

Ammoniak und Feinstaub
an einem verkehrsbeeinflussten Standort in Münster

Diplomarbeit
Institut für Landschaftsökologie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Vorgelegt von:
Nils Dick

Münster, Oktober 2006

Ammoniak und Feinstaub
an einem verkehrsbeeinflussten Standort in Münster

Diplomarbeit
Institut für Landschaftsökologie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Vorgelegt von
Nils Dick

Gutachter: Prof. Dr. O. Klemm
Zweitgutachter: Dr. T. Wrzesinsky

Münster, Oktober 2006

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	viii
Zusammenfassung	ix
Summary	x
1 EINLEITUNG	1
1.1 Ziel der Arbeit/Motivation	1
1.2 Grundlagen	2
1.2.1 Ammoniak in der Troposphäre	2
1.2.2 Feinstaub in der Troposphäre	5
2 METHODEN	9
2.1 Messstandorte	9
2.1.1 Steinfurter Straße	9
2.1.2 Dachstation Hüffergarten	10
2.2 Messmethoden	11
2.2.1 Ammoniak	11
2.2.2 Sammlung und Analyse von PM ₁₀	13
2.2.3 Stickoxide	14
2.3 Messzeitraum und Witterungsverlauf	15
2.4 Auswertungsmethoden	16
2.5 Qualitätssicherung	16

3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	19
3.1	Ammoniak am Standort	19
3.2	Feinstaub am Standort	22
3.3	Stickoxide am Standort als Maß für die Intensität des Kraftverkehrs	29
3.3.1	Chemie der Stickoxide	29
3.3.2	Stickoxide am Standort	32
3.3.3	Stickoxide und Straßenverkehr	36
3.4	Ammoniak-Quellen	42
3.4.1	Ammoniakemissionen aus dem Verkehrsbereich	42
3.4.2	Einfluss der Windrichtung auf die Immissionen von Ammoniak und Stickoxiden	50
3.4.3	Aussagen über den Einfluss des Kraftverkehrs auf die Ammoniak Immission	62
3.4.4	Einfluss von Temperatur, Luftfeuchte und Niederschlag auf die Ammoniakimmissionen	69
3.5	Ammoniak und Feinstaub	75
3.5.1	Reduzierter Stickstoff (NH _x) in Gas- und Partikelphase	75
4	ZUSAMMENFÜHRENDE DISKUSSION	79
5	AUSBLICK	I
6	LITERATUR	84
ANHANG A	METEOROLOGISCHE UND LUFTCHEMISCHE PARAMETER	I
ANHANG B	PM10-ANALYSEERGEBNISSE	X
ERKLÄRUNG		XV
DANKSAGUNG		XVI

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1: Dreimodale Anzahlverteilung der Aerosolverteilung (schematisiert).
Verändert nach: KLEMM 2004. 7
- Abbildung 2.1: a) Lage der Messstandorte Hüffergarten (HG) und Steinfurter Straße (ST) in Münster. b) Steinfurter Straße mit den Standorten der Messcontainer des ILök (1) und des LUA (2). 10
- Abbildung 3.1: Median-Tagesgang der Ammoniak-Mischungsverhältnisse (schwarz) und relativer Ammoniak-Mediantagesgang (grau) am Standort Steinfurter Straße (erzeugt aus Halbstunden-Mittelwerten). 20
- Abbildung 3.2: Vergleich der aufgenommenen Ammoniakdaten mit den Messwerten von VOGT ET AL. über ausgewählte Lagemaße. Schwarze Linie: eigene Messung, Graue Linie: Daten 2004. 21
- Abbildung 3.3: Median-Konzentrationen über alle Messungen von NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und CL^- auf den einzelnen Impaktorstufen. 22
- Abbildung 3.4: Mediane der Anteile der analysierten Partikelkomponenten bezogen auf alle Impaktorstufen über sämtliche Messungen. 23
- Abbildung 3.5: Median-Konzentrationen über alle Tagmessungen von NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und CL^- auf den einzelnen Impaktorstufen. 24
- Abbildung 3.6: Median-Konzentrationen über alle Nachtmessungen von NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und CL^- auf den einzelnen Impaktorstufen. 24
- Abbildung 3.7: Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und CL^- auf den einzelnen Impaktorstufen der Probennahme vom 18.01.2006 von 9:00 bis 15:00 MEZ. 27
- Abbildung 3.8: Median-Tagesgänge der Mischungsverhältnisse (Linien) und relative Mediantagesgänge (Punkte) von NO , NO_2 , NO_x am Standort Steinfurter Straße. NO : dunkelgrau, NO_2 : hellgrau, NO_x : schwarz. 33
- Abbildung 3.9: Streudiagramm der Mischungsverhältnisse von NO und NO_x am Standort Steinfurter Straße während des Messzeitraums auf Basis von Halbstundenwerten. 34
- Abbildung 3.10: Streudiagramm der Mischungsverhältnisse von NO_2 und NO_x am Standort Steinfurter Straße während des Messzeitraums auf Basis von Halbstundenwerten. 34

- Abbildung 3.11: Verkehrsbewegungen am Sonntag, 07. 05. 2006 an der Messstelle Steinfurter Straße. Ausgefüllte Balken: PKW, lichte Balken: LKW. 37
- Abbildung 3.12: Verkehrsbewegungen am Mittwoch, 10. 05. 2006 an der Messstelle Steinfurter Straße. Ausgefüllte Balken: PKW, lichte Balken: LKW. 37
- Abbildung 3.13: Verkehrsbewegungen am Mittwoch, 10. 05.2005 und Mediantagesgang an Werktagen der NO- und NO_x-Mischungsverhältnisse am Standort Steinfurter Straße. Ausgefüllte Balken: PKW, lichte Balken: LKW, schwarze Linie: NO_x, graue Linie: NO. 38
- Abbildung 3.14: Streudiagramm der Gesamtverkehrsdaten vom Mittwoch, 10. 05. 06 gegen die Werte des Median-Tagesgangs von NO am Standort Steinfurter Straße. 40
- Abbildung 3.15: Streudiagramm der Gesamtverkehrsdaten vom Mittwoch, 10. 05. 06 gegen die Werte des Median-Tagesgangs von NO_x am Standort Steinfurter Straße. 40
- Abbildung 3.16: Verkehrsbewegungen am 10.05.2006 (Mittwoch) und Mediantagesgang an Werktagen der NH₃-Mischungsverhältnisse am Standort Steinfurter Straße. Ausgefüllte Balken: PKW, lichte Balken: LKW, schwarze Linie: NH₃. 43
- Abbildung 3.17: Streudiagramm der Gesamtverkehrsdaten vom Mittwoch, 10. 05. 06 gegen die Werte des Median-Tagesgangs von NH₃ am Standort Steinfurter Straße. 44
- Abbildung 3.18: Median-Tagesgang von NO, NO_x und NH₃ am Standort Steinfurter Straße. Dunkelgrau: NO, schwarz: NO_x, hellgrau: NH₃. 45
- Abbildung 3.19: Verlauf der Mischungsverhältnisse von NO, NO_x Und NH₃ im Zeitraum 10.01.-12.01.2006 mit deutlicher Hysterese des NH₃. NO und NO_x liegen teilweise unter der Nachweisgrenze. Schwarz: NO, Dunkelgrau: NO_x, Hellgrau: NH₃. 46
- Abbildung 3.20: Streudiagramm der NO-Daten zu den NH₃-Daten am Standort Steinfurter Straße. 47
- Abbildung 3.21: Streudiagramm der NO_x-Daten zu den NH₃-Daten am Standort Steinfurter Straße. 47
- Abbildung 3.22: Zu- und Abnahme der NH₃-Werte im Tagesgang dargestellt als Funktion von NO_x. Datengrundlage: Mediantagesgang (Halbstundenwerten). Grau: 47

-
- Anstiegssituation (5:00-10:30), Hellgrau: Abfallsituation (18:30-4:30), Schwarz: restliche Werte (11:00-18:00) 49
- Abbildung 3.23: Relative Verteilung der Windrichtungen an der Messstation Hüffergarten im Untersuchungszeitraum. Datengrundlage sind Halbstundenmittelwerte. 51
- Abbildung 3.24: Medianwerte der Mischungsverhältnisse NH_3 am Standort Steinfurter Straße bezogen auf die Windrichtung, bei Windgeschwindigkeiten $> 1 \text{ ms}^{-1}$. Datengrundlage sind Halbstundenmittelwerte. 52
- Abbildung 3.25: Medianwerte der Mischungsverhältnisse von NO , NO_2 und NO_x am Standort Steinfurter Straße bezogen auf die Windrichtung, bei Windgeschwindigkeiten $> 1 \text{ m/s}$. NO : dunkelgrau, NO_2 : hellgrau, NO_x : schwarz. 53
- Abbildung 3.26: a) Veränderung des Windfeldes durch die Randbebauung in Straßenschluchten bei Wind quer zum Straßenverlauf und b) Auswirkungen auf die Immissionen von Luftschadstoffen. c) Immissionen bei Wind parallel zu Straßenverlauf (Nach: LIES & SCHULZE 1988). U: Windgeschwindigkeit; H: Höhe der Randbebauung; B: Straßenbreite. 55
- Abbildung 3.27: Von der Stadtwerke Münster GmbH betriebene Kraftwerke im Stadtgebiet von Münster. Datengrundlage: STADTWERKE MÜNSTER 2006. BK: Blockheizkraftwerk, GD: Gas- und Dampfturbinenanlage, ST: Messstelle Steinfurter Straße. 57
- Abbildung 3.28: Streudiagramm der Tagesmitteltemperaturen gegen die Ammoniak-Median-Tageswerte des Untersuchungszeitraums. 70
- Abbildung 3.29: Anteil des reduzierten Stickstoffs in der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur. 71
- Abbildung 3.30: Streudiagramm der Tagesmittelwerte der relativen Luftfeuchte gegen die Ammoniak-Tages-Medianwerte im Untersuchungszeitraum. 73
- Abbildung 3.31: Anteil des reduzierten Stickstoffs in der Gasphase in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. 74
- Abbildung 3.32: Niederschlag, rel. Luftfeuchte und NH_3 am 15.02.2006 am Messstandort. Graue Linie: NH_3 , schwarze Linie: rel. Luftfeuchte, graue Balken: Zeiträume mit Niederschlag. 75

Abbildung 3.33: Konzentrationsverläufe von NH_3 und NH_4^+ im Messzeitraum am Standort Steinfurter Straße. Dargestellt sind nur Zeiträume mit Messwerten des NH_4^+ . Schwarz: NH_4^+ , Grau: NH_3 . 76

Abbildung 3.34: Streudiagramm der NH_3 - gegen die NH_4^+ -Konzentrationen am Messstandort Steinfurter Straße. 77

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Geschätzte globale Ammoniak-Emissionen (SEINFELD & PANDIS 1998)	2
Tabelle 1.2: Ammoniak-Emissionen in Deutschland nach Quellgruppen(UBA 2005).	3
Tabelle 2.1: Messgeräte der Station ‚Hüffergarten‘.	11
Tabelle 2.2: Eigenschaften des eingesetzten Impaktors (Angaben in μm).	13
Tabelle 2.3: Nachweisgrenzen der benutzten Analysegeräte.	14
Tabelle 2.4: Klassifizierungssystem für Impaktorproben (Vogt et al. 2005)	16
Tabelle 3.1: Lage- und Streuungsmaße der NH_3 -Daten des Messzeitraums auf Grundlage von Zehnminutenwerten.	19
Tabelle 3.2: Geschätzte globale NO_x -Emissionen (Stand: 1995) (SEINFELD & PANDIS 1998)	29
Tabelle 3.3: NO_x -Emissionen nach Emittentengruppen in Deutschland (in kt) (UBA 2005).	30
Tabelle 3.4: Lage- und Streuungsmaße der Stickoxidaten des Messzeitraums auf Basis von Halbstundenwerten.	32
Tabelle 3.5: Summierte Ergebnisse der Verkehrszählungen vom 07.05.2006 (Sonntag) und 10.05.2006 (Mittwoch) am Standort Steinfurter Straße.	38
Tabelle 3.6: Ergebnisse der Korrelationsanalyse von den Verkehrszahlen vom Mittwoch, 10. 05. 2006 zu den Medianen der NO - und NO_x -Immissionen am Standort Steinfurter Straße. Signifikanz der Ergebnisse auf 0,01 Niveau.	41
Tabelle 3.7: Verhältnis der Mischungsverhältnisse von NO und NO_2 am Standort Steinfurter Straße bezogen auf die einzelnen Windrichtungen.	54
Tabelle 3.8: Ergebnisse der Windrichtungsanalyse bezogen auf die Lage des Messpunktes zur Randbebauung.	58
Tabelle 3.9: Ergebnisse der Windrichtungsanalyse bezogen auf die Herkunft der Luftmassen.	59
Tabelle 3.10: Ergebnisse verschiedener Studien zu verkehrsgebundenen NH_3 -Emissionen.	66

Zusammenfassung

Für diese Untersuchung wurde an einer stark befahrenen Ausfallstraße in Münster von Ende Dezember 2005 bis Ende Februar 2006 kontinuierlich die Konzentration des atmosphärischen Ammoniaks (NH_3) gemessen. Während drei Wochen im Januar und einigen Tagen im Februar wurde zusätzlich Partikelmaterial $<10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) mit einem Impaktor größensortiert gesammelt. Das Partikelmaterial wurde auf die üblicherweise quantitativ wichtigsten Ionen Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}) und Chlorid (Cl^-) analysiert. Des weiteren wurden vom Landesumweltamt NRW Messwerte über die Immission von Stickoxiden (NO_x) am Standort übernommen.

Die Mediane der gemessenen Konzentrationen sind für NH_3 $7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und für NO_x (als NO_2) $90,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Hohe NO_x -Konzentrationen hatten einen großen NO-Anteil, bei niedrigen Konzentrationen überwog NO_2 . Die Messwerte sowohl von NH_3 , als auch von NO_x zeigten einen Tagesgang. Die Mediantagesgänge der Werkzeuge von NH_3 und NO_x korrelierten mit den Ergebnissen einer an einem späteren Zeitpunkt durchgeführten Verkehrszählung ($r=0,67$; $r=0,95$). Im Tagesverlauf zeigte NH_3 gegenüber NO_x ein zeitverzögertes Verhalten. Dieses kann durch die höhere atmosphärische Verweilzeit des NH_3 oder durch einen möglichen ‚Memory-Effekt‘ des Messgeräts verursacht sein. Der Einfluss der Emissionen des Straßenverkehrs auf die NH_3 -Immissionen wird von daher enger sein, als durch die gerechnete Korrelation ausgedrückt.

Es wurden keine wesentlichen Unterschiede zwischen den NH_3 -Konzentrationen aus ‚urban‘ und ‚ländlich‘ geprägten Luftmassen festgestellt. NO_x zeigte aber bei Wind aus dem Stadtgebiet eine deutliche Erhöhung.

Das gesammelte PM_{10} zeigte mit hohen Konzentrationen und einer deutlichen Anreicherung im *accumulation range* zumeist Anzeichen eines gealterten Aerosols. Eine Korrelation von NH_3 und NH_4^+ lag nicht vor. Dennoch befand sich zumeist ein Großteil des reduzierten Stickstoffs (NH_x) in der Gasphase der Luft (im Median 70 %). Damit war am Standort Potenzial zur Bildung von Aerosolpartikeln vorhanden.

Summary

For this study ammonia (NH_3) was measured between the end of December 2005 and the end of February 2006 at a highly frequented main road in Münster, Germany. Furthermore particulate matter $<10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) was collected sorted by size during three weeks in January and for some days in February with an impactor. In PM_{10} the usually quantitative most important ions ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), sulphate (SO_4^{2-}), and chloride (Cl^-) were analysed. Measurements of nitric oxides (NO_x) from the site were taken over from the North Rhine-Westphalia State Environment Agency (Landesumweltamt NRW).

The medians of the measured concentrations are $7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (NH_3) and $90,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (NO_x as NO_2). High NO_x -concentrations were mainly composed of NO. NO_2 prevailed in situations with low NO_x -concentrations.

The measurements of NH_3 as well as of NO_x showed diurnal variations with high concentrations in the daytime and lower concentrations during the night. The median intraday variations of NH_3 and NO_x for weekdays correlated with the results of an traffic count, which was realised at a later date ($r=0,67$; $r=0,95$). Compared with NO_x the diurnal variations of NH_3 showed a time-delayed behaviour. This can be caused by the longer atmospheric residence time of NH_3 or due to a possible 'memory-effect' of the measuring instrument. Hence the influence of the traffic on the NH_3 -emissions will be narrower than the correlation shows.

No essential differences were found for NH_3 of 'urban' and 'agrarian' evolved air masses. However, NO_x concentrations from 'urban' evolved air masses were clearly increased.

The collected PM_{10} showed evidences of an aged aerosol (high concentrations, enrichment in *accumulation range*). There was no correlation between NH_3 and NH_4^+ . Yet the bigger portion of reduced nitrogen (NH_x) was existent in the gas phase of the air (median 70 %). Accordingly potential for nucleation was shown at the site.

1 Einleitung

1.1 Ziel der Arbeit/Motivation

In verschiedenen Zusammenhängen kommt Ammoniak eine wichtige Bedeutung zu. Es trägt maßgeblich zur Eutrophierung von Ökosystemen bei. Letztlich kann das deponierte Ammoniak im Boden eine versauernde Wirkung haben. Als Emission der Viehhaltung kann es zur Geruchsbelästigung beitragen.

In der Chemie der Atmosphäre ist Ammoniak u.a. durch die Neutralisierung saurer Luftbestandteile und als wichtiger Bestandteil des Aerosols von Bedeutung.

Die Landwirtschaft, besonders die Veredelungswirtschaft ist für den größten Teil des emittierten Ammoniaks verantwortlich. Die Stadt Münster liegt als ‚städtische Insel‘ in einem Umfeld mit intensiver Landwirtschaft (insb. Viehhaltung). Daher lässt sich ein großer Einfluss des von der Landwirtschaft emittierten Ammoniaks auf die Aerosolprozesse in der Stadt vermuten. Eine erste Untersuchung zu den Wechselwirkungen des atmosphärischem Ammoniaks mit Feinstaub im Frühling/Sommer in Münster stützt diese Annahme (VOGT et al. 2005). Weitere Untersuchungen für diese Region liegen allerdings nicht vor. Im Winter ist durch ausbleibende Düngung mit geringeren Emissionen zu rechnen.

Neben der Landwirtschaft sind die Abgase des Straßenverkehrs eine weitere Quelle für Ammoniak. Direkt an Straßen können diese einen erheblichen Einfluss auf die Ammoniakimmissionen haben. Hohe Ammoniakkonzentrationen stellen ein Bildungspotenzial für Aerosolpartikel dar. Konkrete Angaben für den Einfluss des Straßenverkehrs auf die Ammoniakimmissionen in Münster liegen bisher nicht vor.

Ziel dieser Arbeit ist es Aussagen über einzelne Aspekte des Ammoniak-Haushalts in Münster, an einem Verkehrsbeeinflussten Standort im Winter zu machen. Ein Schwerpunkt wird dabei auf die Abschätzung des Einflusses von Straßenverkehr und Landwirtschaft auf die Ammoniakimmissionen gelegt. Weiterhin sollen mögliche Wechselwirkungen mit dem Feinstaub am Standort untersucht werden.

Zu diesem Zweck wurde über zwei Wintermonate die Konzentration des atmosphärischen Ammoniaks an der Steinfurter Straße gemessen. Während drei Wochen im Januar und vier Tagen in Februar wurde zusätzlich Partikelmaterial mit einem BERNER-Impaktor für die spätere Analyse gesammelt. Messwerte der Stickoxidkonzentrationen am Standort wurden vom Landesumweltamt übernommen.

1.2 Grundlagen

1.2.1 Ammoniak in der Troposphäre

Nach elementarem Stickstoff (N_2) und Lachgas (N_2O) stellt Ammoniak (NH_3) die am weitesten verbreitete Stickstoffverbindung in der Atmosphäre dar (SEINFELD & PANDIS 1998). Ammoniak ist dabei das quantitativ wichtigste alkalische Gas in der Atmosphäre und von daher bedeutend bei der Neutralisierung von Säuren (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000, HOBBS 2000). Es gelangt durch Emission in die Atmosphäre (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Geschätzte globale Ammoniak-Emissionen (SEINFELD & PANDIS 1998)

Emittent	Emission [$Tg(N)yr^{-1}$]
Anthropogene Quellen	
Milchviehhaltung	5,5
Mastviehhaltung	8,7
Schweinehaltung	2,8
Pferdehaltung	1,2
Schafhaltung	2,5
Geflügelhaltung	1,3
Dünger	6,4
Verbrennung Biomasse	2,0
Zwischensumme	30,4
Natürliche Quellen	
Wilde Tiere	2,5
Vegetation/Böden	5,1
Ozeane	7,0
Zwischensumme	14,6
Summe	45,0

Typische Mischungsverhältnisse über Kontinente liegen zwischen 0,1 und 10 ppb (SEINFELD & PANDIS 1998). Andere Autoren geben eine weitere Spanne von <50 ppt in abgelegenen Gegenden, bis über 50 ppb in unmittelbarer Nähe zu Emittenten (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000). Tabelle 1.2 enthält eine Auflistung der anthropogenen Ammoniak-Emissionen nach Quellgruppen auf dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland.

Tabelle 1.2: Ammoniak-Emissionen in Deutschland nach Quellgruppen (UBA 2005).

	1990	2003
Energiewirtschaft	4	3
Verarbeitendes Gewerbe	3	1
Verkehr	5	7
Haushalte und Kleinverbraucher	4	3
Diffuse Emissionen aus Brennstoffen	1	0
Industrieprozesse	15	10
Lösemittel und andere Produktverwendung	1	2
Landwirtschaft	704	573
Gesamt	736	601

Die wichtigste Ammoniakquelle in Deutschland ist die Landwirtschaft mit einem Emissionsanteil von über 95 %. Insbesondere über die Massentierhaltung fallen große Mengen an Gülle an. Beim Abbau des in der Gülle enthaltenen Harnstoffs ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) durch das Urease-Enzym werden große Mengen an Ammoniak produziert (1.1).



Besonders bei Ausbringung von Gülle als Dünger kommt es zur massiven Freisetzung von Ammoniak. In Gegenden mit einem großen Anteil an intensiver Massentierhaltung wird zudem oft mehr Gülle auf die Felder ausgetragen, als für die düngende Funktion notwendig ist. Auch der Einsatz von Kunstdünger trägt zur Freisetzung von Ammoniak bei (STROH & DJERADI 2004). Der Einfluss der Landwirtschaft auf die Ammoniakkonzentrationen der Luft ist also besonders während der Vegetationsperiode gegeben.

Eine weitere Ammoniakquelle ist der Kraftverkehr. Die in der Kraftverkehrsflotte weit verbreiteten Drei-Weg-Katalysatoren emittieren über die Reduktion von Stickoxiden ebenfalls Ammoniak. Direkt an Straßen sind in verschiedenen Studien hohe NH_3 -Konzentrationen gemessen worden, die auf die Emissionen von Kraftfahrzeugen zurückgeführt werden konnten (PERRINO & CATRAMBONE 2004, KIRCHNER et al. 2005).

Eine weitere lokale Quelle von atmosphärischem Ammoniak sind Industrieprozesse. In räumlicher Nähe zu einzelnen Emittenten kann das globale Emissionsverhältnis von etwa zwei Dritteln anthropogener Quellen zu einem Drittel natürlicher Quellen (Tabelle 1.1) deutlich in Richtung der anthropogenen Emittenten verschoben sein.

Gasförmiges Ammoniak hat eine relativ geringe Verweilzeit in der Troposphäre. HOBBS 2000) gibt eine Zeitspanne von zwei bis zehn Tagen an, jedoch nimmt die Ammoniak-Konzentration in der Luft bereits in geringer Entfernung zum Emittenten stark ab (CAPE et al. 2004, STUA MS 2005). Das Mischungsverhältnis kann also regional oder sogar lokal durchaus verschieden sein, wobei die höchsten Mittelwerte in Gegenden mit intensiver Viehhaltung zu erwarten sind.

Trockene Deposition ist besonders in Quellnähe ein wichtiger Mechanismus zur Senke des atmosphärischen Ammoniaks (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000). Durch die sehr gute Wasserlöslichkeit sind auch nasse und feuchte Deposition von Ammoniak als Ammonium (NH_4^+) effektive Senken für reduzierten Stickstoff aus der Atmosphäre.

Ammoniak ist ein zentrales Glied im globalen Stickstoffkreislauf. Über die NH_x Deposition wird der Stickstoffhaushalt der Ökosysteme in einigen Gegenden erheblich beeinflusst (SEINFELD & PANDIS 1998). Ammoniak und Ammonium werden im Boden durch Nitrifikation zu Nitrat-Ionen (NO_3^-) oxidiert. Sowohl Ammonium als auch Nitrat stellen pflanzenverfügbare Stickstoffverbindungen dar. Bei einer Überversorgung von Ökosystemen mit pflanzenverfügbarem Stickstoff und anderen Nährstoffen kommt es zur Eutrophierung. Die weit verbreitete Eutrophierung kann zu einem großen Teil auf die Einträge von reduziertem Stickstoff rückgeführt werden (UBA 2005).

Zusätzlich ist das deponierte NH_x säurewirksam. Bei der Aufnahme von Ammonium und Nitrat durch die Wurzeln der Pflanzen geben diese zum Ladungsausgleich Protonen ab. Bei der Nitrifikation werden ebenfalls Protonen freigesetzt. Beim Austrag

des Nitrats über das Sickerwasser bzw. durch die Aufnahme von Pflanzen bleiben diese Protonen als Ladungsüberschuss zurück. Beide Prozesse wirken bodenversauernd. Ammoniak und Ammonium sind in Deutschland und weiten Teilen Europas die wichtigsten versauernden Luftschadstoffe (UBA 2005).

Atmosphärisches Ammoniak hat bedeutenden Einfluss auf die Bildung von Partikelmaterial. Aufgrund der erwähnten Neutralisierung von sauren Komponenten der Luft und durch seine hohe Absorptivität trägt Ammoniak über die Bildung von Ammoniumsalzen zur Bildung des sekundären Aerosols bei. Im kontinentalen Aerosol ist Ammoniak reduziert als Ammonium (NH_4^+) üblicherweise das wichtigste Kation (SEINFELD & PANDIS 1998).

In partikulärer Form kann die atmosphärische Lebensdauer von reduziertem Stickstoff (NH_x) erheblich zunehmen. Mit der atmosphärischen Verweilzeit nehmen auch die möglichen Transportdistanzen zu. In partikulärer Form kann reduzierter Stickstoff über Strecken im globalen Maßstab transportiert werden (STROH & DJERADI 2004).

1.2.2 Feinstaub in der Troposphäre

Die Luft ist kein rein gasförmiges Medium, sondern sie besteht als Aerosol neben der Gasphase aus festen und flüssigen Partikeln. Aerosolpartikel im meteorologischen Sinne sind feste und flüssige Teilchen mit Durchmessern zwischen 2 nm und 100 μm (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000, 349). Die untere Grenze liegt im Übergangsbereich von großen Molekül-Clustern zu kleinen Partikeln. Die obere Grenze bildet der Übergang zu feinen Nieselregentropfen bzw. sehr feinem Sand. Sie werden in ihrer Bewegung in erster Linie von der Gravitation beeinflusst und sedimentieren schnell. (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000, 363).

Für das Partikelmaterial gibt es weitere Unterteilungen. Partikel mit einem Durchmesser von über 2 μm werden zu den *coarse particles* gezählt. Unter einem Durchmesser von 2 μm spricht man von *fine particles*. Die wesentliche Quelle für *coarse particles* ist der Eintrag in die Atmosphäre durch Erosion, Aufwirbelungen oder Emission. Durch den Eintrag in die Atmosphäre gelangte Partikel werden als primäre Partikel bezeichnet. Sekundäre Partikel entstehen hingegen durch die Konversion von

Gasen zu Partikeln aus der Gasphase der Luft heraus. Die sekundären Partikel stellen den Großteil der *fine particles*. Eine weitere Quelle für *fine particles* sind Verbrennungsvorgänge. Bei unvollständiger Verbrennung werden kleine Rußpartikel emittiert (SEINFELD & PANDIS 1998).

Als PM_{10} wird das Partikelmaterial (particulate matter) mit einem Durchmesser von bis zu 10 μm bezeichnet. PM_{10} ist eine Masseneinheit. Angegeben wird die Masse pro Luftvolumen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Partikel des PM_{10} -Bereichs stellen den größten Teil der Partikelzahl. Partikel dieser Größe haben aus atmosphärenchemischer und -physikalischer Sicht die größte Bedeutung (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000).

Für die menschliche Gesundheit spielt PM_{10} eine besondere Rolle. Die Partikel sind klein genug, um in die Atemorgane zu gelangen. Kleinere Partikel können dabei tiefer inhalieren werden als größere. Je nach Größe und Zusammensetzung geht vom inhalieren Partikelmaterial eine gesundheitsgefährdende Wirkung aus. Aus diesem Grund sind von der Europäischen Union Grenzwerte für PM_{10} festgelegt worden, bei deren Überschreitung von den zuständigen Behörden Aktions- und Maßnahmenpläne erarbeitet und durchgeführt werden müssen. Ein PM_{10} -Tagesmittel von 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ darf demnach maximal an 35 Tagen pro Jahr und Standort überschritten werden, das PM_{10} -Jahresmittel darf maximal 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erreichen. Zum 1. Januar 2010 wird die Zahl der zulässigen Überschreitungen des 24-Stunden-Grenzwertes auf sieben Tage pro Kalenderjahr begrenzt. Das zulässige PM_{10} -Jahresmittel wird bis 2010 schrittweise auf 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gesenkt. In der öffentlichen Diskussion wird PM_{10} auch als ‚Feinstaub‘ bezeichnet.

Die durchschnittliche Verteilung der Partikelanzahlen über den gesamten Größenbereich ist nicht homogen. Typisch ist der dreimodale Verlauf der Partikelsummenkurve (Abbildung 1.1).

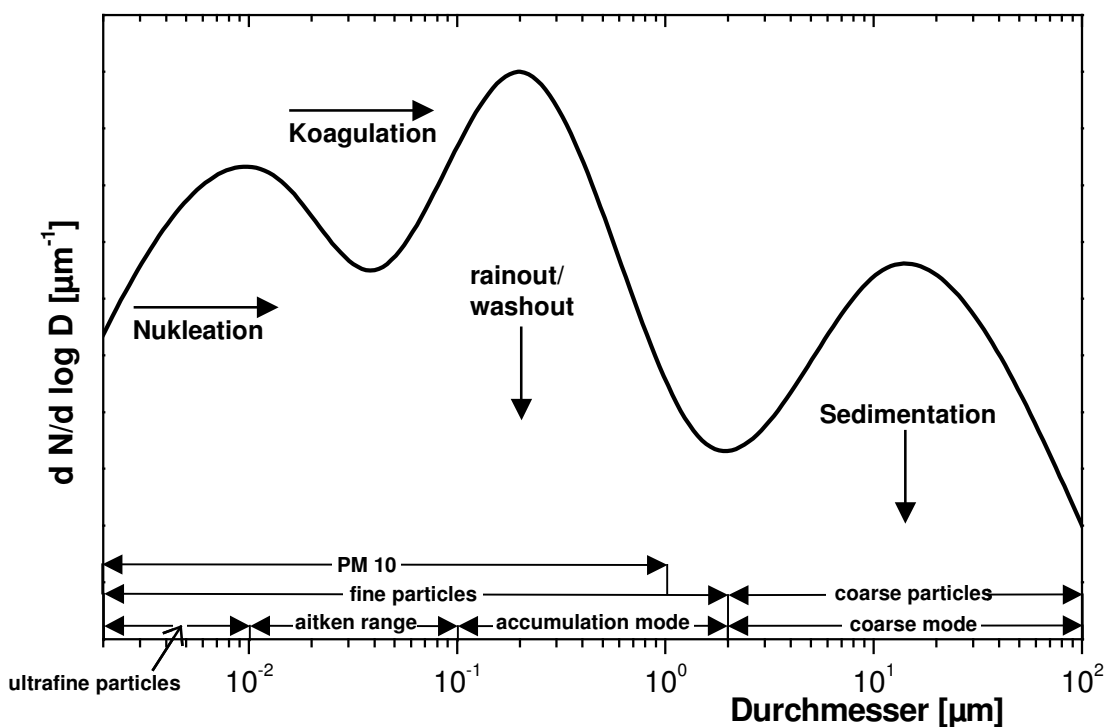


Abbildung 1.1: Dreimodale Anzahlverteilung der Aerosolverteilung (schematisiert). Verändert nach: KLEMM 2004.

Für den Bereich der *fine particles* gibt es weitere Unterteilungen. Als *ultrafine particles* wird das Partikelmaterial im Übergangsbereich zur Gasphase bis zu einer Größe von 10 nm bezeichnet. Die Größenbereiche der beiden im Bereich der *fine particles* liegenden Moden der Summenanzahlkurve werden *aitken range* (10 bis 100 nm) und *accumulation range* (100 nm bis 2 µm) genannt.

Aufgrund des sehr weiten Größenbereichs der Aerosolpartikel ist die Dynamik der Aerosolpartikel nicht über den gesamten Größenbereich mit denselben Prozessen zu beschreiben.

Die sehr kleinen Partikel des *aitken-range* sind in ihrem Verhalten größeren Gasmolekülen ähnlich. Neben dem turbulenten Transport wird ihre Bewegung über die Diffusion (Brown'sche Molekularbewegung) gesteuert. Sie entstehen durch den Zusammenschluss einzelner Gasmoleküle (homogene Nukleation). Kondensation weiterer Moleküle auf dem entstandenen Partikel ist ein wesentlicher Wachstumsfaktor

in diesem Größenbereich. Die Neutralisierung von sauren Luftbestandteilen durch Ammoniak führt zur Bildung von Ammoniumsalzen. Diese sind ein wesentlicher Bestandteil des sekundären Aerosols. Eine weitere Form des Partikelwachstums stellt die Koagulation dar. Dabei wird durch das Zusammenschließen zweier Partikel ein entsprechend größeres Partikel gebildet. Die Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen ist dabei für Partikel unterschiedlicher Größe am größten.

Durch diese Wachstumsprozesse wird letztlich die Partikelanzahl in der zweiten Mode (*accumulation range*) erhöht. Die einzig wirksamen Senken bilden die Auswaschung durch Regen (rain-out) und Nebel (wash-out). Aufgrund dieser starken Quellen und schwachen Senken haben Partikel dieses Größenbereichs die höchste Verweildauer in der Atmosphäre (bis zu mehreren 100 Tagen) (HOBBS 2000).

Mit zunehmender Masse wird in der dritten Mode (*coarse mode*) die Gravitation die für das Partikelverhalten entscheidende Kraft. Neben rain- und wash-out ist für sie die Sedimentation eine wichtige Senke. Die atmosphärische Verweilzeit ist dadurch gegenüber den *fine particles* verringert und liegt im Bereich von Minuten bis Tagen (SEINFELD & PANDIS 1998, 443)

Entsprechend ihrer unterschiedlichen Genese unterscheidet sich auch die Zusammensetzung von *coarse* und *fine particles*. Sulfat, Ammonium, organischer und elementarer Kohlenstoff und bestimmte Übergangsmetalle kommen überwiegend in *fine particles* vor. Silikon, Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen kommen als Erdkrustenmaterial hauptsächlich in *coarse particles* vor. Biogene organische Partikel gehören ebenfalls zu den *coarse particles*. Nitrat kann in *coarse* und *fine particles* gefunden werden. (SEINFELD & PANDIS 1998, 440f).

