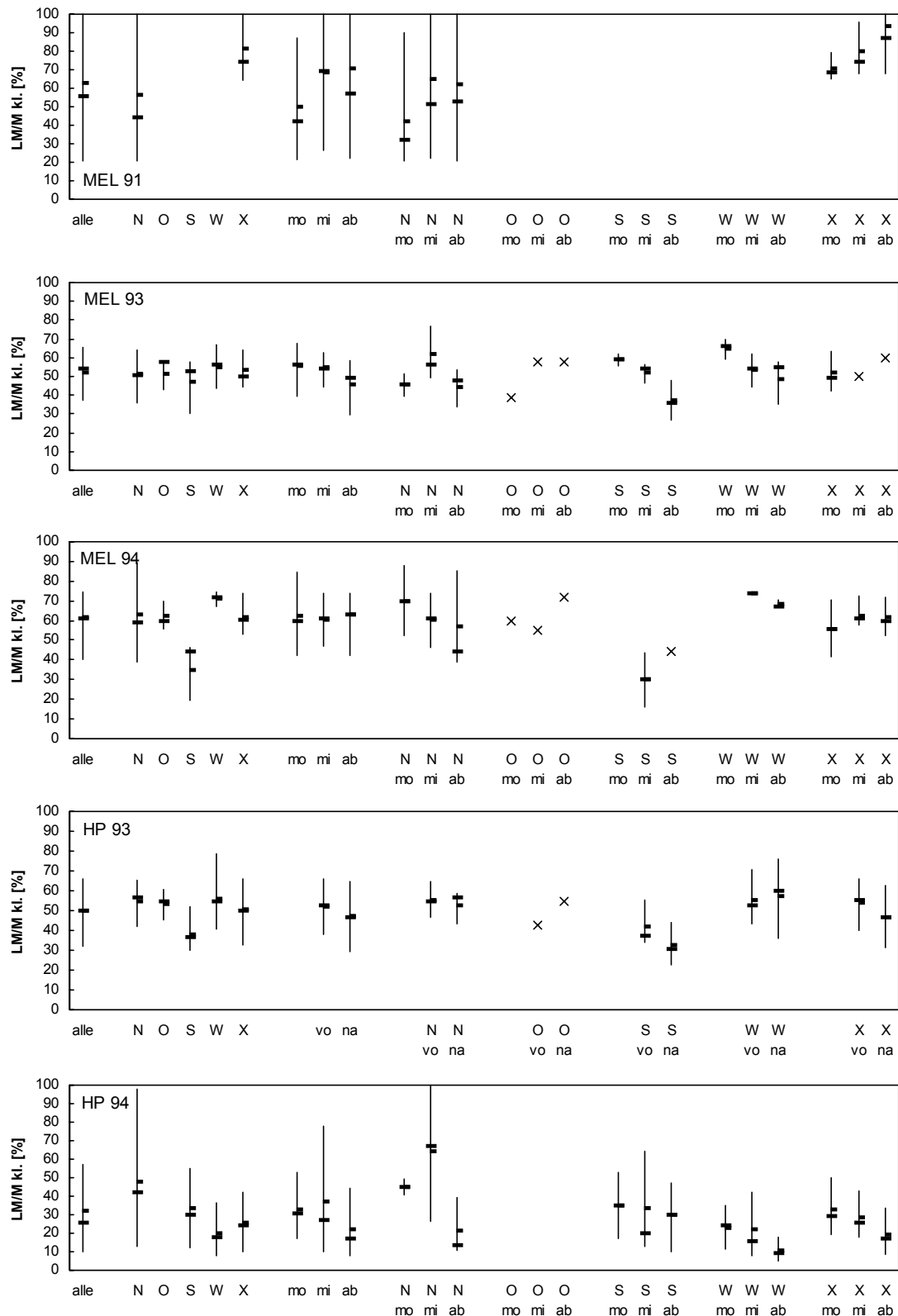


Abbildung 4.18 Klassifikation des prozentualen Anteils der löslichen Masse an der Gesamtmasse der kleinen Partikel (LM/M kl.) nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West, X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeitenklassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\dagger), Mittelwert ($\bar{}$) und der Perzentilabstand P_{90} - P_{10} ($|$) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur Einzelmessungen vorlagen.

Die Variabilität der Anteile der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel (ausgedrückt durch das Verhältnis des Perzentilabstandes P_{90} - P_{10} der klassifizierten Daten zu dem aller Daten) verringert sich durch die Klassifikation nach Trajektorienrichtungen im Mittel relativ um 20 %, bei der Kombination von Trajektorienrichtungen und Tageszeit um 30 %. Dies gilt sowohl für die kleinen als auch für die großen Partikel. Die Variabilität ist mit absolut bis zu 80 % in fast allen Klassen größer als die Differenz zwischen den Klassen, die absolut maximal 40 % beträgt.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Klassifikation der Anteile der Ionen an der wasserlöslichen Masse bzw. von Ruß und löslicher Masse an der Gesamtmasse der Partikel beschrieben. Die kleinen Partikel bestehen zum überwiegenden Teil aus Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat. Der Anteil von Ammonium ist relativ konstant, während die Anteile von Nitrat und Sulfat stark variieren, sich aber stets zu etwa 70 % ergänzen. Die Mediane der Nitratanteile zeigen einen Zusammenhang mit der Temperatur in den Trajektorien-Tageszeitenklassen, der durch die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts von partikulärem Ammoniumnitrat mit Ammoniak und Salpetersäure in der Gasphase bedingt ist. Auf der Grundlage der vorliegenden Messungen ist es nicht möglich, die Einflüsse dieser Temperaturabhängigkeit und einer Veränderung der Zusammensetzung durch die Herkunft und den Weg der Luft zum Meßort zu trennen. Dazu wären Messungen in allen Klassen unter 15°C bzw. über 20 °C nötig. Alle übrigen Ionen sind, abgesehen von einzelnen Situationen, die aber nicht bestimmten Trajektorien-(Tageszeiten-)

Klassen zugeordnet werden konnten, für die Zusammensetzung der kleinen Partikel nicht von Bedeutung.

Die Zusammensetzung der großen Partikel variiert stärker. Ohne Angaben zu den Verbindungen, in denen die Ionen vorliegen, sind die Unterschiede zwischen den Trajektorienklassen jedoch mit den vorliegenden Informationen nicht zu deuten.

Der Anteil von Ruß an der Gesamtmasse der kleinen Partikel beträgt im Mittel 3 bis 8 %. Die Unterschiede zwischen den Trajektorienklassen lassen sich jedoch nicht mit der meteorologischen Situation begründen. In Melpitz sind Tagesgänge mit einem Maximum bei den Morgenmessungen zu erkennen, das auf lokale Emissionen zurückzuführen ist. Die Klassifikation der Anteile der wasserlöslichen Masse an der Gesamt-

masse der Partikel ergibt ebenfalls keine Ergebnisse, die mit der meteorologischen Situation in den verschiedenen Klassen begründet werden können.

Die Klassifikation der relativen Zusammensetzung ergibt, daß die kleinen Partikel in allen Klassen im Mittel eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen und daß Temperaturänderungen zu einer Verschiebung der Anteile von Nitrat und Sulfat führen. Die Variabilität der Anteile ist wesentlich größer als Unterschiede zwischen den Klassen, es lassen sich mit der vorgenommenen Klassifikation jedoch keine bestimmenden Einflußfaktoren herausarbeiten.

4.3 Zusammenfassung

Mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen Partikeleigenschaften und meteorologischen Einflußfaktoren herauszuarbeiten, wurde in diesem Kapitel ein Klassifikationsverfahren angewendet, das auf der Einteilung von Rückwärtstrajektorien für die bodennahe Luftschicht in fünf Klassen beruht und zusätzlich eine Unterscheidung zwischen Messungen zu verschiedenen Tageszeiten vornimmt. Die Trajektorien werden in vier Sektoren mit jeweils 90° um die Haupthimmelsrichtungen Nord, Ost, Süd, West sowie eine fünfte Klasse X für kurze Trajektorien unterteilt. Diese Trajektorienklassen unterscheiden sich durch die vorherrschenden Wetterlagen und charakteristische Luftmassen sowie durch die Lage von größeren Industrieregionen. Nach Tageszeiten wurden Messungen morgens, mittags und abends bzw. auf dem Hohen Peißenberg 1993 vormittags und nachmittags unterschieden. Dieser Klassifikationsschritt dient der Erfassung von Tagesgängen meteorologischer Parameter wie der Temperatur und der Veränderungen der Grenzschicht und ihrer Einflüsse auf die Partikel.

Die Anwendung dieser Klassifikation auf die meteorologischen Meßgrößen Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und -geschwindigkeit sowie Globalstrahlung zeigt, daß sich deutliche Unterschiede zwischen den Medianen in den einzelnen Klassen ergeben und daß die Variabilität der Daten sowohl durch die Klassifikation nach Trajektorienrichtungen als auch vor allem durch die Klassifikation nach Tageszeiten abnimmt. Durch die Klassifikation werden ausgeprägte Tagesgänge der Temperatur, relativen Feuchte und Windgeschwindigkeit in einzelnen Klassen

deutlich. Für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg ergibt sich, daß die Entwicklung der bodennahen Grenzschicht dazu führt, daß im Tagesverlauf insbesondere bei stabilen Wetterlagen in zwei zeitweise voneinander entkoppelten Atmosphärenschichten gemessen wird. An einer Bergstation, die nur etwa 300 m über der Umgebung liegt, ist die lokale meteorologische Situation entscheidend dafür, in welcher Atmosphärenschicht sich die Meßstelle nachts befindet. Die Variabilität bleibt auch nach der Klassifikation im Bereich der Unterschiede zwischen den Klassen und den Meßkampagnen, sie ist auf die spezifische Wetterlage vor Ort zurückzuführen. Einen Hinweis darauf bietet z.B. die starke Streuung der lokalen Windrichtung in den verschiedenen Trajektorienklassen.

Das Klassifikationsverfahren führt auch bei der Anwendung auf die vorliegenden Meßdaten der Massenkonzentrationen zu meteorologisch begründbaren Unterschieden der Mediane der einzelnen Klassen. Hohe Konzentrationen wurden in den Klassen Ost, Süd und X gemessen, die überwiegend durch antizyklonale Wetterlagen und kontinentale Luftmassen gekennzeichnet sind. Geringe mittlere Konzentrationen wurden für die Klassen Nord und West berechnet, in denen antizyklonale Wetterlagen und maritime Luft vorherrschen. Im Detail mußten jedoch zur Interpretation der Meßergebnisse die geographische Lage der Meßorte sowie die spezifische meteorologische Situation herangezogen werden

Die Variabilität der Partikelmeßgrößen in den einzelnen Klassen verringert sich durch die Klassifikation nach Trajektorienrichtungen stärker als durch die nach Tageszeiten. Das heißt, daß Herkunft und Weg der Luft die wesentlichen Einflußfaktoren sind und daß über die charakteristischen Wetterlagen auch lokale meteorologische Parameter sinnvoll Berücksichtigung finden. Der Einfluß der spezifischen Wetterbedingungen ist jedoch erheblich, so daß die verbleibende Variabilität mindestens so groß ist wie die Unterschiede zwischen verschiedenen Klassen und den beiden Meßorten. Insbesondere bei Klassen, denen viele Messungen zugeordnet wurden, ist die Variabilität wesentlich größer als die Unterschiede zwischen den Klassen. Weiterhin ist der Einfluß lokaler bzw. regionaler Quellen für die Variabilität von Bedeutung.

Die Klassifikation der Anteile der Ionen an der wasserlöslichen Masse der Partikel ergab, abgesehen von einzelnen Seesalzepisoden, keine Zusammenhänge zwischen den durch die Klassifikation erfaßten meteorologischen Parametern und der chemischen Zusammensetzung der Partikel und ihrer Variabilität. Das bedeutet, daß sich die chemi-

sche Zusammensetzung der Partikel nicht grundlegend zwischen den beiden Meßorten und für unterschiedliche Luftmassen unterscheidet, sondern vor allem durch die spezifische Wettersituation bedingt wird. Die Veränderung der Anteile von Nitrat und Sulfat läßt sich zu einem großen Teil auf die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und Ammoniak und Salpetersäure in der Gasphase zurückführen. Während der Seesalzepisoden in Melpitz waren in den großen Partikeln neben Natrium und Chlorid in maritimer Luft auch die anderen Ionen in nennenswerten Konzentrationen vorhanden. Hier zeigt sich die Bedeutung von Umwandlungsprozessen und Quellen, die die Zusammensetzung der Partikel auf dem Weg zum Meßort wesentlich verändern. Für die Anteile von Ruß und löslicher Masse an Gesamtmasse der Partikel liefert die Klassifikation ebenfalls keine eindeutigen Zusammenhänge mit meteorologischen Parametern.

Abschließend läßt sich festhalten, daß die Klassifikation nach Trajektorien und Tageszeiten eine Zusammenfassung der Messungen nach ähnlichen Umgebungsbedingungen liefert, die sowohl für die meteorologischen Meßgrößen als auch für die Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile und der Gesamtmasse zu meteorologisch begründbaren Unterschieden zwischen den Medianen in den verschiedenen Klassen führt. Wenn nicht nur noch einzelne Werte den Klassen zugeordnet werden, bleibt aber eine große Variabilität bestehen, die vor allem mit der speziellen Ausprägung der Wetterlage sowie der geographischen Lage des Ortes zu begründen ist. Auch wenn eine Beziehung zwischen den Partikeleigenschaften und der Wettersituation durch diese Klassifikation hergestellt werden kann, ist es jedoch nicht möglich, einen bestimmenden Einflußfaktor hervorzuheben oder quantitative Beziehungen zwischen den meteorologischen Parametern und den Partikelkonzentrationen oder der chemischen Zusammensetzung der Partikel abzuleiten. Der ausgeprägte Einfluß der lokalen Situation bedeutet, daß die Ergebnisse der Meßkampagne an einem Ort nicht repräsentativ für ein größeres Gebiet über längere Zeit sein können. Ebenso ist es aufgrund der großen Variabilität der Meßwerte (Konzentrationsunterschiede bis zu einer Größenordnung im Tagesverlauf und von Tag zu Tag) nicht sinnvoll, Mittelwerte über längere Zeiträume als Ausgangsgrößen zu verwenden.

5 Meteorologische Anwendungen der Meßergebnisse

Als wesentliche Motivation zur Untersuchung von atmosphärischen Aerosolpartikeln wurden in Kapitel 1 deren meteorologische Wirkungen vor allem im Bereich der kurzwelligen Strahlungsbilanz und der Wasserdampfkondensation in der Atmosphäre genannt. Aus den vorliegenden Datensätzen der Partikeleigenschaften und der meteorologischen Meßgrößen (Kap. 3) werden in diesem Kapitel als meteorologische Anwendungen die Absorptionskoeffizienten der Partikel und Erwärmungsraten durch die Absorption solarer Strahlung sowie das Wachstum von Partikeln in Abhängigkeit von der relativen Feuchte untersucht. Auf diese Größen wird die in Kapitel 4 beschriebene Klassifikation nach Rückwärtstrajektorien und Tageszeiten angewendet, um die Effekte der Variabilität der Ausgangsgrößen und ihrer Veränderung auf abgeleitete Größen zu untersuchen und den Einfluß verschiedener Umgebungsfaktoren und ihrer Auswirkungen in der meteorologischen Anwendung herauszuarbeiten.

5.1 Absorption solarer Strahlung durch Partikel

5.1.1 Grundlagen

Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen ist die Strahlungsübertragungsgleichung (Gl. 5.1), die die Änderung der Strahldichte N entlang des durchstrahlten Weges ds aufgrund von Strahlungssenken und -quellen beschreibt.

$$\frac{dN_\lambda}{ds} = -\sigma_{E\lambda} N_\lambda + \sigma_{E\lambda} Q_\lambda \quad (5.1)$$

mit	N_λ	spektrale Strahldichte (Strahlungsenergie, die pro Zeiteinheit, Flächeneinheit und Raumwinkelelement senkrecht durch eine Fläche fließt)
	ds	Wegelement entlang des Strahls
	$\sigma_{E\lambda}$	Volumenextinktionskoeffizient der Atmosphäre bei der Wellenlänge λ
	Q_λ	spektrale Quellenstrahldichte
	λ	Wellenlänge

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die Schwächung der Strahlung durch Absorption und Streuung aus dem Strahl, der zweite Term die Verstärkung der Strahlung durch Streuung in den Strahl und durch Emission.

Durch Integration der Strahlungsübertragungsgleichung über alle Strahlrichtungen und alle Wellenlängen erhält man die Strahlungsbilanzgleichung, die in folgender Form geschrieben werden kann:

$$\frac{1}{c_\lambda} \frac{dS}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{F}_N = -\bar{\sigma}_{AS} S + \bar{\sigma}_{AB} B \quad (5.2)$$

mit	S	Strahlungsangebot (Flußdichte der über alle Wellenlängen integrierten Strahlung, die von allen Richtungen durch ein infinitesimales atmosphärisches Volumen fließt)
	c_λ	Lichtgeschwindigkeit
	t	Zeit
	\vec{F}_N	Vektor der solaren Nettostrahlungsflußdichte
	σ_A	Absorptionskoeffizient der Atmosphäre
	B	über alle Richtungen und alle Wellenlängen des solaren Spektralbereichs integrierte Strahlungsflußdichte der Schwarzkörperstrahlung

Die in dieser Gleichung vorkommenden Mittelwerte sind gewichtete integrale Mittelwerte über den solaren Spektralbereich ($0,3 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 3,5 \mu\text{m}$) des Kehrwerts der Lichtgeschwindigkeit c und des atmosphärischen Absorptionskoeffizienten σ_A mit $\partial N_\lambda / \partial t$, N_λ , B_λ als Wichtungsfaktoren. Der erste Term auf der linken Seite beschreibt die lokale zeitliche Änderung der Energiedichte der solaren Strahlung. Gegenüber dem zweiten Term, der die Bilanz zwischen einfallender und austretender solarer Strahlung im Volumenelement beschreibt, ist er sehr klein. Die beiden Terme auf der rechten Seite der Gleichung sind die negative Volumenabsorptionsrate bzw. die Volumenemissionsrate. Im hier betrachteten solaren Spektralbereich ist die Emission gegenüber der Absorption vernachlässigbar gering, so daß sich die Strahlungsbilanzgleichung näherungsweise schreiben läßt als

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_N \cong -\bar{\sigma}_{AS} S \quad (5.3)$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Volumenabsorptionsrate die wichtigste Größe zur Beschreibung der solaren Strahlungsbilanz ist. Da der gewichtete mittlere Absorptionskoeffizient als die Summe der mittleren Absorptionskoeffizienten aller in der Atmosphäre absorbierenden Substanzen dargestellt werden kann, ist es möglich, bei Kenntnis des Strahlungsangebots die Beiträge einzelner Komponenten zur Strahlungsbilanz zu beschreiben. Im Hinblick auf die Zielstellung dieser Arbeit ist der Beitrag der Aerosolpartikel (Index P) von Interesse, die neben Wasserdampf die wichtigsten Absorber kurzwelliger Strahlung in der Atmosphäre sind. Da hier stets der solaren

Spektralbereich betrachtet wird, wird der Index S im folgenden weggelassen, ebenso entfällt der Mittelungsstrich beim Absorptionskoeffizienten.

Für die Volumenabsorptionsrate der Partikel A_p und Erwärmungsrate dT/dt gilt (BUSEN und HÄNEL 1987, HÄNEL und KASTNER 2000)

$$A_p = \sigma_{AP} S \quad \text{und} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{A_p}{\rho c_p} \quad (5.4)$$

mit σ_{AP} über alle Wellenlängen integrierter Absorptionskoeffizient der Aerosolpartikel
 S Strahlungsangebot
 ρ Luftdichte
 c_p spezifische Wärmekapazität der Luft

Die Integration der Erwärmungsrate über einen Tag liefert die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode ΔT .

Das Strahlungsangebot S läßt sich nach BUSEN und HÄNEL (1987) bzw. HÄNEL und KASTNER (2000) aus Meßwerten der Strahlungsflußdichten der Globalstrahlung G und der direkten Sonnenstrahlung F_S nach Gleichung 5.5 berechnen.

$$S = 2(1 + \alpha_U)G + (1 - 2|\cos\theta_U|)F_S \quad (5.5)$$

mit α_U Erdbodenalbedo am Meßort
 θ_U Zenitwinkel der Sonne vom Meßort aus betrachtet
 G Strahlungsflußdichte der Globalstrahlung
 F_S Strahlungsflußdichte der direkten Sonnenstrahlung

Für die Erdbodenalbedo wurde 0,15 angesetzt, der Wert für Grasland, da an beiden Meßorten in der Umgebung Wiesen vorherrschten. Meßwerte der Globalstrahlung und der diffusen Himmelsstrahlung, die zur Berechnung der Strahlungsflußdichte der direkten Sonnenstrahlung nach Gleichung 5.6 notwendig sind, liegen für die drei Meßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 vor. Die Korrektur mit dem Cosinus des Zenitwinkels der Sonne erfolgt, da die Strahlungsflußdichte der direkten Sonnenstrahlung F_S auf eine Fläche senkrecht zur Einstrahlung bezogen wird, während Globalstrahlung G und diffuse Himmelsstrahlung H auf eine horizontale Fläche bezogen werden.

$$F_S = \frac{G - H}{\cos\theta_U} \quad (5.6)$$

In Mitteleuropa ist Ruß der einzige bedeutende absorbierende Bestandteil der atmosphärischen Aerosolpartikel, so daß sich der Absorptionskoeffizient für trockene Partikel σ_{APtr} , der für die Berechnung der Erwärmungsrate nach Gleichung 5.4 benötigt wird, direkt aus den mit dem Aethalometer gemessenen Rußkonzentrationen ergibt. Die Umrechnung der Konzentrationen in Absorptionskoeffizienten erfolgt durch Multiplikation mit dem spezifischen Absorptionsquerschnitt von Ruß (Gl. 5.7), für den $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\lambda = 550 \text{ nm}$) angesetzt werden (GERBER 1982, GUNDEL et al. 1984, CLARKE und CHARLSON 1985, BODHAINE 1995). Wie bereits in Kapitel 2.2.2 dargestellt wurde, ergibt sich durch diese Annahme ein Fehler von bis zu Faktor 2 im Absorptionskoeffizienten.

$$\sigma_{APtr} = [Ru\beta] \cdot 10 \text{ m}^2/\text{g} \quad (5.7)$$

mit $[Ru\beta]$ Massenkonzentration von Ruß

Der Absorptionskoeffizient der Partikel σ_{AP} ist von der relativen Feuchte abhängig, er steigt mit zunehmender relativer Feuchte an, weil die Partikel wachsen (Kap. 5.2) und dadurch der für die Absorption maßgebliche Querschnitt der Partikel größer wird. Um dieser Abhängigkeit Rechnung zu tragen, wird ein Korrekturfaktor angebracht (Tab. 5.1), der der Veröffentlichung von HÄNEL et al. (1990) entnommen wurde. In der Regel wurde die Korrektur für urbanes Aerosol verwendet, da die hohen Konzentrationen von Sulfat, Nitrat und Ammonium sowie das Überwiegen der kleinen Partikel auf einen sehr großen anthropogenen Anteil schließen lassen. Der Korrekturfaktor für maritime Partikel wurde nur für die Messungen am 05./06./07.09.1991, 18.09.1993 und

Tabelle 5.1 Feuchtekorrektur des Absorptionskoeffizienten für urbane und maritime Partikel. Angegeben ist das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten von feuchten zu dem von trockenen Partikeln $\sigma_{AP}/\sigma_{APtr}$ als Funktion der relativen Feuchte. Es wird angenommen, daß die feuchten Partikel in thermodynamischem Gleichgewicht mit der umgebenden Luft sind. Die Verhältnisse gelten für die Absorption der extraterrestrischen solaren Einstrahlung. (HÄNEL et al. 1990)

$\sigma_{AP}/\sigma_{APtr}$	relative Feuchte [%]												
	20	30	40	50	60	65	70	75	80	85	90	95	97,5
urb.Part.	1,005	1,009	1,018	1,032	1,066	1,096	1,136	1,193	1,246	1,288	1,327	1,486	1,643
mar.Part.	1,005	1,009	1,012	1,024	1,048	1,128	1,225	1,340	1,369	1,403	1,495	1,630	1,753

28.09.1994 in Melpitz verwendet. An diesen Tagen zeigen die Rückwärtstrajektorien, daß die Luft in weniger als 20 Stunden von der Nordseeküste zum Meßort gelangte, und die Konzentrationen von Chlorid und Natrium in den großen Partikeln waren um mindestens den Faktor 10 gegenüber den vorangegangenen bzw. nachfolgenden Tagen erhöht. Die Interpolation zwischen den tabellierten Werten erfolgte linear.

Neben der Absorption ist auch die Streuung kurzwelliger Strahlung durch Partikel für die Strahlungsbilanz der Atmosphäre von Bedeutung. Der Streukoeffizient der Partikel σ_{SCP} läßt sich aus dem Extinktionskoeffizienten der Atmosphäre, dem Streukoeffizienten der Luftmoleküle σ_{SCR} (Rayleigh-Streuung) und dem Absorptionskoeffizienten der Partikel σ_{AP} nach Gleichung 5.8 berechnen. Der Absorptionskoeffizient der Partikel liegt für alle hier beschriebenen Meßkampagnen vor, und der Streukoeffizient der Luft läßt sich als Funktion der Temperatur, der relativen Feuchte und des Luftdrucks berechnen (Gl. 5.9). Der Extinktionskoeffizient kann nach Gleichung 5.10 berechnet werden, die den mittleren Extinktionskoeffizienten der Atmosphäre zwischen einem Sichtziel und dem Beobachter liefert.

$$\bar{\sigma}_{SCP} = \bar{\sigma}_E - \bar{\sigma}_{SCR} - \bar{\sigma}_{AP} \quad (5.8)$$

$$\sigma_{SCR\lambda=0,55\mu m} = 3,272 \cdot 10^{-6} \frac{P}{T} - 1,009 \cdot 10^{-6} \frac{P_W}{T} \quad (5.9)$$

mit p Luftdruck
 T Temperatur
 p_W Partialdruck des Wasserdampfes

$$\bar{\sigma}_{E\lambda=0,55\mu m} = \frac{2,996}{S_N} \quad (5.10)$$

mit S_N Sichtweite in Kilometern

Für die Messungen in Melpitz liegen keine Sichtweitebeobachtungen vor, so daß keine Extinktionskoeffizienten und daher auch keine Streukoeffizienten der Partikel berechnet werden können. Auf dem Hohen Peißenberg wurden Sichtweiten bestimmt, die Mehrzahl der Sichtziele liegt jedoch deutlich tiefer als der Beobachtungspunkt. Neben horizontalen Inhomogenitäten der Atmosphäre über größere Distanzen ist bei der Verwendung des Extinktionskoeffizienten, der nach Gleichung 5.10 berechnet wurde, vor allem zu berücksichtigen, daß sowohl der Streukoeffizient trockener Partikel als auch die relative Feuchte eine ausgeprägte Höhenabhängigkeit zeigen. Beide Größen nehmen in den

unteren 1000 m der Atmosphäre um etwa 50 % ab (HÄNEL 1998). Daher muß davon ausgegangen werden, daß die aus Sichtweiten berechneten Extinktionskoeffizienten in der Regel nicht dazu geeignet sind, die Verhältnisse am Meßort Hoher Peißenberg zu beschreiben, so daß auch für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg auf die Berechnung von Extinktions- bzw. Streukoeffizienten verzichtet wird.

In den folgenden Abschnitten werden aus den vorliegenden Meßdaten Absorptionskoeffizienten der Partikel sowie Erwärmungsraten und die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode berechnet und nach dem in Kapitel 4.1 vorgestellten Verfahren klassifiziert. Als Basis dienen nicht die über die Impaktorsammelzeiten gemittelten Meßwerte sondern die zeitlich höher aufgelösten Datenreihen der Rußkonzentrationen und der Strahlungsmeßwerte (siehe Kapitel 2.2.2 bzw. 2.3).

5.1.2 Absorptionskoeffizient der trockenen Partikel σ_{APtr}

Der Absorptionskoeffizient der trockenen Partikel σ_{APtr} wird nach Gleichung 5.7 berechnet als Produkt aus Rußkonzentration und einem konstanten Faktor. Es ergeben sich daher im wesentlichen die gleichen Zusammenhänge mit den meteorologischen Einflußgrößen wie für die Rußkonzentrationen (Kap. 3.3.3 und 4.2.2). In die Auswertungen werden jedoch auch Tage einbezogen, an denen keine Impaktormessungen stattfanden, für die aber Aethalometermessungen vorliegen. Zudem liefert die höhere zeitliche Auflösung der Daten detailliertere Tagesgänge. Insbesondere an Tagen mit hohen Konzentrationen in den Morgenstunden waren morgens zur Zeit der höchsten Konzentrationen manuelle Filterwechsel beim Aethalometer nötig, so daß die Meßreihen unterbrochen sind (siehe Abb. 3.2 und 3.5) und dadurch die maximalen Absorptionskoeffizienten unterschätzt werden.

In Tabelle 5.2 sind für alle Meßkampagnen Median, Mittelwert und Wertebereich des Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel σ_{APtr} zusammengestellt, zum einen für alle Messungen zusammen, zum anderen unterteilt nach Trajektorienklassen. Als Mediane des Absorptionskoeffizienten wurden für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 $7,5 \cdot 10^{-6}/m$ berechnet, in Melpitz 1993 und 1994 waren sie mit $11,8 \cdot 10^{-6}/m$ bzw. $15,3 \cdot 10^{-6}/m$ um den Faktor 1,5 bis 2 höher. Bei den Rußkonzentrationen trat diese Differenz ebenfalls auf und war auf die Jahreszeit der Messungen (Sommer bzw. Herbst) zurückgeführt worden. Die Maxima

des Absorptionskoeffizienten unterscheiden sich hingegen für die beiden Meßorte: in Melpitz sind sie mit $75 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ bis $95 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ etwa um den Faktor 3 höher als auf dem Hohen Peißenberg ($25 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ bzw. $30 \cdot 10^{-6}/\text{m}$). Dieser Zusammenhang ergab sich auch für die maximalen Rußkonzentrationen und war auf lokale Quellen sowie auf die Höhenabhängigkeit der Partikelkonzentrationen zurückgeführt worden. Minimum und Maximum des

Tabelle 5.2 Median, Mittelwert und Wertebereich (Minimum - Maximum) des Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel σ_{APtr} für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94) jeweils für alle Messungen und unterteilt nach den Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X

Median σ_{APtr} [$10^{-6}/\text{m}$]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
alle Messungen	7,5	11,9	15,3	7,5	7,7
Nord	5,4	9,5	10,1	8,1	10,3
Ost		20,8	17,4	9,1	12,0
Süd		16,6	27,5	7,6	5,9
West		11,2	14,6	5,0	5,9
X	16,6	8,9	18,3	8,5	9,8

Mittelwert σ_{APtr} [$10^{-6}/\text{m}$]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
alle Messungen	11,0	14,2	16,7	7,9	8,3
Nord	7,9	13,8	11,3	8,7	10,1
Ost		21,5	18,8	9,1	12,1
Süd		19,0	29,1	7,7	6,8
West		13,1	16,1	5,36	6,1
X	19,2	9,6	19,9	8,8	10,5

Min - Max σ_{APtr} [$10^{-6}/\text{m}$]	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
alle Messungen	0,70-95,7	0,30-81,6	0,35-75,7	0,10-27,0	0,30-31,1
Nord	0,70-95,7	2,3-45,8	0,35-43,5	2,7-18,2	1,6-31,1
Ost		11,1-37,5	9,4-47,0	5,7-12,8	8,40-15,5
Süd		5,2-81,6	19,9-47,2	2,6-15,4	0,83-21,1
West		2,6-52,2	0,50-58,0	0,10-17,5	0,30-23,7
X	4,4-76,2	0,30-40,9	3,7-75,7	1,5-27,0	2,0-26,6

Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel unterscheiden sich bei allen Meßkampagnen um den Faktor 100 bis 270, der Wertebereich umfaßt also mehr als zwei Größenordnungen und ist damit wesentlich größer als die Differenzen zwischen den Meßkampagnen.

Die Unterteilung der Absorptionskoeffizienten in Trajektorienklassen liefert folgende Ergebnisse: In Melpitz wurden die höchsten Absorptionskoeffizienten für die Trajektorienklassen Ost, Süd oder X bestimmt. Hier herrschten Hochdruckwetterlagen vor und es wurde kontinentale Luft herangeführt, in der hohe Konzentrationen anthropogener Partikelbestandteile gemessen wurden (Kap. 4.2.2). Die geringsten Absorptionskoeffizienten werden für die Klasse Nord berechnet, hier war überwiegend maritime Luft bestimmend und es gab Niederschläge. 1993 wurden in Melpitz für die Klasse X geringe Absorptionskoeffizienten berechnet, bei dieser Meßkampagne sind in Klasse X kurze Trajektorien im Bereich von Fronten zusammengefaßt, die ebenfalls maritime Luft heranführten. Auf dem Hohen Peißenberg wurden die maximalen Absorptionskoeffizienten für die Klassen Ost und X berechnet sowie für die Klasse Nord, in der aufgrund der speziellen Bedingungen im Alpenvorland (anhaltende Niederschläge bei nordwestlicher Anströmung) Trajektorien aus dem Sektor Nord bis Nordost vorherrschten und die Emissionen des Großraums München erfaßt wurden. Der minimale Absorptionskoeffizient wurde für die Trajektorienklasse West berechnet, in der ursprünglich maritime Luft herantransportiert wurde. Die Mediane in den verschiedenen Klassen während einer Meßkampagne unterscheiden sich um den Faktor 2 bis 3, in Melpitz sind die Differenzen etwas größer als auf dem Hohen Peißenberg.

