KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

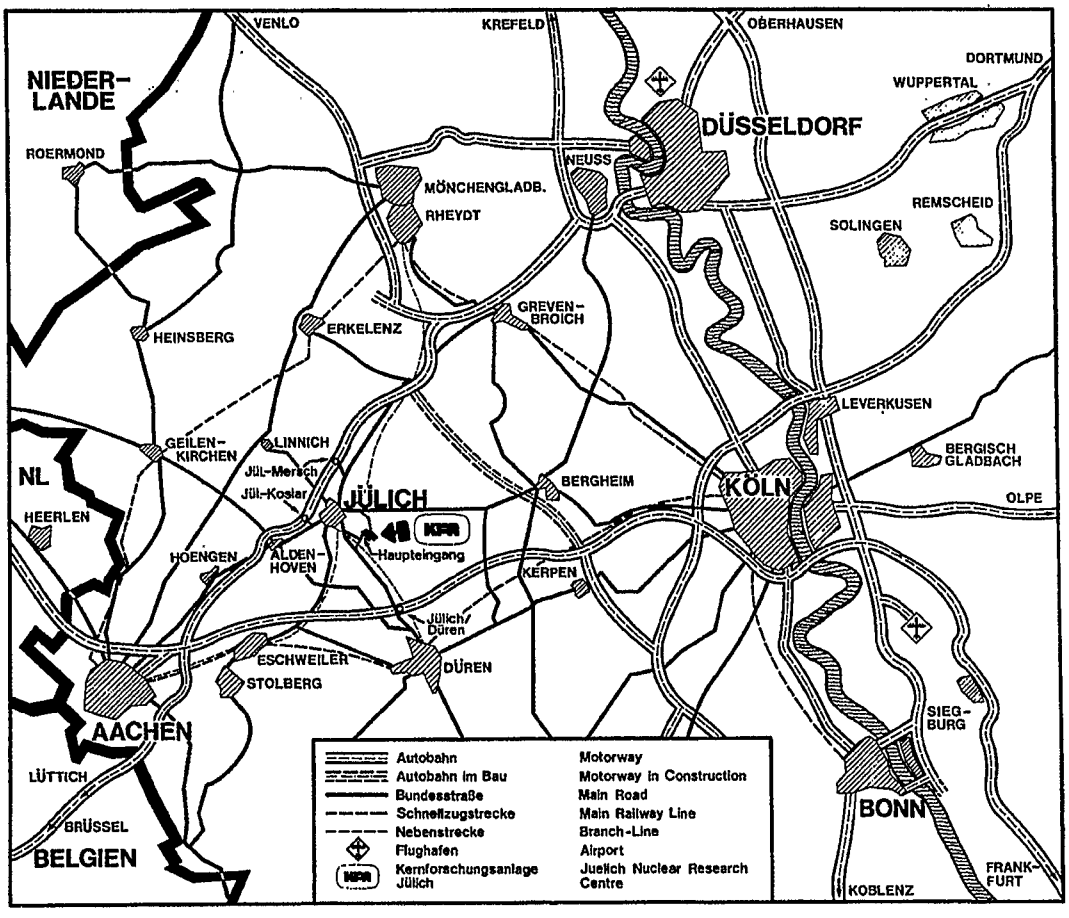
Institut für Chemie
Institut 3: Atmosphärische Chemie

Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak

von

A. Böttger, D. H. Ehhalt, G. Gravenhorst

Jül - 1558
November 1978
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1558

Institut für Chemie, Institut 3: Atmosphärische Chemie Jül - 1558

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak

von

A. Böttger, D. H. Ehhalt, G. Gravenhorst

Zusammenfassung

Atmosphärische Kreisläufe stickstoffhaltiger Spurenstoffe werden für die Nordhemisphäre aufgestellt und auf die Südhemisphäre extrapoliert. Dazu werden Quellstärken und unabhängig von ihnen Abbauraten für die Stickoxide NO, NO_2 und HNO_3 (NO_x) und das Ammoniak NH_3 als Funktion der geographischen Breite über Land und See angegeben. Zusätzlich werden Stärken anthropogener und natürlicher Quellen gegenübergestellt.

Es wurden auf der Erde wesentlich geringere Stickstoffmengen ($34 \pm 5 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a bzw. $29 \pm 6 \times 10^{12}$ g NH_3-N/a) produziert als bisher angenommen wurde. Global halten sich natürliche und anthropogene Stickoxidquellen die Waage. Dabei wird auf der Nordhalbkugel etwa 1.5 mal mehr, auf der Südhalbkugel 3 bis 4 mal weniger NO_x-N durch anthropogene als durch natürliche Mechanismen produziert. Das atmosphärische Ammoniak scheint weltweit zu über 80% aus Exkrementen von Haustieren - vor allem Rindern - freigesetzt zu werden.

Die weltweit produzierten Stickstoffmengen werden im wensentlichen durch die Gesamtdeposition, wie sie in Niederschlagssammlern gemessen wird, aus der Atmosphäre entfernt ($24 \pm 9 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/a bzw. $21 \pm 9 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a). Die restlichen Stickstoffmengen könnten durch Absorption an Vegetation und unbewachsenem Boden aus der Atmosphäre entfernt und beim Ammoniak auch durch Oxidation in der Atmosphäre umgewandelt werden.

Abstract

The atmospheric cycles of nitrogenous trace compounds for the Northern and Southern Hemisphere are discussed. Source strengths and destruction rates for the nitrogen oxides: NO, NO_2 and HNO_3 (NO_x), and ammonia (NH_3) are given as a function of latitude over continents and oceans. The global amounts of NO_x-N and NH_3-N produced annually in the period 1950-1975 ($34 \pm 5 \times 10^{12}$ g NO_x-N/yr and $29 \pm 6 \times 10^{12}$ g NH_3-N/yr) are much less than previously assumed. Globally, natural and anthropogenic emissions are of similar magnitude. The NO_x emission from anthropogenic sources is 1.5 times that from natural processes in the Northern Hemisphere whereas in the Southern Hemisphere it is a factor of 3 or 4 less. More than 80% of atmospheric ammonia seems to be derived from excrements of domestic animals, mainly cattle. Atmospheric NO_x and NH_3 are removed from the atmosphere mostly by bulk deposition: $24 \pm 9 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/yr and $21 \pm 9 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/yr. Another fraction may be removed by absorption on vegetation and bare soils and, in the case of ammonia, by oxidation within the atmosphere.

G l i e d e r u n g

1.	Einleitung	S. 1
2.	Quellstärken der atmosphärischen Stickstoffkomponenten NO_x und NH_3	S. 6
2.1	NO_x-Quellen	S. 8
2.1.1	Verbrennungsprozesse	S. 8
2.1.1.1	Waldrodung in tropischen Gebieten	S. 10
2.1.1.2	Steppenbrände	S. 11
2.1.1.3	Waldbrände	S. 12
2.1.1.4	Fossile Brennstoffe	S. 12
2.1.1.5	Fahrzeugverkehr	S. 14
2.1.2	Gewitter	S. 15
2.1.3	NO-Produktion durch NH_3-Oxidation	S. 17
2.1.4	Diffusion von NO_x aus der Stratosphäre in die Troposphäre	S. 18
2.1.5	NO_x-Flüsse vom Boden in die Atmosphäre	S. 19
2.1.6	Zusätzliche NO_x-Quellen	S. 22
2.1.7	Zusammenfassung der NO_x-Quellen	S. 23
2.2	NH_3-Quellen	S. 25
2.2.1	Bodenquellen	S. 25
2.2.1.1	NH_3-Abgabe an die Atmosphäre aus ungedüngten Böden und aus Ozeanen	S. 26
2.2.1.2	NH_3-Verluste an die Atmosphäre von gedüngten Böden	S. 28
2.2.1.2.1	Mineraldünger	S. 28
2.2.1.2.2	Wirtschaftsdünger	S. 30
2.2.2	Verbrennung von fossilen Brennstoffen	S. 35
2.2.3	Autoabgase	S. 36
2.2.4	Zusammenfassung der NH_3-Quellen	S. 36
3.	Analysenergebnisse für die Abschätzung der deponierten NO_3^-- und NH_4^+-N-Mengen	S. 37
3.1	Chemische Analyse	S. 38
3.1.1	Nitrat-Nachweisverfahren	S. 39

3.1.1.1	Reduktion	S. 39
3.1.1.2	Brucin-Methode	S. 40
3.1.1.3	Phenoldisulfonsäure-Methode	S. 40
3.1.1.4	Polarographische Nachweismethoden	S. 40
3.1.2	Ammonium-Nachweisverfahren	S. 41
3.1.2.1	Nessler's Reagens	S. 41
3.1.2.2	Berthelot-Reaktion	S. 41
3.1.3	Wertung der Analysenverfahren	S. 42
3.1.4	Häufigkeit der verwendeten Analysenverfahren	S. 44
3.2	Probennahme	S. 45
3.3	Lagerung	S. 48
3.4	Wertung von Probennahme, Lagerung und Analysenverfahren	S. 50
3.5	Auswertung der Literaturdaten	S. 51
3.6	Geographische und zeitliche Verteilung der Regenanalysen	S. 53
3.6.1	Zeitliche Verteilung der Analysen	S. 53
3.6.2	Räumliche Verteilung der Meßorte	S. 53
3.7	Eigene Messungen	S. 54
3.8	Unterschiede der durch Gesamtdeposition in Städten und Landgebieten aus der Atmosphäre entfernten Stickstoffmengen	S. 54
4.	Abschätzung der durch Gesamtdeposition auf der Nordhalbkugel aus der Atmosphäre entfernten Nitrat- und Ammoniummengen	S. 56
4.1	Nitrat	S. 58
4.2	Ammonium	S. 61
4.3	Schwankungsbreiten der Depositionsraten bzw. deponierten Mengen	S. 63
4.4	Abschätzung der auf der Nordhalbkugel pro Jahr deponierten Mengen	S. 63
4.5	Verhältnis der Depositionsraten von Ammonium- und Nitratstickstoff	S. 65
5.	Abschätzung der als Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten Nitrat- und Ammoniummengen	S. 66

6.	Abschätzung der weltweit deponierten Stickstoffmengen	S. 68
7.	Andere Senken	S. 70
7.1	Reaktionen in der Gasphase	S. 70
7.2	Absorption von Gasen	S. 71
7.2.1	Absorption von Ammoniak an Boden- und Ozeanflächen	S. 72
7.2.2	Absorption von Salpetersäure	S. 73
7.2.3	Absorption der Stickoxide NO und NO_2 am Boden und an Wasserflächen	S. 74
7.2.4	Absorption von PAN an Boden-, Pflanzen und Wasserflächen	S. 78
7.2.5	Absorption von NH_3 und NO_x durch Vegetation	S. 79
7.3	Impaktion durch Aerosol	S. 82
7.4	Schlußfolgerungen	S. 82
8.	Atmosphärische Verweilzeiten	S. 83
9.	Vergleich der emittierten mit den aus der Atmosphäre entfernten NO_x- und NH_3-Mengen	S. 86
10.	Zeitliche Trends der durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten NO_3^-- und NH_4^+-Mengen	S. 89
10.1	Auf der Nordhalbkugel um 1900 durch Gesamtdeposition abgelagerte NO_3^-- und NH_4^+-N-Mengen	S. 89
10.2	Zeitliche Trends der Depositionsraten von NO_3^- und NH_4^+-N-Mengen	S. 90
10.3	Schlußfolgerungen zum zeitlichen Trend	S. 91
11.	Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit	S. 93
12.	Danksagungen	
13.	Literaturverzeichnis	

14. Literaturverzeichnis der verwendeten Gesamtniederschlagsanalysendaten

14.1 Literaturverzeichnis für die Jahre 1950 bis 1977

14.2 Literaturverzeichnis für die Zeit um 1900

14.3 Literaturverzeichnis: Rothamsted

14.4 Literaturverzeichnis: Mount Vernon

14.5 Literaturverzeichnis: Ithaca

1. Einleitung

Eine Vielzahl von Spurenstoffen wird in die Atmosphäre abgegeben. Sie vermischen sich mit den Hauptbestandteilen der Luft und bilden ein heterogenes chemisches System, in dem gasförmige, flüssige und feste Komponenten miteinander reagieren. An einem wichtigen Teil dieser chemischen Vorgänge in der Atmosphäre sind Stickstoffkomponenten beteiligt. Von den acht verschiedenen gasförmigen Oxiden des Stickstoffs tritt das Distickstoffoxid (N_2O) mit dem größten Volumenmischungsverhältnis von etwa 300 ppb* auf. Für das N_2O sind in der Troposphäre bisher keine bedeutenden Reaktionsmechanismen bekannt, so daß es in diesem Reservoir eine relativ lange Lebensdauer von Jahrzehnten besitzt. Die Oxide Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2) und Salpetersäure (HNO_3) liegen mit ihren Konzentrationen im Bereich um einige ppb, da sie viel reaktiver als N_2O sind und deshalb in der Troposphäre nicht stark anreichern. Trotz dieser relativ niedrigen Konzentration entstehen bei Sonnenstrahlung in der unteren Troposphäre aus Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen im photochemischen Smog eine Anzahl von neuen teilweise gefährlichen gasförmigen Schadstoffen. Aus der Gasphase können Stickoxide durch Anlagerung an schon vorhandene Aerosolpartikel oder durch neue Kernbildung auch in die feste Phase übergeführt werden. In die flüssige Phase des Wolken- oder Regenwassers gelangen sie durch Inkorporation dieser Partikel oder durch direkte Absorption aus der Gasphase. Im Regenwasser tragen sie dann zu dessen saurer Wirkung bei. Der Säuregehalt des Regenwassers ist in letzter Zeit vor allem in anthropogen stark beeinflußten Regionen wegen der schädlichen Effekte auf belebte und unbelebte Materie untersucht worden (Likens et al, 1972, Gorham 1976).

* 1 ppb $\hat{=}$ 1 part per billion $\hat{=}$ 1 Teil in 10^9 Teilen.

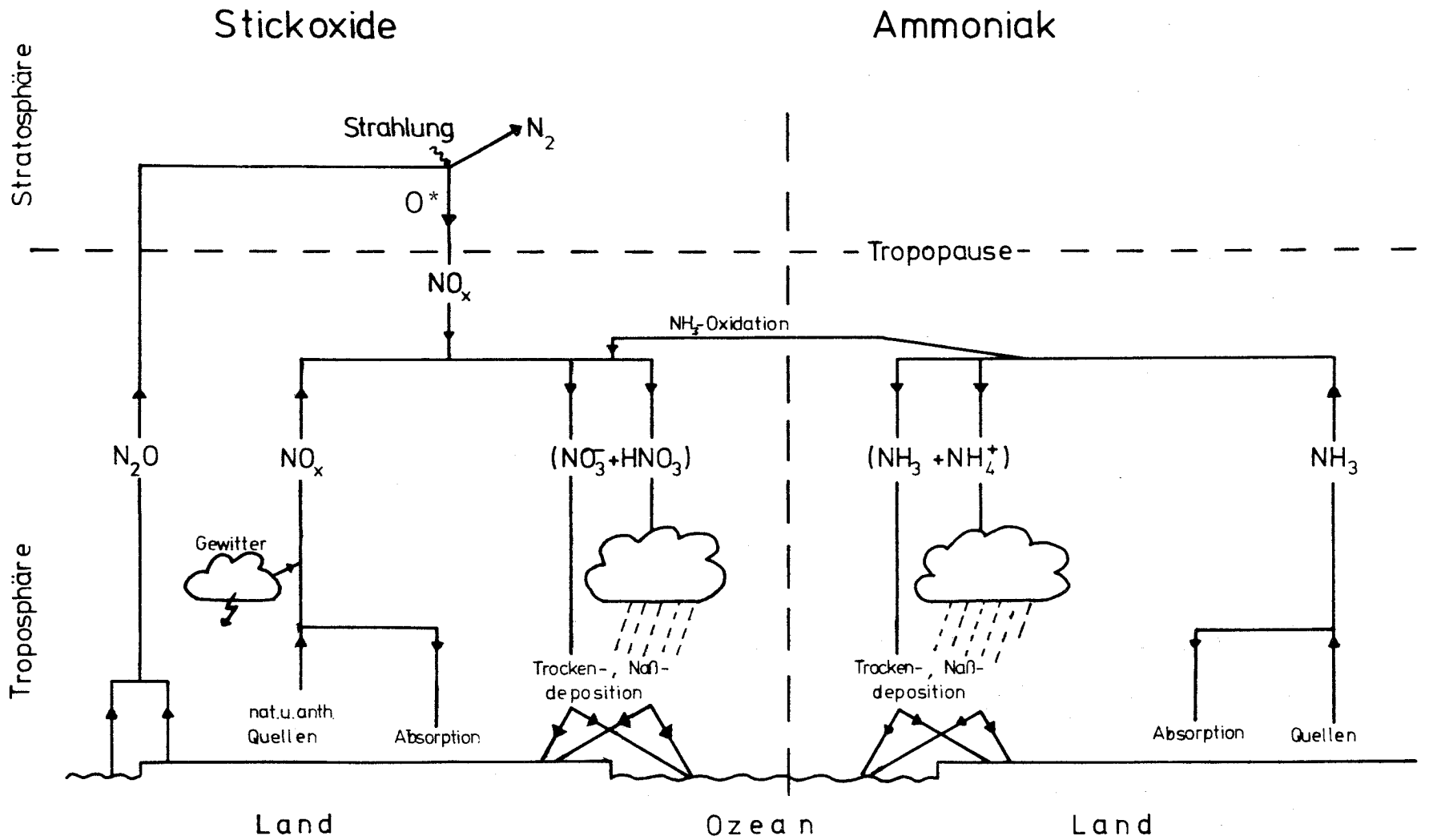


Abb. 1 Schematische Darstellung des atmosphärischen Stickstoffkreislaufes.

In der Stratosphäre haben Stickoxide einen wesentlichen Anteil am natürlichen Haushalt des stratosphärischen Ozons. Änderungen ihrer Konzentrationen greifen daher in die Gleichgewichte ein, die die stratosphärische Ozonkonzentration bestimmen.

Eine weitere reaktive Stickstoffkomponente ist das gasförmige Ammoniak (NH_3) mit Konzentrationen im Bereich einiger ppb. Es kann an schon vorhandene Aerosolpartikel angelagert oder durch neue Kernbildung in die feste Phase übergeführt werden. In die flüssige Phase des Wolken- und Regenwassers gelangt es durch Inkorporation dieser Partikel oder durch direkte Absorption aus der Gasphase. Dort wirkt es als basische Komponente.

Atmosphärische Stickstoffkomponenten stehen zusätzlich noch in Wechselwirkung mit ökologischen Bereichen. So beeinträchtigen Verluste von gasförmigen stickstoffhaltigen Komponenten den Stickstoffvorrat des Bodens. Gleichzeitig können den Pflanzen und dem Boden wieder Stickstoffkomponenten aus der Atmosphäre durch Niederschlag und Trockendeposition von Gasen und Aerosolen zugeführt werden. Art und Größe der Transporte stickstoffhaltiger Komponenten zwischen Atmosphäre und Erdoberfläche sind daher nicht nur für atmosphärische Vorgänge von Bedeutung sondern ebenso für bodenkundliche und biologische Fragestellungen.

Im Kreislauf atmosphärischer Stickstoffkomponenten sind mögliche Wege und Mechanismen, die sie durchlaufen können, im wesentlichen bekannt und in Abb. 1 dargestellt. Hierin wurden die Ammoniakkomponenten gasförmiges NH_3 und das Ammonium NH_4^+ im Aerosol und in Wolken- und Regenwasser sowie die gasförmigen Komponenten NO, NO_2 und HNO_3 - im folgenden oft als NO_x bezeichnet - als auch das Nitration im Aerosol und Wolken- und Regenwasser berücksichtigt. Das Gas N_2O wurde nur insofern mitberücksichtigt, als es durch Reaktion mit angeregten O-Atomen in der Stratosphäre NO_x-Komponenten bildet.

Die relative Bedeutung der verschiedenen Wege für die einzelnen Stickstoffkomponenten kann jedoch nur erfaßt werden, wenn bekannt ist, welcher Anteil der umgesetzten Mengen auf jeden einzelnen Reaktionszweig entfällt.

Dieser Zyklus kann durch Menschen gestört werden, indem anthropogen produziertes NO_x und NH_3 in die Atmosphäre abgegeben werden. Um die Bedeutung dieser Veränderung durch den Menschen beurteilen zu können, muß der jeweilige Spurenstoffzyklus quantitativ verstanden werden. Eine Bilanz, in der die anthropogen und natürlich in die Atmosphäre emittierten Spurenstoffmengen den aus der Atmosphäre entfernten gegenübergestellt werden, kann den Grad des menschlichen Einflusses auf den Stickstoffzyklus zeigen.

Um eine Bilanz aufstellen zu können, wurde verschiedene Male versucht, den Kreislauf atmosphärischer Stickstoffkomponenten zu quantifizieren (Eriksson, 1959; Robinson und Robbins, 1968, 1970a, b, 1971, 1975; McConnell, 1973; Söderlund und Svensson, 1976, McElroy et al, 1976; Liu et al, 1977). Als Angelpunkte dieser atmosphärischen Stickstoffkreisläufe dienten in den meisten Fällen Angaben über die im Regen deponierten Nitrat- und Ammoniummengen. Viele dieser Abschätzungen beziehen sich auf eine Übersichtsarbeit von Eriksson (1952), in der Ergebnisse von Niederschlagsanalysen aus der Zeit von 1864 bis 1947 zusammengefaßt sind. In dieser Arbeit werden Analysendaten von ca. 90 Sammelstationen zitiert, die hauptsächlich in Europa und den USA lagen. Tropische Gebiete sind zahlenmäßig nur äußerst gering vertreten. Die europäischen und amerikanischen Werte der Regenanalysen wurden also auf die ganze Welt extrapoliert. Da gerade in tropischen Breiten und auf der Südhalbkugel andere meteorologische und ökologische Bedingungen herrschen, ist die Extrapolation der Niederschlagsdaten aus kontinentalen mittleren

Breiten auf globale Verhältnisse zweifelhaft. Der CAST-Report (1976) und Pratt et al (1977) verwenden für ihre Abschätzung außerdem auch über 70 Jahre alte Daten. Es ist daher fraglich, ob für die deponierten Mengen realistische Zahlenwerte erhalten werden. Große Unterschiede in den Abschätzungen verschiedener Autoren (Tabelle 1) für die global am Erdboden deponierten Nitrat- und Ammoniumstickstoffmengen bestärken diese Vermutung. Folgerungen, die aus diesen Daten gezogen werden, sind daher in großem Maße unsicher. So wird der natürliche Anteil der an die Atmosphäre abgegebenen NO_x- und Ammoniakmengen aus der Differenz zwischen den anthropogen emittierten und den durch Gesamtdeposition abgelagerten Mengen errechnet (Robinson und Robbins, 1968, 1970a, b, 1971, 1975; Liu et al, 1977). Gesamtdeposition eines Spurenstoffes ist die Summe von Aerosolablagerung und Gasabsorption an der Erdoberfläche und der Deposition durch Regen. Nach diesen Vergleichen sollen natürliche Quellen 6 bis 1400 mal mehr NO_x und NH_3 emittieren als anthropogene (Robinson und Robbins, 1968, 1970a, b, 1971, 1975; Liu et al, 1977). Der Anteil der menschlichen Aktivitäten an den atmosphärischen Quellen dieser Komponenten müßte daher noch gering sein und eine Zunahme der anthropogenen Quellstärken würde noch keine wesentlichen Änderungen hervorrufen. Diese Folgerungen beruhen jedoch auf Abschätzungen der Quellstärken dieser Stickstoffkomponenten, die nur durch Schließen der Kreislauf-Bilanzen erhalten wurden, Bilanzen, bei denen zeitlich und räumlich nicht repräsentative Daten verwendet wurden. Da seit 1950 an vielen verschiedenen Orten Niederschlagsanalysen durchgeführt worden sind, deren Werte aber in den obigen Arbeiten nur selten verwendet wurden, war es ein Ziel dieser Arbeit, die durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten NO_3^-- und NH_4^+-N-Mengen neu zu bestimmen. Die geographische Lage der Orte, an denen Niederschlagsanalysen durchgeführt wurden, sollte berücksichtigt werden, um räumlich repräsentative Daten zu erhalten.

Tabelle 1

		[10^{12} g N/a]		
		NH_4^+-N	NO_3^--N	$(NH_4^+ + NO_3^-)$-N
Eriksson	1959	99	48	147
Robinson u. Robbins	1968	2700	1400	4100
	1970a,b 1971,1975	210	105	315
Tsunogai u. Ikeuchi	1968	-	-	350
Tsunogai	1971	-	-	70
McConnell	1973	100	90	190
Warneck	1974	-	38	-
Burns u. Hardy	1975	116	49	165
CAST	1976	240	117	357
Chameides et al	1977	-	60-90	-
Pratt et al	1977	240	117	357
Söderlund u. Svensson	1976	110-236	43-116	153-352
McElroy et al	1976	-	-	240
Liu et al	1977	-	-	220
Hahn und Junge	1977	-	-	200

Abschätzungen der durch Gesamtdeposition auf der Erde abgelagerten Stickstoffmengen

Die gewonnene Gesamtdeposition wird der Gesamtquellstärke für die Stickstoffkomponenten NO_x und NH_3 gegenübergestellt. Dazu werden die anthropogenen und natürlichen Quellstärken dieser N-Komponenten voneinander unabhängig abgeschätzt. Aus ihnen kann schon abgeleitet werden, wie groß der Anteil der vom Menschen verursachten Emission an der Gesamtquellstärke dieser Stickstoffkomponenten ist. Vergleiche zwischen Quellstärke und Größe der Senken geben dann Hinweise auf Unsicherheiten in den Abschätzungen und können bisher unberücksichtigte Produktions- und Destruktionsmechanismen erforderlich machen.

2. Quellstärken der atmosphärischen Stickstoffkomponenten NO_x und NH_3

Atmosphärische Stickstoffkomponenten werden durch viele unterschiedliche Prozesse gebildet und an die Atmosphäre abgegeben. Georgii (1963) vermutet, daß NO_x durch die folgenden Prozesse in die Troposphäre gelangen kann: durch anthropogene Verbrennungsprozesse, Oxidation von Ammoniak, elektrische Entladungen und durch Diffusion von NO aus der Stratosphäre. NH_3 gelangt durch den Zerfall von organischem Material, Verluste aus dem Boden und Verbrennungsprozesse in die Atmosphäre (Georgii, 1963).

Über die Stärken der einzelnen möglichen Quellen werden jedoch sehr unterschiedliche Angaben gemacht: Die Freisetzung von NH_3 aus Stoffwechselprodukten von Tieren zum Beispiel, ist nach Healy et al (1970) die größte NH_3-Quelle, während Dawson (1977) das atmosphärische NH_3 nur durch Freisetzung aus ungedüngten Böden erklärt. In Tabelle 2.1 sind einige Abschätzungen der Quellstärken von atmosphärischem NO_x und NH_3 zusammengestellt worden. Die direkt abgeschätzten Quellstärken des durch anthropogene Verbrennungsprozesse emittierten NO_x liegen mit 15 - 18 x 10^{12} g N pro Jahr, abgesehen von dem Wert von Robinson und Robbins (1971), sehr dicht beieinander. Die NO_x-Verluste aus Böden weisen jedoch große Unterschiede auf: von 5 x 10^{12} g N pro Jahr (Chameides et al, 1977) bis zu 305 x 10^{12} g N pro Jahr (Robinson und Robbins, 1968). Diese Abschätzungen wurden nicht durch Messungen belegt, sondern wurden aus Bilanzen errechnet, indem von den sehr unterschiedlichen Angaben über die aus der Atmosphäre entfernten Spurenstoffmengen die direkt abgeschätzten Quellen abgezogen wurden (Kap. 1). Die Differenz sollte die natürlichen Quellstärken darstellen, da kein chemischer Abbau der N-Komponenten in der Atmosphäre angenommen wurde. Wie die natürlichen NO_x-Quellstärken, so wurden auch die natürlichen NH_3-Quellstärken bestimmt. Alle Angaben sind "Bilanzwerte", keine abgeschätzten Daten.

Tabelle 2.1

		NO_x-Quellen					NH_3-Quellen		
		Verluste aus dem Boden	Gewitter	NH_3-Oxidation	Diffusion aus der Stratosphäre	anthropogene Verbrennung	Verluste aus Stoffwechselprodukten	Verluste aus dem Boden	anthropogene Verbrennung
Robinson u. Robbins	1968	305 (b)	?	n.b	v.b	16(a)	5500(b)		3,5 (a)
"	1970a	112 (b) 150 (b)	?	n.b	v.b	16(a)	4900(b)		3,5 (a)
"	1970b	234 (b)	?	n.b	v.b	16(a)	957(b)		v.b
"	1971	182 (b)	?	n.b	v.b	45(a)	870(b)		v.b
"	1975	234 (b)	?	n.b	v.b	16(a)	560(b)		3,5 (a)
Burns u. Hardy	1975	n.b	10(a)	30 (a)	5(a)	19(a)	165(b)		v.b.
Söderlund u. Svensson	1976	21-89(b)	?	3-8(a)	0,3	15(a)	22-41(a)	87-191 (b)	4-12 (a)
Chameides et al	1977	5-15(b)	30-40(a)	0-20(a)	< 1	15(a)	-	-	

n.b nicht berücksichtigt

v.b vernachlässigt, weil kleiner gegenüber anderen Quellen

? mögliche Quellen, jedoch nicht abgeschätzt

(a) abgeschätzt

(b) aus Bilanz errechnet!

Zusammenstellung der Abschätzung der globalen Quellstärken des atmosphärischen NO_x und NH_3 von verschiedenen Autoren in 10^{12} g N pro Jahr. Ein Teil der Werte wurde direkt berechnet (a), der Rest aus der Differenz von aus der Atmosphäre entfernten Stickstoffmengen minus den direkt berechneten Ergebnissen (b).

Andere mögliche Quellen, wie die NO_x-Produktion durch elektrische Entladungen, Strahlung oder die Oxidation von NH_3, wurden größtenteils nicht berücksichtigt (Tab. 2.1).

Da schon die Abschätzung der natürlichen Quellstärken so große Unterschiede aufweisen und die Anteile der einzelnen Quellen an der Gesamtemission der Stickstoffkomponenten NO_x und NH_3 unklar sind, werden in diesem Kapitel die Quellstärken direkt abgeschätzt, nicht mit "Bilanzwerten".

Alle Quellstärken, die in diesem Kapitel angegeben werden, sind Mittelwerte für die Jahre 1950 bis 1977, da diese Werte mit den in diesem Zeitraum pro Jahr aus der Atmosphäre entfernten NO_3^- und NH_4^+-N-Mengen verglichen werden sollen.

2.1 NO_x-N-Quellen

Der Stickstoff in der Erdatmosphäre liegt zu einem großen Teil als molekularer Stickstoff (N_2) vor. Es wird sehr hohe Energie benötigt, um NO aus N_2 und O_2 zu bilden.

$$N_2 + O_2 + 1{,}8 \times 10^5 \text{ Joule} \rightarrow 2\ NO$$

Bei einer Temperatur von 3000 K befinden sich 5 Vol % NO, bei 2000 K 1 Vol % NO mit synthetischer Luft im Gleichgewicht. Die NO-Gleichgewichtskonzentration nimmt mit sinkenden Temperaturen stark ab. Durch "Abschrecken" und Verdünnen von heißen Gasen läßt sich die NO-Rückreaktion vermindern. Bei Temperaturen unter 1000 K zerfällt Stickoxid als metastabiler Stoff praktisch nicht mehr.

Die Energie zur NO-Bildung aus atmosphärischem Stickstoff und Sauerstoff kann durch elektrische Entladung, durch chemische Reaktionen - vor allem Verbrennungsprozesse - geliefert werden. Der überwiegende Teil des so produzierten NO wird schon beim Produktionsprozeß selbst und in der Atmosphäre durch weitere Reaktionen zu NO_2 umgewandelt, welches dann seinerseits mit OH zu HNO_3 reagieren kann.

2.1.1 Verbrennungsprozesse

Die durch Verbrennungsprozesse an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Mengen werden aus der Menge des verbrannten Brennstoffs und einem Emissionsfaktor berechnet. Der **Emissionsfaktor gibt an, wieviel NO_x** pro verbrannter Brennstoffeinheit produziert wird. Der Emissionsfaktor jedoch, der für Kraftfahrzeuge definiert worden ist, gibt die emittierte NO_x-Menge eines Kraftfahrzeuges pro gefahrenem Kilometer an, nicht aber in Abhängigkeit von verbranntem Treibstoff.

Der Stickstoffgehalt des verbrannten Materials entscheidet nicht über die produzierte NO_x-Menge, denn der Brennstoff selbst liefert nicht den Stickstoff des gebildeten NO_x sondern der molekulare Stickstoff der Atmosphäre. Unterschiedliche Emissionsfaktoren für verschiedene Materialien spiegeln im wesentlichen verschiedene Temperaturen bei den Verbrennungsprozessen wieder. Bei gleichen Verbrennungsprozessen treten nicht immer gleiche Temperaturen auf, so daß selbst für ein und denselben Brennstoff voneinander abweichende Emissionsfaktoren beobachtet werden. Die U.S. Environmental Protection Agency (EPA) hat Mittelwerte für Emissionsfaktoren aus verschiedenen Messungen angegeben (EPA, 1973 und 1977). In dieser Arbeit werden Emissionsfaktoren verwendet, die durch viele Messungen belegt worden sind (EPA, 1973 und 1977).

Tabelle (2.2) führt einige Emissionsfaktoren aus der Literatur auf. Die Ursache für die großen Schwankungen unter den Emissionsfaktoren eines Brennstoffes ist darin zu suchen, daß es für verschiedene Verbrennungsprozesse eines Brennstoffs unterschiedliche Emissionsfaktoren gibt: Z. B. bei Kohleverbrennung ist der Emissionsfaktor eines Kraftwerkes viel höher als der eines Haushaltofens. Die Firma NUKEM hat ein Emissionskataster für die Bundesrepublik veröffentlicht (Blumenthal und Schöner, 1974). In Tabelle (2.2) sind sowohl die einzelnen Emissionsfaktoren als auch mittlere Emissionsfaktoren für Kohle, Öl und Gas aufgeführt. Die Mittelwerte wurden errechnet, indem die einzelnen Emissionsfaktoren mit den im Kraftwerk, Industrie, bzw. Haushalt verbrauchten Brennstoffmengen gewichtet wurden. Die mittleren Emissionsfaktoren geben also an, wieviel NO_x-N pro Masseneinheit verbrannter Kohle, Öl oder Gas in der Bundesrepublik an die Atmosphäre abgegeben werden. Sie können damit zwar Bedingungen in hochindustrialisierten Ländern wiedergeben, jedoch gelten diese Mittelwerte nicht für Produktionsverhältnisse auf der ganzen Welt. Da der Anteil der verschiedenen Verbren-

Tabelle 2.2 Bei verschiedenen Verbrennungsprozessen pro Brennstoffmenge (kg oder m^3) in die Atmosphäre emittierte NO_x-Stickstoffmengen einiger fossiler Brennstoffe

Brennstoffe/ Verbrennungsprozess \ Autoren		Söderlund (1976a)	Robinson u. Robbins (1968)	EPA (1973/1977)	NUKEM (1974)	mit in der Bundesrepublik verbrannten Mengen gewichteter Mittelwert (NUKEM, 1974)	hier verwendete Werte
Steinkohle	gNO_x-N/kg						0,9 - 2,75
Kraftwerke	"	0,61-2,43	2,71	2,7	2,99		
Industrie	"		2,71	0,91 - 2,7	(3,36)		
Haushalte	"		0,67	0,3 - 0,9	,61		
						Kohle 2,5	
Braunkohle	"						1 - 2,8
Kraftwerke	"	0,61-1,81			2,85		
Industrie	"				(3,36)		
Haushalte	"				0,39		
Öl	"					1,9 - 2,6	
leicht	"	6,1	2,59	1,7 - 3,5	1,18 - 1,84		1,5 - 3
schwer	"		3,53	1,6 - 3,1	3,67		1,5 - 3,1
Kraftwerke	"	0,46-0,91		3	5,51		
Erdgas	gNO_x-N/10^3m^3					1,62	0,6 - 3,0
Kraftwerke	"	0,3 -0,91	1,9	2,9	3,5		
Industrie	"	0,18-0,91	1,04	0,6 - 1,1	1,56		
Haushalte	"	0,15-0,3	0,57	0,4 - 0,6	0,62		

nungsprozesse für einen bestimmten Brennstoff weltweit nicht bekannt ist, wurden bei den in dieser Arbeit verwendeten Werten große Schwankungsbreiten angenommen. Extreme Emissionsfaktoren wurden nicht berücksichtigt.
Die Daten über die verbrauchten Mengen von Kohle, Öl bzw. die Anzahl von Kraftfahrzeugen und Haustieren, wurden dem statistischen Jahrbuch der UNO (1976) entnommen. Aus den dort angegebenen Zahlen wurden Mittelwerte für die Jahre von 1950 bis 1977 errechnet, denn die anschließende Depositionsabschätzung, die mit diesen Quellstärken verglichen werden soll, umfaßt diesen Zeitraum.

2.1.1.1 Waldrodung in tropischen Gebieten

Jährlich werden große Flächen tropischen Urwaldes gerodet. Seit Anfang des Jahrhunderts sind die Waldgebiete der Erde um 20-25% reduziert worden (Bolin, 1977). Das gerodete Holz wird an Ort und Stelle verbrannt (Sioli, 1978).

Schätzungen der jährlichen Waldvernichtung in tropischen Gebieten schwanken zwischen $1{,}2 \times 10^{11}$ m^2 (Bolin, 1977) und mehr als 2×10^{11} m^2 (Hampicke, 1977). Sioli (1977) gibt allein für das Amazonasgebiet eine Waldverminderung durch Rodung von 1×10^{11} m^2 pro Jahr an. Diese Werte gelten als Mittelwerte für die Zeit nach 1950.

Wenn ein Holzbestand von 30×10^3 g/m^2 (Hampicke, 1977b) bis 40×10^3 g/m^2 (Rodin et al., 1974) angenommen wird, beträgt die Masse des vernichteten Waldes $3{,}6 - 9 \times 10^{15}$ g/a. Da die Verbrennung aber nicht vollständig ist, sondern verkohlte Holzreste zurückbleiben, werden nur ca. 75% der Holzmasse entsprechend $2{,}7 - 6{,}7 \times 10^{15}$ g verbrannt (Adams et al, 1977).

Die "Environmental Protection Agency" (EPA) (1973) gibt nach Beurteilung verschiedener Untersuchungen für die Verbrennung von Holz einen Emissionsfaktor von 0,3 - 0,5 g NO_x-N/kg Holz an. Mit diesem Emissionsfaktor werden 0,8 - 3,4 x 10^{12} g NO_x-N/a bei der Vernichtung von Urwald an die Atmosphäre abgegeben.

Abb. 2.1 zeigt die zonale Verteilung der NO_x-N-Emissionen dieser Quelle. Sie wurde nach der Verteilung der tropischen Urwälder (Woodwell, 1978) ausgerechnet, indem angenommen wurde, daß in allen Breitenintervallen der gleiche Anteil der Urwälder durch Rodung und anschließendes Abbrennen vernichtet wird.

2.1.1.2 Steppenbrände

Neben der Verbrennung von gerodetem Holz sind Steppenbrände in tropischen Gebieten eine weitere NO_x-Quelle. Große Savannenflächen brennen - beabsichtigt oder nicht - meist in der zweiten Hälfte der Trockenheit nieder (Sarmiento und Monasterio, 1975).

Es kann angenommen werden, daß das in einem Jahr nachgewachsene brennbare Pflanzenmaterial durch Feuer jeweils vernichtet wird, da die Feuer regelmäßig alle ein bis zwei Jahre auftreten (Sarmiento und Monasterio, 1975). Bleibt das Feuer in einem Jahr aus, so verdoppelt sich die Menge der brennbaren Materials (Scott, 1974), das dann im nächsten Jahr verbrannt wird. Jährlich wird durchschnittlich 0,4 - 0,8 g brennbares Material pro m^2 Savannenfläche gebildet (Bach, 1976; Woodwell, 1978; Murphy, 1975). Weltweit werden die Savannenflächen mit 15 x 10^{12} m^2 (Woodwell, 1978) bis 18 x 10^{12} m^2 (Bach, 1976) angenommen. Der Wert von Bach beruht auf Daten der United Nations Food and Agricultural Organisation, die die Savannenflächen für die einzelnen Länder in tropischen Gebieten angibt. Mit einem Emissionsfaktor (EPA, 1973) von 0,3 x 10^{-3} g NO_x-N

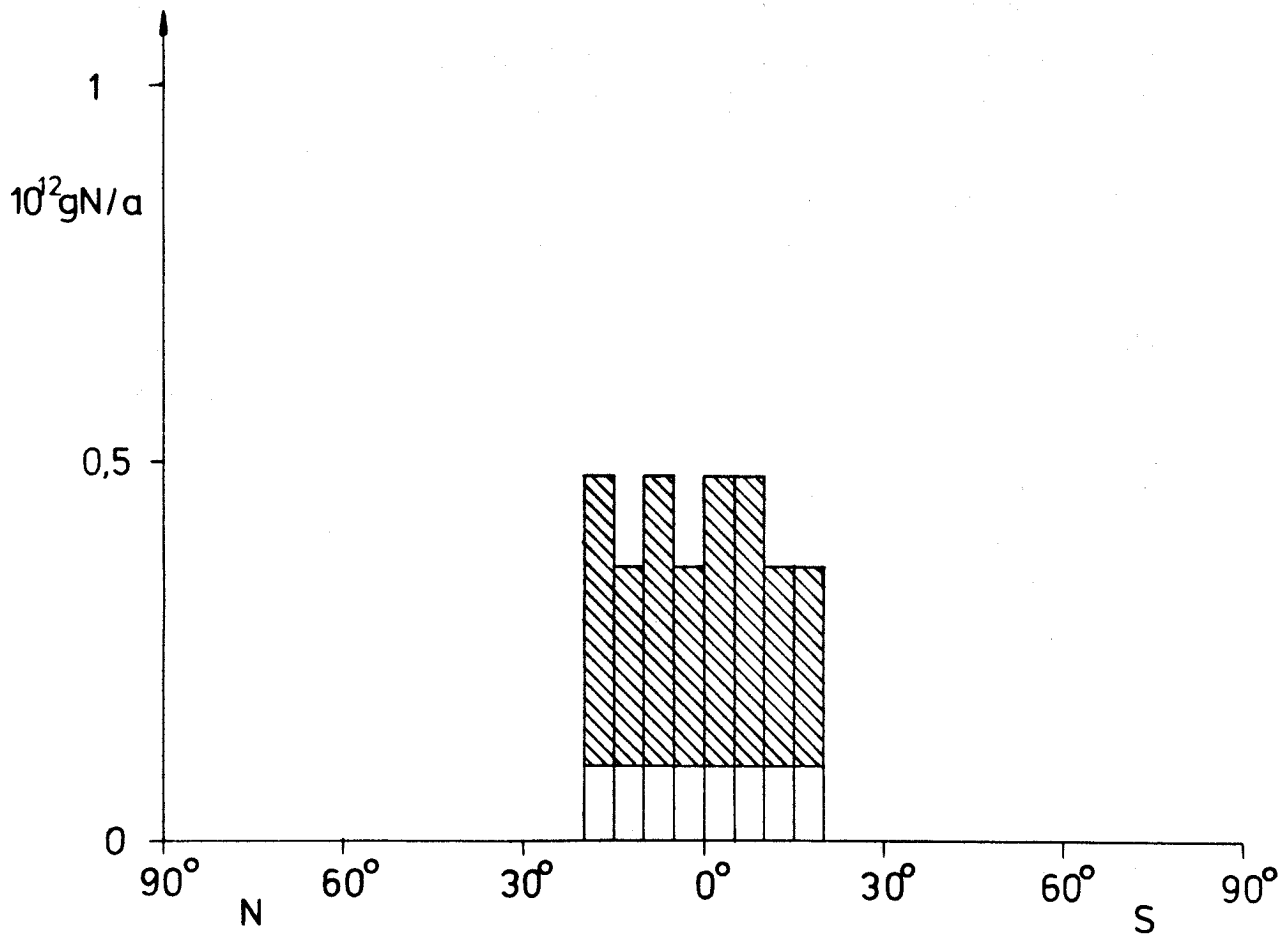


Abb. 2.1 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der in tropischen Breiten durch Verbrennung von gerodetem Holz an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

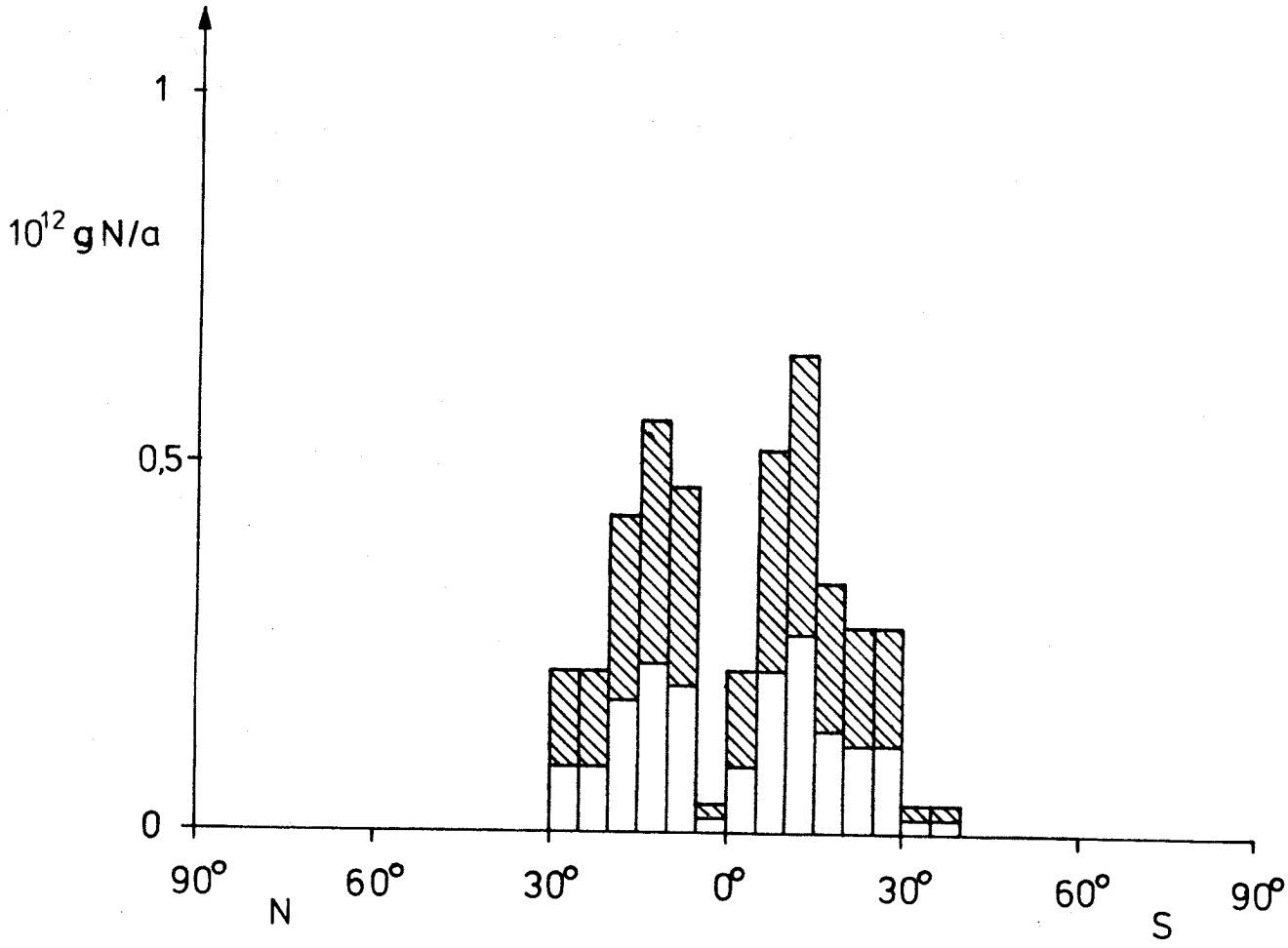


Abb. 2.2 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der durch Steppenbrände produzierten atmosphärischen NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

pro g verbrannten Materials werden durch Steppenbrände mit den oben angegebenen Werten 1,8 - 4,3 x 10^{12} g NO_x-N/a an die Atmosphäre abgegeben. Abb. 2.2 zeigt die zonale Verteilung dieser Quelle. Sie wurde nach einer geographischen Verteilung der Savannen (Woodwell, 1978) berechnet.

2.1.1.3 Waldbrände

Neben Rodung wird Wald auch durch Brände direkt vernichtet. Yamate (1975) schätzt ab, daß jährlich weltweit ein Holzbestand von 210 x 10^{12} g entsprechend einer Fläche von 1,1 x 10^{11} m^2 durch Waldbrände vernichtet wird. Dadurch werden 0,15 - 0,23 x 10^{12} g NO_x-N nach seinen Angaben an die Atmosphäre abgegeben.

Diese Quelle ist im Vergleich zu anderen NO_x-Produktionen bei Vegetationsbränden niedrig. Durch die Verbrennung des gerodeten Holzes in den Tropen und durch Steppenbrände wird weltweit nach diesen Angaben 30 mal mehr NO_x-N produziert als durch Waldbrände.

2.1.1.4 Fossile Brennstoffe

Die anthropogene Verbrennung von Braunkohle, Steinkohle, leichtem und schweren Öl und Erdgas stellen weitere bedeutende NO_x-N-Quellen dar.

Die weltweit verbrauchten Mengen dieser fossilen Brennstoffe wurden dem statistischen Jahrbuch der UNO (1976) entnommen. Tabelle 2.3 zeigt die verbrannten Mengen, die hier verwendeten Emissionsfaktoren (aus Tabelle 2.2) und die daraus berechneten NO_x-N-Mengen, die an die Atmosphäre abgegeben werden sollen.

Tabelle 2.3

	Emissionsfaktor	Verbrauch	Emittierte Mengen (10^{12} g NO_x-N/a)
Braunkohle	1,0-2,8 g NO_x-N/kg	$8,1 \times 10^8$ t	0,8 - 2,3
Steinkohle	0,9-2,75 "	21,5 "	1,9 - 5,8
leichtes Öl	1,5-3 "	3,0 "	0,5 - 0,8
schweres Öl	1,5-3,1 "	4,7 "	0,7 - 1,5
Erdgas	0,6-3,0 g NO_x-N/$10^3 m^3$	$10,4 \times 10^{14} m^3$	0,6 - 3,2
NO_x-N Gesamtemission durch fossile Brennstoffe			4,5 -13,6

Emissionsfaktoren für fossile Brennstoffe, die pro Jahr verbrannten Mengen und die durch Verbrennung pro Jahr an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-N-Mengen.