2 Methoden

2.1 Messstandorte

2.1.1 Steinfurter Straße

Die Steinfurter Straße ist eine vierspurige vielbefahrene Ausfallstraße am nordwestlichen Rand des inneren Stadtgebietes (Abbildung 2.1). An der Steinfurter Straße befindet sich ein Messcontainer der AG Klimatologie des Institutes für Landschaftsökologie (ILök) der Universität Münster. Er steht auf dem Parkstreifen am Rand der Fahrspur für stadteinwärts fließenden Verkehr auf Höhe des Hauses Nr. 15. In diesem Container war das Messgerät zur kontinuierlichen Bestimmung des atmosphärischen Ammoniaks (AMANDA) sowie der BERNER-Impaktor zur größen-sortierten Probennahme von Aerosolpartikel bis 10 μm (PM_{10}) untergebracht.

Die Daten über die Immissionen der Stickoxide (NO , NO_2) wurden vom Landesumweltamt NRW im Rahmen des Luftqualitätsüberwachungssystems des Landes NRW (LUQS) in einem zweiten Messcontainer aufgenommen. Dieser befindet sich auf derselben Straßenseite in einer Entfernung von etwa 20 m stadteinwärts zum Container der Universität (Abbildung 2.1).



Abbildung 2.1: a) Lage der Messstandorte Hüffergarten (HG) und Steinfurter Straße (ST) in Münster.

b) Steinfurter Straße mit den Standorten der Messcontainer des ILök (1) und des LUA (2).

2.1.2 Dachstation Hüffergarten

Die meteorologischen Daten wurden der permanenten Messstation ‚Hüffergarten‘ entnommen. Diese befindet sich auf dem Flachdach des Institutes für Landschaftsökologie (ILök) (Robert-Koch-Straße 26) in einer Höhe von 78 m über NN (Abbildung 2.1). Die Station liegt etwa 1000 m südwestlich von der Messstelle Steinfurter Straße entfernt. An der Station werden Lufttemperatur und -feuchte, Windgeschwindigkeit und -richtung, Niederschlag, Luftdruck, Kurzwellige Strahlung und Sichtweite gemessen und als Zehnminutenwerte gespeichert (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Messgeräte der Station ‚Hüffergarten‘.

	Gerät	Hersteller	Typ	Einheit
Lufttemperatur	Thermometer	Rotronic	PT100	°C
Luftfeuchte	Kapazitiver Feuchtesensor	Rotronic	Hydroclip	%
Windgeschwindigkeit	Schalenstern- Anemometer	Friedrichs	4035	m/s
Windrichtung	Windfahne	Friedrichs	4123	°
Niederschlag	Kippwaage	Young	52202H	mm
Luftdruck	Kapazitiver Drucksensor	Vaisala	PTB100A	hPa
Kurzwellige Strahlung	Pyranometer	Kipp & Zonen	CM3	W/m ²
Sichtweite	Automatische Wetterstation	Vaisala	PWD11	m

2.2 Messmethoden

2.2.1 Ammoniak

Die Konzentration des atmosphärischen Ammoniaks wurde während des Messzeitraums permanent mit einem horizontalen Ringspaltdenuder gemessen (AMANDA - Ammonia Measurement by ANnular Denuder sampling with online Analysis). Das Messsystem wurde von der Netherlands Energy Research Foundation (ECN) entwickelt. Es besteht aus vier wesentlichen Teilen:

Die Probennahme geschieht mittels eines rotierenden horizontalen Ringspaltdenuders. Durch diesen wird die zu beprobende Außenluft mit einem konstanten Volumenfluss von 30 L/min gepumpt. Ebenfalls kontinuierlich wird durch den Denuder eine NaHSO₄-Lösung als Absorptionsmedium gepumpt. Diese benetzt die Wände des Ringspaltes mit einem feinen Feuchtigkeitsfilm. Das in der Luft enthaltene Ammoniak wird im Denuder ausgewaschen und liegt gelöst als Ammonium in der Absorptionslösung vor. Aerosolpartikel lösen sich aufgrund ihrer geringeren Diffusionsgeschwindigkeit nicht in der Absorptionslösung. Zur Steuerung der Durchflussrate der Absorptionslösung durch den Denuder wird die elektrische Leitfähigkeit über die Länge des Denuders gemessen. Über die Leitfähigkeit wird der Zustrom der Absorptionslösung reguliert. Der Abstrom der Absorptionslösung wird über einen Filter geleitet und so von festen Verunreinigungen befreit.

Nach dem Passieren des Denuders wird die Absorptionslösung von Gasbeimengungen befreit. Dies geschieht durch Vorbeiströmen der Lösung an einer gasdurchlässigen

Membran im sogenannten Debubbler. In diesem wird auch durch Beimengung von 0,5 molarer NaOH-Lösung der pH-Wert der Probenlösung erhöht. Der gelöste reduzierte Stickstoff fällt dadurch zurück in den gasförmigen Zustand, ist aber noch physikalisch in der Probenflüssigkeit gelöst.

Anschließend wird die Probenflüssigkeit im Detektor an einer gaspermeablen Membran entlanggeführt. Auf der anderen Seite dieser Membran wird doppelt deionisiertes Wasser entlanggepumpt. Das physikalisch in der Probenflüssigkeit gelöste NH_3 durchquert die Membran, um sich im deionisierten Wasser chemisch als NH_4^+ zu lösen. Bedingt durch die Umstellungen des pH-Werts ist das gelöste NH_4^+ im Wasser das einzige Ion. Um eine Verunreinigung des Wassers auszuschließen, wurde dieses unmittelbar vor Erreichen der Membran über Austauscherharz geführt. Über die elektrische Leitfähigkeit und die Temperatur der Lösung kann unter der Verwendung einer Kalibrationskurve, der Durchflussrate der Absorptionslösung sowie des Volumensstroms Luft auf die Konzentration von NH_3 in der beprobten Luft geschlossen werden. Um Einflüsse über die Eigendissoziation des Wassers auf die Messergebnisse zu vermeiden, wird die verwendete NaOH-Lösung mit einer geringen Menge Ammonium versetzt.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung werden über Zehnminutenintervalle gemittelt im Datenlogger des Messsystems gespeichert.

Der Messbereich des Gerätes wird vom Hersteller von 10 ng – 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft angegeben.

Im Untersuchungszeitraum wurden regelmäßig die gespeicherten Messwerte ausgelesen. Die verwendeten Lösungen und das deionisierte Wasser wurden regelmäßig erneuert. Zu diesen Zeitpunkten wurde auch eine Dreipunktkalibrierung des Messsystems durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Verbindung des Denuders mit dem Messsystem getrennt. Die Kalibrierung fand mit Standardlösungen mit 0, 50 und 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ NH_4^+ statt. Im Anschluss an die Kalibrierung wurde die Durchflussrate der Lösungen durch das System gemessen. Die gaspermeablen Membrane sowie das Austauscherharz wurden regelmäßig ausgewechselt.

2.2.2 Sammlung und Analyse von PM₁₀

Zur chemischen Analyse wurden größensortierte Proben des PM₁₀ mittels eines Berner-Impaktors gesammelt. Die Probennahme erfolgt nach dem Impaktionsprinzip, wonach Partikel wegen ihrer höheren Massenträgheit der Strömungslinie eines abgelenkten Luftstroms nicht genau folgen kann. Im Impaktor wird die zu beprobende Luft über Prallplatten geführt, auf denen Partikel, die dem Luftstrom aufgrund ihrer Massenträgheit nicht folgen können, abgeschieden werden. Durch die Kombination von Prallplatten mit in bestimmtem Abstand vorgeschalteten Düsen bekannten Durchmessers kann bei konstantem Volumenstrom der Luft der Größenbereich der abgeschiedenen Partikel berechnet werden.

Im verwendeten Berner-Impaktor wird die Luft nach Passieren eines Vorabscheiders für partikuläres Material oberhalb des PM₁₀-Bereichs über fünf Düsen-Prallplatten-Kombinationen geleitet. Auf diese Weise kann größensortiertes Partikelmaterial auf fünf Impaktorstufen gesammelt werden.

Der Volumenstrom der beprobten Luft wird durch eine am Ausgang des Impaktors installierte kritische Düse konstant bei 80 l/min gehalten. Die Eigenschaften des verwendeten Impaktors sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Eigenschaften des eingesetzten Impaktors (Angaben in µm).

Stufe	1	2	3	4	5	6
Trenndurchmesser	0,053	0,19	0,42	1,2	3,5	10
Mittlerer Durchmesser	0,101	0,282	0,713	2,06	5,93	
Düsendurchmesser	0,24	0,36	1,1	1,4	3,9	16,2
Düsenzahl	296	123	11	25	9	1

Als Filtermedien wurden auf den Prallplatten Stanzlinge aus Teflonfolie (Tedlar) positioniert. Auf einer Teilfläche der einzelnen Prallplatten wurden Quarzfilter über die Teflonfolie gelegt. Die Quarzfilter wurden im Rahmen anderer Untersuchungen zur Kohlenstoffanalyse benutzt. Die durch die Quarzfilter verringerte Sammelfläche der Teflonstanzlinge wurde bei der Berechnung der Messergebnisse berücksichtigt.

Nach abgeschlossener Probennahme wurden die belegten Stanzlinge einzeln in HDPE-Fläschchen gekühlt gelagert. Vor der Analyse wurden die einzelnen Fläschchen mit

jeweils 10 ml zweifach destilliertem Wasser aufgefüllt und für zwei Stunden geschüttelt. Die daraus entstandene Probenflüssigkeit wurde zur Analyse von Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}) und Chlorid (Cl^-) benutzt. Die Analyse wurde im Labor des Institutes für Landschaftsökologie durchgeführt. Die Proben wurden mittels Fließinjektionsanalyse (Ammonium, Gerät: Aquatec Analyser 5400) und Ionenchromatografie (Nitrat, Sulfat und Chlorid, Gerät: Dionex ICS-90) analysiert. Die im Labor ermittelten Nachweisgrenzen der Analysegeräte sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Nachweisgrenzen der benutzten Analysegeräte.

Gerät	Ion	Nachweisgrenze [mg/l]
Aquatec Analyser 5400	NH_4^+	0,04
Dionex ICS-90	NO_3^-	0,0764
	SO_4^{2-}	0,0876
	Cl^-	0,0670

2.2.3 Stickoxide

Das Landesumweltamt NRW führt im LUQS-Messcontainer an der Steinfurter Straße kontinuierliche Messungen der Stickoxidimmissionen durch. Die Stickstoffoxide werden nach dem Prinzip der Chemilumineszenz gemessen. Dabei wird die bei der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon emittierte charakteristische Strahlung erfasst. Gemessen werden in einem Zwei-Kammer-Verfahren zeitgleich die Konzentration von NO und NO_x . Zur Messung der NO_x -Immission wird das NO_2 zuvor in einem Katalysator zu NO reduziert. Die Differenz beider Messwerte entspricht der NO_2 -Konzentration. Die Messwerte für NO und NO_2 der Messstation sind im Internet abrufbar (LUA NRW 2006). Die Nachweisgrenzen des Gerätes sind für NO 7 und für NO_2 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Angaben zur Messtechnik sind dem Internetauftritt des Landesumweltamtes NRW entnommen (LUA NRW 2006b).

2.3 Messzeitraum und Witterungsverlauf

Der Messzeitraum erstreckte sich vom 28.12.2005 bis zum 28.02.2006. Die Messung des atmosphärischen Ammoniaks am Messstandort Steinfurter Straße wurden in dieser Zeit kontinuierlich vorgenommen. Die Daten über die Immissionen von NO und NO₂ wurden vom Landesumweltamt NRW übernommen. In den Zeiträumen 31.12.2005 bis 22.01.2006, 14.02.2006 bis 15.02.2006 sowie 21.02.2006 bis 28.02.2006 wurde zusätzlich mit einem Impaktor größensortiertes PM₁₀ gesammelt. Die Probennahme erfolgte zweimal täglich, am Tag und in der Nacht.

Im Dezember 2005 war es in Deutschland relativ mild. Auch die Sonnenscheindauer war mit 35 und 45 Sonnenstunden insgesamt durchschnittlich, wobei sich jedoch ebenfalls große regionale Unterschiede ergaben. Dabei war es im größten Teil Deutschlands trocken.

Der Januar 2006 war in Deutschland recht kalt, sehr trocken und extrem sonnenscheinreich. Die Durchschnittstemperatur betrug 0,24 °C, insgesamt fielen 19,2 mm Niederschlag. Der Monat begann mild, mit einer östlichen, in der Höhe zyklonalen Strömung wurde jedoch bald kältere Luft herangeführt. Danach stellte sich eine trockenkalte Hochdrucklage ein. Am 17. Januar drehte die Strömung auf Nordwest und wurde zyklonal. Dabei kam es wieder zu kräftigen Niederschlägen. Im letzten Monatsdrittel stellte sich erneut eine trockene Hochdrucklage ein, wobei sehr kalte Luft advehiert wurde. Damit wurde der Monat insgesamt kalt. Es traten sehr viele Inversionslagen auf. Dabei war es sehr trocken und es gab mit 70 bis 120 Sonnenstunden sehr viel Sonnenschein.

Der Februar 2006 war in Deutschland kalt. Die durchschnittliche Temperatur betrug 1,01 °C, der aufsummierte Niederschlag 32,6 mm. In der ersten Monatshälfte herrschten kalte Nordströmungen vor. Dabei war die Strömung zunächst antizyklonal und trocken. Vom 6. bis 11. Februar zog jedoch ein Tief von der Nordsee über Nordostdeutschland langsam nach Polen. Dabei kam es zu kräftigen Schneefällen. In der zweiten Monatshälfte drehte die Strömung zunächst auf Südwest und brachte milderes Wetter mit weiteren Niederschlägen, die in den Niederungen jedoch weitgehend als Regen fielen. Ab dem 21. Februar stellte sich schließlich bis zum Monatsende eine trockenkalte Hochdrucklage ein.

Die Informationen zu den Wetterlagen wurden vom Deutschen Wetterdienst übernommen (DWD 2006a, DWD 2006b), die Angaben zu Temperaturen und Niederschlag wurden aus den Messwerten der Station ‚Hüffergarten‘ berechnet (siehe Kapitel 2.1.2).

2.4 Auswertungsmethoden

In Kapitel 3.2 werden die gesammelten Feinstaubproben nach einem Klassifizierungssystem gruppiert betrachtet (Tabelle 2.4). Die Klassifizierung erfolgt nach der Verteilung der gesammelten Partikelmasse über die einzelnen Stufen des Impaktors. Die in den einzelnen Klassen zusammengefassten Proben repräsentieren ähnliche Vorgänge und Zustände in den jeweils beprobten Luftmassen.

Tabelle 2.4: Klassifizierungssystem für Impaktorproben (Vogt et al. 2005)

Typ	Definition
Dominanz	Stufe 3: >50 % der gesamten Partikelmasse; Stufe 2: <60 % der Partikelmasse von Stufe 3.
Partikelbildung	Stufe 2: meiste Partikelmasse.
Vorstufe	Stufe 3: meiste Partikelmasse, keine Dominanz.
Große Partikel	Stufe 3: Dominant; Stufe 4: mehr Partikelmasse als auf Stufe 3.

Die Berechnungen und statistischen Auswertungen des Ergebnisteils wurden mit den Programmen Microsoft Excel und SPSS durchgeführt.

2.5 Qualitätssicherung

Der Luftansaugschlauch des Ammoniak-Messgerätes wurde während des Messzeitraums einmal umgelegt. Vom 28.12.2005 bis zum 02.02.2006 befand sich die Ansaugöffnung des Schlauches an einer der Straße zugewandten Ecke des Messcontainers. Am 02.02.2006 musste der Schlauch wegen Veränderungen am Messcontainer umgelegt werden. Die Öffnung wurde über dem Dach des Containers an

der, der Straße zugewandten Längsseite installiert. Ein Einfluss auf die Messwerte konnte nicht festgestellt werden.

Der Betrieb des Messgerätes wurde im Untersuchungszeitraum in der Regel täglich kontrolliert. Die aufgenommenen Daten wurden auf Validität kontrolliert. Zeiträume, in denen durch Arbeiten am Messgerät oder im Messcontainer eine Beeinflussung des Messgerätes nicht ausgeschlossen werden konnte, wurden dabei besonders beachtet. Fehlerhafte Daten wurden nicht in die Auswertung miteinbezogen.

Die Nachweisgrenze des Messgerätes von $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft wurde im gesamten Messzeitraum nicht unterschritten.

Für einige Auswertungen wurden die als Konzentrationen vorliegenden Daten in Mischungsverhältnisse umgerechnet. Die Umrechnung beruht auf einer Temperatur von $293,15 \text{ K}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) und einem Druck von $1013,25 \text{ hPa}$. Unter diesen Voraussetzungen ist der Umrechnungsfaktor für Ammoniak von $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in ppb $1,412$.

Für die Erstellung von Tagesgängen und einigen Analysen wurden aus den Ammoniak-Daten Halbstundenmittelwerte gebildet. Als Tages- und Monatswerte wurde der Median des jeweiligen Zeitraums benutzt. Die verwendete Datengrundlage ist bei den einzelnen Analysen angegeben.

Die im Impaktor verwendeten Tedlar-Filtermedien wurden vor dem Gebrauch gereinigt. Dafür wurden sie über mehrere Stunden in ein Bad aus zweifach destilliertem Wasser gelegt. Anschließend wurden sie für 30 Minuten in ein Ultraschallbad überführt. Einmal pro Messtag wurden zur Kontrolle des Impaktors Blindproben genommen. Hierzu wurde der Impaktor mit Filtermedien bestückt und für eine Minute in Betrieb genommen. Die eigentlichen Messergebnisse wurden um die Blindwerte bereinigt. Messergebnisse, die unterhalb der Nachweisgrenzen der verwendeten Analysegeräte des Labors lagen (Tabelle 2.3), wurden von der Auswertung ausgenommen.

Die Nachweisgrenzen des Stickoxid-Messgerätes (NO : $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2 : $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wurde im Untersuchungszeitraum mehrfach unterschritten. Für die Darstellung von Streudiagrammen wurden Daten unterhalb der Nachweisgrenze nicht benutzt. Zur Berechnung von Medianwerten wurden die Daten unterhalb der Nachweisgrenze aber berücksichtigt. Zur Berechnung der gesamten Stickoxide (NO_x) wurden die Messwerte von NO und NO_2 addiert. Die Umrechnung in Mischungsverhältnisse erfolgte unter den

für die Umrechnung des Ammoniaks erwähnten Voraussetzungen. Die Umrechnungsfaktoren sind für NO 0,8 und für NO₂ 0,524.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ammoniak am Standort

Die Ammoniak-Konzentrationen am Standort Steinfurter Straße fallen durch ihre Höhe auf (Tabelle 3.1). Die Höchstwerte erreichen 62,9 ppb (Maximum), bzw. 39,9 ppb (Perzentil 95). Der die Hälfte der Werte umfassende Quartilsbereich liegt zwischen 5,15 und 18,72 ppb. 80 % der Messwerte liegen zwischen 2,72 und 28,01 ppb.

Tabelle 3.1: Lage- und Streuungsmaße der NH₃-Daten des Messzeitraums auf Grundlage von Zehnminutenwerten.

	[µg/m ³]	[ppb]
Minimum	0,3	0,4
Perzentil 10	1,9	2,7
Perzentil 25	3,6	5,1
Median	7,9	11,2
Perzentil 75	13,2	18,7
Perzentil 90	19,8	28
Perzentil 95	24,7	34,9
Maximum	44,5	62,9

Die Ammoniak-Tagesmedianwerte weisen im Untersuchungszeitraum eine große Streuung auf: Der niedrigste Wert beträgt 1,4 ppb, der Höchstwert 39,4 ppb. Die Monats-Medianwerte im Messzeitraum betragen für Januar 10,8 ppb und für Februar 11,8 ppb.

Die gemessenen Ammoniakkonzentrationen liegen in Bereichen, die ansonsten an Messstandorten in Nähe zu Emittenten erreicht wurden (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000).

Trotz der großen Streuung der gemessenen Konzentrationen lassen die Ammoniakwerte am Messstandort häufig einen deutlichen Tagesgang erkennen (Abbildung 3.1).

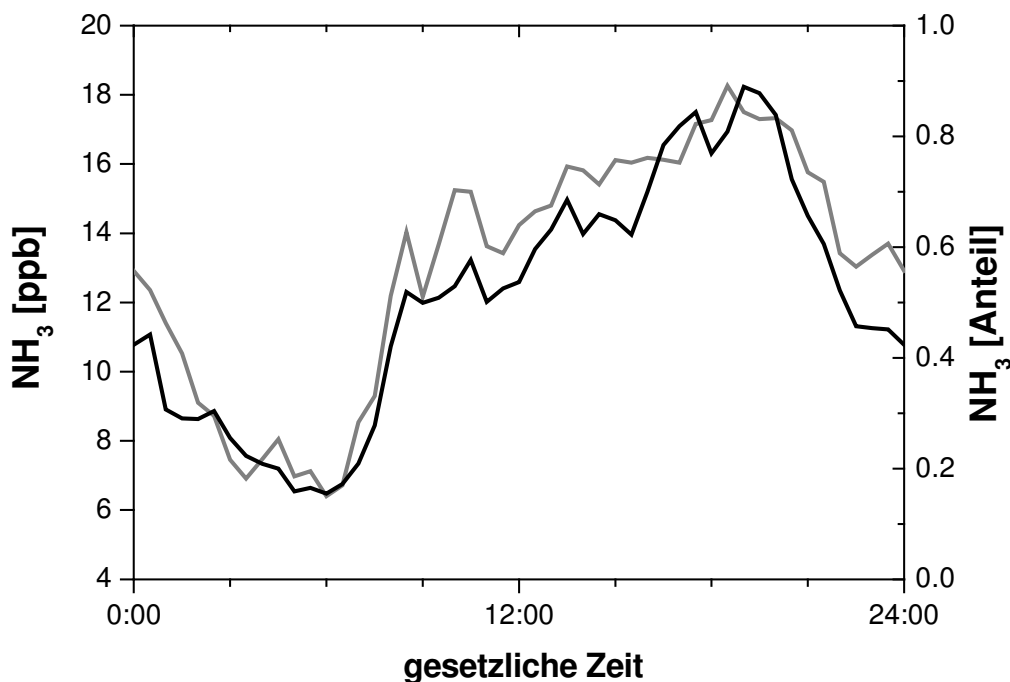


Abbildung 3.1: Median-Tagesgang der Ammoniak-Mischungsverhältnisse (schwarz) und relativer Ammoniak-Mediantagesgang (grau) am Standort Steinfurter Straße (erzeugt aus Halbstunden-Mittelwerten).

Kennzeichnend sind von den frühen Morgenstunden steigende Konzentrationen am Tage bis zu einem Maximum am späten Abend, gefolgt vom Abfall der Werte über die Nacht.

Der relative Median-Tagesgang ist aus der relativen Höhe der einzelnen Messwerte innerhalb des Konzentrationsbereichs des jeweiligen Tages berechnet worden. Bedingt durch die weite Streuung des Datensatzes sind die relativen Mediane eine verlässlichere Grundlage für Aussagen über Schwankungen im Konzentrationsbereich im Tagesverlauf.

Der deutliche Tagesgang der Ammoniakimmissionen ist ein Hinweis auf den Einfluss eines räumlich nahen Emittenten oder einer am Messstandort wirkenden Senke. Dieser Einfluss ist nicht über den ganzen Tag im selben Maße wirksam, sondern wird einem Tag/Nacht-Rhythmus unterliegen.

Im Zeitraum April bis Juni 2004 wurde im Rahmen einer früheren Untersuchung atmosphärisches Ammoniak im Stadtgebiet von Münster gemessen (VOGT et al. 2005).

Die Messungen fanden an der Dachstation Hüffergarten statt (Kapitel 2.1.2). Neben den nicht identischen Messtandorten unterliegen die Datensätze weiteren unterschiedlichen Einflüssen, die bei einem Vergleich berücksichtigt werden müssen. Der Zeitraum der früheren Untersuchung liegt in der Vegetationsperiode. Ammoniakemissionen durch die Düngung der landwirtschaftlichen Anbauflächen mit Gülle und Kunstdünger können als wichtigster Einfluss auf die Ammoniakimmissionen angenommen werden. Emissionen durch Gülle- und Kunstdüngerausbringung sind im hier untersuchten Zeitraum nicht zu erwarten. Trotzdem erreichen die Werte der eigenen Messung ein höheres Niveau (Abbildung 3.2). Während die Perzentile 10 und 25 beider Messreihen auf einem ähnlichem Konzentrationsniveau liegen, vergrößert sich der Abstand der Lagemaße oberhalb des Perzentil 25. Dies ist ein Hinweis auf Einflussgrößen die besonders bei höheren Konzentrationen am Standort Steinfurter Straße auf die Ammoniakimmission wirken.

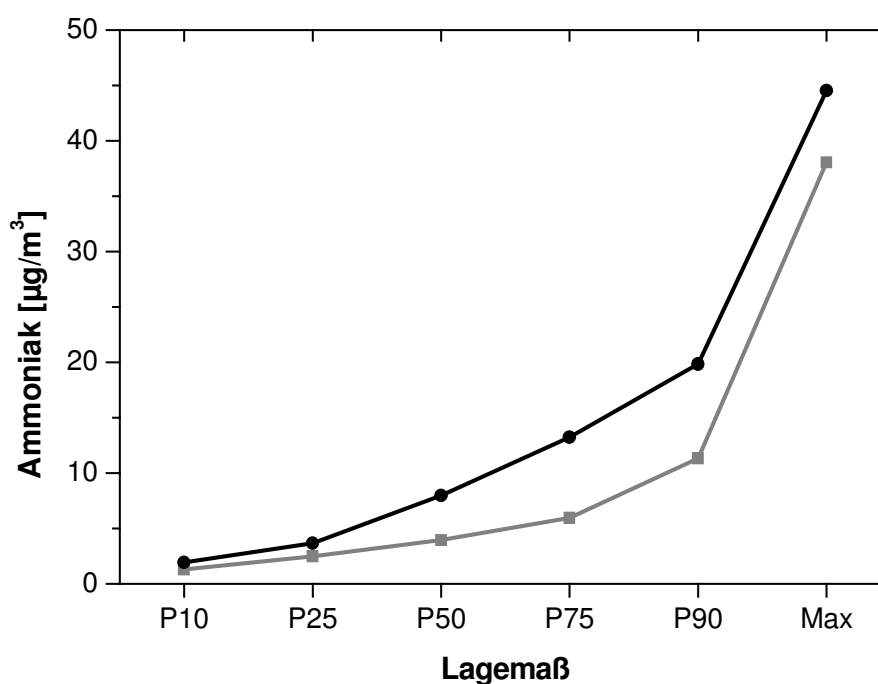


Abbildung 3.2: Vergleich der aufgenommenen Ammoniakdaten mit den Messwerten von VOGT et al. (2005) über ausgewählte Lagemaße. Schwarze Linie: eigene Messung, Graue Linie: Daten 2004.

3.2 Feinstaub am Standort

Die Mediankonzentrationen von Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}) und Chlorid (Cl^-) auf den einzelnen Impaktorstufen über sämtliche Messungen sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

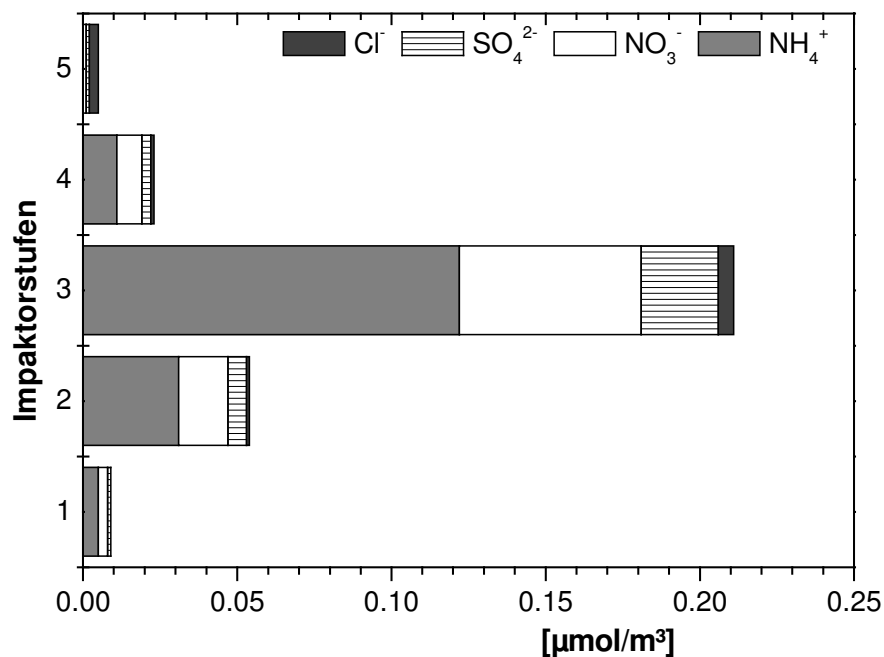


Abbildung 3.3: Median-Konzentrationen über alle Messungen von NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- auf den einzelnen Impaktorstufen.

Die mit Abstand höchste Gesamt-Konzentration der einzelnen Komponenten ist auf der Impaktorstufe 3 vorhanden. Alle einzelnen Komponenten haben hier ihre höchsten Werte. Zusammen wird auf der Stufe 3 eine Partikelkonzentration von $0,21 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ erreicht. Stufe 2 hat die zweithöchste Gesamtkonzentration, diese erreicht aber nur ein Viertel der Konzentration von Stufe 3. Die Median-Gesamtkonzentration auf Stufe 4 ist etwa halb so hoch wie die von Stufe 2, Stufe 1 erreicht wiederum knapp die Hälfte der Konzentration von Stufe 4.

Auf den Stufen 1 bis 4 hat NH_4^+ den größten Anteil an der analysierten Partikelmasse. Der NH_4^+ -Median auf Stufe 5 ist Null, den größten Anteil an der im Vergleich sehr geringen Gesamtkonzentration auf dieser Stufe hat Chlorid.

Insgesamt beträgt die Mediankonzentration $0,3 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ($12,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Mit $0,17 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ stellt Ammonium 55 % des gesammelten PM_{10} (Abbildung 3.4). Die Nitrat-Mediankonzentration beträgt $0,09 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ (29 %), die des Sulfats $0,04 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ (13 %). Mit $0,01 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ (3 %) spielt Chlorid als Bestandteil des PM_{10} nur eine untergeordnete Rolle.

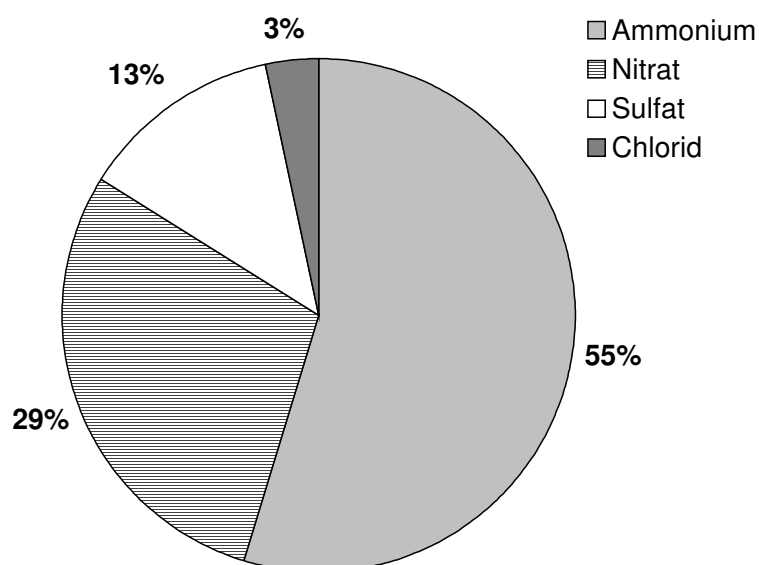


Abbildung 3.4 Mediane der Anteile der analysierten Partikelkomponenten bezogen auf alle Impaktorstufen über sämtliche Messungen.

Das Verteilungsmuster über die Impaktorstufen ändert sich nicht wesentlich bei der separaten Betrachtung von Tag- und Nachtmessungen (Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6).

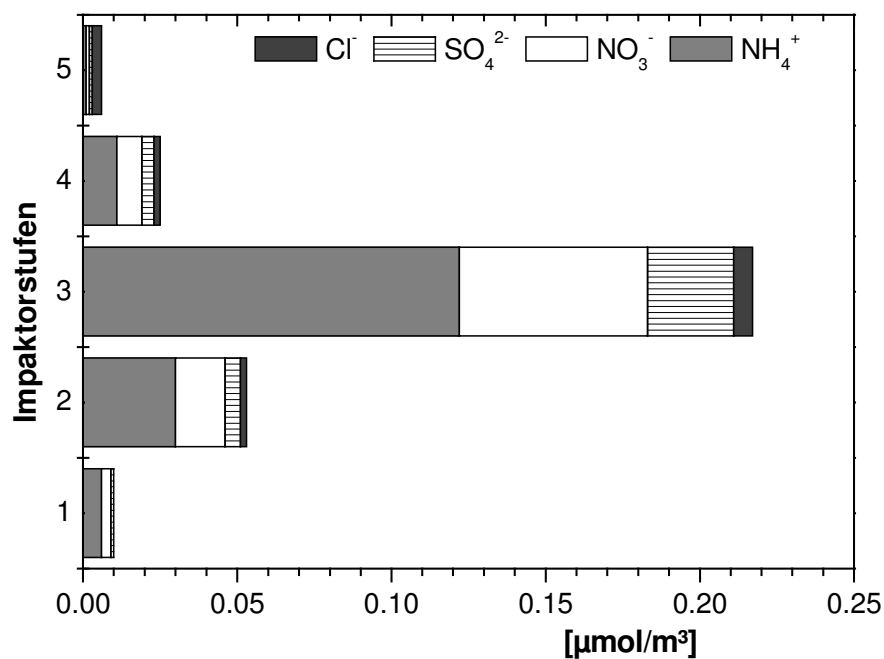


Abbildung 3.5: Median-Konzentrationen über alle Tagmessungen von NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- auf den einzelnen Impaktorstufen.

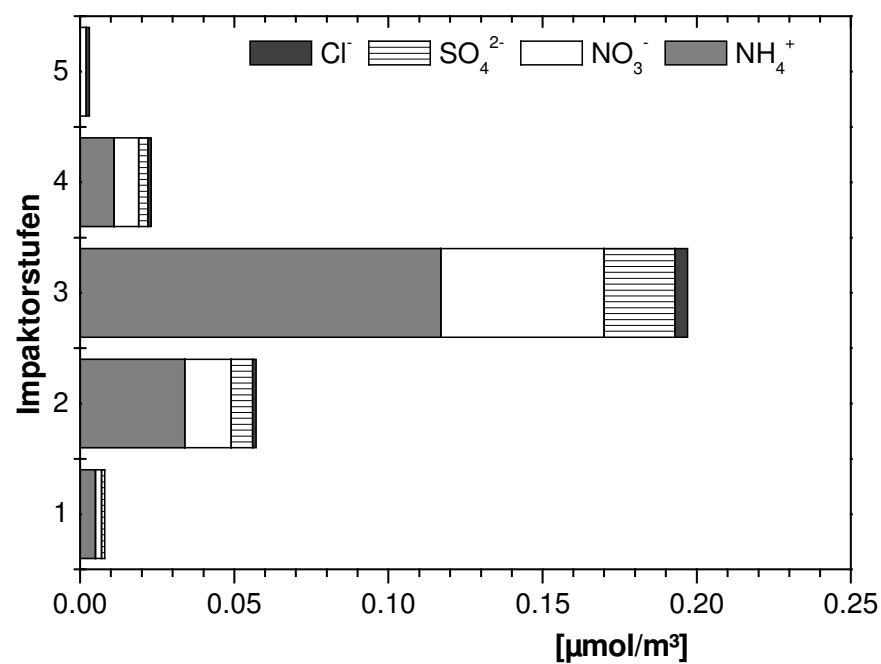


Abbildung 3.6: Median-Konzentrationen über alle Nachtmessungen von NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- auf den einzelnen Impaktorstufen.