Wie bei der Klassifikation der Massenkonzentrationen der chemischen Partikelbestandteile sind die Unterschiede zwischen den Trajektorienklassen zusammenfassend mit den vorherrschenden Luftmassen und Wetterlagen zu begründen: hohe Absorptionskoeffizienten ergeben sich für die Klassen, in denen antizyklonale Wetterlagen und kontinentale Luftmassen vorherrschen (Ost, Süd, X), geringe für Klassen mit maritimer Luft und zyklonalen Wetterlagen (Nord, West, X). Im Detail sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Klassen und Abweichungen von der genannten Einteilung mit der spezifischen Ausprägung der Wetterlage sowie mit dem Einfluß lokaler bzw. regionaler Quellen zu begründen. Daher sind die einzelnen Werte absolut kaum vergleichbar, und die Variabilität bleibt sehr groß.

Auch nach der Klassifikation ist der Wertebereich des Absorptionskoeffizienten sehr groß, Minimum und Maximum unterscheiden sich um den Faktor 2 und 175. Der Wertebereich in einer Klasse ist damit mindestens so groß wie die Unterschiede zwischen den verschiedenen Klassen und den Meßkampagnen. Die Variabilität des Absorptionskoeffizienten ausgedrückt durch das Verhältnis des Perzentilabstands der klassifizierten

Daten zu dem aller Daten $(P_{90}-P_{10})_{\text{klass}}/(P_{90}-P_{10})_{\text{alle}}$ nimmt durch die Klassifikation im Mittel nur um 10 % ab. Dies ist vor allem damit zu begründen, daß die Variabilität des Absorptionskoeffizienten im Tagesverlauf durch die Klassifikation nach Rückwärtstrajektorien nicht erfaßt wird. Auf die Tagesgänge wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch genauer eingegangen.

Betrachtet man alle Meßkampagnen zusammen, so liegen die Werte des Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel σ_{APtr} im Bereich von $0,1 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ bis $95 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ und umfassen damit drei Größenordnungen. Der Vergleich mit Literaturwerten der Absorptionskoeffizienten trockener Partikel (Tab. 5.3) zeigt, daß die Wertebereiche der für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg berechneten Absorptionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung liegen wie die an anderen ländlichen Orten im Sommer (Bierbergen in der Hildesheimer Börde, Piumazzo in der Po-Ebene, Monteombraro bei Piumazzo, Kleiner Feldberg im Taunus, Wank bei Garmisch) aber auch an Meßstellen in Städten im Sommer. Minima und Maxima der Absorptionskoeffizienten

Tabelle 5.3 Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel σ_{APtr} aus der Literatur. Angegeben ist der Wertebereich (Minimum - Maximum).

Autor	Meßort	Zeit (Anzahl Meßtage)	σ_{APtr} [$10^{-6}/\text{m}$]
BUSEN und HÄNEL (1987)	Frankfurt	Aug. - Sept. 1983 (8)	4,2-15,2
	Frankfurt	Jan. 1982 - Apr. 1984 (22)	4,2-128
	Wank	Sept. 1984 (3)	4,5-8,8
HÄNEL et al. (1990)	Frankfurt	Jan./März 1987 (7)	5,3-61
HERRMANN (1994)	Kl. Feldberg/Taunus	Jan. - März 1994 (52)	1,9-22,5
HÄNEL (1994)	Monteombraro	Okt. 1985 (9)	1,9-38
	Piumazzo	Okt. 1985 (48)	0,95-76,6
	Bierbergen	Juni - Juli 1989 (6)	2,4-8,4
	Leipzig	Sommer 1991/1992 (14)	8,4-148
	München	Sommer 1991/1992 (37)	2,3-51
HÄNEL und KASTNER (2000)	Frankfurt/Main	Aug. - Sept. 1997 (14)	9,5-40,0
	Kl. Feldberg/Taunus	Okt. - Nov. 1997 (11)	5,7-22,2

in der Stadt und im Winter sind durchweg höher als in ländlichen Gebieten und im Sommer wie die Werte aus Frankfurt, Leipzig und München zeigen.

Auffällig ist, daß die Minimalwerte des Absorptionskoeffizienten in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg sehr gering und die Maximalwerte im Vergleich mit den Lite-

raturwerten für ländliche Meßorte relativ hoch sind. Dieser Unterschied läßt sich durch die verschiedenen Meßmethoden erklären: Die in Tabelle 5.3 aufgeführten Werte beruhen alle auf Filtermessungen mit einer Sammelzeit von etwa einem Tag. Für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg wurden hingegen Aethalometermessungen ausgewertet, die kontinuierlich Mittelwerte über 10 bis 30 Minuten liefern. Die geringen Minimalwerte des Absorptionskoeffizienten resultieren aus einzelnen sehr geringen Rußkonzentrationen, wie sie vor allem während oder nach Niederschlägen gemessen wurden (z.B. am 28.05.1993 und 11.-13.07.1993; siehe Abb. 3.10 und 3.11). Ebenso resultieren auch die Maxima des Absorptionskoeffizienten aus nur kurzzeitigen hohen Rußkonzentrationen (z.B. Abb. 3.8).

Die Variabilität der Absorptionskoeffizienten ist insbesondere bei längeren Meßreihen sehr groß, Minimum und Maximum der Literaturwerte unterscheiden sich bis zum Faktor 80. Als Gründe für die großen Wertebereiche auch bei wenigen Messungen in einem kurzen Zeitraum werden großräumige Transportprozesse, vor allem der Einfluß von Luftmassen maritimer oder kontinentaler Herkunft beschrieben. Hier werden bei ähnlicher Variabilität Unterschiede in den Mittelwerten von Faktor 2 (HÄNEL 1994) bis 3 (BUNDKE 1997) berichtet. Weiterhin werden Frontdurchgänge, lokale meteorologische Parameter wie die Temperatur (HERRMANN und HÄNEL 1997) sowie lokale Quellen als Einflußfaktoren genannt. Bei HÄNEL et al. (1990) wird am Beispiel zweier winterlicher Hochdruckwetterlagen, bei denen Absorptionskoeffizienten gemessen wurden, die sich um den Faktor 5 bis 10 unterscheiden, der Einfluß der spezifischen meteorologischen Situation hervorgehoben. Auch im Hinblick auf die Variabilität des Absorptionskoeffizienten und die wesentlichen Einflußfaktoren lassen sich die Ergebnisse der Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg sinnvoll in die Angaben anderer Autoren in Mitteleuropa einordnen.

Tagesgänge des Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel σ_{APt}

Die Literaturwerte für den Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel beruhen alle auf Filtermessungen, bei denen die Probenahme über etwa einen Tag erfolgte, so daß keine Aussagen über Tagesgänge gemacht werden können. Die hohe zeitliche

Auflösung der Messungen der Rußkonzentration mit einem Aethalometer bietet hingegen die Möglichkeit, diese Tagesgänge zu untersuchen. In Abbildung 5.1 sind für alle Meßkampagnen mittlere Tagesgänge für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X dargestellt. Der Klasse Ost wurden stets nur Messungen eines Tages zugeordnet.

Bei den Meßkampagnen in Melpitz sind deutliche Tagesgänge zu erkennen. In den Klassen Ost, Süd und X ist der Absorptionskoeffizient morgens maximal und am frühen Nachmittag minimal. Bei der Meßkampagne in Melpitz 1991 waren diese Tagesgänge extrem ausgeprägt. Bei der Beschreibung der meteorologischen Einflußfaktoren in Kapitel 3.2.3 war dieser Tagesgang auf die Veränderung der Mächtigkeit der atmosphärischen Grenzschicht in Kombination mit Emissionen lokaler Quellen (Kohleheizung in den umliegenden Orten) begründet worden. Der Absorptionskoeffizient ist maximal, wenn morgens oder abends die Mächtigkeit der Grenzschicht minimal und die lokalen Emissionen maximal sind. Das Minimum wird zu Zeiten beobachtet, in denen die Konvektion und damit die Verdünnung von Emissionen in der Atmosphäre maximal ist und die Emissionen wegen der höheren Temperaturen geringer sind.

Die Tagesgänge des Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel waren auf dem Hohen Peißenberg wesentlich geringer ausgeprägt als in Melpitz. Es sind ebenfalls Maxima am Vormittag und am Abend zu erkennen. Eine eindeutige Interpretation der Verläufe im Hinblick auf unterschiedliche Grenzschichtveränderungen in den Klassen ist jedoch nicht möglich. Gerade bei einer Bergstation ist die Mächtigkeit der Grenzschicht zum Zeitpunkt der Messung von Bedeutung (Kap. 3.2.3), diese wird von der großräumigen Wetterlage, aber auch ganz wesentlich von der lokalen meteorologischen Situation bestimmt. Die Mittelung über mehrere Tage führt daher dazu, daß sich keine charakteristischen Tagesgänge für die einzelnen Klassen ergeben, obwohl sich die Unterschiede für einzelne Tage mit der Entwicklung der Grenzschicht begründen lassen.

Der Wertebereich des Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel ist sowohl in Melpitz als auch auf dem Hohen Peißenberg sehr groß. Minimum und Maximum der mittleren Tagesgänge unterscheiden sich in Melpitz mindestens um den Faktor 2 bis 5, an einzelnen Tagen sogar um eine Größenordnung. Auf dem Hohen Peißenberg ist der Wertebereich etwas geringer (Faktor 1,7 bis 3 zwischen Minimum und Maximum). Bei

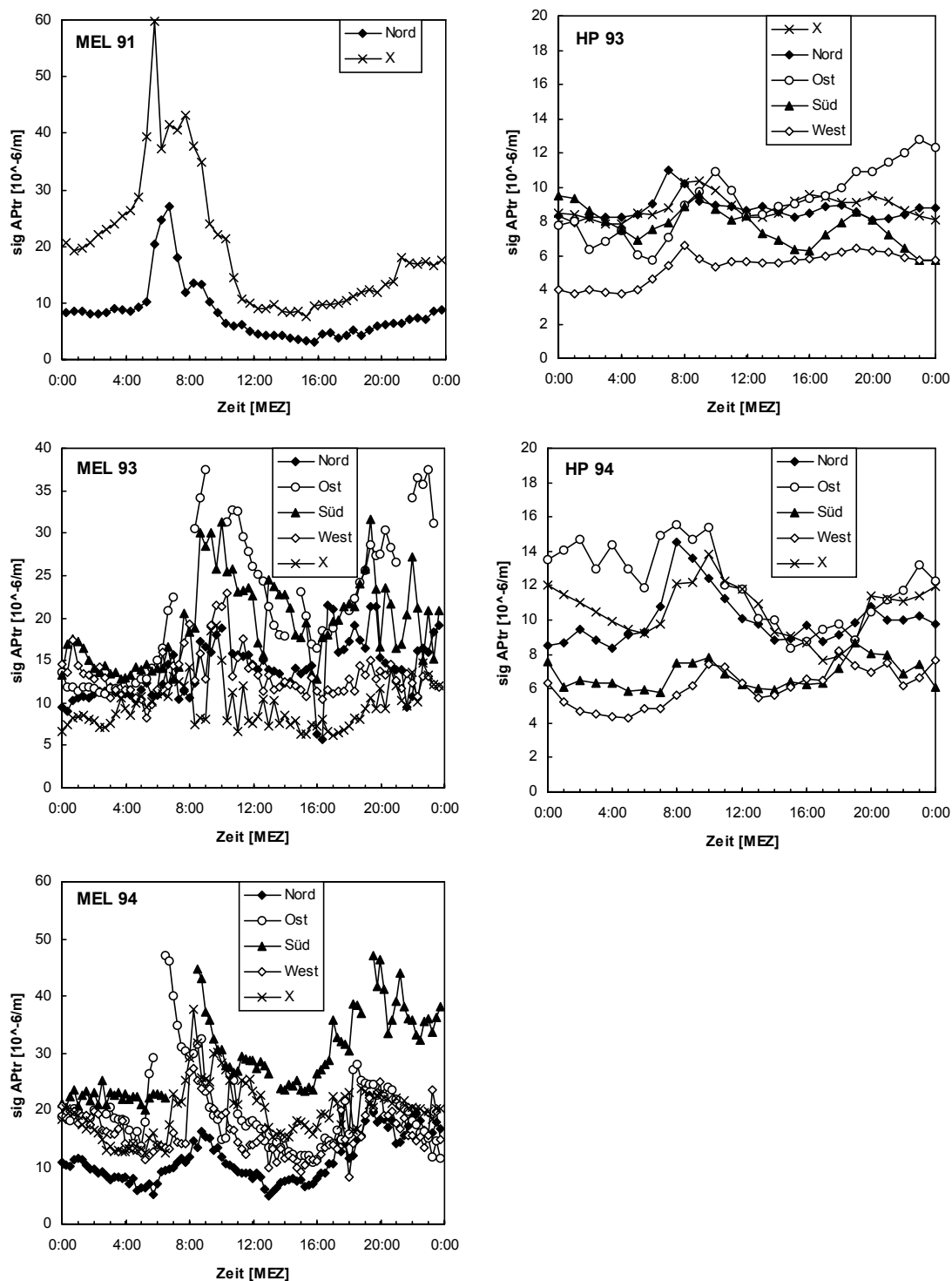


Abbildung 5.1 Mittlere Tagesgänge des Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel σ_{APTr} für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94)

beiden Meßorten sind die Wertebereiche im Tagesverlauf also mindestens genauso groß wie die Unterschiede zwischen den mittleren Werten des Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel für die verschiedenen Klassen während einer Meßkampagne.

5.1.3 Erwärmungsraten und Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode

Zur Berechnung der Erwärmungsraten durch Partikel nach Gleichung 5.4 werden neben den Absorptionskoeffizienten der Partikel Meßwerte der Globalstrahlung und der direkten oder diffusen Sonnenstrahlung zur Berechnung des Strahlungsangebots benötigt. Letztere sind für die Meßkampagnen in Melpitz 1993 und 1994 nicht verfügbar, so daß Erwärmungsraten lediglich für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 berechnet werden können.

In die Berechnung der Erwärmungsrate nach Gleichung 5.4 geht das Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten der Partikel und dem Strahlungsangebot ein. Die Tagesgänge dieser beiden Größen bestimmen daher den zeitlichen Verlauf der Erwärmungsrate. Während das Strahlungsangebot in der Regel mittags maximal ist, weist der Absorptionskoeffizient der Partikel unterschiedliche Tagesgänge auf (Abb. 5.1): Bei den Messungen in Melpitz 1991 variierte der Absorptionskoeffizient der trockenen Partikel im Tagesverlauf sehr stark und war in den Morgenstunden maximal, während bei beiden Meßkampagnen auf dem Hohen Peißenberg eine geringere Variabilität zu beobachten

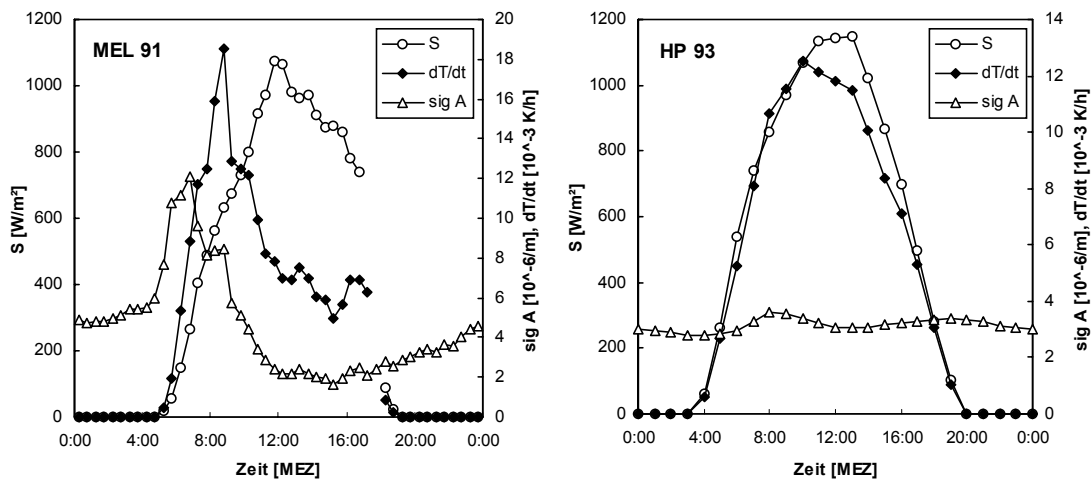


Abbildung 5.2 Tagesgänge von Erwärmungsrate (dT/dt), Strahlungsangebot (S) und Absorptionskoeffizient der Partikel (sig A) gemittelt über alle Messungen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91) bzw. auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93)

war und die Maximalwerte häufig erst im Lauf des Vormittags erreicht wurden. Zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen Strahlungsangebot, Absorptionskoeffizient der Partikel und Erwärmungsrate sind in Abbildung 5.2 die mittleren Tagesgänge dieser drei Größen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 dargestellt.

In Abbildung 5.3 sind die mittleren Tagesgänge der Erwärmungsraten für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X während der Meßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 dargestellt. Auffällig ist auch hier wieder das extreme Maximum in der Klasse X in Melpitz in den Morgenstunden. In der Klasse Nord ist dieser Verlauf ebenfalls zu erkennen, er ist allerdings wesentlich schwächer ausgeprägt. Aufgrund von Filterwechseln, die zu Unterbrechungen der Meßreihen

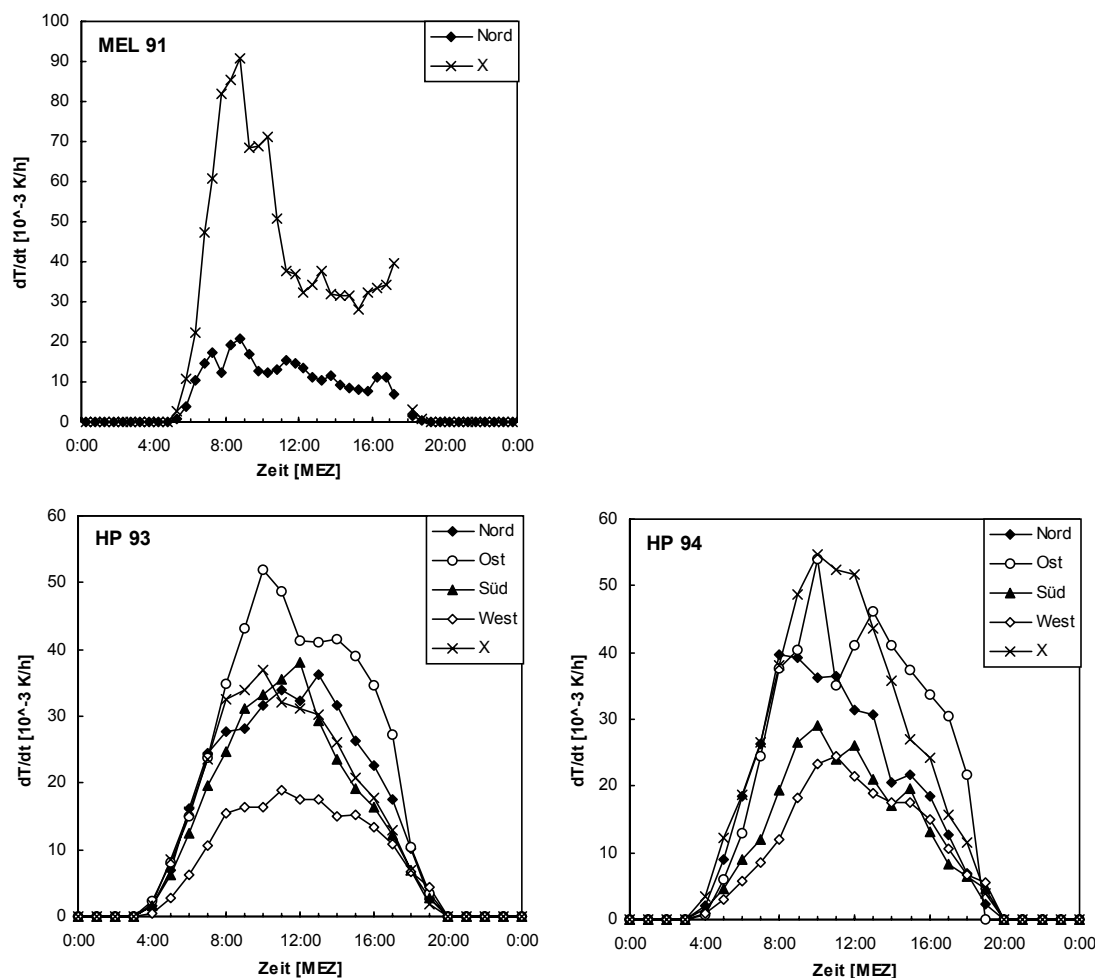


Abbildung 5.3 Mittlere Tagesgänge der Erwärmungsraten dT/dt für die Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94)

führen, wird das morgendliche Maximum vor allem an Tagen mit extrem hohen Konzentrationen unterschätzt (siehe auch Kap. 5.1.2). Bei den Meßkampagnen auf dem Hohen Peißenberg werden die maximalen Erwärmungsraten später erreicht und sind geringer als in Melpitz.

Die höchsten Erwärmungsraten werden für die Klassen X und Ost berechnet, in denen stabile Hochdruckwetterlagen mit hohen Absorptionskoeffizienten und starker Ein-

strahlung häufig waren. Geringe Erwärmungsraten wurden für die Klasse Nord in Melpitz und die Klasse West auf dem Hohen Peißenberg, den Klassen mit antizyklonalen Wetterlagen und maritimer Luft, berechnet. Hier waren die Absorptionskoeffizienten minimal, und aufgrund von starker Bewölkung war auch das Strahlungsangebot relativ gering.

Diese Charakteristika finden sich auch bei der Zusammenstellung der maximalen Erwärmungsraten (Tab. 5.4). Der Unterschied zwischen den Klassen Nord und X während der Meßkampagne in Melpitz 1991 beträgt Faktor 6, auf dem Hohen Peißenberg maximal Faktor 2 bis 2,5 zwischen den Klassen. Der Wertebereich der maximalen Erwärmungsraten ist groß, Minimum und Maximum unterscheiden sich in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg 1994 um den Faktor 15, auf dem Hohen Peißenberg 1993 um den Faktor 32. Auch nach der Klassifikation unterscheiden sich geringste und höchste maximale Erwärmungsraten um den Faktor 3 bis 7, in der Klasse X auf dem Hohen Peißenberg sogar um den Faktor 15 bzw. 33. Diese Klasse ist eine Sammelklasse für alle kurzen Trajektorien, die entweder bei stabilen Hochdruckwetterlagen oder im Bereich von Fronten berechnet werden, so daß Tage mit sehr unterschiedlicher Einstrahlung und unterschiedlichen Rußkonzentrationen zusammengefaßt wurden (Abb. 4.6 bzw. 4.14). Während der Meßkampagnen auf dem Hohen Peißenberg wurden der Trajektorienklasse X 1993 mehr als die Hälfte der Meßtage und 1994 ein Drittel der Meßtage zugeordnet. Die Wertebereiche der maximalen Erwärmungsraten in den einzelnen Klassen sind damit mindestens genauso groß wie die Unterschiede zwischen den verschiedenen Klassen und zwischen den Meßkampagnen.

Integriert man die Erwärmungsraten über die Tageslichtperiode, so erhält man die Gesamterwärmung über einen Tag (Tab. 5.5). Die höchste mittlere Gesamterwärmung wurde für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 berechnet, bei der sowohl die mittleren Rußkonzentrationen und die Absorptionskoeffizienten als auch die mittlere Globalstrahlung am größten waren. Obwohl für die Meßkampagne in Melpitz 1991 die höchsten Absorptionskoeffizienten und Erwärmungsraten berechnet wurden, ist die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode um den Faktor 1,5 bzw. 1,8 geringer als auf dem Hohen Peißenberg, da zum einen die maximalen Absorptionskoeffizienten zu Zeiten berechnet wurden, in denen das Strahlungsangebot noch gering war, und zum anderen die Tageslichtperiode aufgrund der Jahreszeit kürzer

war. Mit einem Unter-

Tabelle 5.4 Median, Mittelwert und Wertebereich (Minimum - Maximum) der maximalen Erwärmungsraten $(dT/dt)_{\max}$ für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94) jeweils für alle Messungen und unterteilt nach den Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X. Werte in Klammern: maximale Erwärmungsrate nur eines Meßtages

Median $(dT/dt)_{\max}$ [K/h]	MEL 91	HP 93	HP 94
alle Messungen	0,025	0,038	0,038
Nord	0,018	0,038	0,048
Ost		(0,053)	(0,055)
Süd		0,040	0,030
West		0,025	0,030
X	0,100	0,045	0,073

Mittelwert $(dT/dt)_{\max}$ [K/h]	MEL 91	HP 93	HP 94
alle Messungen	0,045	0,038	0,043
Nord	0,028	0,043	0,048
Ost			
Süd		0,040	0,030
West		0,020	0,030
X	0,095	0,043	0,063

Min - Max $(dT/dt)_{\max}$ [K/h]	MEL 91	HP 93	HP 94
alle Messungen	0,008-0,128	0,003-0,098	0,008-0,118
Nord	0,008-0,058	0,013-0,090	0,015-0,073
Ost			
Süd		0,018-0,060	0,013-0,068
West		0,008-0,035	0,013-0,063
X	0,048-0,128	0,003-0,098	0,008-0,118

schied von Faktor 18 bis 41 zwischen Minimum und Maximum ist der Wertebereich der Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode um das Zehnfache größer als die Differenz zwischen den Meßkampagnen.

Bei Unterteilung der Gesamterwärmung nach Trajektorienklassen werden wieder für die Klassen X und Ost die höchsten Werte berechnet, in denen auch die Absorptionskoeffi-

Tabelle 5.5 Median, Mittelwert und Wertebereich (Minimum - Maximum) der Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode ΔT für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94) jeweils für alle Messungen und unterteilt nach den Trajektorienklassen Nord, Ost, Süd, West und X. Werte in Klammern: Gesamterwärmung nur eines Meßtages

Median ΔT [K]	MEL 91	HP 93	HP 94
alle Messungen	0,158	0,280	0,230
Nord	0,123	0,328	0,348
Ost		(0,468)	(0,463)
Süd		0,310	0,168
West		0,175	0,203
X	0,605	0,383	0,503
Mittelwert ΔT [K]	MEL 91	HP 93	HP 94
alle Messungen	0,273	0,303	0,308
Nord	0,155	0,350	0,333
Ost			
Süd		0,313	0,225
West		0,175	0,203
X	0,568	0,330	0,493
Min - Max ΔT [K]	MEL 91	HP 93	HP 94
alle Messungen	0,035-0,708	0,018-0,745	0,045-0,808
Nord	0,035-0,433	0,075-0,745	0,048-0,555
Ost			
Süd		0,123-0,588	0,080-0,565
West		0,043-0,328	0,045-0,403
X	0,355-0,708	0,018-0,670	0,208-0,808

zienten und die maximalen Erwärmungsraten maximal waren. Die geringste Gesamterwärmung wurde in Melpitz 1991 für die Klasse Nord bzw. auf dem Hohen Peißenberg für die Klasse West berechnet, in denen sowohl die Rußkonzentrationen als auch die

Einstrahlung am geringsten waren. Die Mediane in den einzelnen Klassen unterscheiden sich maximal um den Faktor 3 bis 5.

Der Wertebereich der Gesamterwärmung vermindert sich durch die Klassifikation nach Trajektorien auf die Hälfte bis ein Zehntel, er ist aber auch nach der Klassifikation mit Unterschieden zwischen Minimum und Maximum von Faktor 2 bis 12 mindestens genauso groß wie die Unterschiede zwischen den Klassen. Für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1993 vermindert sich der Wertebereich in der Klasse X kaum, was bereits bei der Klassifikation der maximalen Erwärmungsraten mit der großen Anzahl sehr unterschiedlicher Meßtage in dieser Trajektorienklasse begründet worden war.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß sich auch für die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode Unterschiede zwischen den Klassen ergeben, die sich mit der meteorologischen Situation, insbesondere der Herkunft der Luft und der Wetterlage sinnvoll erklären lassen. Der Grund für die verbleibende Variabilität ist die lokale Ausprägung der Wetterlage, die die Bewölkung und den Tagesgang des Absorptionskoeffizienten ganz wesentlich beeinflußt.

Der Vergleich der vorliegenden Daten der maximalen Erwärmungsraten sowie der Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode mit den Daten anderer Autoren anhand einer Zusammenstellung bei HÄNEL und KASTNER (2000) (Tab. 5.6) zeigt, daß sich die Ergebnisse der Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg in die anderer Orte gut einordnen lassen. Dies gilt sowohl für die absoluten Zahlen als auch für die Variabilität, die für die maximalen Erwärmungsraten Faktor 4 bis 30 und für die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode bis zu Faktor 25 beträgt. Aus den vorliegenden Daten ergibt sich auch, daß sich Veränderungen der Partikelkonzentrationen und -zusammensetzung in den letzten 45 Jahren z.B. durch Luftreinhaltemaßnahmen weder in den Wertebereichen der maximalen Erwärmungsraten noch bei der Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode bemerkbar machen. Da keine langen Zeitreihen vorliegen, sondern die Zeiträume der Messungen alle relativ kurz sind, ist es durchaus möglich, daß ein vorhandener Trend durch die Variabilität aufgrund der meteorologischen Bedingungen überdeckt wird.

Tabelle 5.6 Maximale Erwärmungsraten $(dT/dt)_{\max}$ und Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode ΔT aufgrund der Absorption solarer Strahlung durch Aerosolpartikel. Zusammenstellung von Literaturwerten aus HÄNEL und KASTNER (2000), ergänzt um die Daten aus dieser Arbeit.

Autor	Meßort	Zeit (Anzahl Meßtage)	$(dT/dt)_{\max}$ [K/h]	ΔT [K]
ROACH (1961)	Ärmelkanal	Apr. - Okt. 1959 (9)	0,025-0,13 ^a 0,012-0,25 ^b	
MURAI et al. (1976)	Tokio	Nov. 1974 - Jan. 1975 (5)	0,013-0,13	
BUSEN (1987)	Piumazzo und Monteombraro	Okt. 1985 (15)	0,013-0,36	0,08-1,43
BUSEN und HÄNEL (1987)	Frankfurt/Main	Jan. 1982 - Feb. 1984 (29)	0,029-0,28	0,05-1,26
HÄNEL et al. (1990)	Frankfurt/Main	Jan., März 1987 (7)	0,012-0,26	0,06-1,32
HANNESSEN (1995)	Frankfurt/Main Kl. Feldberg / Ts.	Jan. - Mai 1995 (13)	0,014-0,14	0,08-0,56
HÄNEL und KASTNER (2000)	Frankfurt/Main Kl. Feldberg / Ts.	Aug. - Sept. 1997 (14) Okt. - Nov. 1997 (11)	0,033-0,13 0,003-0,083	0,19-1,14 0,02-0,58
	Melpitz Hoher Peißenberg	Aug. - Sept. 1991 (15) Mai-Juli 1993 u. 1994 (90)	0,008-0,13 0,003-0,12	0,04-0,71 0,02-0,81

^a Mittelwert über die unteren 10000 ft der Atmosphäre

^b bodennahe Schicht

Die Klassifikation hat gezeigt, daß die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode immer in den Klassen maximal bzw. minimal war, in denen auch die maximale Erwärmungsrate maximal bzw. minimal war. Von HÄNEL und KASTNER (2000) wurde ein linearer Zusammenhang zwischen maximaler Erwärmungsrate und Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode für die Messungen in Frankfurt am Main und auf dem Kleinen Feldberg im Taunus gefunden. Auch für die vorliegenden Datensätze läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen beobachten (Tab. 5.7). Es ergibt sich für die beiden Meßorte jedoch ein deutlicher Unterschied: Während die Regressionsgerade für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 weitgehend mit der von HÄNEL und KASTNER (2000) übereinstimmt, ist die Steigung der Regressionsgeraden für die Daten der Meßkampagne in Melpitz 1991 etwa um ein Drittel geringer. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Meßorten bestand im Tagesgang des Absorptionskoeffizienten, dessen Maximum in Melpitz in den frühen Morgenstunden bei geringem Strahlungsangebot lag und extrem hoch war, auf dem Hohen Peißenberg jedoch wesentlich geringer ausgeprägt war und erst im Lauf des Vormittags erreicht wurde, als das Strahlungsangebot bereits groß war. Es ist daher

davon auszugehen, daß die Differenz zwischen den Steigungen der Regressionsgeraden auf diesen Unterschied in den Tagesgängen zurückzuführen ist.

Verwendet man statt der zeitlich hoch aufgelösten Rußkonzentrationen Mittelwerte über einen Tag zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten und der Erwärmungsraten, so werden für die Meßkampagne in Melpitz 1991 die maximalen Erwärmungsraten bis um den Faktor 1,6 unterschätzt, die Gesamterwärmung wird hingegen bis um den Faktor 1,3 überschätzt. Diese Unterschiede sind geringer als die zwischen den Meßkampagnen und den verschiedenen Klassen, sie erklären jedoch die geringere Steigung der Regressionsgeraden in Melpitz. Bei der Verwendung von Tagesmittelwerten der Rußkonzentration ergibt sich die Regressionsgerade $\Delta T = 10,69 (dT/dt)_{\max} + 0,07 \text{ K}$ (Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0,94$). Für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg ergeben sich aufgrund der geringeren Ausprägung der Tagesgänge wesentlich geringere Unterschiede.

Für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Regressionsgeraden der nach Rückwärtstrajektorien klassifizierten Werte. Für Melpitz ist es aufgrund der geringen Anzahl von Meßtagen nur möglich,

Tabelle 5.7 Lineare Regressionsgeraden für den Zusammenhang zwischen der maximalen Erwärmungsrate $(dT/dt)_{\max}$ und der Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode (ΔT) für die Messungen in Melpitz 1991 (MEL 91) und auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94), für alle Messungen zusammen und unterteilt nach den Trajektorienklassen Nord, Süd, West und X. Zum Vergleich die Angaben von HÄNEL und KASTNER (2000) für Messungen vom Kleinen Feldberg und Frankfurt/Main.