Die Verbrennung dieser fossilen Brennstoffe stellt mit $4,5 - 13,6 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a eine erhebliche Quelle dar. Um eine breitenabhängige Verteilung der NO_x-Produktion durch Verbrennung von fossilem Brennstoff zu erhalten, wurden die verbrauchten Mengen an Braunkohle, Steinkohle, leichtem und schweren Öl sowie Erdgas für einzelne Länder einer Aufstellung der UNO (1976) entnommen und nach der geographischen Lage der Länder einzelnen Breitenzonen zugeordnet. Die Abbildungen 2.3-2.7 stellen die zonalen Abhängigkeiten dieser Quellen dar. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Quellen liegen die Emissionsmaxima für fossile Brennstoffe jeweils in mittleren Breiten zwischen 30 und 60° N. In tropischen Gebieten und auf der Südhemisphäre wird wesentlich weniger NO_x-N durch den Verbrauch fossiler Brennstoffe emittiert.

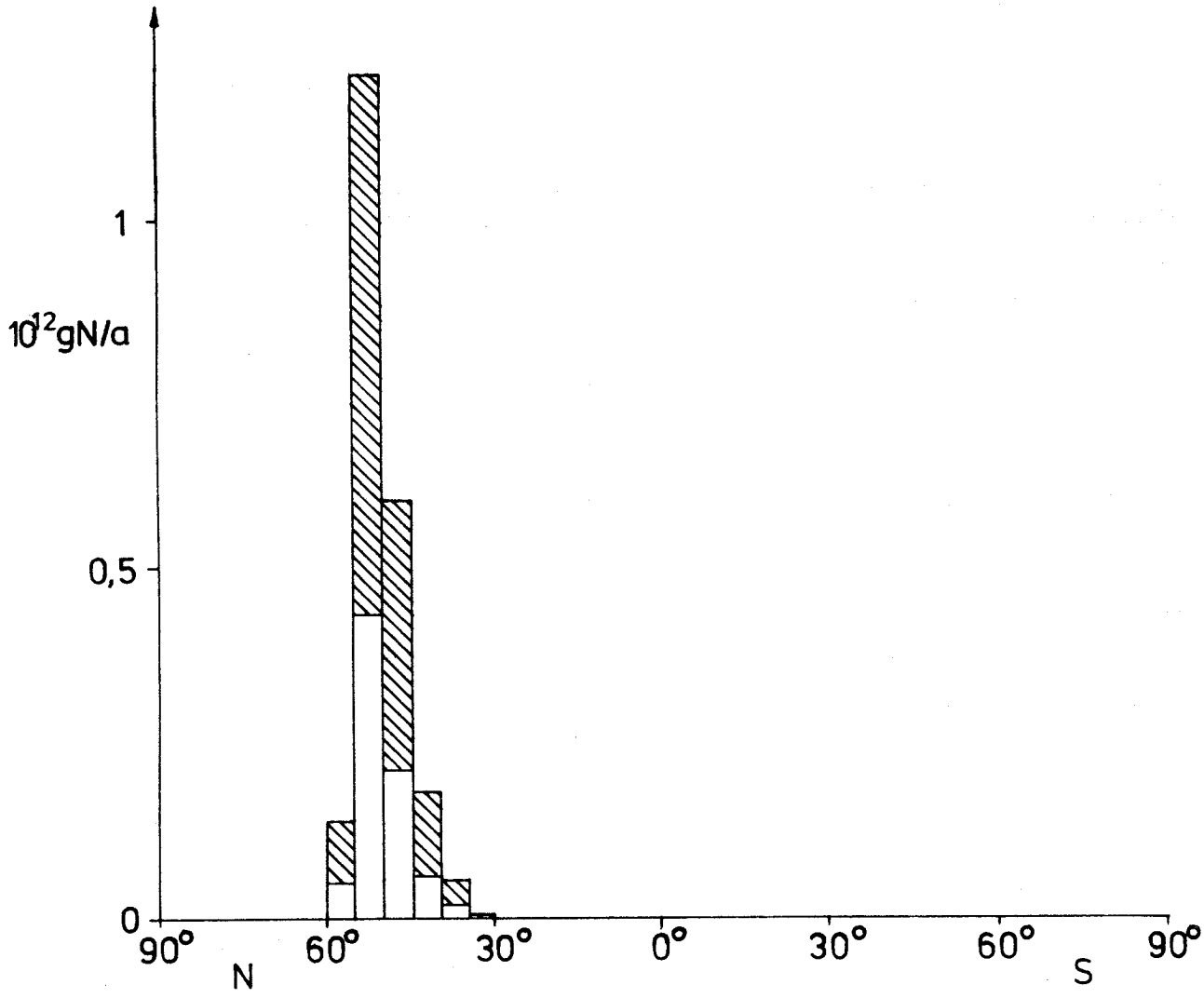


Abb. 2.3 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der durch Verbrennung von Braunkohle an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

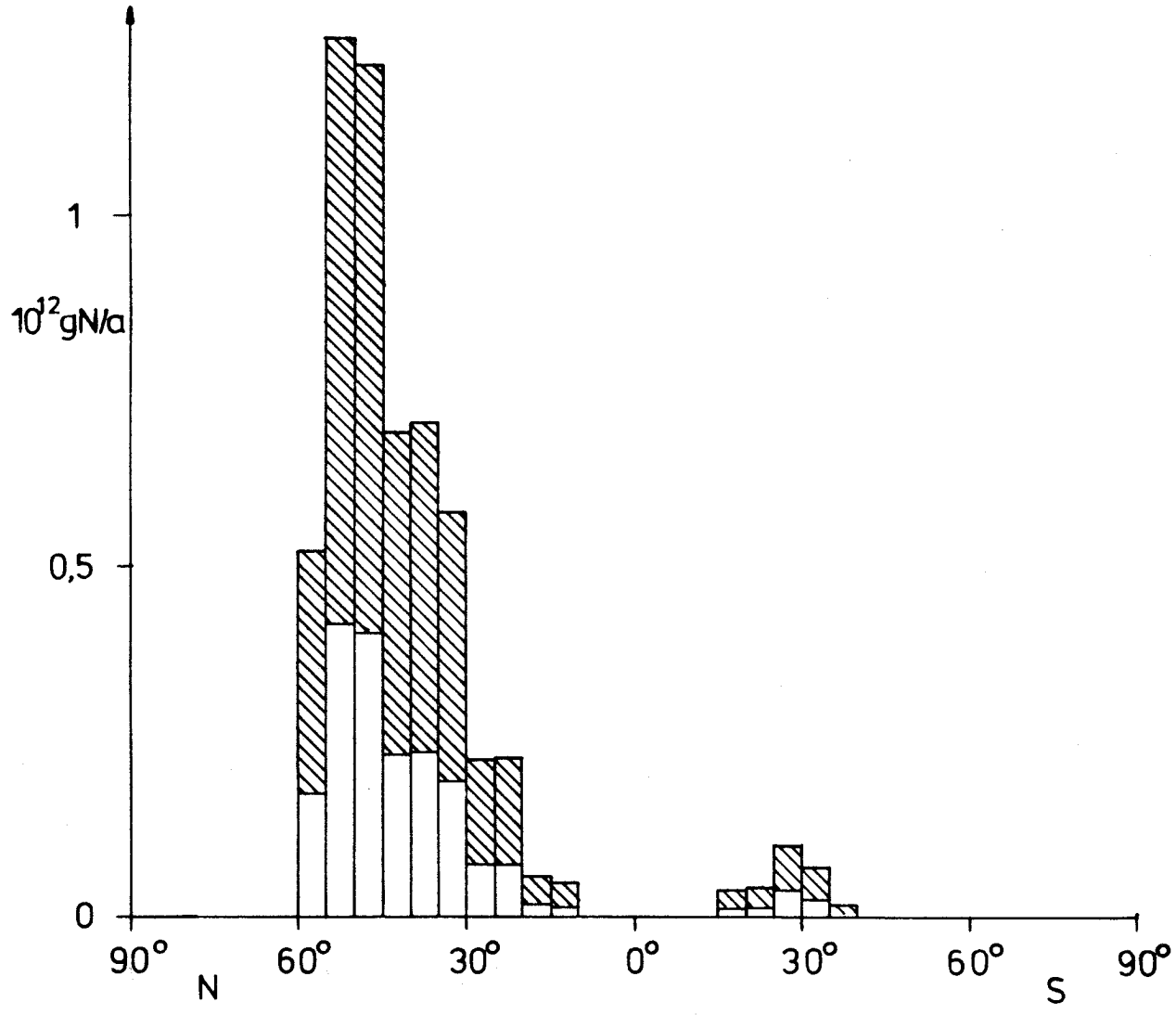


Abb. 2.4 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der durch Verbrennung von Steinkohle an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

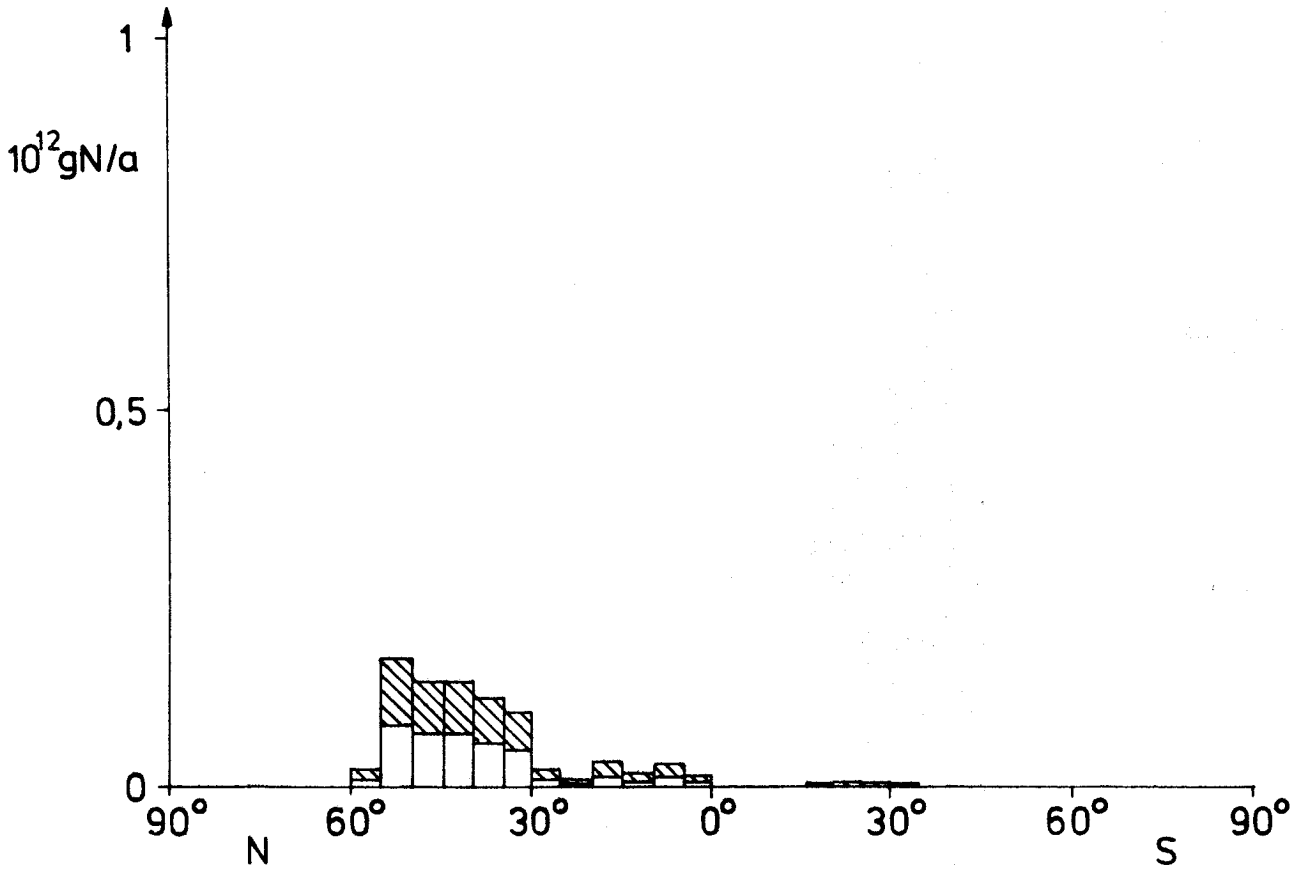


Abb. 2.5 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der durch Verbrennung von leichtem Öl an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

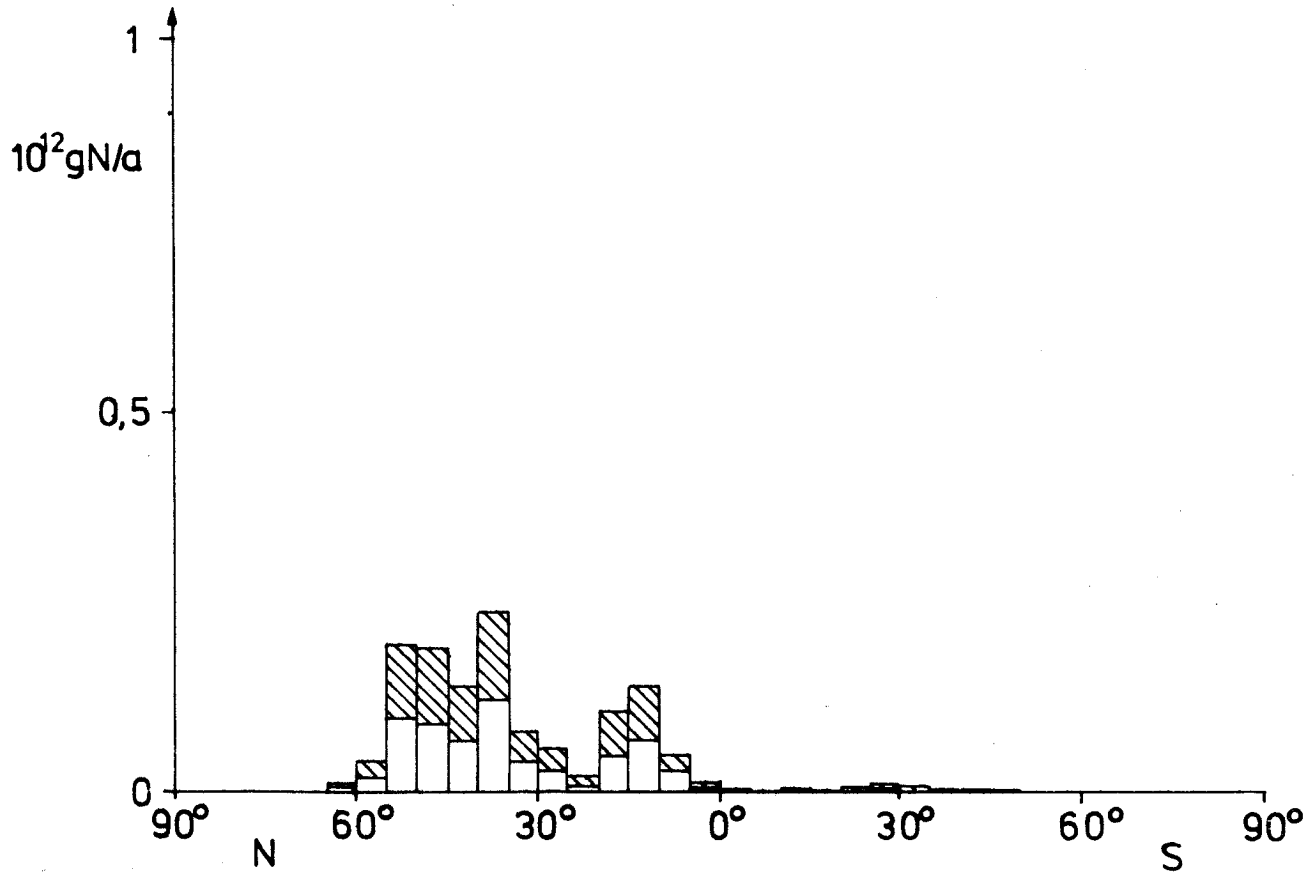


Abb. 2.6 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der durch Verbrennung von schwerem Öl an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

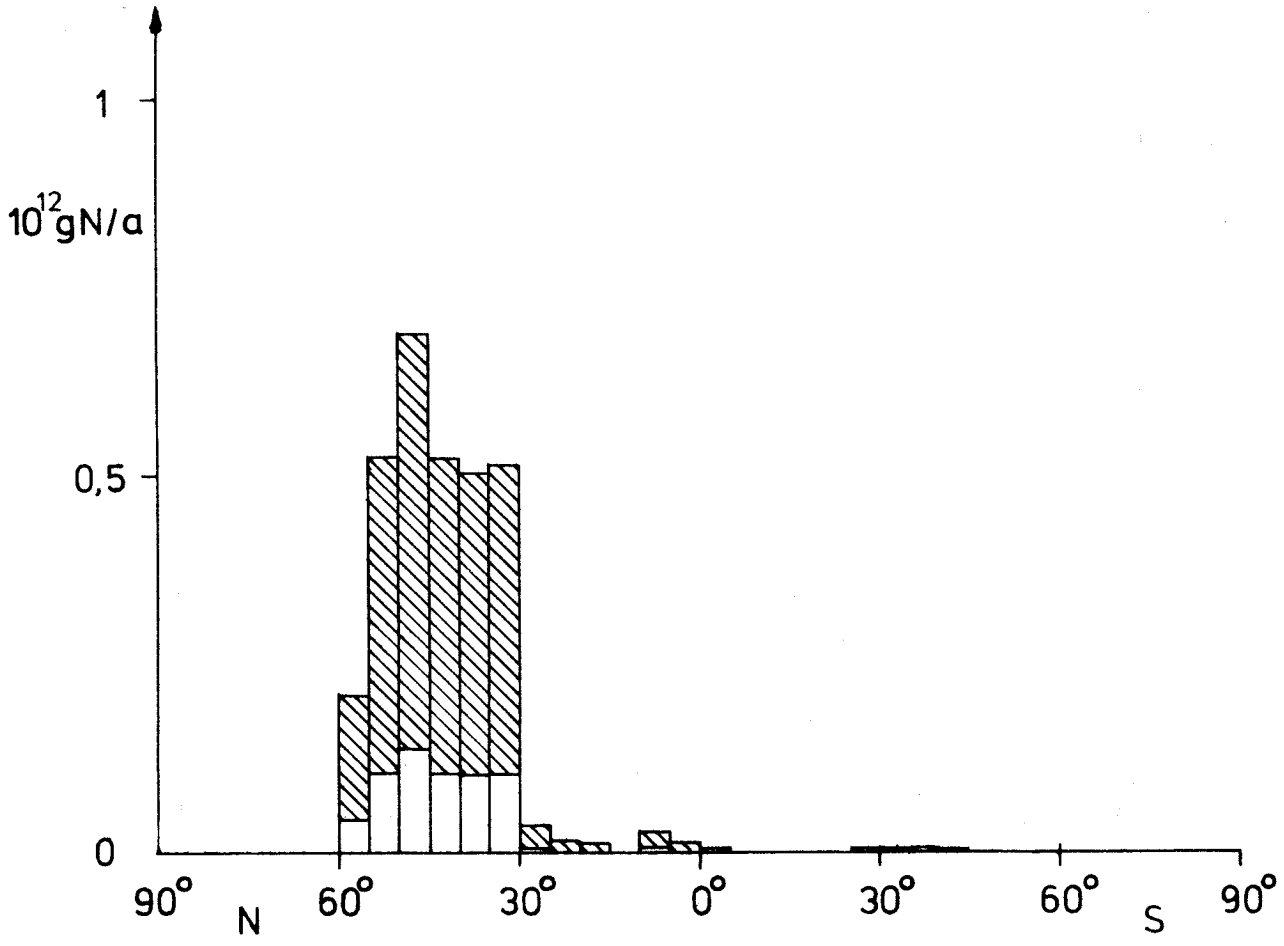


Abb. 2.7 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der durch Verbrennung von Erdgas an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

2.1.1.5 Fahrzeugverkehr

Der Betrieb von Verbrennungsmotoren stellt eine weitere wichtige NO_x-Quelle dar. 1965 gab ein Personenkraftwagen im Mittel ca. 0,9 g NO_x-N/km mit seinen Abgasen an die Atmosphäre ab (EPA, 1973). In den folgenden Jahren stieg jedoch der Emissionsfaktor zeitweilig an, da das Hauptaugenmerk auf die Beschränkung der CO-Emission der Motoren gelegt wurde. Die NO_x-Emission wurde dadurch erhöht. Jetzt liegen die Analysenwerte der NO_x-Konzentrationen in Autoabgasen wieder niedriger. Ein Emissionsfaktor von 0,9 - 1,2 g NO_x-N/km (EPA, 1973) erscheint repräsentativ. Dieser mittlere Wert schließt die Emission durch Lastkraftwagen ein. Der Emissionsfaktor für Kraftfahrzeuge gibt nicht die NO_x-N-Emission in Abhängigkeit von verbrauchtem Treibstoff an, sondern von der gefahrenen Strecke. Er ist also anders definiert worden als in Kap. 2.1.1. Mit einer Kilometerleistung von 15.000 - 20.000 km/Jahr (EPA, 1973; Umweltbundesamt, 1976) werden 13,5 - 18 x 10^3 g NO_x-N pro Auto/a emittiert. Bei einer Anzahl von 27,2 x 10^7 Kraftfahrzeugen in der Welt (UNO, 1976) werden 3,7 - 4,9 x 10^{12} g NO_x-N/a weltweit an die Atmosphäre abgegeben. Diese Werte erhöhen die NO_x-Emission durch fossile Brennstoffe um ca. 25%.

Abb. 2.8 zeigt die zonale Verteilung dieser Quelle, die aufgrund der Kraftfahrzeugbestände der einzelnen Länder (UNO, 1976) errechnet wurden. Diese Abbildung gibt die hohe Fahrzeugdichte in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre wieder. 90% des von Kraftfahrzeugen emittierten NO_x-N wird zwischen 65 und 30° N an die Atmosphäre abgegeben.

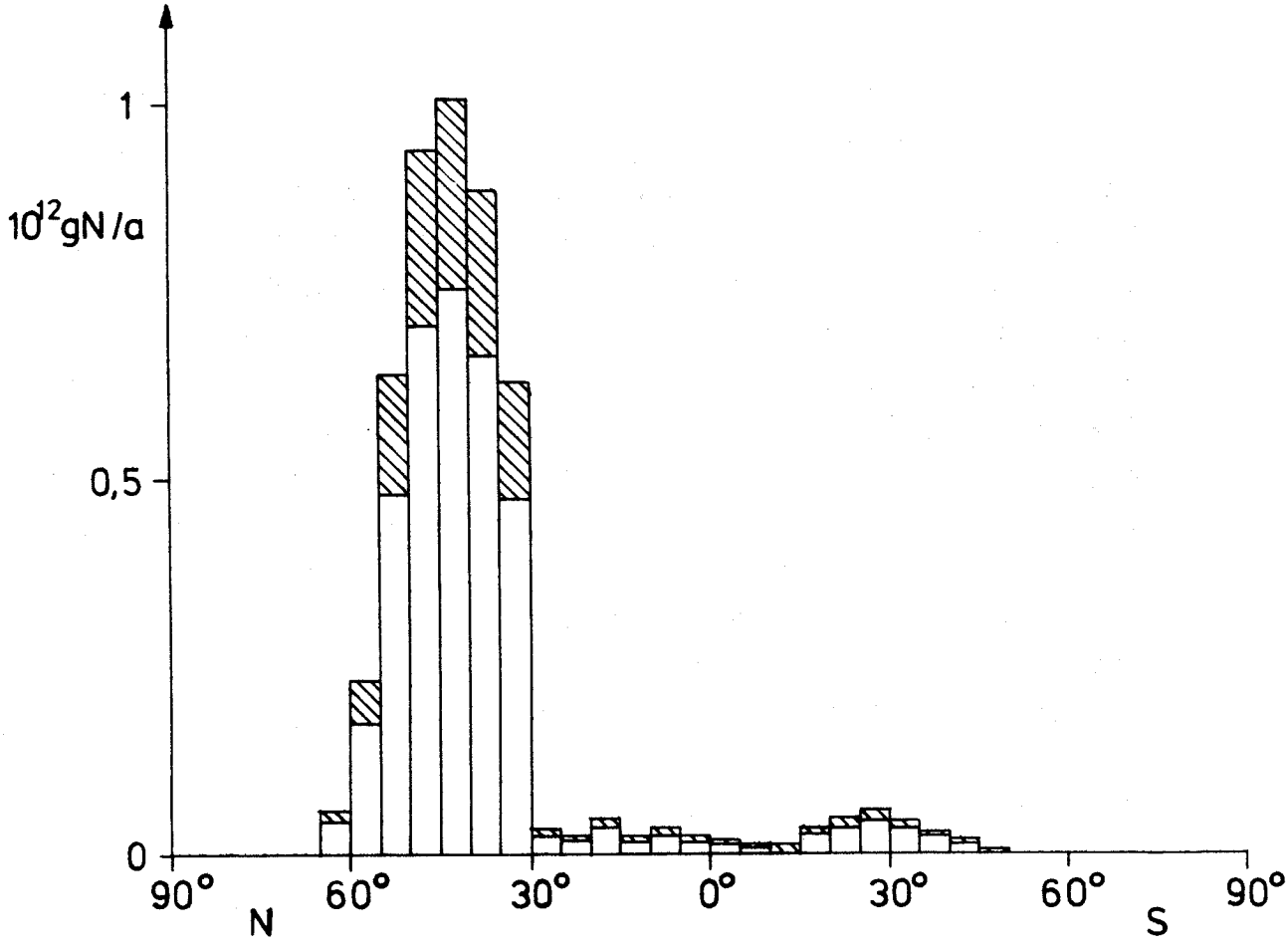


Abb. 2.8 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der durch Kraftfahrzeuge an die Atmospähre abgegebenen NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

2.1.2 Gewitter

Durch elektrische Entladungen während eines Gewitters werden ungefähr 10^5 Joule pro Meter eines Blitzes frei (Chameides et al, 1977). Diese Energie reicht aus, um N_2 und O_2 zu dissoziieren und NO_x zu bilden. Jedoch war es lange Zeit nicht möglich, die NO_x-Produktion durch die elektrische Entladung von Blitzen nachzuweisen. Anfangs wurde versucht, die NO_x-Produktion während Gewitterregen durch erhöhte NO_3^--Konzentrationen zu messen. Es wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß das gebildete NO_x im Gewitterregen als NO_3^- aus der Atmosphäre entfernt wird. Untersuchungen haben jedoch keine Korrelation zwischen individuellen Gewitterregen und höheren Nitratkonzentrationen im Regen erbracht (Viemeister, 1960; Visser, 1961; Wetzelar und Hutton, 1963). Es ergaben sich auch keine Korrelation der Nitratkonzentration im Regen mit der zeitlichen Verteilung der Gewitteraktivitäten (Viemeister, 1960). In der Tat dauert die Umwandlung von NO und NO_2 in HNO_3 etwa 1 Tag*. Es kann also nicht erwartet werden, daß das während eines Gewitters gebildete NO sofort als NO_3^- im Regen zum Boden transportiert wird. Aus diesem Grunde konnte keine Korrelation zwischen individuellen Gewitterregen und höheren Nitratkonzentrationen gefunden werden.

In der Hauptregenzeit sind aber auch stärkere Gewitteraktivitäten zu erwarten (Trewartha, 1968). Damit werden auch höhere HNO_3-Konzentrationen in der Luft vermutet. Eine höhere Nitratkonzentration im Gewitterregen kann aber dadurch verhindert werden, daß wegen der erhöhten Instabilität und des größeren Wasserdampfgehaltes eine höhere Wasserdampfkondensation bei der Niederschlagsbildung die Konzentration senkt. Damit ist auch keine zeitliche

* Berechnet aus der charakteristischen Zeit für die Reaktion $NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$ mit Reaktionskonstanten nach Hampson und Garvarin (1978) und Konzentrationen bei $M = 2{,}4 \times 10^{19}$ Moleküle/cm^3 und OH 5×10^5 Moleküle/cm^3.

Korrelation aus Gewitteraktivitäten mit der Nitratkonzentration zu finden. Wohl aber sollte die NO_3^--Deposition in der Gewittersaison höher sein, wie es auch beobachtet wurde (Viemeister, 1960). Die erhöhte NO_3^--Deposition läßt jedoch nicht notwendigerweise den Schluß zu, daß NO_x durch Blitze gebildet wird, aber er wird auch nicht widerlegt. Diese Argumentationsschwierigkeiten können überwunden werden, wenn NO_x-Konzentrationen in der Luft während Gewittern im Vergleich zu anderen Situationen bekannt sind. Noxon (1976) konnte während eines Gewitters ein mittleres NO_x-Mischungsverhältnis in der Luft von 60 ppbv feststellen. Es liegt dem Wert von 100 ppbv nahe, der von Griffing (1977) für Gewitterbedingungen errechnet wurde, aber wesentlich höher als der ohne Gewitteraktivität gefundene Wert von ca. 0.1 ppbv (Noxon, 1976).

Wird die Anzahl der beobachteten Blitze als ein Maß für die Intensität der elektrischen Entladungsvorgänge angesehen, so werden in diesem Fall ca. 10^{26} NO_x-Moleküle pro Blitz gebildet.

Mit der Annahme, daß ca. 100 Blitze pro Sekunde in der Atmosphäre global auftreten (Mühleisen, 1977; Mattern, 1977) und diese durch ähnliche elektrische Entladungsvorgänge zur NO_xProduktion beitragen wie sie von Noxon (1976) in Colorado gemessen wurden, werden weltweit $7{,}4 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a durch Gewitteraktivität produziert. Aus Labor-Messungen der NO_x-Bildung bei elektrischen Entladungen schlossen Chameides et al (1977) auf eine drei bis viermal kleinere NO_x-Produktionsmenge pro Blitz. Sie nahmen aber mit 1600 Blitzen pro sec auf der Erde eine wesentlich höhere Gewitteraktivität an und errechneten somit $30 - 40 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a, die durch die Entladung von Blitzen produziert werden. Unter der Annahme, daß der neuere Wert von 100 Blitzen pro Sekunde (Mühleisen, 1977) eher den atmosphärischen Verhältnissen entspricht als die 1600 Blitze pro Sekunde und daß ein Unsicherheitsbereich

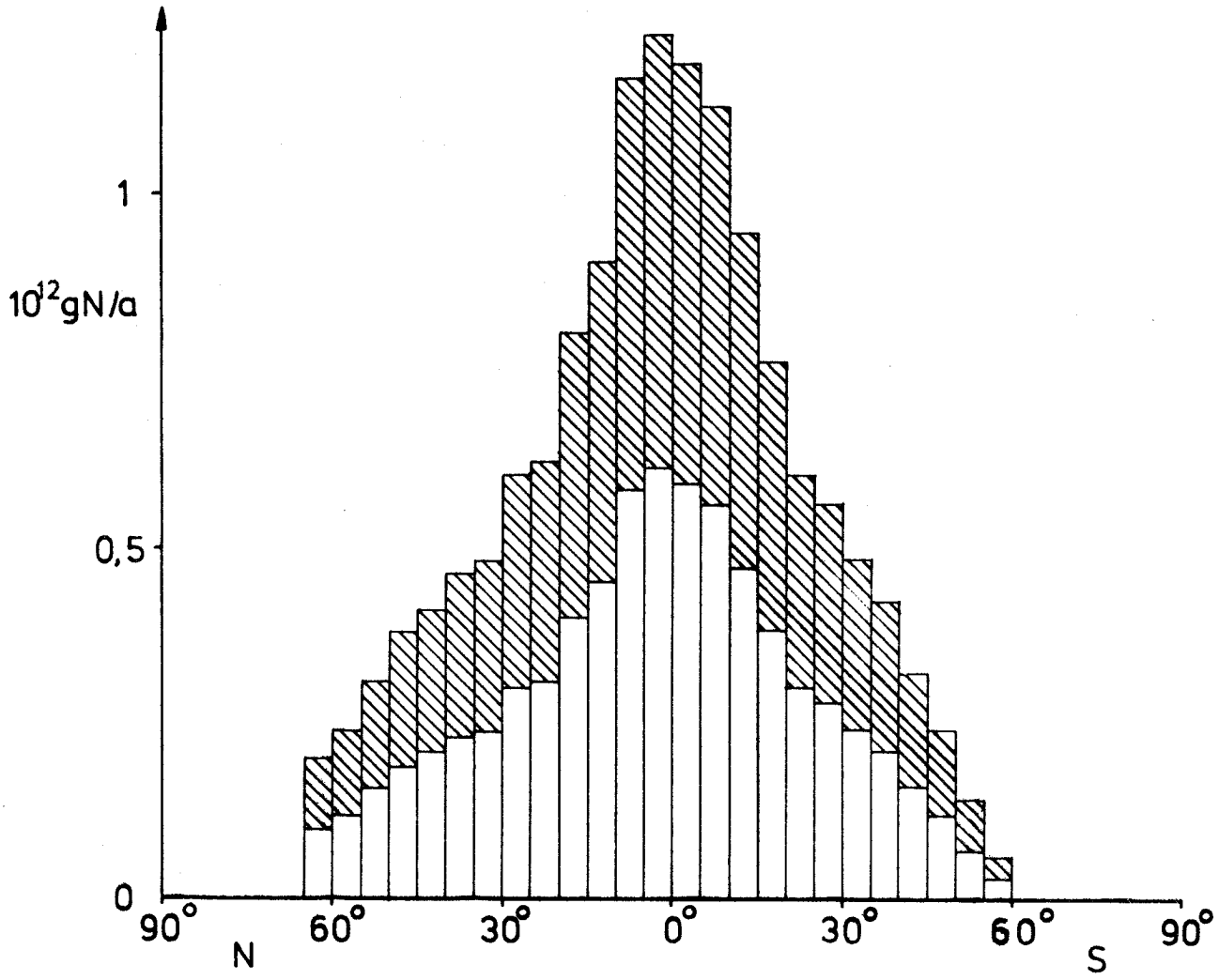


Abb. 2.9 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der während Gewittern produzierten NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

bei 200 Blitzen pro Sekunde berücksichtigt wird, produzieren Gewitter global 7,5 - 15 x 10^{12} g NO_x-N/a. Diese Quelle hat also eine Stärke, die der Verbrennung der fossilen Brennstoffe entspricht, wenn der KFZ-Verkehr nicht berücksichtigt wird. Die geographische Verteilung (Abb. 2.9) aber hat ihr Maximum in tropischen Breiten, während fossile Brennstoffe fast ausschließlich in mittleren Breiten zur NO_x-Emission beitragen. Der geographischen Verteilung dieser Quelle liegt die Verteilung der Gewitterlage (Trewartha, 1968) zugrunde. Da Gewitter nur selten auf den Ozeanen auftreten, kann angenommen werden, daß die Bildung von NO_x durch die elektrische Entladung von Blitzen eine Landquelle ist.

2.1.3 NO-Produktion durch NH_3-Oxidation

Nicht nur durch Verbrennungsprozesse und elektrische Entladungen kann NO_x gebildet werden sondern auch durch chemische Reaktionen in der Atmosphäre. Die wichtigsten Reaktionen in der Atmosphäre von Ammoniak (seine atmosphärischen Quellen werden in Kap. 2.2 abgeschätzt) und seiner Folgeprodukte sind in Abb. 2.10 schematisch dargestellt. Es sind auch die jeweiligen Reaktionspartner und die dazugehörigen Reaktionskonstanten verzeichnet. Mit angenommenen Konzentrationen (Tabelle 2.4) ergibt sich unter "steady state" Bedingungen, daß

$$NH_3 \xrightarrow{OH} NH_2 \xrightarrow{O_2} HNO \xrightarrow{O_2} NO$$

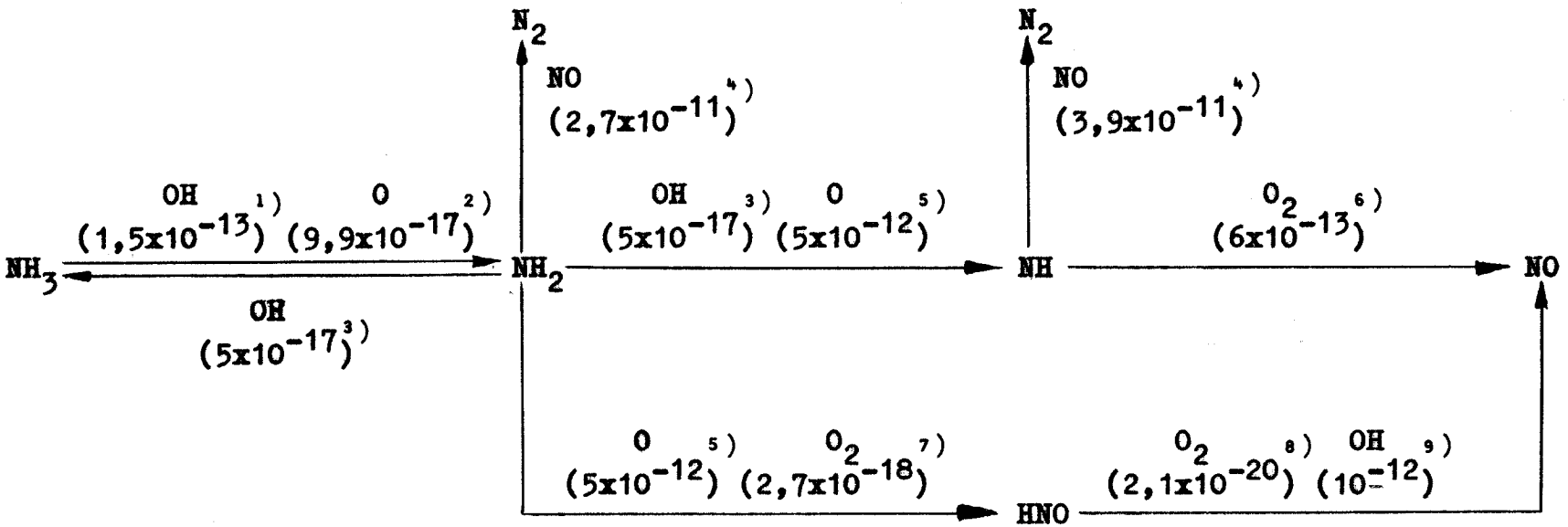
die Hauptreaktionsfolge ist.

Tabelle 2.4

$NH_3 = 10^{10}$	$OH = 10^6$	$O_2 = 4 \times 10^{18}$
$NO = 10^8$	$O = 10^4$	

Konzentrationen (Moleküle/cm^3), mit denen das Schema (Abb. 2.10) unter "steady state"-Bedingungen berechnet wurde.

Abb. 2.10 Schema der wichtigen Ammoniak-Gasphasenreaktionen in der Troposphäre



( ) = Reaktionskonstante in $\frac{cm^3}{Molekül\ sec}$

[1])Stuhl (1973)
[2])Garvin (1973)
[3])Garvin und Hampson (1974)
[4])Gordon et al (1971)
[5])Albers (1963)
[6])McConnel (1973)
[7])Röth (1978)
[8])Demerjian et al (1968)
[9])Halstead und Jenkins (1968)

Nur 1 NH_2-Molekül von 4000 reagiert mit NO und trägt daher in sehr geringem Maße zum NO-Abbau in der Atmosphäre bei. Nahezu alle anderen NH_2 reagieren mit O_2 und bilden deshalb über HNO als Zwischenprodukt NO-Moleküle. Die Reaktionen von NH_2 mit OH bzw. O sind noch unbedeutender als die mit NO.

Um die maximale NO-Produktion durch NH_3-Oxidation zu berechnen, reicht es daher, die Stickstoffmenge zu ermitteln, die an der Reaktion von NH_3 mit OH-Radikalen zu NH_2 beteiligt ist. Die vertikale Verteilung der Ammoniakkonzentration über Land und über Ozeanen wurde Kapitel 8 entnommen, die OH-Konzentration Modellrechnungen (Fishman und Crutzen, 1978). Mit diesen Konzentrationen werden weltweit 1,2 - 4,9 x 10^{12} g NO_x-N/a durch die Oxidation von NH_3 produziert. Die Breitenabhängigkeit dieser Quelle wurde unter Berücksichtigung der Verteilung von Land und Ozeanen errechnet (Abb. 2.11).

2.1.4 Diffusion von NO_x aus der Stratosphäre in die Troposphäre

In der Troposphäre ist N_2O nahezu inert und kann nur sehr langsam abgebaut werden. Durch turbulenten Austausch gelangen 15 x 10^{12} g N_2O-N pro Jahr in die Stratosphäre (Schmeltekopf et al, 1977). Dort kann N_2O umgewandelt werden:

I. $N_2O + h\nu\ (\lambda < 230\ nm) \rightarrow N_2 + O^*$

Ein großer Teil des N_2O wird über diesen Mechanismus abgebaut. N_2O kann aber auch mit einem angeregten Sauerstoffatom O* reagieren:

IIa. $N_2O + O^* \rightarrow 2\ NO$

IIb. $N_2O + O^* \rightarrow N_2 + O_2$

Das in Gleichung IIa gebildete NO kann weiter reagieren zu NO_2 bzw. HNO_3 und gelangt über turbulenten Austausch wieder in die Troposphäre. Schmeltekopf et al (1977) geben

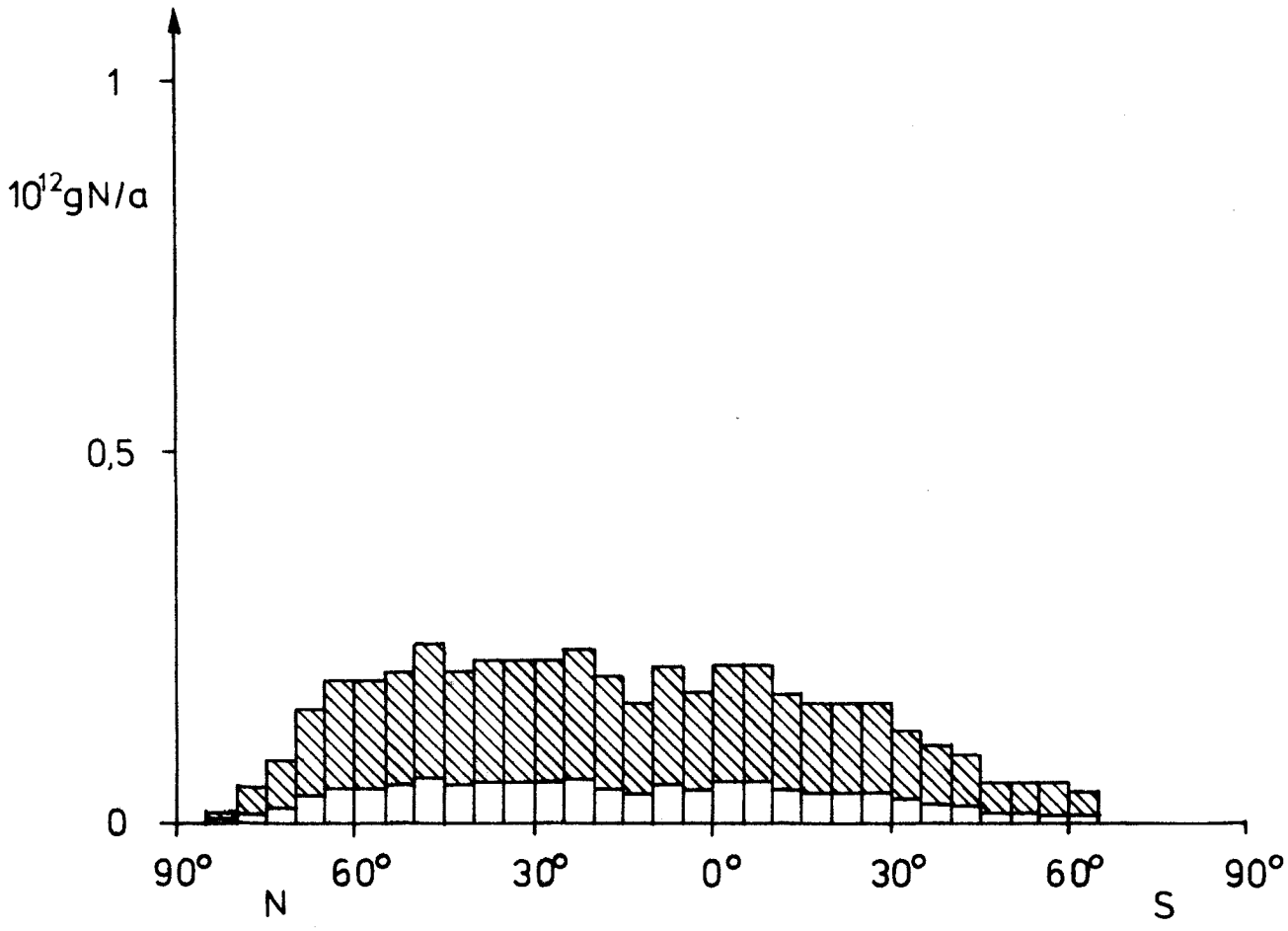


Abb. 2.11 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der durch Oxidation von Ammoniak produzierten NO_x-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

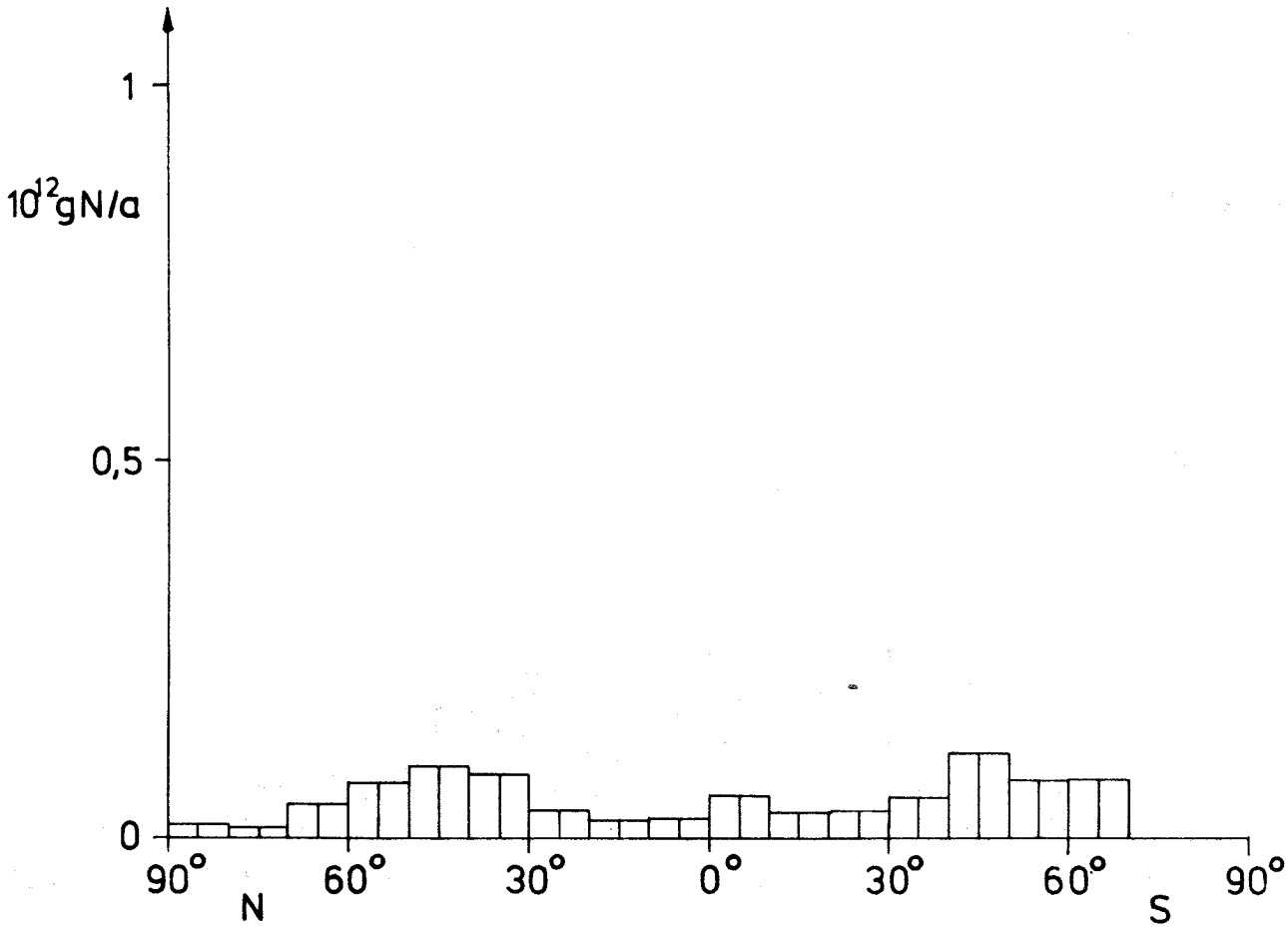


Abb. 2.12 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der N-Mengen, die nach dem Abbau von N_2O in der Statosphäre als NO_x in die Troposphäre zurücktranportiert werden.

an, daß jährlich 1,6 x 10^{12} g NO_x-N, die aus N_2O in der Stratosphäre gebildet wurden, in die Troposphäre zurücktransportiert werden. Die Breitenverteilung der troposphärischen Deposition dieser stratosphärischen NO_x-Quelle (Abb. 2.12) wurde der Strontium 90-Depositionsverteilung (Junge, 1963) angepaßt, da Strontium 90 auch aus der Stratosphäre in die Troposphäre transportiert wird und in der Troposphäre keine zusätzlichen Strontium 90-Quellen vorhanden sind. Die NO_x-Quellstärke anderer stratosphärischer Prozesse wie kosmische Strahlung und die "solar proton events" sind mindestens eine Größenordnung niedriger als die NO-Produktion durch den Abbau von N_2O (NASA, 1977).

2.1.5 NO_x-Flüsse vom Boden in die Atmosphäre

Der durch biologische Fixierung aus der Atmosphäre entfernte Stickstoff wird überwiegend durch Freisetzen von N_2O und N_2 bei biologischen Umsetzungen in Boden und Ozeanen wieder ersetzt. Neben diesen Stickstoffkomponenten können jedoch auch Ammoniak und im Prinzip auch NO und NO_2 von der Erdoberfläche an die Atmosphäre abgegeben werden. Die Größe dieser Stickstoffquellen sind jedoch noch nicht eindeutig bekannt. Gasförmiges NO und NO_2 können aufgrund der chemischen Umsetzungen

$$2\ H^+ + 3\ NO_2^- \rightarrow 2\ NO + NO_3^- + H_2O$$

$$H^+ + 2\ NO_2^- \rightarrow NO + NO_2 + OH^-$$

im Boden gebildet und möglicherweise auch an die Atmosphäre abgegeben werden. Nach van Cleemput und Baert (1976) sollte aus rein thermodynamischen Gründen der erste Reaktionskanal überwiegen, während Nelson und Bremner (1969) ihre Ergebnisse besser mit dem zweiten Reaktionsweg erklären können. Ein Teil des gebildeten NO wird in Gegenwart von Sauerstoff zu NO_2 oxidiert werden. Liegen dann die Partialdrücke von NO und NO_2 in der Bodenluft über derjenigen der

Außenluft, so werden NO und NO_2 in die Atmosphäre entweichen. Die Laborexperimente, die zu diesem Problem durchgeführt wurden, können jedoch nur zeigen, ob die NO, NO_2-Verflüchtigung vom Boden prinzipiell möglich ist. Eine Angabe von NO_x-Quellstärken für natürliche Bedingungen aufgrund von Labormessungen ist nur beschränkt möglich. Smith und Clark (1960) und Tyler und Broadbent (1960) konnten keine NO-Produktion in Kammerexperimenten feststellen. Nelson und Bremner (1969) erklären dies damit, daß in den verwendeten abgeschlossenen Systemen das freigesetzte NO wieder vom Boden absorbiert wird und so eventuell in der Luft nicht nachgewiesen werden kann. Als wesentliche Einflußgröße bei in Laborversuchen nachgewiesenen NO_x-Verflüchtigungen erwies sich der pH Wert des Bodens. Gerritsen und de Hoop (1957), Bremner und Nelson (1968), Nelson und Bremner (1969), van Cleemput et al (1975) konnten zeigen, daß mit abnehmendem pH vom neutralen Bereich an verstärkt NO im Boden gebildet wird, der jeweils Nitrit enthielt. Metallionen hingegen treten in nicht genügend hoher Konzentration im Boden auf, um durch Reduktion des Nitrit zu NO wesentlich zur NO-Produktion beizutragen (Nelson und Bremner, 1970).