Stufe 3 hat bei beiden Teilmengen den mit Abstand höchsten Anteil am gesamten gesammelten Partikelmaterial. Bei den Messungen am Tage ist die Gesamtkonzentration der Stufe 3 etwas höher als bei den Nachtmessungen. Die Anteile der analysierten Komponenten am gesamten gesammelten PM_{10} ändern sich nur unwesentlich. Der NH_4^+ -Anteil ist mit 54,7 % am Tage etwas niedriger als in der Nacht (57,8 %). NO_3^- und SO_4^{2-} haben am Tag einen Anteil von 28,7, bzw. 12,4 %, in der Nacht sind die Anteile jeweils um etwa ein Prozent verringert. Der Cl-Anteil ist ebenfalls in der Nacht (2,8 %) geringer als am Tage (4,2 %). Die Median-Konzentration aller analysierten Komponenten über den gesamten Impaktor ist des Nachts mit $0,29 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ($11,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) etwas geringer als am Tage ($0,31 \mu\text{mol}/\text{m}^3$) ($12,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Zur genaueren Betrachtung der Impaktorproben werden diese im folgenden nach der von VOGT et al. 2005) entwickelten Klassifizierung (Tabelle 2.4) gruppiert betrachtet.

Die Klassen ‚Dominanz‘, und ‚große Partikel‘ sind geprägt durch die Dominanz der Partikelmasse auf der Stufe 3. Von daher sind sie nah miteinander verwandt. Zusammen haben beide Klassen einen Anteil von 86 % der am Standort Steinfurter Straße genommenen Proben.

Von den 55 am Standort Steinfurter Straße genommen Impaktorproben entsprechen 40 dem Typ Dominanz. Das Median-Verhältnis des reduzierten Stickstoffs zwischen Gas- und Partikelphase beträgt 7:3. Die Mediankonzentration der Proben dieser Klasse über den gesamten Impaktor zeigt keine Erhöhung gegenüber der Mediankonzentration über sämtliche Proben.

Sieben Proben der eigenen Messungen sind dem Typ ‚große Partikel‘ zuzuordnen. Die Partikelmassen sind bei diesen Proben erhöht: Die Mediankonzentration des analysierten Partikelmaterials des gesamten Impaktors beträgt $0,48 \mu\text{mol}/\text{m}^3$. Der Mediananteil des NH_x in der Gasphase während der betreffenden Messungen beträgt 57 %.

Das auf der Impaktorstufe 3 gesammelte Partikelmaterial stimmt in etwa mit dem *accumulation range* überein (siehe Kapitel 1.2.2). Partikel im *accumulation range* haben die längste durchschnittliche Verweilzeit in der Atmosphäre (HOBBS 2000). Es ist wahrscheinlich, dass sich hohe Konzentrationen im *accumulation range* über einen längeren Zeitraum angereichert haben. Im Untersuchungszeitraum herrschten häufig

stabile Hochdruckwetterlagen. Stabile Schichtung fördert die Anreicherung von Partikelmaterial. Der große Anteil der Klassen ‚Dominanz‘ und ‚Große Partikel‘ können hierdurch erklärt werden. Die Proben scheinen am Standort von daher vor allem aus gealtertem Aerosol zu bestehen.

Der hohe Anteil des NH_x in der Gasphase ist allerdings nicht durch Anreicherung über einen längeren Zeitraum zu erklären. Untersuchungen über die Herkunft der Ammoniak-Immissionen am Messstandort werden in Kapitel 3.3.1 dargestellt.

Den Klassen ‚Partikelbildung‘ und ‚Vorstufe‘ können nur wenige Proben der Messreihe an der Steinfurter Straße zugeordnet werden. Der Klasse ‚Vorstufe‘ entsprechen vier Proben (7 %) der eigenen Messungen. Der Klasse ‚Partikelbildung‘ kann nur eine Probe zugeordnet werden.

In verschiedenen Studien wurden Nukleationsvorgänge am Tage beobachtet (KULMALA et al. 2000, BOY & KULMALA 2002). BOY & KULMALA konnten einen Zusammenhang zwischen Partikelneubildung und starker einfallender Strahlung nachweisen. Der Zeitraum der eigenen Untersuchung beschränkt sich auf den Winter. Die im Winter geringere Menge einkommender Strahlung kann eine Erklärung für die in den Medianwerten nicht zu erkennenden Nukleationsvorgänge sein.

Drei Proben der eigenen Untersuchung können keiner der Klassen zugeordnet werden. Bei diesen Proben befindet sich auf der Stufe 4 die meiste Partikelmasse. Exemplarisch wird die Tagmessung vom 18.01.2006 vorgestellt (Abbildung 3.7).

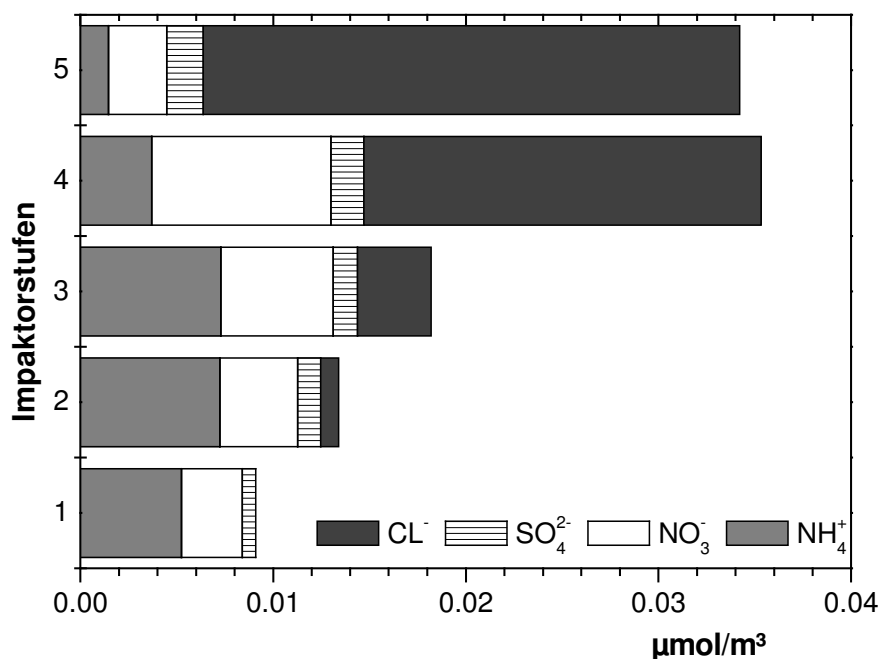


Abbildung 3.7: Konzentrationen von NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ und Cl⁻ auf den einzelnen Impaktorstufen der Probennahme vom 18.01.2006 von 9:00 bis 15:00 MEZ.

Die Konzentration der analysierten Komponenten über den gesamten Impaktor fällt mit $0,11 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ relativ niedrig aus. Die Durchschnittstemperatur am 18.01.2006 betrug $3,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Windgeschwindigkeit betrug im Mittel $2,3 \text{ m}/\text{Sekunde}$ bei einer mittleren Windrichtung aus Westen. Die Anreicherung auf der Stufe 4 ist durch den sehr hohen Chloridanteil begründet.

Eine Erklärung für den hohen Cl⁻-Gehalt der Probe kann eine möglicherweise erfolgte Salzung auf der Steinfurter Straße sein. Zwar liegt die Mediantemperatur des betrachteten Tages deutlich über dem Gefrierpunkt, doch fand in Münster im Winter häufig eine Salzung der Straßen trotz relativ hoher Temperaturen statt (eigene Beobachtung).

Die übrigen keiner Klasse zuzuordnenden Proben haben ebenfalls einen stark erhöhten Cl⁻-Anteil.

Der Vergleich zu den im Zeitraum April bis Juni 2004 von VOGT et al. (2005) aufgenommenen Daten offenbart einige Unterschiede. Bei der damaligen Studie wurde PM_{10} mit demselben Impaktor gesammelt.

Die Anteile von NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} an der Mediankonzentration der Messungen stimmen in etwa mit denen der eigenen Messung überein. Cl^- wurde nicht analysiert. Die höchsten Konzentrationen wurden ebenfalls auf der Impaktorstufe 3 verzeichnet. Der Unterschied zur Stufe 2 war allerdings etwas weniger groß. Die Konzentration der Stufe 5 lag durch einen erhöhten NO_3^- -Anteil im Gegensatz zur eigenen Untersuchung in etwa auf gleicher Höhe wie die der Stufe 1. Die Median-Gesamtkonzentration über alle Impaktorstufen erreichte bei VOGT et al. allerdings nur etwa die Hälfte der eigenen Median-Konzentration.

Die Verteilungsmuster der Median-Konzentrationen über die einzelnen Impaktorstufen von Tag- und Nacht-Proben unterschieden sich bei VOGT et al. deutlich: Während nachts die Stufe 3 deutlich dominierte, konnten tagsüber neben der dominierenden Stufe 3 erhöhte Werte auf der Stufe 2 beobachtet werden, was als Zeichen für am Tage stattfindende Partikelneubildung interpretiert wurde.

Den größten Anteil hatten bei VOGT et al. Proben der Klasse ‚Dominanz‘ (37 %). Diese Proben entstammen aus Zeiträumen, in denen der Gehalt von reduziertem Stickstoff in der Gasphase der Luft im Vergleich zur Partikelphase gering war. VOGT et al. gehen daher von nur geringem Bildungspotenzial für Partikel in den betreffenden Zeiträumen aus. Dem Typ ‚große Partikel‘ entsprachen 13 % der Proben. Dieser Typ trat mit deutlich erhöhten Partikelmassen nur während Nachtmessungen auf. Proben der Klasse ‚Partikelneubildung‘ hatten einen Anteil von 30 %. Die Partikelmasse waren bei Proben dieses Typs relativ gering. In den meisten Fällen lag ein Großteil des NH_x in der Gasphase vor. Die Erhöhung der Konzentrationen auf der Stufe 2 wurde als Hinweis auf stattfindende Partikelbildung gewertet. Die Klasse ‚Vorstufe‘ zeigte die Eigenschaften der Klasse ‚Partikelbildung‘ in abgeschwächter Form.

Die von VOGT et al. beobachtete Tendenz zur Partikelneubildung in Münster kann in den Median-Konzentrationen der eigenen Untersuchung nicht erkannt werden. Ebenso sind Proben der Nukleationsvorgängen zugeordneten Klassen ‚Partikelneubildung‘ und ‚Vorstufe‘ bei der eigenen Untersuchung wenig vertreten.

Das im Vergleich zu den Messungen von VOGT et al. hohe Niveau des PM_{10} spricht für die oben getroffene Annahme der Anreicherung des gemessenen Partikelmaterials über einen längeren Zeitraum. Anders als bei VOGT et al. stellen die Ammoniak-Konzentrationen am Standort bei Proben mit einer Dominanz der Stufe 3 keine Limitierung des Bildungspotenzials für Partikel dar.

3.3 Stickoxide am Standort als Maß für die Intensität des Kraftverkehrs

3.3.1 Aspekte der Chemie der Stickoxide

Stickoxide (NO_x) setzen sich aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) zusammen. NO gelangt im Wesentlichen durch Emission in die Atmosphäre. Hierbei spielen Verbrennungsvorgänge die größte Rolle. NO_2 wird hauptsächlich in der Luft aus NO gebildet. Eine Abschätzung der globalen NO_x -Emissionen enthält Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Geschätzte globale NO_x -Emissionen (Stand: 1995) (SEINFELD & PANDIS 1998)

Quelle	Emission [$Tg(N)a^{-1}$]
Verbrennung fossiler Energieträger	24
Freisetzung aus Böden	12
Verbrennung Biomasse	8
Blitze	5
NH_3 -Oxidation	3
Flugzeuge	0,5
Eintrag aus Stratosphäre	0,1

Den größten Anteil der NO_x -Emissionen in Deutschland verursacht der Straßenverkehr (Tabelle 3.3). Durch den Einsatz von Katalysatoren konnten die Stickoxidemissionen in den letzten Jahren erheblich verringert werden, doch hat der Straßenverkehr noch immer einen Anteil von 50% an den gesamten Emissionen.

Tabelle 3.3: NO_x-Emissionen nach Emittentengruppen in Deutschland (in kt) (UBA 2005).

	1990	2003
Verkehr	1429	700
Energiewirtschaft	603	266
Haushalte und Kleinverbraucher	328	214
Verarbeitendes Gewerbe	355	154
Landwirtschaft	101	82
Industrieprozesse	31	12
Gesamt	2846	1428

Stickoxide haben eine Schlüsselfunktion in der Chemie der Troposphäre (SEINFELD & PANDIS 1998). Üblicherweise werden Stickoxide hauptsächlich als Stickstoffmonoxid emittiert. Allerdings wird Stickstoffmonoxid sehr schnell zu Stickstoffdioxid oxidiert. In Gegenwart von Ozon (O₃) erfolgt die Oxidation vor allem nach (3.2).



Das produzierte NO₂ wird tagsüber durch folgende Photolysereaktion bei Wellenlängen < 424 nm wieder zu NO und atomarem Sauerstoff gespalten (3.3).



Über das produzierte Sauerstoffatom wird wiederum nach (3.4) ein Ozonmolekül gebildet.



Dabei ist M ein drittes Molekül, das die frei werdende Energie absorbiert und damit die Ozonbildung stabilisiert. Unter diesen vereinfachten Bedingungen wird sich in Abhängigkeit der Strahlung ein photostationäres Gleichgewicht zwischen Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ozon einstellen. Entsprechend der Strahlung stehen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in einem festen Verhältnis zueinander. Allerdings kann dieses Verhältnis durch die Interaktion dritter Stoffe gestört werden.

Eine Beeinflussung ist z. B. durch flüchtige organische Verbindungen (VOC) möglich (3.5).



Eine weitere Möglichkeit der Oxidation von Stickstoffmonoxid stellt die Reaktion mit einem Peroxyradikal dar (3.6).



In einem weiteren Oxidationsschritt kann NO_2 zu Salpetersäure (HNO_3) reagieren (3.7).



Die Reaktion zur Salpetersäure ist eine wichtige Senke für Stickoxide. Salpetersäure unterliegt zum einen der trockenen Deposition. Zum anderen kann sie, gelöst in Wasser als Nitrat, über nasse/feuchte Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden (3.8) und trägt so zur Bildung sauren Regens bei. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Reaktion (3.7) sind andere Abreaktionen für Stickoxide relativ unbedeutend (HELBIG et al. 1999).



Ein weiterer Reaktionsweg der Salpetersäure ist die Neutralisierung durch Ammoniak (3.9). Diese Reaktion ist mit einem Phasenübergang verbunden.



3.3.2 Stickoxide am Standort

Die NO-Mischungsverhältnisse am Messstandort zeichnen sich im Vergleich zu den NO₂- Mischungsverhältnissen durch wesentlich höhere Maximalwerte aus (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Lage- und Streuungsmaße der Stickoxidaten des Messzeitraums auf Basis von Halbstundenwerten.

	Stickstoffmonoxid		Stickstoffdioxid		NO _x (als NO ₂)	
	[µg/m ³]	[ppb]	[µg/m ³]	[ppb]	[µg/m ³]	[ppb]
Minimum	unter NWG		unter NWG		unter NWG	
Perzentil 25	8	6,4	26	13,6	41,3	21,6
Median	27	21,6	46	24,1	90,2	47,2
Perzentil 75	79	63,2	66	34,6	184,9	96,7
Perzentil 90	139	111,2	81	42,4	291,4	152,4
Perzentil 95	180	144	89	46,2	358,3	187,4
Maximum	410	328	151	79,1	753,8	394,3

Die höchsten gemessenen Konzentrationen betragen für Stickstoffmonoxid 328 ppb und für Stickstoffdioxid 79,1 ppb. Dagegen weisen die NO₂-Immissionen höhere Werte für das Perzentil 25 auf. Die Medianwerte von NO und NO₂ sind auf einem ähnlichen Niveau. Dies ist ein Hinweis auf die zeitweise unmittelbare Wirkung eines Emittenten auf den Untersuchungsraum.

Die Werte zeigen einen deutlichen Tagesgang, mit hohen Werten am Tage und niedrigen Werten in der Nacht (Abbildung 3.8). Neben den Median-Tagesgängen sind ebenfalls die relativen Median-Tagesgänge abgebildet. Diese sind aus der relativen Höhe der einzelnen Messwerte innerhalb des Konzentrationsbereichs des jeweiligen Tages berechnet worden.

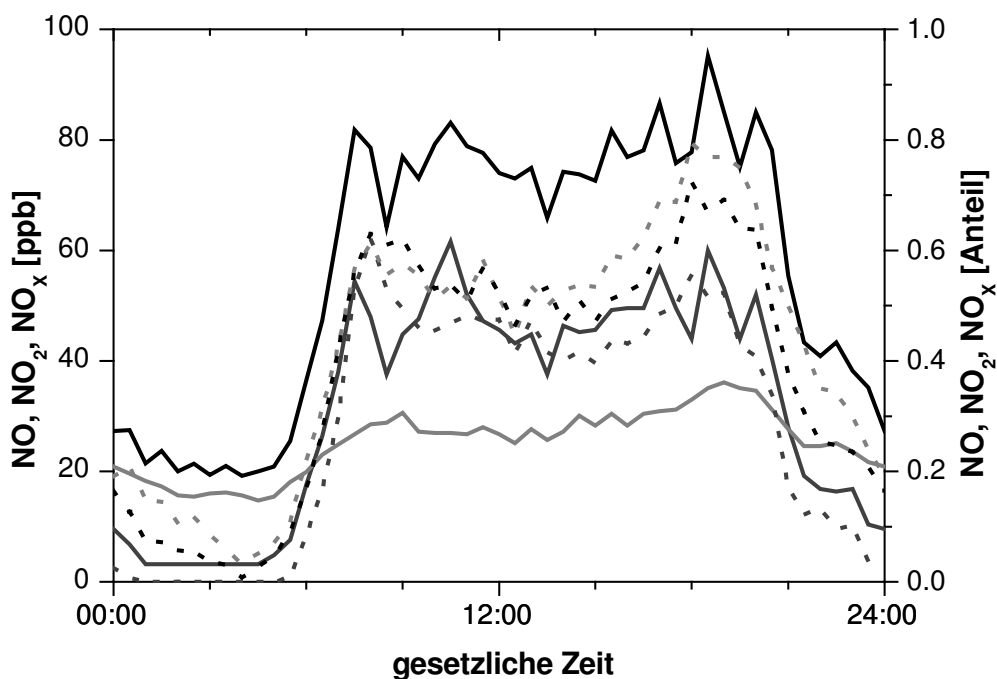


Abbildung 3.8: Median-Tagesgänge der Mischungsverhältnisse (Linien) und relative Mediantagesgänge (Punkte) von NO, NO₂, NO_x am Standort Steinfurter Straße. NO: dunkelgrau, NO₂: hellgrau, NO_x: schwarz.

Die Belastungsspitzen am Vormittag und am späten Nachmittag sowie die relativ große Differenz zwischen NO- und NO₂-Werten zu diesen Zeitpunkten deuten auf den Einfluss eines räumlich nahen Emittenten hin.

Die Median-Tagesgänge von NO, NO₂ und NO_x zeigen den großen Anteil des NO am NO_x. Deutlich wird dies auch an den Lage- und Streuungsmaßen oberhalb des Median (Tabelle 3.4). In Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 sind die Stickstoffmonoxid- bzw. Stickstoffdioxid-Werte gegen die NO_x-Werte aufgetragen.

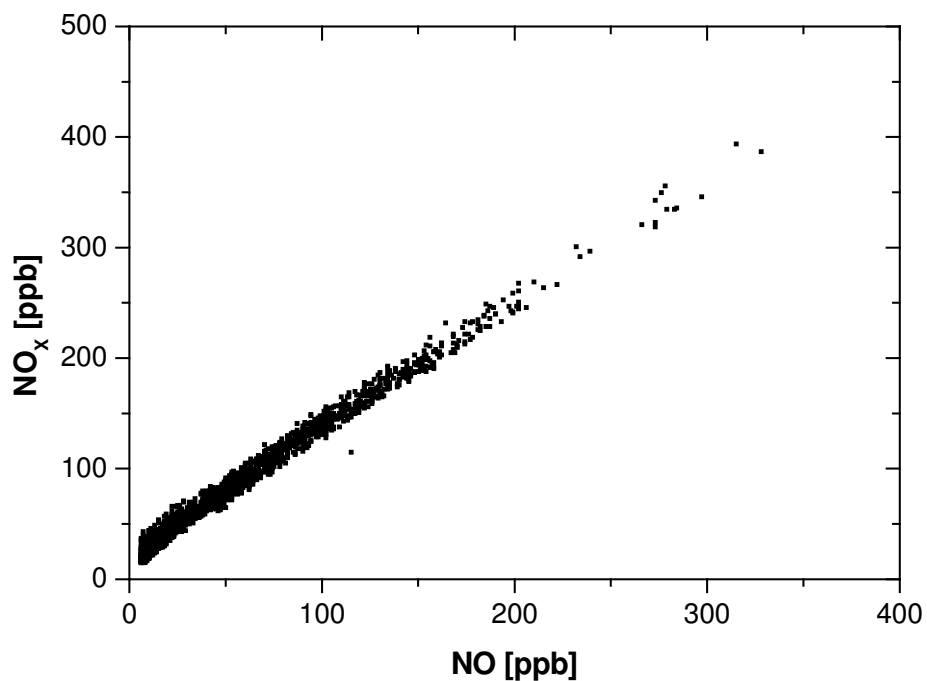


Abbildung 3.9: Streudiagramm der Mischungsverhältnisse von NO und NO_x am Standort Steinfurter Straße während des Messzeitraums auf Basis von Halbstundenwerten.

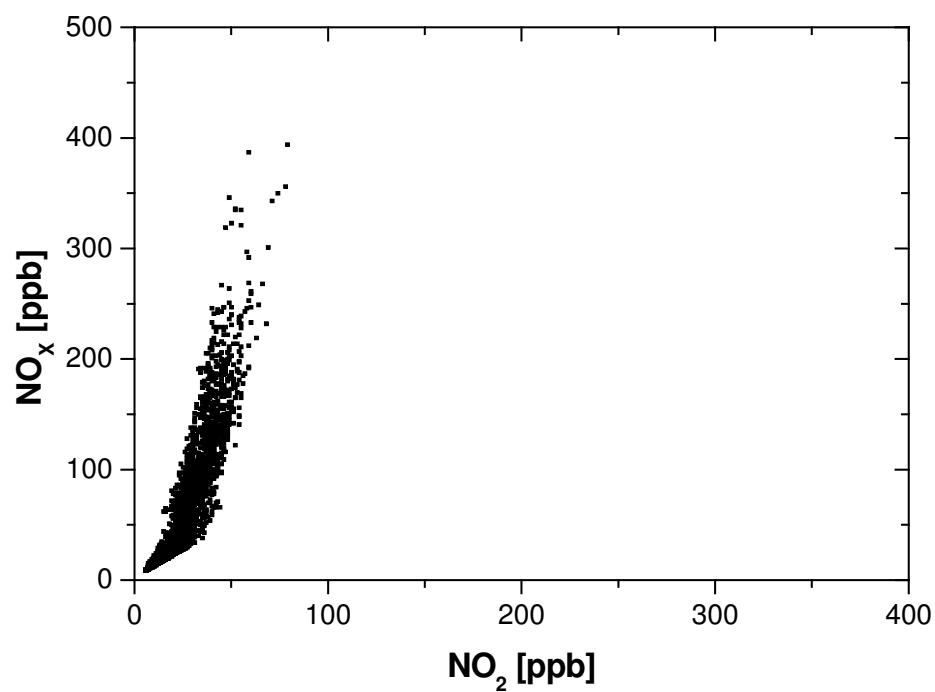


Abbildung 3.10: Streudiagramm der Mischungsverhältnisse von NO₂ und NO_x am Standort Steinfurter Straße während des Messzeitraums auf Basis von Halbstundenwerten.

Der Vergleich der beiden Punktwolken offenbart den im Vergleich zum NO_2 wesentlich größeren Einfluss des NO auf die NO_x -Immissionen am Standort. Die Übereinstimmung zwischen NO_2 und NO_x ist allerdings nicht über den gesamten Konzentrationsbereich gleichförmig. Für geringe Konzentrationen lässt sich noch ein relativ enger Zusammenhang erkennen, mit zunehmender Höhe der Messwerte verringert sich allerdings die Abhängigkeit. Niedrige NO_x -Konzentrationen sind also relativ stark vom NO_2 beeinflusst, wohingegen NO über den gesamten Konzentrationsbereich einen großen Einfluss hat.

Der sich verändernde Einfluss des NO_2 auf die NO_x -Immissionen über den Konzentrationsbereich kann auf das diskontinuierliche Wirken eines räumlich nahen Emittenten zurückgeführt werden. Bei Emission in geringer Entfernung zur Messstelle wird NO größeren Anteil am NO_x haben. Mit zunehmender Entfernung zum Emittenten wird sich der Stickoxidumwandlungsgrad erhöhen, wodurch der Anteil des NO_2 am NO_x steigt (HELBIG et al. 1999). Zu beachten ist hierbei allerdings, dass die Umwandlungsrate weiterhin durch die aktuelle Ozonkonzentration und die Durchmischung beeinflusst wird.

Es kann unterschieden werden zwischen Zeitpunkten mit gealterten Luftmassen am Standort mit geringen neuen Stickoxid-Emissionen und Zeitpunkten mit unmittelbarer Beeinflussung der Stickoxid-Immission durch neue Emission. Der Einfluss von räumlich nahen Emittenten am Standort Steinfurter Straße scheint bei Situationen mit niedrigen NO_x -Immissionen geringer zu sein, als bei Situationen mit hohen NO_x -Immissionen.

Eine bedeutende Quelle für Stickoxide sind die Abgase des Straßenverkehrs (Tabelle 3.3). Der Messstandort an einer vielbefahrenen Ausfallstraße Münsters legt den Einfluss des Straßenverkehrs auf die NO_x -Immissionen am Standort nahe.

In der städtischen Umgebung der Messstelle sind neben dem Verkehr weitere Quellen für die gemessenen NO_x -Immissionen zu erwarten. Solche Emittenten können im Untersuchungsraum insbesondere Haushalte (Hausbrand), aber auch Industrie und Gewerbe sein. Diese potenziellen Emittenten sind ortsgebunden. Ein solcher Einfluss würde also möglicherweise bei bestimmten Windrichtungen verstärkt wirksam und könnte z. B. über eine Windrichtungsabhängigkeit zu erkennen sein. Der Einfluss der

Windrichtung auf die Konzentrationen der Stickoxidimmissionen wird in Kapitel 3.4.2 untersucht.

3.3.3 Stickoxide und Straßenverkehr

Der Messstandort liegt an einer viel befahrenen Ausfallstraße Münsters. Im Folgenden wird der Versuch unternommen, die Intensität des Kraftverkehrs über die Immissionen der Stickoxide abzuschätzen.

Im Untersuchungszeitraum wurden keine direkten Verkehrsmessungen vorgenommen. Allerdings liegen Daten einer Verkehrszählung über zwei Tage eines späteren Zeitraums vor (Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12). Die Verkehrszählung wurde im Rahmen eines Praktikums von Studenten der Universität Münster durchgeführt. Am 10.05.2006 (Mittwoch) sowie am 07.05.2006 (Sonntag) wurden jeweils über 24 Stunden die Fahrzeugbewegungen in 10minütiger Auflösung aufgenommen. Differenziert wurde nach Fahrtrichtung (stadteinwärts und stadtauswärts) sowie zwischen den Fahrzeugtypen PKW und LKW.

Die zeitliche Verteilung der Verkehrsbewegungen der beiden betrachteten Tage ist unterschiedlich. Während der Anstieg der Kraftfahrzeugzahlen durch den Berufsverkehr am Morgen bei der Werktagsmessung um 6 Uhr beginnt, liegt der Anstieg am Sonntag später gegen 8 Uhr und verläuft weiter auf relativ hohem Niveau bis zu einem Maximum am späten Nachmittag/frühen Abend. Der Verlauf der Werktagsmessung ist eher zweispitzig ausgeprägt, die zweite Verkehrsspitze liegt um 18 Uhr am Nachmittag. Tagsüber ist die Verkehrsbelastung gegenüber der Wochenendmessung deutlich höher.

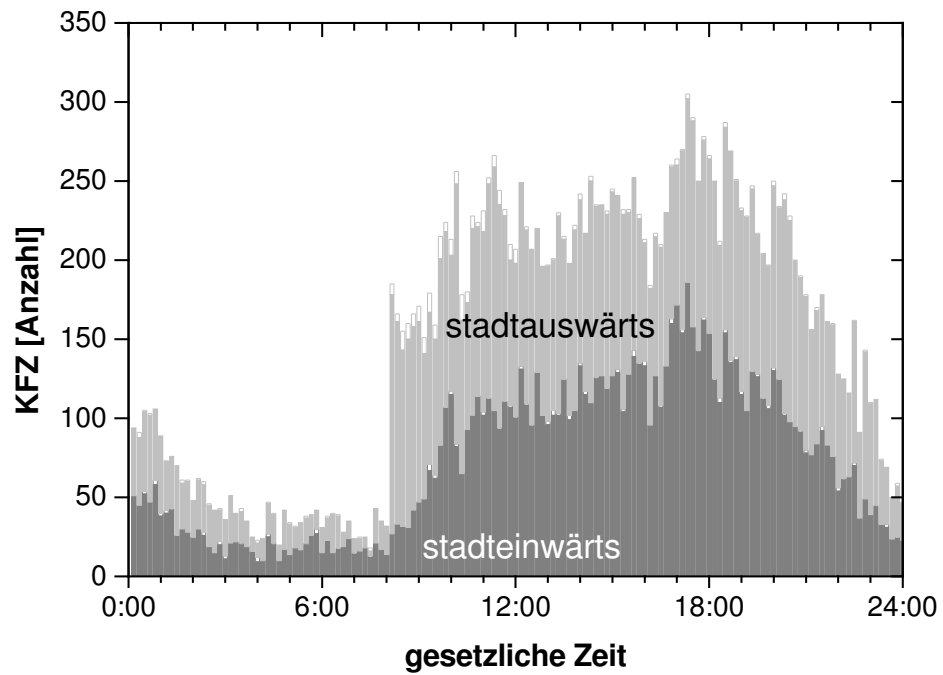


Abbildung 3.11: Verkehrsbewegungen am Sonntag, 07. 05. 2006 an der Messstelle Steinfurter Straße. Ausgefüllte Balken: PKW, lichte Balken: LKW.

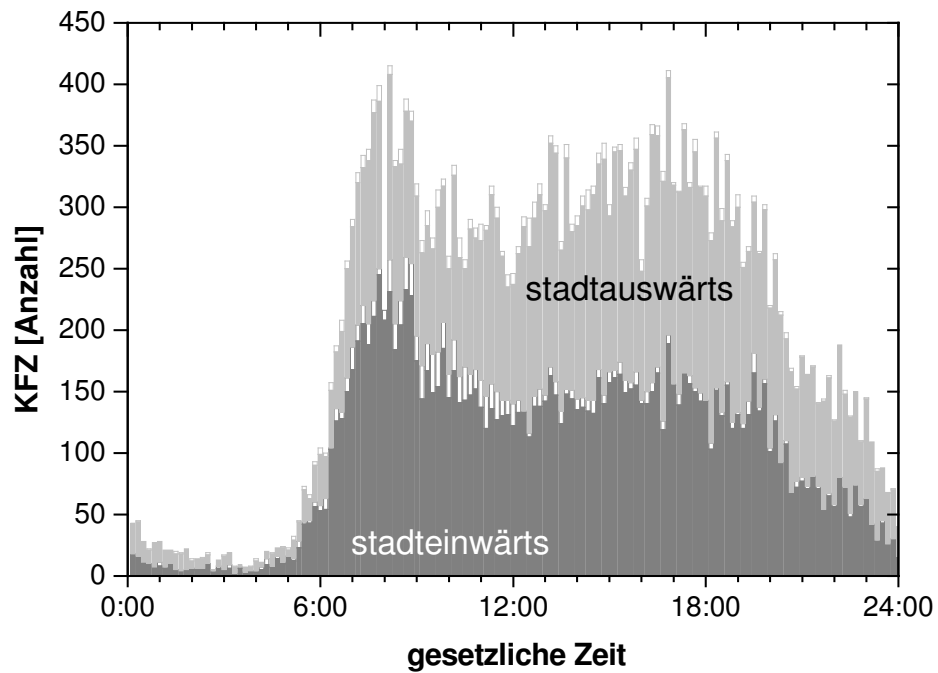


Abbildung 3.12: Verkehrsbewegungen am Mittwoch, 10. 05. 2006 an der Messstelle Steinfurter Straße. Ausgefüllte Balken: PKW, lichte Balken: LKW.

Die Gesamtzahl der gezählten Fahrzeuge ist am betrachteten Werktag im Vergleich zum Wochenendtag etwa um 40 % höher (Tabelle 3.5). Den größten Anteil des Kraftverkehrs haben PKW.

Tabelle 3.5: Summierte Ergebnisse der Verkehrszählungen vom 07.05.2006 (Sonntag) und 10.05.2006 (Mittwoch) am Standort Steinfurter Straße.

	Stadteinwärts			Stadtauswärts			Gesamt Summe
	PKW	LKW	Summe	PKW	LKW	Summe	
Samstag	10597	148	10745	10730	330	11060	21805
Mittwoch	14643	1045	15688	13717	714	14431	30119

Ein Abgleich der Medianmischungsverhältnisse von Stickstoffmonoxid und NO_x an Werktagen mit den Fahrzeugbewegungen des zweiten Zählungstages zeigt den engen Zusammenhang zwischen Verkehrsstärke und Stickoxidemissionen (Abbildung 3.13).

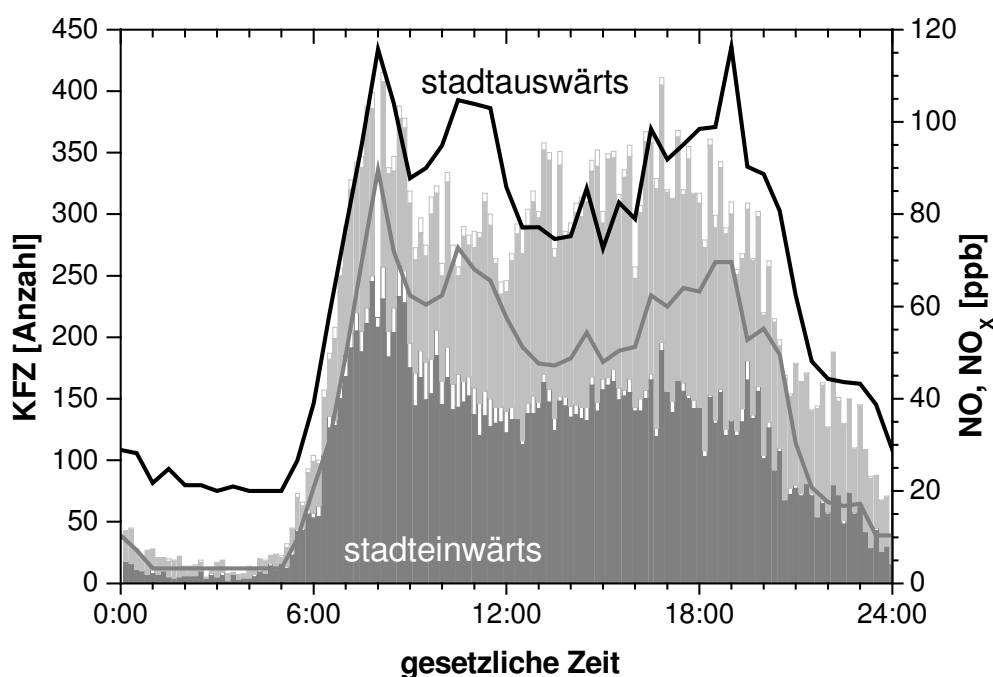


Abbildung 3.13: Verkehrsbewegungen am Mittwoch, 10. 05.2005 und Mediantagesgang an Werktagen der NO- und NO_x -Mischungsverhältnisse am Standort Steinfurter Straße. Ausgefüllte Balken: PKW, lichte Balken: LKW, schwarze Linie: NO_x , graue Linie: NO.