	Regressionsgerade	Bestimmtheitsmaß r^2
alle Messungen	$\Delta T = 6,88 (dT/dt)_{\max} + 0,03 \text{ K}$	0,83
MEL 91	$\Delta T = 5,47 (dT/dt)_{\max} + 0,03 \text{ K}$	0,91
HP 93	$\Delta T = 7,74 (dT/dt)_{\max} + 0,00 \text{ K}$	0,83
HP 94	$\Delta T = 7,74 (dT/dt)_{\max} - 0,02 \text{ K}$	0,87
MEL 91 Nord	$\Delta T = 5,34 (dT/dt)_{\max} + 0,03 \text{ K}$	0,96
HP 93 u. 94 Nord	$\Delta T = 8,78 (dT/dt)_{\max} + 0,05 \text{ K}$	0,94
HP 93 u. 94 Süd	$\Delta T = 8,09 (dT/dt)_{\max} - 0,04 \text{ K}$	0,77
HP 93 u. 94 West	$\Delta T = 6,51 (dT/dt)_{\max} + 0,00 \text{ K}$	0,83
HP 93 u. 94 X	$\Delta T = 6,99 (dT/dt)_{\max} + 0,03 \text{ K}$	0,79
HÄNEL und KASTNER (2000)	$\Delta T = 7,88 (dT/dt)_{\max} - 0,05 \text{ K}$	0,93

eine Regressionsgerade für die Trajektorienklasse Nord zu berechnen. Auch diese Regressionsgerade hat eine halb so große Steigung wie die für die Klasse Nord auf dem Hohen Peißenberg. Die Datenbasis ist für weitergehende Untersuchungen dieser Zusammenhänge jedoch zu gering.

5.1.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß auf der Grundlage der in Kapitel 3 beschriebenen Messungen der Rußkonzentrationen sowie der Globalstrahlung und der diffusen Strahlung für die beiden Meßorte Melpitz und Hoher Peißenberg Aussagen über die Absorption solarer Strahlung durch Partikel möglich sind. Es wurden Absorptionskoeffizienten zwischen $0,1 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ und $97 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ und maximale Erwärmungsraten zwischen $0,003 \text{ K/h}$ und $0,13 \text{ K/h}$ berechnet. Für die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode ergaben sich Werte zwischen $0,02 \text{ K}$ und $0,81 \text{ K}$. Rußhaltige Partikel liefern also einen Beitrag zum Strahlungsantrieb, der in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen vernachlässigbar gering bis deutlich ist. Alle Größen zeigen eine Variabilität der Werte innerhalb einer Meßkampagne von einer bis zu fast drei Größenordnungen.

gen. Die Unterschiede zwischen den Meßorten sind mit maximal Faktor 2 wesentlich geringer.

Die in Kapitel 4 vorgestellte Klassifikation nach Rückwärtstrajektorien liefert auch für die Absorptionskoeffizienten und die Erwärmungsraten sowie für die Gesamterwärmung deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Klassen, die sich mit der meteorologischen Situation begründen lassen: Die höchsten Erwärmungsraten werden berechnet, wenn hohe Absorptionskoeffizienten zu Zeiten mit starker Einstrahlung auftraten, und umgekehrt wurden besonders geringe Erwärmungsraten bei starker Bewölkung, also geringer Einstrahlung und geringer Absorption berechnet. Wie auch bei der Klassifikation der Massenkonzentrationen (Kap. 4.2) ergibt sich ein Zusammenhang mit der Wetterlage. In den Trajektorienklassen Nord und West herrschen zyklonale Wetterlagen mit maritimen Luftmassen, geringer Strahlung und geringen Rußkonzentrationen vor, während in den Klassen Ost, Süd und X antizyklonale Wetterlagen mit kontinentalen Luftmassen, hoher Einstrahlung und hohen Rußkonzentrationen überwiegen. Die Unterschiede zwischen den Klassen sind jedoch im Detail meßkampagnenspezifisch, da sie von der lokalen Ausprägung der Wetterlage und lokalen Quellen abhängig sind.

Durch die Klassifikation wird zum einen die Advektion von Luftmassen mit unterschiedlichen Rußkonzentrationen, zum anderen die Ausprägung unterschiedlicher Tagesgänge erfaßt. Daher vermindert sich die Variabilität der betrachteten Größen, die Wertebereiche sind in den einzelnen Klassen jedoch mindestens genauso groß wie die Unterschiede zwischen den Klassen. Die verbleibende Variabilität ist vor allem auf die spezifische meteorologische Situation vor Ort zurückzuführen, die die Ausprägung der lokalen meteorologischen Größen und die Entwicklung der Grenzschicht im Tagesverlauf bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Lage des Maximums des Absorptionskoeffizienten im Tagesverlauf von entscheidender Bedeutung für die Berechnung der Wirkung, hier die maximalen Erwärmungsraten und die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode ist. Auf der Grundlage der vorliegenden Messungen ist es nicht möglich, einen bestimmenden Einflußfaktor anzugeben oder sogar quantitative Beziehungen zwischen der Absorption solarer Strahlung durch Partikel und meteorologischen Einflußgrößen abzuleiten.

Für Anwendungen resultiert aus diesen Ergebnissen, daß aufgrund der großen Variabilität der Absorption solarer Strahlung durch Partikel im Tagesverlauf und von Tag zu Tag die Verwendung von über lange Zeiträume gemittelten Werten (z.B. Monatsmittel-

werte) wenig sinnvoll ist. Weiterhin handelt es sich bei den bestimmenden Einflußgrößen zu einem großen Teil um lokale Phänomene (Grenzschichthöhe, lokale Emissionen), so daß sich die Ergebnisse von einem Meßort nicht auf ein größeres Gebiet übertragen lassen. Die absoluten Werte der Absorptionskoeffizienten aber auch der Erwärmungsraten sind mit einer Unsicherheit von etwa Faktor 2 behaftet, da die Auswertung der Aethalometermessungen Mängel hat, die behoben werden müssen, um die Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu erhöhen. Auch wenn die genauen Werte unsicher sind, sollte der Beitrag der Rußpartikel in der meteorologischen Anwendung in jedem Fall berücksichtigt werden, da auch geringe Beiträge zum Strahlungsantrieb wichtig werden können, wenn sie über hinreichend lange Zeiträume integriert werden.

5.2 Partikelwachstum mit zunehmender relativen Feuchte

5.2.1 Grundlagen

In der Atmosphäre kondensiert der vorhandene Wasserdampf immer an Oberflächen z.B. von Partikeln. Schon bei relativen Feuchten deutlich unter 100 % findet eine Wasseranlagerung durch Kondensation, Adsorption und Hydratation statt, die zu einem Wachstum der Partikel bis zum Erreichen des Gleichgewichtsradius' führt. Der Zusammenhang zwischen der relativen Feuchte und dem Gleichgewichtsradius läßt sich nach HÄNEL (1976) oder PRUPPACHER und KLETT (1978) berechnen als

$$f = \exp\left(\frac{A}{r}\right) a_w = \exp\left(\frac{A}{r} - \frac{(\rho_0/\rho_w)\eta}{(r/r_0)^3 - 1}\right) \quad (5.11)$$

mit	f	relative Feuchte (Gleichgewichtsfeuchte) als Dampfdruckverhältnis
	a_w	Aktivität des Wassers (Gleichgewichtsfeuchte über der als eben gedachten Oberfläche des Partikels)
	A	Krümmungsparameter
	r	Gleichgewichtsradius des feuchten Partikels
	r_0	Radius des trockenen Partikels
	ρ_0	Dichte des trockenen Partikels
	ρ_w	Dichte von Wasser
	η	exponentieller Massenzuwachskoeffizient

Der erste Term der rechten Seite von Gleichung 5.11 beschreibt den Anstieg der Gleichgewichtsfeuchte über einer gekrümmten Oberfläche, der zweite Term beschreibt die Abnahme der Gleichgewichtsfeuchte über einer ebenen Wasseroberfläche durch gelöste Substanzen.

In Abbildung 5.4 ist ein experimentell ermittelter Verlauf des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten η in Abhängigkeit von der Aktivität des Wassers a_w dargestellt (HÄNEL und LEHMANN 1981). Es zeigt sich, daß der exponentielle Massenzuwachskoeffizient η einen endlichen Wert bei $a_w = 1$ (unendliche Verdünnung) annimmt, der mit η^0 , exponentieller Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung, bezeichnet wird. In erster Näherung kann der Zusammenhang zwischen dem exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten η und der Aktivität des Wassers a_w durch eine Gerade dargestellt werden, die durch die Punkte $(0;0)$ und $(1;\eta_0)$ verläuft. Hier wird nicht berücksichtigt, daß sich der exponentielle Massenzuwachskoeffizient η sehr stark ändert, wenn Salze bei zunehmender Feuchte in Lösung gehen bzw. bei abnehmender

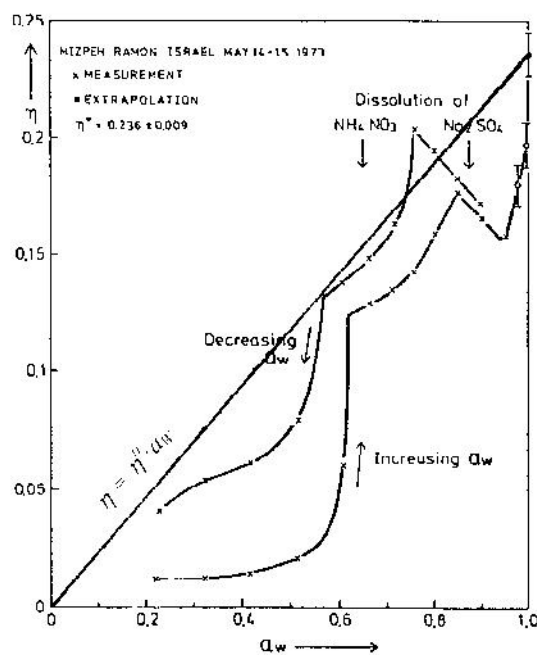


Abbildung 5.4 Exponentieller Massenzuwachskoeffizient η als Funktion der Aktivität des Wassers a_w (HÄNEL und LEHMANN 1981) mit Näherungsgleichung $\eta = \eta^0 \cdot a_w$

Feuchte auskristallisieren. Auch die Hysterese zwischen dem Verlauf bei zunehmender und abnehmender Feuchte wird nicht berücksichtigt. Der mittlere Fehler im exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten η liegt bei dieser Näherung zwischen 1,5 % und 11 %, er beträgt an den Stellen, an denen Salze in Lösung gehen bzw. auskristallisieren maximal 14 %, für Seesalzpartikel auch bis zu 21 % (HÄNEL 1999, persönliche Mitteilung).

Setzt man in Gleichung 5.11 für den exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten η die lineare Näherung $\eta = \eta^0 \cdot a_w$ ein und vernachlässigt die Krümmung, indem man die relative Feuchte als Dampfdruckverhältnis gleich der Aktivität des Wassers setzt ($f = a_w$), so daß der Krümmungsterm A/r verschwindet, so erhält man eine Näherungsgleichung (Gl. 5.12), die die Berechnung des Feuchtwachstums der Partikel aus den vorliegenden Meßdaten erlaubt. Sie gilt für $r/r_0 \geq 2^{1/3} = 1,26$, $f \leq 0,9$ und $r_0 \geq 0,1 \mu\text{m}$.

$$\frac{r(f)}{r_0} \cong \left(1 + \frac{\rho_0}{\rho_w} \eta^0 \frac{f}{\ln(1/f)} \right)^{1/3} \quad (5.12)$$

Für die Dichte des Wassers ρ_w wird der Wert 1 g/cm^3 angenommen (Fehler im troposphärischen Temperaturbereich $< 0,5 \%$), für die Dichte der trockenen Partikel ρ_0 wird auf Literaturwerte zurückgegriffen und eine mittlere Dichte von 2 g/cm^3 verwendet (HÄNEL und THUDIUM 1977, PRUPPACHER und KLETT 1978, JAENICKE 1988).

Der in Gleichung 5.12 enthaltene exponentielle Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0 läßt sich aus der chemischen Zusammensetzung der Partikel und deren Gesamtmasse berechnen (HÄNEL 1984):

$$\eta^0 = \frac{\bar{m}_w}{M_0} \sum_i v_i n_i \quad (5.13)$$

mit	\bar{m}_w	mittlere Molmasse von Wasser
	M_0	Gesamtmasse der trockenen Partikel
	v_i	Anzahl der Ionen, in die die Komponente in wäßriger Lösung zerfällt. Da nur Ionen analysiert wurden, gilt hier $v_i = 1$.
	n_i	Molzahl der wasserlöslichen Komponente

Wenn sich die Zusammensetzung des löslichen Anteils nicht ändert, ist der exponentielle Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0 linear vom Verhältnis der wasserlöslichen Masse zur Gesamtmasse der Partikel abhängig. Bei veränderlicher Zusammensetzung gilt, daß bei einem konstanten Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel der exponentielle Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0 umso höher ist, je geringer die Molmassen der Partikelbestandteile sind. Für Partikel aus Kaliumsulfat (K_2SO_4), einem Salz mit großer Molmasse, und Natriumchlorid (NaCl), einem Salz mit geringer Molmasse, ergibt sich ein Unterschied von etwa Faktor 2 im exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 bei einem konstanten Anteil der wasserlöslichen Masse an der

Gesamtmasse der Partikel. Für die Verbindungen Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat, die den überwiegenden Teil der löslichen Masse der Partikel bilden, ergibt sich hingegen nur ein Unterschied von etwa 10 %, für Natriumchlorid und Ammoniumsulfat von etwa 35 %.

Bedingt vor allem durch die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Gesamtmasse der Partikel ergibt sich bei der Berechnung des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 aus den vorliegenden Meßwerten ein mittlerer Fehler von 9 % bzw. 12 % für die kleinen Partikel und 20 % bzw. 60 % für die großen Partikel jeweils für die Messungen in Melpitz bzw. auf dem Hohen Peißenberg.

In Gleichung 5.12 ist der Aktivierungsparameter B^0 enthalten (Gl. 5.14), der als Hygrokopizitätsparameter B an der Stelle $a_w = 1$ definiert ist und der für die Aktivierung von Partikeln und damit für die Bildung von Wolken ausschlaggebend ist. Der Wertebereich des Aktivierungsparameters B^0 liegt zwischen 0,01 für weitgehend unlösliches Material und 1,3 für Seesalz, meistens jedoch zwischen 0,1 und 1 (HÄNEL 1976, HÄNEL und LEHMANN 1981).

$$B^0 = \frac{\rho_0}{\rho_w} \eta^0 \quad (5.14)$$

Da für die vorliegenden Messungen keine Partikeldichten vorliegen, die zur Berechnung des Aktivierungsparameters B^0 benötigt werden, und da die Annahme einer konstanten Dichte dazu führt, daß sich Veränderungen der chemischen Zusammensetzung für den Aktivierungsparameter nur über Änderungen des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 ergeben, wird im folgenden Kapitel nur der exponentielle Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0 berechnet und diskutiert. Im Anschluß daran wird das Wachstum der Partikel in Abhängigkeit von der relativen Feuchte anhand des Radiusverhältnisses von feuchten zu trockenen Partikeln beschrieben.

5.2.2 Exponentieller Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0

In Tabelle 5.8 sind mittlere Werte und Wertebereiche des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 für alle Meßkampagnen zusammengestellt. Der Median beträgt für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen

Peißenberg 1993 0,22 bis 0,27 für die kleinen Partikel und 0,07 bis 0,11 für die großen Partikel. Für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1994 ist er für die kleinen Partikel mit 0,1 nur halb so groß wie bei den anderen Meßkampagnen, da der Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel auffällig gering war (siehe auch Kap. 3.3.4 und 4.2.3). Der exponentielle Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung nimmt Werte zwischen 0,009 und 0,768 für die kleinen Partikel bzw. zwischen 0,011 und 0,827 für die großen Partikel an. Minimum und Maximum unterscheiden sich um den Faktor 3 bis 80 bzw. 8 bis 45, die Variabilität ist also deutlich größer als die Unterschiede zwischen den einzelnen Meßkampagnen.

Tabelle 5.8 Exponentieller Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0 für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Angegeben sind Median, Mittelwert, Perzentile P_{10} und P_{90} und Wertebereich (Minimum - Maximum) für alle Messungen.

η^0	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
kleine Partikel					
Median	0,23	0,24	0,27	0,22	0,10
Mittelwert	0,26	0,23	0,27	0,23	0,13
P_{10} - P_{90}	0,09-0,46	0,16-0,29	0,17-0,40	0,19-0,29	0,03-0,24
Min-Max	0,08-0,63	0,11-0,36	0,06-0,59	0,07-0,39	0,01-0,77
große Partikel					
Median	0,11	0,10	0,11	0,09	0,07
Mittelwert	0,15	0,11	0,15	0,13	0,09
P_{10} - P_{90}	0,06-0,24	0,06-0,19	0,07-0,32	0,04-0,24	0,03-0,17
Min-Max	0,02-0,83	0,04-0,34	0,04-0,48	0,02-0,64	0,01-0,45

Die für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg berechneten exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung liegen im gleichen Bereich wie Werte, die in der Literatur zu finden sind (Tab. 5.9). Der Median stimmt gut mit den Werten von HÄNEL und LEHMANN (1981) aus Deuselbach im Hunsrück überein. Bei FITZGERALD et al. (1982) wird deutlich daß die Variabilität für die sehr kleinen Partikel, von denen angenommen wird, daß sie eine weitgehend homogene Zusammensetzung haben (Kap. 1.1.2), trotz eines kurzen Meßzeitraums groß ist (Faktor 3,7 zwischen Minimum und Maximum).

Durch die Einführung von Vorschriften zur Luftreinhaltung haben sich die Emissionen und Immissionen in Mitteleuropa in den letzten Jahrzehnten deutlich verändert (MARQUARDT et al. 1996, ARENDS et al. 1997, LEE et al. 1998, LEE und PACYNA 1999, MÖLLER 2000). Aus den vorliegenden Messungen und den Literaturwerten, zwischen denen ein Zeitraum von etwa 20 Jahren liegt, ergibt sich jedoch keine Änderung des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. Mögliche Gründe dafür sind, daß sich entweder die Zusammensetzung der Partikel nicht wesentlich geändert hat oder daß diese Veränderungen durch die kurzzeitige Variabilität überdeckt und daß aufgrund der kurzen Meßzeiten Trends nicht deutlich werden.

Tabelle 5.9 Exponentieller Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0 für Partikel mit verschiedenen Trockenradien r_0 aus der Literatur. Zusammengestellt sind Mittelwerte (HÄNEL 1976, FITZGERALD et al. 1982) bzw. Einzelwerte (HÄNEL und LEHMANN 1981).

Bei den genannten Autoren ist der Aktivierungsparameter B^0 angegeben. Die Umrechnung in η^0 erfolgte nach Gl. 5.14 mit einer Dichte von Wasser von 1 g/cm^3 und entweder mit der in der Veröffentlichung angegebenen Partikeldichte oder mit 2 g/cm^3 (in der Tabelle gekennzeichnet mit *).

Autor	Meßort	Zeit	r_0 [μm]	η^0
HÄNEL (1976)	Mainz	Januar 1970	0,15-0,45	0,52
	Mainz	Sommer 1966	0,15-2	0,33
	Hoher Peißenberg	Sommer 1970	0,25-1,75	0,17
	Seesalz	berechnet		0,60
HÄNEL und LEHMANN (1981)	Mainz	Januar 1970	0,15-5	0,18
	Deuselbach/Hunsrück	Okt. 1975	0,07-1	0,24
	Deuselbach	Okt. - Nov. 1975	0,07-1	0,24
	Deuselbach	Nov. 1975	0,07-1	0,32
	Deuselbach	Nov. 1975	0,07-1	0,22
	Deuselbach	Okt. 1975	1-10	0,27
	Deuselbach	Okt. - Nov. 1975	1-10	0,12
FITZGERALD et al. (1982)	Washington DC	Juli 1979	0,03-0,08	0,13* (0,06-0,22)

In Abbildung 5.5 und 5.6 ist die Klassifikation des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 nach Trajektorien und Tageszeiten für die kleinen bzw. großen Partikel dargestellt. Die Variabilität der Werte nimmt durch die Klassifikation ab, Minimum und Maximum unterscheiden sich bei den kleinen Partikeln um den Faktor 2 bis 6 und bei den großen Partikeln um den Faktor 2 bis 30. Damit ist die Variabilität aber immer noch deutlich größer als die Differenz zwischen den Medien des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, die

sich um den Faktor 1,2 bis maximal 3 für die verschiedenen Klassen unterscheiden. Die Variabilität des Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung der großen Partikel ist größer als die der kleinen Partikel, da ihre chemische Zusammensetzung stärker variiert (Kap. 3.3.4 und 4.2.3). Besonders auffällig ist die große Variabilität in der Klasse Nord während der Meßkampagnen in Melpitz 1991 und 1994, die darauf zurückzuführen ist, daß an einzelnen Tagen Seesalz in den Partikeln gefunden wurde und der wasserlösliche Anteil sehr groß war. Abgesehen von den Seesalzepisoden in der Klasse Nord lassen sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Trajektorienklassen weder mit den speziellen meteorologischen Charakteristika der Klassen noch mit

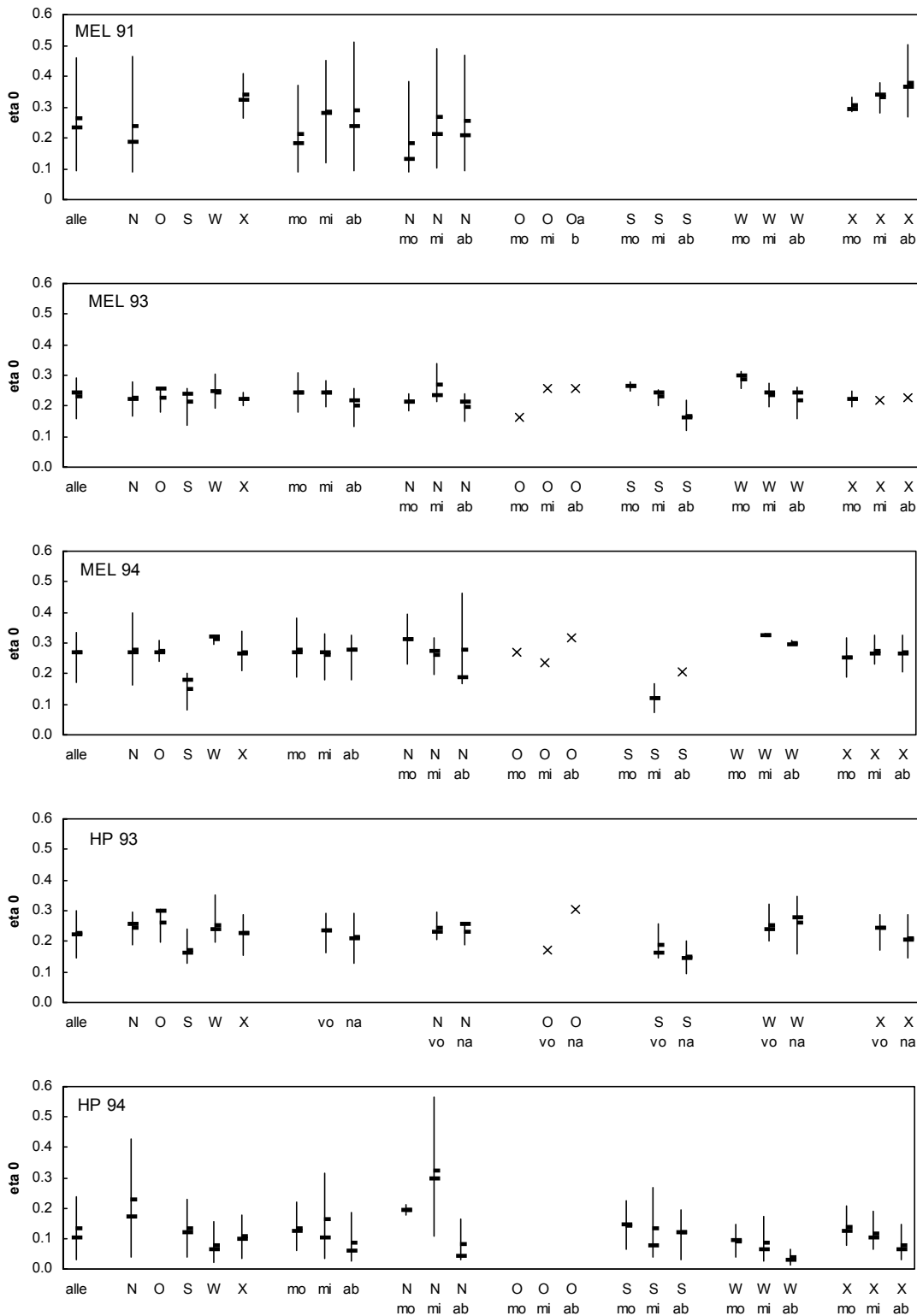


Abbildung 5.5 Klassifikation des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 der kleinen Partikel jeweils für alle Messungen und unterteilt nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West und X), Tageszeiten- (mo- morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeiten-Klassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\dagger), Mittelwert (\vdash) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ (\square) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur Einzelmessungen vorlagen.

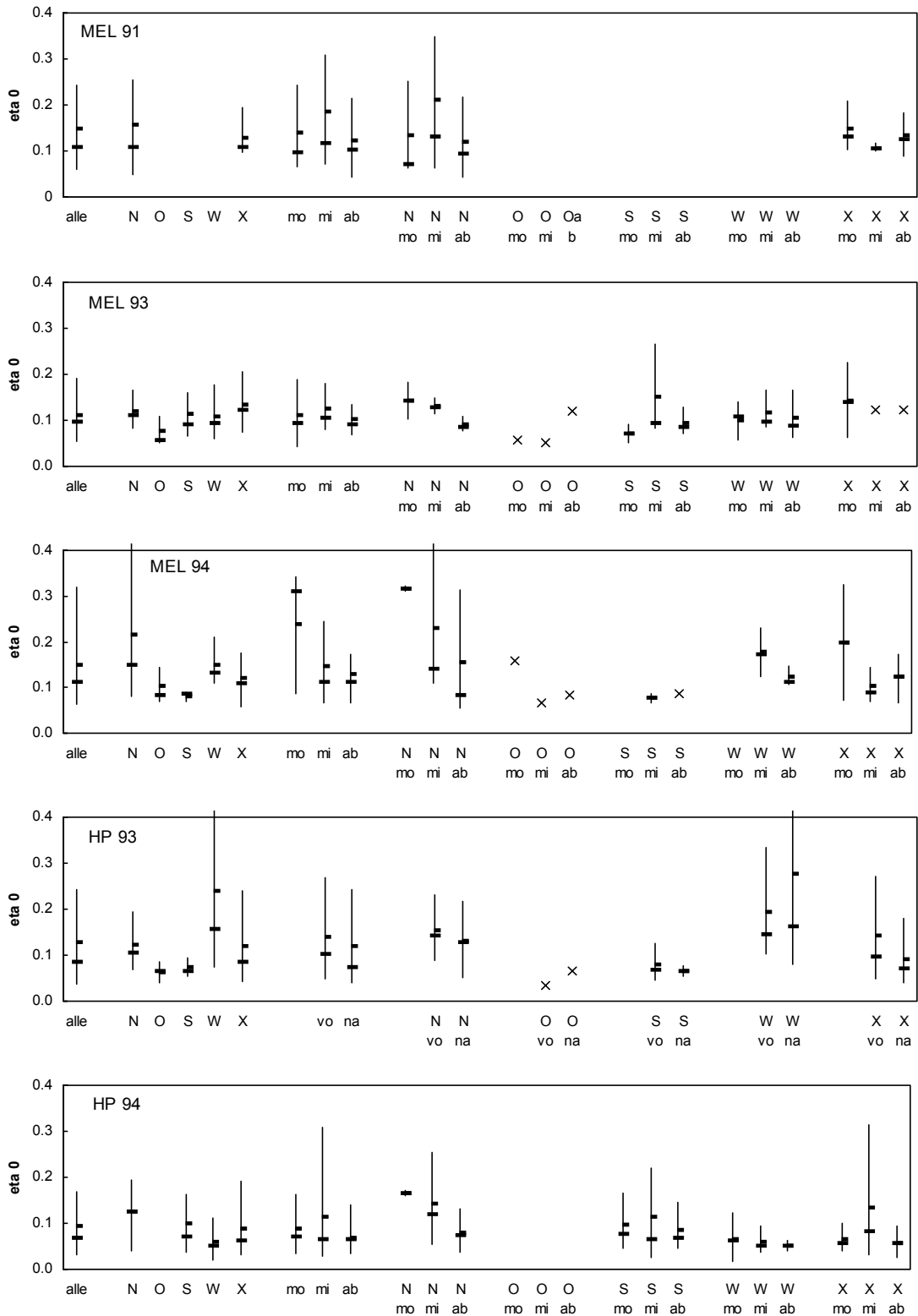


Abbildung 5.6 Klassifikation des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 der großen Partikel jeweils für alle Messungen und unterteilt nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West und X), Tageszeiten- (mo-morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeiten-Klassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\dashv), Mittelwert (\vdash) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ (\lvert) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur Einzelmessungen vorlagen.

einzelnen lokalen Einflußfaktoren begründen. Auch die Zusammenfassung von Klassen mit überwiegend zyklonalen bzw. antizyklonalen Wetterlagen und Luftmassen maritimen bzw. kontinentalen Ursprungs, die sich bei der Klassifikation der Massenkonzentrationen als sinnvoll erwies, liefert hier keine Ergebnisse.

Der exponentielle Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0 wird bestimmt durch die chemische Zusammensetzung der Partikel und den Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse (Gl. 5.13). In Kapitel 3.3.4 und 4.2.3 wurde gezeigt, daß die kleinen Partikel überwiegend aus Nitrat, Sulfat und Ammonium bestehen, die großen aus Nitrat, Sulfat, Natrium, Kalzium und Ammonium und daß die chemische Zusammensetzung, abgesehen von einzelnen sehr kurzen Seesalzepisoden, keine eindeutigen Zusammenhänge mit meteorologischen Parametern oder mit der geographischen Lage des Ortes erkennen läßt. Bei gleichbleibendem Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse ergeben reine Ammoniumsulfatpartikel und reine Ammoniumnitratpartikel einen Unterschied von etwa 10 % im exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 . Daher ist zumindest bei den kleinen Partikeln die Variabilität des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 wie sie in den Abbildungen 5.5 und 5.6 deutlich geworden ist, vor allem auf Änderungen des Anteils der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel zurückzuführen.

Für die vorliegenden Meßreihen wurde daher überprüft, ob sich ein einfacher funktionaler Zusammenhang zwischen dem exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 und dem Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel ergibt. In Abbildung 5.7 sind diese beiden Größen gegeneinander aufgetragen. Es ergibt sich ein Zusammenhang, der sich für die kleinen Partikel durch eine Gerade durch den Nullpunkt mit der Steigung 0,4329 (Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0,982$), für die großen mit der Steigung 0,4129 ($r^2 = 0,957$) beschreiben läßt. Für die einzelnen Meßkampagnen ergeben sich Steigungen zwischen 0,415 und 0,452 für die kleinen Partikel und zwischen 0,3582 und 0,4653 für die großen Partikel, was einer mittleren Differenz im exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von etwa 10 % bzw. 30 % entspricht. Die Unterschiede zwischen den Steigungen der Geraden sind jedoch statistisch nicht signifikant. Für die hier beschriebenen Meßkampagnen kann daher der Zusammenhang zwischen dem exponentiellen Massen-

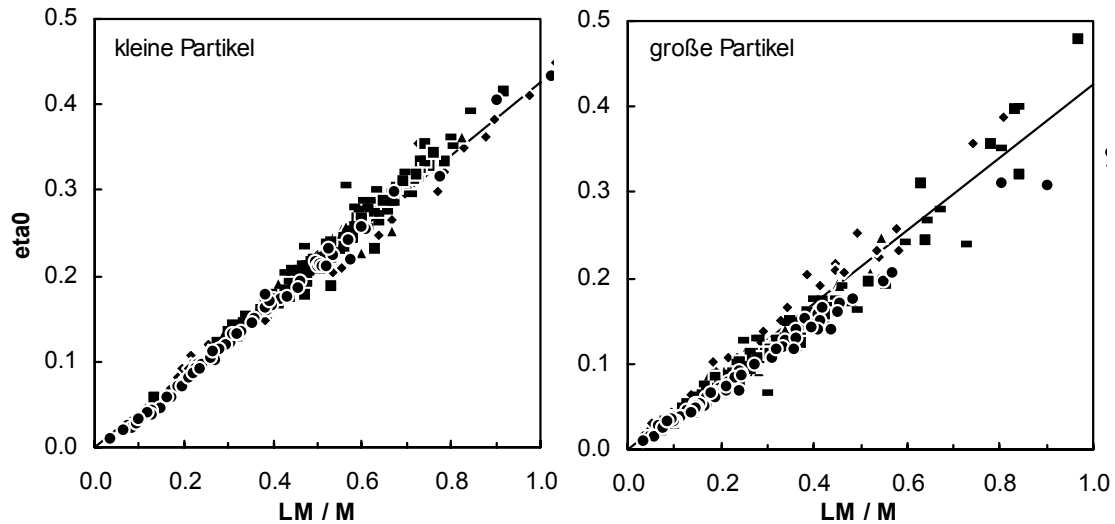


Abbildung 5.7 Exponentieller Massenzuwachskoeffizient bei unendlicher Verdünnung η^0 in Abhängigkeit vom Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse (LM/M) der kleinen bzw. der großen Partikel für alle Messungen während der Meßkampagnen in Melpitz 1991, 1993 und 1994 sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994. Dargestellt sind die einzelnen Werte sowie die Gerade $\eta^0 = 0,426 \cdot LM/M$.

zuwachskoeffizienten η^0 und dem Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse LM/M sowohl für die kleinen als auch für die großen Partikel durch den folgenden linearen Zusammenhang beschrieben werden (Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0,973$):

$$\eta^0 = 0,426 \cdot \frac{LM}{M} \quad (5.15)$$

Diese Gleichung ermöglicht eine einfache Abschätzung des Wachstums der Partikel in Abhängigkeit von der relativen Feuchte, wenn keine chemische Zusammensetzung bekannt ist, sondern nur der wasserlösliche Massenanteil der Partikel bestimmt wurde. Unterschiede zwischen dem exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung der kleinen und der großen Partikel kommen bei der Berechnung nach Gleichung 5.15 alleine durch den unterschiedlichen Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse der kleinen bzw. großen Partikel zustande. Dieser beträgt im Mittel für die kleinen Partikel etwa 60 %, für die großen etwa 30 % und weist in beiden Größenbereichen eine große Variabilität auf (Kap. 3.3.4). Die Differenz, die sich durch die Berechnung des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit der Näherungsgleichung gegenüber der aus der aktuellen chemischen Zusammensetzung ergibt, beträgt für die kleinen Partikel zwischen – 14 % und + 17 %, für die großen Partikel zwischen – 31 % und + 20 %. Damit ist sie etwa so groß wie die Unsi-

cherheiten bei der Berechnung des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung.