Der prozentuale Stickstoffverlust als NO oder NO_2 von mit Moosen bedecktem Rohhumus wird von Mahendrappa (1974) im Mittel mit 0,005% des in verschiedenen Formen zugesetzten Stickstoffes bestimmt.

Unter natürlichen Bedingungen stellte Makarov (1969) einen Verlust von ca. 0,4 kg NO_x-N/ha von ungedüngtem Boden (pH 5,0 - 5,2) während der Wachstumsperiode fest. Vom aufgebrachten Stickstoffdünger gingen noch zusätzlich 0,2 kg N/ha als NO_2 entsprechend 0,2% des N-Düngers verloren. Der von Makarov (1969) angegebene Wert für den NO_x-Verlust von aufgebrachten N-Mineralien von 0,2% liegt im Bereich der von Wagner und Smith (1959) gemessenen NO_x-Verflüchtigung von 0,3 - 1,2% von mit Harnstoff behandelten Ton- und Lehmbodenproben (pH 6,0 bzw. 5,6). Den Wert für die NO_2-

Produktion von dem natürlichen ungedüngten Boden im Experiment auf die gesamte Welt zu extrapolieren scheint nicht sehr sinnvoll. Die Werte für die NO_2-Bildung werden sicherlich von dem niedrigen Stickstoffgehalt und dem pH-Wert der Böden in den Tropen und Subtropen bestimmt. In niederschlagsarmen Gebieten liegt der pH-Wert des Bodens zusätzlich noch über sieben (Dawson, 1977), so daß die chemische Zersetzung des Nitrit fast vollständig unterbunden wird. Auch konnten Wagner und Smith (1959) von mit Moosen bewachsenen natürlichen Humusproben im Labor keine NO_x-Freisetzung über einen Zeitraum von 8 Wochen feststellen, obwohl die Bodenproben mit pH-Werten zwischen 5,4 und 6,0 im günstigen Bereich lagen. Es wird daher in Ermangelung weiterer Daten und des hohen pH-Wertes von Naturböden als erste Näherung ein Zehntel des von Makarov (1969) angegebenen Wertes als mittlere NO_x-Quellstärke für natürliche Böden angenommen. Dies entspricht global $0{,}6 \times 10^{12}$ g NO_x-N pro Jahr. Es wird vermutet, daß die wahre Quellstärke jedoch noch niedriger liegt.

Wird der NO_x-Verlust von dem Boden zugeführten Düngerstickstoff mit einem maximalen Prozentsatz von 1% weltweit angenommen, so werden als obere Grenze $0{,}2 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a aus dieser Quelle in die Atmosphäre emittiert.

Unter diesen Annahmen tragen die NO_x-Quellstärken für den natürlichen und den gedüngten Boden höchstens einige Prozent zum atmosphärischen NO_x-Gehalt bei.

Der Verlust von Stickstoff aus Bodenproben, die auf 55° C bis 110° C erhitzt wurden, als Verdunstung von HNO_3 durch Wechselwirkung von Tonmineralien, Nitrat und Eisenionen zu interpretieren (Thomas und Kissel, 1970) kann nur als Spekulation angesehen werden und ist zumindest für atmosphärische Fragestellungen ohne Bedeutung.

Die Ozean-, nicht die Landoberfläche stellt den überwiegenden Teil der Grenze Atmosphäre / Erde dar. Da der chemische Zerfall des NO_2^- in gasförmiges NO_x jedoch erst im sauren Bereich unter pH 6 wirksam wird und der Ozean im Oberflächenwasser einen pH-Wert von 8,1 - 8,3 hat, scheint eine NO_x-Produktion des Ozeans aufgrund dieses Mechanismus ausgeschlossen.

2.1.6 Zusätzliche NO_x-Quellen

Hier sollen noch zwei NO_x-Quellen erwähnt werden, die regional zur NO_x-Emission beitragen können.

In zunehmendem Maß werden Müllverbrennungsanlagen eingerichtet. Jährlich werden zur Zeit in der Bundesrepublik etwa $5{,}4 \times 10^{12}$ g Müll verbrannt, in England ca. 2×10^{12} g Müll und in Kanada ca. $0{,}7 \times 10^{12}$ g Müll. Weltweit erscheint ein Wert von 20×10^{12} g Müll/a, die in Müllverbrennungsanlagen vernichtet werden sinnvoll (Umweltbundesamt, 1978). Mit einem Emissionsfaktor von 0,5 g NO_x-N/kg Müll (EPA, 1977) werden mit dieser Quelle etwa 10^{10} g NO_x-N/a an die Atmosphäre abgegeben.

1975 wurden etwa 25×10^{12} g HNO_3 pro Jahr industriell produziert (UNO, 1976). Mit einem Emissionsfaktor von 0,05 - 8,5 g NO_x-N/kg produziertem HNO_3 (EPA, 1977) werden $1{,}25 \times 10^9$ - $0{,}2 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a emittiert.

Der Beitrag dieser Quelle ist im Vergleich zu der NO_x-Quelle durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen mindestens um den Faktor 100 niedriger. Damit sind sie für eine globale Bilanz von untergeordneter Bedeutung, in der Nähe von Müllverbrennungsanlagen oder HNO_3-Fabriken können sie aber einen Beitrag zu atmosphärischem NO_x leisten.

2.1.7 Zusammenfassung der NO_x-Quellen

In Tabelle 2.5 sind die verschiedenen NO_x-Quellen nach den gemachten Abschätzungen zusammengefaßt worden. Die Quellstärken sind Mittelwerte für die Jahre 1950 bis 1977, die heutigen Werte der anthropogenen Anteile liegen zum Teil wesentlich höher (Kap. 9). Es wurden Mittelwerte für diesen Zeitraum aufgeführt, da die in den Kapiteln 4-6 abgeschätzten, durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten Mengen Mittelwerte für diese Zeit darstellen. In Tabelle 2.5 werden auch die anthropogenen und natürlichen Quellenstärken angegeben. Anthropogene NO_x-Quellen sind in dieser Arbeit die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, KFZ-Verkehr und Waldrodung. Gewitter, N_2O-N aus der Stratosphäre und die NH_3-Oxidation werden als natürliche Quellen definiert. Da Steppenbrände sowohl durch Menschen als auch durch Selbstentzündung verursacht werden, werden sie je zur Hälfte als anthropogen und als natürlich betrachtet. Weltweit sind nach dieser Abschätzung anthropogene und natürliche Quellen etwa gleich groß. In der Nordhemisphäre überwiegen mit $9 - 20 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a die anthropogenen Quellen gegenüber den natürlichen mit $6 - 13 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a, während in der Südhemisphäre die anthropogenen Quellen mit $1 - 4 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a schwächer sind als die natürlichen mit $5 - 11 \times 10^{2}$ g NO_x-N/a. Abb. 2.13 zeigt die zonale Abhängigkeit des Anteils der anthropogenen NO_x-N-Emission an der gesamten NO_x-N-Emission in Prozent. Die durchgezogene Kurve gibt die Verteilung wieder, die aus den Mittelwerten von anthropogenen und natürlichen Werten errechnet wurde. Das Bild zeigt, daß in dem hochindustrialisierten Gürtel auf der Erde zwischen 30° und 60° N der Anteil der durch anthropogene Quellen an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Mengen im Mittel zwischen 70 und 85% liegt. In den übrigen Gebieten überwiegen nach diesen Abschätzungen die natürlichen Quellen.

Tabelle 2.5 NO_x-N Quellstärken in 10^{12} g/a nach dieser Untersuchung aufgeschlüsselt in einzelne natürliche und anthropogene Produktionsmechanismen

	Nordhemisphäre	Südhemisphäre	Welt
Waldrodung	.4 - 1.7	.4 - 1.7	.8 - 3.4
Steppenbrände	0.8 - 1.9	1.0 - 2.4	1.8 - 4.3
Verbrennung von Steinkohle	1.8 - 5.5	.1 - .3	1.9 - 5.8
Verbrennung von Braunkohle	.8 - 2.2	<.1	.8 - 2.3
Verbrennung von Öl (leicht)	.4 - .9	<.1	.5 - .9
Verbrennung von Öl (schwer)	.7 - 1.4	<.1	.7 - 1.5
Verbrennung von Erdgas	.6 - 3.1	<.1	.6 - 3.1
Kraftfahrzeugverkehr	3.4 - 4.4	.3 - .5	3.7 - 4.9
Gewitter	3.9 - 8.0	3.5 - 7.0	7.4 - 15.0
N_2O aus der Stratosphäre	.8	.8	1.7
NH_3-Oxidation	.7 - 3.0	.5 - 1.9	1.2 - 4.9
Gesamtquellstärke	14.3 - 32.9	6.6 - 15.0	20.9 - 47.8
anthropogene Produktionsmechanismen	8.5 - 20.0	1.3 - 4.0	9.8 - 24,0
natürliche Produktionsmechanismen	5.8 - 12.8	5.3 - 11.0	11.1 - 23.8

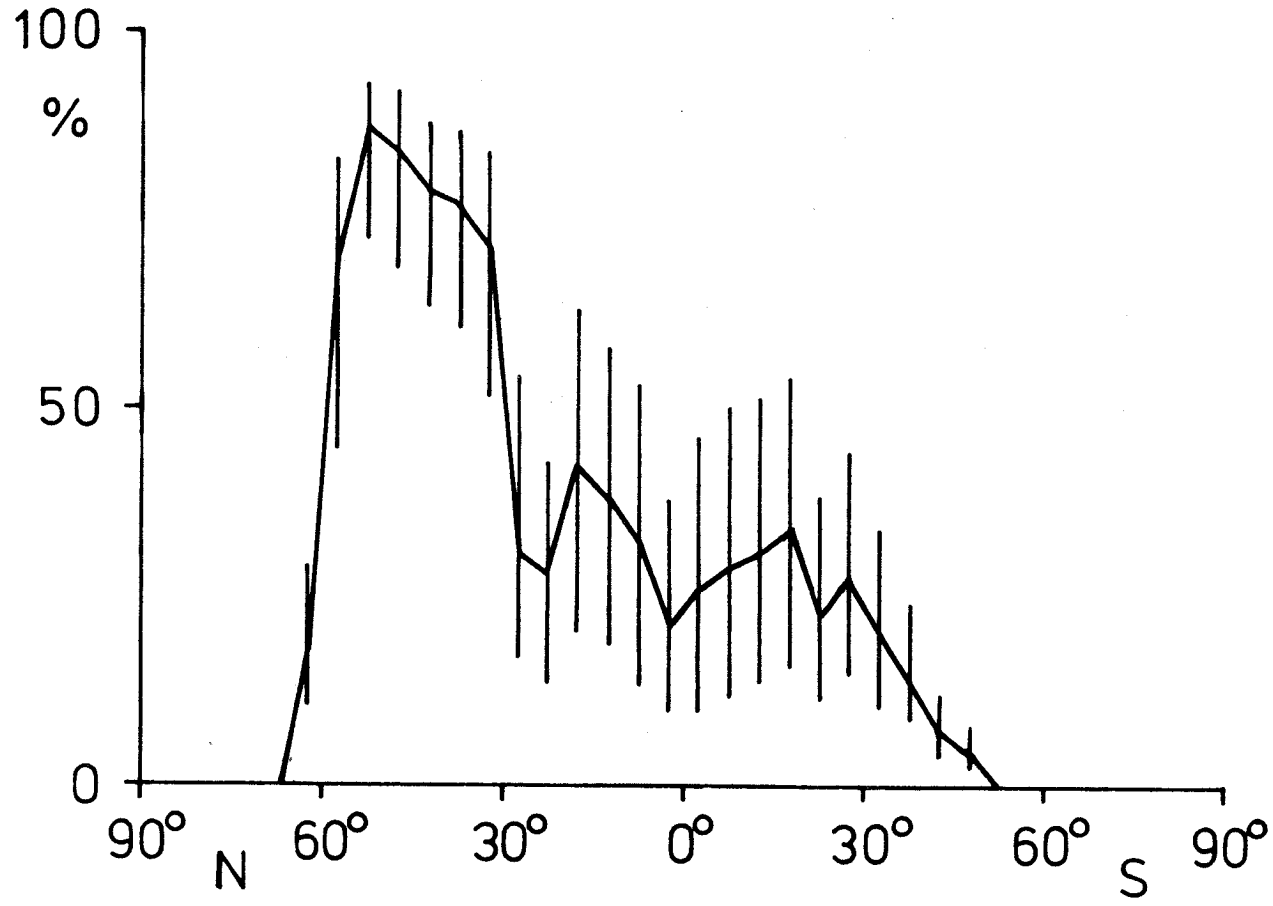


Abb. 2.13 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen des anthropogenen Anteils an der NO_x-Gesamtemission in Prozent. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Schwankungsbereichen der Quellen, die durchgezogene Kurve wurde aus den Mittelwerten der emittierten Mengen errechnet.

Natürliche Quellen:	Anthropogene Quellen:
Gewitter	Verbrennung fossiler Brennstoffe
N_2O-N aus der Statosphäre	KFZ-Verkehr
NH_3-Oxidation	Verbrennung von gerodetem Holz
50% der Steppenbrände	50% der Steppenbrände

Die Gesamtmenge des durch anthropogene Quellen an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-Stickstoff entspricht mit 10 - 24 x 10^{12} g NO_x-N/a den Abschätzungen von Robinson und Robbins (1968, 1970a, b, 1975), 16 x 10^{12} g NO_x-N/a. Burns und Hardy (1975), 19 x 10^{12} g NO_x-N/a, Söderlund und Svensson (1976), 15 x 10^{12} g NO_x-N/a und Chameides et al (1977) 15 x 10^{12} g NO_x-N/a. Die natürlichen Quellen sind aber nach dieser Arbeit (Tabelle 2.5) wesentlich schwächer als bei Robinson und Robbins (1968, 1970a, 1970b, 1971, 1975) und Söderlund und Svensson (1976). Diese Autoren haben die natürlichen Quellen nicht abgeschätzt, sondern aus der Bilanz zwischen den deponierten Mengen und den anthropogenen Quellen berechnet. Robinson und Robbins (1975) erhalten durch ihre großen deponierten Mengen ein Verhältnis zwischen natürlichen und anthropogenen Quellen von 15 : 1, während in dieser Untersuchung global ein Verhältnis von 4 : 3, in dem industrialisierten Bereich von 30 - 60° N sogar von 1 : 8 ermittelt wurde.

2.2 NH_3-Quellen

Außer in molekularer Form und in den Oxiden kann Stickstoff auch als Ammoniak an die Atmosphäre abgegeben werden.

2.2.1 Boden-Quellen

Im Erdboden ist dies der Fall, wenn der Ammoniakdampfdruck über den Ammoniumionen enthaltenden Bodenlösungen höher ist als in der Außenluft. Im umgekehrten Fall wird gasförmiges Ammoniak aus der Atmosphäre aufgenommen.

Ammonium wird im Boden im wesentlichen durch zwei biologische Mechanismen gebildet: Mineralisation von organischen Substanzen und Ammonifikation von Nitrat. Außerdem wird es dem Boden aus der Atmosphäre im Regen und durch absorbierte Aerosole zugeführt. Diesen Bildungsmechanismen stehen zwei Abbauprozesse gegenüber, die wiederum unter der Mitwirkung von Mikroorganismen Ammonium in Nitrat (Nitrifizierung) und organische Substanzen (Immobilisierung) überführen. Außerdem werden Ammoniumionen sehr stark an der Oberfläche von Bodenteilchen absorbiert (Fixierung). Der gleichzeitige Ablauf all dieser Prozesse führt zu Ammoniumkonzentrationen in der Bodenlösung, die über den physikalisch gelösten NH_3-Anteil den Ammoniakdampfdruck in der Bodenluft bestimmen.

Aus bisherigen Untersuchungen (Allison, 1955) kann folgender Trend der biologischen Ammoniumproduktions- und Destruktionsraten in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert des Bodens abgelesen werden. Die Ammoniumbildung (Mineralisation, Ammonifikation) nimmt im atmosphärischen Bereich mit steigender Temperatur und steigendem pH zu. Der Trend zu höheren NH_3-Abgaben an die Atmosphäre aufgrund eines höheren NH_3-Gehaltes im Boden bei höheren Temperaturen und pH-Werten wird durch einen gleichzeitig

höheren NH_3-Partialdruck über der Lösung verstärkt. Der Anteil an physikalisch gelöstem Ammoniak am Gesamtammoniak in der Lösung ist nämlich bei höheren pH-Werten größer, während die Löslichkeit von NH_3 bei höheren Temperaturen geringer ist.

2.2.1.1 NH_3-Abgabe an die Atmosphäre aus ungedüngten Böden und aus Ozeanen

Aus all diesen Abhängigkeiten berechnete Dawson (1977) einen weltweiten Fluß von 38×10^{12} g NH_3-N pro Jahr aus ungedüngten Böden in die Atmosphäre. Nach seinen Modellrechnungen kann die Menge des weltweit im Niederschlag gefundenen Ammoniums mit dieser Quellstärke erklärt werden. Die komplexen Vorgänge in ein allgemein gültiges Modell zu integrieren erscheint jedoch noch nicht möglich, da die einzelnen Ammoniumumsatzraten kaum bekannt sind. Außerdem gehen sie meistens an Mikrostellen vonstatten, deren Eigenschaften mit den Kenngrößen eines Makrosystems nicht unbedingt übereinstimmen müssen. Daher soll in dieser Arbeit die Ammoniak-Bodenquelle mehr aufgrund von Messungen der NH_3-Verluste quantifiziert werden, wenngleich deren Interpretationen nicht unumstritten sind. Aus der Stickstoffbilanz eines semi-ariden Bodens schlossen West und Skujins (1977) auf eine NH_3-Quellstärke von 10 $\mu g/m^2 h$. Der Vorteil solcher Stoffbilanzen liegt darin, daß sie über die Vielzahl der verschiedenen Bedingungen integrieren und somit einen repräsentativen Wert liefern können. Ihr Nachteil besteht jedoch hier in der indirekten Messung des NH_3-Flusses durch Subtraktion aller anderen Stickstoffflüsse.

Diese NH_3-Produktionsrate von 10 $\mu g/m^2 h$ wird für den Boden in semi-ariden Gebieten angenommen, den die Autoren als ein offenes System kennzeichnen, in dem beträchtliche Anteile der Stickstoffumsetzungen über die Atmosphäre laufen. Für einen als geschlossenes System charakterisierten

Wald nehmen sie keine Ammoniakverflüchtigung an. Direkt gemessene Ammoniakquellstärken von Böden liegen nur von Hooker et al (1973) und Lenhard (1977) vor. Die Ammoniakabgabe von frisch gerodetem bzw. gepflügtem Boden wurde gemessen (Hooker et al, 1973), indem ammoniakfreie Luft durch eine geschlossene Kammer über den Boden gesaugt und die Zunahme der NH_3-Konzentration bestimmt wurde. Über 160 Tage wurden Produktionsraten von $\sim$ 1 $\mu g/m^2h$ gemessen. Sie sind als obere Grenze anzusehen, da in Wirklichkeit keine ammoniakfreie Luft mit dem Boden in Berührung kommt und somit eine kleinere oder gar keine Differenz zwischen Boden- und Außenluft in der Ammoniakkonzentration herrscht. Ammoniakquellstärken von natürlichen Böden mit verschiedenen pH-Werten wurden von Lenhard (1977) in einer geschlossenen Kammer in Feldexperimenten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bei niedrigen Temperaturen zeigen selbst Böden mit höheren pH-Werten keine Ammoniakabgabe.

Als repräsentativer Wert wird aus diesen Messungen auf eine Ammoniakproduktion von 1 $\mu g/m^2h$ geschlossen. Nach den obigen Messungen scheint es wahrscheinlich zu sein, daß die reale Ammoniakquellstärke des natürlichen ungedüngten Bodens weltweit im Bereich von 1×10^{12} g NH_3-N/a liegt. Bei dieser Extrapolation muß jedoch stets berücksichtigt werden, daß sie nur auf einigen wenigen Untersuchungen beruht, die sich auf einen kleinen Teil der Erdoberfläche (Westeuropa, USA) beziehen.

Der pH-Wert der Ozeane liegt bei 8,2 (Dietrich et al, 1976). Georgii und Gravenhorst (1977) errechneten für zwei Einzelfälle die NH_3-Quellstärke der Ozeane mit 3×10^{-2} µg $NH_3/m^2/h$. Weltweit würden mit dieser Produktionsrate $0{,}1 \times 10^{12}$ g NH_3-N/a aus den Ozeanen an die Atmosphäre abgegeben. Sollte dieser Wert der Realität nahekommen, so ist er um eine Größenordnung niedriger als der Wert, der für natürlichen ungedüngten Boden abgeschätzt wurde.

2.2.1.2 NH_3-Verluste an die Atmosphäre von gedüngten Böden

Zur Steigerung landwirtschaftlicher Erträge werden Felder mit großen Mengen von stickstoffhaltigen Substanzen gedüngt. Bei intensiver Landwirtschaft werden zum Teil mehrere 100 kg N-Dünger pro Jahr und Hektar verbraucht, um den N-Gehalt des Bodens zu erhöhen. Dabei werden im wesentlichen zwei Arten von Dünger verwendet: Mineraldünger und wirtschaftseigener Dünger. Bei den chemischen und biologischen Umsetzungen des Düngers auf und in dem Boden können wie unter natürlichen Bedingungen Ammoniumionen gebildet werden, die einen Ammoniakdampfdruck über einer Lösung bewirken. Die in Kapitel 2.2.1.1 beschriebenen Umsetzungen im Boden werden also durch ein größeres Reservoir von stickstoffhaltigen Nährstoffen verstärkt.

2.2.1.2.1 Mineraldünger

Mineraldünger sind anorganische Substanzen, die wesentliche Nährstoffelemente enthalten und von der chemischen Industrie zu Düngezwecken hergestellt werden. Auch Harnstoff soll hier zum Mineraldünger gezählt werden, da er wie die anderen mineralischen Düngemittel künstlich hergestellt und ebenso wie diese angewendet wird. Das Freiwerden von Ammoniak hängt im wesentlichen von den chemischen und physikalischen Parametern des Bodens ab. Als eine wesentliche Kenngröße erwies sich der pH-Wert, da die NH_3-Gleichgewichtskonzentration über einer Lösung mit steigendem pH-Wert zunimmt. So waren keine NH_3-Verluste von sauren Böden erkennbar (Gerritsen und de Hoop, 1957; Kresge und Satchell, 1959), während mit zunehmendem pH-Wert Verflüchtigungen bis zu 87% des Düngerstickstoffs auftraten (Jewitt, 1942). Eine gleiche Erhöhung der NH_3-Verluste bewirkten ansteigende Temperaturen (Fenn und Kissel, 1974; Allison, 1955). Erniedrigt werden die Verluste durch größeren Wassergehalt des Bodens (Musa, 1968), da die Bodenlösung dadurch verdünnt und die Bodendurchlüftung her-

abgesetzt wird. So hat auch die Länge der Zeit zwischen Aufbringen der Stickstoffkomponenten auf den Boden und nachfolgender Niederschlag starken Einfluß auf die Düngerwirkung (Förster und Lippold, 1975). Je kürzer diese Zeit war, um so geringer waren die Verluste (Abb. 2.14), da der Dünger durch den Regen von der Oberfläche weg in tiefere Schichten des Bodens gelangt, von denen die NH_3 Verflüchtigung eine geringere Wahrscheinlichkeit besitzt. Ähnlich wird der NH_3-Verlust verringert, wenn der Dünger nicht auf die Bodenoberfläche, sondern direkt einige Zentimeter unter die Oberfläche gebracht wird. Eine geringere Verflüchtigungsrate kann auch erzielt werden, wenn wegen des kleineren Oberflächen-Volumenverhältnisses größere statt kleinere Harnstoffgranulate verwendet werden (Nommik, 1973a).

In den Tabellen 2.6 und 2.7 sind experimentelle Bestimmungen von NH_3-Verlusten für Mineraldünger und künstlichen Harnstoff zusammengefaßt. Harnstoffuntersuchungen sind getrennt aufgeführt, da Harnstoff als Kunstdünger nur in geringen Mengen im Vergleich zum Mineraldünger (in der Bundesrepublik im Anteil von etwa 2% an den N-Düngemitteln) eingesetzt wird.

Aus den in den Tabellen angegebenen Daten auf einen allgemein gültigen Stickstoffanteil zu schließen, der nach Ausbringen von Mineraldünger und Harnstoff als Ammoniak in die Atmosphäre gelangt, erscheint kaum möglich. Labormessungen können im Grunde nur zeigen, ob NH_3-Verluste möglich sind, da die natürlichen Bedingungen im Feld nicht wiedergegeben werden können. Bei den Feldmessungen besteht der Zweifel, als wie repräsentativ sie zu beurteilen sind. Trotzdem wird hier versucht, den allgemeinen Verlust von Düngerstickstoff als Ammoniak zu quantifizieren. Der pH-Wert von landwirtschaftlich genutzten Böden liegt in der Regel bei 6 bis 7. Da es in mittleren Breiten, in denen der überwiegende Teil des N-Düngers verbraucht wird, im Durchschnitt alle 2 bis 3 Tage regnet, gehen ungefähr

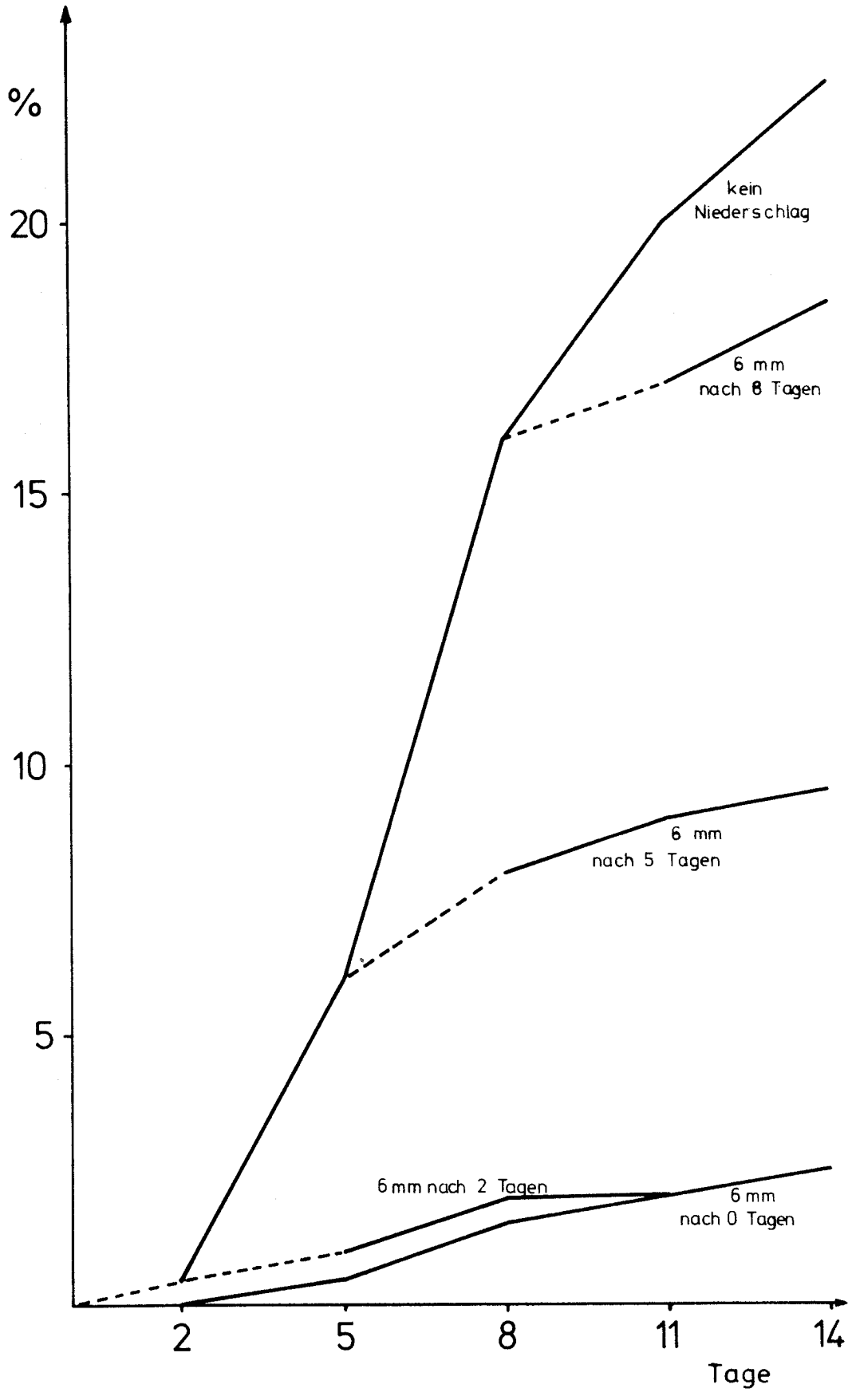


Abb. 2.14 Kumulative NH_3-Verluste aus Böden nach Aufbringen von Harnstoff. Je kürzer der Zeitraum zwischen Aufbringen des Düngers und einsetzen des Niederschlags ist, desto geringer sind die NH_3-Verluste (abgeleitet nach Förster und Lippold, 1975).

Tabelle 2.6 NH_3-Abgabe aus Mineraldünger an die Atmosphäre (in % der aufgebrachten N-Menge)

Autoren		Bemerkungen	Labor	Feld
Jewitt	(1942)	(Sudan)	28 - 39	
Tovberg-Jensen und Kjar	(1950)		5	
Kresge und Stachell	(1959)	saure Böden		nicht erkennbar
Gerritsen und de Hoop	(1957)	saure Böden		nicht erkennbar
Wagner und Smith	(1959)	Gesamt N-Verlust!	12	
Acquaye und Cunningham	(1965)	Wald (Tropen)	1.9 ± .75	8 ± .12
Musa	(1968)	25% Wassersättigung des Bodens		49
		50% "		30
		75% "		27
Nommik	(1966)	(4 Tage)($NaNO_3$)		16
		($CaNH_4NO_3$)		25
		$(NH_4)_2SO_4$		21
Förster und Lippold	(1975)			14 - 28
Buchner	(1977)			1 - 2

Tabelle 2.7 NH_3-Abgabe aus Harnstoff an die Atmosphäre
(in % der aufgebrachten N-Menge)

Autoren			Bemerkungen	Labor-	Feld-Messungen
Acquaye und Cunningham	(1965)		tropischer Wald	21 ± 8	18 ± 8
Bernier et. al.	(1969)	23 Tage		20 - 70	
Volk	(1970)	4 Tage		3	
McGarity und Hoult	(1971)	14 Tage		6 - 17	
Nommik	(1973b)	13 Tage	Granulat groß	12	
			klein	22	
		34 Tage	groß	34	
			klein	48	
Mahendrappa und Salonius	(1974)			3.2-4.2	
Nommik	(1966)	4 Tage			46
Musa	(1968)		Sudan; 25% Wassersättigung des Bodens		35
			50% "		13
			75% "		6
Overrein	(1968)				3.5
Förster und Lippold	(1975)	24 Tage			29 ± 7
Buchner	(1977)				6 - 7

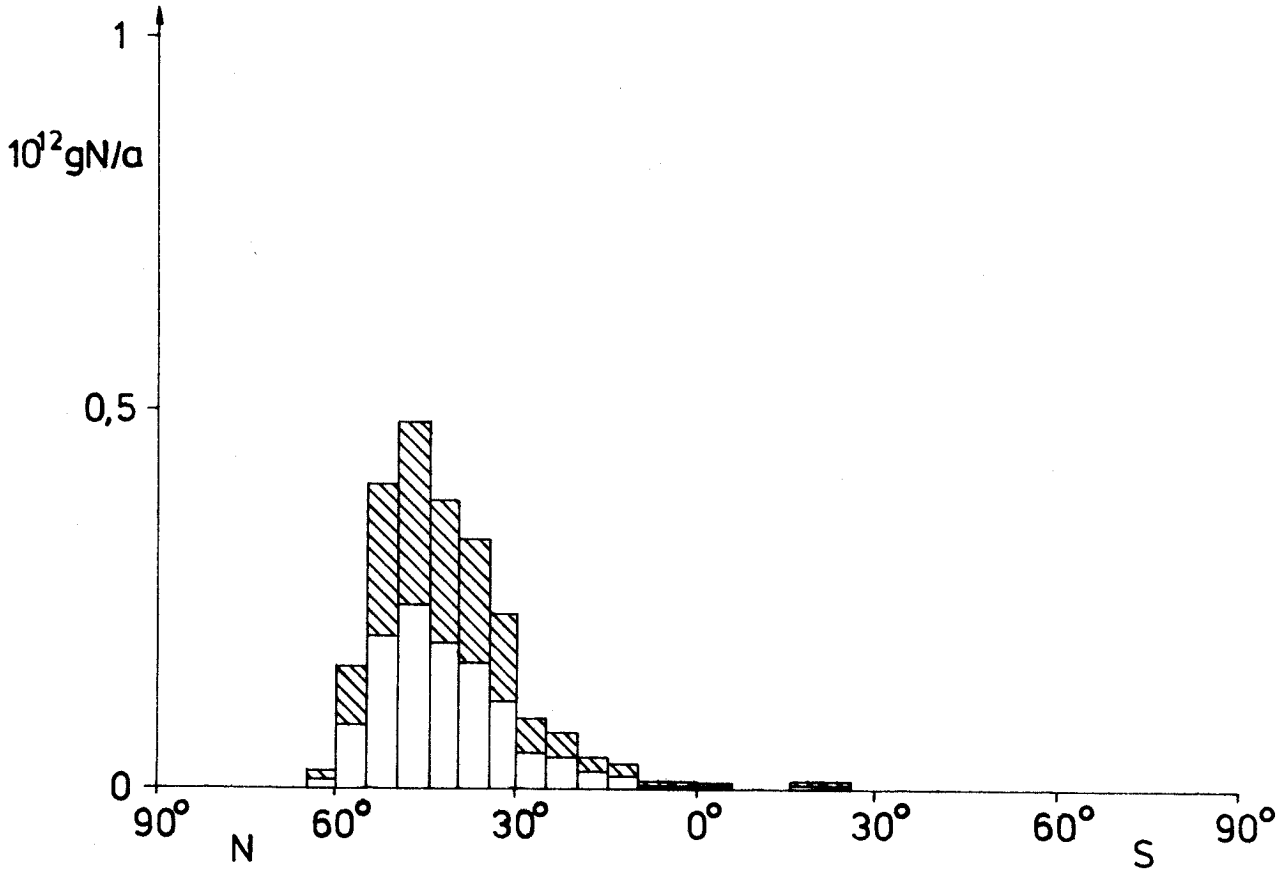


Abb. 2.15 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der NH_3-Verluste aus Böden nach Aufbringen von Mineraldünger. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

5% des Harstoffdüngers als NH_3 verloren (Förster und **Lippold**, 1975). Aufgrund all dieser Information werden die NH_3-Verluste zu 5-10% des aufgebrachten Düngerstickstoffs angenommen. Weltweit wurden zwischen 1950 und 1977 ca. 24×10^{12} g Stickstoff pro Jahr in Form von Mineraldünger verbraucht (UNO, 1976). Die NH_3-N-Verluste liegen nach obigen Abschätzungen dann bei $1{,}2 - 2{,}4 \times 10^{12}$ g NH_3-N/a. Abb. 2.15 zeigt die zonale Verteilung dieser Quelle in 5° Intervallen. Die Abbildung zeigt, daß der überwiegende Teil des N-Düngers in den landwirtschaftlich intensiv genutzten mittleren Breiten der Nordhemisphäre verbraucht wird. Dadurch gehen in diesen Zonen auch die großen Mengen NH_3-N durch Verflüchtigung von Dünger an die Atmosphäre verloren.

2.2.1.2.2 Wirtschaftsdünger

Neben Mineraldünger und Harnstoff werden auch die Exkremente von Rindern, Schafen, Schweinen und anderen Tieren zur Düngung in der Landwirtschaft verwendet. Im Kot liegt der Stickstoff in schwer aufschließbaren Eiweißverbindungen vor, weshalb er der bakteriellen Zersetzung nur schwer zugänglich ist (Gisiger, 1968). In Urin hingegen sind 83% des Stickstoffs an den leicht zersetzbaren Harnstoff gebunden, 5% an Ammoniak (Mangold, 1929).
55% des mit den Exkrementen von Haustieren ausgeschiedenen Stickstoff ist nach Gisiger (1968) in Kot gebunden, 45% in Urin. Ein Teil dieses Stickstoff geht auch in Form von Ammoniak an die Atmosphäre verloren. Harnstoff kann z. B. durch eine Enzymreaktion in Ammoniak und Kohlendioxid umgewandelt werden (Gisiger, 1968).

$$(NH_2)_2\,CO + H_2O \rightarrow 2\,NH_3 + CO_2$$

Unter anaeroben Bedingungen wird im Stallmist ein erheblicher Teil des Stickstoffes in Ammoniumkarbonat umgewandelt werden. Das gebildete Ammoniumkarbonat ist bei CO_2-

Überschuß beständig, zerfällt sonst aber in NH_3 und CO_2 (Roemer - Scheffer, 1959). Ammoniak aus Exkrementen wird im Stall, während der Lagerung und schließlich auch auf dem Feld an die Atmosphäre abgegeben werden. Buchner und Sturm (1973) nehmen in ihrer Stickstoffbilanz für Deutschland NH_3-Gesamt-Verluste von 45% aus Harn und Kot an: 3% verdunsten im Stall, 32% während der Lagerung und 10% auf dem Feld.

Verluste von Ammoniak aus Wirtschaftsdünger wurden sowohl im Labor als auch bei Feldversuchen im Stall, während der Lagerung, auf dem Feld und auf der Weide bestimmt.

Hall (1915) hat N-Verluste aus Tierexkrementen in Ställen gemessen. Bei Pferde- und Kuhhaltung liegen die Verluste zwischen 25 und 35%, bei Mastschafen sogar um ca. 55%. Hall nimmt an, der Stickstoff wird hauptsächlich als Ammoniak an die Atmosphäre abgegeben. Nach Lauer et al (1976) werden 85% des ammoniakalischen Stickstoffes aus den Exkrementen von Tieren an die Atmosphäre verloren.

Bei Laborexperimenten, die bei Temperaturen zwischen 5 und 23° C durchgeführt wurden, ergaben sich Verdunstungsverluste von 1,8 - 34% des aufgebrachten N als NH_3-N (Doak, 1952). Die Verluste nahmen mit steigender Temperatur zu. Aus wenig verdünnter Gülle, einem Gemisch aus Kot und Harn, geringen Mengen Einstreu und reichlich Wasser (Roemer-Scheffer, 1959) verdunsten bis zu 33% des Stickstoff als Ammoniak. Watson und Lapins (1969) haben unterschiedliche NH_3-Verluste aus Böden erhalten, je nachdem, ob sie bewachsen waren oder nicht. Auf bepflanzten Böden verdunsten 31 - 45% des N als NH_3, aus unbepflanzten 47 - 74%. Im Winter waren die Verluste geringer als im Sommer. Demnach scheinen Pflanzenbewuchs und niedrige Temperaturen NH_3-Verluste an die Atmosphäre zu vermindern.

Denmead et al (1976) gaben den NH_3-Fluß von einer Schafweide in die Atmosphäre mit 13 g NH_3/ha/h an. Dieser Wert wurde auf einer 4 ha großen Weide gemessen, auf der 90 Schafe grasten. Er entspricht NH_3-Verlusten von 25 bis 50% des ausgeschiedenen Stickstoffes der Schafe, wenn Bodenquellen vernachlässigt werden. McGarity und Rajaratman (1973) führten Messungen der NH_3-N-Verluste mit einer Kammer auf der Weide durch. Nach 6 Tagen waren 7% des Urinstickstoffes als NH_3 verdunstet. MacDiarmid und Watkin (1972) haben bei Kuhfladen die NH_3-N-Verluste gemessen: Nach 13 Tagen hatte sich der Stickstoffgehalt der Fladen um 5% verringert, wobei der Stickstoff hauptsächlich als Ammoniak verlorenging.

Söderlund und Svensson (1976) schätzen den Anteil des als NH_3-N an die Atmosphäre von den Exkrementen abgegebenen Stickstoffs auf 10-50%.

Die N-Verluste als NH_3 an die Atmosphäre aus den Stoffwechselprodukten von Haustieren werden in dieser Arbeit mit 30% angenommen. Dieser Wert soll die Verluste im Stall, während der Lagerung, auf dem Feld und auf der Weide unter Berücksichtigung von Temperatur und Pflanzenbewuchs umfassen. Der Wert ist kein Mittelwert aus den oben angegebenen Zahlen sondern ein Versuch, die obigen Informationen weltweit zu extrapolieren.

Zur Berechnung der Gesamt-N-Menge, die pro Jahr als NH_3 aus den Stoffwechselprodukten der Tiere an die Atmosphäre verlorengeht, muß neben dem prozentualen N-Verlust der Exkremente auch die pro Tier ausgeschiedene Menge N und die Gesamtzahl der Tiere notwendigerweise bekannt sein.

In den Tabellen 2.8 und 2.9 sind die von Haustieren pro Tag in mittleren Breiten und in tropischen Gebieten ausgeschiedenen Stickstoffmengen zusammengestellt. Der Stickstoffgehalt in tropischen Gebieten mußte gesondert abgeschätzt werden, da die Tiere in diesen Gebieten ein niedrigeres

Tabelle 2.8 Von Haustieren in mittleren Breiten in den Exkrementen ausgeschiedene Stickstoffmengen in g N/Tier/Tag

(g N/Tag)	Kot N	Harn N	Gesamt N		
Rind	70	59	129		nach Haselhoft, zitiert bei Roemer-Scheffer, 1959
Pferd	86	39	125		
Schaf	28	10	38		
				leicht löslicher Stickstoff im Kot	nach Nehring, 1963 Mangold, 1929
Rind	118 - 148	100	218 - 248	12 - 15	
Pferd	34 - 78	80	114 - 158	3 - 7	
Schaf	5 - 7	15	20 - 22	0,4 - 0,6	
Schwein	12 - 18	10	22 - 28	1,6 - 2,4	

Tabelle 2.9 Von Haustieren in tropischen Gebieten ausgeschiedene Stickstoffmengen in g N/Tag/Stück

I	Lebensgewicht (LM)[+] (kg)	K[++] (empirische Konstante)	Gesamt N berechnet aus $KxLM^{0.75}$[++]
Rind	400 - 600	0.4 - 1	36 - 121
Schaf	35 - 70	0.4	6 - 10
Schwein	70 - 100 (Afrika)		
	170 - 200 (Asien)		
	130 - 170 (gewichtet)	1.3 - 1.7	50 - 80

II[+]	Kot N	Harn N	Gesamt N
Rind	112 - 189	112 - 168	224 - 357
Schaf	20 - 43	2 - 4	22 - 47
Schwein	16 - 45	18 - 50	34 - 93

[+] Festerling (1978)

[++] Steinbach (1978)

Gewicht haben und sie deshalb weniger Exkremente (Festerling, 1968; Steinbach, 1978), also auch weniger Stickstoff ausscheiden. Während Angaben über Gewichte der Tiere von verschiedenen Autoren für mittlere Breiten nur geringe Unterschiede zeigen, weisen sie für tropische Zonen erhebliche Differenzen auf. In Abschätzung I (siehe Tabelle 2.9) wurden die pro Tag ausgeschiedenen N-Mengen direkt aus dem Lebendgewicht LM [in kg] der Tiere und einem zusätzlichen Faktor K mit einer empirischen Formel errechnet:

$$A = K \times LM^{0,75}$$ (Steinbach, 1978)

Den Werten der Abschätzung II (siehe Tabelle 2.9) liegen Kot- bzw. Harnmengen und der prozentuale Stickstoffanteil in diesen Exkrementen zugrunde.

Für die Abschätzung der NH_3-Mengen, die pro Jahr aus den Stoffwechselprodukten von Haustieren an die Atmosphäre abgegeben werden, wurden die folgenden Mengen angenommen:

Rind	170 - 250 g N / Tag
Schaf	20 - 40 " "
Schwein	20 - 30 " "

Um das geringere Gewicht der Tiere in den Tropen zu berücksichtigen, wurde der N-Gehalt der Exkremente der Rinder zwischen 30° nördlicher und 30° südlicher Breite mit 80-120 g N / Tag und Rind angenommen. Die Anzahl der Tiere auf der Welt wurde dem Statistischen Jahrbuch der UNO (1976) entnommen. Es wurde ein Mittelwert für die Jahre 1950 bis 1977 verwendet, denn die Daten über die NH_3-Senken umfassen auch diesen Zeitraum (Kap. 4-6). Es wird angenommen, daß es im Mittel in dem Zeitraum zwischen 1950 und 1976 1080×10^6 Rinder, 1012×10^6 Schafe und 575×10^6 Schweine auf der Erde gab.

Mit diesen Werten über die Anzahl der Tiere, den pro Tier ausgeschiedenen Stickstoffmengen und einem angenommenen

NH_3-N-Verlust von 30% der Gesamtstickstoffmenge werden pro Jahr:

durch Rinder	14,4 - 21,3 x 10^{12}	g NH_3-N/a
durch Schafe	2,2 - 4,4	"
durch Schweine	1,3 - 1,9	"

an die Atmosphäre abgegeben. Die restlichen Tiere werden mit 10% dieser Werte berücksichtigt, da sie wesentlich weniger N ausscheiden.

Weltweit werden nach dieser Abschätzung 19,7 - 30,4 x 10^{12} g NH_3-N/a an die Atmosphäre abgegeben. Diese Quelle ist nach diesen Untersuchungen also ca. 20-30 mal stärker als die NH_3-Verluste von Mineraldünger. Abb. 2.16 zeigt die zonale Verteilung dieser Quelle. Die Verteilung wurde aus der Anzahl der Tiere in den einzelnen Ländern (UNO, 1976) berechnet.

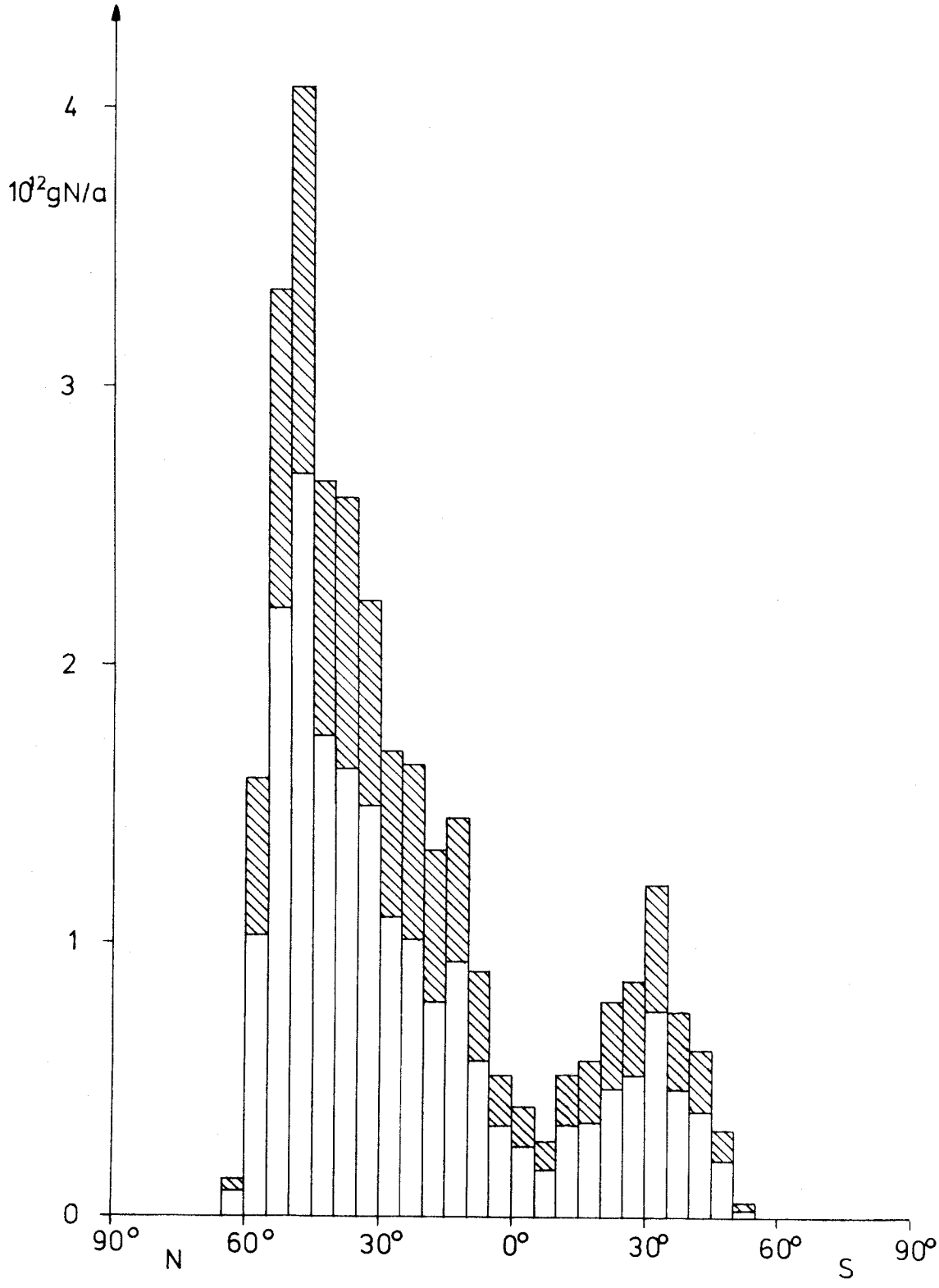


Abb. 2.16 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der aus Exkrementen von Tieren an die Atmosphäre abgegebenen NH_3-Mengen. Die Schraffur gibt den Schwankungsbereich dieser Quellstärke wieder.

2.2.2 Verbrennung von fossilen Brennstoffen

Auch bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen kann Ammoniak in die Atmosphäre gelangen.