Deutlich zu sehen ist der Zusammenhang zum Verkehr der NO- und NO_x -Werte. Besonders Anstieg und Abfall der Stickoxidwerte am Morgen bzw. am späten Abend

verlaufen synchron zu den Verkehrsdaten. Die Verkehrsspitze am frühen Vormittag ist bei den Stickoxidwerten deutlich zu erkennen. Die auf relativ hohem Niveau schwankenden Stickoxidwerte vom späten Vormittag bis zum Abend bilden den Verlauf der Verkehrsbelastung nicht bis ins letzte Detail nach. Hier muss berücksichtigt werden, dass der verwendete Erhebungszeitraum Abweichungen von der mittleren Verkehrsbelastung beinhalten kann.

Abbildung 3.14 und Abbildung 3.15 zeigen den engen Zusammenhang zwischen der Stärke des Gesamtverkehrs und den Mediantagesgängen der NO- und NO_x-Mischungsverhältnisse.

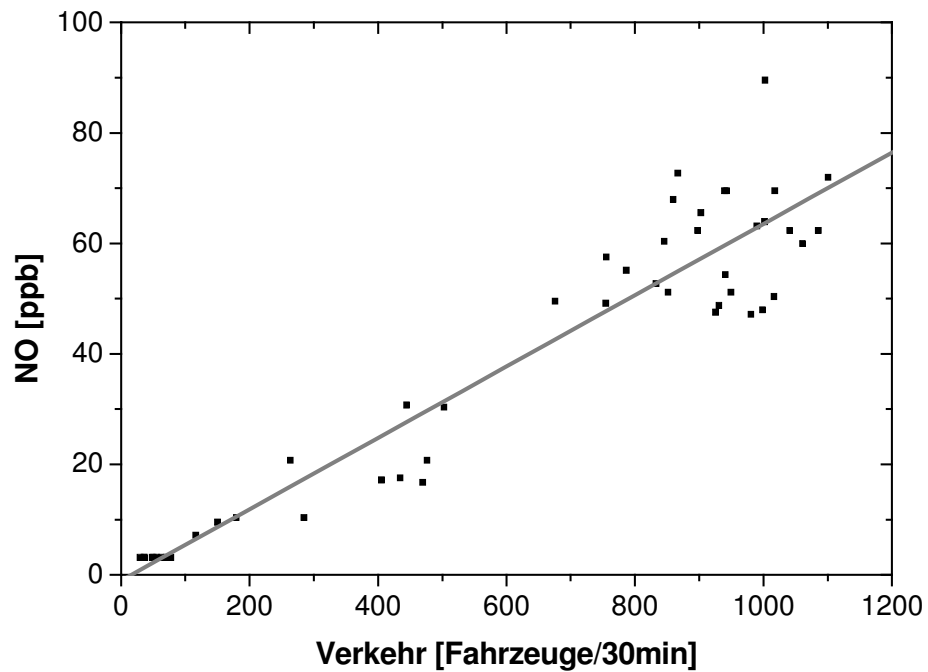


Abbildung 3.14: Streudiagramm der Gesamtverkehrsdaten vom Mittwoch, 10. 05. 06 gegen die Werte des Median-Tagesgangs von NO am Standort Steinfurter Straße.

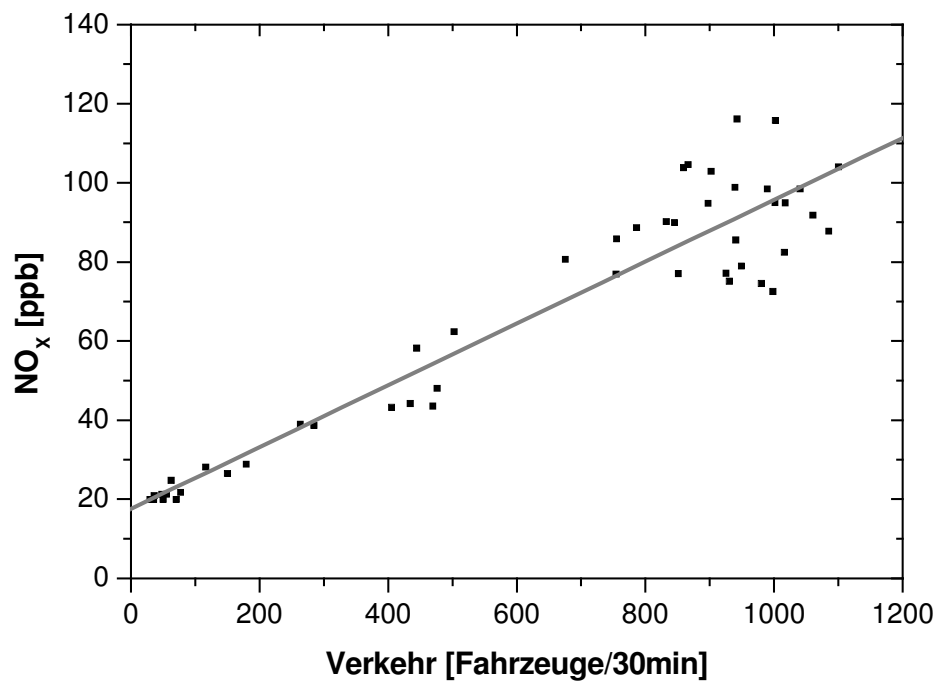


Abbildung 3.15: Streudiagramm der Gesamtverkehrsdaten vom Mittwoch, 10. 05. 06 gegen die Werte des Median-Tagesgangs von NO_x am Standort Steinfurter Straße.

Zur Quantifizierung der Übereinstimmungen zwischen der Stärke des Kraftverkehrs und den NO- bzw. NO_x-Daten wurden Korrelationen berechnet. Berechnet wurden dabei die PEARSON`SCHEN Produktmoment-Korrelationskoeffizienten für den Gesamtverkehr sowie seiner Teilmengen ‚stadteinwärts‘ und ‚stadtauswärts‘ mit NO, NO₂ und NO_x (Tabelle 3.6). Die Unterscheidung zwischen PKW und LKW wurde in den Korrelationen nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.6: Ergebnisse der Korrelationsanalyse von den Verkehrszahlen vom Mittwoch, 10. 05. 2006 zu den Medianen der NO- und NO_x-Immissionen am Standort Steinfurter Straße.

Signifikanz der Ergebnisse auf 0,01 Niveau.			
	Stadteinwärts	Stadtauswärts	Gesamt
NO	0,954	0,849	0,947
NO ₂	0,870	0,875	0,931
NO _x	0,935	0,870	0,947

Demnach lässt sich die Stärke des Gesamtverkehrs gleichermaßen gut über die NO- und die NO_x-Immissionen abbilden. Eine noch bessere Übereinstimmung besteht zwischen dem stadteinwärts fließenden Verkehr und den NO-Immissionen. Der stadtauswärts fließende Verkehr korreliert hingegen besser mit den NO₂- und den NO_x-Immissionen.

Der Messcontainer des Landesumweltamtes befindet sich am Rand der Straßenspuren für den stadteinwärts fließenden Verkehr (Abbildung 2.1). Die Entfernung des Messgerätes zur anderen Fahrspur ist also wesentlich größer, so dass sich das Verhältnis zwischen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid aus den Abgasen der stadtauswärts fahrenden Kraftfahrzeuge vor Erreichen des Messgerätes deutlich in Richtung des Stickstoffdioxids verschoben hat.

Über die Höhe von der NO- und der NO_x-Konzentration am Standort können folglich Aussagen über die Stärke des Straßenverkehrs getroffen werden. Allerdings kann trotz des gezeigten engen Zusammenhanges über die Stickoxid-Immission keine genaue Aussage zur Stärke des Kraftverkehrs formuliert werden, da sich die verwendeten Medianwerte für NO und NO_x nicht auf die aktuellen Messwerte übertragen lassen. Andere Faktoren wie Wind (siehe Kapitel 3.4.2) und Durchmischung am Standort

können das Ergebnis beeinflussen. Zusätzlich werden die NO-Immissionen durch die aktuellen Ozonkonzentration beeinflusst.

3.4 Ammoniak-Quellen

3.4.1 Ammoniakemissionen aus dem Verkehrsbereich

Neben den Emissionen aus der Landwirtschaft stellt der Kraftverkehr eine weitere Quelle für Ammoniak dar (LIES & SCHULZE 1988). Auch wenn der Anteil bezogen auf die gesamten Emissionen gering ist (Tabelle 1.2), kann der Einfluss an verkehrsreichen Standorten erheblich sein. Die Ammoniak-Immissionskonzentrationen können ähnliche Größenordnungen wie an Messstellen in Nachbarschaft zu landwirtschaftlichen Quellen erreichen (KIRCHNER et al. 2002).

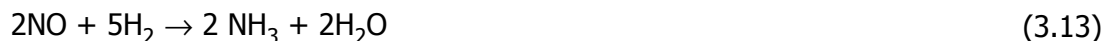
Die Menge des emittierten Ammoniaks zeigt für verschiedene Fahrzeugtypen große Unterschiede (LIES & SCHULZE 1988, BAUM et al. 2001). Dieselmotoren emittieren wegen des höheren Luftüberschusses weniger Ammoniak als Ottomotoren. Durch den Einsatz von Drei-Weg-Katalysatoren hinter Ottomotoren wird die Menge des emittierten Ammoniaks stark vergrößert. In Drei-Weg-Katalysatoren werden neben der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (3.10) und Kohlenwasserstoffen (3.11)



auch Stickoxide (hauptsächlich NO) reduziert (3.12).



Eine ungewollte vom Katalysator begünstigte Umsetzung ist die Bildung von Ammoniak aus Stickstoffmonoxid und Wasserstoff nach (3.13).



Auf diese Weise erreichen Fahrzeuge mit Drei-Weg-Katalysator wesentlich höhere Ammoniak-Emissionsmengen. Diese werden allerdings erst nach Erreichen der Betriebstemperatur des Katalysators erreicht (LIES & SCHULZE 1988). Über die Menge des emittierten Ammoniaks gibt es verschiedene Angaben (siehe Kapitel 3.4.3)

Der Median-Tagesgang des Ammoniaks am Standort Steinfurter Straße lässt durch seinen ausgeprägten Tag-Nacht-Wechsel den Einfluss eines räumlich naheliegenden Emittenten vermuten. Abbildung 3.16 enthält einen Vergleich des Ammoniak-Median-Tagesganges der Werktagen des Untersuchungszeitraumes mit den Ergebnissen der Verkehrszählung vom 10.05.2006 (Mittwoch).

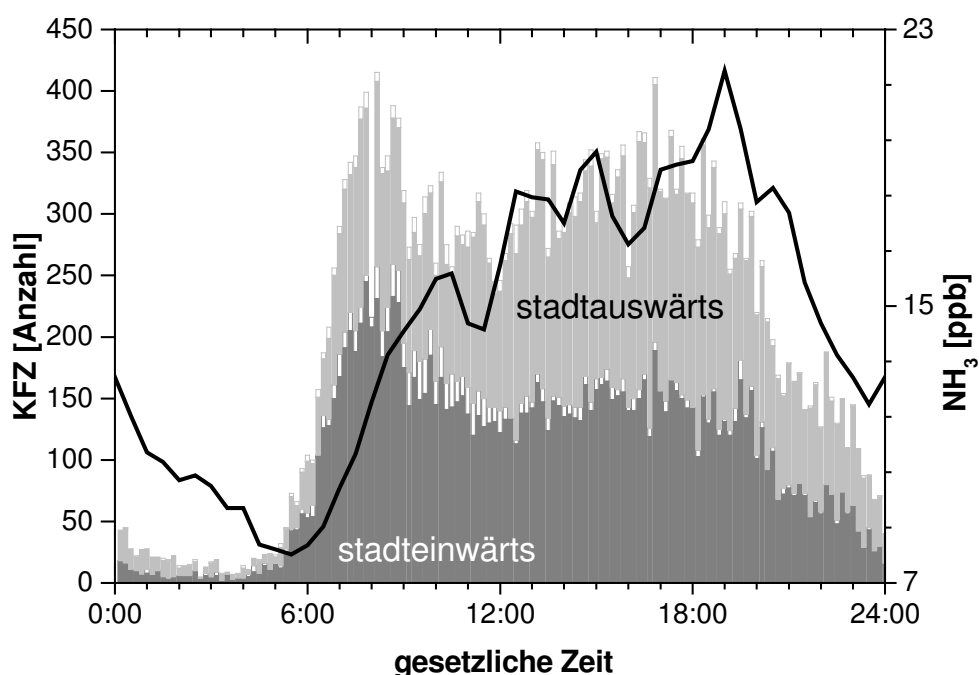


Abbildung 3.16: Verkehrsbewegungen am 10.05.2006 (Mittwoch) und Mediantagesgang an Werktagen der NH_3 -Mischungsverhältnisse am Standort Steinfurter Straße.
Ausgefüllte Balken: PKW, lichte Balken: LKW, schwarze Linie: NH_3 .

Der Beginn des Anstiegs des Ammoniak-Mischungsverhältnisses am frühen Morgen fällt zeitlich mit dem morgendlichen Berufsverkehr zusammen. Allerdings steigen die Ammoniakwerte nicht so steil an wie die Verkehrszahlen. Vielmehr steigen sie nahezu

kontinuierlich, um am frühen Abend ihren Höhepunkt zu erreichen. Danach sinken die Werte ebenfalls kontinuierlich bis zum beginnenden Anstieg am Morgen ab. Im Vergleich zu den Verkehrsdaten zeigen die Ammoniakwerte ein zeitverzögertes Verhalten. Kurzfristige Schwankungen der Verkehrsstärke werden nicht oder nur stark abgeschwächt abgebildet.

Abbildung 3.17 zeigt die Korrelation zwischen den gesamten Verkehrszahlen vom 10.05.2006 (Mittwoch) und dem Ammoniak Median-Tagesgang der Werkzeuge. Die Daten zeigen eine positive Korrelation ($r=0,659$).

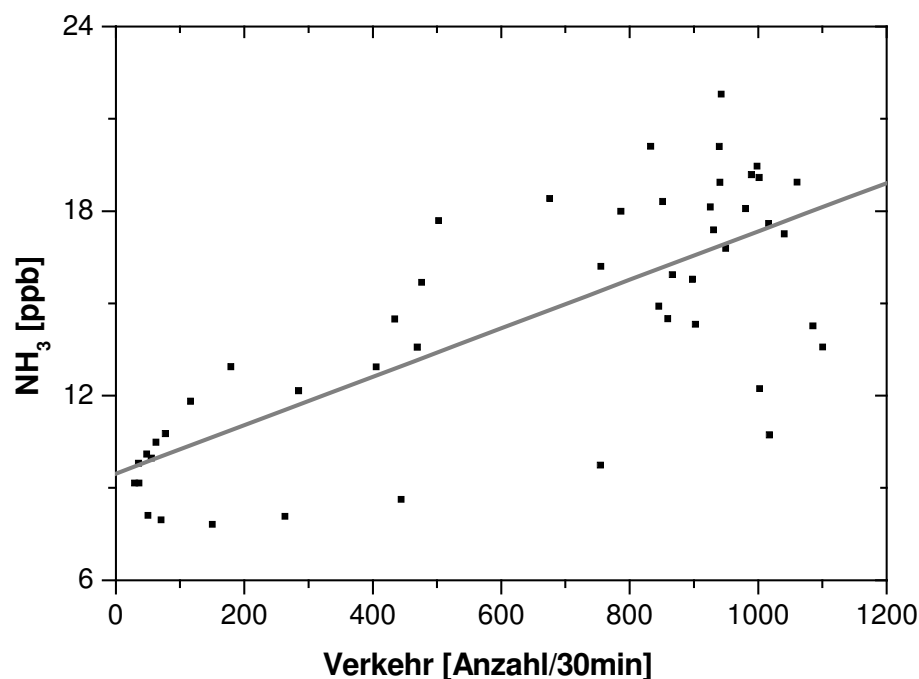


Abbildung 3.17: Streudiagramm der Gesamtverkehrsdaten vom Mittwoch, 10. 05. 06 gegen die Werte des Median-Tagesgangs von NH₃ am Standort Steinfurter Straße.

Gegenüber den Daten der Verkehrszählung haben die Stickoxiddaten vom Standort als Zeiger für die Stärke des Kraftverkehrs mehrere Vorteile. Zum einen entstammen sie dem selben Zeitraum wie die Ammoniakdaten. Zum anderen sind sie kein reines Maß für die Verkehrsintensität, sondern sind auch von der Durchmischung am Standort abhängig (siehe Kapitel 3.3.). Beiden Faktoren beeinflussen ebenfalls die Ammoniak-Immissionen am Standort.

Das zeitverzögerte Verhalten des Ammoniaks ist auch im Vergleich der Mediane der gesamten Datensätze von Ammoniak, Stickstoffmonoxid und NO_x zu sehen (Abbildung 3.18).

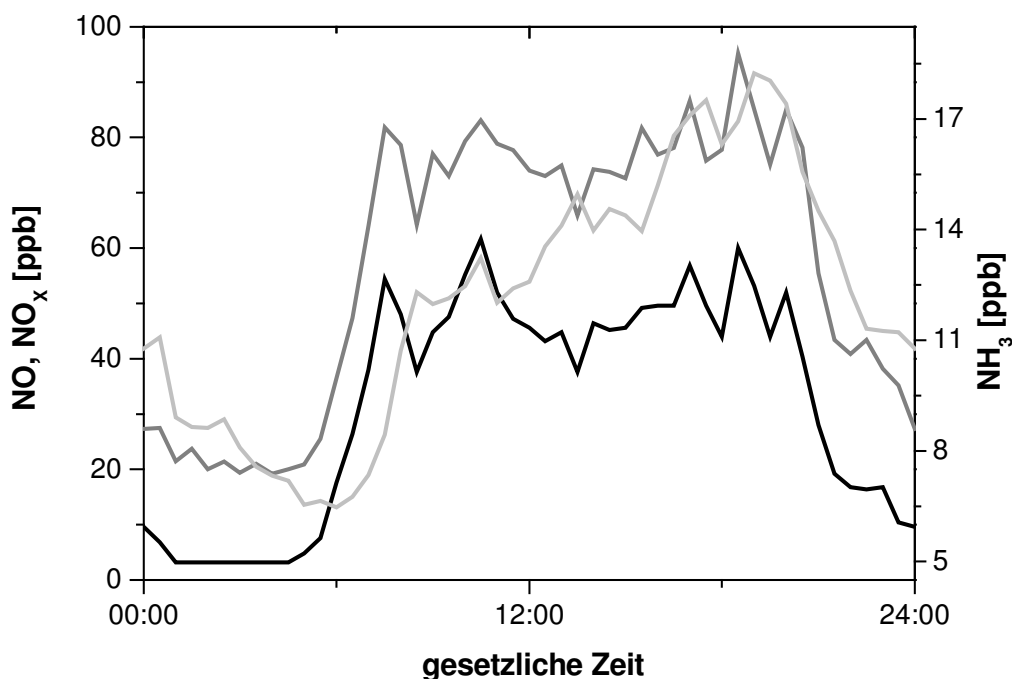


Abbildung 3.18: Median-Tagesgang von NO, NO_x und NH_3 am Standort Steinfurter Straße.
Dunkelgrau: NO, schwarz: NO_x , hellgrau: NH_3 .

Die Verläufe der Originaldaten der Ammoniak- und Stickoxid-Immissionen im Untersuchungszeitraum zeigen Gemeinsamkeiten. Insbesondere die Zu- und Abnahme der Messwerte am Morgen und am Abend finden häufig gleichzeitig statt. Das beschriebene zeitverzögerte Verhalten des Ammoniaks kann besonders deutlich bei sinkenden Konzentrationen nach der abendlichen Verkehrsspitze beobachtet werden (Abbildung 3.19).

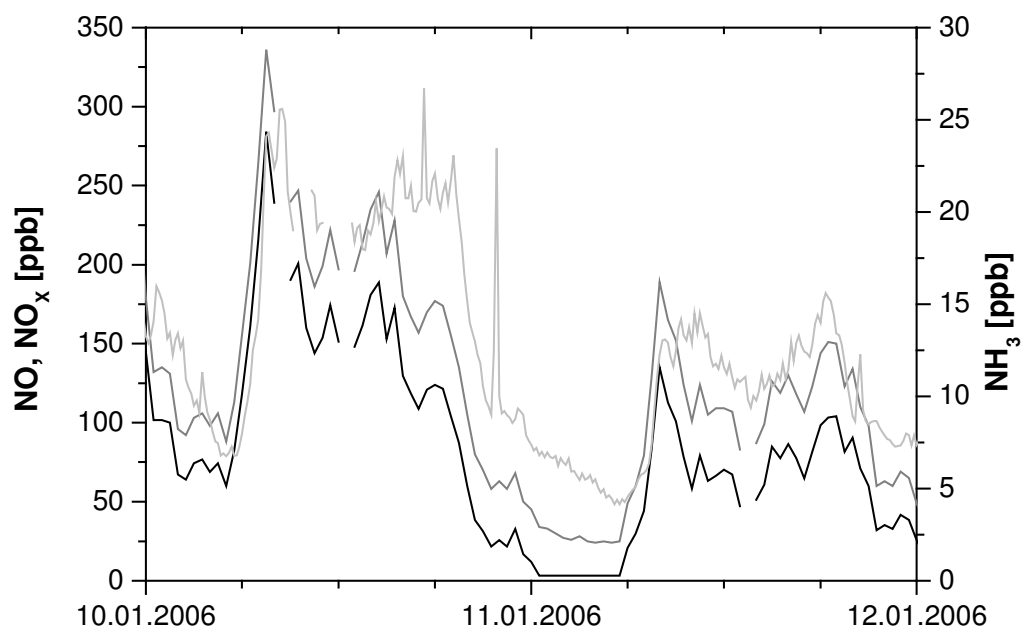


Abbildung 3.19: Verlauf der Mischungsverhältnisse von NO, NO_x Und NH₃ im Zeitraum 10.01.-12.01.2006 mit deutlicher Hysterese des NH₃. NO und NO_x liegen teilweise unter der Nachweisgrenze.
Schwarz: NO, Dunkelgrau: NO_x, Hellgrau: NH₃.

Die Emissionen aus dem Kraftverkehr scheinen am Messstandort einen wesentlichen Einfluss auf Ammoniakimmission zu haben. Die Datensätze von Ammoniak, NO und NO_x weisen keine Normalverteilung auf. Eine einfache Korrelationsanalyse ist von daher nicht zulässig. Allerdings lassen sich Art und Ausmaß eines möglichen Zusammenhanges nicht normalverteilter Datensätze über eine Rangkorrelationsanalyse beschreiben. Die Rangkorrelationskoeffizienten für NO und Ammoniak sowie für NO_x und Ammoniak sind 0,696 und 0,751. Sie beschreiben einen mäßig positiven Zusammenhang (Abbildung 3.20 und Abbildung 3.21).

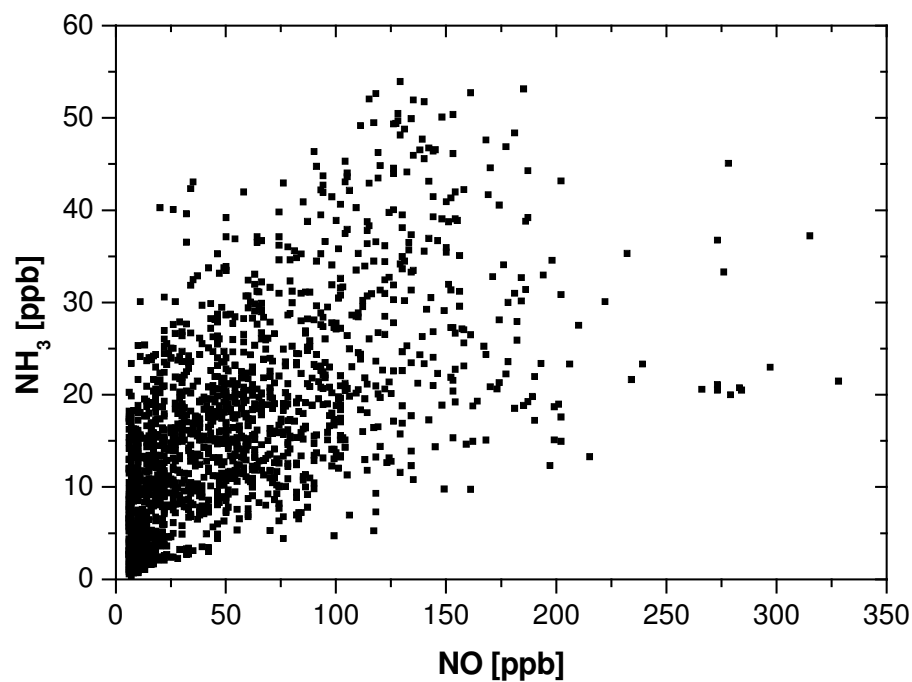


Abbildung 3.20: Streudiagramm der NO-Daten zu den NH₃-Daten am Standort Steinfurter Straße.

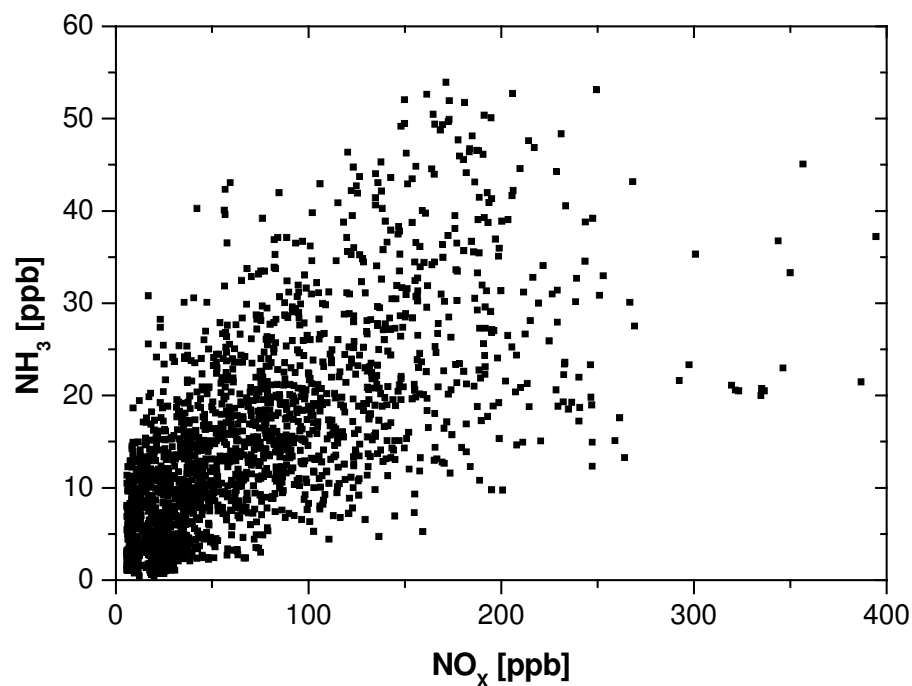
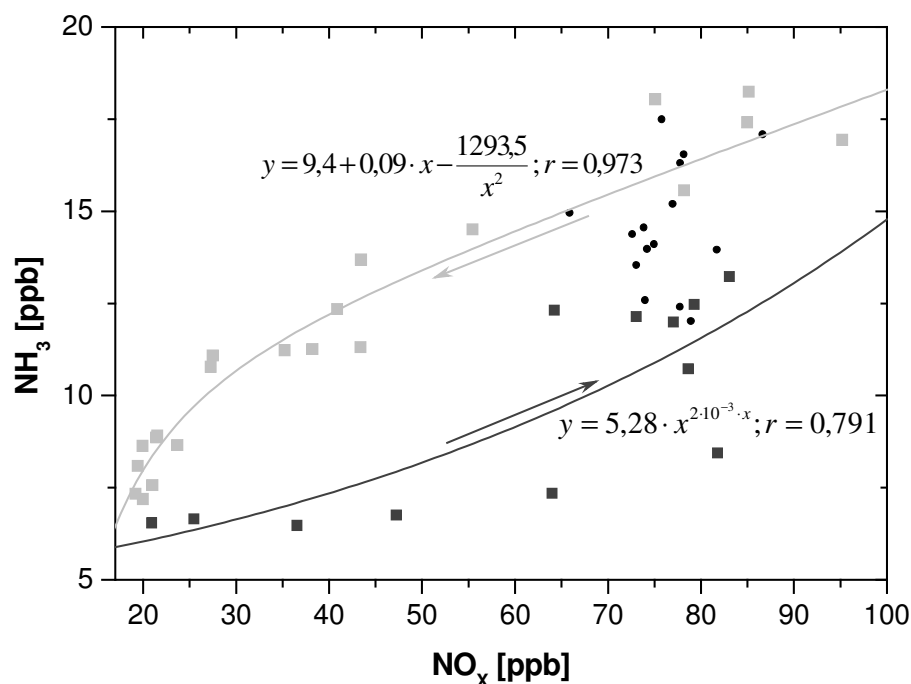


Abbildung 3.21: Streudiagramm der NO_x-Daten zu den NH₃-Daten am Standort Steinfurter Straße.

Deutlich wird an beiden Abbildungen die weite Streuung der Ammoniakwerte, die sich mit zunehmenden Stickoxidkonzentrationen bei steigendem Niveau noch vergrößert. Dritte Ammoniak-Emittenten können für eine Unschärfe des Zusammenhangs mit dem Kraftverkehr sorgen. Eine besondere Bedeutung hat hier die Landwirtschaft. In Nordwestdeutschland ist sie der mit Abstand größte Emittent für Ammoniak (UBA 2005). Weiterhin kann das beschriebene zeitverzögerte Verhalten des Ammoniaks eine Erklärung für dieses Phänomen sein.

Abbildung 3.22 zeigt den Anstieg und Abfall der Ammoniak-Werte des Mediantagesganges als Funktion von NO_x . Für die Darstellung wurden die Datensätze geteilt nach Zeiträumen mit ansteigender und abfallender Tendenz der Immissionskonzentrationen von NH_3 und NO_x . Als Anstiegssituation wurde der Zeitraum von 5:00 bis 10:30 Uhr definiert. Der Zeitraum von 18:30 bis 4:30 Uhr ist durch abnehmende Immissionskonzentrationen gekennzeichnet. Die restlichen Daten (11:00 bis 18:00 Uhr) wurden in die Analyse nicht einbezogen. Für Anstiegs- und Abfallsituationen wurde jeweils eine Ausgleichsfunktion aufgetragen.



**Abbildung 3.22: Zu- und Abnahme der NH_3 -Werte im Tagesgang dargestellt als Funktion von NO_x .
 Datengrundlage: Mediantagesgang (Halbstundenwerten).
 Grau: Anstiegssituation (5:00-10:30), Hellgrau: Abfallsituation (18:30-4:30), Schwarz:
 restliche Werte (11:00-18:00)**

Die Darstellung zeigt deutlich die im Vergleich zu den Stickoxiden verzögerte Abnahme der Ammoniak-Immissionen. Die Daten der Anstiegssituation zeigen eine schwächere Korrelation, was die Aussagekraft der Ausgleichsfunktion einschränkt.

Eine Erklärung für den Verlauf der Ammoniak-Immissionen kann in den unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten der betrachteten Gase in der Troposphäre gesehen werden. Die mittlere Verweilzeit beträgt für NH_3 um 10 Tage. Die mittlere Verweilzeit für gasförmiges NO_x inklusive HNO_3 liegt zwischen ein und vier Tagen (SEINFELD & PANDIS 1998). Für NO ist die Verweilzeit deutlich kürzer. Die längere Verweilzeit des NH_3 in der Luft kann bei ausbleibender Emission zu einer im Vergleich zu den Stickoxiden langsameren Verringerung der gemessenen Immissionskonzentrationen führen. Die Ammoniakimmissionen unterliegen demnach einer Hysterese.

Die oben gezeigte engere Korrelation zwischen NO_x und Ammoniak gegenüber der des NO und Ammoniak kann durch die höhere Stabilität des NO_2 (als Teil von NO_x) gegenüber der des NO erklärt werden. Das zeitverzögerte Verhalten des Ammoniaks kann hierdurch teilweise ausgeglichen werden.

Eine Ungenauigkeit des verwendeten Ammoniak-Messgerätes kann ein weiterer Erklärungsansatz für das besonders bei abnehmenden Immissionskonzentrationen zeitverzögerte Verhalten des Ammoniaks sein. Über den verwendeten Denuder sind möglicherweise schnelle Konzentrationsabfälle nicht zu erfassen. Insbesondere bei großen Konzentrationsunterschieden ist ein ‚Memory-Effekt‘ des Messgerätes möglich.

3.4.2 Einfluss der Windrichtung auf die Immissionen von Ammoniak und Stickoxiden

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Windrichtung auf die Höhe der gemessenen Immissionen von NO_x und NH_3 untersucht. Die Untersuchungen beschränken sich auf Zeiträume, zu denen sowohl Ammoniak-, als auch Stickoxidmesswerte vorliegen. Zeiträume mit Windgeschwindigkeiten ≤ 1 m/s wurden aus der Analyse ausgeschlossen.

Im Untersuchungszeitraum dominierten Ost- und Nordost-Windlagen (Abbildung 3.23).

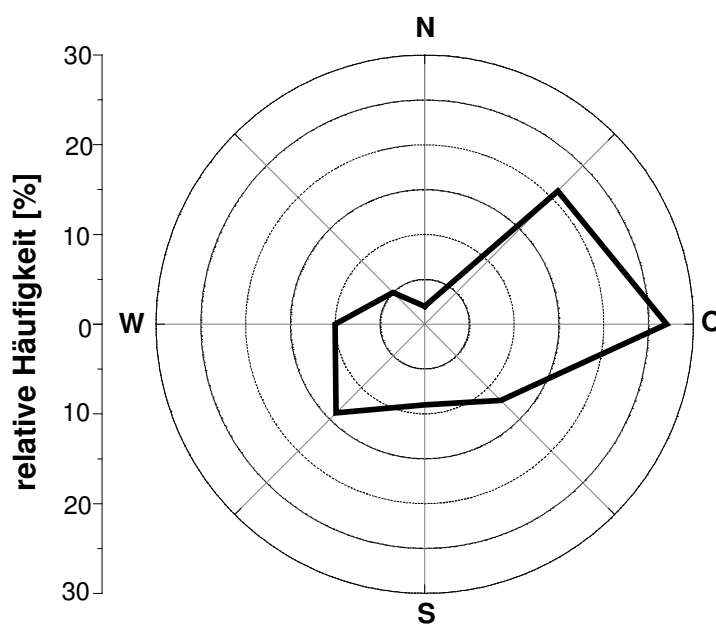


Abbildung 3.23: Relative Verteilung der Windrichtungen an der Messstation Hüffergarten im Untersuchungszeitraum. Datengrundlage sind Halbstundenmittelwerte.