Weitere Untersuchungen an anderen Orten und zu verschiedenen Jahreszeiten sind notwendig, um zu überprüfen, ob dieser einfache Zusammenhang zwischen dem exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 und dem Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel allgemein anwendbar ist oder unter welchen Bedingungen Modifizierungen vorgenommen werden müssen.

5.2.3 Verhältnis des Radius' feuchter Partikel zu dem trockener Partikel r/r_0

Das Verhältnis des Radius' der feuchten zu dem der trockenen Partikel r/r_0 wird ganz wesentlich von der relativen Feuchte bestimmt. Um deren Einfluß unberücksichtigt zu lassen und unterschiedliches Partikelwachstum mit zunehmender relativer Feuchte aufgrund von Unterschieden der chemischen Zusammensetzung der Partikel hervorzuheben, wurde das Radiusverhältnis r/r_0 für alle Messungen nicht bei der aktuellen relativen Feuchte, sondern bei einer einheitlichen relativen Feuchte von 90 % berechnet.

In Tabelle 5.10 sind mittlere Werte und Wertebereiche des Radiusverhältnisses r/r_0 für alle Meßkampagnen zusammengestellt. Der Median liegt für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg zwischen 1,69 und 1,78 für die kleinen Partikel bzw. zwischen 1,29 und 1,43 für die großen Partikel. Das entspricht einem Unterschied zwischen den Meßkampagnen von etwa 5 % bzw. 10 %. Der Median des Radiusverhältnisses r/r_0 für die Meßkampagne auf dem Hohen Peißenberg 1994 ist wiederum aufgrund der geringen Ionenkonzentrationen und des geringen Anteils der löslichen Masse an der Gesamtmasse (Kap. 3.3.3 und 3.3.4) mit 1,40 um etwa 15-20 % geringer als bei den anderen Meßkampagnen. Der Wertebereich des Radiusverhältnisses r/r_0 beträgt 1,05-2,42 für die kleinen Partikel bzw. 1,06-2,47 für die großen Partikel, er ist für beide Größenbereiche, vor allem aufgrund der geringen Werte für die Messungen auf dem Hohen Peißenberg bei den kleinen Partikeln sehr ähnlich. Minimum und Maximum unterscheiden sich also maximal um den Faktor 2,3. Der Wertebereich ist damit größer als die Unterschiede zwischen den Meßkampagnen.

Die Unterschiede zwischen den Medianen und die Wertebereiche des Verhältnisses des Radius' der feuchten (relative Feuchte = 90 %) zu dem der trockenen Partikel sind

Tabelle 5.10 Radiusverhältnis feuchter zu trockener Partikel r/r_0 bei einer relativen Feuchte von 90 % für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94) jeweils für alle Messungen. Angegeben sind Median, Mittelwert, Perzentile P_{10} und P_{90} und Wertebereich (Minimum - Maximum) für alle Messungen.

r/r_0 (rF=90%)	MEL 91	MEL 93	MEL 94	HP 93	HP 94
kleine Partikel					
Median	1,71	1,73	1,78	1,69	1,40
Mittelwert	1,73	1,69	1,76	1,68	1,44
P_{10} - P_{90}	1,37-2,07	1,55-1,82	1,58-1,89	1,52-1,83	1,16-1,71
Min-Max	1,34-2,27	1,43-1,93	1,26-2,23	1,31-1,98	1,05-2,42
große Partikel					
Median	1,42	1,39	1,43	1,35	1,29
Mittelwert	1,49	1,42	1,49	1,42	1,35
P_{10} - P_{90}	1,26-1,73	1,25-1,62	1,28-1,86	1,18-1,73	1,16-1,57
Min-Max	1,12-2,47	1,20-1,89	1,18-2,10	1,10-2,29	1,06-2,06

geringer als die Unterschiede zwischen den Medianen und die Wertebereiche des exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 (Kap. 5.2.2), da für den Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen in erster Näherung $r/r_0 = 1 + 1/3 \cdot \eta^0 \cdot const.$ gilt (bei konstanter Dichte der Partikel und konstanter relativer Feuchte).

In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind die Ergebnisse der Klassifikation des Verhältnisses des Radius' der feuchten Partikel zu dem der trockenen Partikel r/r_0 bei einer relativen Feuchte von 90 % dargestellt. Die Mediane in den einzelnen Klassen unterscheiden sich für die kleinen und großen Partikel maximal um den Faktor 1,3, sie sind also größer als die Unterschiede zwischen den Medianen für die einzelnen Meßkampagnen. Die Variabilität nimmt durch die Klassifikation im Mittel um 30 % ab, Minimum und Maximum unterscheiden sich in einzelnen Klassen auch nach der Klassifikation maximal um den Faktor 2. Abgesehen von Klassen, die nur noch sehr wenige Werte enthalten, ist die Variabilität mindestens genauso groß oder größer als die Unterschiede zwischen den Klassen. Das starke Partikelwachstum in der Klasse Nord in Melpitz 1991 und 1994 ist mit der Advektion von Seesalzpartikeln zu begründen, die große Variabilität kommt dadurch zustande, daß Seesalz nur an einzelnen Tagen gefunden wurde. Für alle übrigen

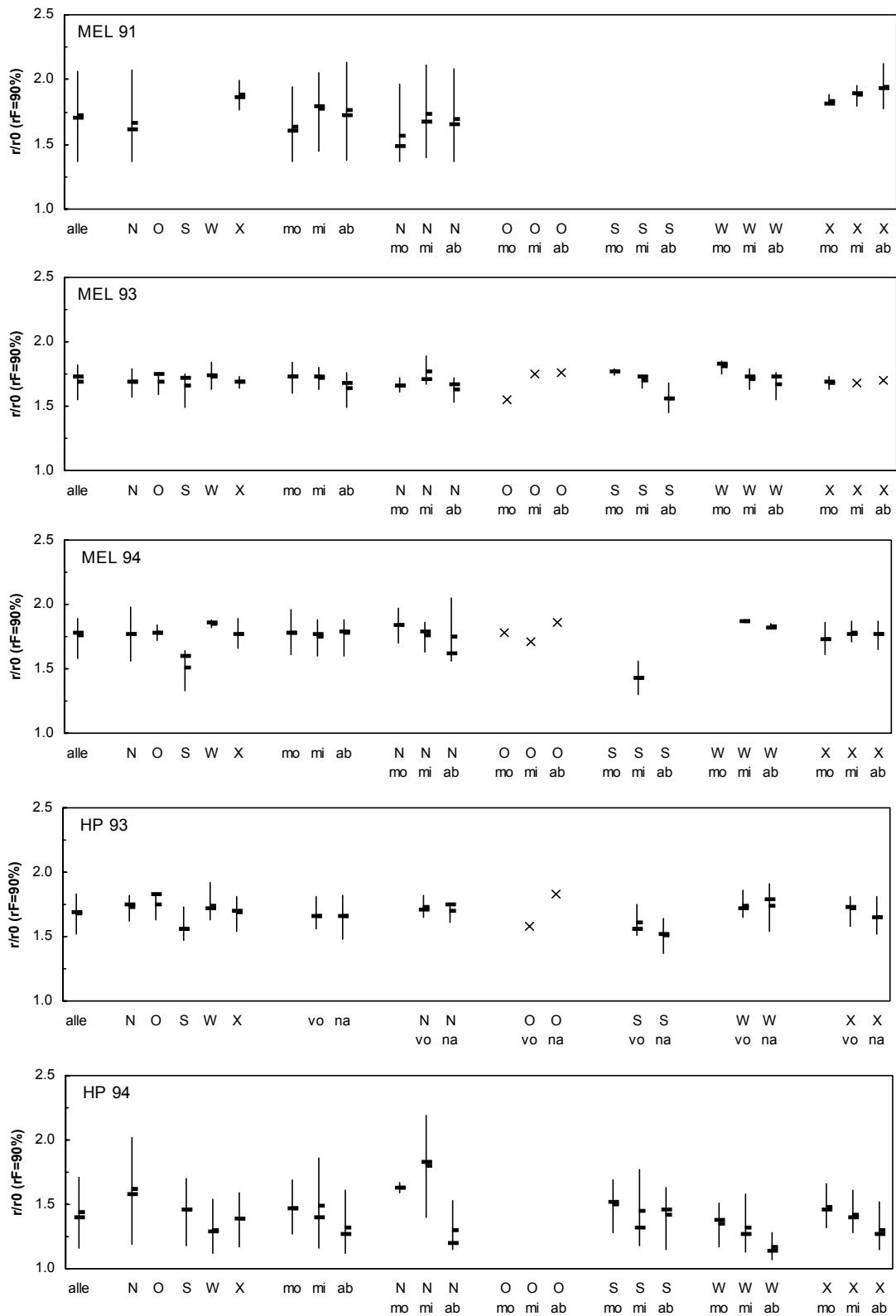


Abbildung 5.8 Klassifikation des Radiusverhältnisses feuchter (rel. Feuchte = 90 %) zu trockener kleiner Partikel r/r_0 jeweils für alle Messungen und unterteilt nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West und X), Tageszeit- (mo- morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeit-Klassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\dagger), Mittelwert (\square) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ (\square) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur Einzelmessungen vorlagen.

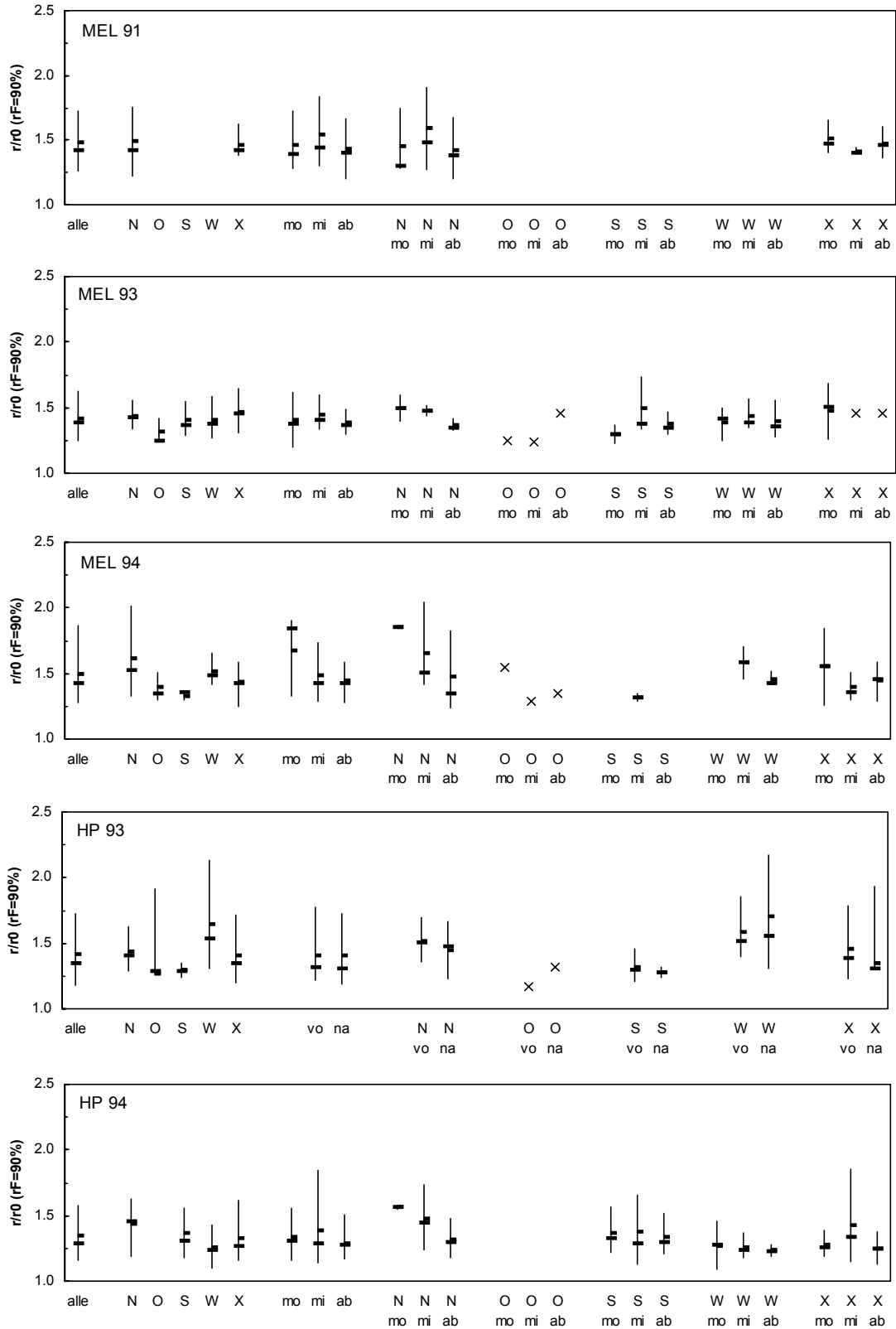


Abbildung 5.9 Klassifikation des Radiusverhältnisses feuchter (rel. Feuchte = 90 %) zu trockener großer Partikel r/r_0 jeweils für alle Messungen und unterteilt nach Trajektorien- (N-Nord, O-Ost, S-Süd, W-West und X), Tageszeit- (mo- morgens, mi-mittags, ab-abends bzw. vo-vormittags, na-nachmittags) und Trajektorien-Tageszeit-Klassen für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 (MEL 91), 1993 (MEL 93) und 1994 (MEL 94) sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 (HP 93) und 1994 (HP 94). Dargestellt sind Median (\dagger), Mittelwert (\mid) und der Perzentilabstand $P_{90}-P_{10}$ (\square) bzw. Einzelwerte (x), wenn in einer Klasse nur Einzelmessungen vorlagen.

Klassen lassen sich die Unterschiede des Partikelwachstums weder mit den meteorologischen Charakteristika der Klassen noch mit tageszeitlichen Veränderungen oder geographischen oder lokalen Einflußfaktoren begründen.

Auch bei den klassifizierten Werten des Radiusverhältnisses r/r_0 ist die Variabilität geringer als die des Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung η^0 und wesentlich geringer als die der Ausgangsdaten (Massenkonzentrationen der Ionen und der Gesamtmasse), deren Variabilität im Bereich einer Größenordnung lag (Kap. 4.2.2).

5.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß anhand der in Kapitel 3 beschriebenen Messungen Aussagen über das Feuchtewachstum von Partikeln möglich sind. Für den exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten η^0 wurden für die einzelnen Meßkampagnen Mediane zwischen 0,22 und 0,27 für die kleinen Partikel bzw. 0,07-0,11 für die großen Partikel berechnet. Die Wertebereiche betragen 0,06-0,63 für die kleinen bzw. 0,02-0,83 für die großen Partikel. Für die vorliegenden Messungen konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und dem Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel gefunden werden. Die chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Partikel hat also nur einen geringen Einfluß auf den exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, die Variabilität resultiert vor allem aus Veränderungen des Anteils der löslichen Masse an der Gesamtmasse.

Für das Verhältnis des Radius' der feuchten (relative Feuchte 90 %) zu dem der trockenen Partikel r/r_0 wurden für die einzelnen Meßkampagnen Mediane zwischen 1,69 und 1,78 für die kleinen bzw. zwischen 1,29 und 1,42 für die großen Partikel berechnet. Der Wertebereich beträgt 1,05-2,47 für beide Größenbereiche.

Durch die Klassifikation ergeben sich sowohl für den Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als auch für das Radiusverhältnis r/r_0 größere Unterschiede zwischen den Klassen als zwischen den Meßkampagnen, und die Variabilität vermindert sich, sie ist aber immer noch größer als die Unterschiede zwischen den Klassen. Es zeigt sich, daß die Variabilität der berechneten Größen wesentlich geringer ist als die der Massenkonzentrationen der Ionen und der Gesamtmasse.

Abgesehen von der Advektion von Seesalzpartikeln in der Klasse Nord in Melpitz 1991 und 1993, die zu starkem Wachstum insbesondere der großen Partikel führt, lassen sich weder die Unterschiede zwischen den Klassen noch die verbleibende Variabilität auf Faktoren zurückführen, die durch die Klassifikation erfaßt werden oder mit der Lage der Meßorte zu begründen sind. Das deutet darauf hin, daß das Wachstum der Partikel mit der relativen Feuchte sehr stark von der speziellen meteorologischen Situation am Meßort abhängt.

Auch wenn die Variabilität des Wachstums der Partikel wesentlich geringer als die der Ausgangsgrößen ist, ist sie für meteorologische Anwendungen von Bedeutung. So ist der Extinktionskoeffizient der Partikel proportional zum Quadrat des Radiusverhältnisses r/r_0 (HÄNEL 1976, HÄNEL 1981a). Er wird zum Beispiel für die Sichtweitevorschau benötigt. Bei der Wolken- und Nebelbildung haben neben der Aufwindgeschwindigkeit die Größenverteilung und Konzentration der Partikel sowie insbesondere bei geringen Aufwindgeschwindigkeiten auch die chemische Zusammensetzung der Partikel einen entscheidenden Einfluß auf die Anzahlkonzentration der wachsenden Partikel und beeinflussen damit die Niederschlagsbildung sowie die optischen Eigenschaften von Wolken (HÄNEL 1981b, FITZGERALD et al. 1982, FAY und HÄNEL 1983, HÄNEL 1987). Neben dem Niederschlag ist das schwerkraftbedingte Absinken und damit die Deposition von Partikeln die wichtigste Senke von Partikeln und führt zur Ablagerung von Substanzen an Oberflächen und zu ihrem Eintrag in Ökosysteme (HÄNEL 1987). Die Masse der Partikel nimmt durch das Wachstum mit zunehmender relativer Feuchte mit der dritten Potenz des Radius zu.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden auf der Grundlage der in dieser Arbeit beschriebenen Meßdaten (Kap. 3) Abschätzungen von meteorologischen Wirkungen der Partikel vorgenommen. Es wurden die Absorption solarer Strahlung durch Partikel sowie das Wachstum der Partikel mit zunehmender relativer Feuchte in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung berechnet.

Aus den Massenkonzentrationen von Ruß wurden für alle Meßkampagnen Absorptionskoeffizienten berechnet, aus denen sich für die Meßkampagnen in Melpitz 1991 und auf dem Hohen Peißenberg zusammen mit dem Strahlungsangebot Erwärmungsraten und die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode berechnen lassen. Es wurden Absorptionskoeffizienten zwischen $0,1 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ und $97 \cdot 10^{-6}/\text{m}$, maximale Erwärmungsraten zwischen 0,003 K/h und 0,128 K/h sowie Gesamterwärmungen über die Tageslichtperiode zwischen 0,02 K und 0,81 K berechnet. In Abhängigkeit von den meteorologischen Umgebungsbedingungen liefern die Partikel also einen vernachlässigbaren bis deutlichen Beitrag zum Strahlungsantrieb. Durch die Klassifikation nach Rückwärts-trajektorien ergeben sich für die einzelnen Meßkampagnen meteorologisch begründbare Ergebnisse: Die höchsten Absorptionskoeffizienten, Erwärmungsraten und Gesamterwärmungen über den Tag wurden für die Trajektorienklassen berechnet, in denen antizyklonale Wetterlagen und kontinentale Luftmassen mit hohen Rußkonzentrationen und einem hohen Strahlungsangebot vorherrschten (Klassen Ost, Süd und X), geringe für Klassen, in denen zyklonale Wetterlagen und maritime Luftmassen mit geringen Rußkonzentrationen und einem geringen Strahlungsangebot häufig waren (Klassen Nord und West). Dadurch daß sich der Absorptionskoeffizient an beiden Meßorten im Tagesverlauf unterschiedlich entwickelt, verändern sich die Unterschiede zwischen den beiden Orten. Während der Absorptionskoeffizient in Melpitz um den Faktor 2 bis 3 größer ist als auf dem Hohen Peißenberg, sind die maximalen Erwärmungsraten und die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode auf dem Hohen Peißenberg um den Faktor 1,5 höher als in Melpitz.

Bei der Berechnung des Wachstums der Partikel mit zunehmender relativer Feuchte ergibt sich für den exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ein Wertebereich von 0,01 bis 0,77. Es zeigt sich, daß die chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Partikel bei den vorliegenden Messungen von geringer Bedeutung für das Wachstum der Partikel ist. Vielmehr ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und dem Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel. Für das Verhältnis des Partikelradius' bei einer relativen Feuchte von 90 % zu dem trockener Partikel ergibt sich ein Wertebereich von 1,05 bis 2,47. Beim Radiusverhältnis ist die chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Partikelanteils von noch geringerer Bedeutung als beim exponentiellen Massenzuwachskoeff-

fizienten bei unendlicher Verdünnung. Im Gegensatz zur Klassifikation der Massenkonzentrationen sind, mit Ausnahme der Advektion von Seesalzpartikeln in der Klasse Nord in Melpitz 1991 und 1994, Unterschiede zwischen den einzelnen Klassen nicht bestimmten Einflußfaktoren zuzuordnen, die durch die Klassifikation erfaßt wurden oder durch die Lage der Orte bedingt sind. Der Wertebereich in einer Klasse ist aber ebenfalls größer als die Unterschiede zwischen den Klassen.

Die Berechnung der Absorption solarer Strahlung durch Partikel erfordert die Berücksichtigung sowohl von großräumigen Einflußfaktoren (Advektion von Ruß, Luftmassen) als auch der Tagesgänge der Atmosphärensichtung und des Strahlungsangebots, die von der speziellen Wetterlage abhängen, sowie lokaler Emissionen. Für die Änderung des Partikelwachstums in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Partikel lassen sich keine Zusammenhänge mit den hier untersuchten großräumigen und lokalen Einflußfaktoren finden. Das deutet darauf hin, daß die Abhängigkeiten sehr komplex sind, so daß es sich um ein sehr lokales Phänomen (Zusammenspiel vieler Faktoren genau an diesem Ort) handelt.

Die große Variabilität der Ausgangsdaten (Massenkonzentrationen der Ionen, Gesamtmasse und Ruß) wird bei der Berechnung der Wirkungen nicht weitergegeben, so daß die Variabilität der Effekte deutlich geringer, aber dennoch zu berücksichtigen ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Aerosolpartikel sind in der Atmosphäre insbesondere für die Strahlungsübertragung und die Wolkenbildung von wichtiger Bedeutung. Aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer, der Variabilität ihrer Quellen und Senken und ihrer Einbindung in den atmosphärischen Wasserkreislauf sind Partikel in allen ihren Eigenschaften sehr veränderlich. Die Zusammenhänge dieser Variabilität mit den meteorologischen Bedingungen und ihre Auswirkungen in der meteorologischen Anwendung sind bisher nur ungenügend durch Meßdaten belegt, so daß die Ergebnisse von Modellen, in denen die meteorologischen Wirkungen von Partikeln berücksichtigt werden (z.B. Klimamodelle), mit großen Unsicherheiten behaftet sind.

Ziel dieser Arbeit war es, auf der Grundlage von Messungen einen Beitrag zur Charakterisierung der bodennahen troposphärischen Aerosolpartikel zu leisten. Im Hinblick auf die meteorologischen Anwendungen wurden die chemische Zusammensetzung und die Masse der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe gemessen, da sie wesentliche Einflußgrößen für die Strahlungswirkung von Partikeln und die Wasserdampfkondensation in der Atmosphäre sind. Auf der Basis eines Datensatzes der physikalisch-chemischen Partikeleigenschaften und meteorologischer Meßgrößen wurde zunächst die Abhängigkeit der Partikeleigenschaften und ihrer Variabilität von den meteorologischen Umgebungsbedingungen analysiert sowie die Bedeutung der Variabilität der Partikeleigenschaften in der meteorologischen Anwendung untersucht. Dazu wurden Absorptionskoeffizienten der Partikel und Erwärmungsraten durch Absorption solarer Strahlung durch Partikel sowie das Wachstum der Partikel mit der relativen Feuchte in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung berechnet.

Die Messungen fanden während fünf drei- bis achtwöchiger Meßkampagnen 1991, 1993 und 1994 in Melpitz bei Torgau (Sachsen) und 1993 und 1994 auf dem Hohen Peißenberg (Oberbayern) statt. Mit einem Berner-Impaktor wurden die Partikel gesammelt. Es wurden die Konzentrationen der Gesamtmasse der Partikel sowie der Ionen in Abhängigkeit von ihrer Größe bestimmt. Die Rußkonzentrationen wurden mit einem Aethalometer gemessen. Parallel zu den Partikelmessungen fanden Messungen

von Temperatur, relativer Feuchte, Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Globalstrahlung und diffuser Himmelsstrahlung statt.

Die Messungen liefern folgende Ergebnisse:

- Bei allen Messungen waren Nitrat, Sulfat und Ammonium die Hauptkomponenten der kleinen Partikel, und die Massenkonzentrationen der kleinen Partikel ($0,04 \mu\text{m} < aed < 1,72 \mu\text{m}$) waren wesentlich größer als die der großen Partikel ($1,72 \mu\text{m} < aed < 21 \mu\text{m}$). Die Partikel sind also überwiegend anthropogener Herkunft. Die großen Partikel enthielten zusätzlich Natrium und Kalzium, lediglich bei einzelnen Messungen in Melpitz wurde auch Chlorid als Hinweis auf Seesalzpartikel gefunden.
- Die Massenkonzentrationen aller Partikelbestandteile waren in Melpitz in der Regel etwas größer als auf dem Hohen Peißenberg, da die Partikelkonzentrationen mit zunehmender Höhe abnehmen und da Melpitz näher an Ballungsräumen liegt als der Hohe Peißenberg. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Meßkampagnen an einem Ort sind jedoch größer als die zwischen den beiden Orten.
- Die Variabilität sowohl der Massenkonzentrationen der Partikelbestandteile als auch der Gesamtmasse liegt im Bereich von zwei Größenordnungen und ist damit wesentlich größer als die Unterschiede zwischen den Meßkampagnen.
- Der mittlere Anteil der löslichen Masse an der Gesamtmasse beträgt für die kleinen Partikel 57 %, für die großen 30 %. Dieser Anteil variiert sehr stark (10-100 % bzw. 5-80 %). Ruß hat einen mittleren Anteil von 5 % an der Gesamtmasse (1-18 %).
- Wesentliche Parameter, die zu Veränderungen der Partikeleigenschaften führen, sind:
 - Luftmassen unterschiedlicher Herkunft und Geschichte
 - Veränderungen der Mächtigkeit und Struktur der atmosphärischen Grenzschicht
 - Emissionen lokaler Quellen
 - lokale meteorologische Parameter (Temperatur, Windrichtung, -geschwindigkeit)
 Die unterschiedliche Häufigkeit und Ausprägung dieser Einflußfaktoren führt zu Unterschieden zwischen den Ergebnissen der einzelnen Meßkampagnen. Die einzelnen Faktoren sind nicht voneinander unabhängig, da durch die großräumige Wetter-situation und die Luftmassen die Ausprägung der lokalen Parameter bestimmt wird.

Um eine Zusammenfassung von Messungen unter vergleichbaren meteorologischen Bedingungen zu erreichen, wurde eine Klassifikation der Daten auf der Basis von

Rückwärtstrajektorien vorgenommen. Es wurden fünf Klassen unterschieden: vier Klassen umfassen Richtungssektoren mit jeweils 90° um die Haupthimmelsrichtungen (Nord, Ost, Süd, West), einer fünften (X) werden kurze Trajektorien zugeordnet. Dieser Ansatz wurde gewählt, weil ähnliche Luftmassen und damit meteorologische Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Feuchte, Stabilität und Luftbeimengungen meistens durch ähnliche Trajektorien gekennzeichnet sind, die eine Aussage über die Herkunft und den Weg der Luft ermöglichen, die wiederum für die Ausprägung der Partikeleigenschaften maßgeblich sind. Eine weitere Unterteilung nach Tageszeiten (morgens, mittags, abends) wurde vorgenommen, da einige Meßgrößen deutliche Tagesgänge zeigten. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Klassifikation der meteorologischen Meßgrößen liefert sowohl im Hinblick auf die Charakteristika der Trajektorienklassen (Herkunft der Luft) als auch für die Tagesgänge meteorologisch sinnvolle Ergebnisse. Die Lage der Stationen in einer Ebene und auf einem Berg führt zu einer unterschiedlichen Ausprägung von Tagesgängen der Temperatur und der Windgeschwindigkeit besonders während stabiler Hochdruckwetterlagen. Es zeigt sich, daß – bedingt durch die Entwicklung der Grenzschicht – auf dem Hohen Peißenberg vor allem bei Hochdruckwetterlagen im Tagesverlauf in zwei verschiedenen Atmosphärenschichten gemessen wird.
- Die starke Streuung der lokalen Windrichtungen innerhalb einer Trajektorienklasse führt dazu, daß der Einfluß lokaler bzw. regionaler Quellen durch die Klassifikation nur bedingt erfaßt wird, und liefert einen Hinweis auf die lokale Wetterlage.
- Die Klassifikation der Partikelmeßdaten liefert meteorologisch sinnvolle Ergebnisse, da die Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Klassen mit der Wetterlage und dem Einfluß regionaler Quellen zu begründen waren. Die Absolutwerte ließen sich allerdings nicht vergleichen, und es wurden im Detail meßkampagnenspezifische Begründungen gefunden. Es ergab sich jedoch für alle Meßkampagnen die Unterteilung in Klassen mit antizyklonalen Wetterlagen und kontinentaler Luft mit hohen Konzentrationen (Klassen Ost, Süd, West) und zyklonalen Wetterlagen und maritimer Luft mit geringeren Konzentrationen (Klassen Nord, West). Abweichungen von dieser Einteilung waren vor allem mit der geographischen Lage der Meßorte zu begründen.

- Ausgeprägte Tagesgänge mit Maxima bei den Morgenmessungen ergaben sich nur für Nitrat, bei einigen Messungen auch für Chlorid in den kleinen Partikeln durch temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen instabiler Partikelkomponenten mit der Gasphase sowie für Ruß durch die Anreicherung von Emissionen lokaler Quellen bei geringer Grenzschichthöhe.
- Während sich die mittleren absoluten Konzentrationen in den einzelnen Klassen erheblich unterscheiden, ist die mittlere relative chemische Zusammensetzung der Partikel in allen Klassen ähnlich; die Variabilität der Anteile ist aber ebenfalls sehr groß. Mit Ausnahme der Advektion von Seesalzpartikeln sowie der temperaturbedingten Verschiebung der Anteile von Nitrat und Sulfat, lassen sich Unterschiede zwischen den Klassen nicht mit den durch die Klassifikation erfaßten Einflußfaktoren oder geographischen Besonderheiten begründen.
- Durch die Klassifikation nimmt die Variabilität sowohl der meteorologischen Meßgrößen als auch der Partikeleigenschaften ab. Für die meteorologischen Meßgrößen verringert sich die Variabilität durch die Klassifikation nach Trajektorien weniger als durch die nach Tageszeiten, für die Konzentrationen der Partikelbestandteile und der Masse führt hingegen die Klassifikation nach Trajektorien zu einer größeren Verminderung der Variabilität als die nach Tageszeiten. Die Anwendung beider Klassifikationskriterien führt zu einer Abnahme der Variabilität um im Mittel 55 % für die meteorologischen Meßgrößen und um 50 % bzw. 25 % für die Konzentrationen der Bestandteile und der Masse der kleinen bzw. der großen Partikel. Die Variabilität der Werte in einer Klasse bleibt jedoch auch nach Klassifikation größer als Unterschiede zwischen den Klassen. Sie wird vor allem durch die spezifische meteorologische Situation bedingt.

Um die Auswirkungen der Variabilität der Partikeleigenschaften in meteorologischen Anwendungen abschätzen zu können, wurden aus den Meßdaten der Absorptionskoeffizient der Partikel und die daraus resultierenden Erwärmungsraten sowie das Partikelwachstum mit der relativen Feuchte berechnet und wie die Meßdaten klassifiziert. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Für die Absorptionskoeffizienten der trockenen Partikel wurden Werte zwischen $0,1 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ und $97 \cdot 10^{-6}/\text{m}$ berechnet. Für die beiden Meßkampagnen im Herbst (Melpitz 1993 und 1994) ergaben sich etwa um den Faktor 2 größere mittlere

Absorptionskoeffizienten als für die Meßkampagnen im Sommer, die maximalen Absorptionskoeffizienten waren in Melpitz aufgrund der starken lokalen Quellen um den Faktor 2-3 größer als auf dem Hohen Peißenberg.

- Für die maximalen Erwärmungsraten wurden Werte zwischen 0,003 und 0,128 K/h, für die Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode zwischen 0,02 K und 0,81 K berechnet. Die Partikel liefern in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen selbst während Meßkampagnen an zwei ländlichen Orten in Mitteleuropa einen vernachlässigbar geringen bis deutlichen Beitrag zum Strahlungsantrieb. In Melpitz waren sowohl die maximalen Erwärmungsraten als auch die Gesamterwärmung im Mittel um den Faktor 1,5 geringer als auf dem Hohen Peißenberg, da die maximalen Absorptionskoeffizienten zu einer Zeit bestimmt wurden, als das Strahlungsangebot noch gering war, während auf dem Hohen Peißenberg die Maxima von Absorptionskoeffizient und Strahlungsangebot zeitlich näher zusammenliegen. Die Klassifikation nach Rückwärtstrajektorien ergab deutliche Unterschiede (Faktor 3-5) zwischen den einzelnen Klassen, da in Klassen mit den höchsten Rußkonzentrationen auch das Strahlungsangebot am höchsten war und in Klassen mit niedrigen Rußkonzentrationen meistens starke Bewölkung vorherrschte.
- Zwischen maximaler Erwärmungsrate und Gesamterwärmung über die Tageslichtperiode wird ein linearer Zusammenhang gefunden, der sich aber aufgrund der verschiedenen Tagesgänge des Absorptionskoeffizienten für die Meßkampagnen in Melpitz und auf dem Hohen Peißenberg unterscheidet.
- Sowohl für den exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als auch für das Partikelwachstum bei fester relativer Feuchte ergeben sich im Mittel nur geringe Unterschiede zwischen kleinen und großen Partikeln sowie einzelnen Klassen durch die chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Partikel. Unterschiede sind vielmehr durch den Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse bedingt. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem exponentiellen Massenzuwachskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und dem Anteil der wasserlöslichen Masse an der Gesamtmasse der Partikel. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Klassen lassen sich nicht auf einzelne meteorologische oder geographische Einflußfaktoren zurückführen.