Bevor das Haber-Bosch-Verfahren für die NH_3-Produktion entwickelt worden war, waren Kokereien die Hauptquelle für industriell produziertes Ammoniak. 15-20% des Stickstoffes der verkokten Kohle, das entspricht etwa 2.8 kg/t, liegen als NH_3 im Kokereigas vor (Powell, 1945). Das Kokereigas gelangt jedoch nicht in die Atmosphäre, sondern wird weiter genutzt und verbrannt. Freyer (1978) hat die NH_3-Emission bei der Verbrennung von Steinkohle mit 12 g NH_3-N/t gemessen. Bei einem mittleren Verbrauch von 21 x 10^8 t Steinkohle pro Jahr (abgeleitet aus UNO, 1976) werden also 0,026 x 10^{12} g NH_3-N/a an die Atmosphäre abgegeben. Somit ist diese Quelle ca. 100 mal schwächer als die Abgabe von NH_3 aus den Exkrementen von Tieren.

Der Emissionsfaktor für Ammoniak bei der Verbrennung von Braunkohle wurde mit 6 - 9 g NH_3-N/t gemessen (Freyer, 1978). Nach diesen Werten werden bei einem mittleren Braunkohlenverbrauch von 8 x 10^8 t/a (abgeleitet aus UNO, 1976) 0,005 - 0,008 x 10^{12} g NH_3-N/a emittiert. Diese Menge ist ungefähr 300 mal niedriger als die Abgabe von NH_3-N aus den Stoffwechselprodukten der Tiere.

Die bei der Verbrennung von Steinkohle und Braunkohle an die Atmosphäre abgegebenen NH_3-N-Mengen sind ca. 200 mal niedriger als die gleichzeitig emittierten NO_x-N-Mengen. Mit der Annahme, daß wenigstens 100 mal mehr NO_x-N als NH_3-N bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in die Atmosphäre gelangen, so werden ca. 0,1 x 10^{12} g NH_3-N/a durch diese Quelle emittiert. Diese Quellstärke ist nach diesen Ergebnissen mindestens 100 mal schwächer als die NH_3-N-Mengen, die aus den Stoffwechselprodukten der Tiere verdunsten.

2.2.3 Autoabgase

Harkins und Nicksic (1967) haben in Autoabgasen 1-6 ppm NH_3 gefunden. Damit werden etwa 25 mg NH_3-N/gefahrenen km emittiert und global 0,2 - 0,3 x 10^{12}g NH_3-N/a unter der Voraussetzung einer Fahrleistung von 15.000 - 20.000 km/Fahrzeug und eines Weltbestandes von 27,2 x 10^7 Kraftfahrzeugen (abgeleitet aus UNO, 1976). Diese Menge ist weltweit sehr gering. Sie liegt ca. 100 mal niedriger als die Produktion durch Tiere.

2.2.4 Zusammenfassung der NH_3-Quellen

In Tabelle 2.10 werden die NH_3-Quellen zusammengestellt. Die Summe der angegebenen Quellstärken ergibt 22 - 35 x 10^{12} g NH_3-N/a. Diese Werte sind weit niedriger als die Abschätzungen von Robinson und Robbins (1970b, 1975). Sie geben die NH_3-N-Quellstärke mit 955 x 10^{12} g N/a an. Diese Autoren bestimmen, wie schon für NO_x, die Quellen nicht direkt, sondern errechnen die Quellstärken aus ihrer NH_3-Bilanz.

Söderlund und Svensson (1976) schätzen die NH_3-Quellen ab; sie berücksichtigen die Kokereigase mit 4 - 12 Tg NH_3-N/a. Ihre Werte liegen deshalb mit 26 - 53 Tg NH_3-N Tg/a etwas über den in dieser Arbeit abgeschätzten Quellstärken für NH_3.

In dieser Abschätzung sind Haustiere die Hauptquelle für atmosphärisches Ammoniak, wobei Rinder den größten Anteil liefern. Dieses Ergebnis stimmt mit einer Ammoniak-Bilanz überein, die Healy et al (1970) für England erstellten.

Die Verteilung der NH_3-N-Quellen zwischen Nord- und Südhemisphäre scheint jedoch nach dieser Arbeit extremer zu sein als die von NO_x-N; 4/5 des NH_3-N werden auf der Nordhalbkugel emittiert (Tabelle 2.10).

Tabelle 2.10 NH_3-N-Quellstärken (Angaben in 10^{12} g N/a)

	Nordhalb-kugel	Südhalb-kugel	Welt
ungedüngter Boden	0.6 - 1.3	0.3 - 0.8	1 - 2
N-haltiger Mineraldünger	1,2 - 2,3	0.04 - 0.07	1,2 - 2,4
Haustiere			
Rinder	11,8 - 17,5	2.6 - 3.8	14.4 - 21.3
Schafe	1,3 - 2,6	0.9 - 1,8	2,2 - 4,4
Schweine	1,2 - 1,7	0,1 - 0,2	1,3 - 1,9
Sonstige Tiere	1,4 - 2,2	0,4 - 0,6	1,8 - 2,8
Kraftfahrzeuge	0,2 - 0,3	0,1	0,2 - 0,3
Fossile Brennstoffe	0,1	0,1	0,1
Gesamtquellstärke	18 - 28	4 - 7	22 - 35

3. Analysenergebnisse für die Abschätzung der deponierten NO_3^-- und NH_4^+-N-Mengen

Nachdem Art und Größe der Quellen für atmosphärischen NO_x-Stickstoff und NH_3-Stickstoff abgeschätzt worden sind, soll nun bestimmt werden, welche Senken ihnen gegenübergestellt werden können.

Als erste Senke wird die Gesamtdeposition am Boden diskutiert. Unter ihr wird die deponierte Menge eines Spurenstoffes verstanden, die in Regensammelgefäßen während Trocken- und Regenperioden abgelagert wird. Sie beinhaltet demnach nicht nur die im Regenwasser enthaltene Menge sondern auch den Anteil, der durch trockene Deposition von Aerosolen und Gasen in die Sammelgefäße gelangt. Trotzdem werden oft Messungen der Gesamtdeposition als Regenanalysen diskutiert. Nur in einigen wenigen Untersuchungen (Eriksson, 1957; Gambell und Fisher, 1964; Junge, 1958; Larson und Hettick, 1956; Weinmann, 1955; Wetselaar und Hutton, 1963; Wolaver und Lieth, 1972) werden jedoch ausschließlich die im Regenwasser deponierten Mengen nachgewiesen. Im folgenden werden daher Gesamtdeposition und Niederschlag, der auch den trockenen Anteil umfaßt, als Synonyme gebraucht. Wird hier von Regenanalysen oder Regenproben gesprochen, so wird nur auf das Regenwasser selbst, den nassen Niederschlag, Bezug genommen.

Ammoniumionen können zum einen durch Inkorporation von ammoniakhaltigem Aerosol, zum anderen durch Absorption von gasförmigem Ammoniak ins Regenwasser gelangen.

Da auch das Ammonium im Aerosol aus gasförmigem Ammoniak gebildet wird, stellt somit die Ammoniummenge im Regen einen Teil des in die Atmosphäre emittierten Ammoniak dar. Andere atmosphärische Quellen für das im Regenwasser gefundene Ammonium sind nicht bekannt.

Das Nitration kann einmal durch Inkorporation von Aerosolnitrat ins Regenwasser gelangen, zum anderen durch Absorption von gasförmiger Salpetersäure (HNO_3). Außerdem ist es möglich, daß im Wasser absorbiertes NO, NO_2 und PAN (Peroxy Acetyl Nitrat) als Nitrat nachgewiesen wird. Da auch das Aerosolnitrat und die gasförmige Salpetersäure aus gasförmigem NO, NO_2 gebildet wurden, bedeutet die im Regenwasser gefundene Nitratmenge ein Abbauprodukt von in der Atmosphäre vorhandenem NO und NO_2. Andere atmosphärische Quellen für Nitrat im Regenwasser sind nicht bekannt

Für die Abschätzung des auf den beiden Hemisphären deponierten Ammoniums und Nitrats wurden Niederschlagsanalysen aus der Zeit von 1950 bis 1977 verwendet. Dazu wurde eine intensive Literaturübersicht durchgeführt, in der versucht wurde, alle Informationen über Konzentrationenen im Regen und deponierte Mengen in ein gemeinsames Bild zu integrieren. Die zugänglichen Daten mußten jedoch auf ihre Sammelmethoden, Aufbewahrungsarten und Analysenverfahren hin untersucht werden.

Nur aus Kenntnis der veröffentlichten Informationen die Daten von atmosphärischen Messungen gerecht zu bewerten, ist jedoch ein problematisches Unterfangen.

3.1 Chemische Analyse

Nitrat- und Ammoniumionen wurden mit mehreren verschiedenen Methoden nachgewiesen, deren generelle Prinzipien hier kurz beschrieben werden. In den einzelnen Untersuchungen wurden unterschiedliche Modifikationen dieser Verfahren angewandt, die im einzelnen nicht mitgeteilt wurden. Eine nachträgliche Beurteilung der chemischen Analysen ist nur schwer möglich. Auch die Auswirkungen eventueller Querempfindlichkeiten (z. B. Taras, 1958) in atmosphärischen Proben können kaum beurteilt werden. Die abgeleiteten Depositionswerte zeigen jedoch eine sinnvolle

räumliche Verteilung, auf die später näher eingegangen wird. Trotz Skepsis Messungen von Spurenstoffen in atmosphärischen Proben gegenüber, die auch auf eigenen Erfahrungen beruhen, wurden die Analysenergebnisse nicht generell verworfen.

3.1.1 Nitrat-Nachweisverfahren

Zum chemischen Nachweis von Nitrat im Regen wurden vier photometrische und ein polarographisches Verfahren verwendet.

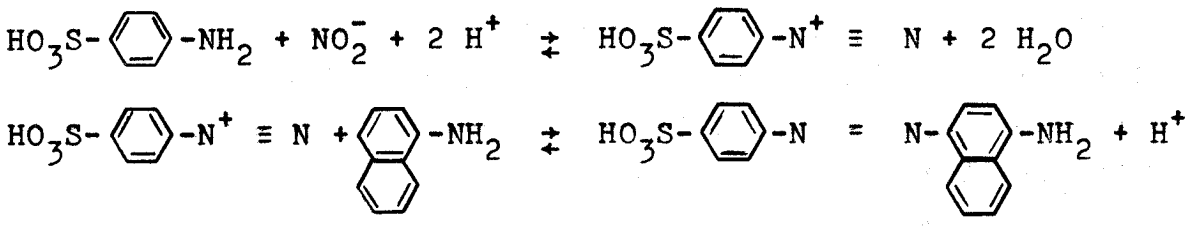
3.1.1.1 **Reduktion**

Nitrat wird reduziert und dann als Ammonium oder Nitrit in einer Niederschlagsprobe nachgewiesen.

Devardas Legierung ist ein oft benutztes Reduktionsmittel, das aus einer Aluminium-Kupfer-Zink-Legierung (Böttger, 1925) besteht. In alkalischer Lösung wird mit ihr das Nitrat durch Wasserstoff zu Ammonium reduziert (Ohlmüller und Spitta, 1931), welches dann nachgewiesen wird (siehe Kapitel 3.1.2).

Die Reduktion zum Nitrit erfolgt mit Natronlauge und Zinkpulver (Freier, 1964) oder mit alkalischer Kupfersulfat- und Hydrazinsulfatlösung (Kamphake und Hannak, 1967) oder mit Cadmium (Technicon, 1974/76). Das gebildete NO_2^- wird dann mit der Griess-Reaktion nachgewiesen.

Die Reaktionen, die die Dissoziation von Sulfanilsäure und die Bindung mit 1-Naphthylamin bewirken, können so dargestellt werden:



(Taras, 1958)

In saurer Lösung reagiert Nitrit mit einem primären aromatischen Amin, um ein Diazoniumsalz zu bilden. Das Salz wirkt dann, behandelt mit einer aromatischen Komponente, auf Amino- oder Hydroxysubstituenten und bildet einen Azofarbstoff, der photometrisch gemessen werden kann.

3.1.1.2 Brucin-Methode

Nitrat reagiert mit Brucin in schwefelsaurem Medium und bildet eine rote Farbe, die sich jedoch mit der Zeit in gelb umwandeln kann (z.B. Taras, 1958).

3.1.1.3 Phenoldisulfonsäure-Methode

Phenoldisulfonsäure bildet mit Ammoniumhydroxyd und Nitrat einen Farbstoff, der bei 410 nm sein Absorptionsmaximum hat (z.B. Taras, 1958).

3.1.1.4 Polarographische Nachweismethode

Diese Methode wurde bei Regenanalyse nur in der CSSR angewandt (Macku et al, 1959 a, b). Sie ist den anderen Methoden in der Regel unterlegen, da ihre untere Nachweisgrenze an der oberen Grenze der atmosphärischen Konzentrationen liegt. Der zu analysierende Spurenstoff muß daher vor der Analyse angereichert werden.

3.1.2 Ammonium-Nachweisverfahren

Ammonium-Ionen werden bei Regenanalysen mit 2 Methoden nachgewiesen: mit Nesslers Reagens und mit der Berthelot-Reaktion.

3.1.2.1 Nesslers Reagens

Nesslers Reagens (Nessler, 1856) ist eine alkalische Lösung von Kalium-Quecksilber-4-Jodid (K_2HgJ_4), die mit Ammonium eine rotbraune Fällung - bzw. bei sehr geringen NH_4^+-Konzentrationen eine rötlich-braune Färbung ergibt. Die Fällung bzw. Färbung entsteht nach dem Schema:

$$NH_4Cl + 2\ (K_2HgJ_4) + 4\ KOH \rightleftarrows O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2 + 3\ H_2O + KCl + 7\ KJ$$

(Böttger, 1925; Teichert und Greifenhagen, 1954).

Die Fällung bzw. Farbbildung dieser Reaktion ist keine wirkliche kolorimetrische Methode, sondern es werden Kolloide gebildet. Temperatur, Zeit, pH, Reinheit der verwendeten Chemikalien und die Beschaffenheit der Reagenzen beeinflussen die Farbbildung (Taras, 1958). Nesslers Reagens ist empfindlich auf organische Substanzen, die immer im Niederschlag enthalten sind. Teichert und Greifenhagen (1954) treiben deshalb das Ammonium aus der Lösung durch Zusatz von Natriumcarbonat aus. Das ausgetriebene Ammoniak wird in einer sauren Lösung aufgefangen und erst dann mit Nesslers Reagens nachgewiesen. Die organischen Substanzen bleiben in der ersten Lösung zurück. Dieses Verfahren wurde oft angewendet.

3.1.2.2 Berthelot-Reaktion

Berthelot entdeckte 1859 eine Farbreaktion auf Ammoniak. Ammoniumionen reagieren mit Phenol und einer aktiven Ha-

logenverbindung unter Bildung eines intensiv blauen Farbstoffes. Die Umsetzung der Ammoniumionen in den Indophenolkomplex verläuft nach Weichselbaum et al (1969) wahrscheinlich wie folgt:

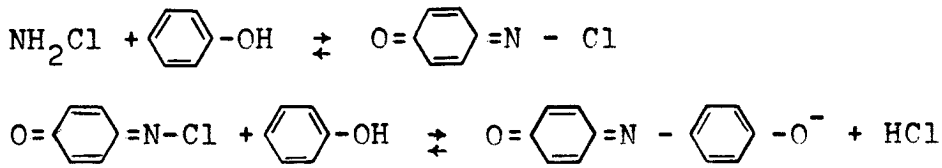
$$Na_2\,[Fe\,(CN_5)\,NO] + NaOH \rightleftarrows Na_4\,[Fe\,(CN)_5\,ONO] + H_2O$$

Dinatriumpentacyanonitrosylferrat und Natronlauge bilden einen Katalysator und Wasser.
Da die Reaktion in einem alkalischen Medium abläuft, gilt:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

$$NH_3 + OCl^- \xrightarrow[\text{Katalysator}]{} NH_2Cl + OH^-$$

Das resultierende Ammoniak reagiert mit Hypochlorit, wobei der Katalysator (siehe oben) wirksam wird.



Die Reaktion von NH_2Cl mit zwei Phenolmolekülen führt dann zum Indophenolkomplex.

Das zentrale Stickstoffatom stammt aus dem Ammoniumion. Weichselbaum et al (1969) schreiben, die Reaktionsgleichungen geben die Berthelot-Reaktion nicht vollständig wieder. Wichtig sind jedoch die Wirkung und Proportionalitäten der Ammoniumkonzentrationen mit der Farbbildung.

3.1.3 Wertung der Analysenverfahren

Bei den verwendeten Verfahren zum Nitrat- und Ammoniumnachweis treten grundsätzlich zwei Probleme auf:
1. Für jedes Verfahren gibt es eine Vielzahl von speziellen "Kochvorschriften", die zum Teil von den einzelnen Labors selbst erarbeitet wurden. Ihre Anwendungsmöglich-

keit für atmosphärische Proben ist daher nicht nachprüfbar. Oft wurden die genauen Vorschriften nicht mitgeteilt. Die Anwendungsmöglichkeiten hängen auch von den benutzten Chemikalien ab. 2. Die Matrix der untersuchten Depositionsproben ist in ihrer Zusammensetzung nicht bekannt. Vor allem kennt man die organischen Bestandteile nicht. Einige Beipiele:

1. Devardas Legierung kann neben NO_3^- auch organische Verbindungen zu Ammonium reduzieren.
2. Die Brucinmethode zur NO_3^--Analyse ist gegen Chlorid querempfindlich.
3. Die Nesslerreaktion zum NH_4^+-Nachweis ist querempfindlich gegenüber organischen N-Verbindungen. Vor der Analyse wird daher die Lösung zur Trennung der organischen von den anorganischen Komponenten oft überdestilliert. Die Art und Weise und die Dauer der Überdestillation bestimmen aber, ob nicht doch organische Verbindungen auch mit dem NH_4^+ überdestilliert werden.

Allein aufgrund der verwendeten Analysenmethoden wurden nur die Untersuchungen in dieser Zusammenstellung unberücksichtigt gelassen, in denen zum Nessler-Nachweis von Ammoniak nicht überdestilliert wurde (Leland, 1952; Drover und Barrett-Lennard, 1956; Herman und Gorham, 1957; Georgii und Weber, 1960; Georgii, 1965; Holden, 1966; Nucciotti und Rossi, 1968).

Diese nur geringe Anzahl verworfener Untersuchungen aufgrund der angewandten Analysenverfahren erscheint nach Vergleichsmessungen, die von der Weltorganisation für Meteorologie (WMO, 1976) initiiert wurden, recht optimistisch. Vier synthetische Regenproben verschiedener Konzentrationen wurden von dem National Bureau of Standards (NBS) hergestellt und an 25 Laboratorien verschickt. Sie wurden nach verschiedenen kolorimetrischen Verfahren auf Ammonium und Nitrat untersucht. In dem Bericht der WMO (1976) wird geurteilt, daß schlechte Übereinstimmung

zwischen den einzelnen Laboranalysen und den NBS-Werten herrschte und für Nitratanalyse nur bei der höchsten Konzentration eine gewisse Übereinstimmung gefunden wurde. Die Größe der Abweichungen wurde jedoch nicht angegeben. Es kann aber angenommen werden, daß bei niedrigen Konzentrationen (< 0,05 µg NH_4^+-N bzw. NO_3^--N/ml) die Abweichungen größer sind als bei höheren Konzentrationen. Regen mit niedrigen Konzentrationen tragen aber relativ weniger zur Gesamtdeposition bei als Niederschlag mit höheren Konzentrationen, so daß der Fehler für die durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten Stickstoffkomponenten wahrscheinlich nicht so groß ist wie es der Vergleich der WMO andeutet.

3.1.4 Häufigkeit der verwendeten Analysenverfahren

In Tabelle 3.1 sind die verschiedenen Nachweisverfahren und die Häufigkeit der Anwendung aufgelistet. Die Reduktionsverfahren werden sehr oft zum Nitratnachweis benutzt. Die Griess-Reaktion und die Polarographie wurden nur selten angewandt.

Ammonium wurde fast ausschließlich mit Nesslers Reagens bestimmt. 6% der NH_4^+-Analysen wurden mit Nesslers Reagens ohne Überdestillation durchgeführt. Diese Ergebnisse wurden nicht berücksichtigt, da sie signifikant höher als die Werte mit Überdestillation sind.

Ein Teil der Stationen des WMO Background Air Pollution Monitoring Network (BAPMoN, 1975/76) gibt als Analysenmethode jeweils nur "colorimetric" an. Da daraus nicht auf ein bestimmtes Verfahren geschlossen werden kann, werden diese Ergebnisse gesondert aufgeführt.

Tabelle 3.1

Häufigkeit der eingesetzten Nachweisverfahren (in %)

1. NO_3^- - N

Brucin	18	
colorimetrisch*	7	
Devardas Legierung oder Kupfer-Zink	47	
Griess-Reaktion	6	
Phenoldisulfonsäure	17	
Polarographie	5	

2. NH_4^+ - N

Berthelot	6	
colorimetrisch*	6	
Nessler nach Überdestillation	82	
Nessler ohne Überdestillation	6	(wurde nicht berücksichtigt)

*) Ein Teil der BAPMoN-Stationen machte keine genauen Angaben über das Bestimmungsverfahren.

3.2 Probennahme

Niederschlagsproben, die auf ihren Gehalt an atmosphärischen Spurenstoffen untersucht werden sollen, können mit zwei verschiedenen Methoden gesammelt werden:

1. Das Sammelgerät wird nur dem Regen ausgesetzt, in Trockenperioden ist es mit einem Deckel verschlossen. Mit diesem Gerät kann die Stickstoffmenge bestimmt werden, die direkt mit dem Regen deponiert wird.
2. Dieses Gerät sammelt sowohl in den Regen- als auch in den Trockenperioden. Es werden neben der direkt mit dem Niederschlag deponierten Menge auch die trocken deponierten Aerosole und die am Sammler absorbierten Gase berücksichtigt. Mit diesem Gerät wird also die Gesamtdeposition gemessen. Die Trockendeposition wird nicht den realen Bedingungen entsprechen, da die Oberflächenbeschaffenheit der Sammler nicht den natürlichen Bedingungen entspricht (siehe Kapitel 3.). Galloway und Likens (1978) haben die Unterschiede für NH_4^+ und NO_3^- zwischen Gesamtdeposition und direkter Niederschlagsdeposition untersucht, indem sie Meßergebnisse von Sammlern der Typen 1 und 2 (siehe oben) miteinander verglichen haben. Sie definieren:

$$R = \frac{\text{monatliche Gesamtdeposition}}{\text{monatliche direkte Regendeposition}}$$

Für $R > 1$ gilt: Es hat Trockendeposition stattgefunden oder naß deponiertes Material ist verloren gegangen.
$R = 1$: Es gab keine trockene Deposition. War $R < 1$, so hat das trocken deponierte Material die meßbaren Komponenten reduziert oder es wurde Material vom Gesamtniederschlagssammler verloren.

Abb. 3.1 zeigt ihre Ergebnisse. Für beide Stoffe ergeben sich erhöhte Werte für Gesamtdeposition. Im Jahresmittel werden die Gesamtdepositionswerte um ca. 20% für NO_3^- und ca. 30% für NH_4^+ erhöht. Die trockene Deposition von Aerosolen und die Absorption von Gasen leisten also einen wichtigen Beitrag zur Ablagerung der N-Komponenten, obwohl die Gasabsorption nicht vollständig berücksichtigt ist.

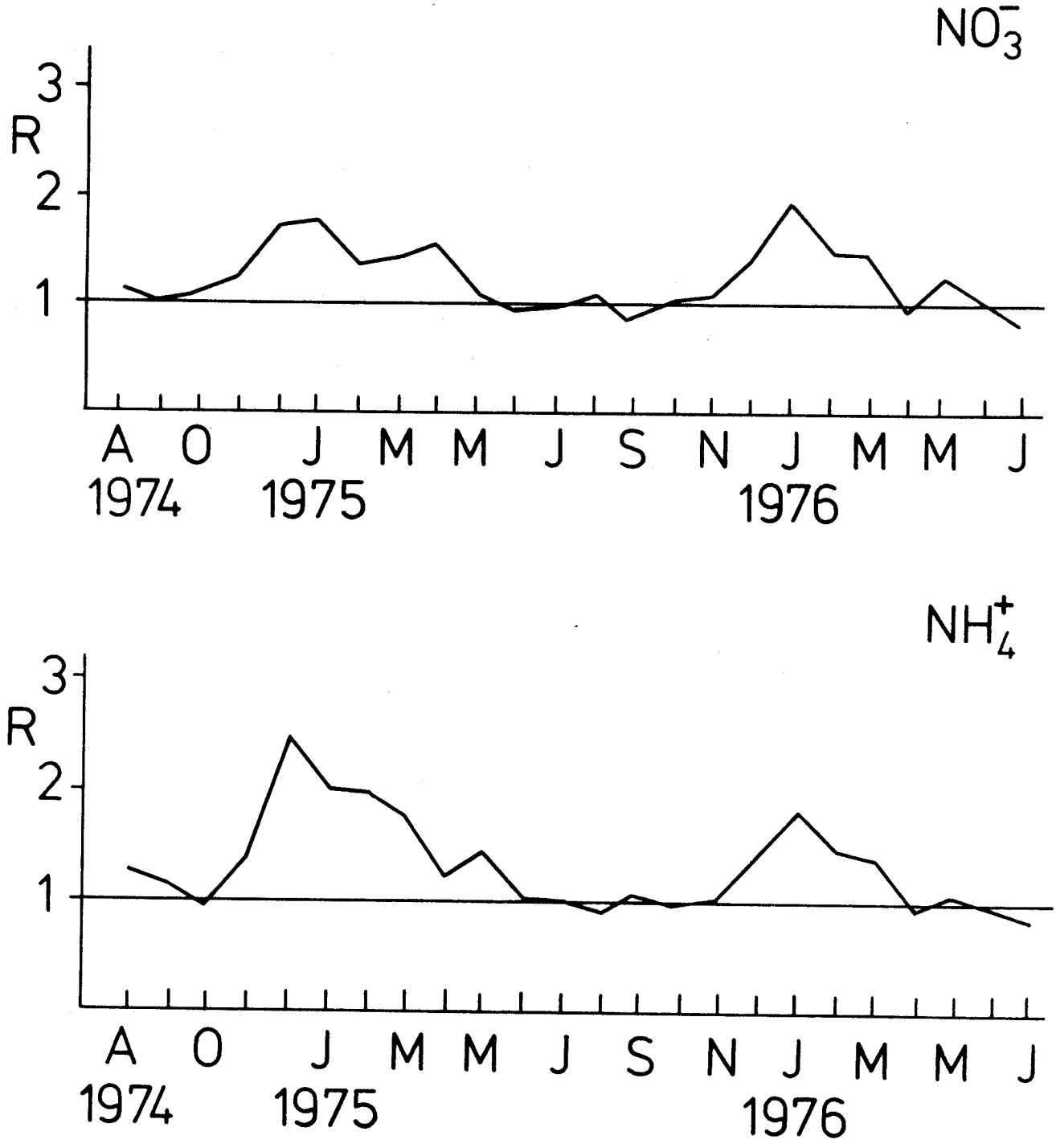


Abb. 3.1 Der Einfluß von trockener Deposition auf die Gesamtdeposition. R ist der Quotient von monatlicher Gesamtdeposition und monatlicher nasser Deposition (Galloway und Likens, 1978). Im Winter ist der Anteil an trockenen deponierten N-Komponenten in Ithaca, New York, höher als im Sommer.

Außerdem scheint es unwahrscheinlich, daß die benutzten Sammelgefäße der realen natürlichen Grenzschicht Boden-Atmosphäre gleichen und daher die direkte Ablagerung von Gasen und Aerosolen in diese Gefäße die Depositionsraten an unbewachsenen und bewachsenen Böden, an Pflanzen und Wasserflächen repräsentiert. Die daraus resultierenden Korrekturen lassen sich aber abschätzen.

Die trocken deponierten Spurenstoffmengen auf die bewachsene Erdoberfläche kann für natürliche Verhältnisse auf zwei verschiedene Arten ermittelt werden:

1. Über einer Baumkrone ist die Gesamtniederschlagsdeposition niedriger als die Summe der deponierten Mengen im Niederschlag unter der Baumkrone und im Stammablauf. Diese zusätzliche Menge kann aus Blättern herausgewaschen worden sein. Sie kann aber auch die durch Vegetation aus der Atmosphäre herausgefilterte und anschließend durch Regen abgewaschene Spurenstoffmenge darstellen. Erste Feldmessungen ergaben, daß etwa 20 - 30 % der durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten N-Komponenten durch den Wald ausgefiltert werden (Mayer und Ulrich, 1975; Ulrich, 1978). Diese Werte wurden im Solling (Mitteleuropa, 140 km östlich des Ruhrgebiets) in einem zusammenhängenden Waldgebiet, nicht an allein stehenden Bäumen, gemessen. Sie gelten sicher nur für Gebiete mit ähnlichen Niederschlagscharakteristiken. Dieser geringe Unterschied kann bei einem Vergleich von Quellstärken und Gesamtdeposition als zusätzliche Senke berücksichtigt werden.

2. Für ein Ökosystem kann aus der Differenz der Zufuhr durch Gesamtdeposition, der Akkumulation im System und den im Oberflächenwasser abtransportierten Mengen auf die Nettozufuhr durch Ausfilterung an Vegetation geschlossen werden. Bei der Analyse der Spurenstoffflüsse im Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire, ergab sich für

SO_2 eine nach Garland (1977) sinnvolle Depositionsgeschwindigkeit, wenn eine Depositionsgeschwindigkeit für Sulfat von 0,1 cm/sec angenommen wurde (Eaton et al, 1978). Dieser Wert für SO_4^{--} unter natürlichen Bedingungen stimmt mit Ergebnissen überein, die mit einem konventionellen Sammler gemessen wurden (Koch, 1978).

Beide Beispiele zeigen, daß die mit den herkömmlichen Sammlern gemessenen deponierten Mengen den von einem natürlichen größeren Baumbestand aus der Atmosphäre entfernten Spurenstoffmengen recht nahekommen und im Rahmen der gegebenen Unsicherheiten in erster Näherung als Gesamtdepositionsraten angesehen werden können. Einzelne Bäume oder Baumgruppen, Hecken oder Büsche werden jedoch effektiver Spurenstoffe aus der Atmosphäre auskämmen können als größere zusammenhängende Wälder, da der Transport der Stoffe zu den Pflanzen nicht durch andere Pflanzen behindert wird. Es ist im Augenblick verfrüht, quantitative Angaben über diese zusätzliche Spurenstoffsenke machen zu wollen. Es bleibt jedoch die Möglichkeit, aus der Gegenüberstellung von bekannten Quellen und Senken auf das Ausmaß dieses Ausfiltereffekts zu schließen.

Galloway und Likens (1978) haben auch die Unterschiede der Sammeleffizienz von sechs Gesamtniederschlagssammlern untersucht, die sie auf einer 149 m^2 großen Fläche aufgestellt haben. Für 15 Depositionsmessungen wurden die einzelnen Proben der 6 Sammler analysiert. Die Variation der Probennahme (der Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert) schließt also die der chemischen Analyse mit ein. Für die Probennahme beträgt die Variation von NO_3^- ca. 6%, von NH_4^+ ca. 15% nach den Ergebnissen von Galloway und Likens (1978). Die Variation der chemischen Analysen wurde mit 1% für NO_3^- und mit 2% für NH_4^+ eingeschlossen.

Um die deponierten Mengen bestimmen zu können, muß auch die räumliche Variation der Niederschlagszusammensetzung bekannt sein. Die räumliche Variation ist praktisch die Ausweitung der Variation der Sammeleffizienz auf ein größeres Gebiet. Die Sammler werden auf ein größeres Gebiet verteilt, dann wird, wie oben, die Variation bestimmt: Galloway und Likens (1978) haben 3 Sammler auf einem Gebiet von 20 km^2 verteilt. Sie errechneten aus 12 Regenfällen Variationen für NO_3^- von 9 % und für NH_4^+ von 13 %. Sie sind nicht signifikant größer als die Variationen der Probennahmen.

Granat (1976) hat in Skandinavien ∿ 50 Sammler auf einer Fläche von 7600 km^2 verteilt. Aus 7 Regenfällen ergeben sich Variationen von 32 % für NO_3^- und 87 % für NH_4^+. Je größer die betrachteten Flächen werden, um so größer werden aber die Einflüsse durch die Variation meteorologischer Parameter und die geographische Verteilung der Quellen.

Trotz gewisser Vorbehalte aufgrund dieser Vergleiche und Fehlerabschätzungen den benutzten Sammelgefäßen gegenüber wird versucht, die so gewonnenen Daten in einen sinnvollen Bezug zu den atmosphärischen Quellen und anderen Senken für stickstoffhaltige Spurenstoffe zu setzen.

3.3 Lagerung der Proben

Wenn Niederschlagsproben gelagert werden, können Stickstoffverbindungen möglicherweise durch mikrobiologische Prozesse umgewandelt werden. Mikrobiologisch aktive Bakterien, Pilze, Algen ammonifizieren, nitrifizieren, denitrifizieren und verändern damit die chemische Zusammensetzung der Regenproben. Diese biologischen Aktivitäten werden durch zwei äußere Faktoren, Licht und Wärme, verstärkt.

Es werden zwei Arten der Lagerung unterschieden:
1. Die Lagerung im Sammelbehälter, wenn über einen längeren Zeitraum gesammelt wird. Die Proben des European Atmospheric Chemistry Network bleiben bis zu einem Monat im Sammler, denn es werden monatliche Proben gesammelt (Egner et al, 1955). Um diese Proben vor durch biologische Aktivitäten verursachten Veränderungen zu schützen, wurden den Proben Reagentien oder Säuren zugesetzt.
2. Die Lagerung nach der Probennahme im Labor erfolgt meist unter Lichtabschluß und bei Temperaturen gerade über dem Gefrierpunkt. Galloway und Likens (1978) haben mögliche Veränderungen der Konzentrationen während dieser Lagerung untersucht. Sie verwendeten für ihre Versuche Proben aus dem Winter, also mit wahrscheinlich geringer biologischer Aktivität im Regenwasser.

Bei Raumtemperaturen mit und ohne Lichtabschluß zeigten die Proben während 7 Monaten keine Veränderungen. Nur die bei -10° C eingefrorenen Proben wiesen einen Rückgang der NH_4^+-Konzentration von 0.12 µg/ml auf 0.02 µg/ml auf.

Galloway (1975) findet keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von Niederschlagsproben, die bei 21° C, 4° C und -4° C gelagert wurden. Er führt dies auf den niedrigen pH-Wert der Proben von < 4,5 zurück.

Die in dieser Untersuchung verwendeten Depositionsdaten stammen von Proben, die nicht länger als einen Monat im Sammelbehälter oder Labor aufbewahrt worden waren. Es wird angenommen, daß die Veränderungen durch biologische Aktivitäten relativ gering sind und die chemische Zusammensetzung der Regenproben nicht zu sehr verfälscht wird.

3.4 Wertung von Analysen, Probennahme, Lagerung

Die Diskussion der Sammelmethoden, der Lagerung und der Analysenverfahren hat gezeigt, daß bei allen Schritten Schwierigkeiten auftreten können.

Die gemessenen Daten können nicht so interpretiert werden, als ob sie den realen Bedingungen entsprechen. Untersuchungen mit offensichtlichen Unzulänglichkeiten wurden zwar unberücksichtigt gelassen, doch die Qualität der einzelnen benutzten Daten ist ungewiß. Trotzdem ergab sich eine sinnvolle, räumliche Verteilung der Depositionsraten, als die Daten einzelner Stationen in eine geographische Karte der Nordhemisphäre eingetragen wurden. In geographisch benachbarten Gebieten mit ähnlichen luftchemischen und meteorologischen Bedingungen werden annähernd gleiche Depositionsraten gemessen (siehe Kapitel 3.8). Dies wurde als Hinweis dafür angesehen, daß trotz aller möglichen Unterschiede in den einzelnen Messungen vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden.

Ein besonderes Problem bestand jedoch in Gebieten mit wenigen Depositionsmessungen. Die Tropen überdecken etwa 40% der Erdoberfläche, jedoch liegen nur etwa 5% der Stationen in diesem Bereich. Der Meßwert-Vergleich mit benachbarten Stationen ist daher nur bedingt möglich. Außerdem wird gerade in diesen Gebieten unter extremen Bedingungen gemessen: Während der Probennahme können Insekten die Probe kontaminieren. Die dort herrschenden erhöhten Temperaturen fördern die biologische Umsetzung in der Probe. Weiterhin können höhere Konzentrationen von organischem Material in der Probe auftreten. Diese drei Schwierigkeiten wurden bei Niederschlagsproben beobachtet, die von Mitarbeitern des "Mt Kenia Baseline Air Pollution Station Projects" gesammelt wurden und im Institut für Atmosphärische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich analysiert wurden. Die Depositionsdaten in den Tropen sind daher mit größeren Vorbe-

halten zu betrachten als in mittleren und höheren Breiten. Trotz dieser Vorbehalte kann angenommen werden, daß sich extreme Meßfehler bei einzelnen Untersuchungen nicht so stark in der Größe der Gesamtdeposition bemerkbar machen, da in dieser Arbeit mit über 500 Meßorten wenigstens fünf mal mehr Analysenergebnisse verwendet wurden als bei bisherigen Abschätzungen.

3.5 Auswertung der Literaturangaben

Für die späteren Abschätzungen werden Depositionsraten von NO_3^--N und NH_4^+-N durch Gesamtniederschlag benötigt. Die Depositionsrate ist die pro Quadratmeter und Jahr durch Gesamtniederschlag deponierte Menge. Vorteilhaft sind Mittelwerte aus mehreren Jahren, denn die Depositionsraten einzelner Jahre unterliegen Schwankungen, die durch Variationen meteorologischer Parameter und der NO_x- bzw. NH_3-Quellen verursacht werden können. Weiterhin werden auch die jeweiligen Niederschlagsmengen benötigt, die die Stickstoffmengen zum Boden transportieren, um mittlere Konzentrationen im Niederschlag bestimmen zu können.

In der Literatur werden die Analysenergebnisse auf verschiedene Weise veröffentlicht, je nachdem, aus welchem Anlaß die Untersuchungen gemacht worden sind. Um die Stickstoffbilanz eines Ökosystems festzustellen, werden die deponierten Mengen pro Jahr angegeben (z. B. Borman et al, 1968). Etwas detailliertere Angaben werden von dem European Atmospheric Chemistry Network (EACN) gemacht. Die Regenmengen und ihr Gehalt an Nitrat- und Ammonium-Stickstoff von monatlichen Proben werden veröffentlicht. Zum Teil werden auch die Ergebnisse der Untersuchungen der Einzelniederschläge über längere Zeiträume angegeben (Visser, 1961) oder die Werte für Mount Vernon in Iowa (siehe Kap. 14.4). Wenn möglich wurden aus den Daten von Einzelregenfällen oder Monatswerten die deponierten Mengen D_g eines Jahres berechnet.

$$D_g = \Sigma\ P_i \times K_i$$

P_i = die Niederschlagsmenge eines einzelnen Regenfalls bzw. die Monatsprobe in l/m^2

K_i = die Konzentration in mg/l in der Regenmenge P_i

Die mittlere Konzentration $\bar{K}$ eines Jahres ist dann

$$\bar{K} = \frac{D_g}{\Sigma\ P_i}$$

Aus dem Produkt des arithmetischen Mittels der Einzelkonzentration und der Jahresniederschlagsmenge kann die deponierte Spurenstoffmenge nicht berechnet werden, da die Niederschlagsmengen P_i und die Konzentrationen K_i korreliert sind. Mittlere Spurenstoffkonzentrationen im Regen, die nicht aus Konzentrationen berechnet wurden, die mit den jeweiligen Regenmengen gewichtet wurden (BAPMoN, 1976/77; Georgii, 1960), führen zu irrealen Depositionsraten. Die Unterschiede zwischen gewichteten und ungewichteten mittleren Jahreskonzentrationen werden in Tab. 3.2 deutlich. Die ungewichteten Konzentrationen sind zum Teil doppelt so groß wie die gewichteten Werte. Aus Tab. 3.2 ergibt sich für die aufgeführten Stationen, daß die ungewichteten Konzentrationen im Mittel um einen Faktor 1,3 größer sind.

In dieser Arbeit wurden die Depositionsraten aus Einzelregen- oder Monatsdaten berechnet. Die angegebenen Konzentrationswerte wurden mit den jeweiligen Niederschlagswerten gewichtet. Nur die Daten für die Ozeane beruhen auf einzelnen, ungewichteten Konzentrationen, da es bisher keine besseren Daten gibt.

Tabelle 3.2

	$\bar{K} = \frac{\Sigma P_i x K_i}{\Sigma P_i}$ (gewichtet)	$\bar{K} = \frac{\Sigma K_i}{n}$ (ungewichtet)
100 km südlich von Prag (Monatsmittelwerte) (Moldan, 1977)		
NO_3^--N	.59 ± .25	.65 ± .28
NH_4^+-N	.85 ± .47	.86 ± .06
Jungfraujoch (Sterzky, 1977) (Einzelwerte)		
NO_3^--N	.52 ± .32	.69 ± .72
NH_4^+-N	.37 ± .15	.55 ± .48
Pajerne (Sterzky, 1977) (Einzelwerte)		
NO_3^--N	1.26 ± .97	1.39 ±1.6
NH_4^+-N	.91 ± .71	1.68 ±1.57
Kampala (Visser, 1961) (Einzelwerte)		
NO_3^--N	.38 ± .21	.55 ± .35
NH_4^+-N	.52 ± .28	.61 ± .38

Mittlere Konzentrationen aus Monats- bzw. Einzelwerten, die mit der jeweiligen Niederschlagsmenge gewichtet wurden, im Vergleich zu ungewichteten Mittelwerten. n ist die Anzahl der einzelnen Regenfälle.

3.6 Geographische und zeitliche Verteilung der Regenanalysen

3.6.1 Zeitliche Verteilung der Regenanalysen

Abb. 3.2 zeigt die Anzahl der Orte, an denen in einzelnen Jahren zwischen 1950 und 1977 Niederschlagsanalysen durchgeführt worden sind. Es werden vorerst die Orte auf der Nordhalbkugel berücksichtigt, denn auf der Südhalbkugel wurden nur wenige Niederschlagsuntersuchungen durchgeführt.

3.6.2 Räumliche Verteilung der Meßorte

Die geographische Lage der Meßorte ist ein weiterer Grund für die Berücksichtigung von Daten der Jahre 1950 bis 1977. Für einen kürzeren Zeitraum ist es nicht möglich, die Nordhalbkugel der Erde mit genügend Messungen von mehrjährigen Mittelwerten abzudecken, um eine Abschätzung der deponierten Mengen vornehmen zu können. Abb. 3.3 gibt die geographische Lage der Meßorte wieder. In Europa und Nordamerika wurden die einzelnen Meßorte nicht markiert, sondern nur ihre Anzahl angegeben. Die Meßorte auf den Ozeanen sind die Positionen von Forschungsschiffen, an denen Regenproben gesammelt wurden (Tsunogai, 1971; Gravenhorst, 1975). Sie sind nicht mit der gleichen Aussagekraft zu bewerten wie die Landwerte, da sie Ergebnisse von Einzelproben sind und keine mehrjährigen Mittelwerte. Nur der Wert für $8^{\circ}30'$ W beruht auf dem Mittelwert von 104 Proben, die vom 28.6. - 14.9.74 während GATE (GARP Atlantic Tropical Experiment; GARP: Global Atmospheric Research Program) gesammelt worden sind (Gravenhorst, 1975). Mögliche saisonale Schwankungen konnten bei allen Ozeanwerten nicht berücksichtigt werden. In Abb. 3.4 wird die zonale Verteilung der Meßorte dargestellt. Sie verdeutlicht den Mangel an Daten in tropischen Gebieten, während die mittleren Breiten wesentlich besser abgesichert sind.

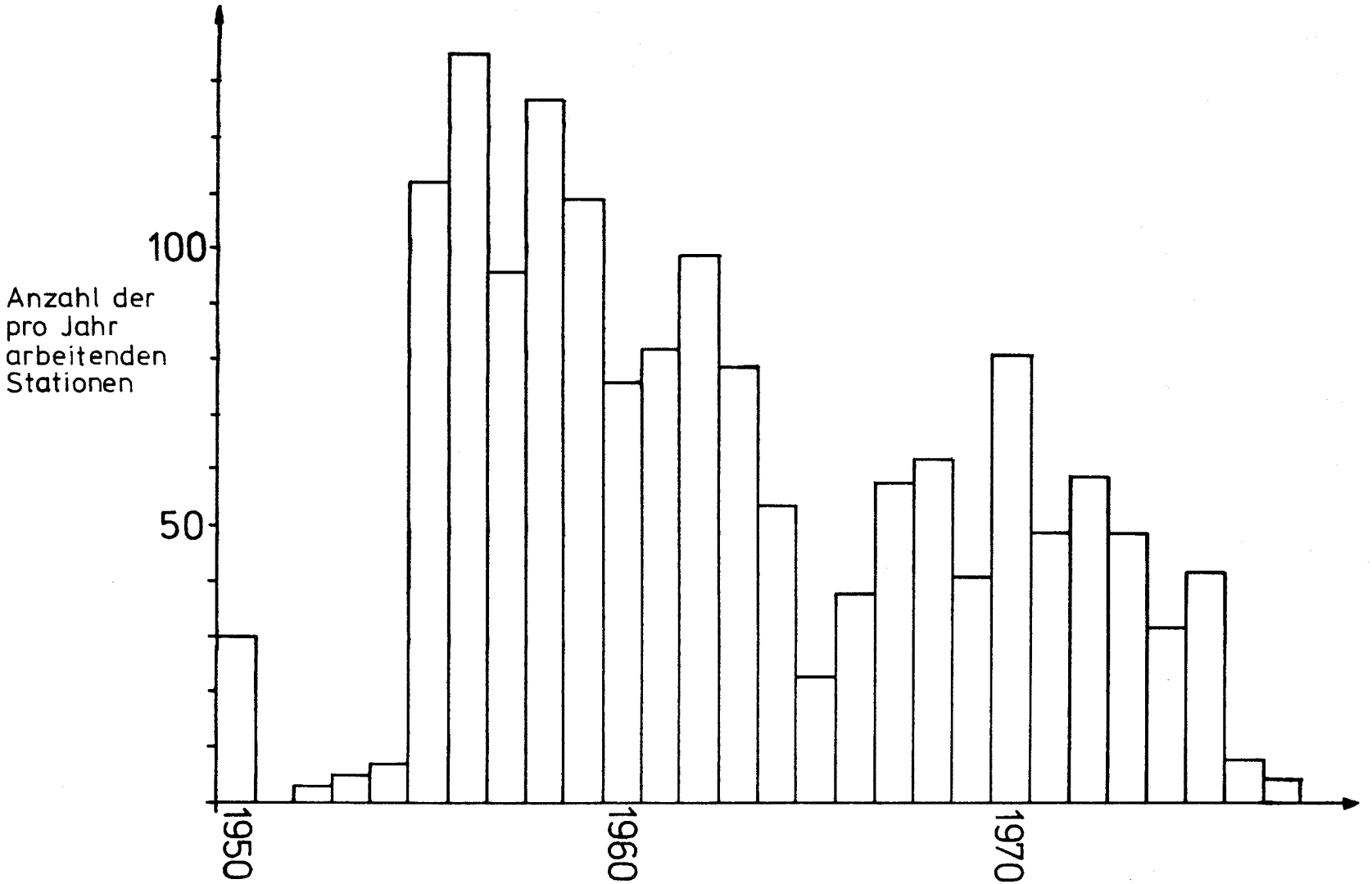


Abb. 3.2 Anzahl der Stationen, an denen pro Jahr im Zeitraum zwischen 1950 und 1977 auf der Nordhalbkugel Niederschlagsanalysen durchgeführt wurden und deren Ergebnisse in dieser Arbeit verwndet worden sind.

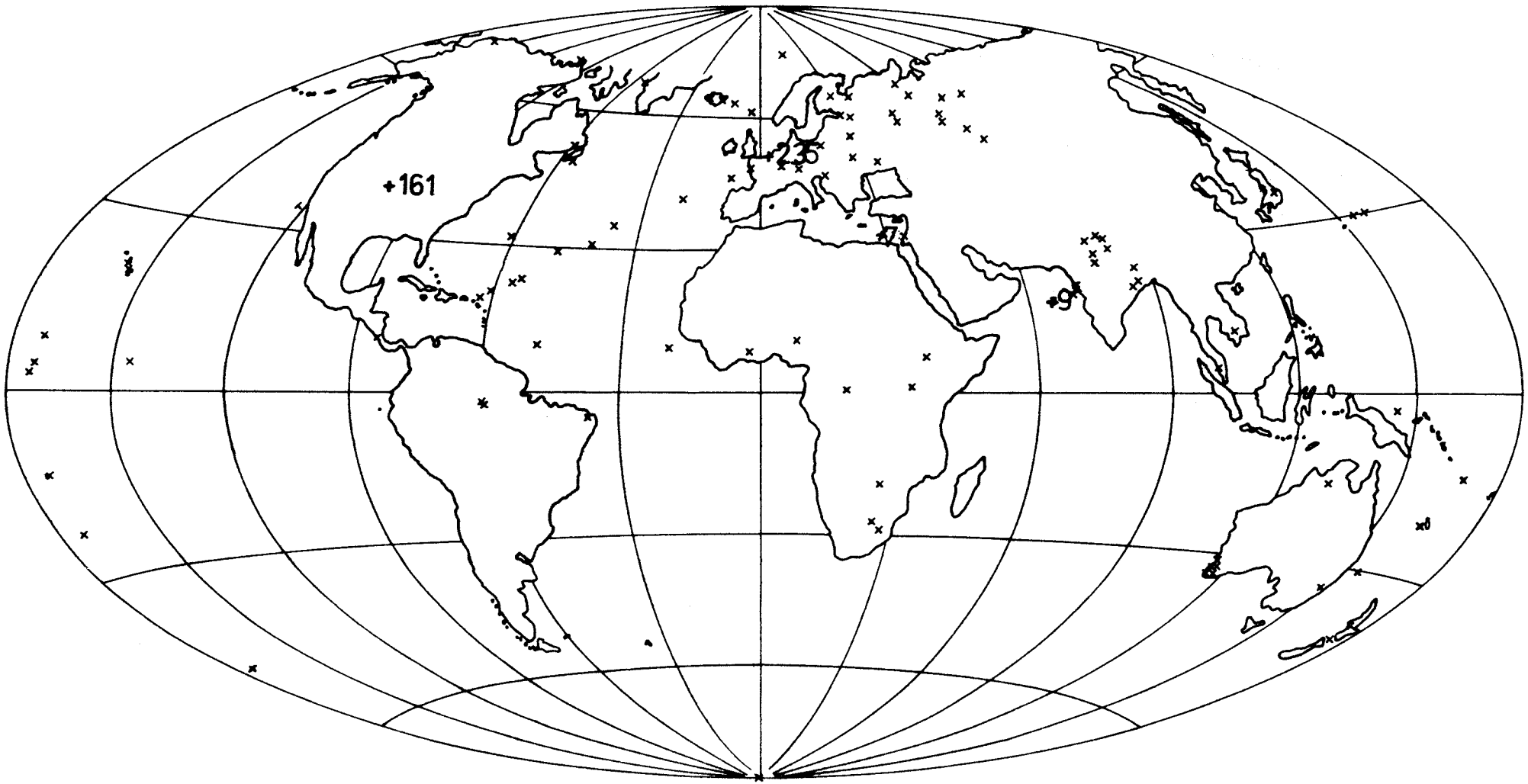


Abb. 3.3 Geographische Lage der verwendeten Meßstationen. In Europa, USA, Israel und Bombay wurde die Anzahl der Stationen eingezeichnet, nicht ihre Lage.