Im Mittel herrschen in Deutschland in allen Jahreszeiten Westwetterlagen vor (LAUER & BENDIX 2004). Insofern ist die Verteilung der Windrichtungen im Untersuchungszeitraum untypisch. Nordwinde traten im Messzeitraum auffällig selten auf. Mit 43 Halbstundenmittelwerten stellen Nordwinde nur 2 % der gemessenen Windrichtungen.

Die Ammoniak-Immissionen am Standort zeigen nur leichte Unterschiede in Bezug auf die einzelnen Windrichtungen (Abbildung 3.24).

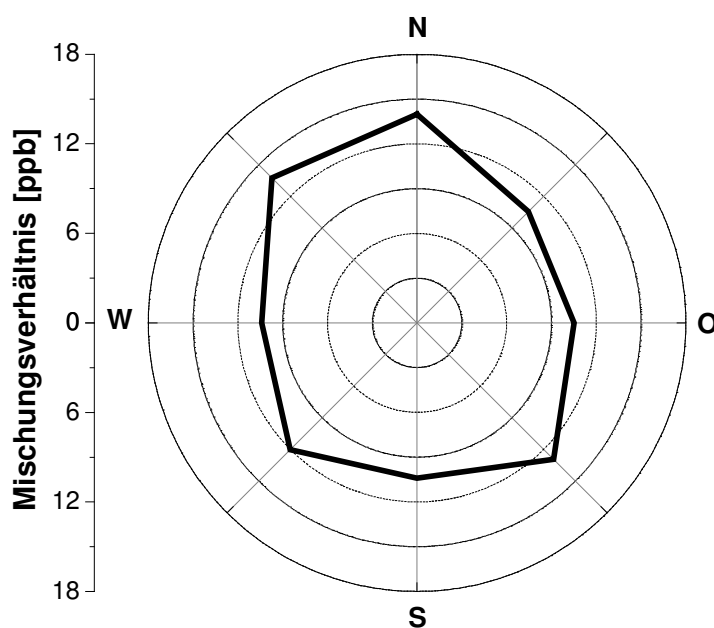


Abbildung 3.24: Medianwerte der Mischungsverhältnisse NH_3 am Standort Steinfurter Straße bezogen auf die Windrichtung, bei Windgeschwindigkeiten $> 1 \text{ ms}^{-1}$. Datengrundlage sind Halbstundenmittelwerte.

Die Ammoniak-Mischungsverhältnisse erreichen bei Nord- und Nordwest-Wind mit 14 und 13,8 ppb die höchsten Medianwerte. Nordost-, Ost-, Süd-, und Westwind-Situationen haben mit Ammoniak-Medianwerten um 10 ppb ein einheitliches Niveau. Mit 12,9 und 12 ppb liegen die Mediane der Südost- und Südwest-Winde im mittleren Bereich. Die geringe Zahl der in die Auswertung eingegangenen Nord-Windsituationen schränkt die Belastbarkeit des entsprechenden Medianwertes ein.

Im Gegensatz zu den Ammoniakwerten zeigen die Stickoxidaten eine deutliche Abhängigkeit von der Windrichtung (Abbildung 3.25).

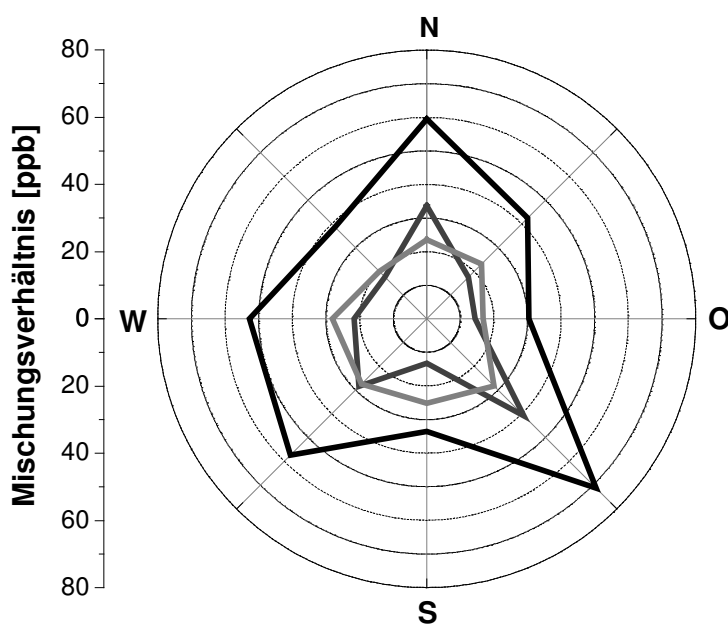


Abbildung 3.25: Medianwerte der Mischungsverhältnisse von NO, NO₂ und NO_x am Standort Steinfurter Straße bezogen auf die Windrichtung, bei Windgeschwindigkeiten > 1 m/s. NO: dunkelgrau, NO₂: hellgrau, NO_x: schwarz.

Bei Südostwinden weisen die NO_x-Werte den mit Abstand höchsten Median von 71,2 ppb auf. Weitere relativ hohe Medianwerte ergeben die Nord-, Nordost-, Südwest- und West-Windlagen zugeordneten Daten. Süd- und Nordwestwinde fallen mit niedrigeren NO_x-Werten zusammen. Den niedrigsten Medianwert von 30,4 ppb liefern Ost-Windsituationen zugeordnete NO_x-Immissionen.

Die Stickstoffmonoxidwerte zeigen als bestimmende Teilmenge des NO_x eine ähnliche Verteilung: Den höchsten Medianwert haben ebenfalls die Südost-Winden zugeordneten Daten (40,8 ppb). Weitere relativ hohe Werte sind, wie für das gesamte NO_x, bei Nord- und Südwest-Winden zu verzeichnen. Allerdings stellt NO bei Nordostwinden nur einen relativ geringen Teil des erhöhten NO_x. Wie für NO_x haben die NO-Immissionen der übrigen betrachteten Windrichtungen (Ost-, Süd-, und Nordwest) relativ niedrige Median-Werte. Den mit Abstand niedrigsten Median liefern ebenfalls die Süd-Winden zugeordneten Daten (13,2 ppb). Im Unterschied zu den gesamten NO_x liegen die NO-Werte bei West-Winden im Übergang zwischen hohen und niedrigen Medianwerten. Die geringe Datengrundlage schränkt die Belastbarkeit der Mediane für Nordwinde ein.

Die Mediane der Stickstoffdioxid-Immissionen liegen in einem Bereich zwischen 16,6 ppb (Ostwinde) und 28,3 ppb (Südost-Winde).

Das Verhältnis von NO zu NO₂ ändert sich mit den Windrichtungen (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Verhältnis der Mischungsverhältnisse von NO und NO₂ am Standort Steinfurter Straße bezogen auf die einzelnen Windrichtungen.

Windrichtung	Verhältnis NO/NO ₂	Alter der Luftmasse
Südost (Nord)	1,44 (1,43)	„jung“ (geringe Datengrundlage)
Südwest	1,03	
Nordwest	0,88	
Ost	0,86	
West	0,77	
Nordost	0,76	
Süd	0,53	„alt“

Auffällig ist die große Spanne der Verhältnisse von Südost- (1,44) bis Südwind (0,53). Stickoxide werden hauptsächlich als NO emittiert. Mit zunehmenden Alter verschiebt sich das Verhältnis in Richtung des NO₂ (siehe Kapitel 3.3). Allerdings ist die Geschwindigkeit der Umsetzung von den aktuellen Konzentrationen von Ozon und weiterer Reaktanten abhängig. Letztlich haben einkommende Strahlung und Durchmischung eine steuernde Funktion. Dennoch kann das Verhältnis von NO zu NO₂ ein Hinweis auf das Alter der beprobten Immissionen geben.

Da die Daten über Windgeschwindigkeit und -richtung auf einem Flachdach mit relativ ungestörter Anströmung gemessen wurden, eignen sie sich für Aussagen über die Herkunft der beprobten Luftmassen auf regionalem Maßstab. Die tatsächlichen lokalen Windverhältnisse an der Messstelle Steinfurter Straße werden als Folge des Einflusses der Bebauung Abweichungen gegenüber den verwendeten Winddaten aufweisen. In verschiedenen Studien wurden kanalisierende und stauende Effekte in Straßenschluchten untersucht (HELBIG et al. 1999). Letztlich können sie auch einen Einfluss auf die Höhe der Immissionen von Luftschadstoffen in Straßenschluchten haben (LIES & SCHULZE 1988, HELBIG et al. 1999). Abbildung 3.26 zeigt die nach den betrachteten Modellen zu erwartenden Effekte auf die Wind- und Immissionsverhältnisse.

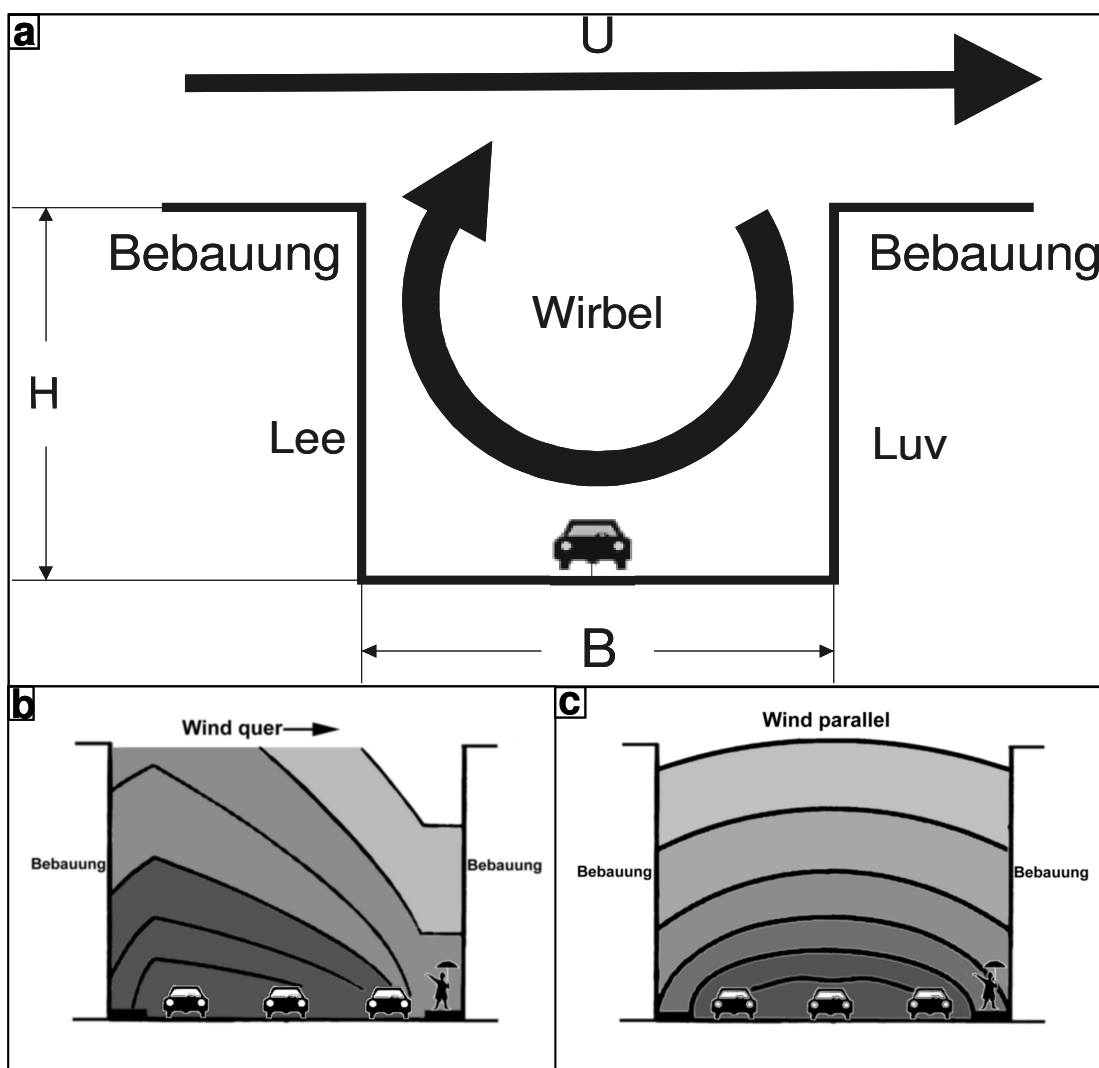
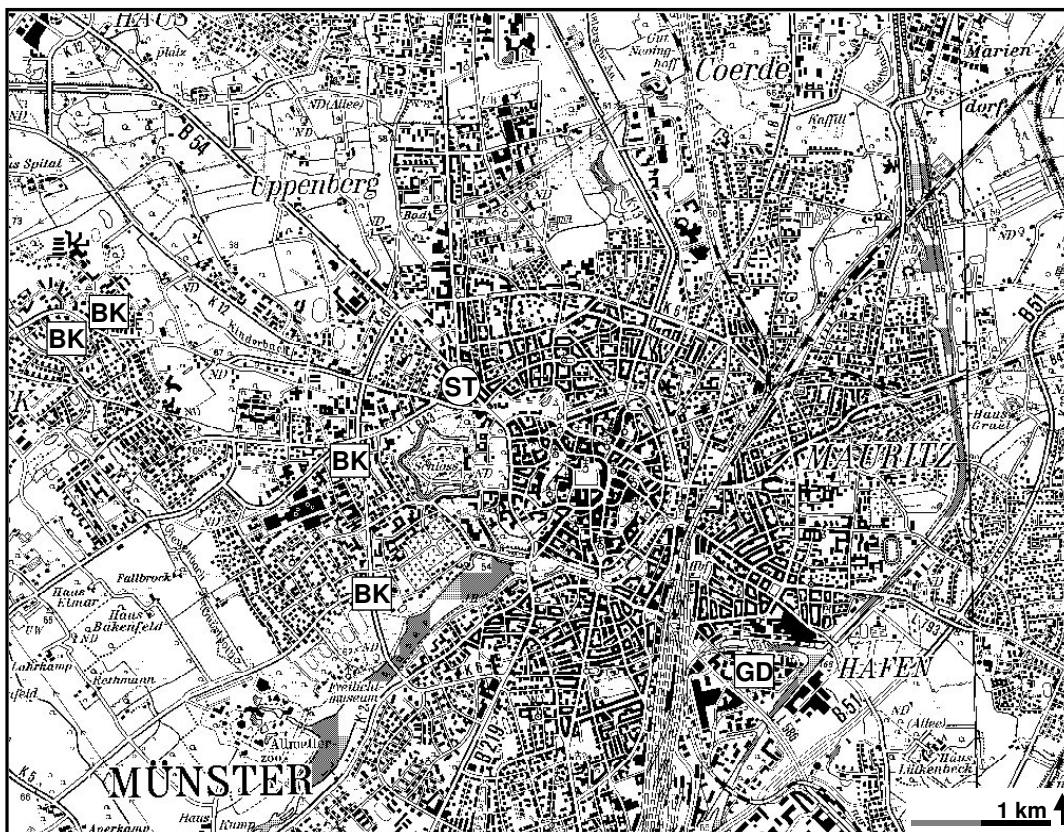


Abbildung 3.26: a) Veränderung des Windfeldes durch die Randbebauung in Straßenschluchten bei Wind quer zum Straßenverlauf und b) Auswirkungen auf die Immissionen von Luftschadstoffen. c) Immissionen bei Wind parallel zu Straßenverlauf (Nach: LIES & SCHULZE 1988).
 U : Windgeschwindigkeit; H : Höhe der Randbebauung; B : Straßbreite.

Für Windrichtungen parallel mit dem Straßenverlauf ist demnach mit einer gleichmäßigen Verteilung der Immissions-Konzentrationen und mit sich verringernden Werten von der Straßenmitte bis zur Bebauung zu rechnen. Bei einer quer zum Straßenverlauf erfolgenden Anströmungssituation ist als Folge einer einsetzenden Wirbelbildung mit unterschiedlichen Immissions-Konzentrationen an beiden Straßenseiten zu rechnen. Entscheidend ist hier das Verhältnis der Randbebauung zur Windrichtung. Im Luv der Bebauung ist durch ständig neu eingetragene ‚frische‘ Luftmassen die Immissionskonzentration herabgesetzt. Auf der gegenüberliegenden

Straßenseite im Lee der entsprechenden Bebauung ist mit erhöhten Konzentrationen zu rechnen.

Die Steinfurter Straße befindet sich mit einer Südost-Nordwest Ausrichtung am nord-westlichen Rand des inneren Stadtgebietes von Münster. Der Messcontainer befindet sich an der südwestlichen Straßenseite mit einem Abstand von etwa 6 m zur Bebauung. Je nach vorherrschender Windrichtung bedeutet dies, dass die beprobten Luftmassen vor Erreichen des Messpunktes von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst worden sind. Die aus westlichen bis nördlichen Richtungen herantransportierte Luftmassen repräsentieren somit vor allem ländliche Gebiete. Ein charakteristischer Faktor ist hier die Landwirtschaft. Luftmassen, die aus südwestlichen bis südöstlichen Richtungen zur Messstelle transportiert wurden, sind vor Erreichen der Messstelle vor allem durch städtische Einflüsse geprägt. Sie wurden über das im Wesentlichen aus Gewerbe- und Siedlungsflächen bestehende innere Stadtgebiet geführt. Die Versorgung mit Gas, Strom und Fernwärme erfolgt in Münster durch die Stadtwerke Münster GmbH. Diese betreiben eigene Kraftwerke im Stadtgebiet (**Stadtwerke Münster 2006**, Abbildung 3.27).



**Abbildung 3.27: Von der Stadtwerke Münster GmbH betriebene Kraftwerke im Stadtgebiet von Münster. Datengrundlage: STADTWERKE MÜNSTER 2006.
BK: Blockheizkraftwerk, GD: Gas- und Dampfturbinenanlage, ST: Messstelle Steinfurter Straße.**

Am südöstlichen Rand des inneren Stadtgebietes befindet sich eine Gas- und Dampfturbinen-Anlage (GuD-Anlage) zur Produktion von Strom und Fernwärme. Weitere kleinere Blockheizkraftwerke liegen in südwestlicher bis nordwestlicher Richtung von der Messstelle. Die Emissionen der Kraftwerke können eine weitere Einflussgröße auf die beprobten Luftmassen darstellen.

Gemäß des erwähnten Modells sind bei Situationen mit Nordwest- und Südostwinden auf beiden Straßenseiten ähnliche Immissionskonzentrationen zu erwarten. Sie stellen also durch die Randbebauung nicht gestörte, ‚reale‘ Verhältnisse dar. Für einen Vergleich der unterschiedlich geprägten Luftmassen eignen sich von daher die, den straßenparallelen Windrichtungen zugeordneten Messwerte in besonderem Maße.

Bei allen anderen nicht straßenparallel verlaufenden Winden ist nach dem Modell mit einer Beeinflussung der Immissionskonzentrationen durch Wirbelbildungen in der Straßenschlucht zu rechnen. Allerdings ist nicht gesichert, inwieweit die Bedingungen des Modells für eine Straßenschlucht am Standort erfüllt sind. Insbesondere kann

durch die besondere Breite der Straße (vierspurig, zwei Parkstreifen, Bürgersteige, Mittelstreifen) und die im Bezug dazu geringe Höhe der Randbebauung (vier bis fünf Geschosse) die Wirbelbildung verändert sein. Auch kann durch die Kreuzung nordwestlich des Messpunktes die Situation am Standort beeinflusst werden. Die den Voraussetzungen des Modells am besten entsprechenden Situationen sind bei orthogonal zur Straße verlaufenden Windrichtungen Nordost und Südwest zu erwarten. Bei Nordost-Wind befindet sich die Messstation im Luv der Bebauung des südwestlichen Straßenrandes. Nach dem Modell sind in solchen Situationen verringerte Immissionskonzentrationen durch ständige Nachlieferung ‚neuer‘ Luftmassen zu erwarten. Bei Wind aus Südwest befindet sich die Messstation im Lee der Randbebauung. Durch die entgegengesetzt zur eigentlichen Windrichtung gerichteten Windwirbel in der Straßenschlucht sind nach dem Modell erhöhte Immissionskonzentrationen zu erwarten.

Tabelle 3.8: Ergebnisse der Windrichtungsanalyse bezogen auf die Lage des Messpunktes zur Randbebauung.

	Südwest (Lee) [ppb]	Nordost (Luv) [ppb]	Luv/Lee
NH ₃	12	10,5	0,875
NO _x	57,3	42,4	0,74
NO	28,4	17,6	0,62
NO ₂	27,5	23,4	0,851
NO/NO ₂	1,03	0,76	-

Alle betrachteten Spurengase zeigen im Luv der Randbebauung bei Nordost-Wind einen, gegenüber den Messwerten im Lee (Südwestwind) verringerten Median (Tabelle 3.8). Das Ausmaß der Verringerung ist allerdings verschieden. Die Ammoniakmesswerte haben im Luv ein Niveau von 87,5 % des Medianes der bei Südwestwind aufgenommenen Daten. Die NO_x-Mediane zeigen einen stärkeren Unterschied. Im Luv der Randbebauung hat der Median ein Niveau von 74 % des Medianes der im Lee aufgenommenen Daten. Die Teilmengen der NO und NO₂-Werte zeigen eine unterschiedlich Verteilung. Das Verhältnis von NO und NO₂ beträgt von daher bei Südwestwind 1,03, bei Nordostwind hingegen 0,76.

Die nach dem vorgestellten Modell zu erwartenden Luftwirbel in der Straßenschlucht können eine Erklärung für die dargestellten Verteilungen der Mediane sein.

Unter den oben formulierten Einschränkungen können die im Lee der Randbebauung gemessenen Stickoxide als ‚jünger‘ betrachtet werden. Die Veränderung des angenommenen Alters der Stickoxide kann durch das Modell erklärt werden: Während im Lee, bedingt durch den einsetzenden Wirbel in der Straßenschlucht, verstärkt zeitnah vom Kraftverkehr emittierte Stickoxide zum Messpunkt transportiert werden, dominieren in Luv-Situationen ältere Stickoxide, die nicht in der Straßenschlucht emittiert worden sind.

Allerdings sprechen die unterschiedlichen Konzentrationsgefälle zwischen Luv und Lee der Ammoniak- und NO_x -Mediane gegen die Wirkung der dargestellten Verwirbelungseffekte als einzige Begründung. Es ist davon auszugehen, dass die beprobten Luftmassen bedingt durch ihre Genese schon vor Erreichen der Straße eine unterschiedliche Zusammensetzung aufwiesen. Die überformende Wirkung durch Wirbelbildung ist von daher mit Daten nur eines Messpunktes nicht sicher nachzuweisen. Letztlich kann ein Einfluss der Randbebauung am Messpunkt an der Steinfurter Straße auf die aufgenommenen Daten nicht ausgeschlossen werden. Das Ausmaß einer eventuellen Beeinflussung kann aufgrund des vorhandenen Datenmaterials aber nicht bestimmt werden. Die nachfolgend betrachteten straßenparallelen Windrichtungen eignen sich von daher besonders für Aussagen über die Auswirkung der Herkunft der beprobten Luftmasse auf die Höhe der Ammoniak- und NO_x -Immissionen am Messstandort.

Tabelle 3.9: Ergebnisse der Windrichtungsanalyse bezogen auf die Herkunft der Luftmassen.

	Nordwest (,ländl.‘) [ppb]	Südost (,urban‘) [ppb]	Stadt/Land
NH_3	13,8	12,9	1,07
NO_x	38,6	71,2	0,542
NO	17,6	40,8	0,431
NO_2	19,9	28,3	0,703
NO/NO_2	0,88	1,44	-

Die den beiden Windrichtungen zugeordneten Ammoniakwerte weisen ein gering unterschiedliches Niveau auf (Tabelle 3.9). Der Median der ‚ländlich geprägten‘ Luftmassen aus Nordwest liegt um 0,9 ppb über dem Median der ‚urban geprägten‘ Luftmasse aus Südost. Damit erreichen die ‚ländlichen Werte‘ ein Niveau von 107 %

der urbanen Werte. Innerhalb der geringen Spannweite der Median-Mischungsverhältnisse sämtlicher Windrichtungen ohne Nordwind ist der Nordwest-Wind zugeordnete Median der Spitzenwert.

Die Median-Mischungsverhältnisse der Stickoxide zeigen größere Unterschiede zwischen Nordwest- und Südostwind. Gegenüber den Ammoniakwerten zeigen die Stickoxide eine umgekehrte Verteilung und einen stärkeren Gradienten zwischen ‚ländlich‘ und ‚urban‘ geprägten Luftmassen. Der NO_x -Median der bei Südost-Winden gemessenen Werte liegt um 32,6 ppb über dem den Nordwest-Winden zugeordneten Median. Damit erreichen die ‚ländlich‘ geprägten NO_x -Werte nur ein Niveau von 54 % der urban geprägten Werte. Die Teilmenge der NO-Werte zeigt einen noch stärkeren Gradienten. Der Median der ‚ländlich‘ geprägten Luftmassen erreicht nur 43 % des Niveaus der ‚urban geprägten‘ Werte. Die Teilmenge der NO_2 -Werte zeigt dieselbe Verteilung, allerdings in abgeschwächter Form. Die Median der Nordwest-Winddaten erreicht 70 % des Niveaus des Medianes des entgegengesetzten Südostwindes. Damit verschiebt sich das NO/NO_2 - Verhältnis von 1,44 bei Südwest-Wind zu 0,88 bei Nordost-Wind.

Die Verschiebung des NO/NO_2 -Verhältnisses kann ein Hinweis auf das Alter der Stickoxide sein. Demnach wären die über die Stadt herantransportierten Stickoxide jünger, als die von der Landseite herantransportierten. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass Umsetzungsgeschwindigkeit und -rate von Rahmenbedingungen wie der Ozonkonzentration abhängig sind, die für den Untersuchungszeitraum nicht quantifiziert werden können. Der größte anthropogene Emittent von Ammoniak ist durch Intensivviehhaltung und Düngung die Landwirtschaft (Kapitel 1.2.1). Ammoniakemissionen durch Düngung sind im Untersuchungszeitraum nicht zu erwarten. Emissionen aus den Stallungen der im Münsterland stark vertretenen intensiven Viehhaltung finden auch im Winter statt. Sie können eine Erklärung für die leichte Erhöhung der Ammoniakwerte in ‚ländlich geprägten‘ Luftmassen bei Nordwest-Wind sein. Neben dem Straßenverkehr können im Stadtgebiet weitere Emittenten für Ammoniak vorhanden sein. Beispielsweise wird über einige Haushaltsprodukte in geringem Maße Ammoniak emittiert (SUTTON et al. 2000), jedoch werden diese wegen des geringen Ausmaßes keinen großen Einfluss auf die

Höhe der gemessenen Konzentrationen haben. Das erwähnte GuD-Kraftwerk am südöstlichen Rand des inneren Stadtgebietes emittiert kein Ammoniak (BISCHOFF 2006). Der geringe Unterschied der Ammoniakmediane ‚urban‘ und ‚ländlich‘ geprägter Luftmassen lässt den Einfluss einzelner Stallungen auf die gemessenen Ammoniakimmissionen gering erscheinen. Intensive Viehwirtschaft ist im gesamten Münsterland weit verbreitet (STUA MS 2005). Von daher muss davon ausgegangen werden, dass ein Teil der Ammoniak-Hintergrundkonzentration am Messstandort auf die Landwirtschaft zurückzuführen ist.

Die stark erhöhten NO_x -Werte mit hohem NO-Anteil bei Südwest-Wind können durch Emission im Stadtgebiet erklärt werden. Stickoxide werden bei Verbrennungsprozessen emittiert (Kapitel 3.3.1). Eine verstärkte Emission im Stadtgebiet erscheint von daher nicht unwahrscheinlich. Die Ammoniakwerte zeigen bei Südostwind allerdings keine Erhöhung. Daher muss die Emission durch Quellen erfolgen, die neben den Stickoxiden kein Ammoniak emittieren. Der sich im Stadtgebiet bewegende Kraftverkehr scheidet von daher als Erklärungsansatz für die Erhöhung der NO_x -Werte aus. Neben den Abgasen des Straßenverkehrs ist im Winter der Hausbrand eine weitere Quelle für Stickoxide (Tabelle 3.3, HELBIG et al. 1999). Auch über die Verfeuerung fossiler Energieträger in Kraftwerken werden erhebliche Mengen an Stickoxiden emittiert (Tabelle 3.3). Das erwähnte GuD-Kraftwerk am südöstlichen Rand des Stadtgebietes (Abbildung 3.27) emittiert NO_x im Umfang von 211 t/Jahr (**Stadtwerke Münster 2006**). Die GuD-Anlage kann ein Grund für die hohen NO_x -Immissionen am Messstandort bei Südost-Wind sein. Ein Einfluss der weiteren Blockheizkraftwerke ist ebenfalls möglich.

Die aktuellsten verfügbaren Zahlen zur Emission von Stickoxiden in Deutschland beziehen sich auf das Jahr 2003 (Tabelle 3.3). Der Verkehr ist darin mit 700 kt/a (49 % der gesamten Emissionsmenge) die größte Emittentengruppe für NO_x in Deutschland. Weitere für den Messstandort relevante Emittentengruppen sind Haushalte und Kleinverbraucher (241 kt/Jahr; 15 %) sowie Energiewirtschaft (266 kt/Jahr; 18,6%). Die Angaben des Umweltbundesamtes beziehen sich auf ein Kalenderjahr. Da sich der Untersuchungszeitraum in der Heizperiode befindet, wird der Anteil des Hausbrands an den NO_x -Emissionen (Haushalte und Kleinverbraucher) gegenüber den

Angaben des UBA bezogen auf den Untersuchungszeitraum erhöht sein. Das bei Südostwind gegenüber Nordwest-Wind um 85 % erhöhte Niveau der NO_x -Werte kann über den Einfluss von den genannten Emittenten erklärt werden.

3.4.3 Aussagen über den Einfluss des Kraftverkehrs auf die Ammoniak Immission

Die Genese des vom Kraftverkehr emittierten Ammoniaks wurde bereits in Kapitel 3.4.1 erläutert. In diesem Kapitel wird ein Überblick über andere Untersuchungen zu Ammoniak-Emissionen aus dem Verkehrsbereich gegeben. Die einzelnen Ergebnisse zur Menge des emittierten Ammoniaks werden zusammengefasst, und so weit möglich mit den eigenen Ergebnissen verglichen.

Verschiedene Studien befassen sich mit Messungen der Ammoniak-Immissionen an Straßen:

An ländlich-alpinen, -prealpinen und städtischen Standorten in Bayern und Österreich wurden Ammoniak-Messungen durchgeführt (KIRCHNER et al. 2000, KIRCHNER et al. 2002, LÖFLUND et al. 2002). Erhöhte Werte wurden an landwirtschaftlichen Betrieben und in städtischen Lagen gemessen. Die höchsten NH_3 -Werte wurden in Verkehrstunneln registriert. Die NH_3 -Mittelwerte der Verkehrsstationen hatten ein vergleichbares Niveau zu den Messwerten zahlreicher von Landwirtschaft beeinflusster Messstationen. An urbanen Standorten unterlagen die NH_3 -Immissionen keinem Jahresgang. Allerdings standen die NH_3 -Werte hier in einer linearen Beziehung zur Verkehrsintensität am jeweiligen Messstandort (siehe Tabelle 3.10). Eine Analyse stündlicher Messungen von NH_3 an einer großen Kreuzung in München zeigte Übereinstimmungen mit den Tagesgängen anderer vom Verkehr emittierter Gase.

An einer Autobahnauffahrt in Los Angeles wurde von BAUM et al. (2001) Messungen von NH_3 und anderen Abgaskomponenten mittels Absorptions-Spektroskopie durchgeführt. Die Messungen beschränkten sich auf die Abgase von einzelnen PKW. Das mittlere NH_3 -Niveau betrug $44,7 \pm 4,1$ ppm. Es wurden mittlere Emissionsfaktoren in Bezug auf den verbrauchten Kraftstoff und die gefahrene Strecke berechnet (Tabelle 3.7). Die Hälfte des emittierten NH_3 konnte 10 % der beprobten Fahrzeuge zugeordnet werden.

PERRINO et al. 2002) und PERRINO & CATRAMBONE 2004) führten NH₃-Messungen an mehreren Verkehrs- und Hintergrundstationen in Rom durch. Das NH₃-Niveau der Verkehrsstationen war in allen Fällen um einen Faktor von 5-8 höher als das der Hintergrundstationen. Der NH₃-Tagesgang korrelierte gut mit dem Verlauf von Kohlenstoffmonoxid (CO). Der enge Zusammenhang wurde als Hinweis auf den Kraftverkehr als wesentlichen Emittenten für NH₃ gewertet.

An verschiedenen Standorten in Schottland wurden über ein Jahr NH₃- und NO₂-Immissionen an Straßenrändern gemessen (TRUSCOTT et al. 2005, CAPE et al. 2004). Dabei wurde ein starker Abfall der Konzentrationen mit zunehmendem Abstand von der Straße bemerkt. Eine Verminderung um 90 % wurde für NH₃ nach 10 m und für NO₂ nach 15 m festgestellt. Die NH₃- und NO₂-Konzentrationen über dem Hintergrundniveau waren linear proportional zur Intensität des Verkehrs (siehe Tabelle 3.10). Für NO₂ wurde folgende Beziehung zur Verkehrsintensität gefunden (3.14):

$$\text{NO}_2 [\mu\text{g}/\text{m}^3] = 1 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{Fahrzeuge}/\text{Tag}) \quad (3.14)$$

Abhängig von der Verkehrsstärke erreichte die addierte Stickstoffdeposition 1-15 kg/ha·Jahr an der Straßenkante, und 0,2-10 kg/ha·Jahr in 10 m Entfernung zur Straße. Das Ausmaß der Wirkung der Stickstoffdeposition auf die Zusammensetzung der Vegetation am Straßenrand wurde untersucht. Fertilitätszeiger in der Vegetation nahmen mit zunehmendem Abstand vom Straßenrand ab. Eine direkte Korrelation zu den NH₃- und NO₂-Konzentrationen in der Luft konnte aber nicht festgestellt werden.

KIRCHNER et al. 2005) führten Messungen von NH₃ und NO₂ entlang zweier Transekte (Koniferen-Wald und extensives Grasland) an einer Straße durch. Sie fanden einen deutlichen Gradient der Konzentrationen entlang beider Profile. Veränderungen in Boden und Vegetation entlang der Straße durch die Stickstoff-Deposition konnten gezeigt werden.

In einer Reihe von Studien wurden Ammoniak- und andere Abgaskomponenten aus dem Kraftverkehr in Tunneln gemessen. Über die Differenz der Konzentrationen am Ein- und Ausgang des Tunnels bzw. durch den Vergleich mit den Hintergrundkonzentrationen

trationen können genauere Angaben zum Emissionsverhalten der passierenden Fahrzeuge gemacht werden.

Mittels eines photoakustischen Messgerätes wurden NH_3 und andere Gase am Ausgang eines Schweizer Tunnels gemessen (MOECKLI et al. 1996). Die Konzentrationsprofile korrelierten mit der Verkehrsdichte. Die NH_3 -Werte lagen im Bereich zwischen 100 und 400 ppb. Aus den Messergebnissen wurde ein NH_3 -Emissionsfaktor für die gesamte Fahrzeugflotte berechnet (Tabelle 3.10). Bezogen auf den gesamten Kraftverkehr der Schweiz wurde eine Emissionsmenge von 700-800 t NH_3 /Jahr berechnet (Bezugsjahr: 1995). Das entspricht 1 % der gesamten NH_3 -Emissionen der Schweiz des Jahres 1990.