- Sowohl für die Absorption solarer Strahlung als auch für das Wachstum der Partikel mit der relativen Feuchte ist die Variabilität der abgeleiteten Größen geringer als die der Ausgangsgrößen, sie ist aber immer noch mindestens so groß wie die Unterschiede zwischen den einzelnen Klassen.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß in dieser Arbeit ein Datensatz aus Messungen von meteorologischen Parametern und Partikeleigenschaften zusammengestellt wurde, der zusammen mit der Klassifikationsmethode nach Rückwärtstrajektorien und Tageszeiten eine Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Variabilität der Meßgrößen und den meteorologischen Bedingungen ermöglicht und eine Abschätzung der Auswirkungen der Variabilität der Partikeleigenschaften, insbesondere der chemischen Zusammensetzung, in meteorologischen Anwendungen zuläßt.

Der Klassifikationsansatz nach Rückwärtstrajektorien ist prinzipiell geeignet, um die Abhängigkeit der Partikeleigenschaften von den meteorologischen Bedingungen zu beschreiben. Es ist jedoch nicht möglich, einen Einflußfaktor als den wichtigsten hervorzuheben oder sogar quantitative Beziehungen zwischen Partikeleigenschaften und meteorologischen Parametern herzustellen. Die Herkunft der Luft liefert einen Hinweis auf die zu erwartenden meteorologischen Bedingungen und Partikeleigenschaften, die lokale meteorologische Situation bestimmt jedoch die genaue Ausprägung der Meßgrößen. Eine Berücksichtigung des Einflusses der lokalen Wetterlage sowie lokaler bzw. regionaler Quellen könnte durch die Einbeziehung der Windrichtung vorgenommen werden. Auf der Basis längerer Meßreihen sollte überprüft werden, ob die Unterteilung in fünf Trajektorienklassen modifiziert werden muß.

Der große Einfluß der spezifischen Wetterlage auf die Meßergebnisse führt dazu, daß die Ergebnisse von Meßkampagnen weder für einen längeren Zeitraum noch für ein größeres Gebiet repräsentativ sein können. Ebenso ist die Verwendung von Mittelwerten über längere Zeiträume ist nicht sinnvoll, da die Variabilität der Meßgrößen während eines Tages sowie von Tag zu Tag sehr groß ist.

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Partikeleigenschaften und meteorologischen Bedingungen erscheint es unbedingt nötig, längere Meßreihen aller wichtigen Aerosoleigenschaften durchzuführen, damit statistisch belastbare Daten über eine hinreichend große Zahl von Messungen unter verschiedensten meteorologischen Bedingungen zu allen Jahreszeiten vorliegen, die Aussagen über Zusammenhänge mit Witte-

rungsbedingungen, Tagesgänge, Jahresgänge aber auch die Vertikalverteilung der Partikeleigenschaften zulassen. Dabei ist es wichtig, alle interessierenden Größen gleichzeitig zu messen, da nur dann eine Untersuchung des Einflusses der Variabilität verschiedener Parameter auf die für die Anwendung wichtigen Größen möglich ist.

Anhang 1 Zusammenstellung der Meßdaten

Tabelle A1.1 Melpitz 26.08.-09.09.1991. Meteorologische Meßgrößen Temperatur (T), relative Feuchte (rF), Luftdruck (p), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und diffuse Himmelsstrahlung (H) (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten)

Nr.	Datum	Anfang [MEZ]	Ende [MEZ]	T [°C]	rF [%]	p [hPa]	WR [°]	WG [m/s]	G [W/m ²]	H [W/m ²]
1	26.08.91	05:00	09:00	14.5	81	1012.2	263	1.5	49	9
2	26.08.91	10:00	14:00	19.1	52	1012.3	304	3.6	279	58
3	26.08.91	15:00	19:00	19.2	44	1011.9	317	4.2	207	46
4	27.08.91	04:00	08:00	9.1	95	1015.1	237	1.6	63	39
5	27.08.91	10:00	14:00	21.2	48	1016.2	327	3.4	542	345
6	27.08.91	15:00	19:00	21.6	43	1015.5	343	2.3	220	98
7	28.08.91	04:00	08:00	12.0	89	1015.3	240	0.9	18	4
8	28.08.91	10:00	14:00	17.7	71	1016.0	173	2.9	265	35
9	28.08.91	15:00	17:00	19.1	60	1015.4	333	3.2	231	78
10	29.08.91	04:00	08:00	7.1	96	1015.2	239	1.6	45	21
11	29.08.91	10:00	14:00	16.2	67	1015.9	290	3.1	313	72
12	29.08.91	15:00	19:00	16.4	69	1015.7	241	1.6	125	21
13	30.08.91	07:45	09:15	12.1	100	1018.4	34	1.4	96	10
14	30.08.91	10:00	14:00	17.0	72	1018.5	202	1.4	455	283
15	30.08.91	15:00	19:00	20.2	50	1016.9	129	1.7	318	207
16	31.08.91	04:00	08:00	7.0	94	1017.5	238	0.7	53	29
17	31.08.91	10:00	14:00	22.5	43	1017.3	52	2.1	641	492
18	31.08.91	15:00	19:00	23.3	39	1015.5	62	1.7	336	251
19	01.09.91	04:00	08:00	10.3	93	1016.7	55	1.1	50	26
20	01.09.91	10:00	14:00	23.6	41	1016.2	97	4.7	622	469
21	01.09.91	15:00	19:00	24.0	36	1014.8	102	4.3	333	251
22	02.09.91	04:00	08:00	11.4	83	1017.5	46	1.6	55	33
24	02.09.91	10:00	14:00	25.2	36	1018.0	99	3.8	634	499
26	02.09.91	15:00	19:00	24.5	36	1017.4	111	2.6	305	211
28	03.09.91	04:00	08:00	9.8	90	1020.8	46	0.7	47	25
29	03.09.91	10:00	14:00	26.1	35	1020.6	86	2.8	620	481
30	03.09.91	15:00	19:00	24.9	36	1019.0	114	1.8	302	213
31	04.09.91	04:00	08:00	8.7	88	1018.3	239	0.7	46	25
32	04.09.91	10:00	14:00	26.7	32	1017.0	204	1.6	608	467
33	04.09.91	15:00	19:00	26.4	30	1014.1	279	1.9	285	189
34	05.09.91	06:00	08:00	13.4	88	1013.6	281	3.7	36	8
35	05.09.91	11:00	13:00	18.8	65	1012.9	274	4.6	335	105
36	05.09.91	14:00	16:00	19.7	61	1011.8	291	5.4	124	19
37	05.09.91	17:00	19:00	18.4	69	1010.9	272	3	39	8
38	06.09.91	04:00	08:00	9.9	84	1013.2	282	2.6	36	12
39	06.09.91	10:00	14:00	17.5	45	1013.9	284	4.7	530	325
40	06.09.91	15:00	19:00	17.6	41	1011.9	301	5.2	261	159
41	07.09.91	04:00	08:00	12.4	67	1011.1	296	4.8	39	15
42	07.09.91	10:00	14:00	16.6	43	1011.8	323	5.5	397	229
43	07.09.91	15:00	19:00	14.7	47	1012.6	316	3.1	70	12
44	08.09.91	04:00	08:00	11.0	68	1011.5	238	1.5	19	3
45	08.09.91	10:00	14:00	16.0	69	1011.8	327	2.5	194	31
46	08.09.91	15:00	19:00	16.9	59	1011.3	289	3.1	141	25
47	09.09.91	04:00	08:00	13.0	86	1012.3	256	1.6	16	3
48	09.09.91	10:00	14:00	18.5	46	1013.0	285	4.4	398	189
49	09.09.91	15:00	19:00	17.9	46	1012.0	241	2.3	262	132

Fortsetzung von Tabelle A1.1

Melpitz 26.08.-09.09.1991. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium und Ammonium jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
1	226	91	2925	1214	3564	292	167	220	2192	213
2	0	0	355	903	3358	317	134	254	1069	148
3	0	0	195	505	895	87	107	165	353	108
4	70	0	2998	1009	2177	448	117	114	1439	226
5	0	0	767	1020	2120	98	144	201	1122	191
6	0	0	250	415	1224	51	120	100	530	121
7	0	0	1578	416	2448	158	142	85	1442	186
8	45	0	5400	1383	3430	136	123	185	3081	457
9	0	0	484	304	2638	125	203	130	1443	271
10	125	120	2135	1255	1495	434	149	309	1516	303
11	55	0	1124	868	848	213	171	265	495	165
12	51	126	808	1005	833	143	205	364	496	214
13	0	0	1149	1631	1809	1024	270	171	1410	1180
14	0	0	843	547	10404	546	163	133	4321	327
15	0	0	921	740	24244	635	305	159	9212	268
16	634	52	5476	861	16419	3023	193	117	8078	1336
17	0	0	1171	1222	10774	330	243	234	4163	345
18	0	0	555	987	3328	199	171	202	1426	165
19	940	190	7609	1544	17174	3779	287	171	8539	1901
20	0	0	205	328	11119	263	248	208	6590	328
21	0	0	497	982	10710	298	191	168	3958	252
22	369	103	6893	1661	15021	787	476	282	7928	817
24	0	0	923	1103	7860	258	268	156	3355	356
26	0	0	492	729	14837	148	322	114	5871	310
28	477	140	8347	1494	16397	720	376	193	8742	724
29	54	0	836	1171	8322	300	211	122	2851	320
30	0	0	655	1524	9388	310	180	95	3028	332
31	231	0	5840	1034	18631	648	291	91	8581	389
32	111	0	845	1489	29373	1433	256	97	8572	292
33	0	0	777	1962	36195	854	271	118	12916	406
34	432	1371	4479	3939	19294	3030	569	1662	9132	2053
35	0	1295	1118	2413	18301	1325	824	1876	7264	829
36	0	251	1321	2040	10590	758	504	752	5008	571
37	450	381	2626	2082	8734	1106	505	638	3473	644
38	368	2897	805	1389	1642	898	316	1370	466	72
39	213	2285	1111	1674	1947	543	346	1291	508	69
40	141	2075	1027	1583	1461	457	348	1301	428	0
41	382	2717	570	932	979	495	310	1293	263	60
42	316	1741	615	680	986	284	442	1156	318	0
43	0	545	507	888	804	112	269	555	301	0
44	67	195	790	775	1032	339	239	334	519	70
45	0	0	293	302	4648	374	96	103	1445	43
46	0	64	273	474	2386	169	133	207	694	0
47	336	213	3299	1092	3075	584	194	217	1708	81
48	0	166	485	999	4531	325	229	287	1418	0
49	0	0	435	759	4084	156	145	203	1313	0

Fortsetzung von Tabelle A1.1

Melpitz 26.08.-09.09.1991. Massenkonzentrationen der Ionen Kalium, Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln sowie Massenkonzentrationen von Ruß (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten).

Nr	K ⁺ kl [ng/m ³]	K ⁺ gr [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ kl [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ gr [ng/m ³]	LM kl [ng/m ³]	LM gr [ng/m ³]	M kl [ng/m ³]	M gr [ng/m ³]	Ruß [ng/m ³]
1	87	13			9161	2043	21872	12270	
2	12	0			4928	1622	12709	11120	387
3	0	0			1550	865	3703	6350	221
4	57	0			6858	1797	17502	10771	965
5	138	0			4291	1510	20040	5274	399
6	10	0			2134	687	9486	7378	315
7	145	5			5755	850	27325	17681	1511
8	86	0			12165	2161	24403	7428	883
9	173	0			4941	830	25403	15877	388
10	40	9			5460	2430	21618	15133	1451
11	47	3			2740	1514	14361	5851	701
12	5	0			2398	1852	11698	8507	408
13	24	9			4662	4015	21425	21424	1101
14	104	0			15835	1553	32401	8498	897
15	498	10			35180	1812	33807	9509	662
16	585	76			31385	5465	35137	10271	2024
17	305	4			16656	2135	18942	3684	623
18	55	0			5535	1553	10509	6831	862
19	2275	157			36824	7742	52934	14510	2976
20	899	19			19061	1146	26261	6303	1041
21	289	0			15645	1700	19944	8922	637
22	2151	259			32838	3909	50954	16627	2438
24	629	113			13035	1986	17286	8381	816
26	464	73			21986	1374	22550	6294	518
28	3937	250			38276	3521	57014	10758	3422
29	581	115			12855	2028	19351	8891	1663
30	478	43			13729	2304	21486	6289	1382
31	1215	39			34789	2201	42036	9162	2046
32	786	4			39943	3315	38142	8882	1531
33	1001	36			51160	3376	38161	6273	1448
34	355	52			34261	12107	33138	14966	358
35	794	78			28301	7816	21180	4766	278
36	377	19			17800	4391	15861	10574	168
37	1080	96			16868	4947	11128	10598	397
38	37	51			3634	6677	16134	19360	488
39	45	44			4170	5906	3980	7961	323
40	52	43			3457	5459	2918	12204	336
41	26	41			2530	5538	8031	11243	252
42	26	40			2703	3901	8504	10099	184
43	51	20			1932	2120	3467	4800	156
44	51	20			2698	1733	14492	10198	499
45	23	6			6505	828	12238	4789	267
46	10	11			3496	925	6374	1593	212
47	88	42			8700	2229	18720	11232	775
48	53	32			6716	1809	8742	5827	645
49	46	18			6023	1136	15910	9546	449

Tabelle A1.2 Melpitz 06.09.-25.09.1993. Meteorologische Meßgrößen Temperatur (T), relative Feuchte (rF), Luftdruck (p), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und diffuse Himmelsstrahlung (H) (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten)

Nr.	Datum	Anfang [MEZ]	Ende [MEZ]	T [°C]	rF [%]	p [hPa]	WR [°]	WG [m/s]	G [W/m ²]	H [W/m ²]
2	07.09.93	04:00	11:00	7.4	72	1005.7	179	1.1		
3	07.09.93	12:00	19:00	17.0	52	1003.4	103	2.0		
4	08.09.93	04:00	09:00	9.9	100	998.1	75	1.5		
5	08.09.93	10:00	15:00	14.5	100	996.6	100	2.6		
6	08.09.93	15:30	20:30	15.9	100	995.1	116	1.6		
7	09.09.93	09:30	14:30	21.5	58	998.4	209	2.5		
8	09.09.93	15:15	20:15	19.6	81	997.3	164	1.0		
9	10.09.93	10:00	15:00	18.2	73	997.4	218	2.9		
10	10.09.93	16:00	21:00	16.4	84	997.0	228	2.0		
11	11.09.93	04:00	09:00	12.9	81	999.1	230	2.8		
12	11.09.93	10:00	15:00	16.7	70	999.6	228	3.1		
13	11.09.93	16:00	21:00	14.5	87	998.4	110	1.0		
14	12.09.93	04:00	09:00	11.1	100	996.9	88	1.6	26	
15	13.09.93	05:00	15:00	10.9	95	994.7	75	3.9	78	
16	13.09.93	16:00	21:00	12.0	91	990.5	78	4.6	2	
17	14.09.93	10:00	15:00	14.9	76	989.3	212	3.3	310	
19	14.09.93	16:00	21:00	14.0	81	988.5	164	1.4	12	
20	15.09.93	04:00	09:00	13.9	75	989.2	221	4.8	185	
21	15.09.93	10:00	15:00	16.8	65	990.8	238	5.2	250	
22	15.09.93	16:00	21:00	14.1	83	992.1	226	2.6	6	
23	16.09.93	04:00	09:00	13.4	84	990.5	205	4.0	74	
24	17.09.93	04:00	09:00	11.6	93	1001.5	250	1.5	75	
25	18.09.93	04:00	09:00	4.2	98	1010.7	253	1.4	245	
26	18.09.93	10:00	15:00	12.0	60	1012.7	292	2.7	421	
27	18.09.93	16:00	21:00	8.8	79	1014.0	195	0.9	14	
28	19.09.93	04:00	09:00	3.0	100	1016.9	75	1.0	223	
29	19.09.93	10:00	15:00	13.8	65	1017.4	102	4.0	530	
30	19.09.93	16:00	21:00	11.4	70	1017.0	83	2.0	11	
31	20.09.93	04:00	08:45	5.4	96	1016.9	81	1.5	195	
32	20.09.93	10:00	15:00	17.3	63	1015.8	127	3.2	450	
33	20.09.93	16:00	21:00	13.8	77	1013.3	112	2.2	9	
34	21.09.93	05:30	09:00	11.1	89	1008.4	108	0.9	229	
35	21.09.93	10:00	15:00	22.6	63	1007.5	206	3.1	287	
36	21.09.93	16:00	21:00	18.9	86	1008.5	257	1.4	3	
38	22.09.93	10:00	15:00	18.9	79	1005.5	77	3.8	352	
39	22.09.93	16:00	21:00	16.3	90	1001.1	78	0.9	5	
40	23.09.93	10:30	15:00	19.8	73	1002.8	205	2.5	366	
41	23.09.93	16:00	21:00	14.6	87	1004.4	330	1.9	5	
42	24.09.93	10:00	15:00	17.7	83	999.7	80	4.0	264	
43	24.09.93	16:00	21:00	17.2	87	997.8	49	2.1	2	

Fortsetzung von Tabelle A1.2

Melpitz 06.09.-25.09.1993. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium und Ammonium jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
2	94	102	1692	776	2467	224	60	220	1712	108
3	7	20	259	1045	3313	196	50	275	1536	108
4	160	27	3793	319	7849	251	54	34	4887	38
5	174	37	4975	526	6477	277	54	24	4750	76
6	131	33	2999	621	4893	452	38	19	3490	299
7	10	31	460	841	5973	409	80	223	2675	39
8	18	14	478	367	1456	88	29	68	856	25
9	29	39	3142	882	3434	1201	25	28	2307	157
10	33	20	908	385	1827	154	20	57	1165	41
11	84	44	2975	772	1973	270	24	98	1850	139
12	47	150	1164	1329	3060	301	114	462	1699	137
13	58	28	745	428	2689	172	47	114	1498	55
14	89	48	2126	969	1959	998	19	0	1629	784
15	11	12	114	92	11124	110	62	0	3426	15
16	11	27	275	248	14687	2212	34	15	4553	565
17	16	26	407	326	1917	449	36	67	839	26
19	13	12	372	300	793	73	22	47	433	16
20	20	20	488	317	2265	361	39	69	1016	19
21	19	18	510	425	2706	98	48	103	1346	29
22	67	47	848	606	2632	169	65	181	1428	49
23	32	35	461	321	1511	171	30	77	788	30
24	177	44	2845	396	2330	276	103	85	1953	50
25	212	97	3148	1106	1980	850	63	52	1955	580
26	20	166	526	755	1903	176	68	364	953	39
27	38	29	377	383	1312	83	25	306	723	25
28	178	67	1511	431	2035	832	20	0	1556	485
29	15	7	1588	260	4296	119	36	32	2334	36
30	22	10	333	158	3529	93	14	18	1695	15
31	198	27	2343	260	3382	288	32	38	1676	99
32	22	10	3742	562	10293	284	96	55	5777	107
33	95	28	4628	814	9249	717	93	40	5657	342
34	97	24	4558	875	8923	1078	55	28	5478	552
35	12	15	790	1049	10450	646	93	136	4679	80
36	18	26	659	847	2756	324	48	98	1424	84
38	42	17	3866	878	10436	397	113	44	5998	140
39	63	25	2284	1008	7836	1014	38	64	4473	417
40	20	11	3255	696	3679	384	23	15	2657	123
41	23	12	2279	311	5466	246	13	0	3157	99
42	8	20	479	775	19096	2046	87	46	7907	609
43	106	37	3690	1006	15282	1390	215	50	8149	612

Fortsetzung von Tabelle A1.2

Melpitz 06.09.-25.09.1993. Massenkonzentrationen der Ionen Kalium, Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln und Massenkonzentrationen von Ruß (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten).

Nr	K ⁺ kl [ng/m ³]	K ⁺ gr [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ kl [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ gr [ng/m ³]	LM kl [ng/m ³]	LM gr [ng/m ³]	M kl [ng/m ³]	M gr [ng/m ³]	Ruß [ng/m ³]
2	22	0	17	91	6064	1521	12487	4569	1383
3	0	0	15	88	5180	1732	10355	5787	870
4	88	0	51	89	16882	758	30970	5592	2475
5	100	0	36	130	16566	1070	29863	4693	4002
6	84	0	0	41	11635	1465	28544	6390	3805
7	0	0	58	206	9256	1749	16015	5057	1235
8	0	0	0	22	2837	584	9731	3808	1655
9	0	0	73	646	9010	2953	20330	10588	2714
10	0	0	0	57	3953	714	7016	2977	1359
11	0	0	0	87	6906	1410	10697	3851	1146
12	0	0	0	87	6084	2466	9334	5515	926
13	0	0	0	35	5037	832	11545	4703	1171
14	46	0	0	0	5868	2799	14167	5152	1275
15	71	0	66	13	14874	242	22332	1718	904
16	0	0	0	162	19560	3229	32576	9430	1222
17	0	0	72	198	3287	1092	7676	1066	1548
19	0	0	0	34	1633	482	6407	2563	1414
20	0	0	65	151	3893	937	6835	3418	780
21	0	0	0	32	4629	705	10202	3401	886
22	0	0	0	45	5040	1097	8541	2135	1454
23	0	0	24	54	2846	688	4062	5986	713
24	38	0	42	174	7488	1025	10938	3003	1218
25	48	0	0	60	7406	2745	13908	6085	1891
26	0	0	0	24	3470	1524	7287	6001	357
27	0	0	0	0	2475	826	8190	4742	339
28	42	0	0	0	5342	1815	13938	8711	1027
29	0	0	0	0	8269	454	10041	1068	856
30	0	0	0	0	5593	294	11585	1287	833
31	103	36	0	42	7734	790	19630	5478	2162
32	167	0	32	107	20129	1125	34826	8069	2323
33	169	0	30	159	19921	2100	34610	6837	2622
34	98	0	0	82	19209	2639	30665	11039	
35	134	0	126	523	16284	2449	28620	8839	1546
36	50	27	62	271	5017	1677	16094	8047	1319
38	190	28	78	262	20723	1766	38119	7200	1488
39	118	36	54	352	14866	2916	28930	8083	2190
40	56	0	39	203	9729	1432	17855	5169	1108
41	0	0	0	35	10938	703	19841	2560	861
42	232	56	34	312	27843	3864	50081	11035	3031
43	363	41	40	218	27845	3354	50973	11894	3669

Tabelle A1.3 Melpitz 19.09.-12.10.1994. Meteorologische Meßgrößen Temperatur (T), relative Feuchte (rF), Luftdruck (p), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und diffuse Himmelsstrahlung (H) (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten)

Nr.	Datum	Anfang [MEZ]	Ende [MEZ]	T [°C]	rF [%]	p [hPa]	WR [°]	WG [m/s]	G [W/m ²]	H [W/m ²]
2	14.09.94	10:00	15:00	18.8	74.7	994.5	95	4.93	405	
3	19.09.94	06:00	10:00	11.2	94.2	1009.9	256	1.53	73	
4	19.09.94	10:30	14:30	12.9	81.2	1009.5	253	2.76	251	
5	19.09.94	15:00	19:00	12.9	83.4	1008.0	296	1.49	80	
6	20.09.94	06:00	10:00	7.9	93.6	1003.7	74	0.72	260	
7	20.09.94	10:30	14:30	16.2	60.1	1001.6	96	2.94	583	
8	20.09.94	15:00	19:00	15.0	63.3	999.8	79	2.54	131	
9	21.09.94	07:00	10:00	12.1	89.2	1002.4	356	1.87	224	
10	21.09.94	10:30	14:30	15.7	62.3	1002.9	2	3.13	258	
11	21.09.94	15:00	19:00	13.0	83.7	1004.6	330	0.95	31	
12	22.09.94	10:30	14:30	12.9	82.7	1012.8	270	2.59	387	
13	22.09.94	15:00	19:00	12.0	82.8	1014.0	9	1.44	138	
14	23.09.94	11:00	14:30							
15	23.09.94	15:00	19:00							
16	24.09.94	10:30	14:30	20.5	67.3	1005.7	105	3.6	525	
17	24.09.94	15:00	19:00	19.7	75.4	1004.3	76	1.62	112	
18	25.09.94	10:00	14:00	18.6	76.6	1008.0	273	3.3	339	
19	25.09.94	14:30	18:30	18.6	75.8	1007.4	318	0.78	134	
20	26.09.94	10:00	14:00	20.9	65.3	1005.2	256	3.5	475	
21	26.09.94	14:30	18:30	19.2	72.9	1005.0	313	1.79	123	
22	27.09.94	06:00	10:00	11.6	99.5	1005.8	253	1.56	74	
23	27.09.94	11:00	14:30	17.7	74.5	1005.0	242	3.8	415	
24	27.09.94	15:00	19:00	17.2	70.8	1004.5	278	3.2	78	
25	28.09.94	06:27	10:00	11.1	77	1011.5	272	2.65	245	
26	28.09.94	10:30	14:30	14.6	55.8	1011.9	269	3.87	426	
28	28.09.94	15:00	19:00	13.6	70.4	1011.1	263	1.22	90	
29	29.09.94	09:00	13:00	16.0	63.1	1011.8	266	5.15	445	
30	29.09.94	14:00	18:00	16.0	61.1	1011.1	276	3.26	142	
31	30.09.94	09:00	13:00	15.4	67.3	1012.4	225	2.08	288	
32	30.09.94	14:00	18:00	16.1	62.5	1010.0	58	1.03	189	
33	03.10.94	09:00	13:00	16.4	80.4	989.3	230	3.7	153	
34	03.10.94	14:00	18:00	14.7	86	987.3	252	4.25	51	
35	04.10.94	09:00	13:00	8.3	69.3	1004.3	271	4.04	417	
36	06.10.94	09:00	13:00	7.3	73	1026.6	248	2.14	485	
37	06.10.94	13:30	17:30	9.0	56.9	1025.3	240	1.93	258	
38	07.10.94	09:00	13:00	8.4	60.9	1021.3	264	1.3	451	
39	07.10.94	13:30	17:30	9.7	49.7	1017.5	39	1.59	244	
40	09.10.94	09:00	13:00	7.6	74.5	1014.2	235	2.72	294	
41	09.10.94	13:30	17:30	9.2	68.9	1013.0	260	2.06	47	
42	10.10.94	09:00	13:00	7.5	78.8	1017.1	252	1.98	401	
43	10.10.94	13:30	17:30	9.1	68.5	1016.1	223	1.29	192	
44	11.10.94	11:00	15:00	11.9	60.5	1017.0	249	1.03	437	
46	12.10.94	11:00	15:00	14.6	62.9	1018.8	254	1.67	428	

Fortsetzung von Tabelle A1.3

Melpitz 19.09.-12.10.1994. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium und Ammonium jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
2	23	31	87	435	10013	452	45	67	3111	79
3	288	125	5127	616	4592	719	64	66	3775	236
4	118	361	1598	639	4164	413	53	120	2165	106
5	80	57	754	389	2726	152	54	91	1332	59
6	1000	36	3605	401	2471	168	36	27	2223	94
7	25	19	1729	227	6276	124	31	29	3189	43
8	124	33	322	268	9423	172	37	22	3865	41
9	368	69	6203	706	8586	310	78	77	5926	173
10	35	23	620	394	7963	128	45	48	3484	48
11	64	29	1230	361	5102	178	62	216	2563	67
12	235	37	5852	762	12298	1155	85	71	7534	450
13	82	62	1996	335	8745	556	21	29	4595	224
14	71	104	483	505	15716	411	23	48	4706	75
15	28	42	78	248	21350	307	29	15	5560	41
16	77	93	4278	721	16165	517	86	78	8657	153
17	77	29	1939	1017	11441	847	86	96	6852	255
18	98	19	11693	786	13688	488	63	21	11918	252
19	63	36	4656	673	14936	579	85	25	8681	210
20	41	53	2920	1166	7300	393	43	42	4064	142
21	68	43	1609	1079	4359	225	51	87	2449	141
22	235	164	4937	8185	3245	3858	54	18	3066	4613
23	242	72	14314	2406	13525	1587	75	104	10505	841
24	100	52	5153	1425	8402	478	58	139	5495	322
25	396	2470	1011	1415	1547	590	360	1594	742	198
26	269	1786	831	1454	1511	481	341	1421	582	77
28	138	428	1070	2350	2730	545	179	669	1268	65
29	251	37	4954	1042	7983	308	53	128	5020	175
30	67	30	3392	626	8265	207	44	79	4658	96
31	121	36	9422	1285	11957	623	65	77	7904	310
32	169	45	2906	1111	12956	623	42	66	6916	257
33	100	92	4493	490	8778	685	34	13	5344	267
34	81	52	2012	244	5082	316	23	10	2818	137
35	271	1309	831	540	877	327	204	836	421	39
36	350	148	6155	717	2398	309	100	198	3026	167
37	113	124	2244	958	1544	295	56	214	1276	114
38	159	38	5236	895	4782	357	77	121	3741	135
39	24	27	1042	507	3198	89	46	78	1585	57
40	93	22	6983	441	8436	457	44	28	5951	98
41	156	12	6682	472	6912	202	51	17	5291	85
42	30	5	7655	490	5619	313	31	10	4887	101
43	42	5	6359	581	6909	305	38	15	5147	142
44	34	19	7437	1052	12662	774	61	60	7841	215
46	235	34	15797	1342	8902	553	87	37	8957	264

Fortsetzung von Tabelle A1.3

Melpitz 19.09.-12.10.1994. Massenkonzentrationen der Ionen Kalium, Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln und Massenkonzentrationen von Ruß (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten).