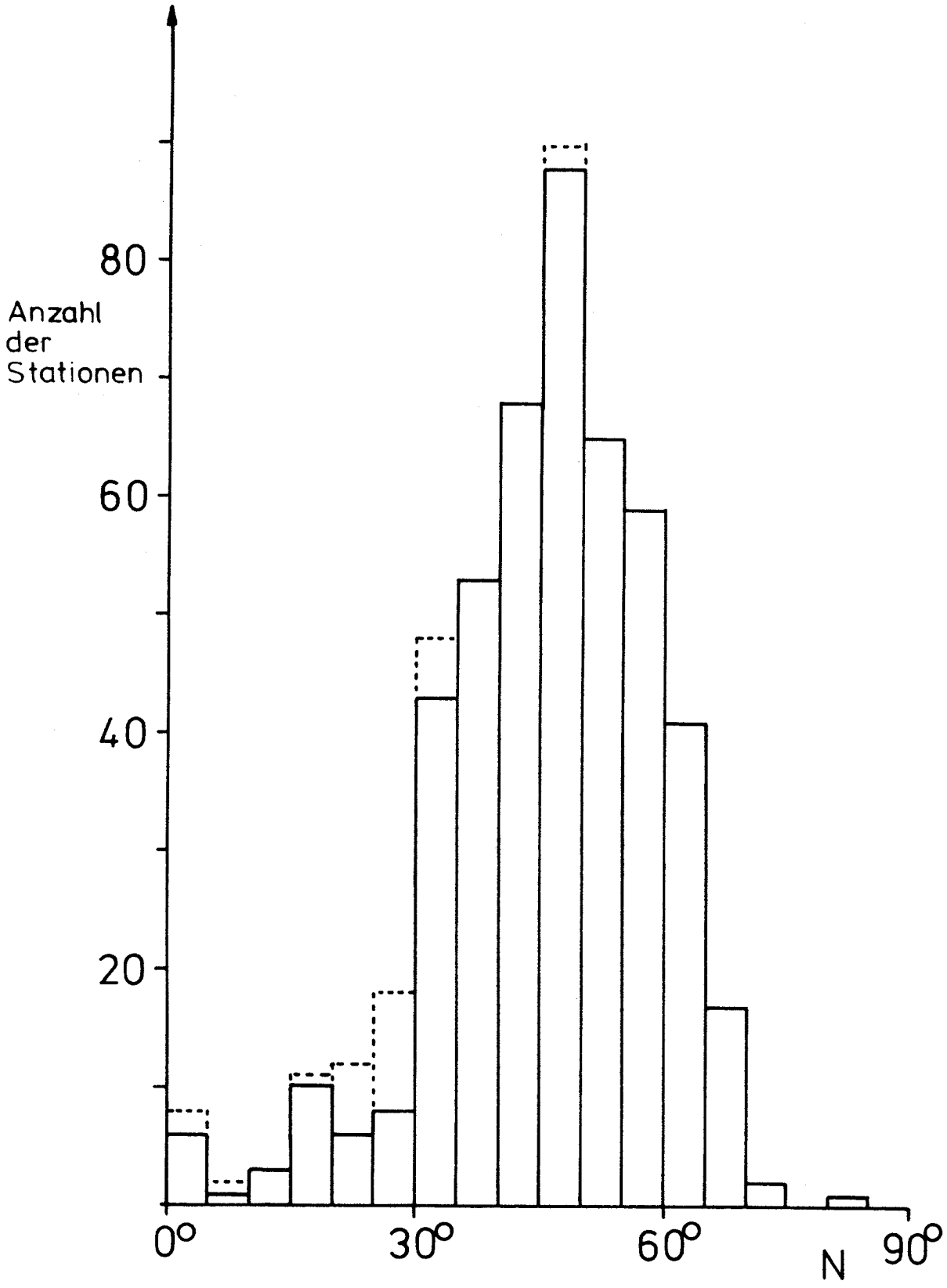


Abb. 3.4 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der Anzahl der Orte auf der Nordhalbkugel, an denen im Zeitraum von 1950 bis 1977 für einige Jahre Niederschlagsanalysen durchgeführt worden sind. Seestationen sind gestrichelt eingezeichnet, hier wurden jedoch nur einzelne Proben gesammelt, also keine Jahresmittelwerte bestimmt.

3.7 Eigene Messungen

In einige Gebiete wurden, weil nicht genügend Daten vorhanden waren, eigene Gesamtniederschlagssammler geschickt. So wurden auf den Bermudas, in Kenia, auf der Insel Elba (Italien), in Südwest-Frankreich und in Österreich Regenwasserproben gesammelt. Es wurden auch verschiedene Schneeproben vom Südpol untersucht. Mit diesen zusätzlichen Daten wurden die Literaturwerte ergänzt (Tab. 3.3).

Ort	Zeit	NO_3^--Konz. µgN/ml
Bermudas	Juli 1977	0,06
Kenia (Nairobi)	Juni 1977	0,1
Elba (Capoliveri)	Sept.-Okt. 1977	0,3
S-W-Frankreich (Aire Sur l'Adour)	31.8.-15.9.1976	0,1 - 0,9
Österreich (St. Johann)	10. - 16.9.1976	0,1 - 0,5
Südpol (Schnee)		0,3 (kontaminiert
Pazifik		0,002 - 0,003 (2 Proben)

Tab. 3.3 Zusammenstellung von Niederschlagsanalysen, die im Institut für Atmosphärische Chemie der KFA, Jülich untersucht wurden.

3.8 Unterschiede der durch Gesamtdeposition in Städten und in Landgebieten aus der Atmosphäre entfernten Stickstoffmengen

Der größte Teil der Meßorte, an denen Gesamtniederschlagsproben gesammelt und deren Analysenergebnisse in dieser Arbeit verwendet wurden, liegt in ländlichen Gebieten und nicht in unmittelbarer Nähe von Städten. Möglicherweise höhere Depositionsraten an Orten nahe den Quellen der atmosphärischen N-Komponente NO_x und NH_3 würden somit in dieser Arbeit nicht repräsentativ berücksichtigt werden.

Im Ammoniak ergab sich kein Unterschied zwischen Städten und ländlichen Gebieten, obwohl die Quellen fast ausschließlich in ländlichen Gebieten liegen. Dies zeigt besonders eine Untersuchung von Koch (1978), der ein Jahr lang die Unterschiede der Depositionsraten von NH_4^+ in Deuselbach (Hunsrück) und im Botanischen Garten in Frankfurt am Main gemessen hat. Während die gewichteten mittleren Konzentrationen von NH_4^+ im Regenwasser gleich waren, wurden im Botanischen Garten zusätzlich 150 mg NH_4^+-N/m^2 a und in Deuselbach 120 mg NH_4^+-N/m^2 a trocken deponiert. Nach diesen Ergebnissen beträgt der Unterschied zwischen den NH_4^+-Gesamtdepositionsraten (der Summe von Niederschlags- und Trockendeposition) in Frankfurt und Deuselbach etwa 30 mg NH_4^+-N/m^2 a, wenn an beiden Orten gleiche Niederschlagsmengen fallen. Diese Differenz von 30 mg NH_4^+-N/m^2 a hat einen Anteil von höchstens 10 % an der NH_4^+-Gesamtdepositionsrate in der Bundesrepublik. Da die jährliche Variation der Gesamtdepositionsraten oft 30 % und mehr betragen, zeigen die Ergebnisse von Koch (1978), daß die Unterschiede der NH_4^+-Gesamtdepositionsraten zwischen Städten und Landgebieten niedriger als die jährlichen Variationen und somit von geringer Bedeutung sind.
Leider wurden diese Untersuchungen nicht auch für Nitrat durchgeführt. Ein Vergleich der NO_3^--Gesamtdepositionsraten, die an verschiedenen Orten in der Bundesrepublik gemessen worden sind (Abb. 3.5), zeigt, daß auch diese Werte sehr dicht beieinander liegen. Somit scheint auch für NO_3^- der Unterschied zwischen Gesamtdepositionsraten, die in Städten und Landgebieten gemessen worden sind, von geringer Bedeutung zu sein.
Diese Vermutungen werden auch durch Untersuchungen von Georgii (1965, 1966) bestätigt. 1960 wurden in Frankfurt am Main NO_3^--Gesamtniederschlagskonzentrationen von 0,63 µg NO_3^--N/ml gemessen. Auf dem Kleinen Feldberg im Taunus wurden zur gleichen Zeit im Mittel 0,59 µg NO_3^--N/ml gemessen (Georgii, 1965). Auf der Zugspitze wurden 0,18 µg NO_3^--N/ml gemessen. Da in Frankfurt im Durchschnitt etwa 650 mm, auf dem Kleinen Feldberg etwa 1000 mm und auf der Zugspitze etwa 2200 mm Niederschlag fallen, wird in Frankfurt weniger NO_3^--N deponiert als auf dem Kleinen Feldberg oder auf der Zugspitze.

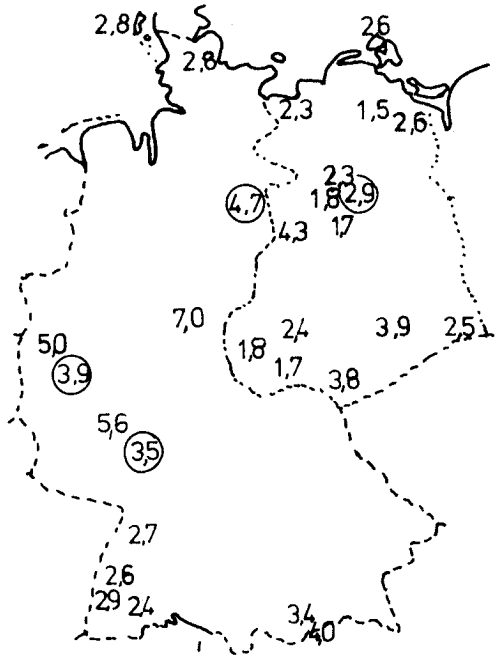


Abb. 3.5 NO_3^--N Gesamtdepositionsraten in der Bundesrepublik und der DDR (EACN, 1973a, b, 1975; Georgii 1965, 1966; Mayer und Ulrich, 1875; Mrose, 1961; Reiter, 1966; Reiter und Carnuth, 1965). Die in Städten gemessenen Werte (mit O markiert) lagen nicht signifikant höher.

4. Abschätzung der durch Gesamtdeposition auf der Nordhalbkugel aus der Atmosphäre entfernten Nitrat- und Ammoniumstickstoffmenge

Um die auf der Nordhalbkugel durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten Stickstoffmengen abzuschätzen, wurden Niederschlagsanalysenergebnisse von über 500 verschiedenen Orten verwendet. Bisher wurden zur Abschätzung der durch Niederschlag global deponierten Stickstoffmengen Analysenergebnisse verwendet, die hauptsächlich in Europa und Nordamerika gemessen wurden. Tropische Gebiete und die Ozeane wurden nicht gesondert berücksichtigt. Die geographisch sehr unterschiedliche Verteilung der Depositionsraten läßt es jedoch nicht zu, einige Gebiete bei der Abschätzung der auf der Nordhalbkugel deponierten N-Mengen unberücksichtigt zu lassen, andere aber überzubewerten. Um diese geographisch unrepräsentative Verteilung der Meßorte ausgleichen zu können, wurde angestrebt, ein synoptisches Bild der weltweiten Depositionsraten aus bisher bekannten Untersuchungen abzuleiten. Aus diesem Grunde wurden Analysenergebnisse des Niederschlags von möglichst vielen verschiedenen Orten gesammelt, an denen möglichst mehrere Jahre hindurch der Niederschlag untersucht wurde (Anhang Daten 1950-1977). Mit diesen Daten wurden für die jeweiligen Orte mittlere Depositionsraten, die pro Flächeneinheit und pro Jahr durch Gesamtdeposition abgelagerten Mengen von Nitrat- und Ammoniumstickstoff, bestimmt (siehe auch Kapitel 3.5). Nachdem diese Depositionsraten entsprechend ihren geographischen Koordinaten in flächentreue Weltkarten eingetragen worden waren, wurde versucht, mit Linien konstanter Depositionsraten Gebiete gleicher NO_3^- bzw. NH_4^+ Flüsse aus der Atmosphäre zur Erdoberfläche zusammenzufassen. Für große Flächenteile Asiens, Amerikas und besonders der Ozeane existieren keine Daten von Gesamtniederschlagsanalysen. Um dennoch eine Depositionsverteilung für die gesamte Nordhemisphäre zu erhalten, wurden die Isolinien aus Gebieten mit bekannten Depositionsraten extrapoliert.

Dabei wurden die folgenden Gesichtspunkte berücksichtigt:

1. Mit zunehmender Entfernung von Quellgebieten nehmen die am Erdboden abgelagerten Spurenstoffmengen ab.
2. Die atmosphärische Zirkulation bestimmt die Haupttransportrichtung der Spurenstoffe. Die generellen Windrichtungen wurden einer Zusammenstellung von Trewartha (1968) entnommen.
3. Die im Regen deponierte Menge nimmt mit steigender Niederschlagshöhe zu (z.B. Georgii, 1965).

In Südamerika wurden daher die Linien gleicher Depositionsraten den Konturen des nördlichen Teils des Kontinents angepaßt mit geringer werdender deponierter Menge nach Norden und zu den Ozeanen hin. Im asiatischen Teil der Sowjetunion liegen die Depositionsraten wegen des geringeren Niederschlags und der weiteren Entfernung von den Hauptquellen sicherlich unter den Werten im europäischen Teil. In Südostasien wurden Japan aufgrund einiger Messungen und das niederschlagsreiche, kontinentale Gebiet nahe des Äquators als Regionen mit erhöhten Depositionsraten charakterisiert. In ariden Gebieten Afrikas und Vorderasiens wurde aus angenommenen Aerosolkonzentrationen für NO_3^--N und NH_4^+-N von jeweils 0,1 ugN/m^3 und einer Depositionsgeschwindigkeit von 0,1 cm/sec obere Grenzen der Trockendepositionsraten von etwa 3 $\frac{mgN}{m^2 a}$ abgeschätzt und danach die benachbarten Isolinien geführt. Für den Nordatlantik und den Pazifik wurden die Regenwasseranalysen von Gravenhorst (1975) und Tsunogai (1971) als Anhaltswerte genommen, die eine Abnahme der Spurenstoffkonzentration im Regen mit zunehmender Entfernung von Land zeigten. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der atmosphärischen Transportverhältnisse wurden dann für die Isolinien von den Kontinenten ein Übergang zu den maritimen Bedingungen interpoliert. Die niedrigsten Depositionsraten über den Ozeanen können bei etwa 5 mgN/m^2a sowohl für NO_3^- als auch für NH_4^+ liegen. Sie wurden aber nicht in die Isoliniendarstellung einbezogen, da es nur Anhaltswerte sind und

keine konkreten Hinweise für quantifizierbare Angaben vorliegen. Zukünftige Messungen in diesen luftchemisch noch unerforschten Regionen können zeigen, wie weit die Realität mit der gemachten Annahme übereinstimmt.

Bisher sind nur für einige Gebiete Verteilungskarten an Depositionsraten von Nitrat- bzw. Ammoniumstickstoff veröffentlicht worden. Wahrscheinlich haben Emanuelsson et al (1954) als erste Karten mit Linien konstanter Depositionsraten publiziert. Sie zeichneten Karten für Schweden. Aus der geographischen Verteilung der Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen im Niederschlag, wie sie Junge (1958) für die USA, je eine für Frühling, Sommer, Herbst und Winter, hergestellt hat, können keine genauen Schlüsse auf die deponierten Mengen und somit auch auf die Quellen gezogen werden, da die zugehörige Niederschlagscharakteristik unberücksichtigt blieb. Isoliniendarstellungen von Depositionsraten der N-Komponenten wurden von Wolaver und Lieth (1972) für die USA, von Söderlund (1976a) für Nordwesteuropa gezeichnet. In dieser Arbeit wurde erstmals die Deposition von Nitrat und Ammonium für die gesamte Nordhalbkugel in Verteilungskarten dargestellt. Aus diesen Verteilungskarten der Depositionsraten wurden dann in 5°-Breite-Intervallen, getrennt für Land und Ozean, integrale Depositionsraten abgeleitet. Die Summen dieser Integrationen ergaben die als Gesamtdeposition abgelagerten Mengen.

4.1 Nitrat

Abb. 4.1 zeigt die Verteilungskarte der Depositionsraten für Nitratstickstoff. Die Einheit der Werte ist 100 mg N/m^2 a $\hat{=}$ 1 kg N/ha a. Danach werden in Europa, Nordamerika und Japan mit über 300 mg N/m^2 a große Mengen NO_3^--N durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernt. Auch in tropischen Gebieten sind die Depositionsraten höher. Die Werte in Afrika beruhen auf den Ergebnissen von Mayer und Pampfer (1959), Nye (1961), Visser (1961, 1964), Jones

und Bromfield (1970) und Jones (1971) (Tab. 4.1). Nach eigenen Konzentrationsmessungen in Proben, die während des Jahres 1977 in Kenia gesammelt wurden, sind die Nitratkonzentrationen (etwa 0,1 µg NO_3^--N/ml) 5 mal niedriger als sie in den obigen Arbeiten angegeben werden. Die Ursache kann darin liegen, daß hier nur der Niederschlag - also die nasse Deposition - und nicht die Gesamtdeposition gemessen wurde. Mikrobiologische Prozesse können die Proben wahrscheinlich nicht verändert haben, denn mit Schwefelsäure behandelte Proben zeigten nur geringfügig niedrigere Konzentrationen als nicht behandelte. Durch Zugabe von Säure in die Regenprobe können die Bakterien getötet werden, die zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Regenwassers geführt haben (siehe Kapitel 3.).

In den Verteilungskarten (Abb. 4.1) wurde ein Mittelwert verwendet. Die Linie der 200 mg NO_3^--N/m^2 a Depositionsrate wurde deshalb nicht weiter nach Norden gelegt. Die hohen in der Literatur angegebenen Werte können auch durch Querempfindlichkeit von organischen Substanzen entstanden sein.

In Südamerika bestehen große Unterschiede zwischen den Daten von Ungemach (Anonym, 1972) und Brinkmann (1977) (Tabelle 4.2). Weil es für beide Arbeiten keine Hinweise auf fehlerhafte Sammel-, Aufbewahrungs- oder Analysenmethoden gibt, wurde für dieses Gebiet ein mittlerer Wert benutzt.

Tabelle 4.2

	NO_3^--N	N_4^+-N
	mg/m^2 a	
Brinkmann (1977)	9	140
Ungemach (Anonym, 1972)	237-267	294-335
hier verwendet	150	>200

Ergebnisse von Niederschlagsuntersuchungen in Manaus, Südamerika.

In den restlichen Gebieten, auf Ozeanen und der Polkappe, sind nach dieser Karte die Depositionsraten sehr niedrig.

Tabelle 4.1

Autor Meßart	NO_3^--N	NH_4^+-N
	mg N/m^2 a	
Ingham (1950a, b) Natal (Südafrika)	124	1.070 (falsche Analyse?)
Weinmann (1955) Salisbury (Rhodesien)	95	277
Meyer und Pampfer (1959) Yangambi (Kongo)	220	320
Nye (1961) Kade (Ghana)	247	1.081 (falsche Analyse?)
Visser (1961, 1964) Kampala (Uganda)	488	660
Jones (1971) Jones und Bromfield (1970) Samaru (Nigeria)	200	250
eigene Messungen (1977) Kenia (aus einigen Werten auf ein Jahr extrapoliert trockene Deposition ist nicht enthalten)	140	200

Zusammenstellung der Depositionsraten von Nitrat- und Ammoniumstickstoff, die bisher in Afrika gemessen worden sind (100 mg $N/m^2/a$ ≙ 1 kg N/ha/a).

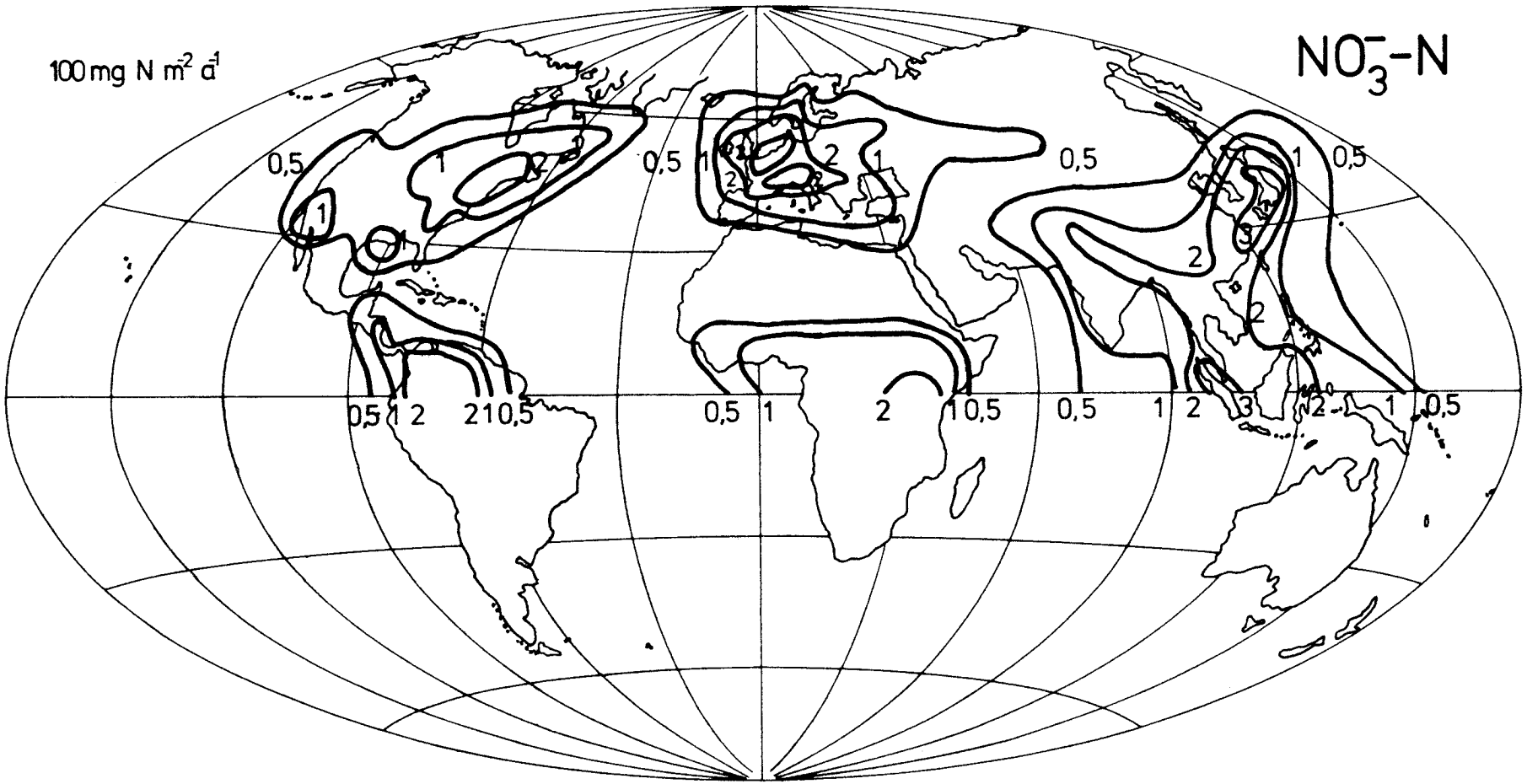


Abb. 4.1 Verteilungskarte der NO_3^--N Gesamtdepositionsraten auf der Nordhalbkugel. Sie beruht auf den Ergebnissen von Niederschlagsanalysen aus der Zeit von 1950 bis 1977. Einige Messungen in Mitteleuropa ergaben Werte bis zu 700 mg/m^2 a (100 mg N / m^2 a ≙ 1 kg / ha a).

Abb. 4.2 zeigt die zonalen Verteilungen der Depositionsraten über Land und auf den Ozeanen. Sie wurden durch Integration der Verteilung in Abb. 4.1 bestimmt. Auf der Abszisse wurde der Sinus der Breite aufgetragen, um die Flächenverteilung der Erde darzustellen. In den Tropen und in den mittleren Breiten liegen die höchsten Depositionsraten. Auf den Ozeanen sind sie im Vergleich dazu 5-10 mal niedriger. Die zonale Abhängigkeit der Depositionsraten für NO_3^--N, die Robinson und Robbins (1970b) aus den Daten von Eriksson (1952) errechnet haben, ohne jedoch einen Unterschied zwischen Land und Ozean zu machen, zeigt nur ein Maximum in mittleren Breiten. Ihre Kurve ist aber in tropischen Breiten doppelt, in mittleren Breiten dreimal so hoch wie die aus dieser Arbeit erhaltenen Werte.

Für die zonale Verteilung der mittleren Depositionsrate wurden die Depositionsraten für Land und Ozean entsprechend ihren Flächenteilen in den einzelnen Breitenintervallen gewichtet. Die Fehlerbalken der Kurve "Land" geben die Standardabweichungen der Depositionsraten in den einzelnen 5^o-Breitenintervallen wieder (siehe Kapitel 4.3).

Abb. 4.3 zeigt die Verteilung der NO_3^--N-Konzentrationen im Gesamtniederschlag. In mittleren Breiten ist über Land ein Konzentrationsanstieg zu erkennen, der die höheren Depositionsraten erklärt. Sie werden hier nicht durch größere Niederschlagsmengen, wie in den Tropen, verursacht. Siehe hierzu Abb. 4.4, die die zonale Verteilung der Niederschlagsmengen über Land und Ozeanen nach Baumgartner und Reichel (1975) zeigt.

Die Verteilung der Depositionsraten wurde noch auf eine zweite unabhängige Methode bestimmt. Aus einer Isoliniendarstellung der gewichteten Nitratstickstoffkonzentrationen im Gesamtniederschlag (Abb. 4.5) und den mittleren Niederschlagsmengen (Baumgartner und Reichel, 1975) wurde eine zweite Karte mit einer Isoliniendarstellung von Depositions-

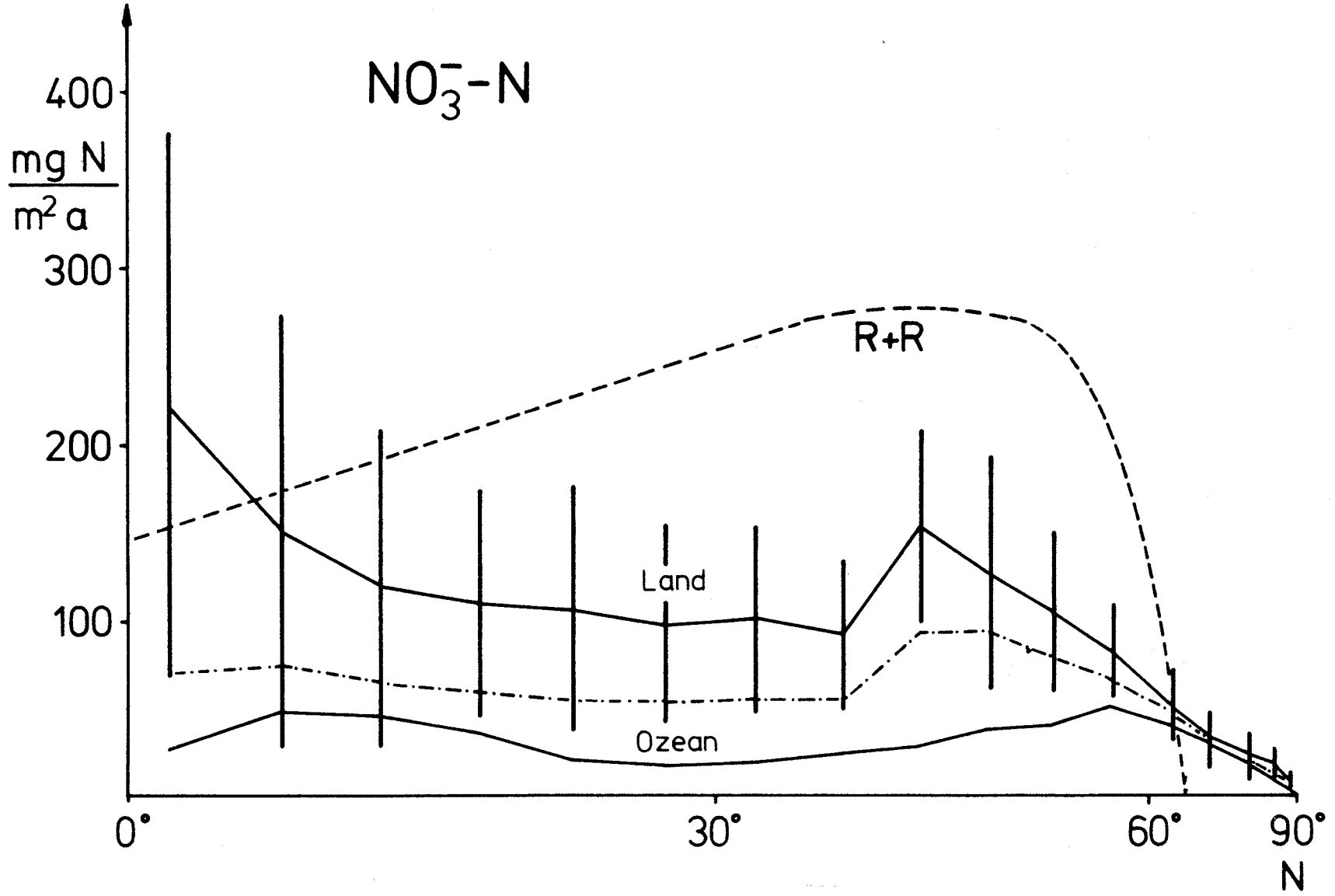


Abb. 4.2 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der NO_3^--N Gesamtdepositionsraten über Land und Ozean abgeleitet aus der Verteilungskarte (Abb. 4.1). Die "Fehlerbalken" der Kurve -Land- geben die Schwankungsbereiche der Depositionsraten in den einzelnen Intervallen wieder (s. Kap. 4.3). (·—·—·—·) zeigt die zonale Verteilung der mit den jeweiligen Land- und Ozeanflächen gewichteten Depositionsraten. Zum Vergleich wurde die zonale Verteilung der Depositionsraten nach Robinson und Robbins (1970 b), R+R , eingezeichnet.

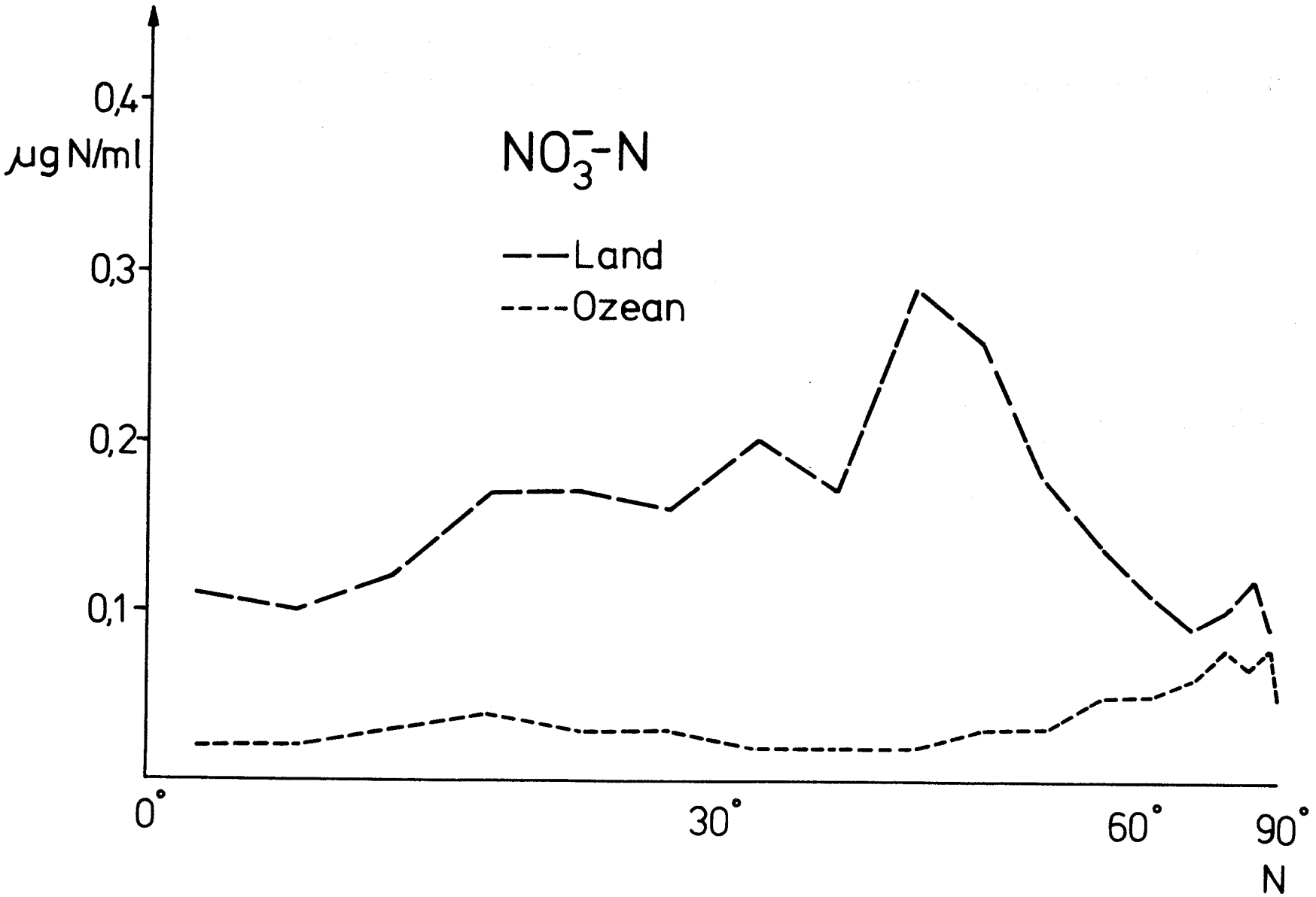


Abb. 4.3 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der NO_3^--N Gesamtniederschlagskonzentrationen über Land und Ozean auf der Nordhalbkugel.

Abb. 4.4 Zonale Verteilung in 5^{o}-Intervallen der Niederschlagsraten auf der Nordhalbkugel (Baumgartner und Reichel, 1975).

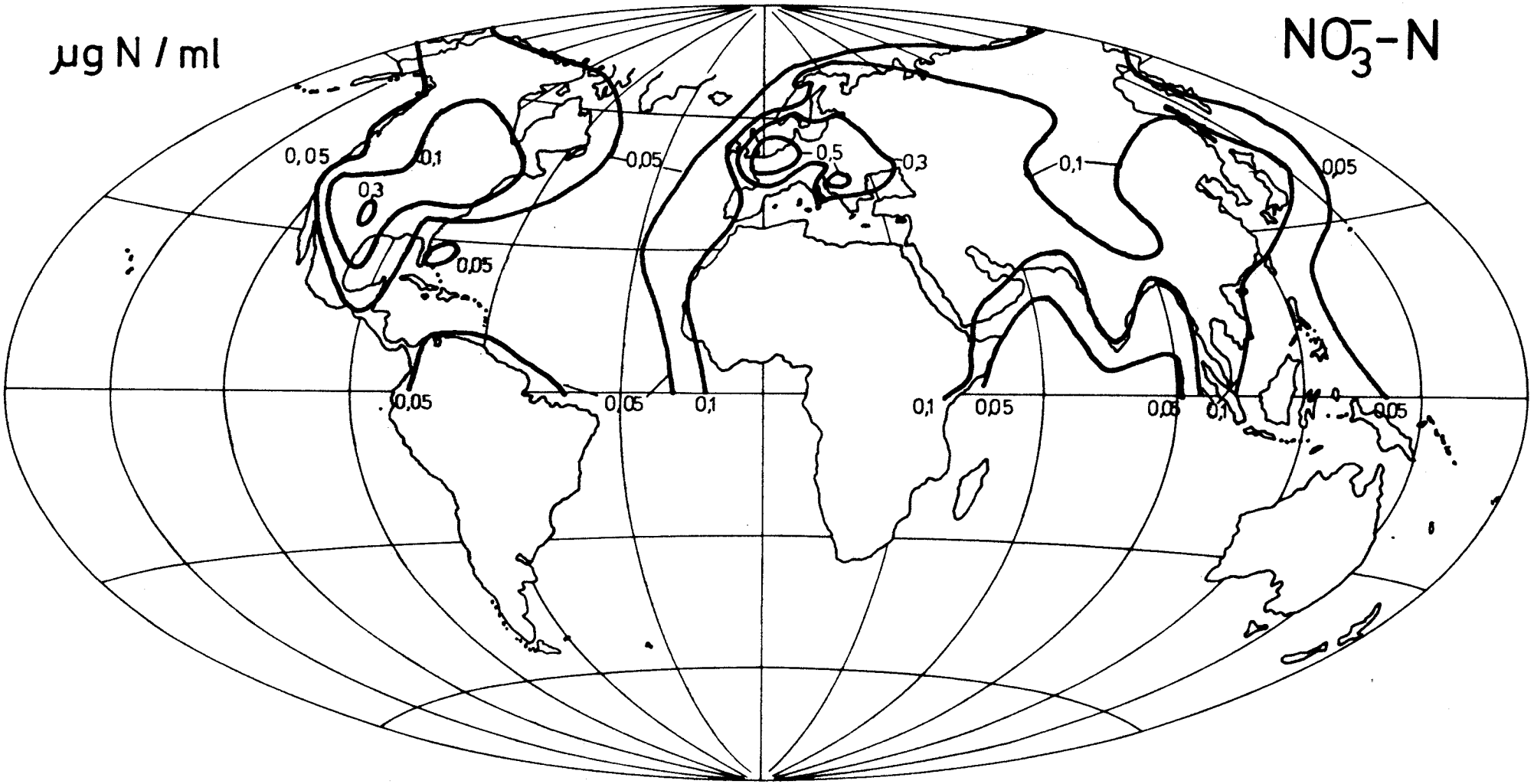


Abb. 4.5 Verteilungskarte der NO_3^--N Gesamtniederschlagskonzentrationen auf der Nordhalbkugel. Sie beruht auf Niederschlagsanalysen aus der Zeit von 1950 bis 1977.

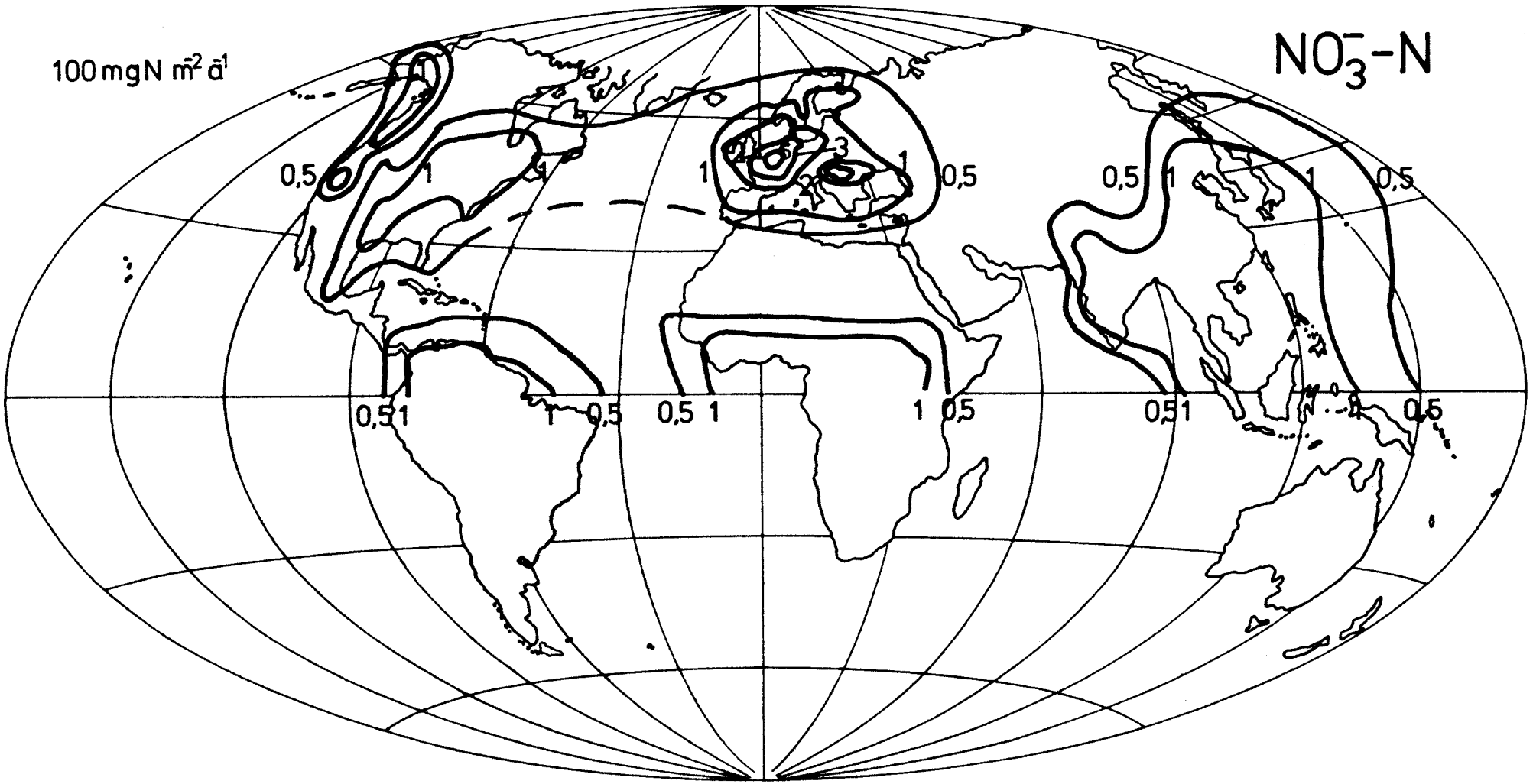


Abb. 4.6 Verteilungskarte der NO_3^--N Gesamtdepositionsraten auf der Nordhalbkugel, die aus dem Produkt der NO_3^--N Gesmtniederschlagskonzentrationen und der mittleren Niederschlagsraten (Baumgartner und Reichel, 1975) für die jeweiligen Orte berechnet worden sind.

raten angefertigt (Abb. 4.6). Diese verwendeten Niederschlagsmengen sind langjährige Mittelwerte, die jedoch nicht für die Zeit, in der die Spurenstoffkonzentrationen im Regen bestimmt wurden, repräsentativ zu sein brauchen. Die entstandene Karte (Abb. 4.6) zeigt das gleiche Muster wie schon Abb. 4.1.

Die deponierte Menge wurde aus der gewichteten Konzentration und der Niederschlagsmenge am jeweiligen Ort errechnet. Weitere Konzentrationsdaten wurden berücksichtigt (z. B. Handa, 1969b), aus denen sich keine Depositionsraten errechnen ließen, weil die zugehörigen Niederschlagsraten fehlten. Auch diese Depositionsverteilung wurde in 5^{o}-Breite-Intervallen integriert. Abb. 4.7 stellt die zonalen Abhängigkeiten, die aus der Karte "Konzentrationen x mittlere Niederschlagsmenge" bestimmt wurden, im Vergleich zu denen aus der Depositionskarte (Abb. 4.1) dar. Beide Kurven zeigen für Land und Ozeane das gleiche Verhalten: hohe Werte sowohl in mittleren als auch tropischen kontinentalen Breiten. Obwohl es für die Zeichnung der Isolinien beider Verteilungskarten der Depositionsraten große Freiheiten gab, stimmten die Ergebnisse trotzdem gut überein. Dies ist ein Indiz dafür, daß sie nicht unrealistisch sind.

4.2 Ammonium

Wie für Nitrat wurden auch für Ammonium Verteilungskarten der Depositionsraten auf der Nordhalbkugel gezeichnet (Abb. 4.8). Nach dieser Karte werden in den USA, Europa, Japan und den tropischen Gebieten Südamerikas und Afrikas die größten Mengen deponiert (> 300 mg N/m^2 a). Die restlichen Gebiete und die Ozeane haben auch wesentlich niedrigere Depositionsraten. Das zeigen die zonalen Verteilungen der Depositionsraten für Land und Ozeane (Abb. 4.9). Sie wurden durch Integration der Verteilung in Abb. 4.9 bestimmt. Auch hier wurden zum Vergleich die zonale Abhängigkeit der Depositionsraten von Robinson und Robbins (1970b)

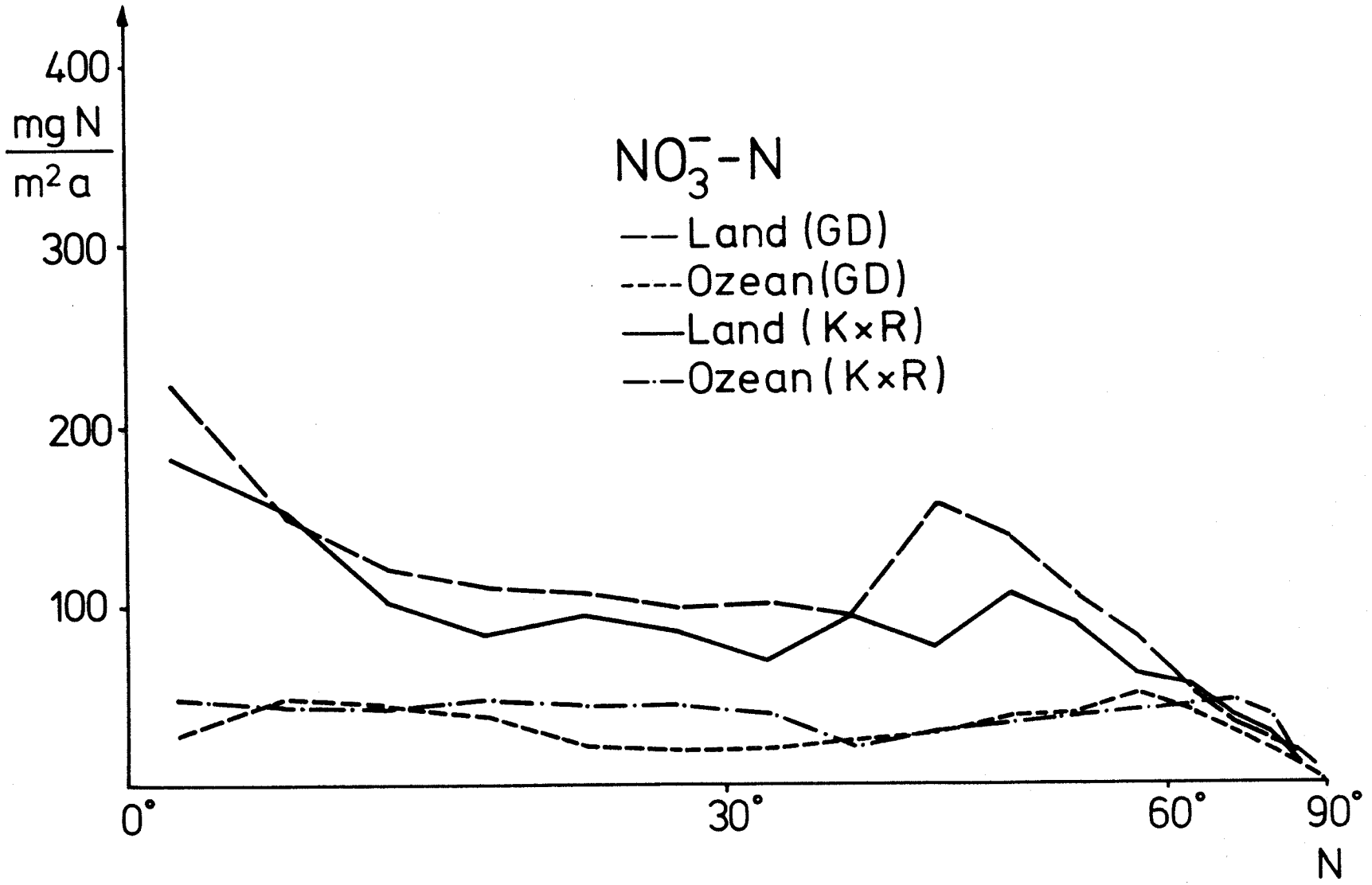


Abb. 4.7 Vergleich der zonalen Verteilung der NO_3^--N gesamtdepositionsraten (GD) mit den Depositionsraten aus den Produkten der Gesamtniederschlagskonzentrationen mit den jeweiligen mittleren Niederschlagsraten (KxR).

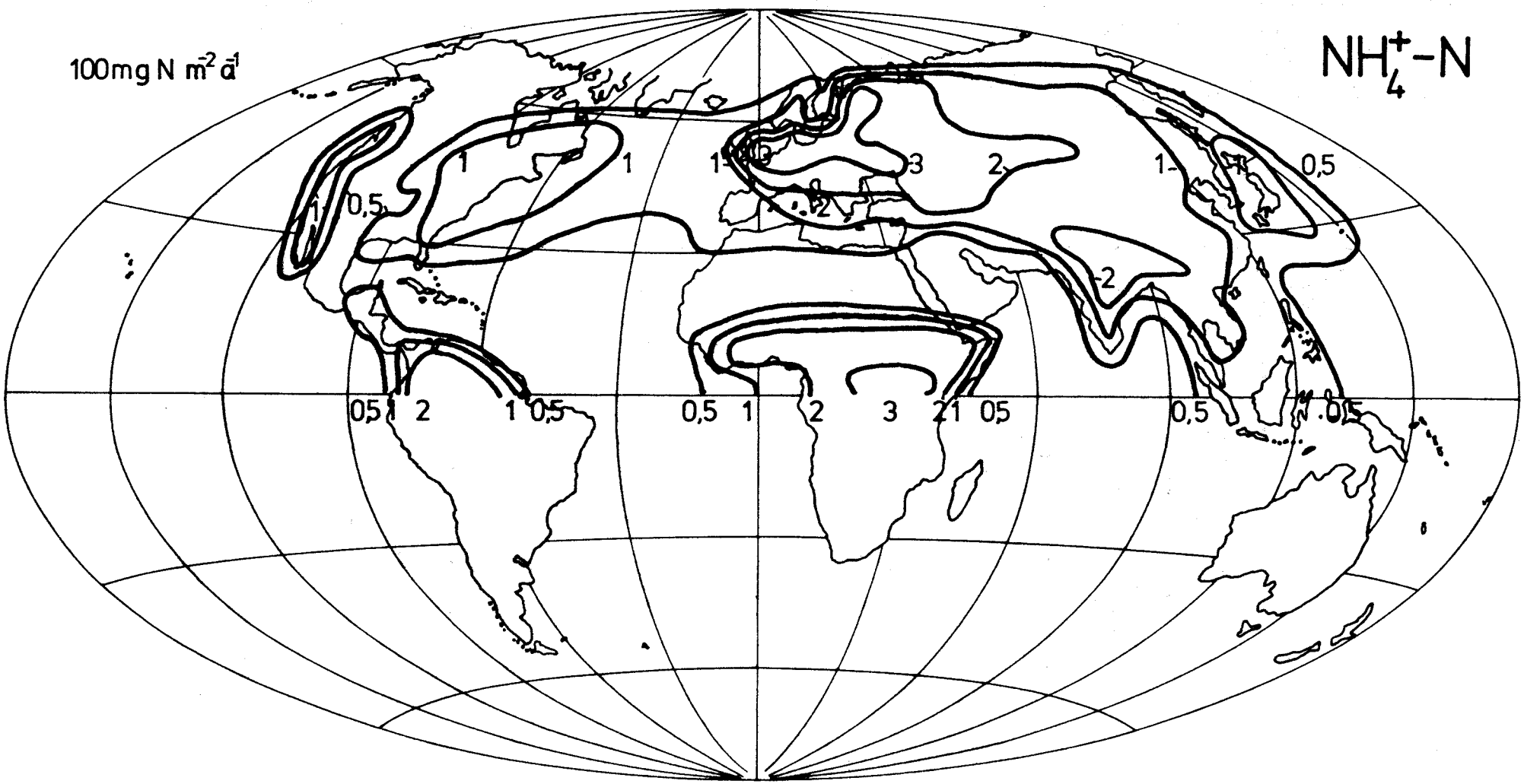


Abb. 4.8 Verteilungskarte der NH_4^+-N Gesamtdepositionsraten auf der Nordhalbkugel. Sie beruht auf den Ergebnissen von Niederschlagsanalysen aus der Zeit von 1950 bis 1977. Einige Messungen in Mitteleuropa ergaben Werte bis zu 700 mg/m^2 a (100 mg N / m^2 a ≙ 1 kg / ha a).