FRASER & CASS 1998) führten NH_3 -Messungen in einem Verkehrstunnel in Los Angeles durch. Informationen über die Fahrzeuge und die gefahrenen Geschwindigkeiten im Tunnel wurden über eine Videoaufzeichnung am Tunnelausgang ermittelt. Des Weiteren wurden Messungen an einer Hintergrundstation außerhalb des Tunnels durchgeführt. Die NH_3 -Hintergrundkonzentration betrug während der Messung $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, die im Tunnel gemessene Konzentration $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aus der Differenz zwischen den Konzentrationen konnten Emissionsfaktoren ermittelt werden (Tabelle 3.10). Bezogen auf den Kraftverkehr des gesamten South-Coast-Air-Bassin errechneten die Autoren eine Emissionsmenge von 24-29 t NH_3 /Tag.

1999 wurde eine Studie in einem Tunnel in Kalifornien durchgeführt (KEAN et al. 2000). An Ein- und Ausgang des Tunnels wurden NH_3 , NO_x und weitere Gase gemessen. Die NH_3 -Immissionen wiesen dabei mit einem Faktor 10 die größte Differenz zwischen Ein- und Ausgang auf. Die Messungen von NO_x unterschieden sich um einen Faktor von 7. Das molare Verhältnis des über NH_3 und NO_x emittierten Stickstoffs betrug $0,27 \pm 0,01$. Es wurden NH_3 -Emissionsfaktoren für den verbrauchten Kraftstoff und die gefahrene Strecke berechnet (Tabelle 3.10).

ALLEN et al. 2001) führten im selben Tunnel Messungen von NH_3 sowie von weiteren Gase und Partikelmaterial durch. Die Messungen erfolgten in Tunnelröhren für PKW und LKW. Die Hintergrundkonzentrationen wurden an einer Stelle außerhalb des Tunnels aufgenommen. Die NH_3 -Konzentrationen im Tunnel lagen deutlich über den Außenkonzentrationen. Es wurden NH_3 -Emissionsfaktoren in Bezug auf den

verbrauchten Kraftstoff und auf die gefahrene Strecke für PKW und LKW berechnet. Die hintergrundbereinigten NH_3 -Konzentrationen lagen in der PKW-Tunnelröhre zwischen 91 und 99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PKW), in der LKW-Tunnelröhre zwischen 100 und 134 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (LKW).

Im Rahmen einer Vergleichsstudie für sieben NH_3 -Messmethoden wurden Messungen an Ein- und Ausgang eines Schweizer Tunnels durchgeführt (EMMENEGGER et al. 2004). Dabei wurden NH_3 -Emissionsfaktoren für PKW und LKW in Bezug auf die gefahrene Strecke berechnet.

1988 führte die Volkswagen AG eine Untersuchung zu nichtlimitierten Automobil-Abgaskomponenten durch (LIES & SCHULZE 1988). Im Rahmen dieser Untersuchung wurde unter anderem auch Ammoniak in den Abgasen verschiedener PKW-Modelle auf Rollenprüfständen gemessen. Es wurden dabei große Unterschiede zwischen verschiedenen Fahrzeugen festgestellt. Die mittleren NH_3 -Emissionsfaktoren für Ottomotor-Fahrzeuge mit und ohne Drei-Weg-Katalysator sowie für Fahrzeuge mit Dieselmotor sind in Tabelle 3.10 enthalten.

Die gesamte Menge des 2003 vom Verkehr in Deutschland emittierten Ammoniaks gibt das UMWELTBUNDESAMT mit 7 kt an (UBA 2005). Aus den vom Umweltbundesamt veröffentlichten Emissionsdaten ausgewählter Luftschadstoffe nach Quellgruppen lässt sich für den Bereich Verkehr ein Emissionsverhältnis der Mischungsverhältnisse von Ammoniak zu NO_x von 0,027 berechnen (Tabelle 1.2, Tabelle 3.3).

Die Umweltämter Deutschlands, Österreichs und der Schweiz haben gemeinsam eine Zusammenstellung über Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs publiziert (UBA et al. 2004). Darin sind als Ergebnis verschiedener Untersuchungen Ammoniak-Emissionsfaktoren für verschiedene Fahrzeugtypen und Fahrsituationen angegeben (Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10: Ergebnisse verschiedener Studien zu Verkehrsgebundenen NH₃-Emissionen.

Autor	Ort	Art	Ergebnis
LÖFLUND et al. 2002	D/ AUS	Straße	NH ₃ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] = $5 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{Fahrz.}/\text{Tag}) + 3,102$
CAPE et al. 2004	GB	Straße	Generell: NH ₃ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] = $7,9(\pm 1,1) \cdot 10^{-5} \cdot (\text{Fahrz.}/\text{Tag})$ starker Verkehrseinfluss: NH ₃ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] = $9,9(\pm 1,1) \cdot 10^{-5} \cdot (\text{Fahrz.}/\text{Tag})$
MOECKLI et al. 1996	CH	Tunnel	Gesamte Flotte bei 80 bis 100 km/h: $15 \pm 4 \text{ mg}/\text{km}$
FRASER & CASS 1998	USA	Tunnel	Gesamte Flotte: 61 mg/km; 380 mg/L Fahrz. mit 3-Weg-Kat: 72 mg/km; 480 mg/L
KEAN et al. 2000	USA	Tunnel	49 mg/km; $475 \pm 29 \text{ mg}/\text{L}$ Emissionsverhältnis NH ₃ /NO _x : $0,27 \pm 0,01$
ALLEN et al. 2001	USA	Tunnel	PKW: $193 \pm 38 \text{ mg}/\text{L}$ LKW: $467 \pm 176 \text{ mg}/\text{L}$
EMMENEGGER et al. 2004	CH	Tunnel	PKW: $31 \pm 4 \text{ mg}/\text{km}$; LKW: $14 \pm 7 \text{ mg}/\text{km}$ Mittel : $30 \pm 4 \text{ mg}/\text{km}$
UBA 2005	D	Schätzung	Emissionsverhältnis NH ₃ :NO _x : 0,027
LIES & SCHULZE 1988	-	Rollenstand	Mittlere Emissionsfaktoren: Ottomotor ohne 3-Weg-Kat: 2,18 mg/km Ottomotor mit 3-Weg-Kat.: 85,4 mg/km Dieselmotor: 1,17 mg/km
UBA et al. 2004	D/ AUS/ CH	Zusammen- stellung versch. Untersuchungen	Leichte Fahrzeuge mit Katalysator (je nach Fahrsituation und Schadstoffklasse): $20\text{-}50 \text{ mg}/\text{km}$
BAUM et al. 2001	USA	Straße, (Abgase einzelner PKW)	Mittlere Emissionsfaktoren: $667 \pm 57 \text{ mg}/\text{L}$; $94 \pm 8 \text{ mg}/\text{km}$

Aufgrund der unterschiedlichen Bezugsgrößen der dargestellten Studien lassen sich nicht alle Ergebnisse miteinander vergleichen. Der Aufbau der eigenen Untersuchung an der Steinfurter Straße macht einen Vergleich der gemessenen Ammoniak-Immissionen mit auf einzelne Fahrzeuge bezogene Emissionsfaktoren nicht möglich.

Die auf die gefahrene Strecke oder den verbrauchten Kraftstoff bezogenen Emissionsfaktoren aus On-Road-Messungen zeigen eine weite Streuung. Die Angaben der mittleren fahrstreckenbezogenen NH₃-Emission der gesamten jeweils beprobten Verkehrsflotte gehen von 15 mg/km (MOECKLI et al. 1996) bis 94 mg/km (BAUM et al. 2001).

Eine Schwierigkeit aller angeführten On-Road-Messungen ist die gesonderte Betrachtung der Emissionen des Kraftverkehrs. Ein Ausschluss des Einflusses anderer Emittenten ist nicht ohne weiteres durchführbar. Abgesehen von der Studie von BAUM et al. (2001) ist dies mit einiger Sicherheit nur bei den angeführten Tunnelstudien möglich. Weiterhin können die NH_3 -Immissionen von weiteren Faktoren wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Niederschlag und besonders der Durchmischung am Standort beeinflusst werden.

Genauere Angaben über die NH_3 -Emission sind aus der von LIES & SCHULZE 1988) durchgeführten Abgasmessung auf Rollenprüfständen und die von Baum durchgeführte Messung der Abgasfahnen einzelner Fahrzeuge zu erhalten. Allerdings sind diese Angaben auf wenige einzelne Fahrzeuge beschränkt. Trotzdem konnte in diesen Untersuchungen gezeigt werden, dass der ‚Emittent Kraftverkehr‘ kein einheitliches Emissionsverhalten zeigt. Von daher hat die Zusammensetzung der beprobten Fahrzeugflotte (insb. der Anteil von Fahrzeugen mit Drei-Weg-Katalysator) einen entscheidenden Einfluss auf die an Straßen und in Tunneln gemessenen Immissionen. Die relativ geringe Emissionsmenge von Dieselfahrzeugen ist bekannt (LIES & SCHULZE 1988). Ein Einfluss von unterschiedlichen Benzinsorten auf das Emissionsverhalten ist vorstellbar. Weiterhin wird die Emission vom Fahrverhalten und bei schadstoffreduzierten Fahrzeugen von der Temperatur im Katalysator (LIES & SCHULZE 1988) beeinflusst.

Über die Zahlen der Verkehrszählung (Tabelle 3.5) kann ein Vergleich mit den von LÖFLUND et al. (2002) und CAPE et al. (2004) gefundenen Beziehungen zwischen NH_3 -Immission und Verkehrsbelastung unternommen werden.

Die Verkehrszählung vom Mittwoch, 10.05.2006 ergab eine Gesamtzahl von 30119 Fahrzeugen, die den Messstandort an der Steinfurter Straße passierten. Diese Zahl wird im Folgenden als mittlere Verkehrsbelastung an Werktagen benutzt. Der Median der an Werktagen gemessenen Ammoniak-Konzentrationen beträgt $8,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (11,4 ppb). Die NO_2 -Median-Konzentration an Werktagen beträgt $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (25,1 ppb).

Bezogen auf den von LÖFLUND et al. ermittelten Zusammenhang zwischen Verkehrsstärke und Ammoniak-Immission ergibt sich für den Messstandort ein mittleres Konzentrationsniveau von $4,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bezogen auf das von CAPE ET AL. gefundene Verhältnis ist dagegen mit einem mittleren Ammoniak-Niveau von $2,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu

rechnen. Nach dem Verhältnis der Verkehrsintensität und der NO_2 -Immissionen (3.14) ist am Standort eine mittlere NO_2 -Konzentration von $3,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu erwarten.

Beide Ansätze unterschätzen die NH_3 -Emissionen am Standort. Die abgeschätzte NO_2 -Konzentration unterscheidet sich besonders deutlich von den vor Ort gemessenen Werten.

Die deutlichen Abweichungen der Verhältnisse vor Ort von den dargestellten Zusammenhängen in der Literatur sind neben dem Verkehr durch die an den Standorten wirksamen Einflüsse auf die Immissionen zu erklären. Weder in der eigenen Studie, noch in den zitierten Untersuchungen wird der Kraftverkehr die alleinige Quelle für die gemessenen Konzentrationen sein. Auch liegen keine Angaben zur Zusammensetzung der Verkehrsflotte an den Standorten der Studien und der eigenen Untersuchung vor.

KEAN et al. ermittelten aus ihren Messwerten ein Emissionsverhältnis für NH_3 und NO_x von $0,27 \pm 0,01$. Das aus den Daten des Umweltbundesamtes (UBA 2005) berechnete Verhältnis der Emissionen von NH_3 und NO_x aus dem Kraftverkehr beträgt $0,027$. Es ist um eine Zehnerpotenz geringer, als das von KEAN et al. publizierte Verhältnis. Der von Kean in seiner Untersuchung weiterhin ermittelte NH_3 -Emissionsfaktor beträgt $49 \text{ mg}/\text{km}$. Dieser liegt im Vergleich zu den vorgestellten streckenbezogenen Emissionsfaktoren anderer Studien im mittleren Bereich. Die von KEAN et al. zur Berechnung des Verhältnisses benutzten Messwerte scheinen von daher eine verlässliche Grundlage zu sein. Eine mögliche Ursache für den deutlichen Unterschied zwischen den Emissionsverhältnissen von KEAN et al. und des UBA kann ein Fehler in den Daten des UBA sein. Möglicherweise ist die vom Umweltbundesamt angegebene Menge der NH_3 -Emissionen aus dem Verkehrsbereich (Tabelle 1.2) um eine Zehnerpotenz zu gering. Beim Vergleich mit den eigenen Messwerten wird von daher auf das aus den Daten des Umweltbundesamtes ermittelte Emissionsverhältnis verzichtet.

Über das Verhältnis der NO_x - und NH_3 -Immissionen am Standort ist ein Vergleich der eigenen Daten mit dem Emissionsverhältnis von KEAN et al. (2000) möglich. Die Mediankonzentrationen für NH_3 und NO_x am Standort betragen $11,3 \text{ ppb}$ und $47,2 \text{ ppb}$. Die Verhältniszahl der Median-Mischungsverhältnisse von NH_3 und NO_x beträgt $0,24$. Aller-

dings ist zu beachten, dass die gemessenen Immissionen neben dem Kraftverkehr auf weitere Emittenten zurückzuführen sind.

Das von KEAN et al. ermittelte Emissions-Verhältnis von $0,27 \pm 0,01$ ist geringfügig enger als das Verhältnis der vor Ort gemessenen Immissionen.

Die gute Entsprechung zwischen dem Emissionsverhältnis von KEAN et al. und dem Verhältnis der Mediane der gemessenen Immissionen kann als ein Hinweis auf den dominierenden Einfluss des Kraftverkehrs auf die Messwerte von NH_3 und NO_x am Messstandort gewertet werden. Weitere Emittenten von NH_3 oder NO_x neben dem Kraftverkehr scheinen nur einen geringen Einfluss auf die Mediankonzentrationen zu haben.

3.4.4 Einfluss von Temperatur, Luftfeuchte und Niederschlag auf die Ammoniakimmissionen

Meteorologische Größen, die einen Einfluss auf das atmosphärische Ammoniak haben können, sind insbesondere Niederschlag, Luftfeuchte, Temperatur und die Windverhältnisse. Der Einfluss der Windrichtung auf die Immissionen von Ammoniak und Stickoxiden wurde bereits in Kapitel 3.4.2 behandelt. Im Folgenden werden Einflüsse von Temperatur, sowie von relativer Luftfeuchte und Niederschlag auf die Ammoniakimmissionen untersucht.

Die mittlere Temperatur des gesamten Messzeitraums der eigenen Untersuchung beträgt $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Monatsmitteltemperaturen sind für Januar $0,2$ und für Februar $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Tagesmittelwerte der Temperaturen lagen im Januar zwischen $-6,4$ und $6,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Im Februar zwischen $-5,6$ und $6 \text{ }^\circ\text{C}$. In Abbildung 3.28 sind die Tagesmediantemperaturen gegen die Ammoniak-Tagesmedianwerte aufgetragen.

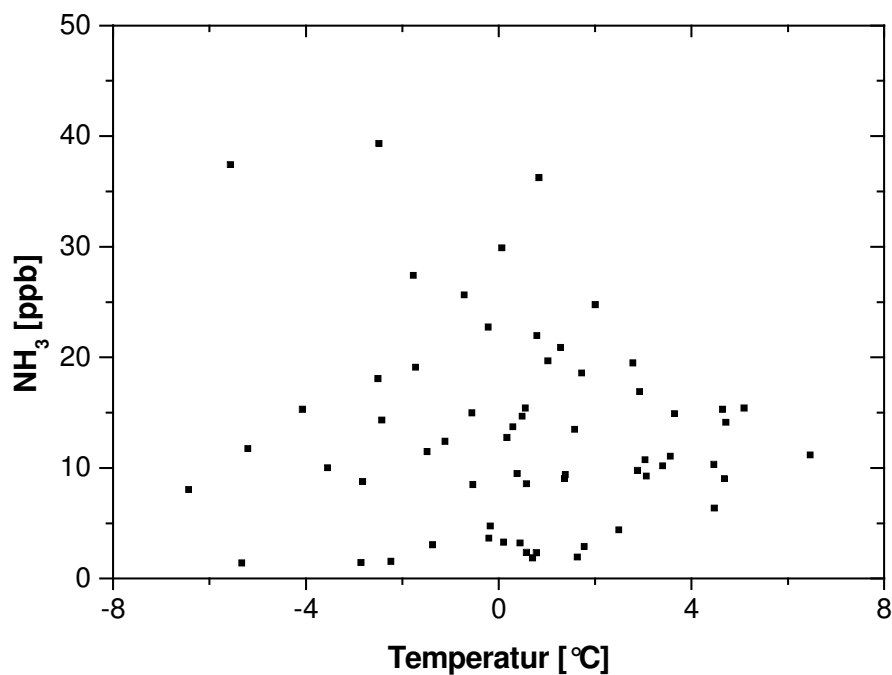


Abbildung 3.28: Streudiagramm der Tagesmitteltemperaturen gegen die Ammoniak-Median-Tageswerte des Untersuchungszeitraums.

Ein linearer Zusammenhang zwischen den gemessenen Ammoniakimmissionen und der Lufttemperatur kann nicht festgestellt werden.

Abbildung 3.29 zeigt den Anteil des NH_x in der Gasphase in Abhängigkeit zur Temperatur. Die Datengrundlage sind für NH₃ und Temperatur die Medianwerte der Zeiträume der Impaktorprobennahme.

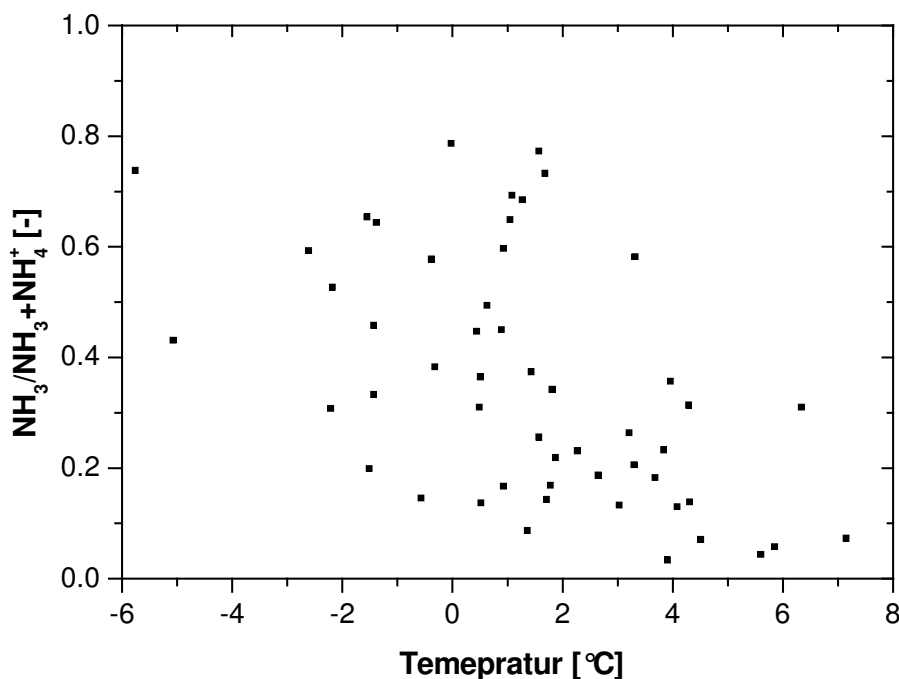


Abbildung 3.29: Anteil des reduzierten Stickstoffs in der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die dargestellten Daten weisen eine Normalverteilung auf. Der Korrelationskoeffizient beträgt -0,53. Somit besteht zwischen den Datensätzen eine schwach negative Korrelation.

Durch die Verschiebung des Sättigungsdampfdrucks bei höheren Temperaturen kann partikulärer reduzierter Stickstoff zurück in den gasförmigen Zustand wechseln (SEINFELD & PANDIS 1998). Eine Tendenz zu höheren Ammoniakimmissionen bei steigenden Temperaturen kann in den Daten nicht erkannt werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen einem niedrigeren NH_x -Anteil in der Gasphase bei höheren Temperaturen ist fachlich jedoch nicht zu erklären. Der gezeigte Zusammenhang muss von daher als zufällig betrachtet werden.

Ein Vergleich der Ammoniakimmissionen des Messzeitraums mit den von VOGT et al. (2005) gemessenen Werten wurde bereits in Kapitel 3.1 vorgenommen. Die Messungen von VOGT et al. fanden von April bis Juni statt. Die Monatsmittel der Temperaturen

lagen zwischen 10,9 und 15,8 °C. Die jahreszeitlich bedingten Unterschiede der Temperaturen der beiden Messungen sind deutlich vorhanden. Trotzdem haben die gemessenen Ammoniak-Immissionen der eigenen Untersuchung ein höheres Niveau. Eine Erklärung dafür können die verschiedenen Messstandorte der beiden Untersuchungen sein. An den Standorten werden die Ammoniakimmissionen von unterschiedlichen Quellen dominiert.

In verschiedenen Langzeitstudien konnten Zusammenhänge zwischen der Konzentration von atmosphärischem Ammoniak und der Lufttemperatur festgestellt werden. (YAMAMOTO et al. 1995, HORVATH & SUTTON 1998, PERRINO et al. 2002). Die Messungen von YAMAMOTO et al. und HORVATH & SUTTON fanden über einen Zeitraum von mehreren Jahren in allen Jahreszeiten statt. Die erwähnte Studie von HORVATH & SUTTON behandelt Messwerte, die in ländlicher Umgebung ohne signifikante Punktquellen für Ammoniak in einem Umkreis von 5 km aufgenommen wurden. YAMAMOTO et al. bezieht sich auf Messungen in einer Entfernung von 20 km zum Stadtzentrum von Tokio. Einflüsse von Verkehr und Industrie auf die Messwerte können von den Autoren nicht ausgeschlossen werden. Im Jahresverlauf konnten YAMAMOTO ET AL. und HORVATH & SUTTON die höchsten Ammoniak-Konzentrationen im Sommer messen. BURKHARDT et al. 1998). fanden die höchsten Werte im Frühjahr und Herbst. Alle Studien fanden im Winter niedrige Ammoniakimmissionen vor.

Die Amplitude der Temperaturen während der Messungen der zitierten Studien ist ungleich größer als die der eigenen Messungen. Ein weiterer Grund für die fehlende Abhängigkeit der Ammoniakimmissionen von der Temperatur ist im direkten Einfluss des Kraftverkehrs als Emittent auf die Messstation zu sehen. Ein derart unmittelbarer Einfluss eines Emittenten ist bei den erwähnten Studien nicht vorhanden.

Für Situationen mit hoher Luftfeuchtigkeit konnten von verschiedenen Autoren niedrigere Ammoniakkonzentrationen in der Luft festgestellt werden (VOGT et al. 2005, YAMAMOTO et al. 1995). Dieser Effekt kann auf die gute Löslichkeit von Ammoniak in Wasser zurückgeführt werden. Hohe Luftfeuchtigkeit begünstigt die mit einem Phasenübergang verbundene Kondensation des reduzierten Stickstoffs auf Aerosolpartikeln.

Eine Abnahme des Ammoniak-Mischungsverhältnisses bei hoher Luftfeuchte ist bei den Daten der eigenen Untersuchung nur ansatzweise zu erkennen (Abbildung 3.30).

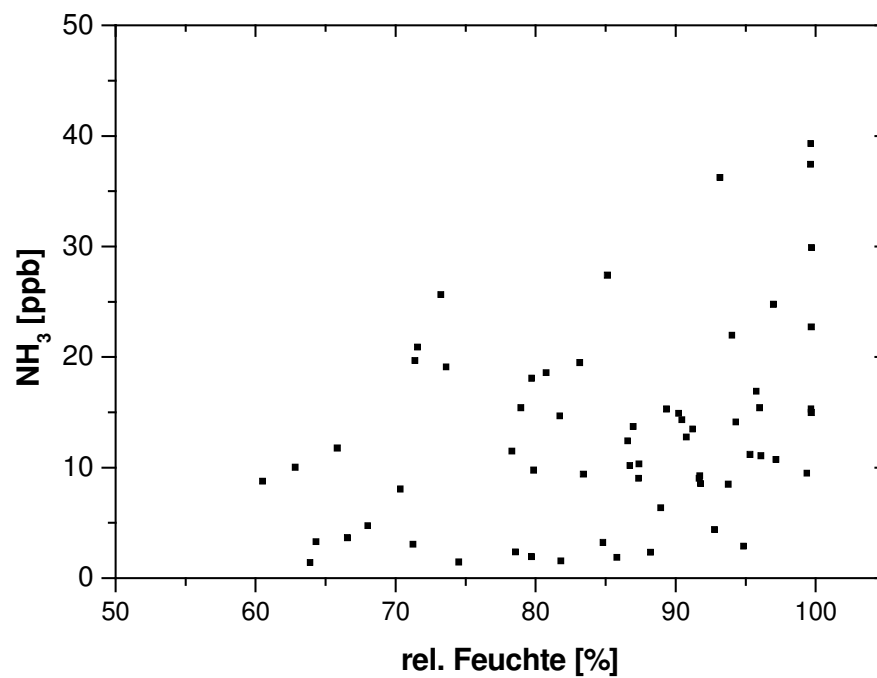


Abbildung 3.30: Streudiagramm der Tagesmittelwerte der relativen Luftfeuchte gegen die Ammoniak-Tages-Medianwerte im Untersuchungszeitraum.

Abbildung 3.31 zeigt den Anteil des NH_x in der Gasphase in Abhängigkeit zur Luftfeuchtigkeit. Die Datengrundlage sind für NH₃ und relative Luftfeuchte die Medianwerte der Zeiträume der Impaktorprobennahme.

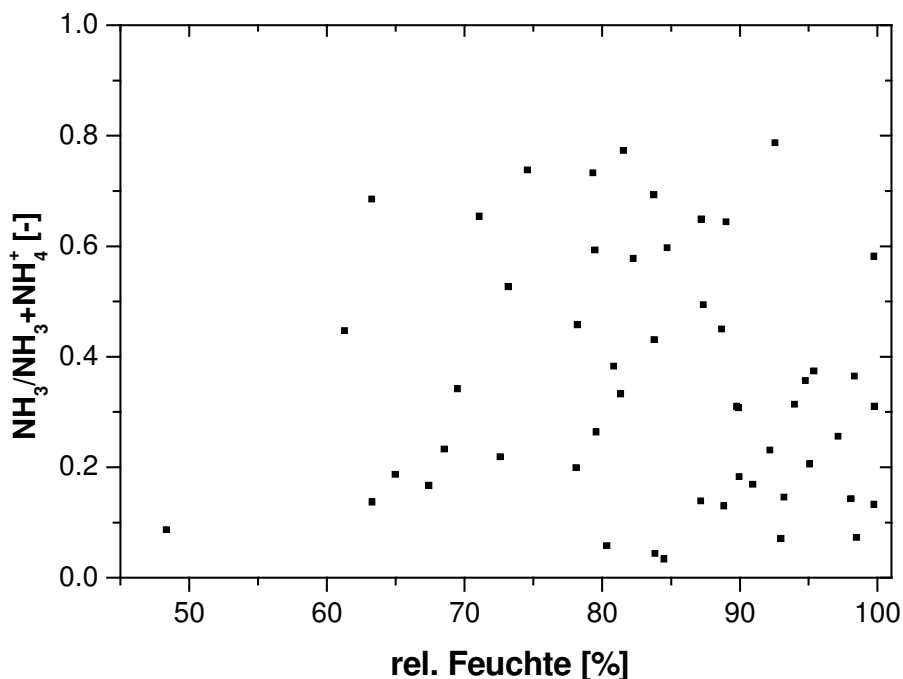


Abbildung 3.31: Anteil des reduzierten Stickstoffs in der Gasphase in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

Ein Einfluss ist hier wiederum nur in Ansätzen zu erkennen. Eine Erklärung für den nur schwach ausgeprägten Zusammenhang kann der in Kapitel 3.4.1 gezeigte Einfluss des Kraftverkehrs auf die Ammoniak-Immission am Messstandort sein. Durch die räumliche Nähe von Emission und Messung sind die NH_3 -Immissionen stark von der Quelle beeinflusst. Die Bedeutung der Wechselwirkung mit der Partikelphase ist wegen des geringen Alters der Immissionen bei Erreichen des Messstandortes noch gering.

Die gute Wasserlöslichkeit des Ammoniaks macht feuchte Deposition zu einer effektiven Senke. In einzelnen Situationen kann dieser Vorgang bei Niederschlagsereignissen gezeigt werden. In diesen Situationen fällt auch der Anstieg der Luftfeuchtigkeit und das Sinken der Ammoniakkonzentrationen zusammen. In Abbildung 3.32 ist dieser Vorgang am Beispiel vom 15.02.2006 dargestellt. Auffällig ist hier, dass das Ammoniak-Mischungsverhältnis zu Beginn des Niederschlag-Zeitraums am Mittag schnell auf ein Niveau von etwa 10 ppb abfällt, um dann bei fortwährendem Niederschlag wesentlich langsamer weiter zu sinken. Eine Begründung hierfür kann die

während des Niederschlagsereignisses fortdauernde Ammoniakemission durch den Straßenverkehr sein. Eine weitere Erklärung kann ein ‚Memory-Effekt‘ des eingesetzten Messgerätes sein, der die Abbildung plötzlich stark abfallender Konzentrationen verhindert (siehe Kapitel 3.4.1).

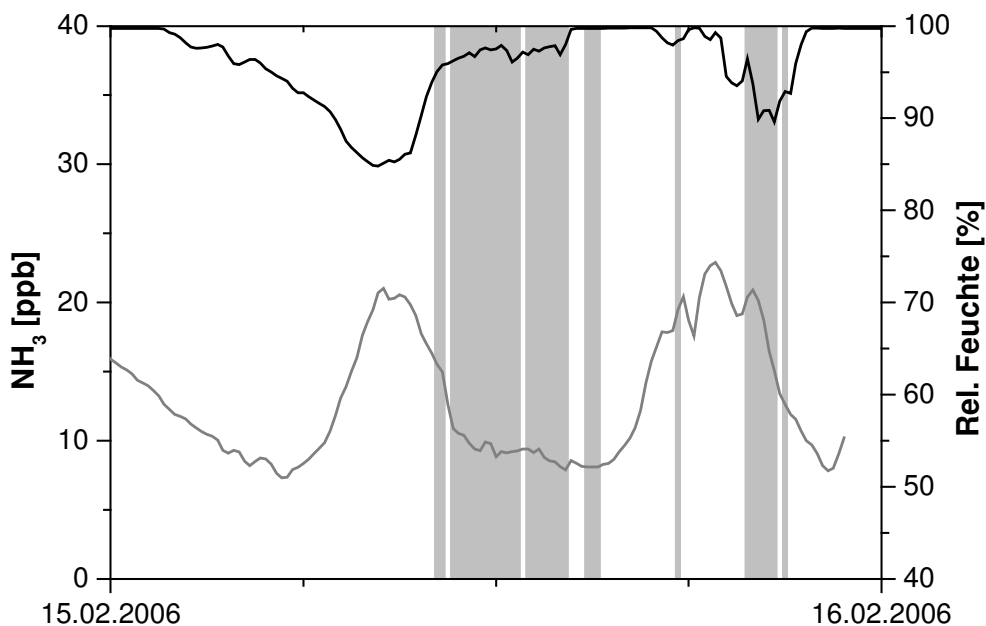


Abbildung 3.32: Niederschlag, rel. Luftfeuchte und NH₃ am 15.02.2006 am Messstandort. Graue Linie: NH₃, schwarze Linie: rel. Luftfeuchte, graue Balken: Zeiträume mit Niederschlag.

3.5 Ammoniak und Feinstaub

3.5.1 Reduzierter Stickstoff (NH_x) in Gas- und Partikelphase

Reduzierter Stickstoff kommt in der Atmosphäre in der Gasphase als Ammoniak und in der Partikelphase als Ammonium vor. Für atmosphärisches Ammoniak ist neben der Deposition die Gas-zu-Partikel-Konversion eine wichtige Senke (SEINFELD & PANDIS 1998). Für Ammonium stellt der Phasenübergang des Ammoniaks die einzige Quelle dar (ASMANN et al. 1998). Es kann davon ausgegangen werden, dass nahezu das gesamte partikuläre Ammonium aus gasförmigem Ammoniak entstanden ist.

Abbildung 3.33 zeigt die Konzentrationsverläufe von NH_3 und NH_4^+ . Für die Darstellung wurden nur die Zeiträume berücksichtigt, in denen Impaktorproben genommen wurden. Zur Darstellung der Ammoniakkonzentrationen wurden die Mediane der Konzentrationen über die jeweiligen Zeiträume der Impaktorprobenahme berechnet.

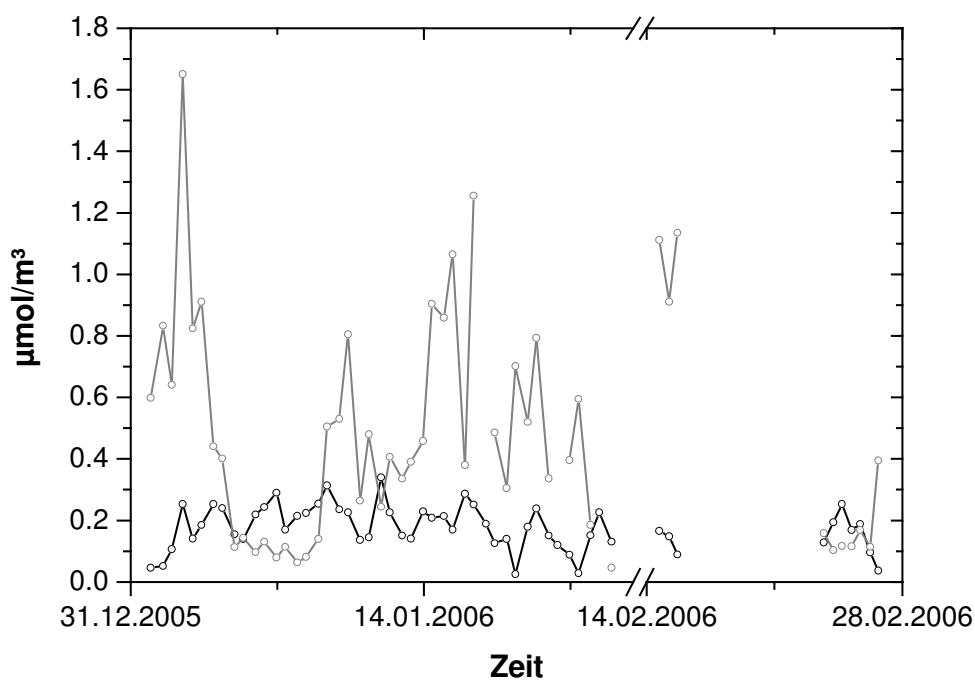


Abbildung 3.33: Konzentrationsverläufe von NH_3 und NH_4^+ im Messzeitraum am Standort Steinfurter Straße. Dargestellt sind nur Zeiträume mit Messwerten des NH_4^+ . Schwarz: NH_4^+ , Grau: NH_3 .

Während des Messzeitraums war zumeist deutlich mehr reduzierter Stickstoff in der Gasphase als in der Partikelphase vorhanden. Eine Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe kann nicht erkannt werden.

Eine Korrelation der Konzentrationen von Ammoniak nach Ammonium liegt nicht vor (Abbildung 3.34, $R=-0,07$). Die Mediankonzentrationen der betrachteten Daten betragen für NH_3 0,4 und für NH_4^+ 0,17 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$. Demnach ist das mittlere Verhältnis von gasförmigem zu partikulärem reduziertem Stickstoff 7 zu 3.