Nr	K ⁺ kl [ng/m ³]	K ⁺ gr [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ kl [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ gr [ng/m ³]	LM kl [ng/m ³]	LM gr [ng/m ³]	M kl [ng/m ³]	M gr [ng/m ³]	Ruß [ng/m ³]
2	42	17	40	97	13361	1178	28382	6354	1515.1
3	72	34	0	218	13918	2014	15292	2414	993.4
4	53	25	60	211	8211	1875	24073	5884	840.1
5	20	14	0	0	4966	762	12839	8024	702.5
6	162	32	0	50	9497	808	25365	8095	2366.9
7	45	16	0	39	11295	497	18882	2659	977
8	92	0	0	68	13863	604	26650	4797	1634.5
9	270	94	0	113	21431	1542	36070	3928	2736.2
10	71	21	0	77	12218	739	22359	4259	1220
11	72	137	0	97	9093	1085	12569	5883	1448.2
12	169	65	0	193	26173	2733	41726	6954	1634.6
13	47	14	0	43	15486	1263	24914	6429	1271.9
14	31	53	52	187	21082	1383	33784	3754	711.3
15	64	0	78	150	27187	803	51459	2190	1392.1
16	218	42	56	256	29537	1860	222279	7920	2684.9
17	186	32	72	457	20653	2733	47054	11631	3005.2
18	126	29	0	167	37586	1762	50851	6356	2219.1
19	170	33	49	197	28640	1753	48732	5827	2346.5
20	77	22	250	596	14695	2414	27964	10025	1727.4
21	82	25	68	296	8686	1896	14552	3704	1569.3
22	75	37	0	36	11612	16911	15817	21983	2211.2
23	105	35	69	554	38835	5599	54567	13339	2503.9
24	84	45	137	396	19429	2857	30265	7965	1611.9
25	62	85	52	268	4170	6620	8768	10884	442.5
26	46	69	63	260	3643	5548	6400	6934	340.3
28	44	34	110	728	5539	4819	14426	12823	1072.4
29	67	28	44	247	18372	1965	25007	6917	1105.4
30	52	16	46	200	16524	1254	24741	3192	944.5
31	82	21	67	351	29618	2703	39681	4261	2128.7
32	42	18	65	377	23096	2497	35111	8512	2054
33	85	18	0	97	18834	1662	25788	3722	1546.8
34	57	18	0	71	10073	848	14132	3200	819.8
35	39	28	71	207	2714	3286	3505	3505	629.4
36	92	26	53	87	12174	1652	20800	7023	1184.5
37	32	16	107	250	5372	1971	4040	1885	970
38	90	0	94	253	14179	1799	21029	5931	1434.5
39	39	0	0	51	5934	809	13449	3766	1044.6
40	84	17	54	328	21645	1391	36718	5940	2092.9
41	77	0	47	197	19216	985	25307	4577	1668.8
42	65	0	0	187	18287	1106	30784	6481	1554.6
43	52	0	0	193	18547	1241	26927	2962	1861
44	107	0	83	401	28225	2521	45550	10718	2568.6
46	194	23	150	482	34322	2735	56537	7467	3992.9

Tabelle A1.4 Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993. Meteorologische Meßgrößen Temperatur (T), relative Feuchte (rF), Luftdruck (p), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und diffuse Himmelsstrahlung (H) (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten)

Nr.	Datum	Anfang [MEZ]	Ende [MEZ]	T [°C]	rF [%]	p [hPa]	WR [°]	WG [m/s]	G [W/m ²]	H [W/m ²]
1	18.05.93	05:00	09:00	15.3	43	900.7	226	3.5	133	100
2	18.05.93	12:30	19:00	19.7	41	900.3	106	2.5	191	115
3	19.05.93	05:00	11:30	15.6	59	901.9	160	2.2	180	107
4	19.05.93	12:30	19:00	19.1	49	902.3	25	2.9	173	93
5	20.05.93	05:00	11:30	17.1	49	901.8	161	4.2	199	160
6	20.05.93	12:30	19:00	20.2	45	901.6	30	2.7	185	132
7	21.05.93	05:00	11:30	9.1	87	903.9	303	3.0	18	1
9	22.05.93	12:30	19:00	11.7	52	905.4	59	2.6	196	121
10	23.05.93	05:00	11:30	11.4	62	906.9	140	1.7	209	158
11	23.05.93	12:30	19:00	16.2	42	907.0	25	2.8	211	165
12	24.05.93	05:00	11:30	14.0	49	906.0	70	2.8	221	183
13	24.05.93	12:30	19:00	18.6	39	905.7	26	3.0	167	111
14	25.05.93	05:00	11:30	18.4	45	905.0	190	1.9	202	151
15	25.05.93	12:30	19:00	22.4	38	903.7	269	2.6	198	133
16	26.05.93	05:00	11:30	21.1	39	901.2	238	2.7	199	134
17	26.05.93	12:30	19:00	24.5	34	900.2	178	2.9	182	115
18	27.05.93	05:00	11:30	16.5	61	897.3	265	3.7	131	41
19	27.05.93	12:30	19:00	18.0	60	896.7	175	2.1	110	16
20	28.05.93	05:30	11:30	9.6	68	900.2	203	5.3	125	75
21	01.06.93	05:50	11:30	12.7	64	906.9	70	2.9	244	190
22	01.06.93	12:30	19:00	17.8	50	905.1	25	2.6	189	112
23	02.06.93	05:00	11:30	16.1	61	902.2	273	3.3	109	28
24	02.06.93	12:30	18:40	14.5	74	900.8	144	4.1	66	14
25	05.06.93	07:25	12:25	14.2	80	907.2	67	4.0	283	225
26	05.06.93	12:30	19:00	19.0	60	906.8	45	3.3	210	160
27	05.06.93	21:00	04:00	15.9	75	908.2	91	3.2	0	0
28	06.06.93	05:00	11:30	17.7	67	908.5	266	1.6	211	157
30	06.06.93	12:30	19:00	21.8	49	908.0	283	2.6	206	142
31	07.06.93	05:00	11:30	17.1	63	907.3	258	3.4	105	39
32	07.06.93	12:30	19:00	20.0	61	906.7	230	2.0	144	78
33	08.06.93	05:00	11:30	18.4	68	906.4	64	2.1	203	132
34	08.06.93	12:30	19:00	21.1	60	905.8	30	3.5	202	124
35	08.06.93	21:00	03:30	16.2	76	904.7	69	5.4	0	0
36	09.06.93	05:00	11:30	18.2	75	903.4	84	2.8	211	157
37	09.06.93	12:30	17:30	22.9	61	903.0	41	3.2	215	141
38	14.06.93	07:45	14:15	11.2	72	905.8	254	4.4	175	50
39	15.06.93	05:00	11:30	9.5	98	905.8	241	4.9	61	5
40	15.06.93	12:30	16:40	11.2	90	907.3	275	4.6	68	6
41	16.06.93	05:00	11:30	11.3	88	910.9	214	2.4	182	100
42	16.06.93	12:30	19:00	17.4	51	909.2	279	3.6	189	123
43	17.06.93	05:00	10:45	11.3	95	904.5	243	9.9	17	1
44	18.06.93	05:00	11:30	12.2	67	910.3	266	1.7	195	140
45	18.06.93	12:30	19:00	18.8	41	909.4	280	3.0	249	209
46	19.06.93	05:00	11:30	18.7	46	907.5	246	4.9	198	153
47	19.06.93	12:30	19:00	23.8	42	907.0	279	3.9	244	203
48	20.06.93	05:00	11:30	15.0	85	905.5	233	5.9	105	44
49	21.06.93	05:00	09:36	14.5	71	903.1	163	4.3	104	57
50	22.06.93	06:00	12:00	14.6	83	902.6	100	1.9	223	116
51	22.06.93	12:30	16:30	18.1	69	901.0	37	3.4	165	90
52	25.06.93	06:00	18:00	12.2	55	911.2	298	3.0	184	78

Fortsetzung von Tabelle A1.4

Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993. Meteorologische Meßgrößen Temperatur (T), relative Feuchte (rF), Luftdruck (p), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und diffuse Himmelsstrahlung (H) (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten)

Nr.	Datum	Anfang [MEZ]	Ende [MEZ]	T [°C]	rF [%]	p [hPa]	WR [°]	WG [m/s]	G [W/m ²]	H [W/m ²]
53	26.06.93	05:00	11:30	10.6	60	908.5	253	7.1	49	3
54	26.06.93	12:30	14:05	11.2	73	908.5	297	6.0	37	2
55	28.06.93	07:00	19:00	11.2	69	905.6	288	4.0	140	51
56	29.06.93	05:00	11:30	10.6	68	904.6	70	5.1	230	193
57	29.06.93	12:30	19:00	16.6	48	903.0	46	3.2	225	189
58	30.06.93	05:00	11:30	14.4	63	903.7	51	1.5	226	190
59	30.06.93	12:30	19:00	18.8	45	903.9	59	2.5	220	179
60	01.07.93	05:00	11:30	16.6	50	905.2	68	2.6	224	188
61	01.07.93	12:30	19:00	19.9	44	905.2	40	3.1	220	182
62	02.07.93	05:00	11:30	16.6	59	905.1	244	1.9	167	75
63	02.07.93	12:30	19:00	17.4	73	906.3	264	3.6	66	5
64	03.07.93	05:00	11:30	16.2	72	909.2	256	3.0	175	96
65	03.07.93	12:30	17:55	20.6	57	910.1	196	2.0	145	70
66	04.07.93	05:00	11:30	18.8	63	913.7	268	2.3	204	145
67	04.07.93	12:30	17:00	22.9	53	913.1	75	2.1	252	164
68	05.07.93	05:00	11:30	20.9	62	908.4	115	2.1	175	116
69	08.07.93	05:00	11:30	12.1	66	909.1	181	1.9	221	140
70	08.07.93	12:30	19:00	16.6	52	907.5	88	2.5	194	115
71	09.07.93	05:00	11:30	16.1	56	904.8	219	1.9	205	153
72	09.07.93	12:30	19:00	21.2	45	902.2	238	2.3	210	157
73	10.07.93	05:00	11:30	16.2	66	897.9	228	4.8	87	30
74	10.07.93	12:30	16:10	16.2	78	897.9	258	4.1	112	59
75	13.07.93	08:26	17:26	7.0	79	910.9	255	5.0	140	43

Fortsetzung von Tabelle A1.4

Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium und Ammonium jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
1	0	0	191	196	2773	38	59	38	1290	67
2	0	0	199	226	2655	43	39	28	1295	52
3	0	0	669	231	3389	69	49	39	1722	56
4	0	0	799	323	4438	84	49	36	2514	79
5	0	0	206	186	3570	61	49	30	1781	47
6	0	0	114	140	1491	14	39	27	843	43
7	57	24	762	263	1462	168	33	58	1025	127
9	46	18	2539	210	7122	76	49	47	3969	72
10	45	0	4606	268	7206	109	52	44	5073	89
11	0	0	519	187	3124	60	50	54	1774	71
12	0	0	1125	244	3330	90	58	76	2344	87
13	0	0	193	195	1528	39	47	42	804	53
14	0	40	217	894	1293	230	63	99	597	79
15	0	41	248	948	1121	275	60	128	432	68
16	0	45	274	1379	942	414	68	137	357	83
17	0	45	270	691	713	299	66	100	277	63
18	37	78	733	1002	2326	339	56	83	1184	106
19	35	50	1210	858	3896	272	59	59	2207	106

Fortsetzung von Tabelle A1.4

Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium und Ammonium jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
20	0	0	112	49	221	91	23	24	158	60
21	49	91	567	916	993	120	121	329	665	117
22	0	33	435	928	812	121	86	211	523	150
23	0	15	314	370	2261	100	69	98	1622	66
24	21	17	598	304	1462	165	50	63	950	119
25	0	0	826	112	5042	114	51	34	1968	81
26	0	0	397	191	5521	124	358	47	4617	77
27	32	0	1457	366	8638	227	249	77	5405	143
28	0	0	345	145	7261	119	205	45	4005	61
30	0	0	191	134	6318	103	160	35	3380	67
31	14	24	169	98	3100	66	50	32	1501	51
32	28	0	187	132	3964	77	58	26	2020	60
33	14	0	708	161	9707	142	218	31	3975	59
34	29	0	803	299	13707	191	61	37	6805	87
35	37	0	2655	418	14032	444	212	55	7052	209
36	31	0	1628	234	14618	225	267	36	7243	88
37	18	0	403	342	12029	178	216	51	5322	82
38	0	0	543	64	845	31	33	21	560	50
39	17	13	285	180	1013	507	38	27	543	267
40	27	20	1062	275	794	142	65	43	769	180
41	16	0	2080	588	2292	240	42	27	1623	266
42	0	0	317	98	2572	55	3	2	1044	17
43	26	14	718	200	2641	433	7	10	1252	186
44	0	0	325	105	3057	80	40	9	1255	20
45	0	0	78	105	1384	49	6	8	548	17
46	0	0	81	163	1415	50	5	17	573	16
47	24	0	92	216	2416	59	21	31	1086	17
48	11	0	160	98	2079	80	8	10	973	12
49	0	0	105	85	987	542	4	14	407	11
50	0	0	1594	141	2470	39	9	10	1563	22
51	0	19	292	495	2340	76	10	38	1053	39
52	15	14	1095	467	4946	126	34	49	2271	47
53	33	15	1013	411	8558	152	63	48	3798	54
54	112	78	2872	1434	5617	1546	8	18	3126	975
55	49	103	1670	1764	3922	263	71	413	1879	228
56	29	14	962	658	1910	102	47	108	1208	77
57	0	0	147	174	1756	37	15	27	818	19
58	12	0	528	159	4665	60	29	22	2164	18
59	0	0	112	183	2575	28	4	5	1067	15
60	0	0	220	178	4484	49	11	11	2004	22
61	0	0	90	189	6183	64	8	9	2651	20
62	0	0	545	259	6057	91	17	13	2757	27
63	46	13	3316	259	4775	96	67	17	4024	77
64	11	0	938	146	3142	51	12	9	1888	38
65	11	0	739	336	5633	104	28	15	3072	64
66	0	0	431	161	5301	109	44	14	2676	38
67	0	0	159	152	5867	97	42	17	2895	36
68	11	0	193	103	4114	79	31	11	2272	29
69	120	39	3367	1139	7478	199	122	234	5073	223
70	27	16	1178	1019	7723	199	82	198	4107	171
71	21	0	582	519	4947	125	63	110	2732	68

72	0	0	142	299	2768	89	24	57	1465	40
----	---	---	-----	-----	------	----	----	----	------	----

Fortsetzung von Tabelle A1.4

Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium und Ammonium jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
73	49	14	741	221	4688	125	30	32	2550	60
74	22	22	649	169	1773	88	18	15	1302	95
75	10	10	300	193	2227	51	21	54	1235	37

Fortsetzung von Tabelle A1.4

Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993. Massenkonzentrationen der Ionen Kalium, Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln und Massenkonzentrationen von Ruß (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten).

Nr	K ⁺ kl [ng/m ³]	K ⁺ gr [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ kl [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ gr [ng/m ³]	LM kl [ng/m ³]	LM gr [ng/m ³]	M kl [ng/m ³]	M gr [ng/m ³]	Ruß [ng/m ³]
1	109	54			4422	393	10569	3699	855
2	65	34			4253	383	11707	3577	851
3	80	34			5909	429	9105	650	990
4	83	38			7883	560	17560	5528	1004
5	80	42			5686	366	8617	813	741
6	58	31			2545	255	7804	3252	499
7	52	39			3391	679	4065	488	497
9	63	35			13788	458	17398	325	473
10	54	43			17036	553	21625	488	717
11	57	36			5524	408	7642	488	416
12	56	38			6913	535	12032	1951	822
13	57	34			2629	363	8130	1626	766
14	61	42			2231	1384	6179	6829	572
15	54	45			1915	1505	6179	6829	710
16	55	48			1696	2106	5366	11056	674
17	56	41			1382	1239	7804	8130	508
18	81	34			4417	1642	11707	8780	904
19	82	36			7489	1381	15934	6829	848
20	31	37			545	261	1301	976	231
21	62	30			2457	1603	5409	4103	508
22	51	27			1907	1470	7154	4227	702
23	65	36			4331	685	9430	2927	825
24	53	20			3134	688	8226	2057	677
25	74	29			7961	370	18601	5073	818
26	370	53			11263	492	20324	3252	885
27	390	64			16171	877	25969	4227	1011
28	321	49			12137	419	20812	2601	836
30	264	38			10313	377	16910	1626	702
31	65	36			4899	307	11382	2601	616
32	80	33			6337	328	13658	976	820
33	363	35			14985	428	27316	2276	1149
34	94	38			21499	652	38047	3252	1527
35	368	47			24356	1173	37397	5528	1341
36	446	40			24233	623	39348	2601	1478
37	354	51			18342	704	36779	3805	935
38	49	28			2030	194	4553	813	366
39	50	35			1946	1029	3902	1301	415

5	13.05.94	05:00	09:00	9.6	68	900.2	138	2.4	90	35
---	----------	-------	-------	-----	----	-------	-----	-----	----	----

Fortsetzung von Tabelle A1.5

Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994. Meteorologische Meßgrößen Temperatur (T), relative Feuchte (rF), Luftdruck (p), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und diffuse Himmelsstrahlung (H) (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten)

Nr.	Datum	Anfang [MEZ]	Ende [MEZ]	T [°C]	rF [%]	p [hPa]	WR [°]	WG [m/s]	G [W/m ²]	H [W/m ²]
6	13.05.94	10:00	15:00	14.1	56	901.0	100	2.3	264	180
7	14.05.94	04:00	08:30	13.5	45	897.6	152	5.7	58	21
8	14.05.94	09:00	13:30	15.4	48	895.8	138	4.7	95	15
9	14.05.94	14:00	19:00	17.5	46	895.9	217	4.7	111	47
10	15.05.94	04:00	09:00	11.3	76	902.1	233	3.5	85	56
11	15.05.94	10:00	15:00	16.2	51	902.1	300	1.4	201	107
12	15.05.94	15:30	19:00	16.4	51	901.6	82	2.0	72	26
13	16.05.94	04:00	09:00	13.3	60	900.8	170	2.6	94	60
14	16.05.94	10:00	15:00	18.8	45	899.4	50	2.1	282	203
15	16.05.94	16:00	20:00	17.6	49	897.3	102	4.1	48	22
16	17.05.94	04:00	09:00	12.0	75	899.1	272	5.3	17	2
17	20.05.94	10:00	14:45	9.2	91	893.7	98	1.5	55	6
18	21.05.94	05:00	09:00	10.3	71	897.8	170	2.9	133	88
19	21.05.94	10:00	15:00	13.4	65	899.1	122	1.8	121	20
20	22.05.94	04:00	09:00	9.1	92	904.5	235	5.7	26	3
21	31.05.94	10:00	15:00	15.4	58	910.7	265	1.9	320	270
22	31.05.94	16:00	20:00	16.2	54	909.7	276	3.2	89	66
23	01.06.94	04:00	09:00	13.9	60	910.1	268	2.4	109	91
24	01.06.94	10:00	15:00	21.3	43	909.4	275	3.8	313	272
25	01.06.94	16:00	20:30	21.9	33	908.0	285	3.6	81	60
26	02.06.94	04:00	09:00	22.0	23	903.1	158	4.3	95	55
27	02.06.94	10:00	15:00	25.4	39	900.6	107	2.4	237	128
28	08.06.94	04:00	09:00	14.0	72	907.9	115	2.2	126	111
29	08.06.94	10:00	15:00	19.8	52	906.6	93	2.2	310	279
30	08.06.94	15:15	18:45	20.7	47	904.0	42	2.2	111	73
31	10.06.94	10:20	15:20	8.6	64	910.1	273	2.7	85	12
32	14.06.94	10:00	15:00	12.4	75	908.2	303	1.4	134	18
33	14.06.94	15:20	19:20	12.9	79	908.2	243	1.9	51	6
34	15.06.94	04:00	09:00	11.2	85	907.9	240	3.7	112	76
35	15.06.94	10:00	15:00	17.3	51	907.0	273	2.9	318	266
36	15.06.94	15:20	19:20	18.1	41	905.6	268	4.4	134	96
37	16.06.94	04:00	09:00	11.3	82	905.1	255	5.0	90	39
38	16.06.94	10:00	15:00	16.2	55	904.3	273	5.4	298	208
39	16.06.94	15:15	19:15	17.8	43	902.6	268	5.8	142	104
40	17.06.94	04:00	09:00	11.0	72	903.8	257	7.4	25	3
41	17.06.94	10:00	15:00	13.5	65	905.2	280	5.3	126	39
43	18.06.94	10:08	15:00	20.8	38	904.8	267	6.3	318	269
44	18.06.94	15:30	18:45	22.8	32	903.7	264	6.9	149	120
45	19.06.94	04:00	09:00	18.0	59	905.2	247	5.9	108	69
46	19.06.94	10:00	14:15	22.0	56	905.2	286	3.1	194	103
47	22.06.94	09:45	14:45	20.7	51	912.8	263	5.1	320	285
48	22.06.94	15:00	18:45	21.9	42	912.1	274	6.1	144	106
49	23.06.94	04:00	09:00	13.7	93	913.7	252	2.6	43	6
50	23.06.94	10:15	15:15	17.8	75	913.2	278	2.4	193	57
51	23.06.94	15:50	19:20	17.9	76	911.5	172	2.5	48	9
52	24.06.94	04:00	08:00	14.6	84	908.7	90	3.5	89	71
53	24.06.94	08:45	12:45	19.5	72	908.0	56	2.9	318	279
54	24.06.94	13:00	17:00	22.3	60	906.9	42	3.2	250	221
55	25.06.94	05:00	09:00	20.8	61	904.1	172	1.4	132	104

56 25.06.94 10:00 15:00 24.7 53 904.0 20 2.2 281 223

Fortsetzung von Tabelle A1.5

Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994. Meteorologische Meßgrößen Temperatur (T), relative Feuchte (rF), Luftdruck (p), Windrichtung (WR), Windgeschwindigkeit (WG), Globalstrahlung (G) und diffuse Himmelsstrahlung (H) (Mittelwerte über die Impaktorsammelzeiten)

Nr.	Datum	Anfang [MEZ]	Ende [MEZ]	T [°C]	rF [%]	p [hPa]	WR [°]	WG [m/s]	G [W/m ²]	H [W/m ²]
57	25.06.94	15:30	18:50	24.5	54	903.3	30	3.4	81	
58	26.06.94	05:00	09:00	18.2	78	904.6	108	2.2		
59	26.06.94	10:00	14:00	25.4	49	905.8	154	2.1		
60	26.06.94	14:30	18:30	26.2	45	905.3	38	4.2		
61	27.06.94	05:00	09:00	20.5	62	908.2	292	3.3		
62	27.06.94	10:00	14:00	25.3	44	908.8	188	1.4		
63	27.06.94	14:45	18:45	25.3	47	908.1	50	2.7	119	69
64	28.06.94	05:00	09:00	18.3	80	909.6	192	2.7	137	99
65	28.06.94	10:00	14:00	24.1	54	909.0	38	2.6	317	260
66	28.06.94	14:30	18:30	26.3	39	908.0	62	3.3	156	99
67	29.06.94	04:00	09:00	18.1	68	909.2	222	3.4	75	33
68	29.06.94	10:45	14:45	22.5	63	909.4	286	4.7	159	71
69	30.06.94	10:00	14:00	20.9	74	911.9	122	2.1	245	158
70	30.06.94	14:30	18:30	21.9	64	910.8	43	3.2	155	100
71	01.07.94	05:00	09:00	17.1	93	908.7	152	0.9	214	153
72	01.07.94	10:15	14:15	19.9	81	908.9	20	1.6	271	173
73	01.07.94	14:30	18:30	22.4	64	908.2	60	2.5	144	84
74	02.07.94	05:00	09:00	18.9	76	906.6	216	2.4	142	113
75	02.07.94	10:00	14:00	23.3	61	906.7	70	2.4	320	258
76	02.07.94	15:00	20:00	24.5	51	906.4	30	2.7	112	80
77	03.07.94	04:00	09:00	21.0	61	907.3	118	2.5	111	84
78	03.07.94	09:30	14:30	24.7	49	907.8	64	2.1	305	257
80	03.07.94	14:50	19:20	26.0	44	907.0	40	3.3	144	111

Fortsetzung von Tabelle A1.5

Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium und Ammonium jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁻ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁻ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
1	22	5	7644	386	7284	124	0	0	5542	63
2	6	5	333	164	3060	18	0	0	1350	0
3	13	6	1718	169	4518	24	0	0	2440	18
4	0	3	684	115	2092	36	0	0	1371	21
5	0	0	153	104	2663	0	0	0	1266	13
6	17	2	158	60	1664	0	0	0	717	10
7	0	8	89	419	2620	0	21	43	1045	14
8	19	65	226	399	2814	93	21	37	1174	16
9	10	7	180	145	749	14	0	0	327	10
10	12	14	272	278	1150	39	21	48	512	18
11	8	11	147	345	819	45	26	67	327	12
12	12	11	162	308	734	23	21	53	320	15
13	12	17	166	436	1919	67	26	60	795	17
14	15	8	130	466	1286	64	23	58	488	11
15	12	17	187	447	1335	69	21	41	495	14
16	24	20	639	592	1122	80	14	34	560	29
17	73	2	5916	388	2818	142	0	0	3042	131

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
19	8	6	160	80	913	15	0	0	369	0
20	5	10	86	72	279	0	0	0	94	0
21	13	10	1087	448	3124	71	23	59	1452	29
22	6	6	215	280	677	17	0	30	141	0
23	16	6	299	269	1027	24	0	16	293	0
24	0	0	68	92	405	28	0	0	93	0
25	13	10	48	160	147	18	0	0	0	0
26	6	10	200	141	142	35	0	0	0	0
27	10	13	138	194	393	74	0	14	96	0
28	10	8	123	135	327	29	0	0	154	0
29	13	9	83	90	192	0	0	0	67	0
30	19	7	95	115	118	0	0	0	24	0
31	54	23	2310	657	4730	101	41	127	2678	50
32	15	8	2432	411	2822	35	14	28	1701	19
33	25	13	2948	460	3178	81	0	26	1976	33
34	42	13	5258	729	3758	94	0	30	3056	101
35	0	0	412	225	926	18	9	21	355	5
36	17	0	79	189	432	0	17	17	53	0
37	124	39	2776	779	5297	114	46	136	3004	70
38	10	3	511	324	4018	49	44	67	1596	12
39	6	4	91	111	875	0	21	30	139	0
40	55	25	1045	730	2399	59	51	106	1035	24
41	57	58	1354	660	2394	67	46	101	1147	28
43	27	23	197	233	281	0	10	20	18	0
44	74	36	301	240	351	0	11	13	46	0
45	36	22	359	279	1729	46	25	20	566	0
46	23	35	383	381	2811	23	21	41	951	8
47	54	25	488	369	2875	42	33	62	929	4
48	58	28	140	194	740	0	27	26	168	0
49	83	34	1617	416	2392	344	22	37	1321	156
50	41	18	825	233	1917	120	25	24	905	11
51	37	41	701	324	2090	114	20	22	700	9
52	65	25	2014	490	2566	105	26	47	1355	52
53	27	16	515	348	1821	68	21	33	532	8
54	36	27	197	526	972	79	21	28	223	5
55	39	28	216	252	1322	34	23	13	311	0
56	25	65	140	164	1235	26	20	60	277	0
57	32	86	289	242	1203	15	16	26	281	0
58	179	487	1188	610	3630	140	40	69	1414	15
59	50	40	331	610	886	167	42	53	87	0
60	103	248	274	647	2186	191	38	127	865	23
61	308	44	282	803	2158	169	52	51	652	0
62	148	33	308	534	744	97	28	38	98	0
63	37	23	389	537	1633	137	28	42	664	17
64	137	25	2062	552	3344	110	38	63	1584	38
65	38	23	220	429	1646	87	33	39	501	0
66	31	28	152	327	739	45	24	31	83	0
67	14	17	256	380	3850	130	26	23	1451	10
68	83	31	1271	687	6524	297	34	33	3251	111
69	27	59	827	365	4148	105	33	36	1630	16

70	74	23	711	487	3911	105	42	43	1351	26
71	56	73	3841	323	2908	80	26	12	2153	46

Fortsetzung von Tabelle A1.5

Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994. Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium und Ammonium jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln

Nr	Cl ⁻ kl [ng/m ³]	Cl ⁻ gr [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ k [ng/m ³]	NO ₃ ⁻ gr [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ kl [ng/m ³]	SO ₄ ⁼ gr [ng/m ³]	Na ⁺ kl [ng/m ³]	Na ⁺ gr [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ kl [ng/m ³]	NH ₄ ⁺ gr [ng/m ³]
72	41	24	2155	214	4551	112	14	13	2306	16
73	52	22	464	251	5336	120	19	19	2124	10
74	30	39	615	276	3995	85	17	17	1406	12
75	23	14	327	209	3945	66	15	17	1408	6
76	49	24	206	264	3620	63	25	37	1239	4
77	20	14	203	239	3254	49	24	27	1118	4
78	19	12	163	231	2452	39	21	19	803	7
80	88	22	118	273	1188	45	23	19	245	0

Fortsetzung von Tabelle A1.5

Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994. Massenkonzentrationen der Ionen Kalium, Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln und Massenkonzentration von Ruß (Mittelwert über die Impaktorsammelzeiten).

Nr	K ⁺ kl [ng/m ³]	K ⁺ gr [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ kl [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ gr [ng/m ³]	LM kl [ng/m ³]	LM gr [ng/m ³]	M kl [ng/m ³]	M gr [ng/m ³]	Ruß [ng/m ³]
1	28	0	33	112	20553	690	30802	1283	1407
2	0	0	0	34	4749	221	8341	2153	505
3	0	0	24	72	8713	289	14724	1067	527
4	0	0	24	30	4171	205	10964	2383	303
5	0	0	0	31	4082	148	7802	1614	335
6	0	0	23	53	2579	125	5125	3417	255
7	0	0	31	102	3806	586	7125	3325	440
8	0	0	37	122	4291	732	7102	1657	691
9	0	0	31	83	1297	259	2547	0	525
10	0	0	22	29	1989	426	5579	1287	244
11	0	0	0	30	1327	510	3404	426	296
12	0	0	0	33	1249	443	5469	1215	361
13	0	0	28	117	2946	714	6415	1497	465
14	0	0	32	153	1974	760	2542	2330	618
15	0	0	51	171	2101	759	6898	4245	
16	0	0	42	177	2401	932	6858	4286	563
17	0	0	0	25	11849	688	13149	0	835
18	0	0	0	0	2064	120	6986	2150	392
19	0	0	0	0	1450	101	2779	428	393
20	0	0	33	57	497	139	862	646	99
21	0	0	22	72	5721	689	13848	1704	1082
22	0	0	27	86	1066	419	7446	1064	783
23	0	0	23	83	1658	398	10253	2136	745
24	0	0	24	75	590	195	5905	1265	790
25	0	0	28	88	236	276	6555	1873	614
26	0	0	87	131	435	317	5477	6741	299
27	0	0	94	165	731	460	9635	6284	763
28	0	0	0	29	614	201	0	0	416
29	0	0	0	32	355	131	3806	1692	421
30	0	0	0	41	256	163	4222	4826	444
31	0	0	27	68	9840	1026	5606	1294	560

32	0	0	24	92	7008	593	6853	4712	1129
33	0	0	29	114	8156	727	16313	2407	983

Fortsetzung von Tabelle A1.5

Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994. Massenkonzentrationen der Ionen Kalium, Kalzium, der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) jeweils in den kleinen (kl) und großen (gr) Partikeln und Massenkonzentration von Ruß (Mittelwert über die Impaktorsammelzeiten).

Nr	K ⁺ kl [ng/m ³]	K ⁺ gr [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ kl [ng/m ³]	Ca ⁺⁺ gr [ng/m ³]	LM kl [ng/m ³]	LM gr [ng/m ³]	M kl [ng/m ³]	M gr [ng/m ³]	Ruß [ng/m ³]
34	0	0	0	99	12114	1066	24466	2361	1113
35	13	0	0	151	1715	420	10193	2548	842
36	0	0	0	34	598	240	6355	2118	684
37	60	13	0	52	11307	1203	28325	3004	1077
38	39	0	0	47	6218	502	19148	2128	998
39	0	0	0	18	1132	163	9011	1855	598
40	48	0	0	61	4633	1005	19752	2576	919
41	35	0	0	30	5033	944	15390	2993	790
43	12	0	0	47	545	323	6506	2169	530
44	0	0	0	0	783	289	8415	2589	506
45	42	0	0	51	2757	418	16119	2969	602
46	47	0	0	107	4236	595	21313	2478	1011
47	35	0	10	67	4424	569	16467	2533	793
48	16	0	0	16	1149	264	11799	2809	571
49	56	0	0	17	5491	1004	14317	4274	716
50	32	0	0	92	3745	498	16761	3395	833
51	16	0	0	94	3564	604	17871	3029	1066
52	46	0	0	36	6072	755	21601	2133	1141
53	22	0	0	61	2938	534	15073	529	1213
54	15	0	0	99	1464	764	13159	3685	858
55	15	0	0	16	1926	343	11346	792	894
56	24	28	0	35	1721	378	13840	5872	1060
57	17	0	0	70	1838	439	16991	4405	1291
58	62	30	37	172	6550	1523	27563	3710	887
59	32	16	143	533	1571	1419	12567	8378	726
60	41	71	216	467	3723	1774	9417	4709	819
61	59	17	83	429	3594	1513	16895	7392	957
62	31	0	52	234	1409	936	13617	6808	775
63	37	0	61	223	2849	979	6285	4713	792
64	63	17	22	124	7250	929	24909	4770	1026
65	37	0	25	207	2500	785	12595	4198	997
66	15	0	33	171	1077	602	13594	4183	752
67	44	12	26	161	5667	733	13148	4029	786
68	69	17	38	161	11270	1337	28940	2368	1589
69	55	18	24	82	6744	681	27964	4749	1214
70	51	19	25	118	6165	821	27916	3424	1555
71	59	14	0	13	9043	561	29208	3186	1398
72	50	0	0	34	9117	413	34354	4228	1782
73	27	0	19	73	8041	495	25261	3684	1008
74	53	0	0	36	6116	465	33354	3177	1122
75	39	0	0	63	5757	375	22070	2627	1268
76	33	0	10	83	5182	475	22254	2309	844
77	35	0	0	48	4654	381	22789	2532	847
78	29	0	13	59	3500	367	16767	419	1052
80	29	0	0	49	1691	408	14405	1162	681

Anhang 2 Zusammenstellung der Großwetterlagen, Luftmassen und Trajektorienklassen

In den Tabellen A2.1 bis A2.5 sind für die Meßkampagnen in Melpitz 1991, 1993 und 1994 sowie auf dem Hohen Peißenberg 1993 und 1994 die Großwetterlagen nach HESS und BREZOWSKI (1993) sowie die Luftmassen nach SCHERHAG (1949) aus den Monatlichen Witterungsberichten des Deutschen Wetterdienstes (DWD 1991, 1993, 1994) und die Luftmassen nach GEB (1981) aus der Berliner Wetterkarte (FU BERLIN 1991, 1993, 1994) angegeben. Weiterhin sind die Trajektorienklassen aufgeführt, die sich für die einzelnen Meßtage nach dem in Kapitel 4.1 vorgestellten Klassifikationschema ergeben.