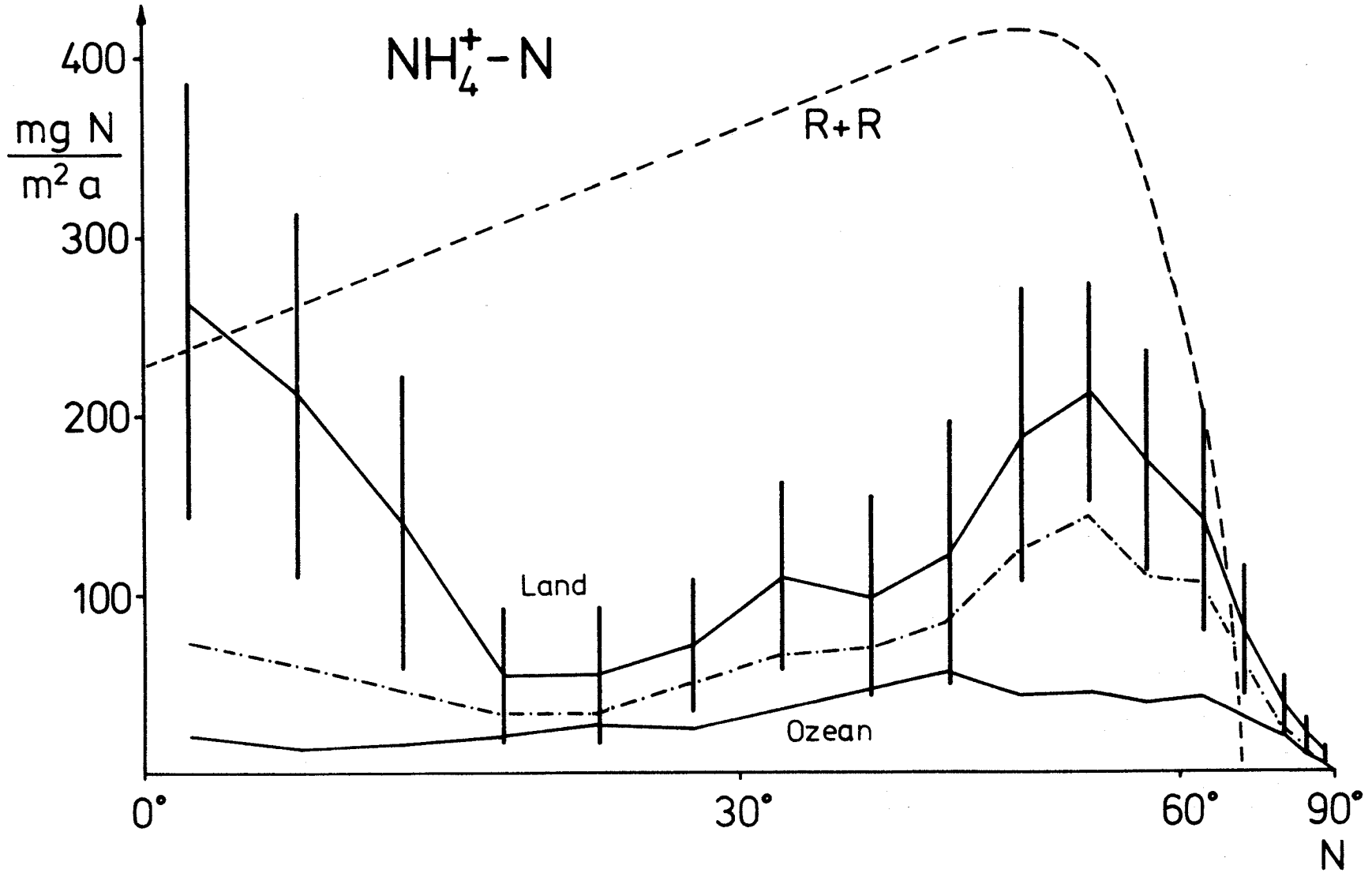


Abb. 4.9 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der NH_4^+-N Gesamtdepositionsraten über Land und Ozean abgeleitet aus der Verteilungskarte (Abb. 4.8). Die "Fehlerbalken" der Kurve -Land- geben die Schwankungsbereiche der Depositionsraten in den einzelnen Intervallen wieder (s. Kap. 4.3). (·-·-·-·) zeigt die zonale Verteilung der mit den jeweiligen Land- und Ozeanflächen gewichteten Depositionsraten. Zum Vergleich wurde die zonale Verteilung der Depositionsraten nach Robinson und Robbins (1970 b), R+R, eingezeichnet.

nach Eriksson (1952) eingetragen. Sie hat den gleichen Verlauf wie für Nitrat. Die Depositionsraten liegen aber um den Faktor 1,5 höher. Die Breitenabhängigkeit von Robinson und Robbins (1970b) hat nur ein Maximum in mittleren Breiten. Die Depositionsraten aber liegen in tropischen Breiten dreimal, in mittleren Breiten viermal höher als nach den Ergebnissen dieser Arbeit. Die Fehlerbalken geben auch hier die Standardabweichung der Land-Depositionsraten in den einzelnen Intervallen wieder (Kapitel 4.3). Wie schon für Nitrat sind auch für Ammonium die höheren Depositionsraten in mittleren Breiten auf hohe Konzentrationen im Gesamtniederschlag zurückzuführen (Abb. 4.10) und nicht auf größere Niederschlagsmengen. Die erhöhten Depositionsraten in den Tropen über Land und Ozeanen können durch die größeren Niederschlagsmengen erklärt werden.

Auch für Ammonium wurde auf eine andere Art eine Depositionskarte gezeichnet. Aus einer Karte mit den Linien gleicher Niederschlagskonzentrationen (Abb. 4.11) und einer Niederschlagsverteilung nach Baumgartner und Reichel (1975) wurde die Karte (Abb. 4.12) gezeichnet. Sie zeigt das gleiche Muster wie die Karte, die direkt aus den Depositionsraten der einzelnen Meßorte gezeichnet wurde (Abb. 4.8). Der Vergleich der zonalen Abhängigkeiten der Depositionsraten bestätigt dies (Abb. 4.13). Die Kurven stimmen - bis auf Abweichungen zwischen 15° N und 30° N - fast überein. Beide Verteilungskarten der Depositionsraten für NH_4^+ (Abb. 4.8 und Abb. 4.12) entstanden ähnlich wie beim Nitrat aus zum großen Teil verschiedenen Ausgangsdaten. Trotzdem stimmten sie relativ gut überein.

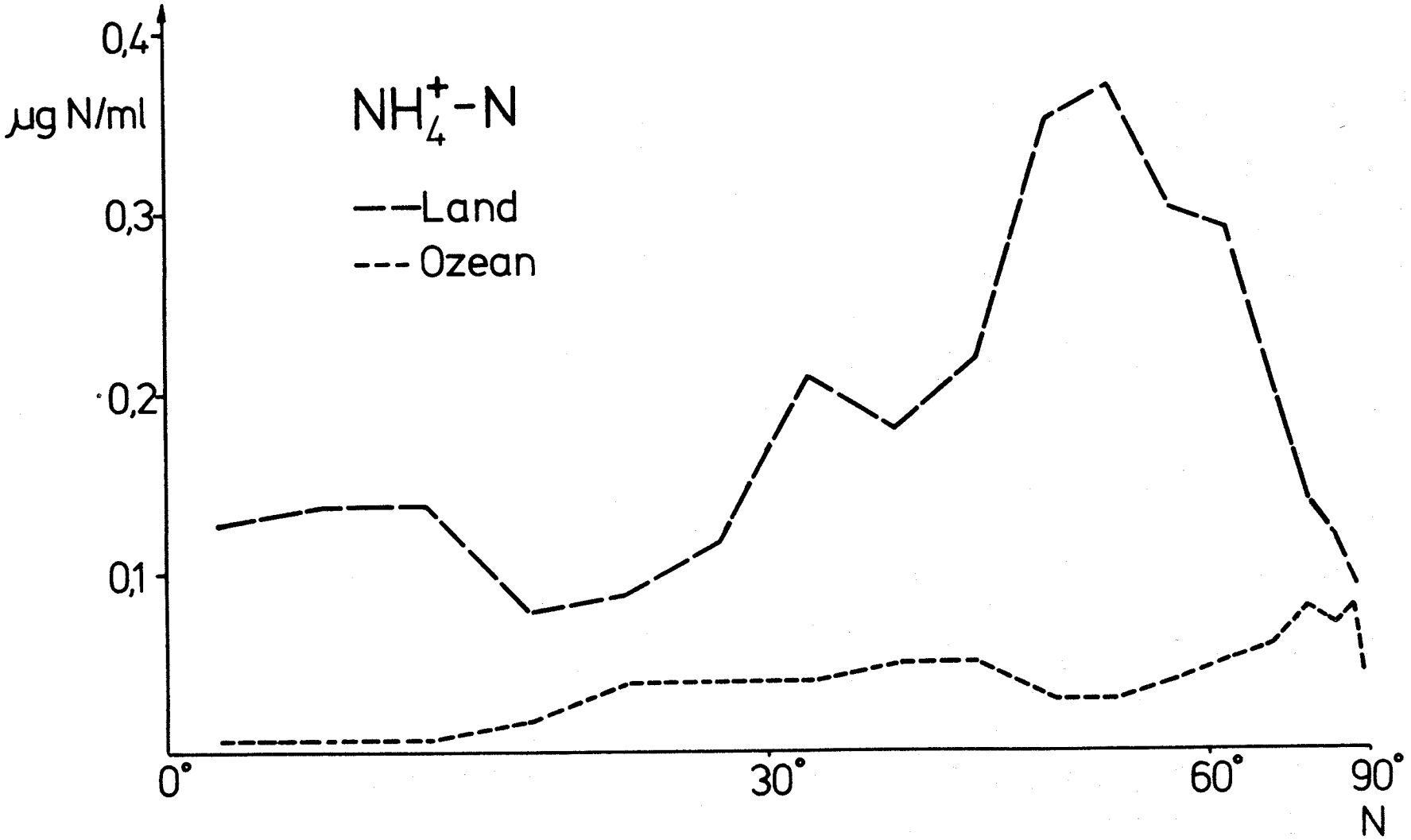


Abb. 4.10 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der NH_4^+-N Gesamtniederschlagskonzentrationen über Land und Ozean auf der Nordhalbkugel.

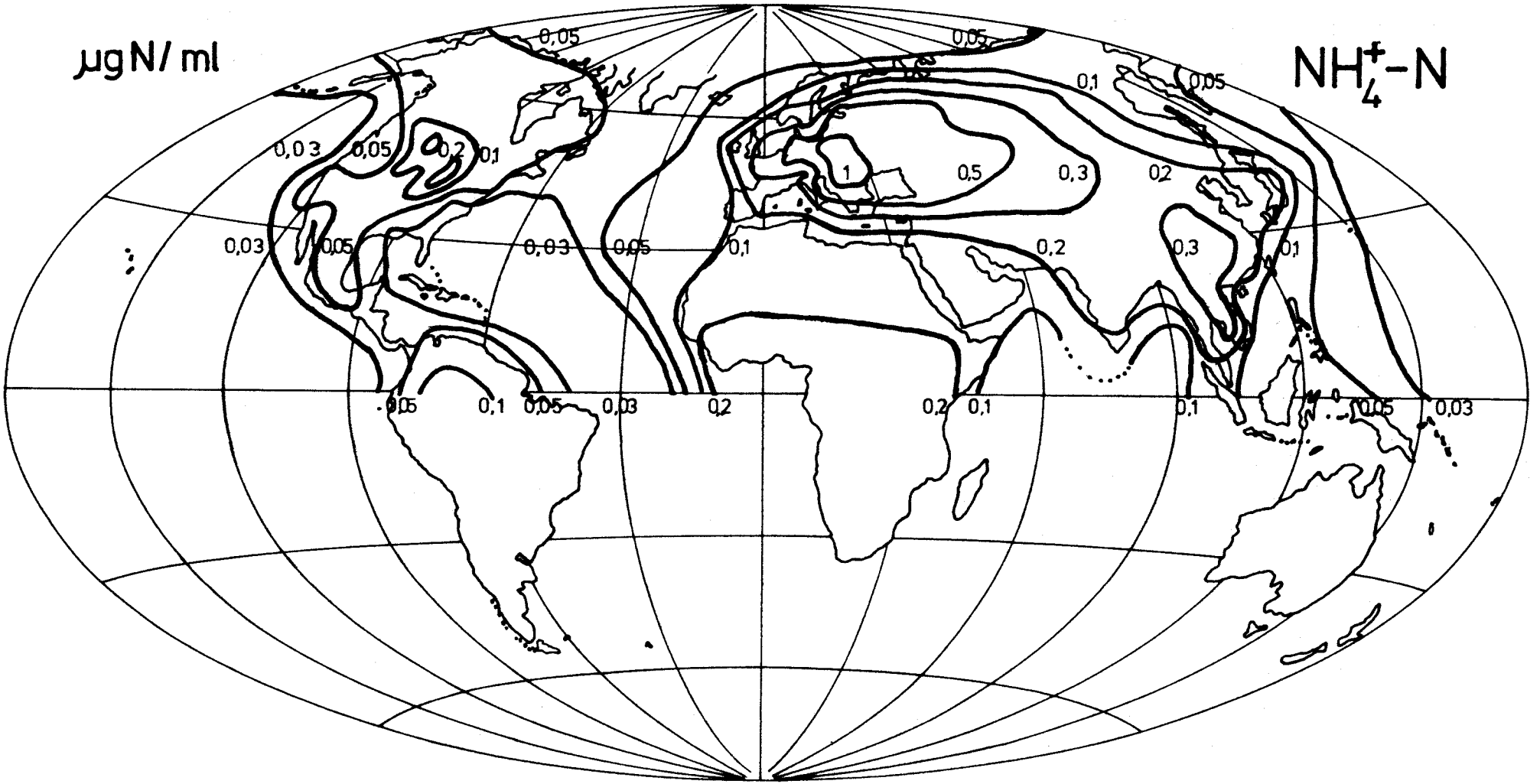


Abb. 4.11 Verteilungskarte der NH_4^+-N Gesamtniederschlagskonzentrationen auf der Nordhalbkugel. Sie beruht auf Niederschlagsanalysen aus der Zeit von 1950 bis 1977.

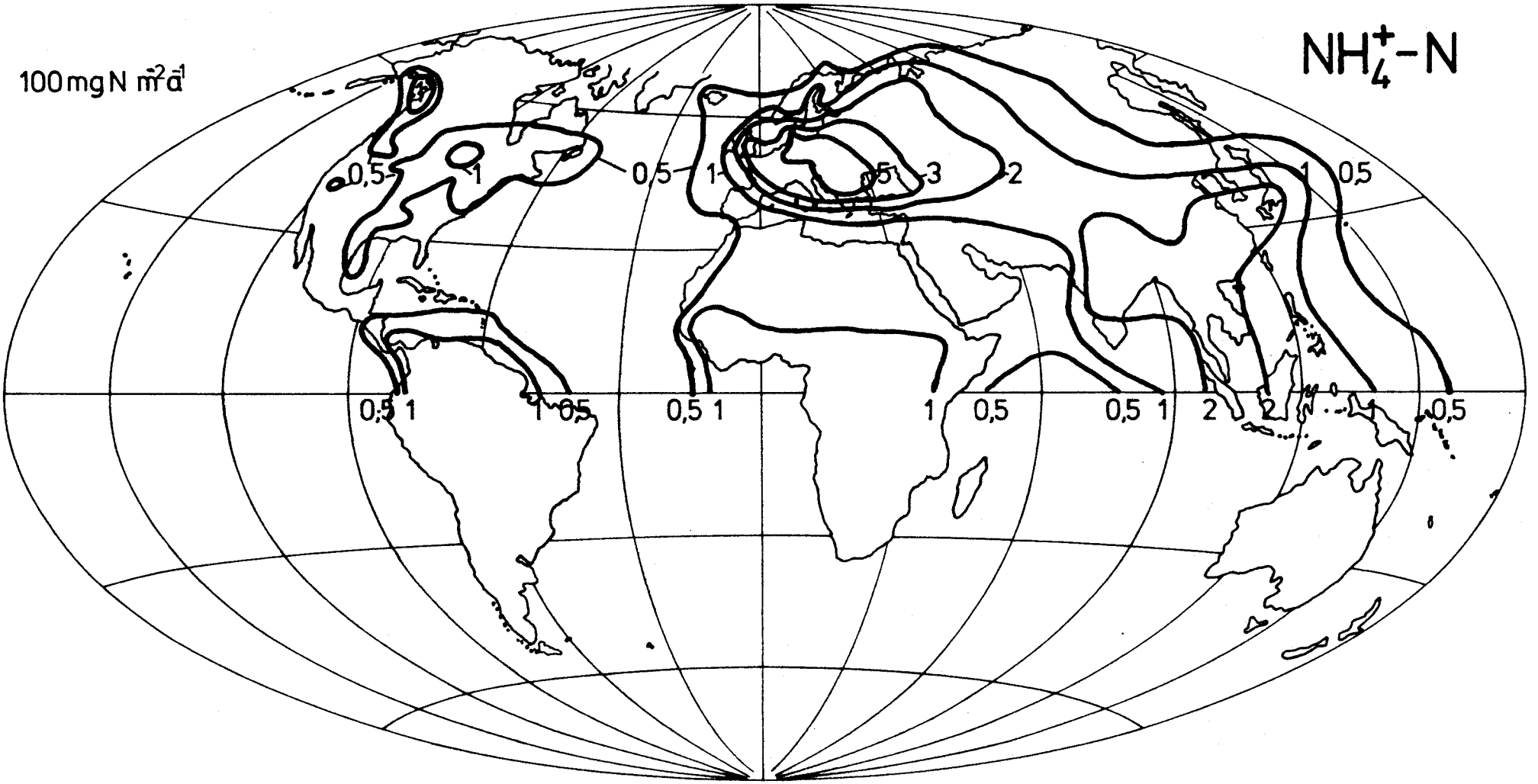


Abb. 4.12 Verteilungskarte der NH_4^+-N Gesamtdepositionsraten auf der Nordhalbkugel, die aus dem Produkt der NH_4^+-N Gesamtniederschlagskonzentratioen und der mittleren Niederschlagsraten (Baumgartner und Reichel, 1975) für die jeweiligen Orte berechnet worden sind.

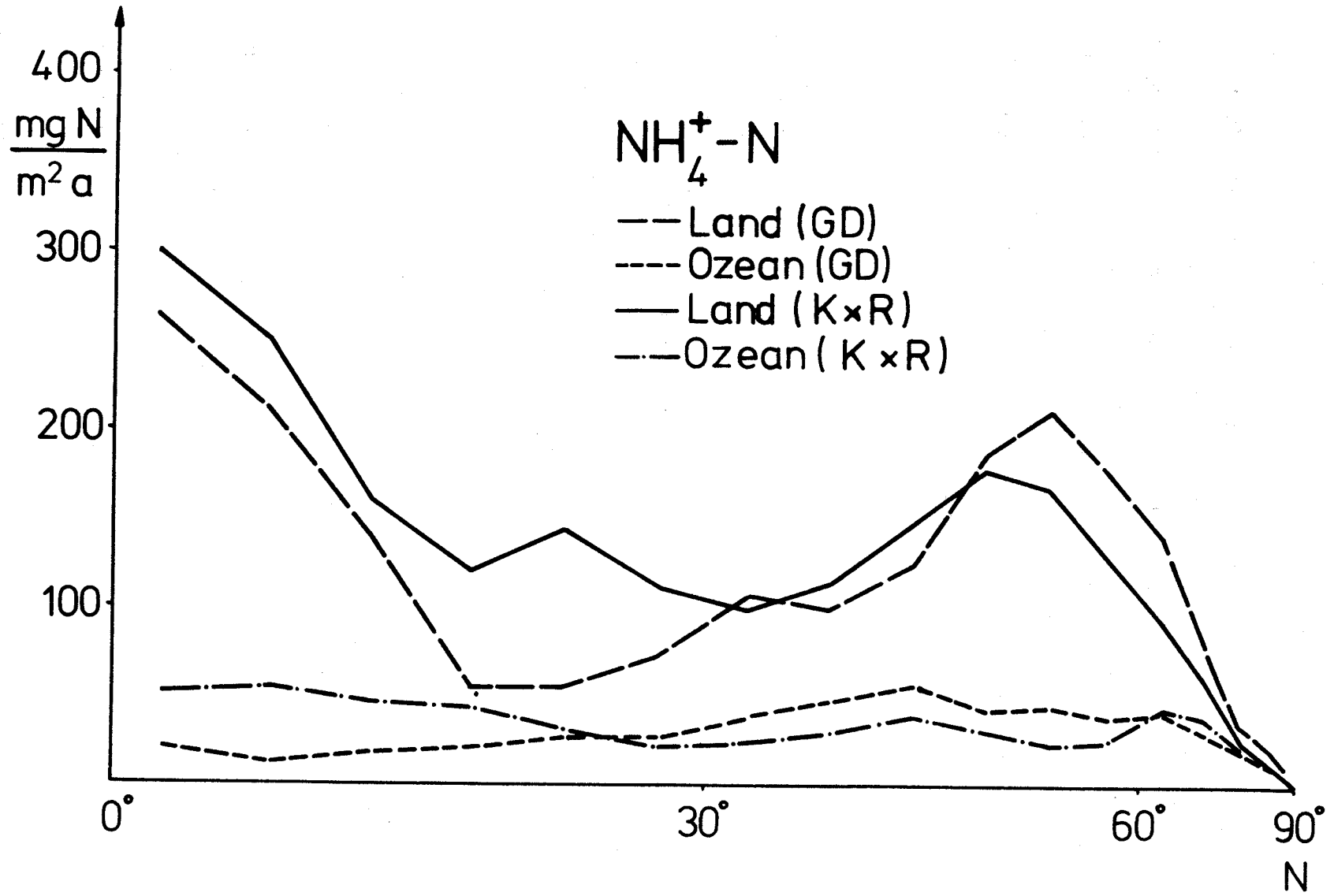


Abb. 4.13 Vergleich der zonalen Verteilung der NH_4^+-N Gesamtdepositionsraten (GD) mit den Depositionsraten aus den Produkten der Gesamtniederschlagskonzentrationen mit den jeweiligen mittleren Niederschlagsraten (KxR).

4.3 Schwankungsbreiten der Depositionsraten bzw. deponierten Mengen

Die Schwankungsbreiten für die Depositionsraten von Nitrat- und Ammoniumstickstoff über Land (Abb. 4.2 und 4.9) und für die Abschätzung der gesamtdeponierten Mengen (Kap. 4.4) wurden aus den Standardabweichungen σ_i von dem mehrjährigen Mittelwert $\bar{x}_i$ der Depositionsraten jeder einzelnen Meßstation berechnet. Die Standardabweichung σ_i einer Station wurde aus den gemessenen Jahresmittelwerten $x_{j,i}$ errechnet:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_i} (x_{j,i} - \bar{x}_i)^2}{n_i\,(n_i-1)}}$$

n_i ist die Anzahl der Jahre, in denen Niederschlagsanalysen an der betreffenden Station durchgeführt wurden. Jeder Standardabweichung σ_i wurde ein Gewichtsfaktor w_i zugeordnet, der die relative Größe der Flächenanteile des Gebiets berücksichtigt. Die Summe der w_i ist 1.
Die Standardabweichung σ der mittleren Depositionsrate eines Breitenintervalls bzw. der deponierten Menge wurde dann wie folgt berechnet:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} w_i \quad \sigma_i^2$$

n ist die Anzahl der Meßstationen in den Breitenintervallen bzw. auf der Nordhalbkugel.
Meßfehler, die bei der Bestimmung der Depositionsraten auftraten, wurden bei der Berechnung von σ nicht berücksichtigt. σ gibt die jährliche Variation der Depositionsraten aufgrund der Veränderlichkeit meteorologischer Parameter und der Spurenstoffkonzentrationen in der Atmosphäre wieder.

4.4 Abschätzung der auf der Nordhalbkugel pro Jahr deponierten Menge

Eine Integration der Depositionsraten anhand der Isoliniendarstellung ergibt die Mengen an NO_3^--N bzw. NH_4^+-N, die pro Jahr auf der Nordhalbkugel durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Danach werden $15 \pm 6 \times 10^{12}$ g

NO_3^--N/a sowohl nach der Depositionskarte (Abb. 4.1) als auch nach der Karte, die aus dem Produkt von gewichteter Konzentration und mittlerem Niederschlag entstand (Abb. 4.6) am Boden deponiert. Etwa 5×10^{12} g NO_3^--N/a (ca. 30%) von dieser Menge werden auf den Ozeanen abgelagert. Für Ammoniumstickstoff ergeben die Integrationen $17 \pm 5 \times 10^{12}$g NH_4^+-N/a (Abb. 4.8) bzw. $19 \pm 6 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a (Abb. 4.12), davon $4{,}5 - 5 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a (ca. 25%) auf den Ozeanen. Die Ergebnisse der Integrationen für NO_3^--N und NH_4^+-N liegen dicht beieinander, obwohl für beide Komponenten unterschiedliche Quellen verantwortlich sind.

Ein Vergleich mit anderen Abschätzungen zeigt, daß die hier errechneten Werte sehr niedrig liegen. In Tabelle 4.3 sind einige Literaturwerte zum Vergleich mit den obigen Werten aufgeführt. Zum Teil wurden die Zahlen aus globalen Abschätzungen errechnet, indem angenommen wurde, daß von den weltweit deponierten Mengen 2/3 des Nitrat- und 4/5 des Ammoniumstickstoff auf der Nordhalbkugel abgelagert werden. Diese Zahlen beruhen auf den Verhältnissen der Quellstärken von NO_x-N und NH_3^--N zwischen Nord- und Südhemisphäre (siehe Kap. 2).

Die hohen Ergebnisse der anderen Abschätzungen sind durch nicht repräsentative Daten zu erklären, wie sie z. B. der CAST-Report verwendet hat. Viele Abschätzungen berufen sich auf Eriksson (1952), der Niederschlagsanalysen zusammengefaßt hat. Er gibt ca. 90 Meßorte an, an denen zwischen 1864 und 1947 für einige Jahre Niederschlagsanalysen gemacht worden sind. Diese Werte beziehen sich hauptsächlich auf Europa und Nordamerika. Dadurch werden aber die hohen Depositionsraten in diesen Ländern überbewertet. Robinson und Robbins (1968, 1970a, b, 1971, 1975) unterscheiden nicht zwischen Land und Ozeanen, obwohl die Depositionsraten auf den Ozeanen wesentlich geringer sind (siehe Abb. 4.2 und 4.9).

Tabelle 4.3 Abschätzung der Gesamtdeposition von NO_3^--N und NH_4^+-N für die Nordhemisphäre (* diese Werte wurden hier für NO_3^--N als 2/3, für NH_4^+-N als 4/5 der auf der ganzen Welt deponierten Mengen angenommen). [Einheiten 10^{12} g N/a ≙ 10^6 t N/a]

		NH_4^+-N	NO_3^--N	$(NO_3^-+NH_4^+)$-N
Eriksson	1959	79*	32*	111*
Robinson und Robbins	1968, 1970a	1300	650	1950
" "	1970b, 1971 1975	168*	70*	238*
McConnell	1973	80*	60*	140*
Warneck	1974	--	21	--
Commission on nat. resources	1975	--	71	--
CAST	1976	120	60	180
Pratt et al	1977	120	60	180
Söderlund und Svensson	1976	88-190*	29-77	117-267*
McElroy	1976	--	--	160-190*
Liu et al	1977	--	--	150-180*
Hahn und Junge	1977	--	--	130-160*
Chameides et al	1977	--	40-60*	--
Diese Abschätzung		17±6	16±6	33±9

4.5 Verhältnis der Depositionsraten von Ammonium- und Nitratstickstoff

Aus dem Verhältnis der Depositionsraten von Ammonium- und Nitratstickstoff kann geschlossen werden, welche N-Komponenten in der Gesamtdeposition überwiegen. Robinson und Robbins (1970b) geben dieses Verhältnis weltweit mit 1,5:1 an. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit beträgt das Verhältnis von NH_4^+-N : NO_3^--N auf der Nordhalbkugel etwa 1,1:1. Abb. 4.14 zeigt dieses Verhältnis in Abhängigkeit von der geographischen Breite. In mittleren Breiten wird nach dieser Abbildung mehr Ammoniumstickstoff als Nitratstickstoff durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernt, während südlich 30^o N mehr Nitratstickstoff deponiert wird. Diese Verteilung erscheint realistisch, da die Quellen von atmosphärischem NO_x und NH_3 unterschiedlich sind (siehe Kap. 2) und somit auch die Verteilungen der aus der Atmosphäre entfernten Mengen unterschiedlich sind.

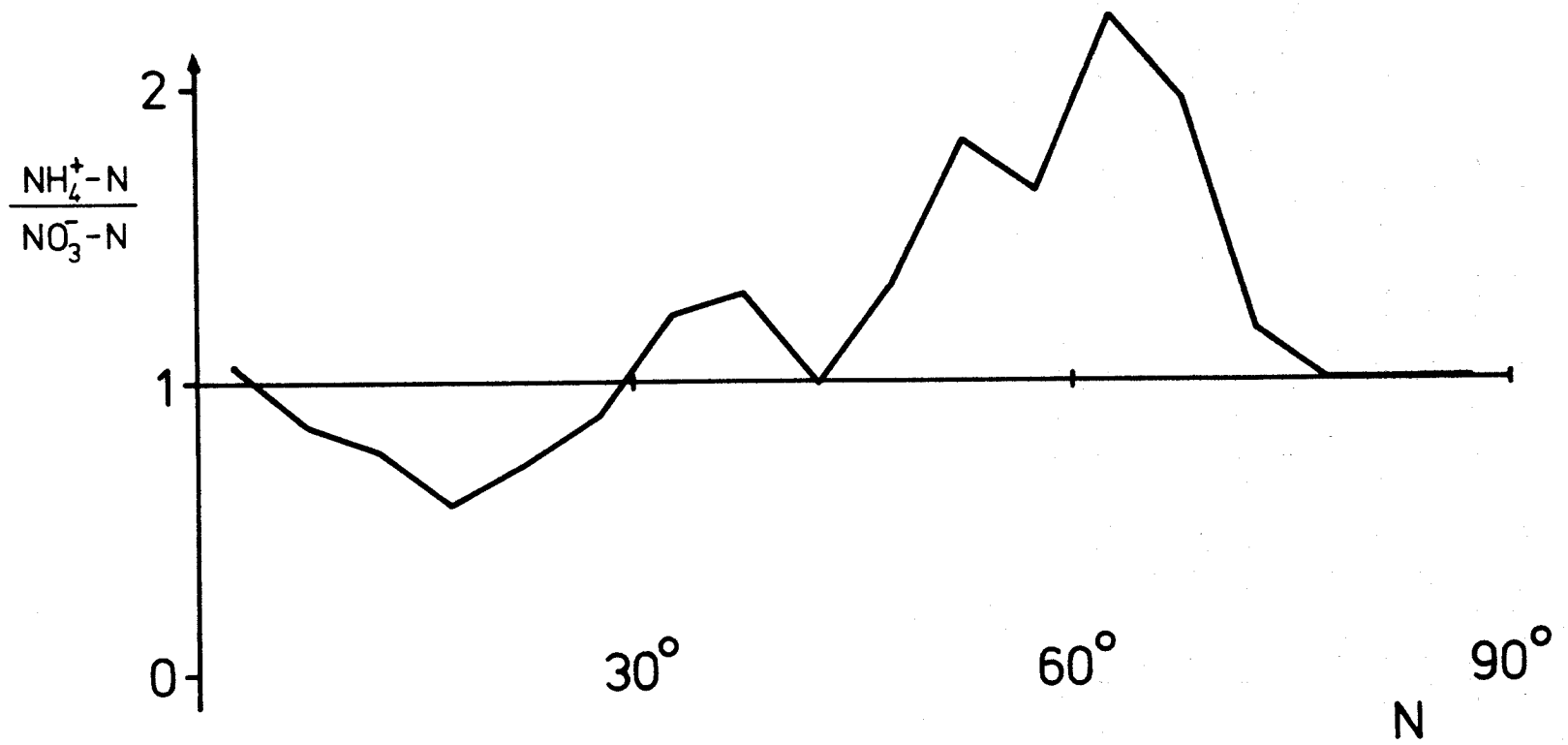


Abb. 4.14 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen des Verhältnisses " NH_4^+-N / NO_3^--N " der Gesamtdepositionsraten.

5. Abschätzung der als Gesamtdeposition auf der Südhalbkugel aus der Atmosphäre entfernten Nitrat- und Ammoniummengen

Obwohl auf der Südhalbkugel nur an wenigen Orten der Niederschlag auf Nitrat- und Ammoniumstickstoff untersucht wurde, soll in diesem Kapitel dennoch auf die durch Gesamtdeposition auf der Südhalbkugel abgelagerten Stickstoffmengen geschlossen werden.

Dazu werden zwei unterschiedliche Wege beschritten:
Zum einen wird versucht, aus Analysendaten des Niederschlags die deponierte Menge abzuschätzen, zum anderen wird von den bekannten Quellstärken ausgegangen.
1) Isolinien der Depositionsraten wurden von der Nordhalbkugel auf die Südhalbkugel extrapoliert. Dabei wurden die wenigen Analysendaten, die für die Südhalbkugel existieren, berücksichtigt (Ingham, 1950; Weinmann, 1955; Miller, 1955, 1963; Drover und Barrett-Lennard, 1956; Wilson, 1959a, b; Wilson und House, 1963; Wetselaar und Hutton, 1963; BAPMoN, 1976, 1977; Parker et al, 1978) (Abb. 5.1 und 5.2). Nach der Integration dieser Verteilungskarten werden 5×10^{12} g NO_3^--N/a über Land und 2×10^{12} g NO_3^--N/a über den Ozeanen als Gesamtniederschlag deponiert. Für Ammoniumstickstoff ergibt die Integration 6×10^{12} g NH_4^+-N/a über Land und 2×10^{12} g NH_4^+-N/a über See. Die deponierten Mengen auf dem Ozean wurden mit einer Depositionsrate von 10 mg $N/m^2/a$ sowohl für NO_3^--N als auch für NH_4^+-N ausgerechnet.

2) Es wurde angenommen, daß sowohl auf der Nordhalbkugel als auch auf der Südhalbkugel das Verhältnis der Summe der Quellstärken und der durch Gesamtdeposition aus der Atmospäre entfernten Mengen gleich ist. Die Quellstärken wurden für die Süd- und die Nordhemisphäre abgeschätzt (Kap. 2) und liegen somit vor. Auch die deponierten Mengen für die Nordhemisphäre sind bekannt. Also kann eine deponierte Menge für die Südhemisphäre berechnet werden. Mit diesen Annahmen werden auf der Südhalbkugel $8{,}5 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/a und $3{,}5 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a durch Gesamtdeposition abgelagert.

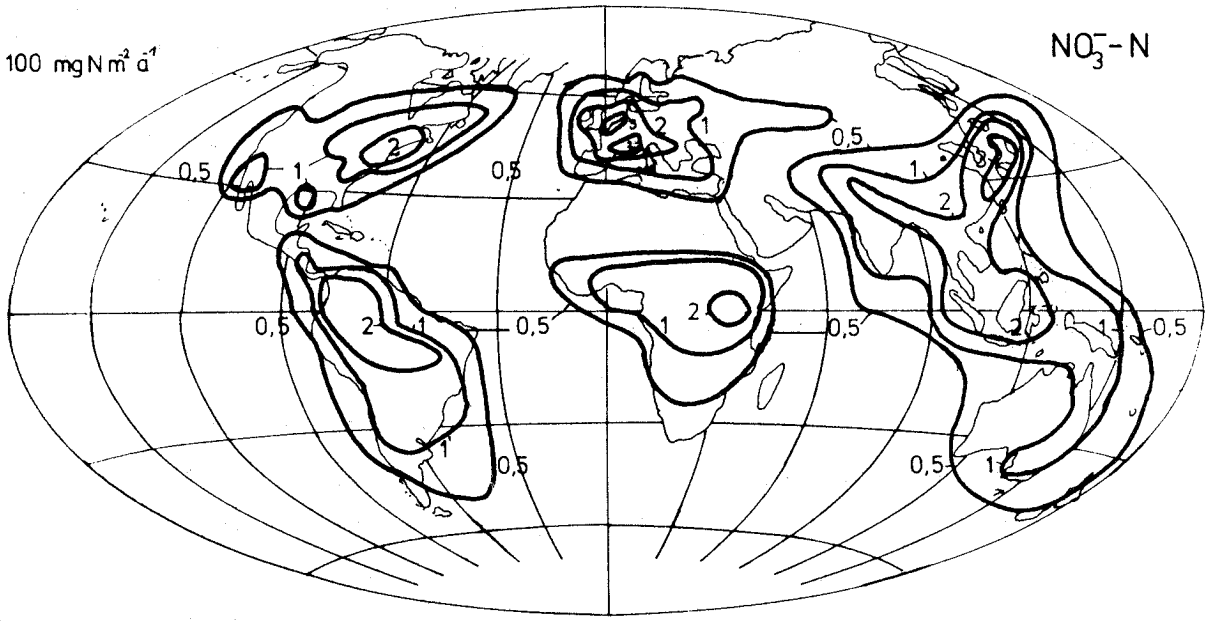


Abb. 5.1 Verteilungskarte der NO_3^--N Gesamtdepositionsraten. Die Verteilungskarte der Gesamtdepositionsraten für die Nordhalbkugel (Abb. 4.1) wurde auf die Südhalbkugel extrapoliert.

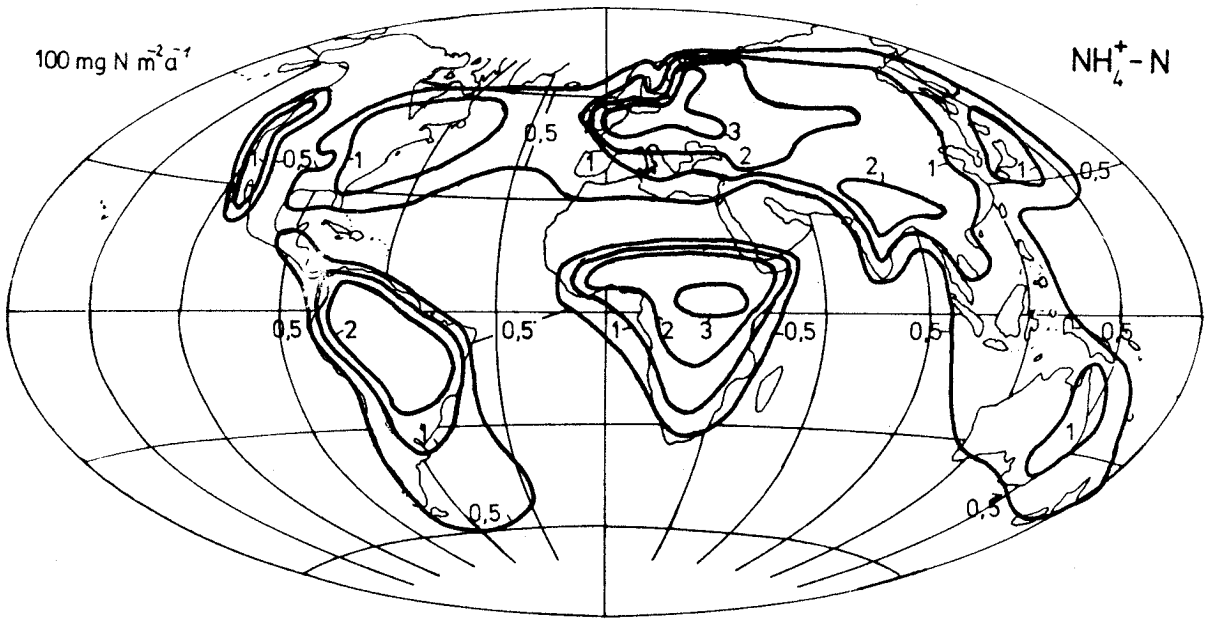


Abb. 5.2 Verteilungskarte der NH_4^+-N Gesamtdepositionsraten. Die Verteilungskarte der Gesamtdepositionsraten für die Nordhalbkugel (Abb. 4.8) wurde auf die Südhalbkugel extrapoliert.

Wird weiter berücksichtigt, daß schon auf der Nordhalbkugel weniger NO_3^--N und NH_4^+-N auf den Ozeanen deponiert wird als auf dem Land, so kann noch auf die Aufteilung dieser südhemisphärischen Deposition auf Kontinente und Meere geschlossen werden. Es müssen dabei aber die auf der Südhemisphäre größeren Wasserflächen und die damit verbundenen geringeren Depositionsraten mit zunehmender Entfernung vom Land einkalkuliert werden. Mit diesen Voraussetzungen könnten dann auf dem Land $\sim 5{,}5 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/a und auf den Ozeanen $\sim 3 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/a abgelagert werden; für Ammonium ergeben sich $2{,}3 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a über Land und $1{,}2 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a auf den Ozeanen.

Die Ergebnisse der beiden voneinander unabhängigen Abschätzungen stimmen gut überein, nur die deponierten NH_4^+-N Mengen sind um den Faktor 2.6 unterschiedlich. Sie zeigen, daß diese Ergebnisse realistisch sein können. Besonders die Isoliniendarstellungen müssen aber durch weitere Messungen belegt werden.

6. Abschätzung der weltweit deponierten Stickstoffmengen

Mit den Daten für die Gesamtdeposition von Nitrat- und Ammoniumstickstoff aus den Kapiteln 4 und 5 ergibt sich, daß weltweit $17 \pm 7 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/a auf dem Land, $8 \pm 6 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/a auf den Ozeanen, $15 \pm 7 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a auf dem Land und $6 \pm 6 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a auf den Ozeanen abgelagert werden. Diese Werte wurden als Mittelwerte für die Zeit von 1950 bis 1977 bestimmt und können daher die Verhältnisse des Jahres 1978 nicht widerspiegeln.

Obwohl diese Ergebnisse durch den Mangel an Daten, besonders die geringe Zahl von Regenanalysen in tropischen Gebieten und auf den Ozeanen, Schwankungsbreiten von 40-100% aufweisen, so liegen sie doch generell um bis zu 2 Größenordnungen unter den meisten bisher bekannten Zahlen (Tabelle 6.1).

Die meisten Abschätzungen dieser Tabelle beziehen sich auf eine Zusammenstellung von Analysenergebnissen aus den Jahren 1864-1947 (Eriksson, 1952): Emery, 1955; Eriksson, 1959; Robinson und Robbins, 1968, 1970a, b, 1971, 1975; McConnell, 1973; Warneck, 1974; Burns und Hardy, 1975; Söderlund, 1976b; Söderlund und Svensson, 1976; Liu et al, 1977; Hahn und Junge, 1977; Dawson, 1977. Zum Teil ist der Bezug nicht direkt zu erkennen. Liu et al (1977) beziehen sich zum Beispiel auf Burns und Hardy, 1975, die Robinson und Robbins, 1968, zitieren. Erst Robinson und Robbins (1968) berufen sich auf die Originalarbeit von Eriksson. In der Zusammenstellung von Eriksson (1952) werden hauptsächlich Analysenergebnisse aus Europa und USA erwähnt. Dadurch wird der Eindruck erweckt, daß auf der ganzen Welt die Depositionsraten so hoch sind wie in Europa und den USA. Wahrscheinlich hat sich bei Robinson und Robbins (1968, 1970a) noch ein Fehler bei den Umrechnungen von Einheiten eingeschlichen, denn die angegebenen Depositionsraten von 9000 mg/m^2 a für NO_3^- und 5000 mg/m^2 a für NH_4^+ werden von Eriksson nicht angegeben. Diese Werte sind mindestens um

Tabelle 6.1 Abschätzungen der als Gesamtdeposition auf der Welt abgelagerten N-Komponenten in 10^{12} g N/a

		NH_4^+-N		NO_3^--N		$(NO_3^- + NH_4^+)$-N		
		Land	Ozean	Land	Ozean	Land	Ozean	Land + Ozean
		gesamt		gesamt				
Emery	1955	-	-	-	-	--	59	-
Eriksson	1959	44	55	21	27	65	82	147
Robinson und Robbins	1968,1970	2700		1400				4100
Robinson und Robbins	1970b,1971,1975	210		105				315
Tsunogai und Ikeuchi	1968	-		-		140	210	350
Tsunogai	1971	-		-		49	21	70
McConnell	1973	100		90				190
Holland	1973	-		-		-	10	-
Warneck	1974	-		25	13	-	-	-
Burns und Hardy	1975	74	42	31	18	105	60	165
Commission on nat. resources	1975	-		106		-		-
CAST-Report	1976	240		117				357
Pratt et al	1977	240		117				357
Söderlund und Svensson	1976	91-186	19-50	32-83	11-33	123-269	30-83	153-352
Söderlund	1976b		8-25		9-16		18-41	-
McElroy	1976	-		-		220	20	240
Liu et al	1977	-		-		160	60	220
Hahn und Junge	1977	-		-		160	40	200
Dawson	1977	35		-		-		-
Chameides et al	1977	60-90		-		-		-
Diese Abschätzung		15±7	6±6	17±7	8±6	32±10	14±8	46±13
		21±9		24±9				

einen Faktor 10 zu hoch als die bei Eriksson (1952) zusammengefaßten Werte. Später haben Robinson und Robbins (1970 b, 1971, 1975) aus Eriksson (1952) die zonale Verteilung der Depositionsraten für Ammonium und Nitrat abgeleitet (siehe Kapitel 4.1 und 4.2). Da kein Unterschied zwischen Land und Ozean gemacht wurde, ergeben sich weltweit viel zu große deponierte Mengen.

In anderen Arbeiten wurden die Eriksson-Daten durch neuere Werte ergänzt, besonders für die Gebiete, die bisher unterrepräsentiert waren (McConnell, 1973; Warneck, 1974; Liu et al, 1977; Hahn und Junge, 1977). Aus den Daten wurde oft versucht, mittlere Depositionsraten der N-Komponenten bzw. mittlere Gesamtniederschlagskonzentrationen abzuleiten. Mit diesen Werten können dann sofort bzw. mit einer mittleren Niederschlagsrate die deponierten Mengen berechnet werden. Warneck (1974) gibt mittlere Nitratkonzentrationen von 1 mg/l über Land und 0,15 mg/l über den Ozeanen an. Tsunogai (1971) leitet aus der Literatur (Junge, 1963) über Land (NO_3^- + NH_4^+)-N-Konzentrationen von 0,5 mg/l und aus eigenen Messungen über Ozeanen von 0,07 mg/l im Niederschlag ab. Diese Annahmen erscheinen global nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit mindestens um einen Faktor 2 zu hoch.

Depositionsraten, die weltweit gelten sollen, werden im CAST-Report (1976) und von Pratt et al (1977) für NO_3^--N mit 230 mg/m^2 a und für NH_4^+-N mit 470 mg/m^2 a angegeben. Wie diese "Mittelwerte" erhalten wurden bleibt ein "Rätsel". Auch die anderen Arbeiten berufen sich auf Literaturangaben, beschreiben jedoch nicht, wie die Ergebnisse erhalten wurden. In keiner Arbeit wurden die deponierten Mengen aus der Integration von Verteilungskarten gewonnen, durch die die Verhältnisse in Gebieten entsprechend ihrer Fläche wiedergegeben werden. Die Ergebnisse dieser vorliegenden Arbeit erscheinen deshalb realistisch, obwohl die verwendeten Daten Unsicherheiten enthalten. Hinzu kommt, daß in dieser Arbeit die Daten von über 500 Meßstationen in anderen Abschätzungen jedoch die Werte von höchstens 100 Orten verwendet wurden.

7. Andere Senken

Bevor der atmosphärische Kreislauf der Stickstoffkomponenten NO_x und NH_3 betrachtet werden kann, müssen neben den in Niederschlagssammlern deponierten Mengen noch andere, in der Literatur erwähnte mögliche Senken dieser Spurenstoffe diskutiert und abgeschätzt werden.

7.1 Reaktionen in der Gasphase

In Kapitel 2.1.3 wurde die Oxidation von NH_3, ein möglicher Zerstörungsmechanismus von atmosphärischem NH_3, als NO_x-Quelle beschrieben. Die Menge des zu NO oxidierten NH_3 wird von der Reaktion mit OH bestimmt:

$$NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O \qquad k = 1{,}57 \times 10^{-13} \frac{cm^3}{\text{Moleküle sec.}}$$

(Stuhl, 1973)

Es werden mit dieser Reaktion 1,2 - 4,9 x 10^{12} g NH_3-N/a umgesetzt. Diese Werte beruhen auf gemessenen NH_3-Profilen (Kapitel 8) und berechneter vertikaler OH-Verteilung (Fishman und Crutzen, 1978). Nach diesen Ergebnissen stellt die NH_3-Oxidation neben der Gesamtdeposition eine zweite NH_3-Senke dar. Gesamtdeposition ist aber eine wenigstens viermal stärkere NH_3-Senke als die Oxidation.

Das Schema der möglichen Reaktionen, durch die Ammoniak in Stickstoffmonoxid umgewandelt werden kann (Abb. 2.10) umfaßt auch Reaktionen, durch die NO abgebaut wird. Jedoch haben Rechnungen unter "steady state"-Bedingungen bei mittleren Konzentrationen (Kap. 2.1.3) ergeben, daß von 4000 produzierten NO-Molekülen nur eins durch Reaktionen mit NH_2 oder mit NH vernichtet werden. Somit ist der Abbau von NO durch diesen Mechanismus sehr gering.