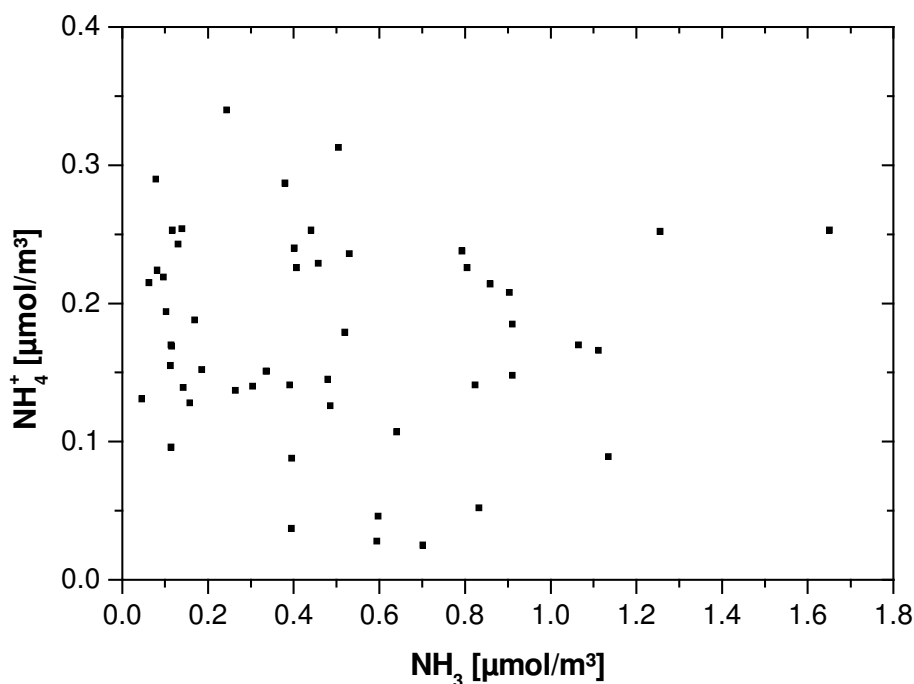


Abbildung 3.34: Streudiagramm der NH_3 - gegen die NH_4^+ -Konzentrationen am Messstandort Steinfurter Straße.

Durch die oben erwähnten Senken für Ammoniak wird sich mit zunehmenden Alter einer Luftmasse die Konzentration von Ammoniak verringern. Durch Gas-zu-Partikel-Konversion kann ein Teil des aus der Gasphase entfernten Ammoniaks in der Partikelphase der Luft gebunden werden. Zeitnah emittiertes NH_x wird vorwiegend in der Gasphase vorliegen. Mit zunehmenden Alter der Luftmasse kann der NH_x -Anteil in der Partikelphase steigen.

Der gezeigte fehlende Zusammenhang zwischen den gemessenen Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationen kann durch den Einfluss eines Emittenten in unmittelbarer Nähe des Messpunktes erklärt werden. Wie in Kapitel 3.4 gezeigt, ist am Standort der Kraftverkehr eine wesentliche Quelle für die Ammoniakimmissionen. Der Vergleich der Konzentrationen von Ammoniak und Ammonium bestätigt dieses Ergebnis.

Ammonium bildet üblicherweise das quantitativ wichtigste Kation im troposphärischem Aerosol (SEINFELD & PANDIS 1998). Der hohe gasförmige Anteil des NH_x am Standort birgt Potenzial zu Bildung und Wachstum von Partikeln. Hierfür sind saure Bestandteile in der Gasphase der Luft notwendig, die durch die Reaktion mit Ammoniak neutralisiert

werden können. Vorläuferstoffe solcher sauren Bestandteile können z.B. NO_x und SO_2 sein, die ebenfalls vom Kraftverkehr emittiert werden.

4 Zusammenführende Diskussion

Die gemessenen Ammoniak-Werte weisen einige Merkmale auf, die auf den Einfluss eines nahen Emittenten hinweisen.

Besonders auffällig ist die Höhe der gemessenen Konzentrationen. Im Vergleich zu NH_3 -Messwerten, die im Rahmen einer früheren Untersuchung im Frühling/Sommer 2004 in Münster aufgenommen wurden (VOGT et al. 2005), haben die eigenen Werte ein höheres Niveau.

Das ist auffällig, weil im Gegensatz zum Vergleichszeitraum im Zeitraum der eigenen Untersuchung durch die Jahreszeit bedingt mit einer wesentlich geringeren Ammoniak-Emission der Landwirtschaft zu rechnen ist.

Während des Messzeitraums war zumeist wesentlich mehr reduzierter Stickstoff (NH_x) in der Gasphase als in der Partikelphase der Luft: Im Mittel lagen 70 % des NH_x in der Gasphase vor. Die Konzentrationen von NH_3 und NH_4^+ zeigten in ihren zeitlichen Verläufen keinen Zusammenhang. Bei einer Messung in größerem Abstand zum NH_3 -Emittenten wäre durch Gas-zu-Partikel-Konversion ein Zusammenhang des NH_x in Gas- und Partikelphase zu erwarten.

Verschiedene meteorologische Bedingungen begünstigen den Phasenübergang des NH_x : In Situationen mit hoher Luftfeuchtigkeit ist ein größerer Anteil des NH_x in der Partikelphase zu erwarten. Dieser Effekt ist durch die hohe Löslichkeit des NH_3 in Wasser bedingt. Auf der durch die hohe Luftfeuchtigkeit nassen Oberfläche von Aerosolpartikeln kann sich NH_3 lösen (SEINFELD & PANDIS 1998). Die eigenen Messwerte lassen diesen Vorgang aber nur in Ansätzen erkennen.

Umgekehrt ist durch die geringere Löslichkeit von Ammoniak bei höheren Temperaturen ein höherer NH_x -Anteil in der Gasphase zu erwarten (SEINFELD & PANDIS 1998). Hohe Ammoniak-Werte oder ein höherer NH_x -Anteil in der Gasphase bei höheren Temperaturen konnten im Messzeitraum nicht beobachtet werden.

Häufig zeigten die NH_3 -Werte einen deutlichen Tagesgang mit hohen Konzentrationen am Tage und sinkenden Werten in der Nacht. Dies ist durch ein periodisches Wirken eines Emittenten oder einer Senke am Messstandort zu erklären.

Die Immissionen der Stickoxide am Standort zeigen einen deutlichen Tagesgang. Die Zusammensetzung des NO_x am Standort ist nicht konstant. Bei hohen Konzentrationen überwiegt der Anteil des NO am NO_x . Bei niedrigen NO_x -Werten ist der NO_2 -Anteil höher.

Da Stickoxide hauptsächlich als NO emittiert werden (HELBIG et al. 1999), ist dies ein Zeichen für den unmittelbaren Einfluss eines Emittenten am Standort bei Situationen mit hohen NO_x -Konzentrationen.

Der Messstandort an der Steinfurter Straße ist deutlich vom Kraftverkehr geprägt. An einem als beispielhaft betrachteten Werktag nach dem Untersuchungszeitraum wurden bei einer Verkehrszählung am Messstandort 30119 Fahrzeuge gezählt. Die Mediantagesgänge der Werktage von NO und NO_x korrelieren sehr gut mit den Daten der Verkehrszählung ($r=0,947$). Der Verkehr ist der wesentliche Emittent für NO_x am Standort.

Dass über die Abgase des Kraftverkehrs, besonders von Fahrzeugen mit Drei-Weg-Katalysator, auch Ammoniak emittiert wird, ist bekannt (UBA 2005). Auch der NH_3 -Mediantagesgang der Werktage zeigt Übereinstimmungen mit den Daten der Verkehrszählung. Die Korrelation ist jedoch weniger eng als die von Verkehrszahlen nach Stickoxiden ($r=0,659$). Im Tagesverlauf zeigt Ammoniak im Vergleich zu NO_x bzw. zu den Verkehrszahlen ein zeitverzögertes Verhalten. Besonders auffällig ist die langsamere Abnahme der NH_3 -Konzentrationen nach der abendlichen Verkehrsspitze. Für dieses Verhalten konnten zwei Erklärungsansätze gefunden werden. Zum einen können die Ammoniak-Werte durch ihre gegenüber den NO_x -Werten längere durchschnittliche Verweilzeit in der Atmosphäre eine Hysterese zeigen. Eine weitere Erklärung kann ein ‚Memory-Effekt‘ des eingesetzten NH_3 -Messgerätes sein. Dieser könnte die Abbildung großer Konzentrationssprünge verhindern.

Beide Effekte würden dafür sorgen, dass der Zusammenhang zwischen Verkehr bzw. NO_x und NH_3 weniger eng erscheint, als er in der Realität ist.

Die Lage der Messstation am Rand des inneren Stadtgebietes erlaubt die parallel zum Straßenverlauf herantransportierten Luftmassen nach ihrer Herkunft als ‚ländlich‘ (Nordwestwind) und ‚urban‘ (Südostwind) geprägt getrennt zu betrachten.

Die NH_3 -Werte zeigen keinen großen Unterschied zwischen ‚ländlicher‘ und ‚urbaner‘ Herkunft. Über die Windrichtung ist keine NH_3 -Punktquelle auszumachen. Der Einfluss einzelner ‚ländlichen‘ Luftmassen zugeordneter Stallungen der intensiven Viehhaltung auf die Messwerte kann damit nicht erkannt werden.

Die NO_x -Daten zeigen für ‚urbane‘ Luftmassen hingegen eine deutliche Erhöhung. Diese ist auf ein Kraftwerk am südöstlichen Stadtrand und den im Winter stattfindenden Hausbrand zurückzuführen. Da die NH_3 -Werte in ‚urbanen‘ Luftmassen nicht erhöht sind, kann der Kraftverkehr für die Erhöhung des NO_x aus der Stadt nicht verantwortlich sein.

Die NH_3 - und NO_x -Messwerte zeigen bei Querwind im Lee der Randbebauung (Südwest-Wind) ein gegenüber den Daten aus Luv-Situationen (Nordost-Wind) erhöhtes Niveau. Die Erhöhung ist für NH_3 und NO_x allerdings nicht gleich groß.

In Straßenschluchten ist bei quer zum Straßenverlauf liegenden Windrichtungen durch die Randbebauung eine Wirbelbildung möglich. Diese Wirbel können die Höhe der am Straßenrand auftretenden Immissionen von in der Straße emittierten Luftschadstoffen beeinflussen (LIES & SCHULZE 1988, HELBIG et al. 1999).

Solche Wirbel können am Standort zu den beschriebenen Konzentrationsunterschieden beitragen. Ihr Einfluss ist aber nicht gesichert.

Die Verhältniszahl der Medianmischungsverhältnisse von NH_3 und NO_x der Messwerte am Standort beträgt 0,24. Das Verhältnis liegt damit nah an dem in einer anderen Studie ermittelten Emissionsverhältnis für NH_3 und NO_x aus dem Kraftverkehr (0,27) (KEAN et al. 2000). Das zeigt den dominierenden Einfluss des Kraftverkehrs auf die Immissionen am Messstandort. Andere Emittenten haben demnach nur einen geringen Einfluss auf die Medianwerte.

Das am Standort gesammelte PM_{10} hatte zumeist Anzeichen eines gealterten Aerosols. Eine Wechselwirkung mit den gemessenen NH_3 -Werten konnte nur in Form des

ansatzweise beobachteten Phasenübergangs des NH_3 bei hoher Luftfeuchtigkeit festgestellt werden. Durch das hohe NH_3 -Niveau war zur Messzeit aber durchaus Bildungspotenzial für Aerosolpartikel vorhanden.

Durch die Untersuchung konnte der sehr große Einfluss des Kraftverkehrs auf die NH_3 - und NO_x -Immissionen an der Steinfurter Straße gezeigt werden. Trotz des geringen Beitrags des Kraftverkehrs zur Gesamtmenge des in Deutschland emittierten NH_3 kann der Einfluss auf die Immissionen in Nähe zum Emittenten erheblich sein. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass die NH_3 -Konzentration schon wenige Meter abseits der Straße durch erfolgte Deposition stark verringert sein kann (KIRCHNER et al. 2005, CAPE et al. 2004). Die gemessenen Konzentrationen sind von daher nicht für ein größeres Gebiet repräsentativ. Ein Einfluss auf die Bildung von Partikelmaterial konnte nicht festgestellt werden. Doch stellen die gemessenen Ammoniakkonzentrationen ein Potenzial zur Partikelbildung dar. In partikulärer Form gebunden könnten die Ammoniak-Emissionen des Verkehrs über weite Strecken transportiert werden, so dass das NH_3 des Straßenverkehrs Einflüsse an Standorte fernab der Emission nehmen könnte.

5 Ausblick

Der deutliche Einfluss des Straßenverkehrs auf die Ammoniakkonzentrationen direkt am Straßenrand konnte in dieser Untersuchung gezeigt werden. Mit einem etwas erweiterten Versuchsaufbau könnte der Einfluss des Straßenverkehrs noch genauer quantifiziert werden. Insbesondere wäre dies über eine abseits des direkten Verkehrseinflusses aufgenommene Hintergrundkonzentration möglich.

Für weitergehende Aussagen über mögliche ammoniakinduzierte Wachstumsvorgänge des Feinstaubes an verkehrsbeeinflussten Standorten wäre die Kombination der Messung von atmosphärischem Feinstaub, der Sammlung von Partikelmaterial sowie der Messung der Partikelanzahlkonzentration ratsam. Letztere kann in hoher zeitlicher Auflösung mit einem elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI) für den Bereich des PM_{10} , oder einem sequentiell mobility particle sizer (SMPS) für ultrafeine Partikel aufgenommen werden.

6 Literatur

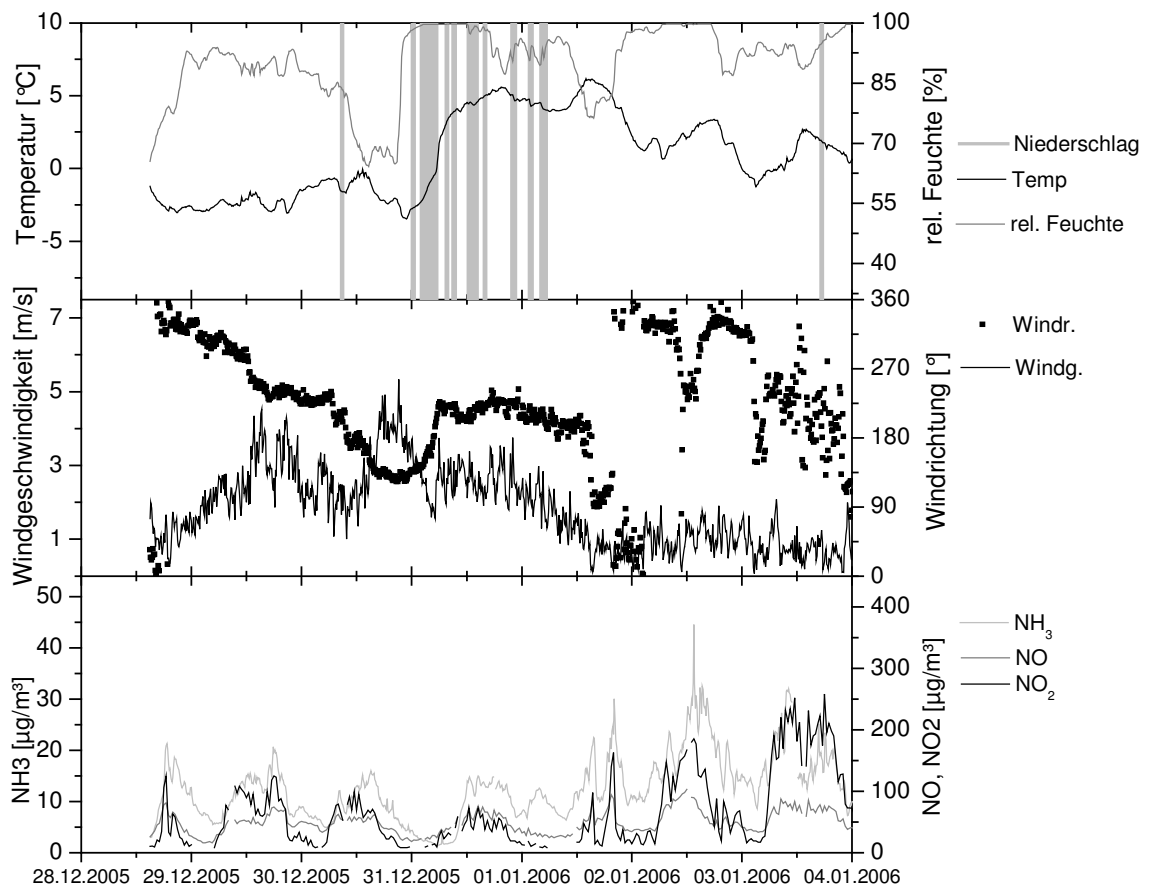
- ALLEN et al. 2001 Allen, J. O., P. R. Mayo, L. S. Hughes, L. G. Salmon & G. R. Cass: Emissions of Size-Segregated Aerosols from On-Road Vehicles in the Caldecott Tunnel. *Environmental Science & Technology* **35**, 4189-4197.
- ASMANN et al. 1998 Asman, W. A. H., E. F. Pinksterboer, H. F. M. Maas, J.-W. Erisman, A. Waijers-Ypelaan, J. Slanina & T.W. Horst (1998): Gradients of the ammonia concentration in a nature reserve: model results and measurements. *Atmospheric Environment* **23**, 2259-2265.
- BAUM et al. 2001 Baum, M. M., E. S. Kiyomiya, S. Kumar, A. M. Lappas, V. A. Kappinus & H. C. Lord (2001): Multicomponent remote sensing of vehicle exhaust by dispersive absorption spectroscopy. 2. Direct on-road ammonia measurements. *Environmental Science & Technology* **35**, 3735-3741.
- BISCHOFF 2006 Bischoff, M. (2006): *Persönliche Mitteilung*.
- BOY & KULMALA 2002 Boy, M. & M. Kulmala (2002): Nucleation events in the continental boundary layer: Influence of physical and meteorological parameters. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2**, 1-16.
- BURKHARDT et al. 1998 Burkhardt, J., M. A. Sutton, C. Milford, R. L. Storeton-West & D. Fowler (1998): Ammonia concentrations at a site in southern Scotland from 2 yr of continuous measurements. *Atmospheric Environment* **32**, 325-331.
- CAPE et al. 2004 Cape, J. N., Y. S. Tang, N. van Dijk, L. Love, M. A. Sutton & S. C. F. Palmer (2004): Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition. *Environmental Pollution* **132**, 469-478.
- DWD 2006a Deutscher Wetterdienst: http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/prod/monitoring/wlk/abfrage_wlktxt.htm. Abgerufen am 15.08.2006.
- DWD 2006b Deutscher Wetterdienst: <http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/prod/monitoring/beschreibung.htm>. Abgerufen am 15.08.2006.
- EMMENEGGER et al. 2004 Emmenegger, L., J. Mohn, M. Sigrüst, D. Marinov, U. Steinemann, F. Zumsteg & M. Meier (2004): Measurement of ammonia emissions using various techniques in a comparative tunnel study. *International journal of environment and pollution* **22**, 326-341.
- FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000 Finlayson-Pitts, B. J. & J. N. Pitts (2000): Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, San Diego. 969 S.

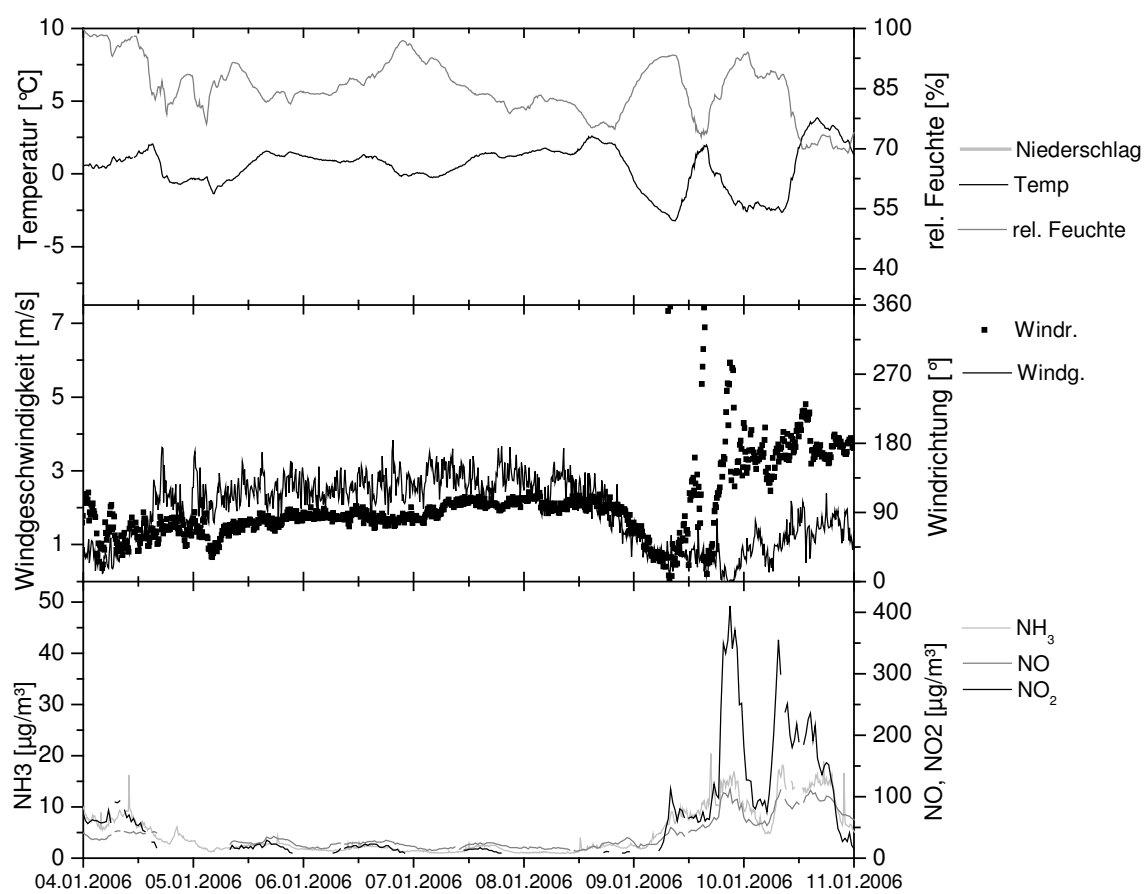
- FRASER & CASS 1998 Fraser, M. P. & G. R. Cass (1998): Detection of Excess Ammonia Emissions from In-Use Vehicles and the Implications for Fine Particle Control. *Environmental Science & Technology* **32**, 1053-1057.
- HELBIG et al. 1999 Helbig, A., J. Baumüller, M. J. Kerschgens (Hrsg.) (1999): Stadtklima und Luftreinhaltung. Springer, Berlin. 467 S.
- HOBBS 2000 Hobbs, P. V.(2000):Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences. Second Edition. Cambridge University Press, Cambridge. 209 S.
- HORVATH & SUTTON 1998 Horvarth, L. & M. A. Sutton (1998): Long-term record of ammonia and ammonium concentrations at K-Puszt, Hungary. *Atmospheric Environment* **32**, 339-344.
- KEAN et al. 2000 Kean, A. J., R. A. Harley, D. Littlejohn & G. R. Kendall (2000): On-Road Measurement of Ammonia and Other Motor Vehicle Exhaust Emissions. *Environmental Science & Technology* **34**, 3535-3539.
- KIRCHNER et al. 2000 Kirchner, M., S. Braeutigam, H. Römmelt, E. Feicht & A. Kettrup (2000): Ammoniakimmissionen aus dem Verkehrsbereich. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* **60**, 383-388.
- KIRCHNER et al. 2002 Kirchner, M., S. Braeutigam, E. Feicht & M. Löflund (2002): Ammonia emissions from vehicles and the effects on ambient air concentrations. *Fresenius Environmental Bulletin* **11**, 454-458.
- KIRCHNER et al. 2005 Kirchner, M., G. Jakobi, E. Feicht, M. Bernhardt & A. Fischer (2005): Elevated NH₃ and NO₂ air concentrations and nitrogen deposition rates in the vicinity of a highway in Southern Bavaria. *Atmospheric Environment* **39**, 4531-4542.
- KLEMM 2004: Klemm, O. (2004): Skript zur Vorlesung: Umweltmeteorologie.
- KULMALA et al. 2000 Kulmala, M., L. Pirjola & J. M. Mäkelä (2000): Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature* **404**, 66-69.
- LAUER & BENDIX 2004 Lauer, W. & J. Bendix (2004): Klimatologie. Westermann Schulbuchverlag GmbH, Braunschweig. 352 S.
- LIES & SCHULZE 1988 Lies, K.-H. & J. Schulze (1988): Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten. Volkswagen AG, Wolfsburg. 128 S.
- LÖFLUND et al. 2002 Löflund, M., A. Kasper-Giebel, S. Stopper, H. Urban, P. Biebl, M. Kirchner, S. Braeutigam & H. Puxbaum (2002): Monitoring ammonia in urban, inner alpine and pre-alpine ambient air. *Journal of Environmental Monitoring* **4**, 205-209.
- LUA NRW 2006 Landesumweltamt NRW: <http://www.lua.nrw.de/luft/temes/stat.htm#verkehr>. Abgerufen am 11.03.2006.
- LUA NRW 2006b Landesumweltamt NRW: <http://www.lua.nrw.de/veroeffentlichungen/handbhandzettel/luqswerkstatt.pdf>. Abgerufen am 20.08.2006.

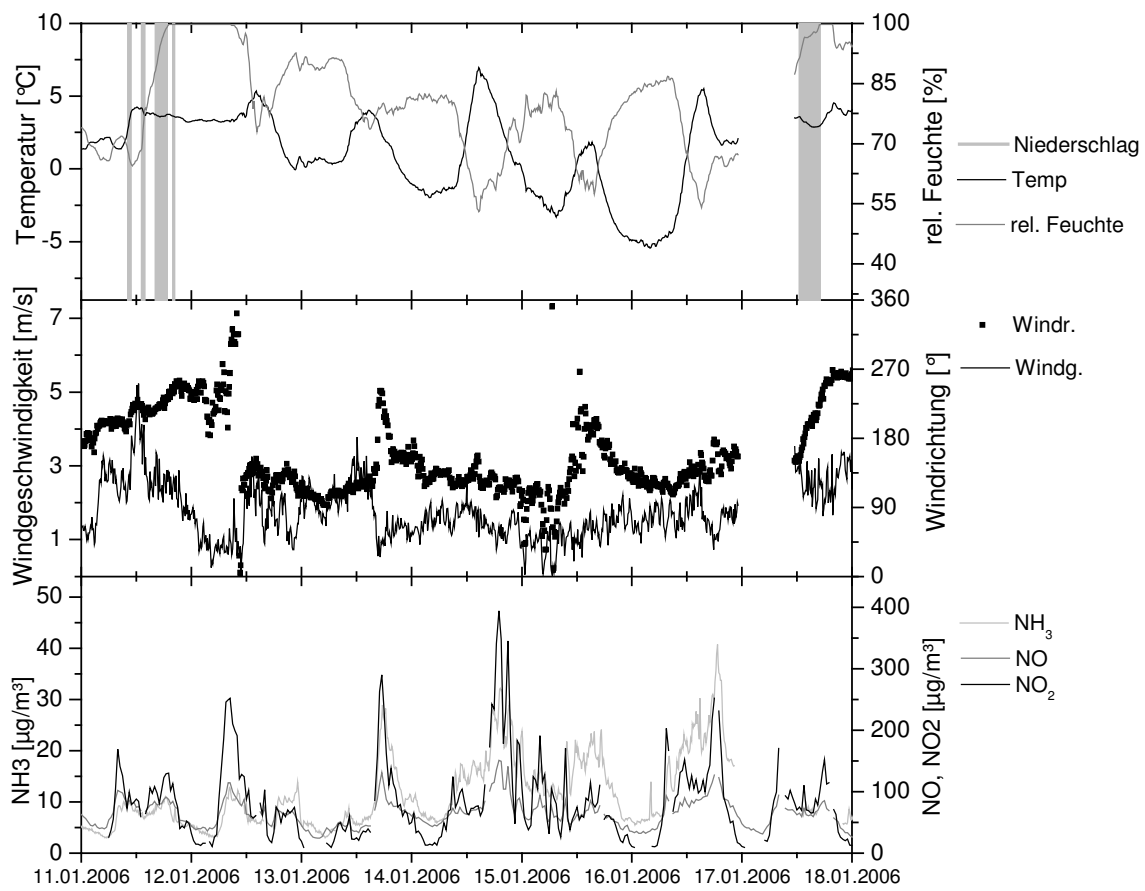
- MOECKLI et al. 1996 Moeckli, M. A., M. Fierz & M. W. Sigrist (1996): Emission Factors for Ethene and Ammonia from a Tunnel Study with a Photoacoustic Trace Gas Detection System. *Environmental Science & Technology* **30**, 2864-2867.
- PERRINO & CATRAMBONE 2004 Perrino, C. & M. Catrambone (2004): Development of a variable-path-length diffusive sampler for ammonia and evaluation of ammonia pollution in the urban area of Rome, Italy. *Atmospheric Environment* **38**, 6667-6672.
- PERRINO et al. 2002 Perrino, C., M. Catrambone, A. Di Menno Di Bucchianico & I. Allegroni (2002): Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment* **36**, 5385-5394.
- SEINFELD & PANDIS 1998 Seinfeld, J. H. & S. N. Pandis (1998): Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1326 S.
- STADTWERKE MÜNSTER 2006 Stadtwerke Münster (2006): Geschäftsbericht 2005. Online unter: <http://www.stadtwerke-muenster.de/unternehmen/downloadcenter/index.php> (01.08.2006). 94 S.
- STROH & DJERADI 2004 Stroh, K. & B. Djeradi (2004): Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. Ammoniak und Ammonium. Online unter: http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/chem/stoff/ammoniak_2004.pdf. Abgerufen am 12.06.2006.
- STUA MS 2005 Staatliches Umweltamt Münster (2005): Stickstoffdeposition im Münsterland. Online unter: http://www.umweltamt.org/ibase/module/medienarchiv/dateien/berichte/2005/stick_depo.pdf. Abgerufen am: 12.06.2006.
- SUTTON et al. 2000 Sutton, M. A., U. Dragosits, Y. S. Tang & D. Fowler (2000): Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment* **34**, 855-869.
- TRUSCOTT et al. 2005 Truscott, A. M., S. C. F. Palmer, G. M. McGowan, J. N. Cape & S. Smart (2005): Vegetation composition of roadside verges in Scotland: the effects of nitrogen deposition, disturbance and management. *Environmental Pollution* **136**, 109-118.
- UBA 2005 Umweltbundesamt (2005): Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland. Elektronische Ressource.
- UBA et al. 2004 Umweltbundesamt Berlin, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft Bern, Umweltbundesamt Wien (2004): Handbuch Emissionsfaktoren des Strassenverkehrs 2.1. Dokumentation. Bern, 127 Seiten.
- VOGT et al. 2005 Vogt, E., A. Held & O. Klemm (2005): Sources and concentrations of gaseous and particulate reduced nitrogen in the city of Munster (Germany). *Atmospheric Environment* **39**, 7393-7402.
- YAMAMOTO et al. 1995 Y

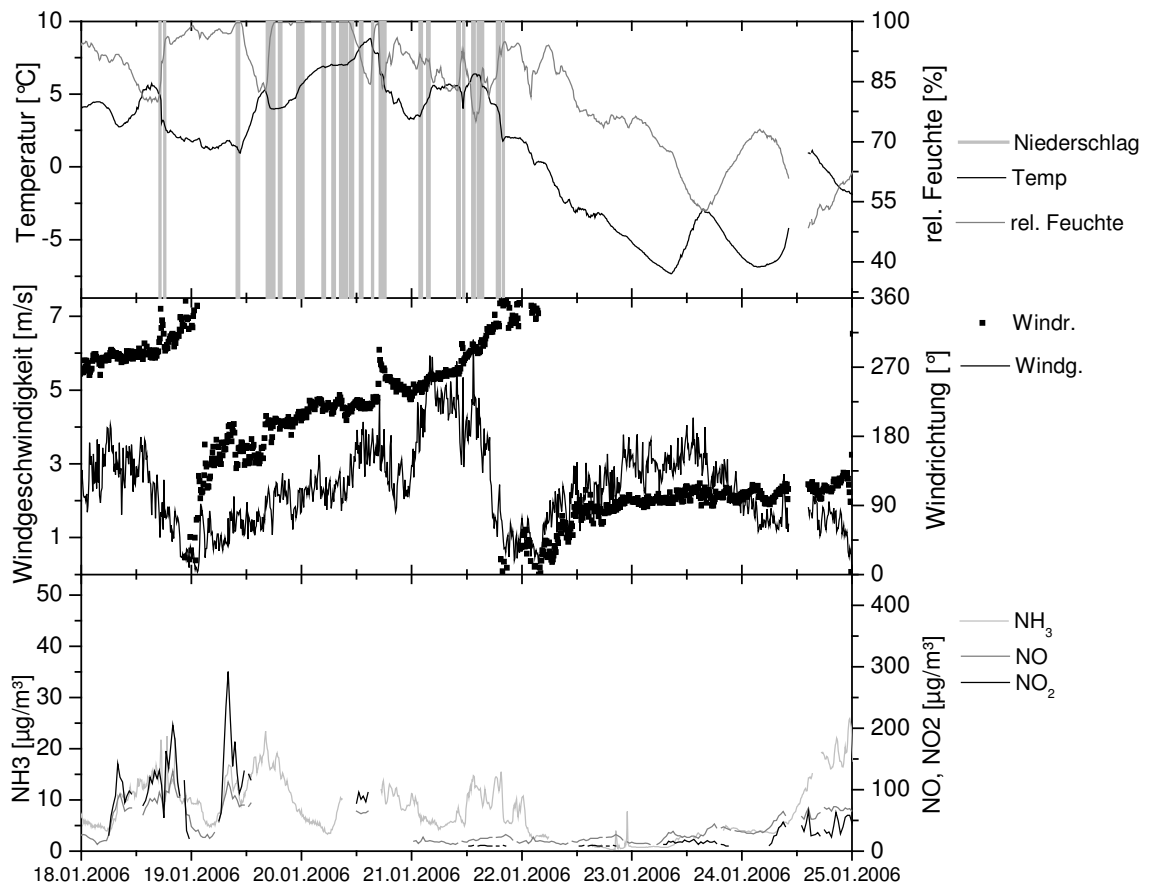
amamoto, N., N. Hideaki, T. Honjo, Y. Yoshiki, K. Suzuki (1995): A long-term study of atmospheric ammonia and particulate ammonium concentrations in Yokohama, Japan. *Atmospheric Environment* **29**, 97-103.