Die Abkürzungen für die Wetterlagen bedeuten (HESS und BREZOWSKI 1993):

BM	Hochdruckbrücke Mitteleuropa	NWz	Nordwestlage zyklonal
HB	Hoch Britische Inseln	SEa	Südwestlage antizyklonal
HM	Hoch Mitteleuropa	SWz	Südwestlage zyklonal
HN _a	Hoch Nordeuropa antizyklonal	TB	Tief Britische Inseln
HN _z	Hoch Nordeuropa zyklonal	TrM	Troglage Mitteleuropa
HN _{Fa}	Hoch Nordmeer-Fennoskandinavien antizyklonal	TrW	Trog Westlage
Nz	Nordlage zyklonal	Wa	Westlage antizyklonal
NW _a	Nordwestlage antizyklonal	Wz	Westlage zyklonal

Die Abkürzungen bei den Luftmassen bedeuten (SCHERHAG 1949, GEB 1981):

m	maritim	c	kontinental	x	Mischluftmasse
a	arktisch	p	polar	t	tropisch
A	Arktikluft	P	Polarluft/Subpolarluft		
S	Subtropikluft	T	Tropikluft		
KF	Kaltfront	WF	Warmfront	KVL	Konvergenzlinie
OK	Okklusion	Ü	Übergang	Umw	Umwandlung

Tabelle A2.1 Melpitz 26.08.-09.09.1991

Datum	Großwetterlage	Luftmasse		Trajektorienklasse
		Scherhag	Geb	
26.08.1991	BM	mP _t	mP	Nord
27.08.1991	BM	mP _t	mP Ü xP _s	Nord
28.08.1991	BM	mP _t	xP _s KO xP	Nord
29.08.1991	BM	mP _t	xP HO mP	Nord
30.08.1991	BM	mP _t	mP Ü xP _s	Nord
31.08.1991	BM	mP _t / cT _p	xP _s	Nord
01.09.1991	BM	cT _p	xP _s	X
02.09.1991	BM	cT _p	xP _s Umw xS _p	X
03.09.1991	BM	cT _p	xS _p	X
04.09.1991	BM	cT _p	xS _p	X
05.09.1991	NW _a	mT _p / mP	xS _p Ü mS _p KF	Nord
06.09.1991	NW _a	mP	KF xP	Nord
07.09.1991	NW _a	mP	xP KVL	Nord
08.09.1991	NW _a	mP	xP WF mP	Nord
09.09.1991	NW _a	mP	mP	Nord

Tabelle A2.2 Melpitz 07.-25.09.1993

Datum	Großwetterlage	Luftmasse		Trajektorienklasse
		Scherhag	Geb	
07.09.1993	TB	mP _a	xP	X
08.09.1993	TB	mP _a / mP _t	xP WO	Süd
09.09.1993	TB	mP _t	WO mP _s OK	West
10.09.1993	TB	mP _t	OK mP _s	West
11.09.1993	TB	mP _t	mP _s Umw	West
12.09.1993	TB	mP _t	xP _s KO	X
13.09.1993	TB	mP _t / cP	KO xP WO	X
14.09.1993	TB	cP / mP _t	WO mP _s	Süd
15.09.1993	HNz	mP _t	mP _s	West
16.09.1993	HNz	mP _t / cP	mP _s OK mP _s KO	West
17.09.1993	HNz	cP	KO xP	West
18.09.1993	HNz	cP	xP	Nord
19.09.1993	TrW	cP	xP	Nord
20.09.1993	TrW	cP / cT _p	xP Umw cP _s Ü xS _p	Ost
21.09.1993	TrW	cT _p / mT	xS _p OK KF	Süd
22.09.1993	TrW	mT	KF WF BK WF xS	Süd
23.09.1993	TrW	mT / mP _t	KVL xS KF	West
24.09.1993	TrW	mP _t	WF	Nord

Tabelle A2.3 Melpitz 19.09.-12.10.1994

Datum	Großwetterlage	Luftmasse		Trajektorienklasse
		Scherhag	Geb	
19.09.1994	TrM	mP	mP	Nord
20.09.1994	TrM	mP	mP	X
21.09.1994	TrM	mP	mP	Ost
22.09.1994	BM	cT _p	mP Umw	Nord
23.09.1994	BM	cT _p	xP _s	X
24.09.1994	BM	cT _p / mT _s	xP _s HW OK	Süd
25.09.1994	BM	mT _s / mT	OK mP _s	X
26.09.1994	BM	mT / mT _p	mP _s Ü xS _p KVL xS _p KF mP _s	X
27.09.1994	Wa	mT _p / mP _a	mP _s KF mP	X
28.09.1994	Wa	mP _a	KF mA WF	Nord
29.09.1991	Wa	mP _a / mT _p	WF xP _s Ü mP	West
30.09.1994	Wa	mT _p	mP Ü xP _s	West
01.10.1994	Wa	mT _p / mP _a	xP _s KF xP	West
02.10.1994	Wa	mP _a / mT	xP WF	West
03.10.1994	Nz	mT / mP / mP _a	xS _p KF	West
04.10.1994	Nz	mP _a	mA	Nord
05.10.1994	Nz	mP _a	mA	Nord
06.10.1994	BM	cT _p	mA mP	Nord
07.10.1994	BM	cT _p	mP Umw xP	Nord
08.10.1994	BM	cT _p	xP	Ost
09.10.1994	BM	cT _p	xP	X
10.10.1994	BM	cT _p	xP	X
11.10.1994	BM	cT _p	xP Ü xP _s	X
12.10.1994	BM	cT _p / mP	xP _s mP	X

Tabelle A2.4 Hoher Peißenberg 18.05.-13.07.1993

Datum	Großwetter-	Luftmasse	Trajektorien-
-------	-------------	-----------	---------------

	lage	Scherhag	Geb	klassen
18.05.1993	TrW	cT _p	xP _s	X
19.05.1993	TrW	cT _p	xS	X
20.05.1993	TrW	cT _p	xS	X
21.05.1993	TrW	cT _p / mP _t	KF mP	X
22.05.1993	TrW	mP _t	mP	West
23.05.1993	SEa	cT _p	xP _s	West
24.05.1993	SEa	cT _p	xP _s	X
25.05.1993	SEa	cT _p	xS _p	Süd
26.05.1993	HNz	cT _p / mT / mP _t	xS	Süd
27.05.1993	HNz	mP _t	cS	Süd
28.05.1993	HNz	mP _t	mP	West
29.05.1993	Wz	mP _t	OK mP _s	West
30.05.1993	Wz	cT _p / mP _t	xS	X
31.05.1993	Wz	mP _t	mP _s	West
01.06.1993	Wz	mP _t	mP	West
02.06.1993	Wz	mP _t	xS KF	X
03.06.1993	Wz	mP _t	mP _s	West
04.06.1993	HM	mP _t	xS _p	West
05.06.1993	HM	cT _p	xS OK	Ost
06.06.1993	HM	cT _p	xS	X
07.06.1993	HM	cT _p / mP	xS	X
08.06.1993	HM	cT _p	xS	Nord
09.06.1993	HM	cT _p	xS	X
10.06.1993	HM	cT _p	xS cS	X
11.06.1993	Wz	cT _p / mP _t	mS xS	Süd
12.06.1993	Wz	mP _t	mP	West
13.06.1993	Wz	mP _t	mP	West
14.06.1993	Wz	mP _t / mT _p	mP xP _s	West
15.06.1993	Wz	mT _p / mP	xP _s	X
16.06.1993	Wz	mP / mT	mP WF	X
17.06.1993	Wz	mT / mP	mS KF	X
18.06.1993	Wz	cT _p	xP _s	West
19.06.1993	Wz	cT _p / mT	xS	X
20.06.1993	Wz	mT / mP _t	xS KF	Süd
21.06.1993	Wz	mP _t	mP	X
22.06.1993	Wz	mP _t / cT _p	mP	X
23.06.1993	NWa	cT _p / mP _t / mP _a		X
24.06.1993	NWa	mP _a		Nord
25.06.1993	NWa	mP _a / mT _p	mP	Nord
26.06.1993	NWa	mT _p	KF mA	X
27.06.1993	NWa	mT _p	xP _s	X
28.06.1993	NWa	mP	mP	Nord
29.06.1993	HM	mP		Nord
30.06.1993	HM	cT _p	xP _s	X
01.07.1993	HM	cT _p	xP	X
02.07.1993	HM	cT _p	xS _p	X
03.07.1993	NWa	cT _p	xS _p	X
04.07.1993	NWa	cT _p	xS _p	X
05.07.1993	NWa	cT _p / mP	xS	X
06.07.1993	NWa	mP		Nord
07.07.1993	NWa	mP	mP	Nord
08.07.1993	NWa	mP		Nord

Fortsetzung der Tabelle A2.4 auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tab. A2.4

Datum	Großwetter- lage	Luftmassen Scherhag	Geb	Trajektorien- klasse
-------	---------------------	------------------------	-----	-------------------------

09.07.1993	Ü	cT_p	xP_s	Süd
10.07.1993	TrM	cT_p / mP_a	xS_p	Süd
11.07.1993	TrM	mP_a	mP	West
12.07.1993	TrM	mP_a	xP	West
13.07.1993	TrM	mP_a	xP	West

Tabelle A2.5 Hoher Peißenberg 10.05.-03.07.1994

Datum	Großwetterlage	Luftmasse Scherhag	Geb	Trajektorien- klasse
10.05.1994	HNFa	mP	$cS_p xP_s$	Nord
11.05.1994	HNFa	cT_p	xP_s	Ost
12.05.1994	HNFa	cT_p / mP_t	xS_p	X
13.05.1994	HNFa	mP_t / cT_p	xS_p	Süd
14.05.1994	HNFa	cT_p	xS_p	Süd
15.05.1994	SWz	mP_t	xS_p	Süd
16.05.1994	SWz	$mP_t / mT / mP_t$	$xS_p mP_s$	Süd
17.05.1994	SWz	mP_t	$xS_p mP_s$	Süd
18.05.1994	SWz	mP_t	xS	Süd
19.05.1994	SWz	mP_t		X
20.05.1994	SWz	mP_t	mP	Nord
21.05.1994	SWz	mP_t	mP	West
22.05.1994	SWz	mP_t	mP	Süd
23.05.1994	SWz	mP_t	xS	Süd
24.05.1994	SWz	mP_t / mT	mP_s	Süd
25.05.1994	SWz	mT / mP_t		West
26.05.1994	SWz	mP_t	mP_s	
27.05.1994	HNa	mP_t / mP_a		
28.05.1994	HNa	mP_a		
29.05.1994	HNa	mP_a		
30.05.1994	BM	cT_p		
31.05.1994	BM	cT_p	xP	Nord
01.06.1994	BM	cT_p	cP_s	West
02.06.1994	BM	$cT_p / mT / mP_t$	cT	West
03.06.1994	Wz	mP_t / mP	mP_s	West
04.06.1994	Wz	mP	mP	West
05.06.1994	Wz	mP	mP_s	West
06.06.1994	Wz	mP / mT	mP	West
07.06.1994	Wz	mT	$mP mS$	West
08.06.1994	Wz	mT / mP	xS_p	X
09.06.1994	Wz	mP	mA	Nord
10.06.1994	Wz	mP / mPa	mP	Nord
11.06.1994	HB	mPa	mP	
12.06.1994	HB	mPa	mP	
13.06.1994	HB	cT_p	xP_s	
14.06.1994	NWz	cT_p	mS_p	Nord
15.06.1994	NWz	cT_p	xP_s	Nord
16.06.1994	NWz	cT_p	xS_p	Nord

Fortsetzung der Tabelle A2.5 auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tab. A2.5

Datum	Großwetterlage	Luftmasse Scherhag	Geb	Trajektorien- klasse
17.06.1994	NWz	cT_p		West

18.06.1994	Wa	cT _p	xS _p	West
19.06.1994	Wa	cT _p	xS	Süd
20.06.1994	Wa	cT _p / mP	xS _p	
21.06.1994	Wa	mT	xS _p	
22.06.1994	Wa	mT	xS _p	X
23.06.1994	Wa	mT / mP	xS _p	West
24.06.1994	BM	cT _p	mA	X
25.06.1994	BM	cT _p / mT _s	cS	Süd
26.06.1994	BM	mT _s	cS	Süd
27.06.1994	BM	mT _s	xS	Süd
28.06.1994	BM	mT _s	xS	Süd
29.06.1994	BM	mT _s / mP _t	xS	X
30.06.1994	HM	mP _t	xS	X
01.07.1994	SEa	cT _p / cT	xP _s	X
02.07.1994	SEa	cT	xP _s	X
03.07.1994	SEa	cT	xP _s	X

Anhang 3 Häufigkeitsverteilungen der Massenkonzentrationen

In den Abbildungen A3.1 bis A3.5 sind die Häufigkeitsverteilungen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium und Kalzium sowie der wasserlöslichen Masse, der Gesamtmasse und von Ruß dargestellt. Angegeben sind relative prozentuale Häufigkeiten jeweils für die kleinen und großen Partikel. In Tabelle A3.1 sind die Klassengrenzen für die Häufigkeitsverteilungen zusammengestellt.

Tabelle A3.1 Klasseneinteilung für die Häufigkeitsverteilungen der Massenkonzentrationen der chemischen Bestandteile sowie der löslichen Masse und der Gesamtmasse der Partikel
Die Intervallbreite entspricht 0,2 im logarithmischen Maßstab.

Klasse	Konzentrationsintervall [ng/m ³]	Klasse	Konzentrationsintervall [ng/m ³]
1	< 10,0	12	[1000,0 – 1584,9 [
2	[10 – 15,8 [13	[1584,9 – 2511,9 [
3	[15,8 – 25,1 [14	[2511,9 – 3981,1 [
4	[25,1 – 39,8 [15	[3981,1 – 6309,6 [
5	[39,8 – 63,1 [16	[6309,6 – 10000,0 [
6	[63,1 – 100,0 [17	[10000,0 – 15848,9 [
7	[100,0 – 158,5 [18	[15848,9 – 25118,9 [
8	[158,5 – 251,2 [19	[25118,9 – 39810,7 [
9	[251,2 – 398,1 [20	[39810,7 – 63095,7 [
10	[398,1 – 630,9 [21	[63095,7 – 100000,0 [
11	[630,9 – 1000,0 [22	≥ 100000,0

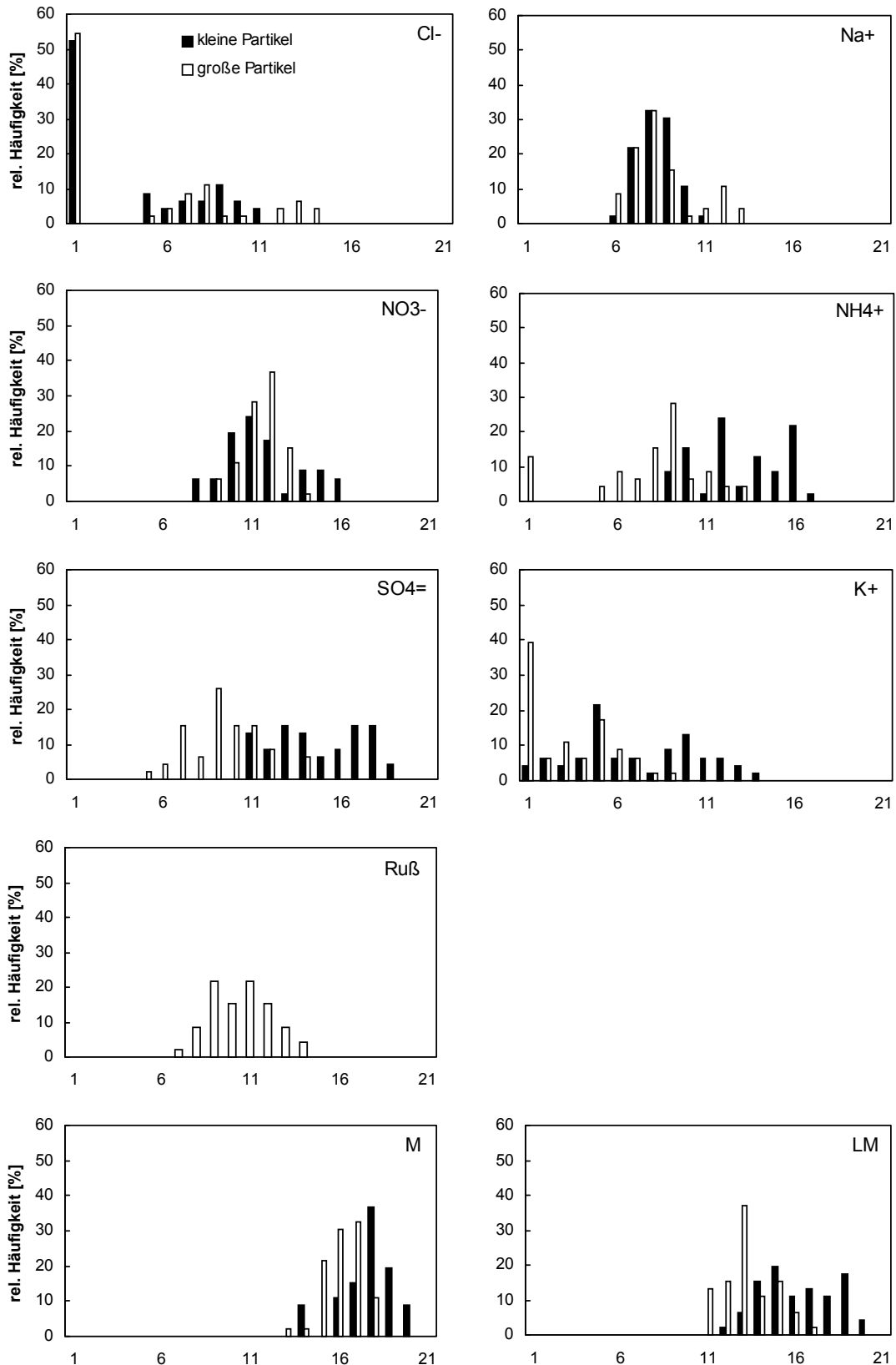


Abbildung A3.1 Melpitz, 26.08.-09.09.1991. Relative Häufigkeitsverteilungen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, sowie der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel und von Ruß. Schwarze Säulen: kleine Partikel, weiße Säulen: große Partikel. Die Intervallbreite entspricht 0,2 im logarithmischen Maßstab, Klasseneinteilung siehe Tab. A3.1

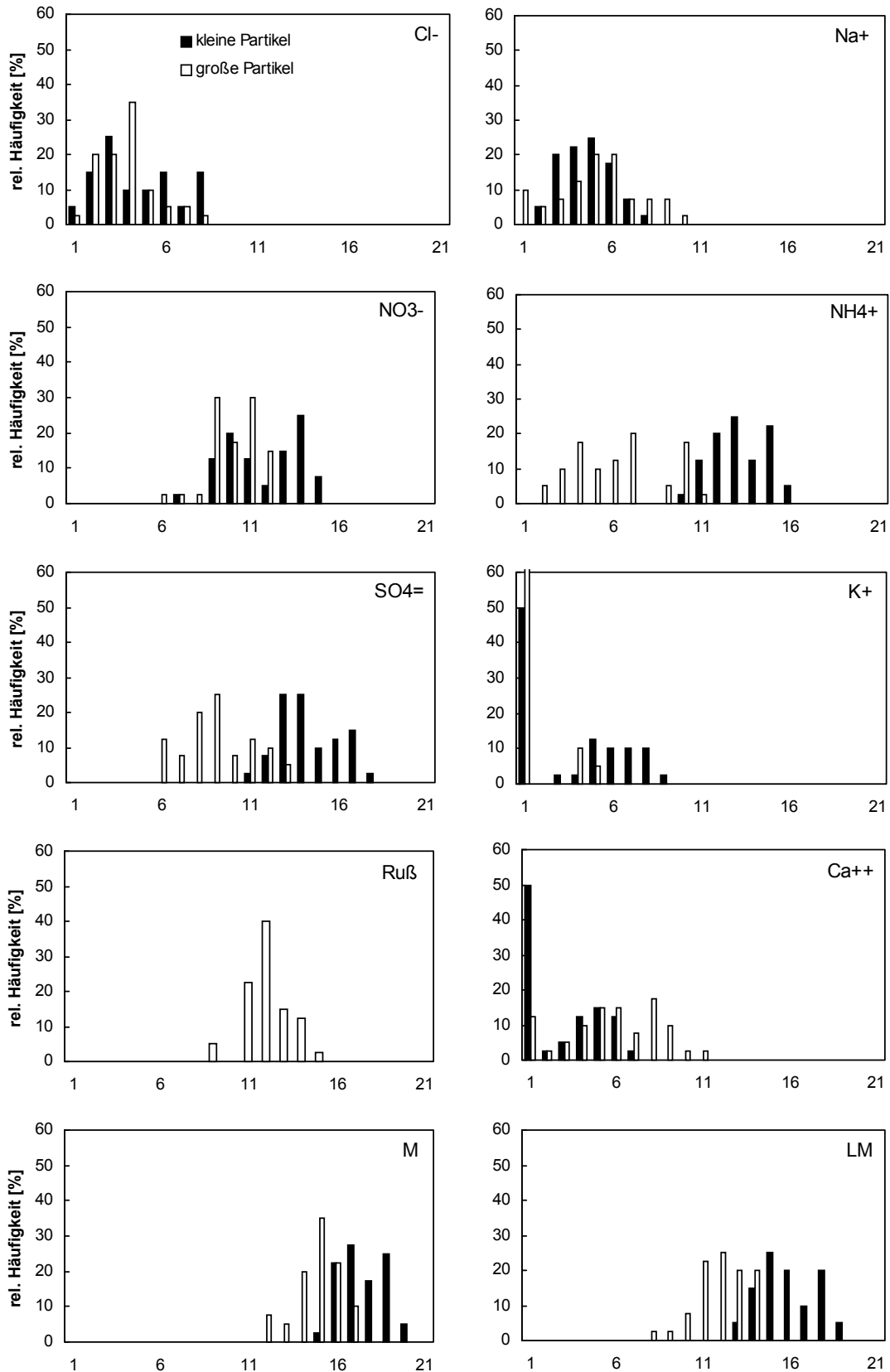


Abbildung A3.2 Melpitz, 06.09.-25.09.1993. Relative Häufigkeitsverteilungen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, sowie der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel und von Ruß. Schwarze Säulen: kleine Partikel, weiße Säulen: große Partikel. Die Intervallbreite entspricht 0,2 im logarithmischen Maßstab, Klasseneinteilung siehe Tab. A3.1

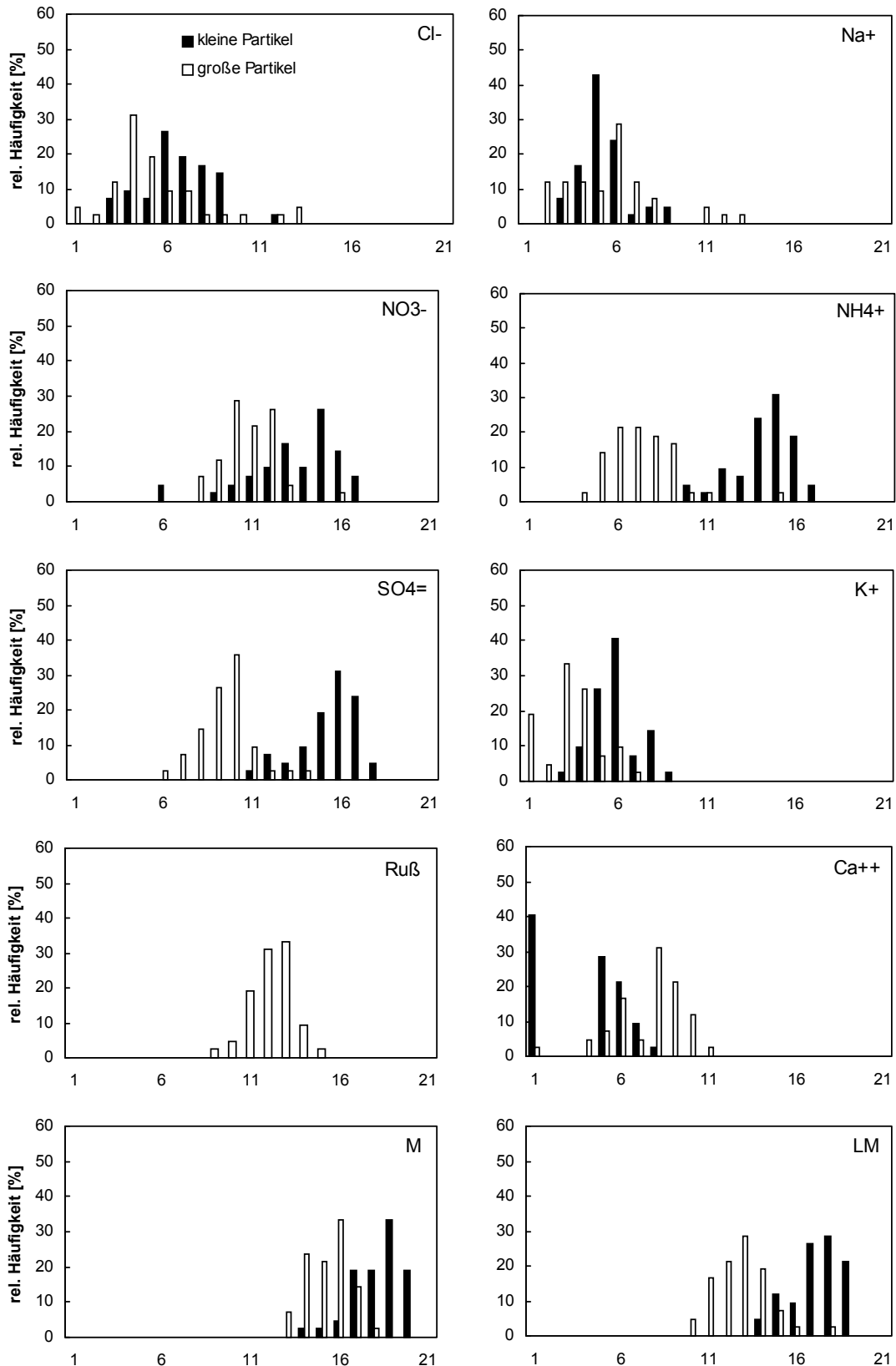


Abbildung A3.3 Melpitz, 19.09.-12.10.1994. Relative Häufigkeitsverteilungen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, sowie der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel und von Ruß. Schwarze Säulen: kleine Partikel, weiße Säulen: große Partikel. Die Intervallbreite entspricht 0,2 im logarithmischen Maßstab, Klasseneinteilung siehe Tab. A3.1

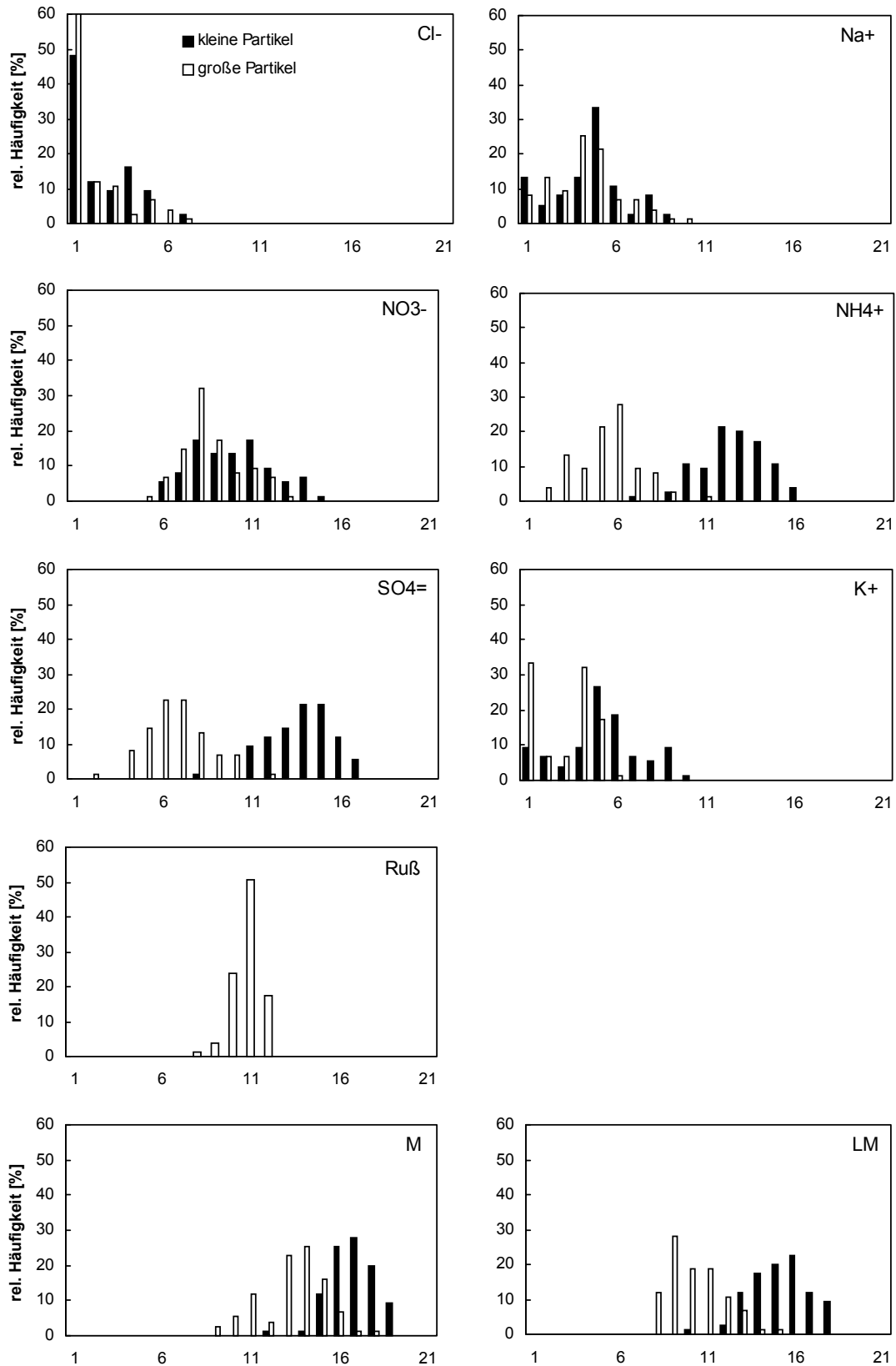


Abbildung A3.4 Hoher Peißenberg, 18.05.-13.07.1993. Relative Häufigkeitsverteilungen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, sowie der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel und von Ruß. Schwarze Säulen: kleine Partikel, weiße Säulen: große Partikel. Die Intervallbreite entspricht 0,2 im logarithmischen Maßstab, Klasseneinteilung siehe Tab. A3.1

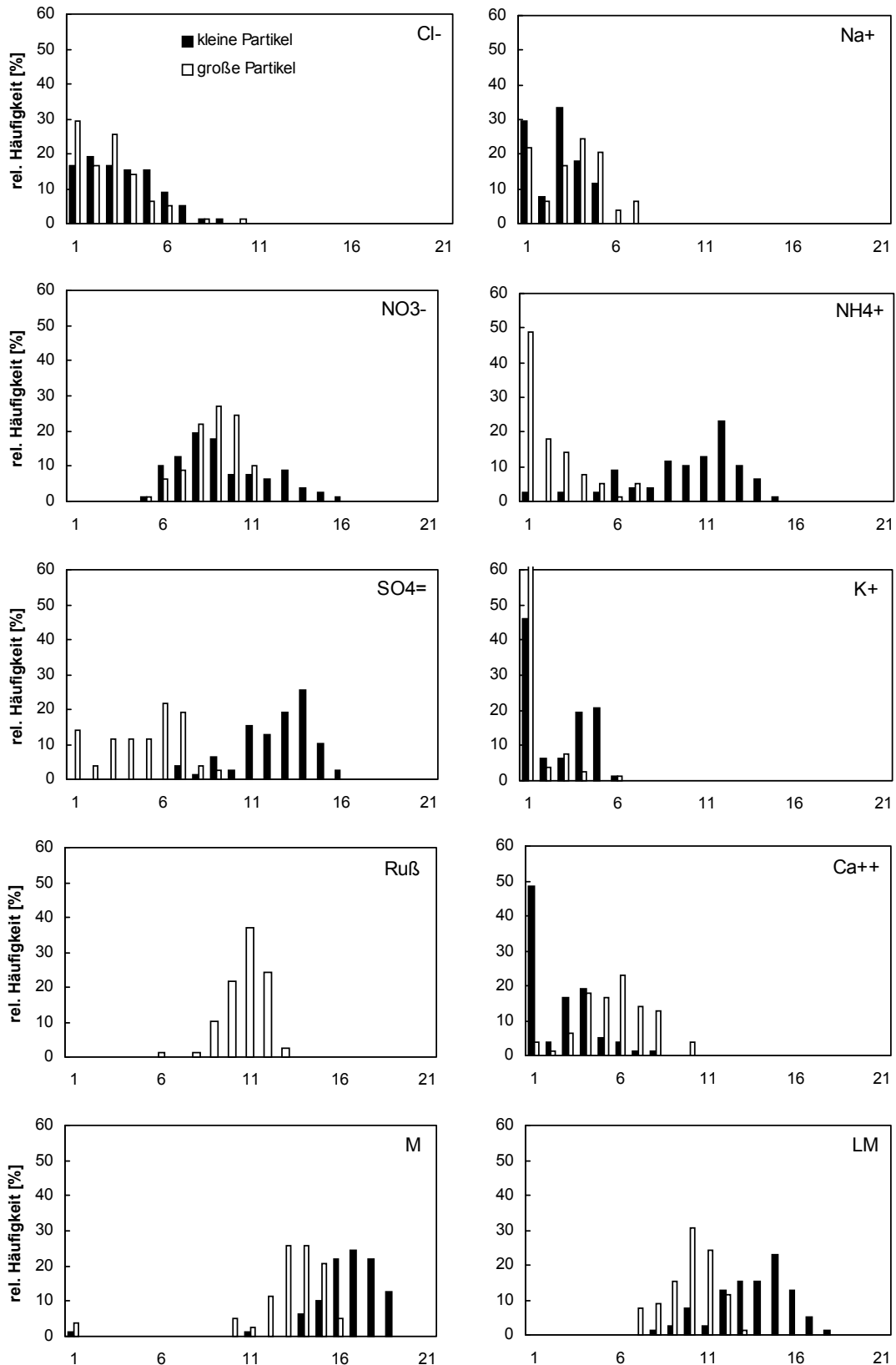


Abbildung A3.5 Hoher Peißenberg, 10.05.-03.07.1994. Relative Häufigkeitsverteilungen der Massenkonzentrationen der Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, sowie der wasserlöslichen Masse (LM) und der Gesamtmasse (M) der Partikel und von Ruß. Schwarze Säulen: kleine Partikel, weiße Säulen: große Partikel. Die Intervallbreite entspricht 0,2 im logarithmischen Maßstab, Klasseneinteilung siehe Tab. A3.1

Verzeichnis der zitierten Literatur

- ALLEN, A.G., R.M. HARRISON, J.-W. ERISMAN (1989): Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols. *Atmos. Environ.* **23**, 1591-1599.
- D'ALMEIDA, G.A. (1987): On the variability of desert aerosol radiative characteristics. *J. Geophys. Res.* **92**, 3017-3026.
- D'ALMEIDA, G.A., E.P. SHETTLE, P. KOEPKE (1991): *Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics*. Deepak, Hampton, Virginia.
- ARENDS, B.G., J. BAARD, H.M. TEN BRINK (1997): Trends in summer sulphate in Europe. *Atmos. Environ.* **31**, 4063-4072.
- BALTENSPERGER, U., M. LUGAUER, S. NYEKI, I. COLBECK, H.W. GÄGGLER, D.T. JOST, F. LI, M. SCHWIKOWSKI, E. WEINGARTNER (1997): The variability of aerosol parameters at the high-alpine site Jungfrauoch, 3454 m asl. *J. Aerosol Sci.* **28**, S405-S406.
- BERNER, A., C. LÜRZER (1980): Mass size distributions of traffic aerosols at Vienna. *J. Phys. Chem.* **84**, 2079-2083.
- BIRMILI, W., A. WIEDENSOHLER, C. PLASS-DÜLMER, H. BERRESHEIM (2000): Evolution of newly formed aerosol particles in the continental boundary layer: A case study including OH and H₂SO₄ measurements. *Geophys. Res. Letters* **27**, 2205-2208.
- BLANCHET, J.-P. (1995): Mechanisms of direct and indirect climate forcing by aerosols in the arctic region. In: *Aerosol Forcing of Climate*. Hrsg. R.J. Charlson, J. Heintzenberg. Environmental Sciences Research Report 17. Wiley. Chichester. 109-122.
- BODHAINE, B.A. (1995): Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the south pole. *J. Geophys. Res.* **100**, 8967-8975.
- BREMOND, M.P., H. CACHIER, P. BUAT-MENARD (1989): Particulate carbon in the Paris region atmosphere. *Environmental Technology Letters* **10**, 339-346.
- BRIMBLECOMBE, P., C. OGDEN (1977): Air pollution in art and literature. *Weather* **32**, 285-291.
- BROSSET, C. (1978): Water-soluble sulphur compounds in aerosols. *Atmos. Environ.* **12**, 25-38.
- BRUNNEMANN, G., L. KINS, R. DLUGI (1996a): Physical and chemical characterization of the atmospheric aerosol: An overview over the measurements during the SANA 2 campaign at Melpitz. *Meteorolog. Z., N.F.* **5**, 245-256.
- BRUNNEMANN, G., H.M. TEN BRINK, R. DLUGI, L. KINS, G.P.A. KOS (1996b): Comparison of aerosol composition and size distributions at Petten (The Netherlands) and Hohenpeißenberg (Southern Germany) for northwesterly and easterly air masses. *J. Aerosol Sci.* **27**, S115-S116.