Bei der Oxidation von höheren Kohlenwasserstoffen entsteht neben anderen Produkten unter Beteiligung von NO und NO_2 Peroxy Acetyl Nitrat (PAN). Die Bildung von PAN wurde bisher mit photochemischem Smog in Städten wie Los Angeles in Zusammenhang gebracht. Untersuchungen auf dem Nordatlantik haben jedoch ergeben, daß PAN unter dem Einfluß von solarer Strahlung auch an entsprechenden Oberflächen gebildet werden kann, wenn die Stoffe in der Umgebungsluft vorhanden sind, die zur PAN-Produktion nötig sind (Lovelock, 1976). Aus reaktionskinetischen Berechnungen soll hier aber die NO_x-Menge nicht bestimmt werden, die pro Jahr zur PAN-Bildung verwendet werden. In Kapitel 7.2.4 wird mit der Depositionsgeschwindigkeit des PAN die deponierte Menge berechnet. Da der Stickstoff des PAN vom NO_x stammt und die Deposition eine wichtige PAN-Senke ist, kann aus der deponierten Menge geschlossen werden, wieviel NO_x-N in PAN-N umgewandelt und deponiert wird, wenn dies die einzige PAN-Senke ist.

7.2 Absorption von Gasen

Die Absorption von Gas hängt von der Oberflächenbeschaffenheit ab, deshalb können Gesamtniederschlagssammler, wie sie zum Sammeln der Niederschlagsproben verwendet werden, nicht die natürlichen Verhältnisse wiedergeben. Das Auskämmen von Spurenstoffen durch Vegetation oder die Absorption am Erdboden bzw. Wasserflächen können mit Gesamtniederschlagssammlern wahrscheinlich nur unvollständig erfasst werden. Um die Größe dieser Senken im Vergleich zur Gesamtdeposition beurteilen zu können, werden sie in diesem Kapitel diskutiert.

7.2.1 Absorption von Ammoniak an Boden- und Ozeanoberfläche

Robinson und Robbins (1968, 1970a) sahen in der Absorption von NH_3 im Boden eine bedeutende Senke. Sie haben errechnet, daß 740 Tg NH_3-N/a vom Erdboden absorbiert werden. Dieser Wert beruht auf der Voraussetzung, daß Ammoniak die gleiche Depositionsgeschwindigkeit wie SO_2 hat. Sie wurde mit 1 cm/sec angenommen. Eine mittlere Ammoniakkonzentration von 6 ppbv wurde zugrundegelegt.

Söderlund und Svensson (1976) haben auch zur Berechnung der absorbierten NH_3-Mengen auf eine für SO_2 gültige Depositionsgeschwindigkeit von 0,8 cm/sec zurückgegriffen. Es ergab sich eine Menge von 67 - 134 x 10^{12} g NH_3-N/a, die von der Erdoberfläche absorbiert wird.

Während Robinson und Robbins nicht zwischen Land und Ozean unterscheiden, errechneten Söderlund und Svensson absorbierte NH_3-N-Mengen von 57 - 114 x 10^{12} g/a auf dem Land und 10 - 20 x 10^{12} g/a auf den Ozeanen.

Malo und Purvis (1964) haben die Absorption von NH_3 am Boden gemessen. Nach ihren Angaben werden bis zu 570 µg $NH_3/m^2/h$ vom Boden absorbiert. Jedoch haben sie ihre Messungen an sauren Böden durchgeführt, die NH_3 leicht absorbieren, sich aber nicht in ihrem natürlichen Zustand befanden.

Lenhard (1977) hat eine Quellstärke bzw. Absorptionsrate von natürlichen ungedüngten Böden in Mitteleuropa für NH_3 gemessen (siehe Kapitel 2.2.1). Nach seinen Ergebnissen werden ± 1 µg $NH_3/m^2/h$ vom Boden abgegeben oder absorbiert. Der Boden kann also eine NH_3-Quelle aber auch eine NH_3-Senke sein. Wenn Lenhards Werte auf die ganze Welt extrapoliert werden, so können 1 - 1,2 x 10^{12} g NH_3-N/a maximal absorbiert werden. Die absorbierte Ammoniakmenge am Boden wäre mit diesen Daten wesentlich geringer als nach den Abschätzungen von Robinson und Robbins (1968, 1970a, b, 1971, 1975) und Söderlund und Svensson (1976).

Georgii und Gravenhorst (1977) haben den Zusammenhang zwischen der atmosphärischen NH_3-Konzentration und dem im Ozeanwasser gelösten Ammoniak und Ammoniumionen berechnet. In Abb. 7.1 wird die errechnete Abhängigkeit zwischen der Temperatur und der Ammoniak-Luft-Konzentration bei einem pH-Wert von 8,2 und verschiedenen im Oberflächenwasser gelösten Ammoniak- und Ammoniummengen dargestellt. 8,2 ist ein mittlerer pH-Wert für Ozeane (Kalle-Dietrich, 1975).

Aus Abb. 7.1 geht hervor: Bei NH_3-Konzentrationen von über 0.1 µg NH_3/m^3 ist ein Fluß in den Ozean möglich. Höhere Konzentrationen sind jedoch nur in Küstengebieten wahrscheinlich, da hier noch NH_3-Konzentrationen angetroffen werden können, wie sie über Land herrschen. Georgii und Gravenhorst (1977) nehmen an, daß das Ammmoniak in maritimer Luft im wesentlichen kontinentalen Ursprungs ist, wie es auch aus Abschätzungen dieser Arbeit hervorgeht (Kapitel 2). In größeren Entfernungen vom Land nimmt die NH_3-Konzentration jedoch stark ab (siehe Tabelle 8.6), so daß die absorbierten Mengen nur noch sehr gering sind.

7.2.2 Absorption von Salpetersäure

Eine weitere NO_x-Komponente, die vom Boden absorbiert werden kann, ist HNO_3. Die Depositionsgeschwindigkeit ist noch nicht bekannt. Nehmen wir aber eine Depositionsgeschwindigkeit von 0,5 cm/sec^{-1} an und eine HNO_3-N-Konzentration über Land von 0,15 $µg/m^3$, so werden auf dem Land der Nordhemisphäre ungefähr 4×10^{12} g N deponiert, über See $0,2 \times 10^{12}$ g N bei einer Konzentration von 0,01 $µg/m^3$. Dies ist natürlich eine sehr grobe Abschätzung, die aber die mögliche Stärke dieser Senke beschreibt.

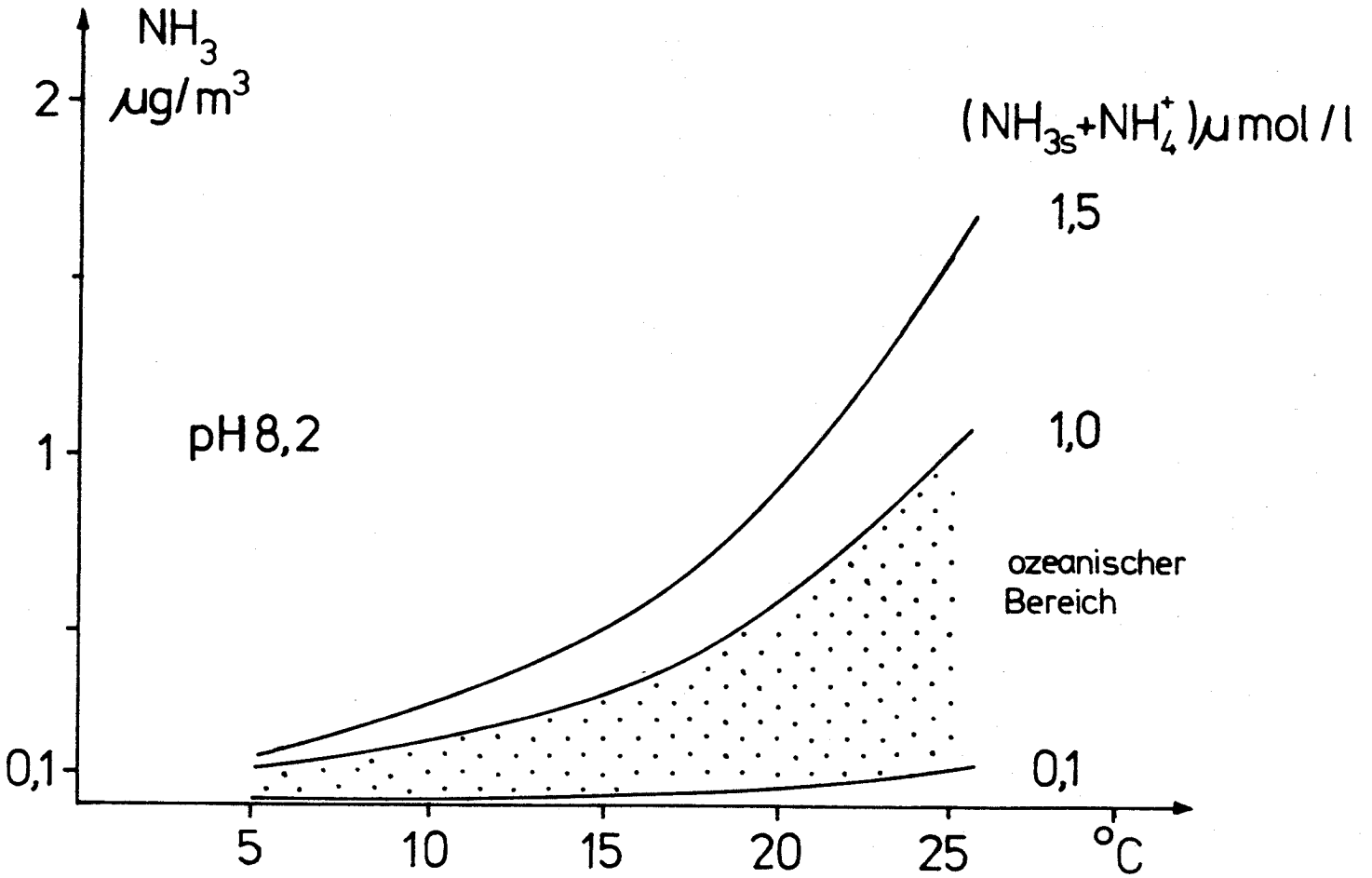


Abb. 7.1 Berechnete Gleichgewichtskonzentration NH_3 über dem Ozean in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gesamtammoniakkonzentration im Ozeanwasser bei einem pH-Wert von 8,2 (Georgii und Gravenhorst, 1977). NH_{3s} ist das im Ozeanwasser physikalisch gelöste Ammoniak.

7.2.3 Absorption der Stickoxide NO und NO_2 am Boden und an Wasserflächen

Wie schon für Ammoniak wird von Robinson und Robbins (1968) für NO_2 auch die absorbierte Menge berechnet. Wieder wird die Depositionsgeschwindigkeit des SO_2 benutzt und eine globale NO_2-Konzentration von 1 ppbv. Demnach werden 107×10^{12} g NO_2-N/a auf Land und Ozeanen absorbiert. In ihrer Arbeit aus dem Jahre 1970(a) errechnen sie den gleichen Wert, aber mit einer Depositionsgeschwindigkeit von 0,5 cm/sec und einer NO_2-Konzentration von 2 ppbv. Robinson und Robbins (1975) korrigieren die absolute NO_2-Menge bei gleichen Annahmen auf 145×10^{12} g NO_2-N/a. Robinson und Robbins (1970b) geben die absorbierte NO_x-N-Menge auch mit 145×10^{12} g NO_x-N/a an. Sie verwenden diesmal eine Depositionsgeschwindigkeit von 1 cm/sec. Söderlund und Svensson (1976) errechnen absorbierte NO_2-Mengen auf dem Land von $19 - 50 \times 10^{12}$ g N/a. Sie beziehen sich auf NO_2-Konzentrationen von 0,5 - 4 ppbv. Bei einer Konzentration von 0,3 ppbv sollen $6 - 17 \times 10^{12}$ g NO_2-N/a auf den Ozeanen absorbiert werden. Sie haben mit Depositionsgeschwindigkeiten von 0,3 - 0,8 cm/sec gerechnet.

Nach diesen theoretischen Arbeiten ist die Absorption von NO_x am Boden eine wichtige Senke. Diesen Abschätzungen widersprechen aber Messungen der Depositionsgeschwindigkeiten für NO und NO_2. Abeles et al (1971) haben die Konzentrationsabnahme von Aethylen, Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid in einem Glasbehälter gemessen, dessen Boden mit Erde bedeckt war. Nach deren Messungen nahm die Konzentration des SO_2 im Behälter 60 - 100 mal schneller ab als die des NO_2. Damit könnte SO_2 eine 60 - 100 mal schnellere Depositionsgeschwindigkeit als NO_2 über dem verwendeten Boden haben. Garland und Cox (1977) haben die Konzentrationen von NO und NO_2 in Höhen von 0,2 und 2 m gemessen, um den vertikalen Fluß dieser Stoffe zu bestimmen. Es wurde keine signifikante Variation der Konzen-

tration mit der Höhe beobachtet, aus denen ein Fluß von NO und NO_2 zum Erdboden errechnet werden kann. Das bedeutet, daß auch nach diesen Messungen keine Oberflächenabsorption von NO und NO_2 nachgewiesen werden konnte. Aus Messungen an einem 120 m hohen Turm ergab sich auch kein Fluß von NO_2 in den Boden (Platt, 1977).

Um eine genauere Vorstellung von der Depositionsgeschwindigkeit von NO und NO_2 für unbewachsenen Boden und Wasserflächen zu bekommen, wurden eigene Versuche durchgeführt. In einem geschlossenen Plexiglasbehälter (100 x 150 x 30 cm) wurde die Konzentrationsabnahme von NO und NO_2 mit der Zeit ermittelt. Der Boden des Behälters war mit Meerwasser, Süßwasser, saurem Wasser (pH = 1), Waldboden, nassem oder trockenem Sand als absorbierendem Material bedeckt. Für die Durchmischung der Luft in dem Behälter sorgte ein Ventilator. Die NO- und NO_2-Konzentrationen wurden mit einem chemilumineszenz-Analysator bestimmt. Die Depositionsgeschwindigkeit wurde wie folgt errechnet: Die Konzentration $C_{(t)}$ nach der Zeit t [sec] kann ausgedrückt werden mit:

$$(1) \quad C_{(t)} = C_o \; e^{-v \cdot \frac{F}{I} \cdot t}$$

C_o ist die Konzentration im Behälter zu der Zeit t = 0
F ist die absorbierende Fläche in cm^2
I ist das Volumen des Behälters in cm^3
v ist ein Proportionalitätsfaktor mit der Dimension einer Geschwindigkeit in cm/sec (wenn t in sec)
und wird die Depositionsgeschwinidgkeit genannt.

Da nicht nur Erde oder Seewasser,sondern auch die Wände der Kammer NO bzw. NO_2 absorbieren, gilt:

$$(2) \quad C_{(t)} = C_o \; e^{-\left(v \cdot \frac{B}{I} + V_o \cdot \frac{R}{I}\right) \; t}$$

B ist die Bodenfläche des Behälters, die mit dem absorbierenden Material bedeckt ist, in cm^2

R ist die Restfläche des Behälters in cm^2
V_o ist die Depositionsgeschwindigkeit in cm/sec, mit der NO bzw. NO_2 absorbiert wird, wenn kein absorbierendes Material im Behälter ist.

Aus (2) kann die Depositionsgeschwindigkeit errechnet werden:

$$(3) \quad v = \frac{I}{B}\left[\frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C_{(t)}} - V_o \frac{R}{T}\right]$$

In Tabelle (7.1) sind so errechnete Depositionsgeschwindigkeiten für verschiedene Oberflächen aufgeführt. Sie wurden mit Umgebungsluft (50 ppbv) und zusätzlich mit höheren Konzentrationen (bis ca. 700 ppbv NO_x) bestimmt.

Tabelle (7.1)

	v_{NO} (cm/sec)	v_{NO_2} (cm/sec)
Blindwert	5×10^{-6}	2×10^{-3}
Meerwasser	1450×10^{-6}	15×10^{-3}
Süßwasser	720×10^{-6}	10×10^{-3}
Wasser (pH = 1)	620×10^{-6}	-0.3×10^{-3} *)
Waldboden	$<10 \times 10^{-6}$	300×10^{-3}
Sandboden (trocken)	$<10 \times 10^{-6}$	600×10^{-3}
Sandboden (feucht)	$<10 \times 10^{-6}$	280×10^{-3}

*) Meßungenauigkeit bedingt wahrscheinlich negativen Wert

Aus den Konzentrationsabnahmen von NO bzw. NO_2 in einem Plastikbehälter nach Gleichung (3) berechnete Depositionsgeschwindigkeiten. Der Boden des Behälters war mit verschiedenen absorbierenden Materialien bedeckt. Die Luft in der Kammer wurde mit einem Ventilator durchmischt.

Aus den Messungen ergeben sich Depositionsgeschwindigkeiten für NO von etwa 10^{-3} cm/sec und NO_2 von etwa 0,1 - 0,3 cm/sec auf unbewachsenem Boden. Wiederholungsmessungen, die 3 Monate später gemacht wurden, ergaben etwa die gleichen Werte. Mit den Ergebnissen ist die Absorption von NO unbedeutend, da die NO-Konzentrationen niedriger sind als die für NO_2. In der Abb. 7.2 und 7.3 sind die Meßergebnisse graphisch dargestellt. Den Meßwerten wurden die wiedergegebenen Exponentialkurven angepaßt. Die verwendete Methode zur Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit wurde schon bei anderen Stoffen angewendet, z. B. von Lenhard (1977), Beilke und Payrassat (1975), Seiler (1974) etc.

Der natürliche Transport bei Kammerexperimenten entspricht nicht unbedingt den Bedingungen in der atmosphärischen Grenzschicht. Die Aussagekraft solcher Versuche wird dadurch eingeschränkt. Es wäre deshalb sinnvoll, gleichzeitig auch die Konzentrationsabnahme eines Stoffes zu messen, dessen atmosphärische Depositionsgeschwindigkeit bekannt ist. Hier bietet sich z. B. SO_2 für Vergleichsmessungen an. Aus dem Verhältnis der NO- bzw. NO_2- zur SO_2-Konzentrationsabnahme in der Kammer kann dann mit größerer Sicherheit auf die atmosphärische Depositionsgeschwindigkeit von NO und NO_2 geschlossen werden. Die NO- und NO_2-Depositionsgeschwindigkeiten über Wasserflächen waren jedoch so gering, daß der Transportwiderstand der atmosphärischen Grenzschicht nicht der limitierende Faktor sein kann. Das gleiche gilt auch für die Absorption von NO am Boden. Die unterschiedlichen Turbulenzbedingungen in den Kammern und in der Atmosphäre können jedoch die NO_2-Aufnahme vom Boden beeinflussen. Wenn aber angenommen wird, daß die hier gemessenen Depositionsgeschwindigkeiten von NO_2 den natürlichen Verhältnissen entsprechen, so können die weltweit trocken deponierten NO_2-N Mengen berechnet werden. Mit Konzentrationen von 1 - 2,5 µg NO_2-N/m^3 über Land und den bestimmten Depositionsgeschwindigkeiten werden etwa 2,4 - 18 x 10^{12} 8 NO_2-N/a auf unbewachsenen Landflächen absorbiert. Es wird angenommen, daß die Hälfte der Landflächen unbewachsen sind.

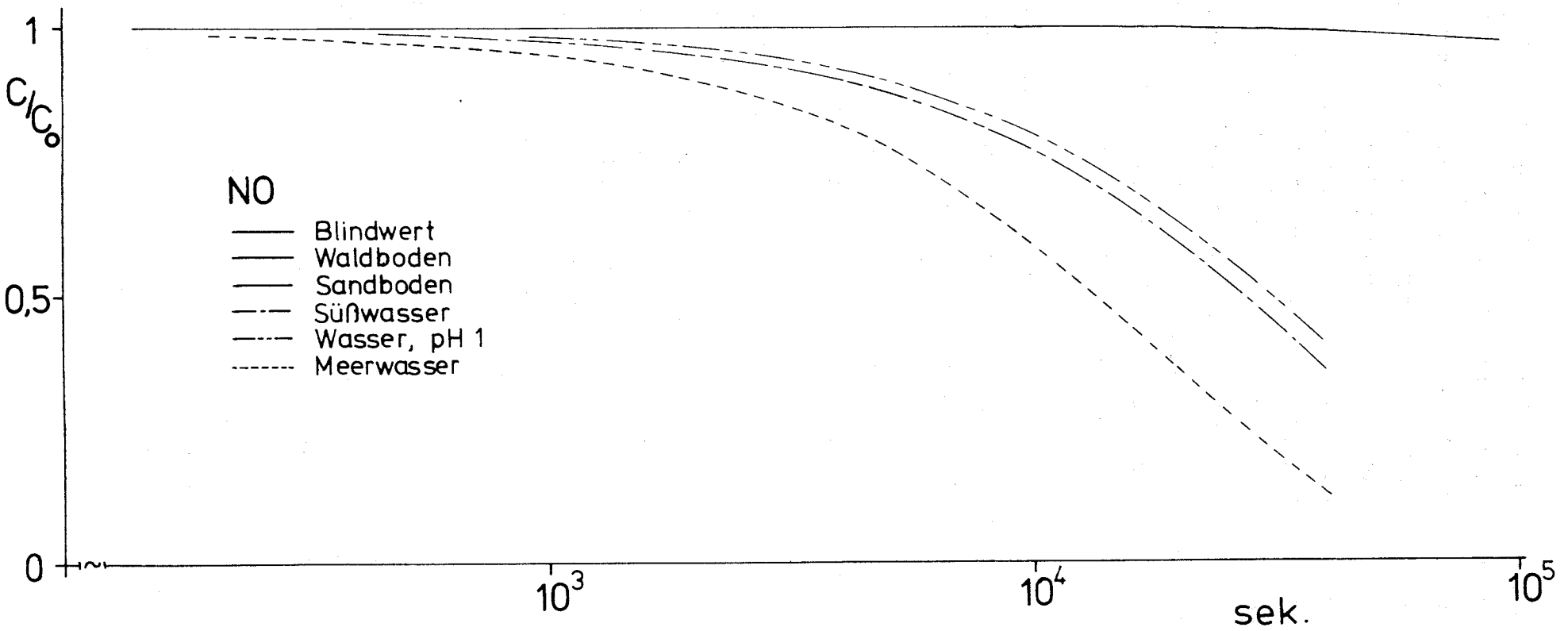


Abb. 7.2 Abnahme der NO-Konzentration in einem Plexiglaskasten in Abhängigkeit von der Zeit. Der Boden des Kastens war mit verschiedenen absorbierenden Materialien bedeckt. Den gemessenen Werten wurde eine e-Funktion angepaßt.

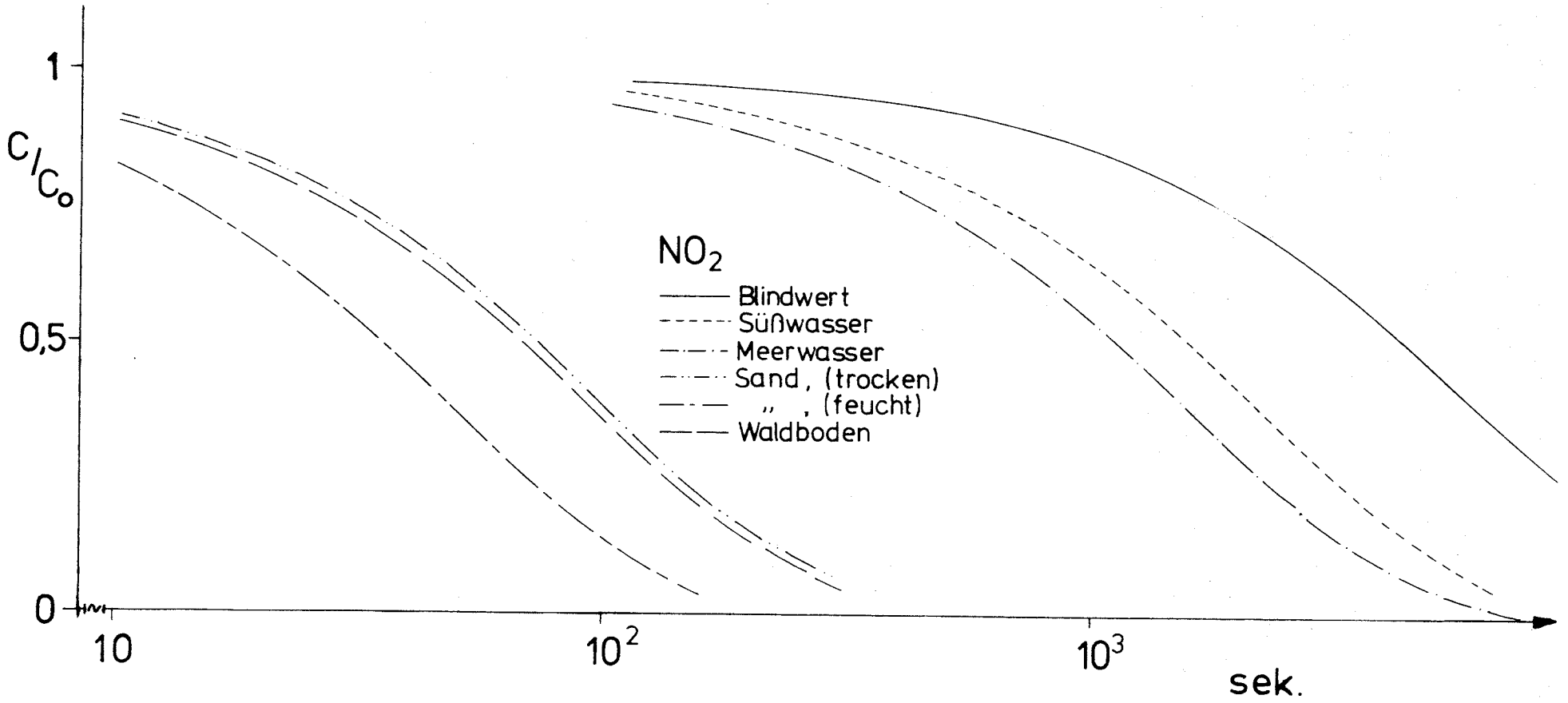


Abb 7.3 Abnahme der NO_2-Konzentration in einem Plexiglaskasten in Abhängigkeit von der Zeit. Der Boden des Kastens war mit verschiedenen absorbierenden Materialien bedeckt. Den gemessenen Werten wurde eine e-Funktion angepaßt.

Von Ozeanen werden nach diesen Messungen bei Konzentrationen von 0,03 - 0,2 µg NO_2-N/m^3 etwa 0,03 - 1 x 10^{12} g NO_2-N/a aufgenommen. Nach diesen Berechnungen wird auf unbewachsenen Boden- und auf Wasserflächen etwa 2mal weniger NO_x-N abgelagert als durch Gesamtdeposition. Ein Teil dieser NO_x-N-Mengen wird jedoch schon in der Gesamtdeposition enthalten sein. Dieser Wert beruht nur auf wenigen Messungen, die diesen großen Unsicherheitsbereich bewirken. Weitere genauere Messungen, zu denen parallel auch Vergleiche mit SO_2 z.B. gemacht wurden, können dazu beitragen, diese Senke besser abzuschätzen als es hier gemacht werden konnte.

7.2.4 Absorption von PAN an Boden-, Pflanzen- und Wasserflächen

Peroxy Acetyl Nitrat (PAN) [CH_3C (O) OO NO_2] entsteht durch photochemische Prozesse. Zur Zeit ist jedoch noch wenig über die Mechanismen bekannt, durch die PAN aus der Atmosphäre entfernt wird.
Bei Laborversuchen, in denen die PAN-Konzentrationsabnahme in einer mit Luzernen bepflanzten Kammer bei einer mittleren Konzentration von 15 ppb gemessen wurde, wurden 0,2 mg PAN-N pro m^2 h absorbiert (Hill, 1971).
Dieser Wert entspricht einer Depositionsgeschwindigkeit von etwa 0,6 cm/sec. Die Luzerne ist eine verbreitete Futterpflanze. Es wurden auch Messungen der PAN-Konzentrationsabnahme in einem Windkanal durchgeführt, in dem die Luft nicht ausgetauscht wurde (Garland und Penkett, 1976). Diese Experimente ergaben, daß PAN im Mittel über naßen, feuchten und trockenen Böden und über Grasflächen eine Depositionsgeschwindigkeit von etwa 0,25 cm/sec hat, während sie über Wasserflächen nicht signifikant ist.
Diese Werte sind wahrscheinlich repräsentativer als die Ergebnisse von Hill (1971), da die Werte für Grasflächen eher mittlere Bedingungen wiedergeben.

Messungen in St. Louis, Missouri, und in West Covina, Kalifornien, ergeben, daß die PAN-Mischungsverhältnisse mit 1,8 bzw. 8,8 ppbv während der Meßzeiträume (Juli-August 1973 bzw. August-September 1973) etwa 20 mal niedriger waren als die von NO_x (Spicer, 1971). In Delft wurden am 2.12.1973 im Mittel 3 ppbv PAN festgestellt, das ist etwa 10 mal weniger als NO_x. Während zwei Tagen im August wurden 0,9 ppbv PAN in Harwell, England, gemessen (Garland und Penkett, 1976). Diese Werte wurden gemessen, wenn die Produktionsvoraussetzungen für PAN optimal waren: im Sommer bei starker Einstrahlung. Im Winter hingegen werden die PAN-Konzentrationen niedriger sein, da die Strahlungsintensität dann geringer ist und dadurch weniger PAN produziert werden kann.

Mit der Annahme, daß die PAN-Konzentration 20 mal niedriger ist als die von NO_x (etwa 0,05 - 0,12 µg PAN-N/m^3, abgeleitet von mittleren Werten (siehe Kapitel 8) und der Depositionsgeschwindigkeit von 0,25 cm/sec, werden $0,6 - 1,5 \times 10^{12}$ g PAN-N/a auf dem Land deponiert. Somit können mit diesem Mechanismus $0,6 - 1,5 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a weltweit aus der Atmosphäre entfernt werden, wenn vorausgesetzt wird, daß der Stickstoff des PAN aus dem NO_x stammt. Diese NO_x-Senke ist etwa 20 mal schwächer als die Gesamtdeposition.

7.2.5 Absorption von NH_3 und NO_x durch Vegetation

Eine weitere mögliche Senke für NH_3 und NO_x kann die Aufnahme durch Blätter von Pflanzen sein. Der pH-Wert der pflanzlichen Säfte und die Austauschkapazität der Stomata der Blätter mit der umgebenden Luft bestimmen wahrscheinlich die Absorption.

Porter et al (1972) haben die NH_3-Absorption an Pflanzen mit durch N^{15}-Isotopen markiertem Ammoniak gemessen. Ihre Ergebnisse sind jedoch nicht repräsentativ, da sie 100 - 1000 fach höhere Konzentrationen verwendet haben als sie in der Atmosphäre vorkommen.

Hutchinson et al (1972) haben die NH_3-Aufnahme durch Sojabohnenpflanzen gemessen. Die absorbierte Menge wurde bestimmt, indem die Abnahme von Ammoniak beim Durchströmen einer Kammer gemessen wurde, die eine Pflanze enthielt. Die NH_3-Absorption folgt nach diesen Versuchen im Tagesgang der CO_2-Aufnahme. Am Tage, wenn von den Pflanzen große Mengen CO_2 absorbiert werden, steigt auch die NH_3-Aufnahme, nachts, wenn die Stomata der Blätter geschlossen sind, ist sie wesentlich geringer. Baumwollstauden absorbierten im Mittel 350 µg NH_3 m^2 h bei einer NH_3-Konzentration von 44 µg/m^3, Sojabohnen 410 µg NH_3/m^2 h bei 26 µg NH_3/m^3, Sonnenblumen 490 µg NH_3/m^2 h bei 31 µg NH_3/m^3 und Mais 560 µg NH_3/m^2 h bei 24 µg NH_3/m^3 (Hutchinson et al, 1972). Die Depositionsgeschwindigkeiten, die mit diesen Daten berechnet wurden, liegen zwischen 0,2 und 0,6 cm/sec. Alle Ergebnisse beziehen sich auf die Blattoberfläche. Aus diesen Daten wurde auch eine mittlere Absorptionsrate von NH_3 durch Vegetation von 2000 mg NH_3/m^2 a abgeleitet, die sich auf die Landfläche bezieht (Hutchinson et al, 1972). Dieser Wert erscheint jedoch sehr hoch, denn allein diese Senke würde 10 mal stärkere NH_3-Quellen erfordern, um sie weltweit erfüllen zu können. Mit einer NH_3-Konzentration von etwa 25 µg NH_3/m^3, wie sie für die obigen Versuche verwendet wurde, ergibt sich mit dieser Absorptionsrate von 2000 mg NH_3/m^2 a eine Depositionsgeschwindigkeit von etwa 0,25 cm/sec. Mit einer globalen mittleren Konzentration von etwa 1,5 - 3 µg NH_3-N/m^3 und dieser Depositionsgeschwindigkeit werden dann weltweit 4,5 - 8 x 10^{12} g NH_3-N/a von Pflanzen absorbiert. Vorausgesetzt ist, daß nur etwa die halbe Landfläche bewachsen ist (Woodwell, 1978) und Pflanzen nur ein halbes Jahr lang absorbieren können, dann, wenn sie biologisch aktiv sind. Dies ist eine erste grobe Abschätzung dieser Senke für atmosphärisches Ammoniak, die etwa sechs-

mal schwächer ist als die Gesamtdeposition. Zu ähnlich hohen NH_3-Absorptionsraten an Pflanzen haben auch Messungen von Lemon (1978) geführt. Ein Teil des absorbierten NH_3 wird jedoch direkt aus dem Boden unterhalb der Pflanzen abgegeben (Lemon, 1978), so daß es einen internen Kreislauf zwischen Boden und Vegetation gibt. Ein Teil des vom Boden freigesetzten NH_3 gelangt also gar nicht in die freie Atmosphäre über den Pflanzen.

Auch die Aufnahme von NO und NO_2 durch die Luzerne, eine verbreitete Futterpflanze, wurde gemessen (Hill, 1971, Bennett und Hill, 1975). Die Versuche wurden in einer Kammer durchgeführt, die mit Luzernen bepflanzt wurde. Tagsüber verläuft die NO_2-Absorption parallel zu den von CO_2: Morgens, wenn sich die Stomata der Blätter öffnen, nehmen die absorbierten Mengen zu, bleiben den Tag über konstant, um abends auf 20 bis 35% der am Tage absorbierten Mengen abzunehmen (Hill, 1971). Bei Konzentrationen von 80 ppbv wurden tagsüber Absorptionsraten von 37 µg NO_2-N/m^2 min gemessen. Aus diesen Daten kann ein Tagesmittelwert der Depositionsgeschwindigkeit für die Absorption von NO_2 durch Luzernen mit 0,4 - 0,6 cm/sec abgeleitet werden. Da nur etwa 50% der Landoberflächen bewachsen sind (Woodwell, 1978) und die Absorption nur zu der Zeit stattfindet, in der die Pflanzen biologisch aktiv sind, also nur im Sommerhalbjahr, werden mit den obigen Depositionsraten bei Konzentrationen von 1 - 2,5 µg NO_2-N/m^3 weltweit etwa 4,7 - 18 x 10^{12} g NO_2-N/a durch Vegetation angenommen. Voraussetzung ist jedoch, daß die Absorption von NO_2 durch Luzernen für die globale Vegetation repräsentativ ist.

Nach diesen Überlegungen ist die Absorption von NH_3 und NO_2 durch Pflanzen möglich. Jedoch beruhen die Abschätzungen dieser Flüsse nur auf sehr wenigen Messungen. Die berechneten Zahlen sind deshalb noch sehr unsicher. Weitere Untersuchungen dieser Senke sind nötig, um sie genauer abschätzen zu können und um die Vorgänge, durch die die Moleküle von Blättern aufgenommen werden, zu erforschen.

7.3 Impaktion von Aerosol

Diese Senke wurde schon in Kapitel 3.2 erwähnt. Vegetation kann aus der Atmosphäre Spurenstoffe auskämmen, die durch anschließenden Niederschlag von den Pflanzen wieder abgewaschen werden (Mayer und Ulrich, 1977, 1978; Ulrich, 1978). Konstruktionsbedingt wird diese Senke von Gesamtniederschlagssammlern nicht erfaßt. Eine Quantifizierung dieser Senke ist bisher nicht möglich, da erst Messungen für Mitteleuropa, Solling, vorliegen. Der Anteil an der Gesamtdeposition hängt von der Niederschlagscharakteristik und der Vegetation ab. Diese Senke kann aber zur Erklärung möglicher Differenzen zwischen Quellstärken und Gesamtdeposition dienen.

7.4 Schlußfolgerungen

Aus den vorangegangenen Betrachtungen zu den Senken, durch die neben der Gesamtdeposition die Stickstoffkomponenten NO_x und NH_3 aus der Atmosphäre entfernt werden, ergibt sich:

1. Abgesehen von chemischen Reaktionen und der Impaktion von Aerosol an Vegetation sind alle anderen Senken von NO_x und NH_3 zum Teil schon in der Gesamtdeposition enthalten. Ihr Anteil an der Gesamtdeposition ist jedoch noch nicht bekannt.
2. Durch Absorption von NO_x und NH_3 können jeweils bis zu 18×10^{12} g N/a über Land trocken aus der Atmosphäre entfernt werden.
3. An Wasserflächen werden nach dieser Arbeit wesentlich geringere N-Mengen absorbiert, da die Spurenstoffkonzentrationen auf den Ozeanen niedriger sind und NO_x im Wasser nicht gut löslich ist.
4. Durch Oxidation von NH_3 werden etwa $1{,}2 - 4{,}9 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a weltweit produziert.
5. Die Impaktion von Aerosol an Pflanzen kann noch nicht abgeschätzt werden.

8. Atmosphärische Verweilzeit von Stickstoffkomponenten

Neben der Abschätzung von Quellstärken und Abbauraten sind atmosphärische Verweilzeiten zur Beschreibung des Stickstoffkreislaufs wichtig. Mit ihnen können mögliche Transportprozesse erklärt werden, z. B. der Spurenstofftransport in Gebieten, in denen nur schwache Quellen, aber starke Senken gefunden werden. Die Verweilzeit τ wird wie folgt definiert:

$$\tau = \frac{\text{Menge in der Atmosphäre}}{\text{pro Zeiteinheit aus der Atmosphäre entfernte bzw. an die Atmosphäre abgegebene Menge}}$$

Sowohl die pro Jahr an die Atmosphäre abgegebenen Stickstoffmengen (Kapitel 2) als auch die durch Gesamtdeposition deponierten (Kapitel 4 - 6) sind abgeschätzt worden. Es muß also noch die Masse der N-Komponenten in der Atmosphäre bestimmt werden, um die Verweilzeit τ berechnen zu können. In den Tabellen 8.1 - 8.6 sind Konzentrationen von NO_3^- und NH_4^+ in Aerosolen und den Gasen NO, NO_2, HNO_3 und NH_3 zusammengestellt. Diese Daten zeigen große Unterschiede der Konzentrationen am Boden zwischen Land- und Ozeanwerten.

Um die Masse der Komponenten in der Atmosphäre bestimmen zu können, ist es weiterhin nötig, die Zu- oder Abnahme der Konzentrationen mit der Höhe zu kennen. Diese Informationen wurden Messungen der vertikalen Konzentrationsverteilungen und Modellrechnungen entnommen. In Tabelle 8.7 sind die verwendeten Profile aufgeführt. Abb. 8.1 - 8.4 zeigen die graphischen Darstellungen dieser Profile.

Da es für die Gase NO, NO_2, HNO_3, NH_3 über den Ozeanen nur schwache Senken und Quellen gibt, wurde dort keine vertikale Abnahme der Mischungsverhältnisse angenommen. Gravenhorst (1975) hat über der Biscaya ein relativ konstantes Ammoniakprofil (Abb. 8.4) gemessen. Weiter wird angenommen,

daß der vertikale Konzentrationsgradient der Aerosole zwischen Land und Ozeanen keinen Unterschied aufweist.

Für jede Komponente wurden mittlere Profile aus den gemessenen Werten errechnet, indem den Daten eine e-Funktion angepaßt wurde.

$$C_{(z)} = C_o \cdot e^{b \cdot z}$$

$C_{(z)}$ ist die Konzentration in der Höhe z
C_o ist die Bodenkonzentration
b bestimmt die Abnahme der Konzentration mit der Höhe

In den Abb. 8.1 - 8.4 sind zusätzlich die mittleren Profile eingezeichnet.

Die Integration der Vertikalprofile ergab die Säulendichten der einzelnen Stickstoffkomponenten. Es wurden Daten bis 3.000 m Höhe berücksichtigt, da sich hier über 95% der N-Komponenten befindet (abgeleitet aus den Profilen). In Tabelle 8.8 sind die verwendeten Konzentrationen und die Mengen der verschiedenen Komponenten in der Nordhemisphäre aufgeführt.

Mit diesen Werten ergibt sich für Ammoniak- und Ammoniumstickstoff eine Verweilzeit von 15 ± 9 Tagen, weil Gesamtniederschlag und Ammoniakoxidation die einzigen Senken sind (Kapitel 7). Die Verweilzeit für NO_x-Stickstoff ist mit 5 ± 4 Tagen kürzer als die für $(NH_3^- + NH_4^+)$-N. Auch diese Zeit bezieht sich auf Gesamtniederschlag, da dies die wichtigste NO_x-Senke ist (Kapitel 7).

Werden die Verweilzeiten auf die an die Atmosphäre abgegebenen Mengen bezogen, so ergeben sich für NO_x-N 4 ± 2 Tage und für $(NH_3^- + NH_4^+)$-N 11 ± 6 Tage. Diese Zahlen sind etwas kleiner als die aufgrund der deponierten Mengen errechneten, da es noch mögliche andere Senken gibt (Kapitel 7), die bei der Berechnung der Verweilzeit nicht berücksichtigt

wurden. Die Verweilzeit von (NH_3^- + NH_4^+)-N wird nach den Ergebnissen der Arbeit in der Größenordnung von etwa zwei Wochen liegen, die von NO_x-N bei etwa einer Woche.

Nach den Messungen von Tsunogai (1971) und Gravenhorst (1975) nahmen die Niederschlagskonzentrationen der N-Komponenten mit zunehmender Entfernung vom Land ab.

Einen Zusammenhang zwischen NO_3^--N Konzentrationen im Regen und Herkunft der Luftmassen deuten auch die Analysenergebnisse in Tabelle 8.9 an. Die Proben wurden im September 1976 von U. Schmidt in Südwest Frankreich gesammelt. Bei Luftmassen, die vorher die Britischen Inseln überquert haben, waren die NO_3^- -N Konzentrationen im Regen etwa fünfmal höher als die Konzentration der Probe, die in einer maritimen Luftmasse gemessen wurde.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß die über den Ozeanen aus der Atmosphäre entfernten Mengen nicht durch maritime Quellen ersetzt werden, weil die Ozeane - wenn überhaupt - nur schwache NO_x- und NH_3-Quellen sind.

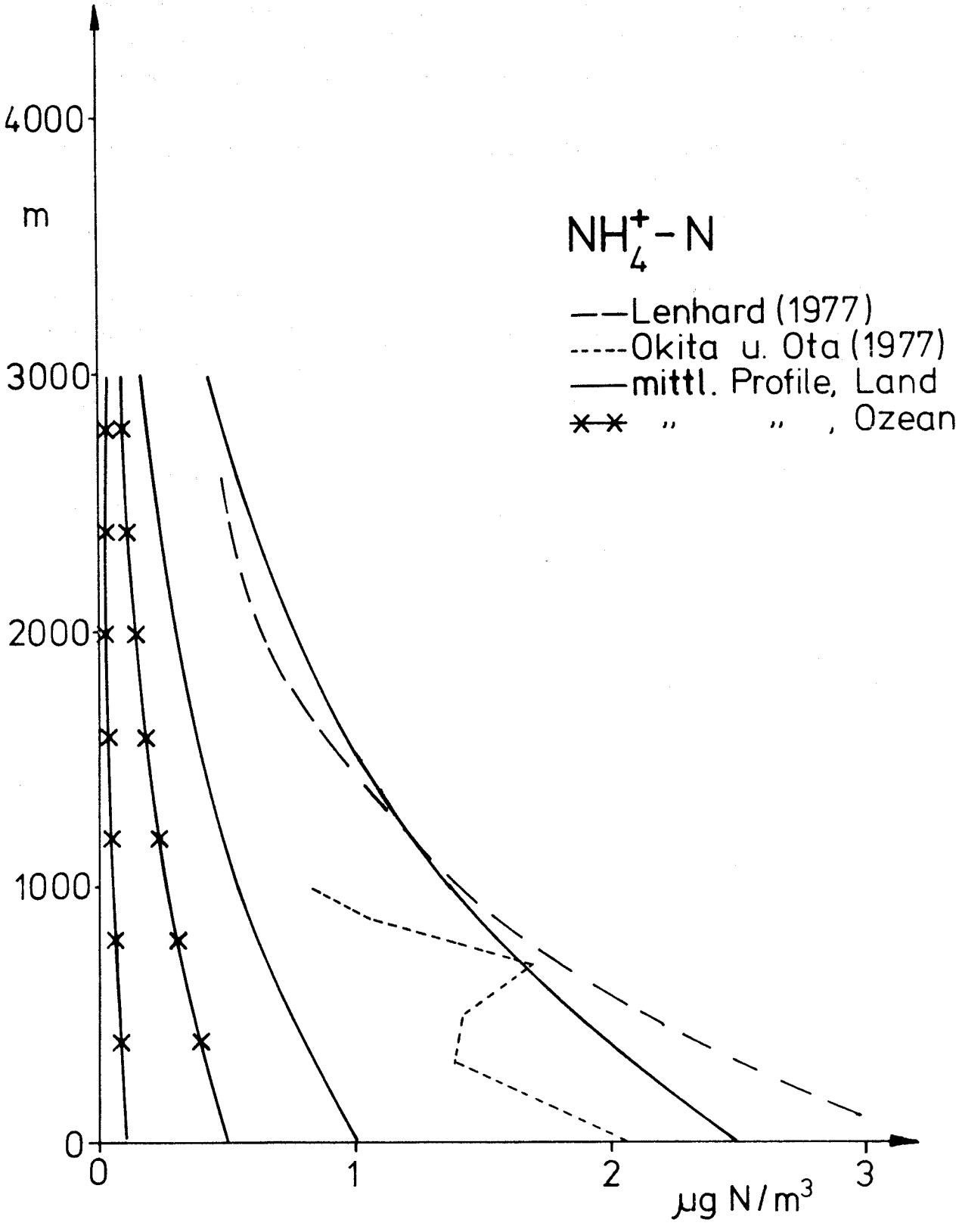


Abb. 8.1 Vertikalprofile der atmosphärischen NH_4^+-Konzentrationen. Die mittleren Profile geben Konzentrationsabnahmen eines Spurenstoffes bei zwei angenommenen Bodenkonzentrationen wieder. Mit ihnen wurde in dieser Arbeit die Stickstoffmasse in der Atmosphäre abgeschätzt.

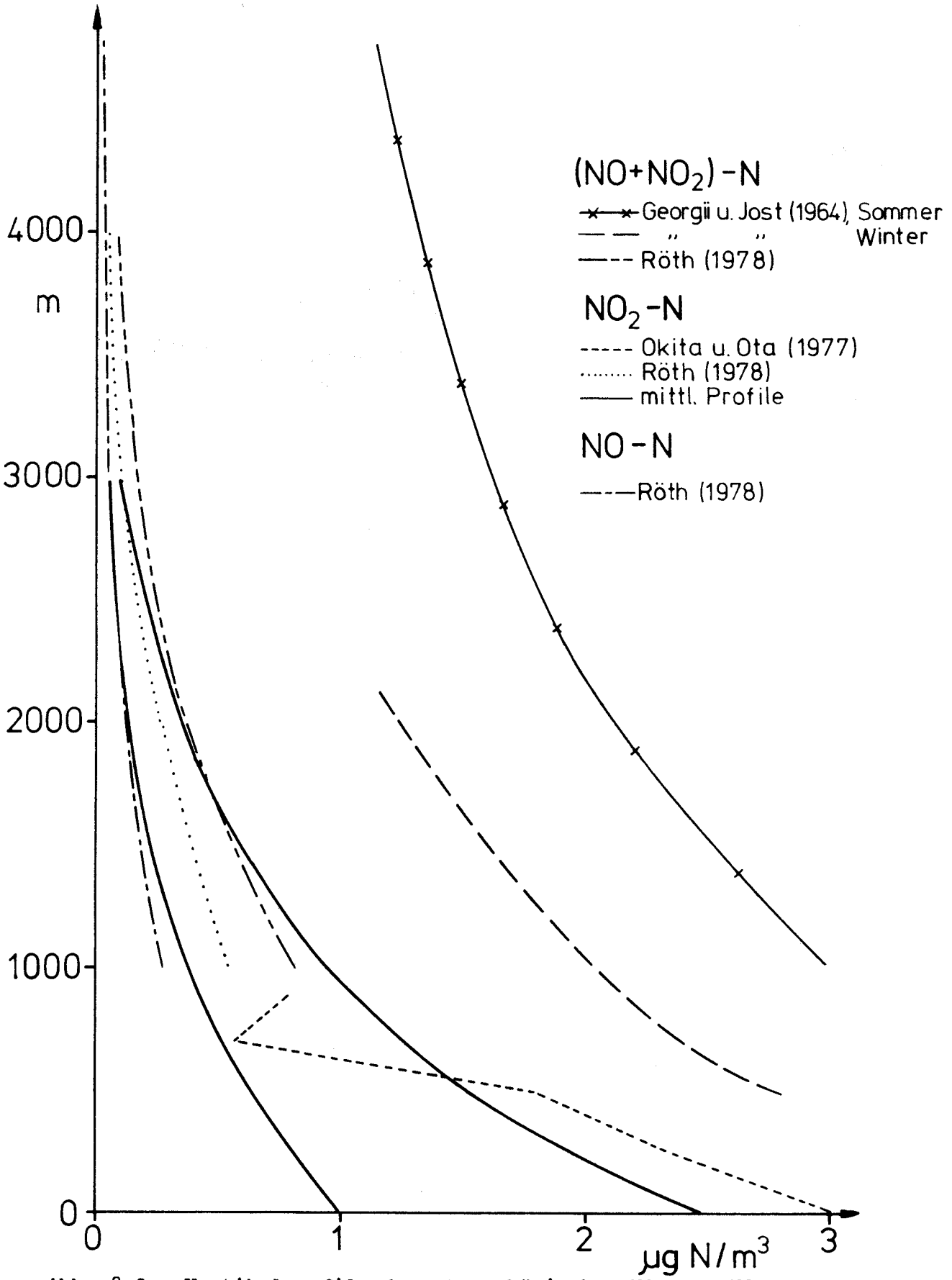


Abb. 8.2 Vertikalprofile der atmosphärischen NO- und NO_2-Konzentrationen. Die Profile von Röth (1978) beruhen auf Modellrechnungen. Die mittleren Profile geben Konzentrationsabnahmen eines Spurenstoffes bei zwei angenommenen Bodenkonzentrationen wieder. Mit ihnen wurde in dieser Arbeit die Stickstoffmasse in der Atmosphäre abgeschätzt.