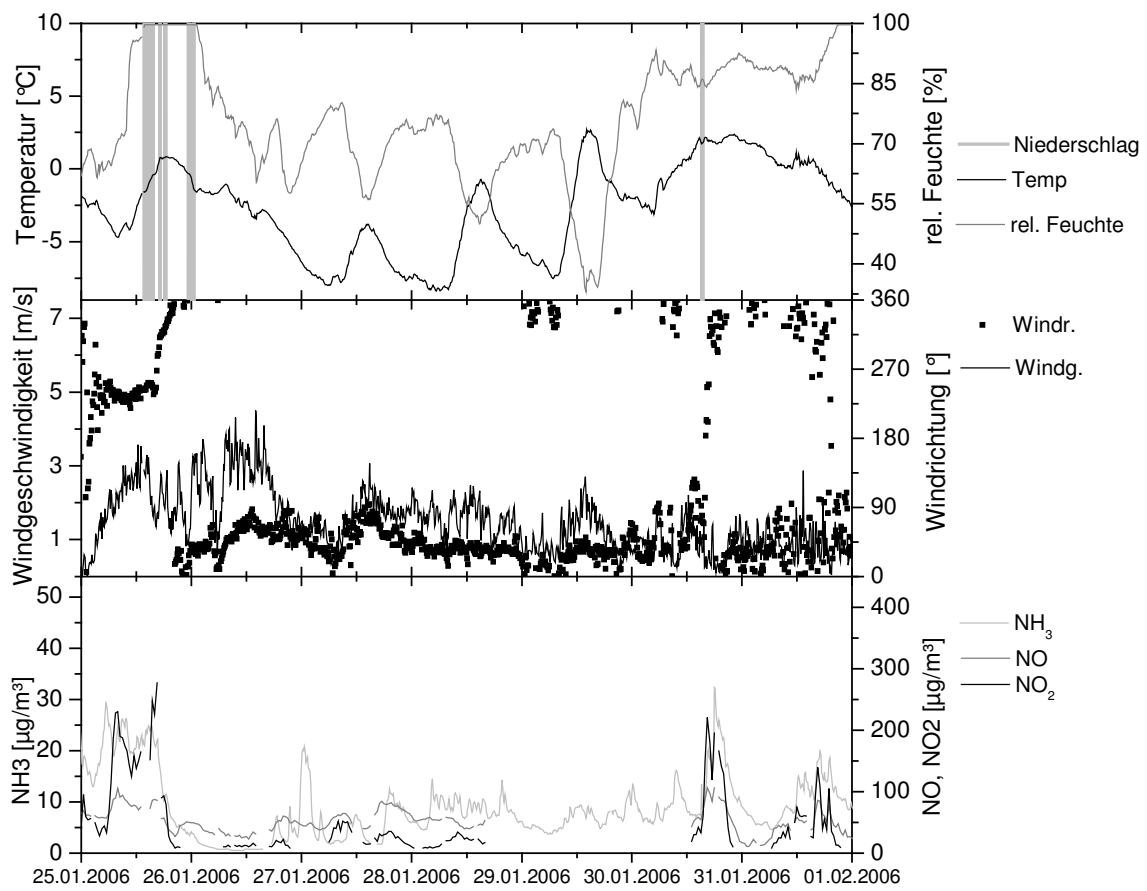
Anhang A Meteorologische und luftchemische Parameter

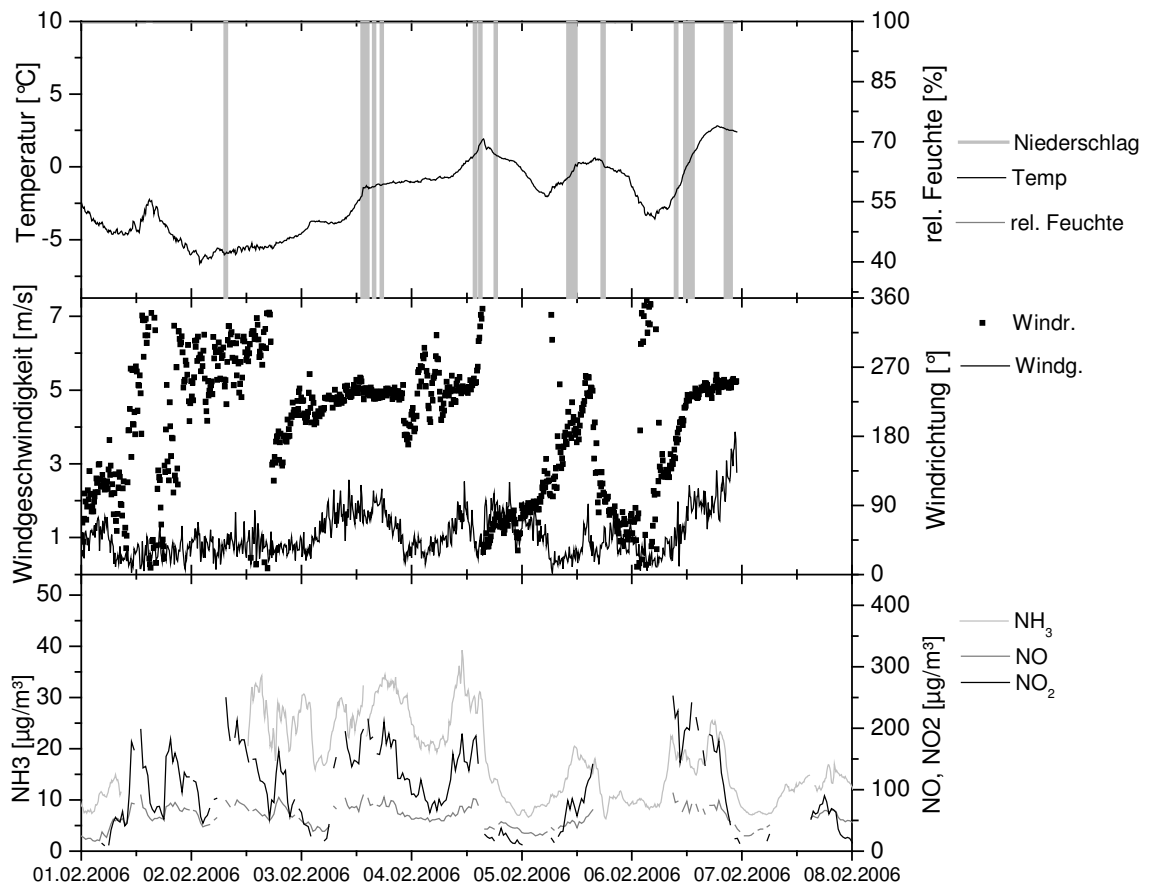


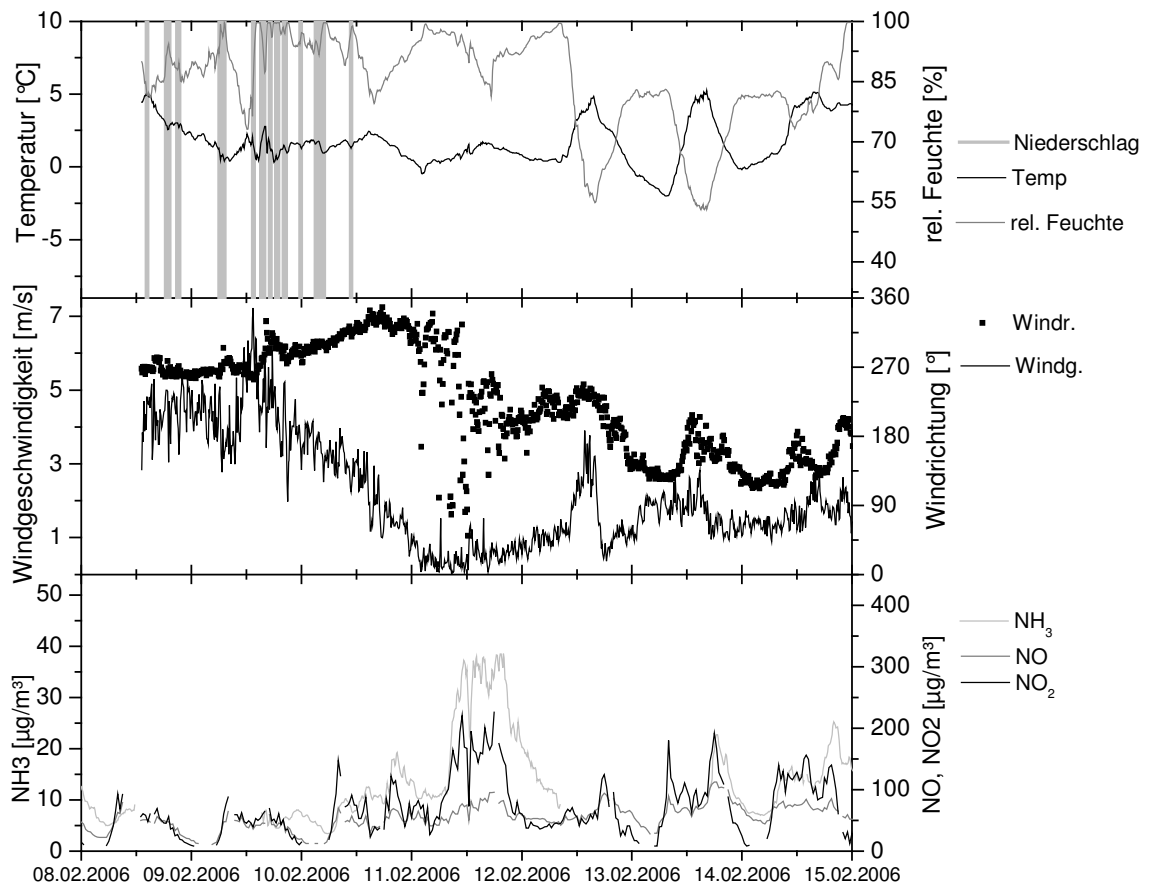


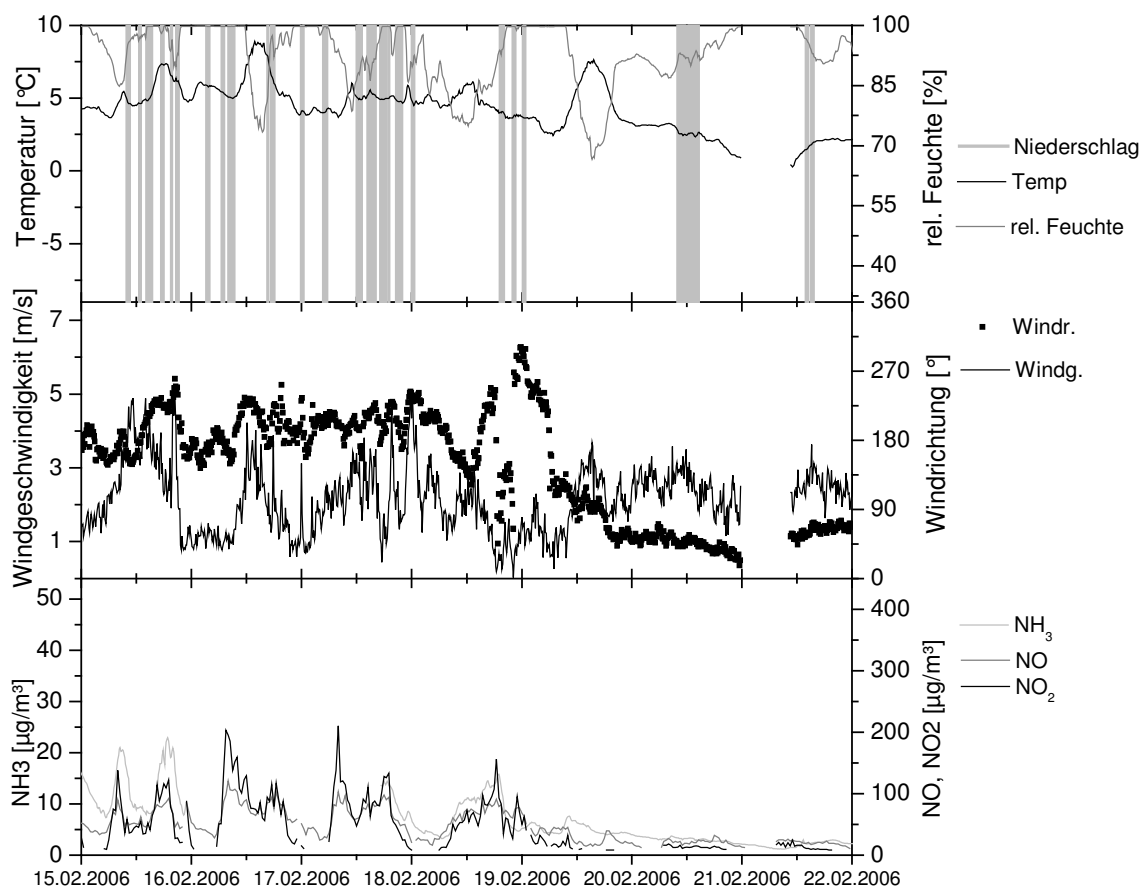


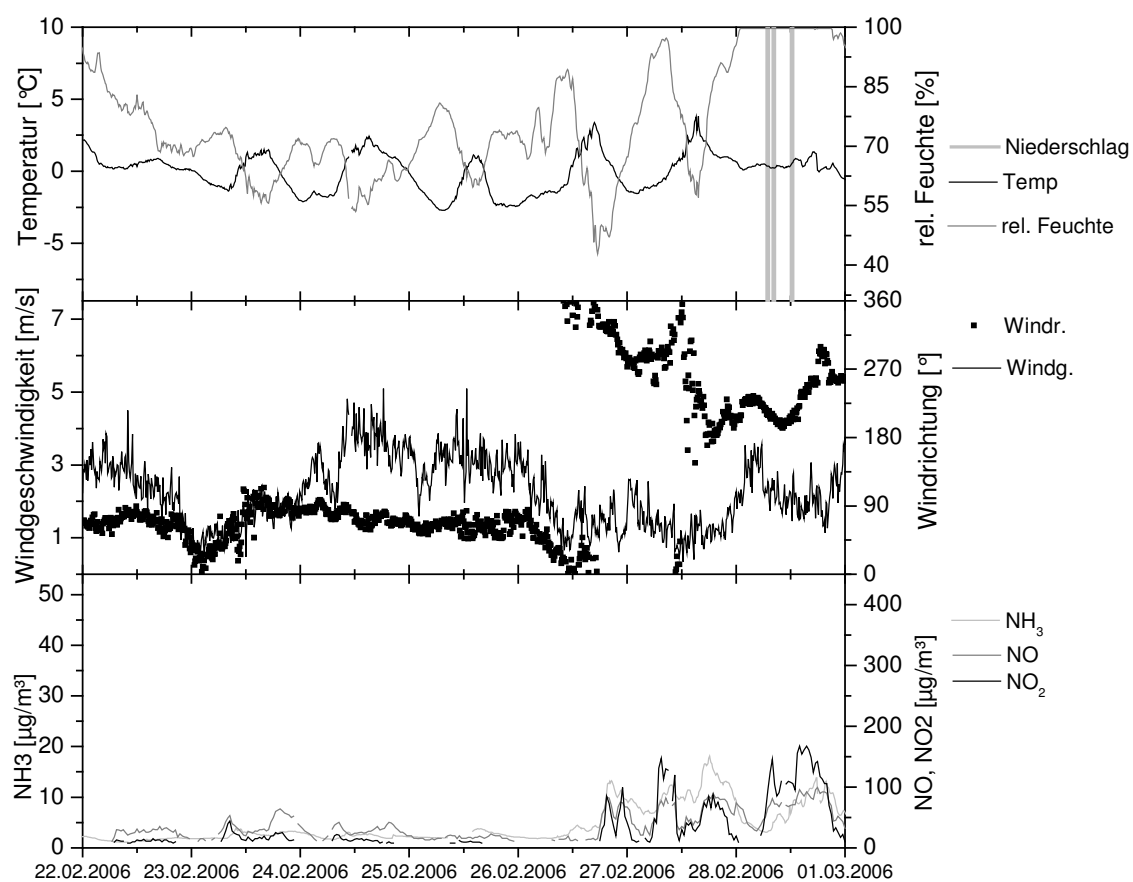












Anhang B PM₁₀-Analyseergebnisse [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Beginn Probennahme	Messdauer [min]	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Stufe
31.12.05 23:00	360	0.060	0.119	0.106	0.581	1
31.12.05 23:00	360	0.295	0.850	0.802	3.959	2
31.12.05 23:00	360	0.402	2.226	1.888	6.801	3
31.12.05 23:00	360	0.064	0.901	0.815	1.274	4
31.12.05 23:00	360	0.000	0.530	0.172	0.741	5
01.01.06 13:00	360	0.103	0.000	0.191	0.173	1
01.01.06 13:00	360	0.313	0.092	0.570	0.502	2
01.01.06 13:00	360	0.417	0.198	0.903	0.819	3
01.01.06 13:00	360	0.097	0.231	0.447	0.139	4
01.01.06 13:00	360	0.000	0.171	0.048	0.098	5
01.01.06 23:00	360	0.194	0.038	0.381	0.233	1
01.01.06 23:00	360	0.615	0.131	1.377	0.930	2
01.01.06 23:00	360	1.047	0.203	2.182	1.650	3
01.01.06 23:00	360	0.079	0.088	0.321	0.115	4
01.01.06 23:00	360	0.000	0.138	0.081	0.052	5
02.01.06 11:30	360	0.064	0.090	0.092	0.129	1
02.01.06 11:30	360	0.288	0.071	0.659	0.872	2
02.01.06 11:30	360	2.977	0.765	5.088	5.694	3
02.01.06 11:30	360	1.134	0.421	1.986	2.401	4
02.01.06 11:30	360	0.093	0.092	0.280	0.101	5
02.01.06 23:00	360	0.090	0.000	0.196	0.260	1
02.01.06 23:00	360	0.528	0.084	1.030	0.996	2
02.01.06 23:00	360	1.761	0.260	3.278	3.089	3
02.01.06 23:00	360	0.123	0.041	0.506	0.290	4
02.01.06 23:00	360	0.034	0.041	0.328	0.000	5
03.01.06 09:00	360	0.118	0.000	0.187	0.092	1
03.01.06 09:00	360	0.712	0.188	1.373	0.765	2
03.01.06 09:00	360	2.261	0.464	4.059	2.878	3
03.01.06 09:00	360	0.208	0.118	0.594	0.371	4
03.01.06 09:00	360	0.044	0.092	0.376	0.105	5
03.01.06 23:00	360	0.147	0.040	0.169	0.185	1
03.01.06 23:00	360	0.718	0.270	1.055	0.651	2
03.01.06 23:00	360	3.211	0.639	4.161	5.026	3
03.01.06 23:00	360	0.463	0.064	0.467	0.721	4
03.01.06 23:00	360	0.032	0.045	0.095	0.042	5
04.01.06 09:00	360	0.127	0.000	0.137	0.184	1
04.01.06 09:00	360	0.342	0.071	0.489	0.500	2
04.01.06 09:00	360	3.271	0.526	4.526	4.486	3
04.01.06 09:00	360	0.598	0.099	0.828	0.996	4
04.01.06 09:00	360	0.000	0.000	0.114	0.000	5
04.01.06 23:00	360	0.045	0.000	0.100	0.098	1
04.01.06 23:00	360	0.513	0.054	0.934	0.670	2
04.01.06 23:00	360	2.107	0.128	3.836	3.568	3
04.01.06 23:00	360	0.138	0.000	0.272	0.308	4
04.01.06 23:00	360	0.000	0.036	0.000	0.000	5
05.01.06 09:00	360	0.056	0.034	0.061	0.127	1
05.01.06 09:00	360	0.517	0.081	0.717	1.049	2
05.01.06 09:00	360	1.746	0.144	2.144	2.994	3
05.01.06 09:00	360	0.196	0.000	0.196	0.382	4
05.01.06 09:00	360	0.000	0.000	0.043	0.000	5
05.01.06 23:00	360	0.035	0.000	0.000	0.057	1
05.01.06 23:00	360	0.533	0.038	0.606	0.999	2
05.01.06 23:00	360	2.923	0.152	2.596	5.877	3
05.01.06 23:00	360	0.424	0.000	0.227	1.301	4
05.01.06 23:00	360	0.043	0.000	0.000	0.091	5
06.01.06 09:00	360	0.059	0.000	0.000	0.117	1
06.01.06 09:00	360	0.451	0.000	0.576	0.702	2

Beginn Probennahme	Messdauer [min]	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Stufe
06.01.06 09:00	360	0.592	0.000	0.442	1.281	4
06.01.06 09:00	360	0.078	0.000	0.061	0.190	5
06.01.06 23:00	360	0.031	0.000	0.000	0.059	1
06.01.06 23:00	360	0.430	0.000	0.515	0.647	2
06.01.06 23:00	360	3.855	0.118	4.413	6.857	3
06.01.06 23:00	360	0.777	0.000	0.527	1.506	4
06.01.06 23:00	360	0.140	0.000	0.115	0.258	5
07.01.06 09:00	360	0.063	0.000	0.086	0.103	1
07.01.06 09:00	360	0.535	0.000	1.001	0.554	2
07.01.06 09:00	360	2.194	0.096	3.545	3.149	3
07.01.06 09:00	360	0.223	0.000	0.113	0.481	4
07.01.06 09:00	360	0.044	0.000	0.000	0.103	5
07.01.06 23:00	360	0.040	0.000	0.045	0.046	1
07.01.06 23:00	360	0.499	0.000	0.835	0.554	2
07.01.06 23:00	360	2.866	0.119	4.195	4.475	3
07.01.06 23:00	360	0.448	0.052	0.368	0.880	4
07.01.06 23:00	360	0.036	0.000	0.000	0.074	5
08.01.06 09:00	360	0.050	0.000	0.059	0.077	1
08.01.06 09:00	360	0.570	0.000	1.044	0.714	2
08.01.06 09:00	360	3.019	0.129	4.402	5.153	3
08.01.06 09:00	360	0.407	0.043	0.319	0.846	4
08.01.06 09:00	360	0.000	0.100	0.000	0.000	5
08.01.06 23:00	360	0.093	0.000	0.143	0.140	1
08.01.06 23:00	360	0.644	0.031	1.249	0.740	2
08.01.06 23:00	360	3.417	0.135	5.890	5.224	3
08.01.06 23:00	360	0.421	0.000	0.495	0.736	4
08.01.06 23:00	360	0.000	0.000	0.000	0.000	5
09.01.06 09:00	360	0.191	0.000	0.369	0.255	1
09.01.06 09:00	360	0.966	0.076	2.015	0.927	2
09.01.06 09:00	360	4.031	0.230	8.137	4.994	3
09.01.06 09:00	360	0.463	0.000	0.781	0.749	4
09.01.06 09:00	360	0.000	0.043	0.040	0.045	5
09.01.06 23:00	360	0.235	0.048	0.347	0.370	1
09.01.06 23:00	360	0.984	0.254	0.000	1.080	2
09.01.06 23:00	360	2.800	0.490	5.055	3.591	3
09.01.06 23:00	360	0.229	0.053	0.000	0.398	4
09.01.06 23:00	360	0.000	0.040	0.000	0.000	5
10.01.06 09:00	360	0.367	0.092	0.748	0.368	1
10.01.06 09:00	360	0.835	0.278	1.780	0.812	2
10.01.06 09:00	360	2.876	0.745	5.287	3.163	3
10.01.06 09:00	360	0.000	0.000	0.000	0.000	4
10.01.06 09:00	360	0.000	0.628	0.075	0.121	5
10.01.06 23:00	360	0.073	0.000	0.124	0.090	1
10.01.06 23:00	360	0.370	0.041	0.709	0.414	2
10.01.06 23:00	360	1.819	0.159	3.181	2.197	3
10.01.06 23:00	360	0.210	0.000	0.406	0.293	4
10.01.06 23:00	360	0.000	0.000	0.000	0.000	5
11.01.06 09:00	360	0.161	0.036	0.294	0.202	1
11.01.06 09:00	360	0.473	0.113	0.989	0.476	2
11.01.06 09:00	360	1.769	0.433	3.403	1.949	3
11.01.06 09:00	360	0.220	0.437	0.533	0.415	4
11.01.06 09:00	360	0.000	0.701	0.093	0.069	5
11.01.06 23:00	360	0.043	0.000	0.043	0.108	1
11.01.06 23:00	360	0.454	0.050	0.740	0.664	2
11.01.06 23:00	360	4.021	0.511	7.921	4.845	3
11.01.06 23:00	360	1.349	0.368	2.435	1.922	4
11.01.06 23:00	360	0.264	0.467	0.809	0.480	5
12.01.06 09:00	360	0.125	0.000	0.227	0.113	1
12.01.06 09:00	360	0.436	0.097	0.797	0.345	2
12.01.06 09:00	360	2.614	0.740	5.199	3.413	3
12.01.06 09:00	360	0.776	0.372	2.218	1.188	4
12.01.06 09:00	360	0.120	0.366	0.874	0.301	5
12.01.06 23:00	360	0.096	0.000	0.291	0.069	1

Beginn Probennahme	Messdauer [min]	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Stufe
12.01.06 23:00	360	1.766	0.092	5.043	1.381	3
12.01.06 23:00	360	0.146	0.000	0.543	0.171	4
12.01.06 23:00	360	0.000	0.036	0.112	0.000	5
13.01.06 09:00	360	0.085	0.000	0.205	0.076	1
13.01.06 09:00	360	0.696	0.045	1.843	0.379	2
13.01.06 09:00	360	1.674	0.111	4.350	1.540	3
13.01.06 09:00	360	0.080	0.000	0.152	0.134	4
13.01.06 09:00	360	0.000	0.000	0.000	0.000	5
13.01.06 23:00	360	0.171	0.000	0.444	0.163	1
13.01.06 23:00	360	0.897	0.037	2.225	0.565	2
13.01.06 23:00	360	2.861	0.116	7.147	2.367	3
13.01.06 23:00	360	0.199	0.000	0.463	0.252	4
13.01.06 23:00	360	0.000	0.139	0.055	0.045	5
14.01.06 09:00	360	0.274	0.037	0.685	0.172	1
14.01.06 09:00	360	1.023	0.146	2.696	0.508	2
14.01.06 09:00	360	2.225	0.241	5.742	1.410	3
14.01.06 09:00	360	0.201	0.081	0.635	0.220	4
14.01.06 09:00	360	0.035	0.129	0.299	0.048	5
14.01.06 23:00	360	0.269	0.036	0.604	0.237	1
14.01.06 23:00	360	0.932	0.195	2.266	0.587	2
14.01.06 23:00	360	2.405	0.342	5.968	1.751	3
14.01.06 23:00	360	0.247	0.091	0.632	0.277	4
14.01.06 23:00	360	0.000	0.157	0.183	0.056	5
15.01.06 09:00	360	0.365	0.094	0.956	0.307	1
15.01.06 09:00	360	1.038	0.168	2.783	0.676	2
15.01.06 09:00	360	1.531	0.203	3.837	1.247	3
15.01.06 09:00	360	0.127	0.106	0.327	0.172	4
15.01.06 09:00	360	0.000	0.174	0.038	0.000	5
15.01.06 23:00	360	0.136	0.000	0.337	0.133	1
15.01.06 23:00	360	0.796	0.041	1.841	0.649	2
15.01.06 23:00	360	3.598	0.113	7.746	4.164	3
15.01.06 23:00	360	0.655	0.000	1.060	0.927	4
15.01.06 23:00	360	0.000	0.000	0.096	0.000	5
16.01.06 09:00	360	0.381	0.036	0.808	0.233	1
16.01.06 09:00	360	0.981	0.127	2.165	0.513	2
16.01.06 09:00	360	2.741	0.279	5.863	1.844	3
16.01.06 09:00	360	0.420	0.151	0.909	0.398	4
16.01.06 09:00	360	0.030	0.282	0.243	0.063	5
16.01.06 23:00	360	0.103	0.000	0.211	0.071	1
16.01.06 23:00	360	0.709	0.000	1.607	0.379	2
16.01.06 23:00	360	2.224	0.085	5.031	1.502	3
16.01.06 23:00	360	0.349	0.000	0.762	0.343	4
16.01.06 23:00	360	0.032	0.134	0.139	0.045	5
17.01.06 09:00	360	0.105	0.000	0.174	0.119	1
17.01.06 09:00	360	0.403	0.042	0.760	0.302	2
17.01.06 09:00	360	1.624	0.162	3.050	1.273	3
17.01.06 09:00	360	0.145	0.150	0.338	0.200	4
17.01.06 09:00	360	0.000	0.412	0.036	0.000	5
17.01.06 23:00	360	0.045	0.000	0.000	0.071	1
17.01.06 23:00	360	0.580	0.116	0.650	0.644	2
17.01.06 23:00	360	1.527	0.359	2.041	1.576	3
17.01.06 23:00	360	0.271	0.435	1.228	0.217	4
17.01.06 23:00	360	0.097	0.578	0.670	0.147	5
18.01.06 09:00	360	0.095	0.000	0.195	0.068	1
18.01.06 09:00	360	0.131	0.033	0.250	0.115	2
18.01.06 09:00	360	0.131	0.135	0.362	0.122	3
18.01.06 09:00	360	0.067	0.731	0.576	0.166	4
18.01.06 09:00	360	0.026	0.987	0.186	0.183	5
18.01.06 23:00	360	0.092	0.000	0.257	0.065	1
18.01.06 23:00	360	0.690	0.077	1.667	0.388	2
18.01.06 23:00	360	2.237	0.310	5.155	1.781	3
18.01.06 23:00	360	0.169	0.298	0.699	0.295	4
18.01.06 23:00	360	0.044	0.441	0.337	0.121	5

Beginn Probennahme	Messdauer [min]	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Stufe
19.01.06 09:00	360	0.535	0.097	1.100	0.365	2
19.01.06 09:00	360	3.095	0.733	6.080	3.079	3
19.01.06 09:00	360	0.426	0.158	1.172	0.659	4
19.01.06 09:00	360	0.046	0.108	0.468	0.148	5
19.01.06 23:00	360	0.075	0.000	0.035	0.160	1
19.01.06 23:00	360	0.563	0.083	0.687	0.642	2
19.01.06 23:00	360	1.833	0.361	2.697	1.828	3
19.01.06 23:00	360	0.211	0.043	0.286	0.329	4
19.01.06 23:00	360	0.041	0.056	0.085	0.121	5
20.01.06 09:00	360	0.129	0.000	0.124	0.209	1
20.01.06 09:00	360	0.452	0.000	0.703	0.499	2
20.01.06 09:00	360	1.408	0.202	2.674	1.623	3
20.01.06 09:00	360	0.135	0.052	0.317	0.307	4
20.01.06 09:00	360	0.038	0.136	0.104	0.171	5
20.01.06 23:00	360	0.144	0.979	0.379	0.099	1
20.01.06 23:00	360	0.648	0.000	1.574	0.273	2
20.01.06 23:00	360	0.588	0.050	1.639	0.350	3
20.01.06 23:00	360	0.166	1.688	1.209	0.228	4
20.01.06 23:00	360	0.048	0.703	0.290	0.133	5
21.01.06 09:00	360	0.038	0.000	0.000	0.067	1
21.01.06 09:00	360	0.191	1.343	0.287	0.871	2
21.01.06 09:00	360	0.132	0.316	0.416	0.268	3
21.01.06 09:00	360	0.108	1.779	0.738	0.305	4
21.01.06 09:00	360	0.030	1.499	0.203	0.256	5
21.01.06 23:00	360	0.054	0.061	0.000	0.101	1
21.01.06 23:00	360	0.692	0.084	0.631	0.851	2
21.01.06 23:00	360	1.783	0.423	1.829	2.148	3
21.01.06 23:00	360	0.177	0.546	0.856	0.237	4
21.01.06 23:00	360	0.044	0.349	0.438	0.119	5
22.01.06 09:00	360	0.128	0.000	0.082	0.196	1
22.01.06 09:00	360	0.860	0.000	0.723	1.273	2
22.01.06 09:00	360	2.855	0.050	2.092	5.265	3
22.01.06 09:00	360	0.227	0.057	2.229	5.443	4
22.01.06 09:00	360	0.000	0.000	0.035	0.043	5
22.01.06 23:00	360	0.079	0.000	0.114	0.090	1
22.01.06 23:00	360	0.553	0.000	0.744	0.539	2
22.01.06 23:00	360	1.571	0.043	1.782	1.831	3
22.01.06 23:00	360	0.155	0.000	0.101	0.256	4
22.01.06 23:00	360	0.000	0.000	0.000	0.000	5
14.02.06 16:30	240	0.343	0.000	0.409	0.169	1
14.02.06 16:30	240	1.075	0.131	1.984	0.604	2
14.02.06 16:30	240	1.436	0.400	6.394	2.376	3
14.02.06 16:30	240	0.142	0.065	0.498	0.301	4
14.02.06 16:30	240	0.000	0.047	0.093	0.295	5
15.02.06 05:30	240	0.105	0.000	0.180	0.062	1
15.02.06 05:30	240	0.614	0.045	1.033	0.319	2
15.02.06 05:30	240	1.737	0.134	2.802	0.991	3
15.02.06 05:30	240	0.168	0.083	0.529	0.118	4
15.02.06 05:30	240	0.038	0.125	0.173	0.000	5
15.02.06 16:30	240	0.058	0.000	0.000	0.061	1
15.02.06 16:30	240	0.458	0.000	0.364	0.541	2
15.02.06 16:30	240	0.997	0.158	0.881	1.189	3
15.02.06 16:30	240	0.100	0.463	0.371	0.162	4
15.02.06 16:30	240	0.000	0.389	0.000	0.095	5
23.02.06 16:30	240	0.082	0.047	0.194	0.144	1
23.02.06 16:30	240	0.506	0.000	1.020	0.518	2
23.02.06 16:30	240	1.642	0.085	2.808	1.712	3
23.02.06 16:30	240	0.084	0.000	0.359	0.144	4
23.02.06 16:30	240	0.000	0.057	0.191	0.000	5
24.02.06 05:30	240	0.095	0.000	0.242	0.114	1
24.02.06 05:30	240	0.553	0.000	1.263	0.528	2
24.02.06 05:30	240	2.725	0.000	5.745	3.071	3
24.02.06 05:30	240	0.128	0.000	0.390	0.197	4

Beginn Probennahme	Messdauer [min]	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Stufe
24.02.06 16:30	240	0.072	0.057	0.130	0.133	1
24.02.06 16:30	240	0.793	0.164	4.456	5.144	2
24.02.06 16:30	240	3.416	0.000	0.432	0.571	3
24.02.06 16:30	240	0.289	0.000	0.091	0.000	4
24.02.06 16:30	240	0.000	0.000	0.000	0.000	5
25.02.06 05:30	240	0.093	0.000	0.160	0.129	1
25.02.06 05:30	240	0.703	0.000	1.394	0.714	2
25.02.06 05:30	240	2.078	0.069	3.676	2.420	3
25.02.06 05:30	240	0.165	0.000	0.288	0.284	4
25.02.06 05:30	240	0.000	0.000	0.000	0.000	5
25.02.06 16:30	240	0.048	0.000	0.000	0.090	1
25.02.06 16:30	240	0.734	0.000	0.677	1.323	2
25.02.06 16:30	240	2.519	0.094	2.404	4.194	3
25.02.06 16:30	240	0.096	0.000	0.124	0.217	4
25.02.06 16:30	240	0.000	0.000	0.000	0.000	5
26.02.06 05:30	240	0.043	0.000	0.060	0.000	1
26.02.06 05:30	240	0.359	0.000	0.640	0.452	2
26.02.06 05:30	240	1.123	0.000	1.926	1.358	3
26.02.06 05:30	240	0.064	0.000	0.094	0.097	4
26.02.06 05:30	240	0.142	0.000	0.279	0.227	5
26.02.06 16:30	240	0.119	0.000	0.158	0.183	1
26.02.06 16:30	240	0.269	0.000	0.279	0.435	2
26.02.06 16:30	240	0.221	0.092	0.294	0.335	3
26.02.06 16:30	240	0.067	0.346	0.344	0.105	4
26.02.06 16:30	240	0.000	0.252	0.106	0.000	5

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig verfasst wurde. Alle benutzten Quellen und Hilfsmittel sind in der Arbeit angegeben.

Münster, Oktober 2006

Nils Dick

Danksagung

Meinen Betreuern Prof. Dr. O. Klemm und Dr. T. Wrzesinsky für Anregungen, Hinweise, Diskussionen, kurzum für die gute Betreuung;

Johanna Gietl und Torsten Tritscher für die Unterstützung bei Messung und Analyse;

Den Mitarbeiterinnen des Labors des Institutes für Landschaftsökologie für die Unterstützung bei der Arbeit im Labor;

Den Studenten des umweltmeteorologischen Praktikums im Sommersemester 2006 für die Verkehrszählung an der Steinfurter Straße;

Dem Landesumweltamt NRW für die in der Arbeit benutzten Daten über Stickoxide und Feinstaub:

Vielen Dank!