- BUNDKE, U. (1997): Optische Eigenschaften atmosphärischer Teilchen: Teilchen im Stadtgebiet von Frankfurt am Main und Vergleich zwischen Frankfurt und dem Kleinen Feldberg (Taunus). Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Geophysik, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- BUSEN, R., G. HÄNEL (1987): Radiation budget of the boundary layer. Part I: Measurements of absorption of solar radiation by atmospheric particles and water vapor. *Beitr. Phys. Atmosph.* **60**, 229-240.
- CAMUFFO, D. (1992): Acid rain and deterioration of monuments: How old is the phenomenon? *Atmos. Environ.* **26B**, 241-247.
- CAPE, J.N., J. METHVEN, L.E. HUDSON (2000): The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.* **34**, 3651-3663.
- CHARLSON, R.J., J. LANGNER, H. RODHE, C.B. LEOVY, S.G. WARREN (1991): Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus* **43AB**, 152-163.
- CHARLSON, R.J., S.E. SCHWARTZ, J.M. HALES, R.D. CESS, J.A. COAKLEY jr., J.E. HANSEN, D.J. HOFMANN (1992): Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* **255**, 423-430.
- CHUANG, C.C., J.E. PENNER, K.E. TAYLOR, A.S. GROSSMAN, J.J. WALTON (1997): An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate. *J. Geophys. Res.* **102**, 3761-3778.
- CLARKE, A.D., R.J. CHARLSON (1985): Radiative properties of the background aerosol: Absorptive component of extinction. *Science* **229**, 263-265.
- CLARKE, A.G., M.J. WILLISON, E.M. ZEKI (1984): A comparison of urban and rural aerosol composition using dichotomous samplers. *Atmos. Environ.* **18**, 1767-1775.
- COLBECK, I. (1995): Particle emission from outdoor and indoor sources. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Hrsg. O. Hutzinger. Bd. 4, Teil D. Airborne Particulate Matter. Springer. Berlin [u.a.].
- DWD (1977): *Leitfäden für die Ausbildung im Deutschen Wetterdienst. Nr. 8 Synoptische Meteorologie*. Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach.
- DWD (1987): *Leitfäden für die Ausbildung im Deutschen Wetterdienst. Nr. 1 Allgemeine Meteorologie*. Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach.
- DWD (1990): *Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg*. Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach.
- DWD (1991, 1993, 1994): Die Großwetterlagen Europas.
- DWD (1991, 1993, 1994): Monatlicher Witterungsbericht.
- DWD (1991, 1993, 1994): Wetterkarte (mit Beilagen).
- EICHEL, C., M. KRÄMER, L. SCHÜTZ, S. WURZLER (1996): The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on cloud microphysics. *J. Geophys. Res.* **101**, 29499-29510.

- FABIAN, P., B. RAPPENGLÜCK, P. SUPPAN, G. JAKOBI, M. HIRSCHBERG, H. REITMAYER, J. REUDER, L. KINS, G. BRUNNEMANN, R. DLUGI, M. WIEGNER, V. FREUDENTHALER, J. ACKERMANN, D. RABUS, W. VÖLKER, L. LEHMANN, T. VÖLGER, T. AMLONG, A. HUBER, R. KOTZICK, B. FRÖSCHL, C. KOPP, R. NIESSNER, M. WELLER, J. LATTASCHKE, H. RENTSCH, W. JUNKERMANN (1998): Ozonbildung und Partikel im Photosmog. Projektbericht. Lehrstuhl für Bioklimatologie und Immissionsforschung der Ludwig-Maximilians-Universität München, Freising-Weihenstephan.
- FAY, B., G. HÄNEL (1983): The influence of aerosol and meteorological parameters on maximum supersaturation and activation of particles in a cloud. *Meteorolog. Rdsch.* **36**, 135-138.
- FINLAYSON-PITTS, B.J., J.N. PITTS JR. (1986): *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. Wiley, New York, 727 ff.
- FITZGERALD, J.W., W.A. HOPPEL, M.A. VIETTI (1982): The size and scattering coefficient of urban aerosol particles at Washington, DC as a function of relative humidity. *J. Atmosph. Sci.* **39**, 1838-1852.
- FOLTESCU, V.L., E. SELIN LINDGREN, J. ISAKSON, M. ÖBLAD, J.M. PACYNA, S. BENSO (1996): Gas-to-particle conversion of sulphur and nitrogen compounds as studied at marine stations on Northern Europe. *Atmos. Environ.* **30**, 3129-3140.
- FÖRSTER, J., R. HERRMANN (1988): Meteorological influences on the chemical characteristics of atmospheric aerosols in the Fichtelgebirge (N Bavaria). *J. Aerosol Sci.* **19**, 1239-1242.
- FU BERLIN (1991, 1993, 1994): Berliner Wetterkarte. Amtsblatt des Instituts für Meteorologie, Freie Universität Berlin.
- GAST, M., D. GÖTZ (1988): Messung von Rußkonzentrationen im atmosphärischen Aerosol. *Z. Meteorol.* **38**, 315-323.
- GEB, M. (1981): Klimatologische Grundlagen der Luftmassenbestimmung in Mitteleuropa. Beilage 50/81 zur Berliner Wetterkarte. Institut für Meteorologie, Freie Universität Berlin.
- GERBER, H.E. (1982): Absorption of light by atmospheric aerosol particles: Review of instrumentation and measurements. in: *Light absorption by particles*. Hrsg.: H.E. Gerber, E.E. Hindman. Spectrum, Hampton, Virginia.
- GORZELSKA, K., R.W. TALBOT, K. KLEMM, B. LEFER, O. KLEMM, G.L. GREGORY, B. ANDERSON, L.A. BARRIE (1994): Chemical composition of the atmospheric aerosol in the troposphere over the Hudson Bay lowlands and Quebec-Labrador regions of Canada. *J. Geophys. Res.* **99 D1**, 1763-1779.
- GRASSL, H. (1986): Der Einfluß des Aerosols auf das Klima. *promet* **16**, 19-26.
- GRASSL, H. (1988): Radiative effects of atmospheric aerosol particles. In: *Aerosols and Climate*. Hrsg.: P.V. Hobbs, M.P. McCormick. Deepak, Hampton, Virginia.
- GRASSL, H. (1995): Der veränderte Energiehaushalt der Erde. *Phys. Blätter* **51**, 487-492.
- GUNDEL, L.A., R.L. DOD, H. ROSEN, T. NOVAKOV (1984): The relationship between optical attenuation and black carbon concentration for ambient and source particles. *Sci. Tot. Environ.* **36**, 197-202.

- HÄNEL, G. (1976): *The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air*. Advances in Geophysics 19. Academic Press. New York [u.a.].
- HÄNEL, G. (1981a): An attempt to interpret the humidity dependencies of the aerosol extinction and scattering coefficients. *Atmos. Environ.* **15**, 403-406.
- HÄNEL, G. (1981b): Influences of physical and chemical properties of atmospheric particles on the activation process in fog and clouds. *Beitr. Phys. Atmosph.* **54**, 159-172.
- HÄNEL, G. (1984): The physical chemistry of atmospheric particles. in: *Hygroscopic aerosols*. Hrsg.: L. Ruhnke, A. Deepak. Deepak. Hampton, Virginia 1-20.
- HÄNEL, G. (1987): The role of aerosol properties during the condensational stage of a cloud: A reinvestigation on numerics and microphysics. *Beitr. Phys. Atmosph.* **60**, 321-339.
- HÄNEL, G. (1994): Optical properties of atmospheric particles: Complete parameter sets obtained through polar photometry and an improved inversion technique. *Appl. Optics* **33**, 7187-7199.
- HÄNEL, G. (1998): Vertical profiles of the scattering coefficient of dry atmospheric particles over Europe normalized to air at standard temperature and pressure. *Atmos. Environ.* **32**, 1743-1755.
- HÄNEL, G., K. KASTNER (2000): Improved atmospheric solar radiation budget pyranometry. *J. Atmosph. Ocean. Techn.* **17**
- HÄNEL, G., M. LEHMANN (1981): Equilibrium size of aerosol particles and relative humidity: New experimental data from various aerosol types and their treatment for cloud physics applications. *Beitr. Phys. Atmosph.* **54**, 57-71.
- HÄNEL, G., J. THUDIUM (1977): Mean bulk densities of samples of dry aerosol particles: A summary of measured data. *PAGEOPH* **115**, 799-803.
- HÄNEL, G., D. WEIDERT, R. BUSEN (1990): Absorption in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.* **24B**, 283-292.
- HANSEN, A.D.A., H. ROSEN, T. NOVAKOV (1984): The Aethalometer – an instrument for real-time measurements of optical absorption by aerosol particles. *Sci. Total Envir.* **36**, 191-196.
- HANSEN, J.E., A.A. LACIS (1990): Sun and dust versus greenhouse gases: an assessment of their relative roles in global climate change. *Nature* **346**, 713-719.
- HANSEN, J.E., W. ROSSOW, J. FUNG (1990): The missing data on global climate change. *Issues Sci. Techn.*, 62-69.
- HARRISON, R.M., H.A. McCARTNEY (1980): Ambient air quality at a coastal site in rural North-West England. *Atmos. Environ.* **14**, 233-244.
- HARRISON, R.M., C.A. PIO (1983): Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin. *Atmos. Environ.* **17**, 1733-1738.
- HARRISON, R.M., C.R. WILLIAMS (1982): Airborne cadmium, lead and zinc at rural and urban sites in North-West England. *Atmos. Environ.* **16**, 2669-2681.

- HARRISON, R.M., M.I. MSIBI, A.-M. KITTO, S. YAMULKI (1994): Atmospheric chemical transformations of nitrogen compounds measured in the North Sea experiment, September 1991. *Atmos. Environ.* **28**, 1593-1599.
- HAYWOOD, J.M., K.P. SHINE (1995): The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget. *Geophys. Res. Letters* **22**, 603-606.
- HEIMANN, M. (2000): Auswirkungen atmosphärischer Spurenstoffe auf Strahlung und Klima. Biogeochemische Spurenstoffkreisläufe. in: *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie*. Hrsg. R. Guderian, G. Gunkel. Bd. 1B. Atmosphäre. Springer. Berlin [u.a.]. 393-420.
- HEINTZENBERG, J. (1989): Fine particles in the global troposphere. A review. *Tellus* **41B**, 149-160.
- HEINTZENBERG, J., M. WENDISCH (1996): On the sensitivity of cloud albedo to the partitioning of particulate absorbers in cloudy air. *Beitr. Phys. Atmosph.* **69**, 491-499.
- HELLMANN, G. (1915): Über die Bewegung der Luft in den untersten Schichten der Atmosphäre. *Meteorolog. Z.* **32**, 1-16.
- HERRMANN, P. (1994): Optische Eigenschaften atmosphärischer Partikeln auf dem Kleinen Feldberg (Taunus). Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Geophysik, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- HERRMANN, P., G. HÄNEL (1997): Wintertime optical properties of atmospheric particles and weather. *Atmos. Environ.* **31**, 4053-4062.
- HESS, M., C. BREZOWSKI (1993): Katalog der Großwetterlagen Europas. Berichte des DWD Nr. 113.
- HIDLEMAN, L.M., A.G. RUSSELL, G.R. CASS (1984): Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experiment vs. theory. *Atmos. Environ.* **18**, 1737-1750.
- HITZENBERGER, R. (1986): The behaviour of the atmospheric aerosol scattering coefficient under varying meteorological conditions. *Theor. Appl. Climatol.* **37**, 175-183.
- HITZENBERGER, R., A. BERNER, H. GIEBL, K. DROBESCH, A. KASPER-GIEBL, M. LOEFLUND, H. URBAN, H. PUXBAUM (2001): Black carbon (BC) in alpine aerosols and cloud water – concentrations and scavenging effects. *Atmos. Environ.* **35**, 5135-5141.
- HOYNINGEN-HUENE, W.v., M. WENDISCH (1994): Variability of aerosol optical parameters by advective processes. *Atmos. Environ.* **28**, 923-933.
- HUDSON, J.G. (1991): Observations of anthropogenic cloud condensation nuclei. *Atmos. Environ.* **25A**, 2449-2453.
- IPCC (2001): *Climate Change 2001*. Hrsg. J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, K. Maskell. Cambridge Univ. Press, Cambridge.

- JACOB, D.J., M.O. ANDREAE, E.K. BIGG, R.A. DUCE, I. FUNG, G.M. HIDY, M. LEGRAND, J.M. PROSPERO, F. RAES, S.G. WARREN, A. WIEDENSOHLER (1995): What factors influence atmospheric aerosols, how have they changed in the past, and how may they change in the future? In: *Aerosol Forcing of Climate*. Hrsg. R.J. Charlson, J. Heintzenberg. Environmental Sciences Research Report 17. Wiley. Chichester. 183-196.
- JAENICKE, R. (1988): Aerosol physics and chemistry. In: *Meteorology: Physical and chemical characteristics of air*. Landolt-Börnstein, New Series V 4b. Hrsg. G. Fischer. Springer. Berlin. 391-457
- JAKOBS, H.J., H. FELDMANN, H. HASS, M. MEMMESHEIMER (1995): The use of nested models for air pollution studies: An application of the EURAD model to a SANA episode. *J. Appl. Met.* **34**, 1301-1319.
- JENNINGS, S.G., C.D. O'DOWD, T.C. O'CONNOR, F.M. McGOVERN (1991): Physical characteristics of the ambient aerosol at Mace Head. *Atmos. Environ.* **25A**, 557-562.
- JUNGE, C. (1963): *Air chemistry and radioactivity*. Academic Press, New York.
- KAMINSKI, U., P. WINKLER (1988): Increasing submicron particle mass concentration at Hamburg – II. Source Discussion. *Atmos. Environ.* **22**, 2879-2883.
- KASPER, A. (1994): Saisonale Trends atmosphärischer Spurenstoffe sowie deren Auswaschverhalten an der Hintergrundmeßstelle Hoher Sonnblick. Dissertation, Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Technische Universität Wien.
- KEELER, G.J., J.D. SPENGLER, R.A. CASTILLO (1991): Acid aerosol measurements at a suburban Connecticut site. *Atmos. Environ.* **25A**, 681-690.
- KIKAS, Ü. (1991): Processes transforming near-ground atmospheric aerosol spectra. *J. Aerosol Sci.* **22**, S641-S644.
- KING, M.D., L.F. RADKE, P.V. HOBBS (1993): Optical properties of marine stratocumulus clouds modified by ships. *J. Geophys. Res.* **98**, 2729-2739.
- KINS, L. (1987): Untersuchungen zum Auswaschen atmosphärischer Spurenstoffe durch Wolken und Niederschlag. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Köln.
- KITTO, A.-M.N., R.M. HARRISON (1992): Processes affecting concentrations of aerosol strong acidity at sites in Eastern England. *Atmos. Environ.* **26A**, 2389-2399.
- KLAUS, D. (1984): Beziehungen zwischen Großwettergeschehen und Schadstoffkonzentrationen der Luft an Reinluftstationen. *STAUB* **44**, 530-537.
- LANNEFORS, H., H.-C. HANSSON, L. GRANAT (1983): Background aerosol composition in Southern Sweden - fourteen micro and macro constituents measured in seven particle size intervals at one site during one year. *Atmos. Environ.* **17**, 87-101.
- LEAITCH, W.R., G.A. ISAAC, J.W. STRAPP, C.M. BANIC, H.A. WIEBE (1992): The relationship between cloud droplet number concentrations and anthropogenic pollution: observation and climatic implication. *J. Geophys. Res.* **97**, 2463-2474.
- LEE, D.S., J.M. PACYNA (1999): An industrial emissions inventory of calcium for Europe. *Atmos. Environ.* **33**, 1687-1697.

- LEE, D.S., S.E. ESPENHAHN, S. BAKER (1998): Evidence for long-term changes in base cations in the atmospheric aerosol. *J. Geophys. Res.* **103**
- LIOUSSE, C., H. CACHIER, S.G. JENNINGS (1993): Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific cross section, sigma (σ). *Atmos. Environ.* **27A**, 1203-1211.
- MÄKELÄ, J.M., P. AALTO, V. JOKINEN, T. POHJA, A. NISSINEN, S. PALMROTH, T. MARKKANEN, K. SEITSONEN, H. LIHAVAINEN, M. KULMALA (1997): Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Letters* **24**, 1219-1222.
- MARPLE, V.A., K. WILLEKE (1976): Impactor design. *Atmos. Environ.* **10**, 891-896.
- MARQUARDT, W., E. BRÜGGEMANN, P. IHLE (1996): Trends in the composition of wet deposition: effects of the atmospheric rehabilitation in East-Germany. *Tellus* **48B**, 361-371.
- McGOVERN, F.M., A. KRASENBRINK, S.G. JENNINGS, B. GEORGI, T.G. SPAIN, M. BELOW, T.-C. O'CONNOR (1994): Mass measurements of aerosol at Mace Head, on the west coast of Ireland. *Atmos. Environ.* **28**, 1311-1318.
- MEHLMANN, A., P. WARNECK (1995): Atmospheric gaseous HNO₃ particulate nitrate, and aerosol size distributions of major ionic species at a rural site in Western Germany. *Atmos. Environ.* **29**, 2359-2373.
- MÖLLER, D. (2000): Atmosphärische Multiphasenchemie. In: *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie*. Hrsg. R. Guderian, G. Gunkel. Bd. 1B. Atmosphäre. Springer. Berlin [u.a.]. 393-420.
- MÖLLER, D., H. LUX (1992): Deposition atmosphärischer Spurenstoffe in der ehemaligen DDR bis 1990. Schriftenreihe Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Bd. 13.
- MUKAI, H., M. SUZUKI (1996): Using air trajectories to analyze the seasonal variation of aerosols transported to Oki islands. *Atmos. Environ.* **30**, 3917-3934.
- MÜLLER, G. (1973): Untersuchung der mehrjährigen Variationen der Schwefeldioxidkonzentrationen der Luft in Frankfurt/M. Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Geophysik, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- NILSSON, B.A. (1994): Model of the relation between aerosol extinction and meteorological parameters. *Atmos. Environ.* **28**, 815-825.
- NODOP, K. (1990): Weiträumige Verteilung und zeitliche Entwicklung säurebildender Spurenstoffe in Europa, 1978 bis 1985. Bericht Nr. 81. Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt/Main.
- OGREN, J.A., R.J. CHARLSON (1983): Elemental carbon in the atmosphere: Cycle and lifetime. *Tellus* **35B**, 241-254.
- OKADA, K., R.M. HITZENBERGER (2001): Mixing properties of individual submicrometer aerosol particles in Vienna. *Atmos. Environ.* **35**, 5617-5628.
- OTTLEY, C.J., R.M. HARRISON (1992): The spatial distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North Sea. *Atmos. Environ.* **26A**, 1689-1699.

- PACYNA, J.M. (1995): Sources, particle size distribution and transport of aerosols. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Hrsg. O. Hutzinger. Bd. 4, Teil D. Airborne Particulate Matter. Springer. Berlin [u.a.]. 69-97
- PAKKANEN, T.A. (1996): Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmos. Environ.* **30**, 2475-2482.
- PAKKANEN, T.A., V.-M. KERMINEN, C.H. OJANEN, R.E. HILLAMO, P. AARNIO, T. KOSKENTALO (2000): Atmospheric black carbon in Helsinki. *Atmos. Environ.* **34**, 1497-1506.
- PANI, R., J. HERTZ, P. BUCHER (1988): Small scale regional differences and altitude dependences of the composition of airborne particulate matter. *J. Aerosol Sci.* **19**, 1227-1230.
- PANDIS, S.N., C. PILINIS (1995): In-situ formation/reaction mechanisms. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Hrsg. O. Hutzinger. Bd. 4, Teil D. Airborne Particulate Matter. Springer. Berlin [u.a.]. 35-67.
- PENNER, J.E., R.J. CHARLSON, J.M. HALES, N.S. LAULAINEN, R. LEIFER, T. NOVAKOV, J. OGREN, L.F. RADKE, S.E. SCHWARTZ, L. TRAVIS (1994): Quantifying and minimizing uncertainty of climate forcing by anthropogenic aerosols. *Bull. Am. Met. Soc.* **75**, 375-400.
- PETZOLD, A., R. NIESSNER (1995): Weiterentwicklung und Erprobung eines Immissionsmeßverfahrens zur spezifischen Erfassung von Rußpartikeln. Forschungsbericht 95-10402274 Umweltbundesamt.
- PETZOLD, A., C. KOPP, R. NIESSNER (1997): The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size. *Atmos. Environ.* **31**, 661-672.
- PILINIS, C., S.N. PANDIS, J.H. SEINFELD (1995): Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition. *J. Geophys. Res.* **100**. 18739-18754.
- PIO, C.A., R.M. HARRISON (1987): The equilibrium of ammonium chloride aerosol with gaseous hydrochloric acid and ammonia under tropospheric conditions. *Atmos. Environ.* **21**, 1243-1246.
- PIO, C.A., M.A. CERQUIERA, L.M. CASTRO, M.L. SALGUEIRO (1996): Sulphur and nitrogen compounds in variable marine/continental air masses at the southwest European coast. *Atmos. Environ.* **30**, 3115-3127.
- PROSPERO, J.M., R.J. CHARLSON, V. MOHNEN, R. JAENICKE, A.C. DELANY, J. MOYERS, W. ZOLLER, K. RAHN (1983): The atmospheric aerosol system: an overview. *Rev. Geophys. Space Phys.* **21**, 1607-1629.
- PRUPPACHER, H.R., J.D. KLETT (1978): *Microphysics of clouds and precipitation*. D. Reidel, Dordrecht.
- PUESCHEL, R.F., C.C. van VALIN, R.C. CASTILLO, J.A. KADLECEK, E. GANOR (1986): Aerosol in polluted versus nonpolluted air masses: Long-range transport and effects on clouds. *J. Clim. Appl. Met.* **25**, 1908-1917.
- PUXBAUM, H., B. WOPENKA (1984): Chemical composition of nucleation and accumulation mode particles collected in Vienna, Austria. *Atmos. Environ.* **18**, 573-580.

- PUXBAUM, H., G. HAUMER, K. MOSER, R. ELLINGER (1993): Seasonal variation of HNO₃, HCl, SO₂, NH₃ and particulate matter at a rural site in northeastern Austria (Wolkersdorf, 240 m a.s.l.). *Atmos. Environ.* **27A**, 2445-2447.
- QUINN, P.K., S.F. MARSHALL, T.S. BATES, D.S. COVERT, V.N. KAPUSTIN (1995): Comparison of measured and calculated aerosol properties relevant to the direct radiative forcing of tropospheric sulfate aerosol on climate. *J. Geophys. Res.* **100**, 8977-8991.
- RUSSELL, A.G., G.R. CASS (1986): Verification of a mathematical model for aerosol nitrate and nitric acid formation and its use for control measure evaluation. *Atmos. Environ.* **20**, 2011-2025.
- SACHS, L. (1978): *Angewandte Statistik*. Springer. Berlin.
- SAXENA, V.K., P.A. DURKEE, S. MENON, J. ANDERSON, K.L. BURNS, K.E. NIELSEN (1996): Physico-chemical measurements to investigate regional cloud-climate feedback mechanisms. *Atmos. Environ.* **30**, 1573-1579.
- SCHERHAG, R. (1949): *Neue Methoden der Wetteranalyse und Wetterprognose*. Springer. Berlin, Heidelberg, London.
- SCHÖNWIESE, C.-D. (1992): *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. Borntraeger. Berlin, Stuttgart.
- SCHWARTZ, S.E., F. ARNOLD, J.-P. BLANCHET, P.A. DURKEE, D.J. HOFMANN, W.A. HOPPEL, M.D. KING, A.A. LACIS, T. NAKAJIMA, J.A. OGREN, O.B. TOON, M. WENDISCH (1995): Connections between aerosols properties and forcing of climate. In: *Aerosol Forcing of Climate*. Hrsg. R.J. Charlson, J. Heintzenberg. Environmental Sciences Research Report 17. Wiley. Chichester. 251-280.
- SEIDL, W. (1994): Initial cloud droplet number concentrations in clean and polluted areas: Simulation by a condensation model and comparison with measurements. *Atmospheric Research* **31**, 157-185.
- SEIDL, W., G. BRUNNEMANN, L. KINS, E. KÖHLER, K. REUSSWIG, R. DLUGI (1996): On the ionic composition of aerosol particles and related gas phase species at two sites during the SANA 2 campaign. *Meteorolog. Z., N.F.* **5**, 257-268.
- SEILER, T., J. REUDER, F. BEYRICH, H. FELDMANN (1996): Meteorological conditions during SANA 1 (Eisdorf) and SANA 2 (Melpitz). *Meteorolog. Z., N.F.* **5**, 181-192.
- SEINFELD, J.H. (1986): *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley. New York [u.a.].
- SMIRNOV, A., A. ROYER, N.T. O'NEILL, A. TARUSSOV (1994): A study of the link between synoptic air mass type and atmospheric optical parameters. *J. Geophys. Res.* **99**, 20967-20982.
- SOKOLIK, I., O.B. TOON (1996): Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature* **381**, 681-683.
- SOPAUSKIENE, D., D. BUDVYTYTE (1994): Chemical characteristics of atmospheric aerosol in rural site of Lithuania. *Atmos. Environ.* **28**, 1291-1296.

- STELSON, A.W., J.H. SEINFELD (1982): Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.* **16**, 983-992.
- STULL, R.B. (1988): *An introduction to boundary layer meteorology*. Kluwer, Dordrecht.
- TANNER, R.L. (1981): An ambient experimental study of phase equilibrium in the atmospheric system: aerosol H^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , $NH_3(g)$, $HNO_3(g)$. *Atmos. Environ.* **16**, 2935-2942.
- TEN BRINK, H.M. (1998): Reactive uptake of HNO_3 and H_2SO_4 in sea-salt (NaCl) particles. *J. Aerosol Sci.* **29**, 57-64.
- TEN BRINK, H.M., H. GRASSL, I. SCHULT, G. MARACCHI, M. BINDI, J.A. SCOTT, R. DLUGI, V. RUSSAK (1995): Reduction of solar radiation by man-made aerosol in Europe. ECN-C--95-030, Netherlands Energy Research Foundation.
- TOON, O.B. (1995): Modeling the relationship between aerosol properties and the direct and indirect effects of aerosols on climate. In: *Aerosol Forcing of Climate*. Hrsg. R.J. Charlson, J. Heintzenberg. Environmental Sciences Research Report 17. Wiley. Chichester. 197-214.
- TWOMEY, S. (1977a): *Atmospheric Aerosols*. Developments in Atmospheric Sciences 7. Elsevier. Amsterdam [u.a.].
- TWOMEY, S. (1977b): The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *J. Atmos. Sci.* **34**, 1149-1152.
- TWOMEY, S., M. PIEPGRASS, T.L. WOLFE (1984): An assessment of the impact of pollution on global cloud albedo. *Tellus* **36B**, 356-366.
- UHLIG, E.-M., M. STETTLER, W.v. HOYNINGEN-HUENE (1994): Experimental studies on the variability of the extinction coefficient by different air masses. *Atmos. Environ.* **28**, 811-814.
- WALL, S.M., W. JOHN, J.L. ONDO (1988): Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmos. Environ.* **22**, 1649-1656.
- WARNECK, P. (1987): *Chemistry of the natural atmosphere*. International Geophysics Series 41. Hrsg. R. Dmowska, J.R. Holton. Academic Press. San Diego [u.a.].
- WEISCHET, W. (1983): *Einführung in die allgemeine Klimatologie*. Teubner. Stuttgart.
- WEST, J.J., C. PILINIS, A. NENES, S.N. PANDIS (1998): Marginal direct climate forcing by atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* **32**, 2531-2542.
- WHITBY, K.T. (1978): The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.* **12**, 135-159.
- WIGAND, A. (1913): Über die Natur der Kondensationskerne in der Atmosphäre, insbesondere über die Kernwirkung von Staub und Rauch. *Meteorolog. Z.*, 10-18.
- WIGLEY, T.M.L. (1989): Possible climate change due to SO_2 -derived cloud condensation nuclei. *Nature* **339**, 365-367.
- WILLISON, M.J., A.G. CLARKE, E.M. ZEKI (1985): Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in Northern England. *Atmos. Environ.* **19**, 1081-1089.

- WILLISON, M.J., A.G. CLARKE, E.M. ZEKI (1989): Chloride aerosols in central Northern England. *Atmos. Environ.* **23**, 2231-2239.
- WINKLER, P. (1974): Die relative Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols in Stoffgruppen. *Meteorologische Rdsch.* **27**, 129-136.
- WINKLER, P., U. KAMINSKI (1992): Formation and the physico-chemical properties of the tropospheric aerosol. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 368-377.
- WINTER, B., P. CHÝLEK (1997): Contribution of sea salt aerosol to the planetary clear-sky albedo. *Tellus* **49B**, 71-79.
- YOSHIZUMI, K. (1985): Size distributions of ammonium nitrate and sodium nitrate in atmospheric aerosol. *Envir. Sci. Technol.* **19**, 258-261.
- ZIER, M. (1991): Mass concentrations of total dust and soot in the near surface air in East Germany. *J. Aerosol. Sci.* **22**, S597-S600.

Danksagung

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde am Meteorologischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München bei PD Dr. Dr. habil. Ralph Dlugi durchgeführt. Fertiggestellt wurde die Arbeit am Institut für Meteorologie und Geophysik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main bei Prof. Dr. Gottfried Hänel.

Die finanzielle Förderung dieser Arbeit erfolgte durch das Bayerische Klimaforschungsprogramm (BayFORKLIM, Projekt B II 5 bzw. G 5). Die Meßkampagnen wurden teilweise im Rahmen des Wissenschaftlichen Begleitprogramms zur Sanierung der Atmosphäre über den neuen Bundesländern (SANA, Projekte B 3.3 und C 3.1) sowie durch das EU-Vorhaben *Reduction of solar radiation by man-made aerosols and thus modified clouds in Europe* (Projekt EV5V-CT92-0171, Unterprojekt EN 110056) finanziert.

Ich danke allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

- meinen Kolleginnen und Kollegen in der BarbarasträÙe, mit denen ich gerne zusammengearbeitet und von deren Kenntnissen ich oft profitiert habe. Ohne ihre Hilfe wären die Meßkampagnen nicht möglich gewesen.
- Evi Köhler, Karin Reußwig und Dieter Köhler für die Vorbereitung und Analyse der Proben im Labor
- den Mitarbeitern des Meteorologischen Observatoriums Hohenpeißenberg des Deutschen Wetterdienstes und seinen Leitern Dr. Klaus Wege und Dr. Peter Winkler sowie Dr. Wolfgang Fricke für die Bereitstellung der Infrastruktur für die Meßkampagnen, für die Überlassung der meteorologischen Meßdaten und die freundliche Zusammenarbeit
- der Arbeitsgruppe Mikrometeorologie des Meteorologischen Instituts in München für die Bereitstellung der meteorologischen Daten für die Meßkampagnen in Melpitz
- dem Deutschen Wetterdienst in Offenbach für die Bereitstellung der Rückwärts-trajektorien
- den beiden Betreuern dieser Arbeit für Anleitung und Diskussionsbereitschaft.

Ebenfalls danke ich allen, die neben der fachlichen Seite die menschliche nicht vergessen haben und mich während der Fertigstellung der Arbeit unterstützt haben.

Lebenslauf

Gefion Brunnemann-Stubbe, geb. Brunnemann

geboren am 27. Juli 1965 in Hamburg

Sept. 1971 - Juli 1975	Grundschule, Seulberg/Taunus
Aug. 1975 - Juni 1984	Kaiserin Friedrich-Schule, Bad Homburg v.d.H. 29. Juni 1984 Abitur
Okt. 1984 - Juni 1992	Studium Meteorologie, Johann Wolfgang Goethe- Universität, Frankfurt/Main 30. Juni 1992 Diplom-Hauptprüfung Thema der Diplomarbeit: Inbetriebnahme und Kalibrie- rung eines Sonnenphotometers (Prof. Dr. G. Hänel)
Aug. 1992 - Dez. 1996	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Meteorologisches Institut, Ludwig-Maximilians-Universität, München Projekt „Messung der physiko-chemischen und optischen Eigenschaften des Aerosols“ (PD Dr. R. Dlugi) im Bayeri- schen Klimaforschungsprogramm
Okt. 1992 - Sep. 1997	Promotionsstudium Meteorologie, Ludwig-Maximilians- Universität, München (PD Dr. R. Dlugi)
Mai - Sept 1997	Freiberufliche Tätigkeit, Projekt „Ozonbildung und Partikel im Photosmog“ (PD Dr. R. Dlugi)
seit Okt. 1997	Promotionsstudium Meteorologie, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt/Main (Prof. Dr. G. Hänel)
seit Jan. 2000	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Institut für Angewandte Mikrobiologie, Justus-Liebig-Universität, Gießen Projekt „Vermessung der Mikroorganismenemissionen von Kompostieranlagen und Erfassung der Immissionen in deren Umfeld“ (Prof. Dr. Dr.-Ing. P. Kämpfer)