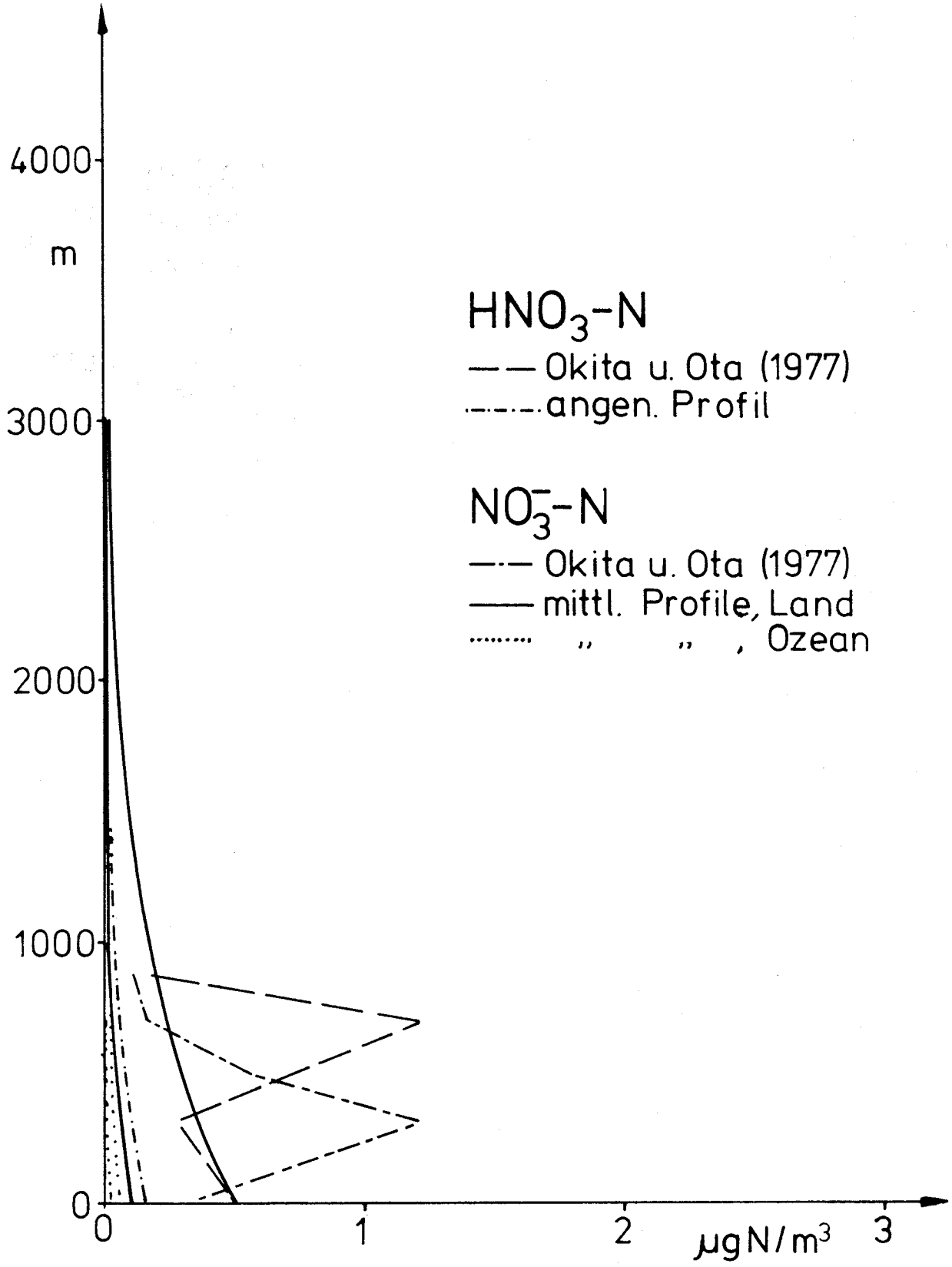


Abb. 8.3 Vertikalprofile der atmosphärischen HNO_3- und NO_3^--Konzentrationen. Das angenommene HNO_3-Profil wurde aus der vertikalen Konzentrationsabnahme von HNO_3 nach Modellrechnungen (Röth, 1978) abgeleitet.
Die mittleren Profile für NO_3 geben angenommene Konzentrationsabnahmen bei einer höheren und einer niedrigeren Bodenkonzentration wieder. Das angenommene Profil für HNO_3 wurde bei nur einer Bodenkonzentration bestimmt.

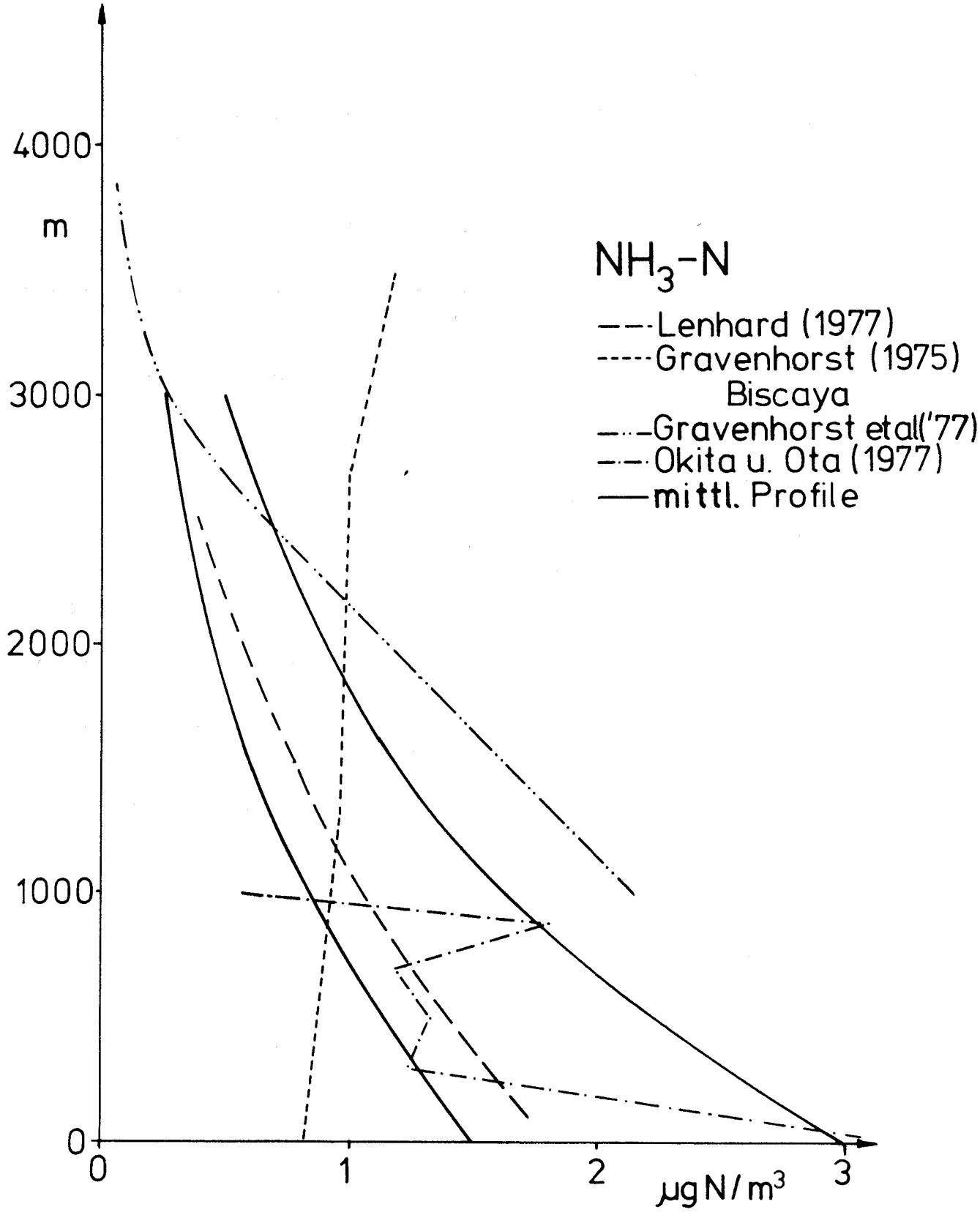


Abb. 8.4 Vertikalprofile der atmosphärischen NH_3-Konzentrationen. Das Profil von Gravenhorst et al (1977[3]) ist das Ergebnis von Modellrechnungen. Die mittleren Profile geben Konzentrationsabnahmen eines Spurenstoffes bei zwei angenommenen Bodenkonzentrationen wieder. Mit ihnen wurde in dieser Arbeit die Stickstoffmasse in der Atmosphäre abgeschätzt.

Tabelle 8.1

Konzentration von NO_3^--N im Aerosol in Bodennähe

Ort		µg NO_3^--N/m^3	
Sudan		0.41	Penkett et al (1977)
Harwell		0.97	
Florida		0.07	Junge (1956)
Hawaii		0.02	
USA	Stadt	0.54	Bach (1976)
	stadtnahes Gebiet	0.32	
	ländliches Gebiet	0.19	
	abgelegenes Gebiet	0.10	
Mt. Tsukuba, Japan, 870 m ü. NN		0.33	Okita et al (1976)
Wank, Alpen, 1670 m ü. NN		0.21	Reiter et al (1976)
Stadt (Mittelwerte)		0.43	Moyers et al (1977)
Land	"	0.19	
Göteborg		0.06	Brosset (1977)
Onzala		0.03	
Nagoja, Japan		0.7	Kadowacki (1976)
Atlantik N-E-Passat		0.09	Gravenhorst (1975)
	kontinentaler Einfluß	0.06	
	ohne kontinentalen Einfluß	0.01	
Catalina Island, Pazifik		0.38	Hidy et al (1974)

Tabelle 8.2

Konzentration von NH_4^+-N im Aerosol in Bodennähe

Ort		µg NH_4^+-N/m^3	
Florida		.07 - .08	Junge (1956)
Hawaii	Küste	.02 - .03	
	Mauna Kea (3200 m ü. NN)	.003	
USA	Stadt	.7	Bach (1976)
	stadtnahes Gebiet	.95	
	ländliches Gebiet	.22	
	abgelegene Gebiete	.12	
Bundesrepublik		.88	Georgii und Müller (1974)
"		2.00	Süßenguth (1976)
"		3.00	Lenhard (1977)
Wank, Alpen, 1670 m ü. NN		1.01	Reiter et al (1976)
Stadt		.86	Moyers et al (1977)
Land		.6	
Nagoya, Japan		2.49	Kadowacki (1976)
Teaside, England		3.73	Junge (1963)
Chilton, "		6.53	
Cataline Island, Pazifik		.51	Hidy et al (1974)
Irische Atl. Küste		.01 - 1.9	o'Connor (1963) zitiert nach Robinson u. Robbins (1970)
		.008- .15	
Nord-Atlantik		.21	Gravenhorst (1975)
"		.78	Georgii u. Gravenhorst (1977)

Tabelle 8.3 Konzentration von NO_2-N in Bodennähe

Ort	µg NO_2-N/m^3	
Panama karibische Luftmassen, trocken	.56	Lodge und Pate (1966)
Regen	2.25	
Wald unter Baumkronen	.81	
über "	1.38	
Bucht von Panama (Pazifik)	1	
Wald: unter Baumkronen		Lodge et al (1974)
Duke Forest Res.(Brasilien)	.13	
Albrook Forest (Panama)	.25	
anderes Panama	.19	
über Baumkronen		
Albrook Forest (Panama)	.31	
anderes Panama	.19	
über Flüssen:		
Rio Turuma/Solimos (Bras.)	.19	
Charges R (Panama)	.38	
Savanne Panama	.38	
Maritime Luft:		
Karibik: Ft. Sherman (Panama)	.31	
anderes Panama	.25	
Barbados	.19	
Pazifik: Bucht von Panama	.44	
Bombay ($NO+NO_2$ in der Stadt)	1.25-6.25	Zutschi et al (1973)
Hawaii Küste	.81	Junge (1956)
Mauna Kea (3200 m ü.NN)	.53- .76	
Colorado	2.56	
North Carolina	2.88	Robinson u. Robbins (1970)
Mittelwert Land 65°N-65°S	2.5	
Rest Land und Ozean	.31	
Colorado	.06	Noxon (1976)
Irland	.05- .63	o'Connor (1962) zitiert
	.21	bei Robinson u. Robbins(1970)
Bundesrepublik (Mittelwert)	4.0	Fricke (1978)
Stadt	23.75	EPA (1972) zitiert nach Bach (1976)

Background	.31-2.5	Hidy (1973) zitiert nach Bach (1976)
	2.5 -13.13	
Florida	.41	Junge (1956)
Hawaii Küste	.59	
Mauna Kea	.32	
Ipswich. Mass.	.59	
Ozean Nordatlantik	.03	Gravenhorst u. Müller (unveröffentlichte Daten 1974)
"	.09- .4	Kühme (1968)

Tabelle 8.4 Konzentration von NO-N in Bodennähe

Ort	µg NO-N/m^3	
Colorado	1.69	Robinson u. Robbins (1970)
Mittelwert 65°N-65°S Land	1.25	" " "
Rest + Ozean	.13	
Panama	3.75	Lodge und Pate (1966)
Wald: unter Baumkronen		Lodge et al (1974)
Duke Forest Res.(Brasilien)	.06	
Albrook Forest (Panama)	.31	
anderes Panama	.19	
über Baumkronen		
Albrook Forest (Panama)	.25	
anderes Panama	.19	
über Flüssen:		
Rio Turuma/Solimos (Bras.)	.19	
Charges R (Panama)	.44	
Savanne Panama	.31	
Maritime Luft:		
Karibik: Ft. Sherman (Panama)	.44	
anderes Panama	.19	
Barbados	.19	
Pazifik: Bucht von Panama	.38	
urban camp station	31.25	EPA (1972) zitiert nach Bach (1976)
Background	.13-1.3	Hidy (1973) zitiert nach Bach (1976)
Bundesrepublik	2.0	Fricke (1978)

Tabelle 8.5 Konzentration von HNO_3-N in Bodennähe

Ort	ug HNO_3-N/m^3	
Mt. Tsukuba	0.9	Okita et al (1976)
West Covina und St.Louis	1 - 30	Spicer (1977)

Tabelle 8.6 Konzentration von NH_3-N in Bodennähe

Ort	µg NH_3-N/m^3	
Bombay (Stadt, Mittelwert)	62.5 - 12.5 31	Zutschi et al (1973)
Ipswich, Mass.	5.0	Junge (1956)
Florida	4.2	
Hawaii Küste	1.9	
Mauna Kea (3200 m ü. NN)	.8	
Wald: unter Baumkronen		Lodge et al (1974)
Duke Forest Res.(Brasilien)	5.6	
Albrook Forest (Panama)	10.0	
anderes Panama	8.1	
über Baumkronen		
Albrook Forest (Panama)	9.4	
anderes Panama	9.4	
über Flüssen:		
Rio Turuma/Solimos (Bras.)	15.6	
Charges R (Panama)	3.1	
Savanne Panama	9.4	
Maritime Luft:		
Karibik: Ft. Sherman (Panama)	19.4	
anderes Panama	5.6	
Barbados	9.4	
Advances II	10,0	
Pazifik: Bucht von Panama	11.4	
Bundesrepublik	2.5 - 12.5	Georgii u. Müller (1974)
"	2.0	Süßenguth (1976)
"	1.8	Lenhard (1977)
Background	6.25	Lovelock (1971) zitiert
	6.25	Williamson (1973) nach Bach
		Hidy (1973) (1976)
Land	4.12 (Februar)	
	1.0 (August)	Tsunogai (1968)
Pazifik	.16	
Pazifik	.04	Tsunogai (1971)
Nordatlantik	.8	Georgii u. Gravenhorst (1977)

Tabelle (8.7) Verwendete Profile

	NH_4	NH_3	NO	NO_2	$NO+NO_2$	NO_3^-	NO_2+NO_3
Lenhard (1977)	x	x					
Okita und Ota (1977)	x	x		x		x	x
Georgii und Müller (1974)		x					
Gravenhorst et al (1977) (Modell)		x					
Gravenhorst (1975)		x					
Georgii und Jost (1974)					x		
Fricke (1978)					x		
Röth (1978)			x	x	x		

Tabelle 8.8 Mittlere Bodenkonzentration der N-Komponenten und ihre Masse in der Nordhemisphäre

		angenommene Konzentrationen am Boden in µg N/m³			Masse in der Atmosphäre der Nordhemisphäre in 10^{12} g N		
NH_4^+-N	Land	1	-	2.5	0.14	-	0.35
	Ozean	0.05	-	0.1	0.01	-	0.02
NH_3-N	Land	1.5	-	3.0	0.21	-	0.42
	Ozean	0.1	-	0.2	0.05	-	0.09
					0.41	-	0.88
NO_3^--N	Land	0.1	-	0.5	0.01	-	0.05
	Ozean	0.01	-	0.05	0.00	-	0.01
NO_2-N	Land	1.0	-	2.5	0.1	-	0.24
	Ozean	0.03	-	0.2	0.01	-	0.09
HNO_3-N	Land	0.15			0.015		
	Ozean	0.01			0.005		
					0.14	-	0.41

Tabelle 8.9 NO_3^--N-Konzentrationen im Regen in SW-Frankreich (Sept. 1976)

Probe	Datum	NO_3^--N (µg/ml)	Herkunft der Luftmassen
1	31.8.76	0.4	Spanien
2	9.5.	0.3	nur schwache Winde
3	12.9.	0.7	England
4	12.9.	0.3	England
5	14./15.9.	0.1	Nordatlantik
6	15.9.	0.6	England
7	15.9.	0.8	England
8	15.9.	0.9	England

9. Vergleich der emittierten mit den aus der Atmosphäre entfernten NO_x- und NH_3-Mengen

Nachdem in Kapitel 2 Quellstärken des atmosphärischen NO_x und NH_3 abgeschätzt und daran anschließend die Wirksamkeit möglicher Senken dieser Komponenten diskutiert worden ist, sollen diese unabhängig voneinander bestimmten Größen der Quellstärken und der Senkenfunktionen miteinander verglichen werden.

Weltweit werden nach den Ergebnissen dieser Arbeit durch anthropogene und natürliche Quellen etwa $34 \pm 5 \times 10^{12}$ gNO_x-N/a emittiert, während durch die Hauptsenke, Gesamtdeposition, $24 \pm 9 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/a aus der Atmosphäre entfernt werden. In Abb. 9.1 sind die zonalen Abhängigkeiten der pro Jahr als NO_x-N in die Atmosphäre abgegebenen und der als NO_3^--N durch Gesamtdeposition auf der Nordhemisphäre abgelagerten Stickstoffmengen aufgetragen. Während in tropischen Breiten die Flüsse in die und aus der Atmosphäre etwa gleich groß sind, können in mittleren Breiten die emittierten NO_x-N-Mengen nicht durch Gesamtdeposition allein aus der Atmosphäre entfernt werden. Diese Differenz zwischen den emittierten und den durch Gesamtniederschlag in mittleren Breiten deponierten Mengen muß also mit anderen Senkenmechanismen, die nicht schon in der Gesamtdeposition enthalten sind, erklärt werden. In Kapitel 7 werden solche anderen möglichen NO_x-Senken diskutiert und zum Teil in ihren Größen abgeschätzt. Dabei ergab sich, daß durch Umwandlung von NO_x in PAN und Absorption von NO_x an Pflanzen, Boden und Wasserflächen etwa $20 \pm 10 \times 10^{12}$ gNO_x-N/a aus der Atmosphäre entfernt werden. Inwieweit diese Senken in der Gesamtdeposition schon enthalten sind, kann bisher nicht abgeschätzt werden, denn die Absorption der Gaskomponenten hängt sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Sammelapperatur ab (Kap. 3). Es ist auch nicht bekannt, wie sehr die trockene Ablagerung von HNO_3 in Gesamtniederschlagsproben enthalten ist. Besonders in der Nähe von NO und NO_2-Quellen können erhöhte HNO_3-Konzen-

trationen auftreten, die eventuell zu nicht vernachlässigbaren Depositionsraten führen. Ein Teil dieses HNO_3 kann auch schon in der Gesamtdeposition enthalten sein, da auch die Sammelgefäße HNO_3 absorbieren können. Wie groß dieser Anteil ist, kann im Augenblick nicht abgeschätzt werden, weil die Absorptionseffektivität der Sammler nicht bekannt ist. Diese kann größer aber auch kleiner als die natürlicher Oberflächen sein. Wird angenommen, daß HNO_3 in dem Sammler nicht absorbiert wird, eine Depositionsgeschwindigkeit von 0,5 cm/sec besitzt und weltweit über Land mit einer mittleren Konzentration von 0,15 µg HNO_3-N/m^3 vorkommt, so können durch diesen Prozeß zusätzlich etwa 4×10^{12} g HNO_3-N/a am Boden absorbiert werden. Diese 4×10^{12} g N/a sind sicherlich eine obere Grenze, da die Sammelapperaturen wenigstens einen Teil der auftreffenden HNO_3-Moleküle absorbieren werden. Werden die NO_x-Flüsse aus der Atmosphäre mit den emittierten NO_x-Mengen verglichen, so kann angenommen werden, daß Bilanz von Quellen und Senken übereinstimmt, obwohl die hier verwendeten Abschätzungen unabhängig voneinander durchgeführt wurden.

In Kapitel 3. und in Kapitel 7. wurde noch eine zusätzliche Senke für NO_x und auch für NH_3 beschrieben, das Auskämmen von Aerosol und Gas durch Vegetation. Eine Abschätzung dieser Senke ist nach dem heutigen Wissensstand noch nicht möglich, es kann jedoch angenommen werden, daß dieser Fluß aus der Atmosphäre durch die großen Schwankungsbereiche der anderen Flüsse mit eingeschlossen wird.

Die Hauptsenke für atmosphärisches Ammoniak ist mit $21 \pm 9 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a die Gesamtdeposition. Jährlich werden etwa $29 \pm 6 \times 10^{12}$ g NH_3-N an die Atmosphäre abgegeben. In Abb. 9.2 sind die zonalen Abhängigkeiten der Stickstoffmengen aufgetragen, die als NH_3 an die Atmosphäre abgegeben werden und die auf der Nordhalbkugel als NH_4^+ durch Gesamtniederschlag deponiert werden. Wie schon bei den Zahlen der globalen Abschätzung, so ergeben sich auch beim Vergleich der zonalen Abhängigkeiten Differenzen.

Transportprozesse verursachen wahrscheinlich die größeren durch Gesamtniederschlag deponierten Mengen zwischen 0^{o} und 10^{o} N. Die sonst niedrigeren deponierten NH_4^+-N-Mengen gegenüber den emittierten können durch die Oxidation von NH_3 (Kap. 7.1) zum Teil erklärt werden:
$3{,}1 \pm 1{,}8 \times 10^{12}$ g NH_3-N/a werden zu NO_x oxidiert (Kap. 2.1.3). Weitere $7{,}8 \pm 2{,}4 \times 10^{12}$ g NH_3-N/a werden durch Absorption an Pflanzen, Boden- und Wasserflächen aus der Atmosphäre entfernt. Auch hier ist der Anteil unbekannt, der schon in der Gesamtdeposition enthalten ist. Es kann jedoch angenommen werden, daß für NH_3 die Bilanz von Quellen und Senken stimmt.

Quellen und Senken des atmosphärischen NO_x- und NH_3-Kreislaufes konnten in dieser Arbeit unabhängig voneinander abgeschätzt werden. Es mußte kein Wert aus Bilanzen bestimmt werden, sondern alle Werte konnten direkt hergeleitet werden. Die Stärke der Quellen und Senken für die N-Komponenten NO_x und NH_3 stimmen gut überein.

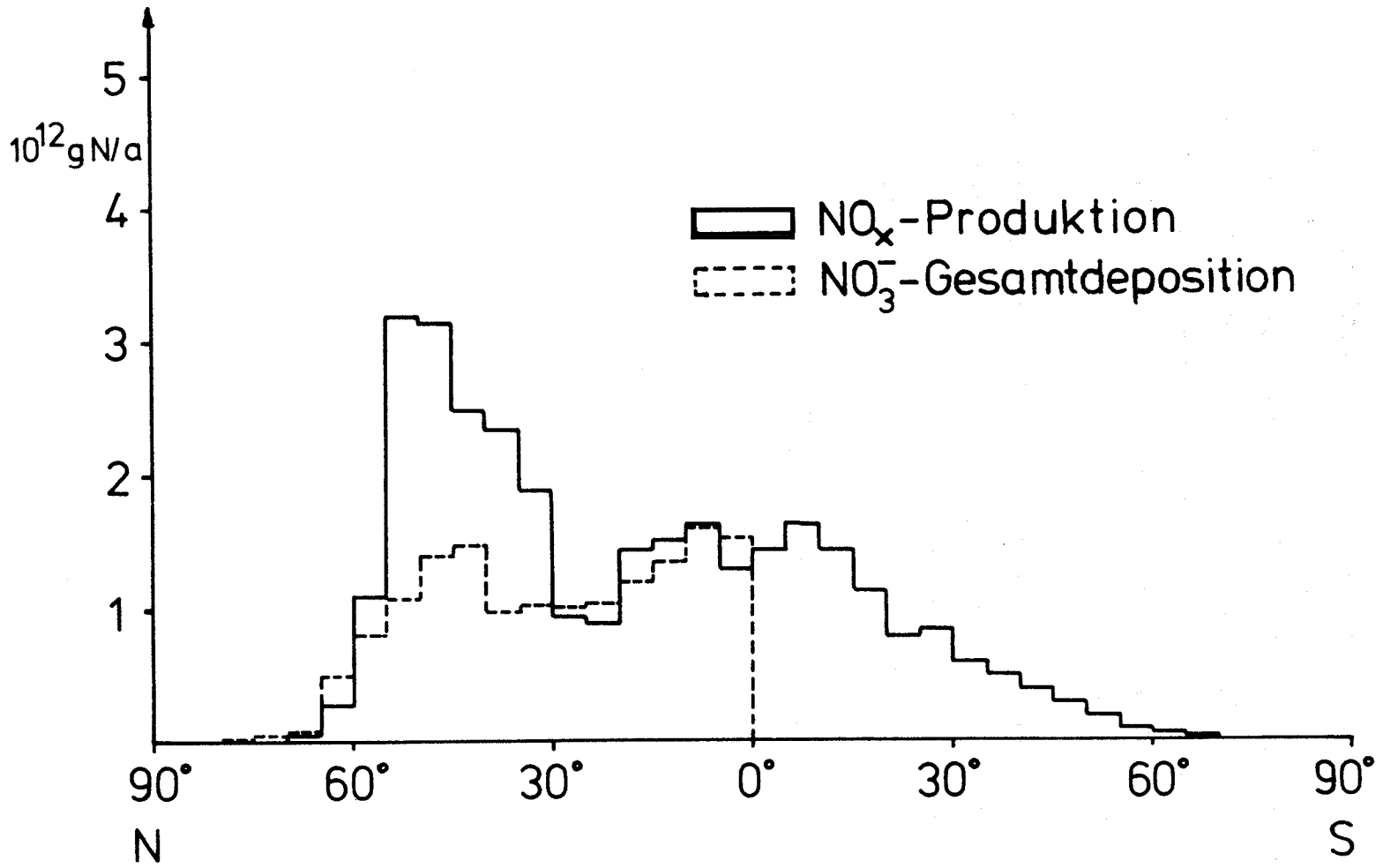


Abb. 9.1 Zonale Verteilung in 5°-Intervallen der an die Atmosphäre abgegebenen NO_x-N Mengen im Vergleich zu den durch Gesamtdeposition entfernten NO_3^--N Mengen. Da die Werte für die Gesamtdeposition auf der Südhalbkugel nur sehr unsicher sind, wurden sie nicht eingezeichnet.

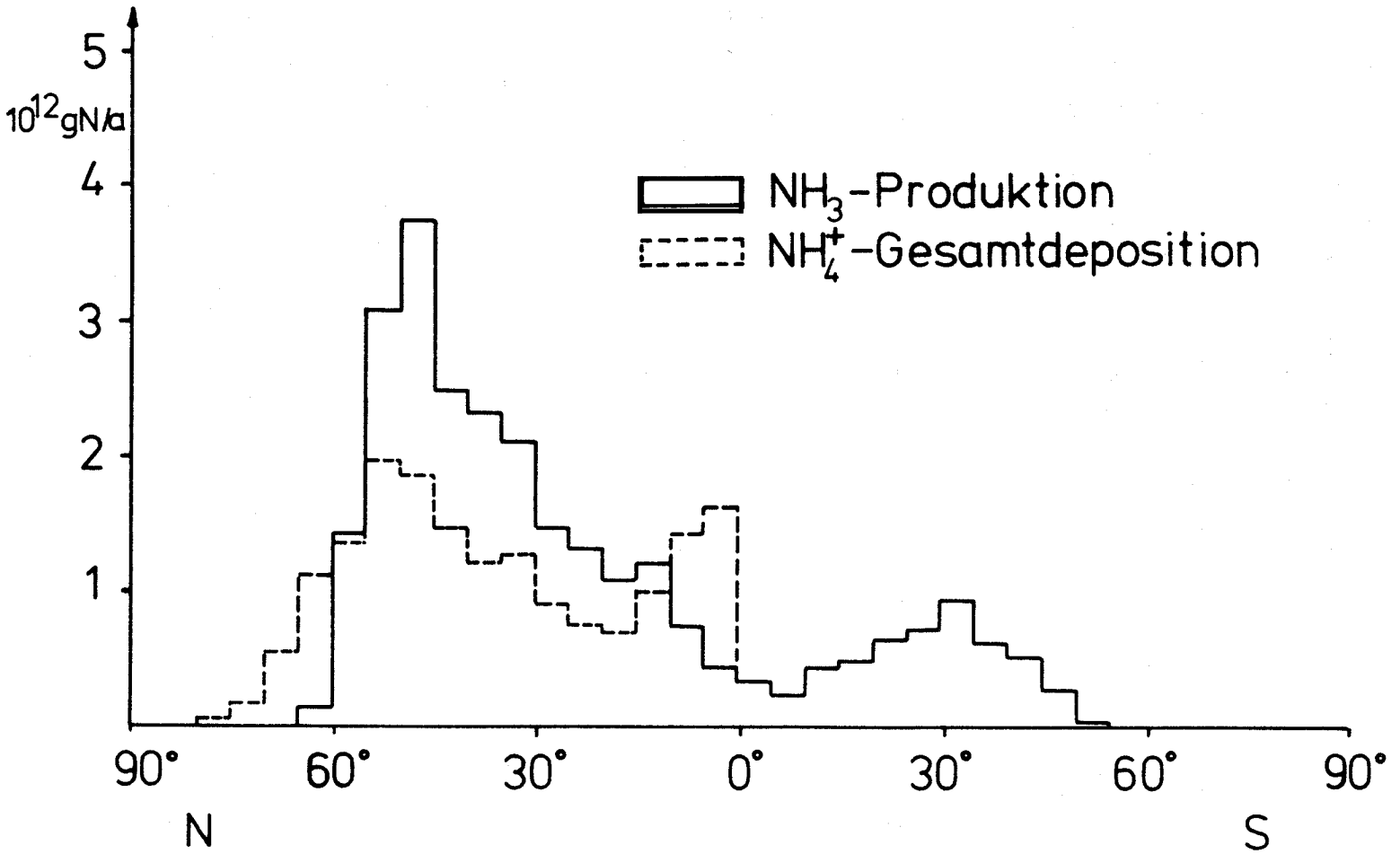


Abb. 9.2 Zonale Verteilung in 5^{o}-Intervallen der an die Atmosphäre abgegebenen NH_3-N Mengen im Vergleich zu den durch Gesamtdeposition entfernten NH_4^+-N Mengen. Da die Werte für die Gesamtdeposition auf der Südhalbkugel nur sehr unsicher sind, wurden sie nicht eingezeichnet.

10. Zeitliche Trends der durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten NO_3^- und NH_4^+ Mengen

Die Veränderung der pro Jahr aus der Atmosphäre entfernten NO_3^- und NH_4^+ Mengen läßt Rückschlüsse auf unterschiedliche Umsätze dieser beiden N-Komponenten in der Atmosphäre zu. Wird angenommen, daß die natürlichen Quellen keiner zeitlichen Entwicklung unterliegen, so können die durch anthropogene Einflüsse verursachten Veränderungen aufgedeckt werden. Es wird deshalb versucht, die auf der Nordhalbkugel um das Jahr 1900 durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten NO_3^- und NH_4^+ N-Mengen abzuschätzen. Weiter werden die Trends an einigen Meßstationen dargestellt.

10.1 Auf der Nordhalbkugel um 1900 durch Gesamtdeposition abgelagerte NO_3^-- und NH_4^+-N-Mengen

Mit Daten der Depositionsraten von NO_3^--N und NH_4^+-N aus der Zeit um 1900 (siehe Anhang "Niederschlagsdaten alt") wurden, wie in Kapitel 4 beschrieben, Karten mit Linien gleicher Depositionsraten für die Nordhemisphäre gezeichnet (Abb. 10.1 und 10.2). Es wurden keine Daten verworfen, da sonst nicht genügend Stützpunkte zur Verfügung standen. Dadurch mußten möglicherweise fehlerhafte Analysenergebnisse verwendet werden. Da es aus dieser Zeit keine Werte für die Ozeane gibt, beziehen sich die Karten nur auf die Kontinente. Die deponierten Mengen wurden aber auch bei der Abschätzung berücksichtigt: Es wurde angenommen, daß sich auf der Nordhalbkugel das Verhältnis der gesamten deponierten Menge zu der auf dem Land deponierten Menge nicht verändert hat. Mit diesen Annahmen werden nach den veröffentlichten Daten um das Jahr 1900 etwa 17×10^{12} g NO_3^--N/a und 22×10^{12} g NH_4^+-N/a durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernt. Beide Werte liegen innerhalb der Schwankungsbreiten der in der Zeit von 1950 bis 1977 pro Jahr abgelagerten N-Mengen ($16 \pm 6 \times 10^{12}$ g NO_3^--N/a bzw. $17 \pm 5 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N/a). Diese Werte erlauben keine Schlüsse auf zeitliche Veränderungen.

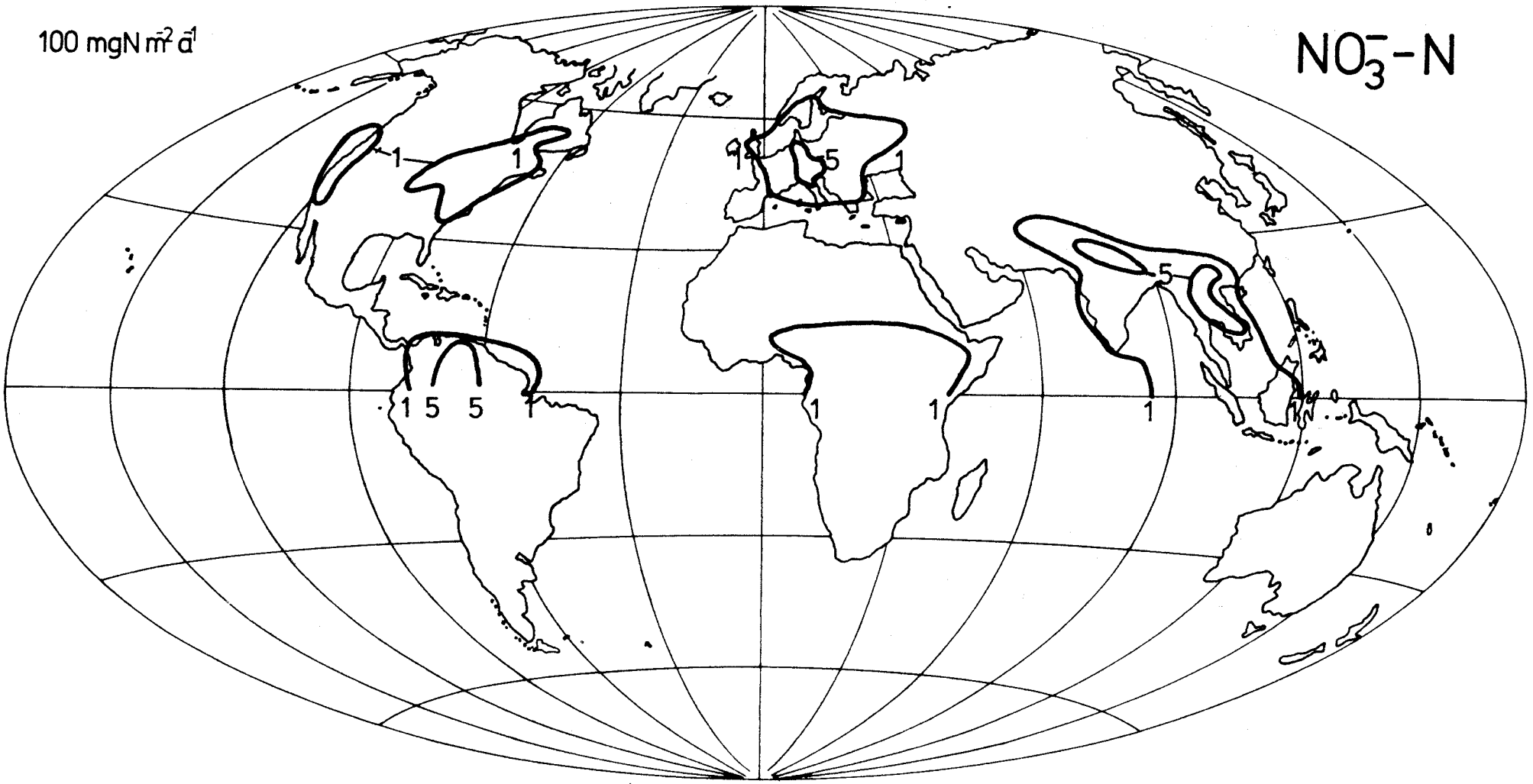


Abb. 10.1 Verteilungskarteder NO_3^--N Gesamtdepositionsraten auf der Nordhalbkugel. Sie beruht auf den Ergebnissen von Niederschlagsanalysen aus der Zeit um 1900.

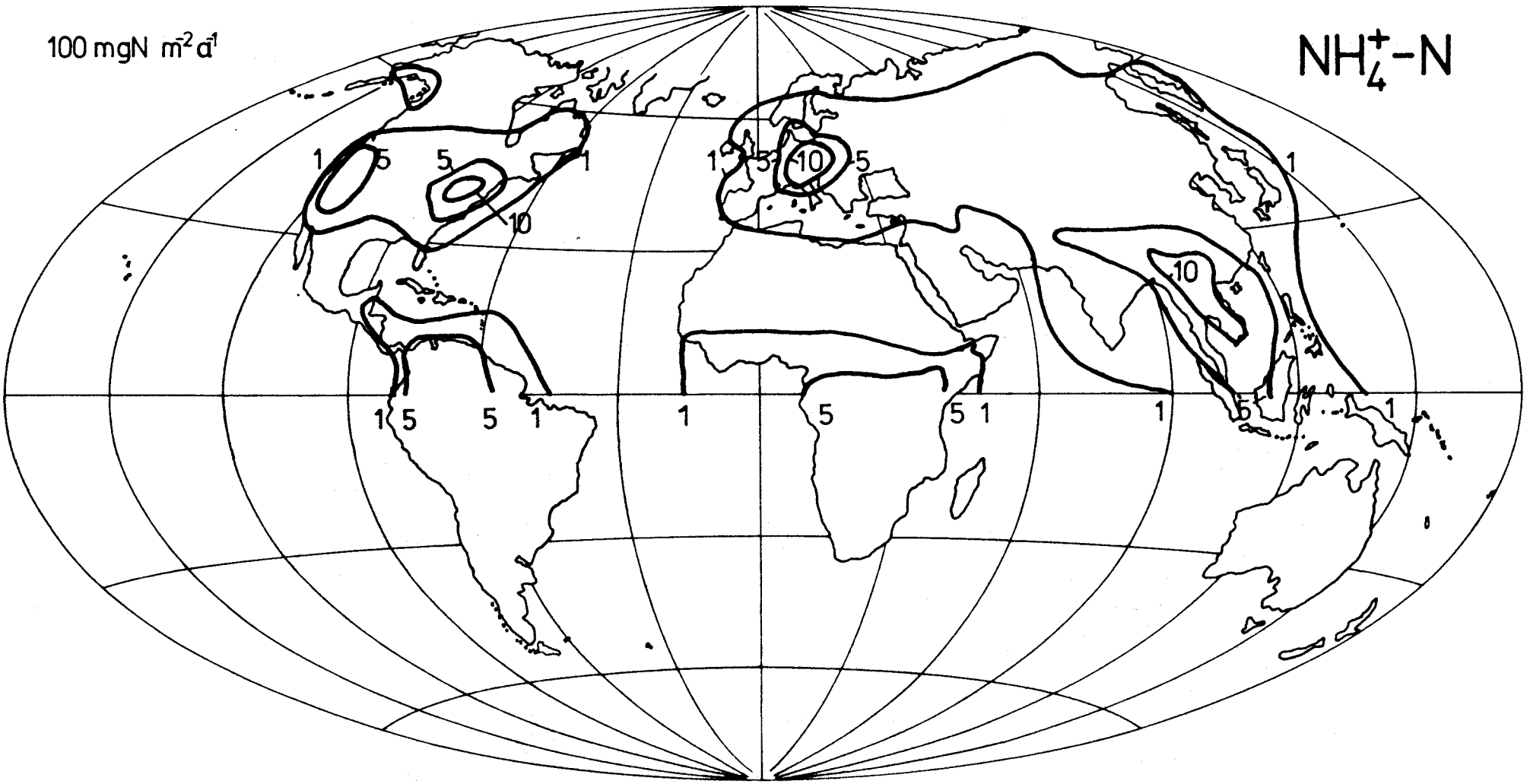


Abb. 10.2 Verteilungskarte der NH_4^+-N Gesamtdepositionsraten auf der Nordhalbkugel. Sie beruht auf den Ergenissen von Niederschlagsanalysen aus der Zeit um 1900.

10.2 Zeitliche Trends der Depositionsraten von NO_3^- und NH_4^+ an einigen Meßstationen

Über mehrere Jahrzehnte fortlaufende Analysen der Niederschläge auf Stickstoffkomponenten sind bisher an keinem Ort durchgeführt worden. Mit einigen Unterbrechungen gibt es Daten für Rothamsted in England seit 1856 (siehe Kap. 14.3). Von 1910 bis 1938 wurden in Mount Vernon, Iowa, die Niederschlagskonzentrationen gemessen (siehe Kap. 14.4). Schließlich liegen auch längere Meßreihen aus Ithaca, New York, vor (siehe Kap. 14.5). Abb. 10.3 zeigt, wie sich die Depositionsraten von Nitrat- und Ammoniumstickstoff an diesen drei Orten im Laufe der Zeit verändert haben. Die Zunahme an deponiertem NO_3^--N kann wahrscheinlich durch den verstärkten Verbrauch von fossilen Brennstoffen erklärt werden. Auch die um die Meßstation angesiedelten Quellen können sich geändert und somit veränderte Depositionsraten verursacht haben. In 100 Jahren hat sich in Rothamsted die Nitratstickstoffdepositionsrate vervierfacht. Auch an den anderen Stationen steigen die NO_3^--N Depositionsraten an. Die Depositionsraten von NH_4^+-N nehmen an allen drei Stationen ab. Die Ursache für diese Abnahme der Depositionsraten kann in der Abnahme der NH_3 Emission liegen, aber auch durch fehlerhafte Nachweisverfahren können zu hohe NH_4^+ Konzentrationen im Niederschlag gemessen worden sein.

In Tabelle 10.1 sind für verschiedene Zeiträume Mittelwerte der Depositionsraten und der Konzentrationen von NO_3^--N und NH_4^+-N aufgeführt. Die Werte wurden in zeitlich weit auseinanderliegenden Meßreihen in Europa bestimmt. Die alten Werte wurden von Erikson (1952) zitiert, die Daten nach 1955 wurden von Stationen des European Atmospheric Chemistry Network (EACN, 1973 a, b, 1975) gemessen. Auch aus diesen Daten kann kein Trend für NH_4^+ Depositionsraten abgeleitet werden. Die deponierten Nitratstickstoffmengen haben sich innerhalb von fünfzig Jahren verdoppelt. Wahrscheinlich ist die Zunahme der Nitratdepositionsraten auf verstärkte

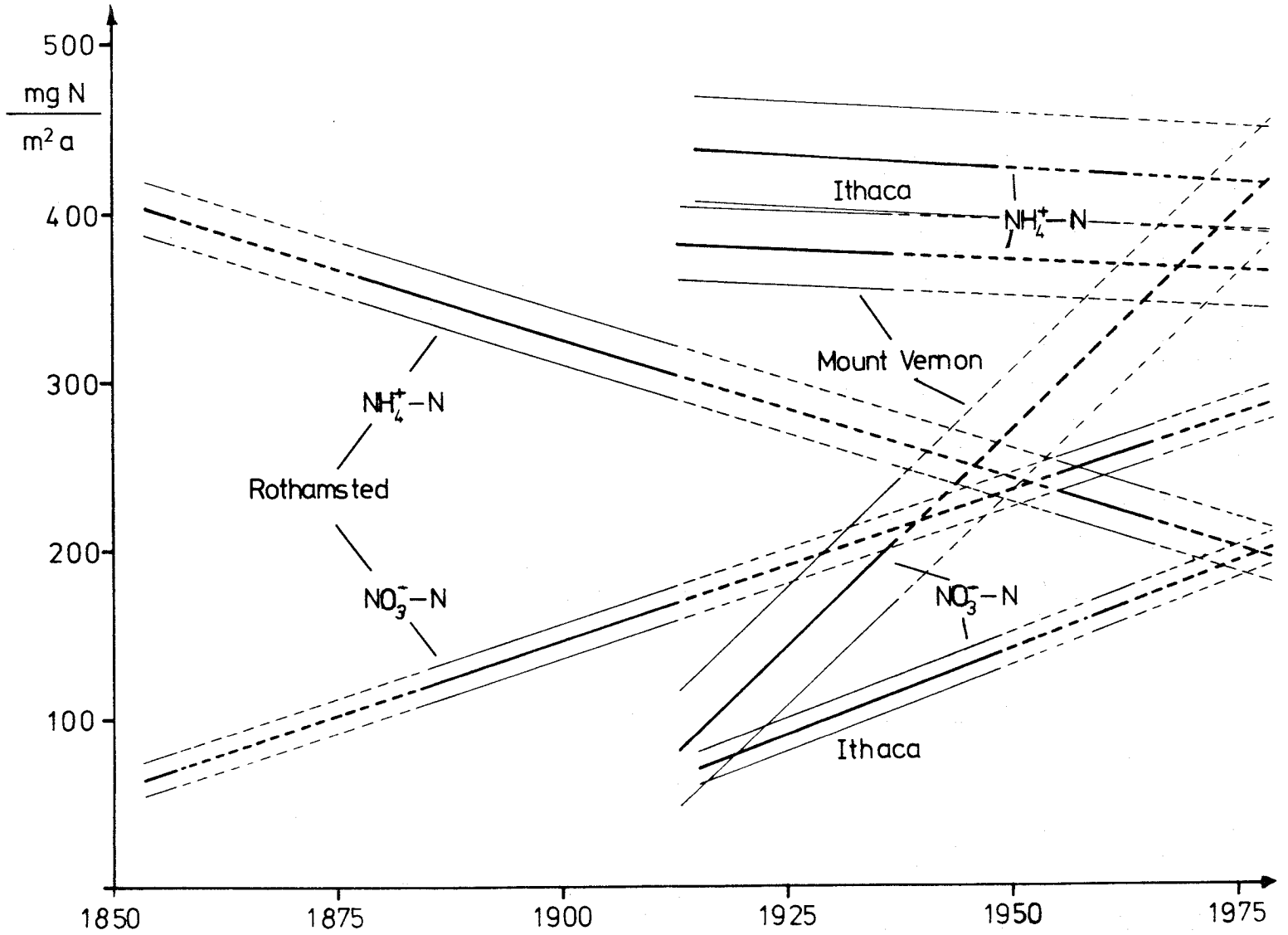


Abb. 10.3 Zeitliche Entwicklung der Gesamtdepositionsraten von NO_3^--N und NH_4^+-N an einigen Orten in den USA und Europa. Analysenergebnisse liegen für die Jahre vor, in denen die Linien durchgezogen sind. Die dünner gezeichneten Paralleln geben die Standardabweichungen der Analysenergebnisse wieder.

Tabelle 10.1 Zeitliche Veränderung der Niederschlagsmengen, der deponierten NH_4^+-N- und NO_3^--N-Mengen und der Konzentration dieser N Komponenten im Regenwasser an einigen Orten in Europa (Eriksson, 1952; EACN, 1973 a, b; 1975)

Ort		$l/m^2/a$	$mg/m^2/a$ NH_4^+-N	NO_3^--N	$\mu g/ml$ NH_4^+-N	NO_3^--N
Flahult (Schweden)	1909	827	327	146	.7	.18
	1955-1958	650	155	110	.24	.17
	1970-1973	619	297	244	.48	.39
Ås (Norwegen)	1864	670	210	-	.31	-
	1955-1962	719	156	146	.22	. 2
	1970-1973	554	427	259	.77	.47
Askov (Norwegen)	1922/23-26/27	740	525	263	.71	.36
	1955-1961	696	260	530	.37	.76
	1970	884	617	1069 ?	.70	1.21 ?
Stornoway	1908-1913	1060	40	34	.04	.03
	1958-1959	870	199	109	.23	.13

anthropogene Quellen zurückzuführen, während über einen zeitlichen Trend der Ammoniumdepositionsraten noch keine Aussagen möglich sind.

10.3 Schlußfolgerungen zum zeitlichen Trend

Aus globalen Abschätzungen der deponierten NO_3^--N und NH_4^+-N Mengen läßt sich kein zeitlicher Trend ableiten. Für Nitrat kann jedoch an einzelnen Stationen ein Trend festgestellt werden. Die Depositionsraten haben sich an einzelnen Orten innerhalb von 50 Jahren verdoppelt.

Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um eine globale zeitliche Entwicklung der Depositionsraten erkennen zu können. Genaue Angaben könnten aus Analysen von gut datierbaren Eisproben von Gletschern und Polkappen gewonnen werden. In Eisproben werden die Ionenkonzentrationen von wässrigen Lösungen aus der Zeit konserviert, in der sie gefroren sind.

Hinweise auf die zeitliche Entwicklung der emittierten Mengen von NO_x^--N und NH_3-N können auch Veränderungen der Spurenstoffkonzentrationen in der Atmosphäre geben. Während die SO_2-Konzentration in Frankfurt (Pilotstation des Umweltbundesamtes in der Nähe des Stadtzentrums) z.B. zwischen 1962 und 1977 abnahm, versiebenfachte sich die NO_x-Konzentration (Abb. 10.3). Dieser Meßort in Frankfurt ist sicher nicht representativ für große Gebiete. Die Ergebnisse deuten jedoch an, daß in Ballungsräumen in der Nähe des Erdbodens ein steiler Anstieg der NO_x-Konzentration in den letzten Jahren festgestellt werden kann. Dadurch gewinnen atmosphärische Stickstoffkomponenten eine immer größere Bedeutung.

In den Ergebnissen dieser Arbeit erscheint dieser Anstieg der NO_x-Konzentrationen, der durch höhere NO_x-Emissionen verursacht worden ist, nicht. Die Depositionsraten dieser Arbeit sind Mittelwerte für die Jahre 1950 bis 1977 und keine aktuellen Werte. So lagen schon 1974 die emittierten NO_x-Mengen um 15% über dem in dieser Arbeit angenommenen Mittel-

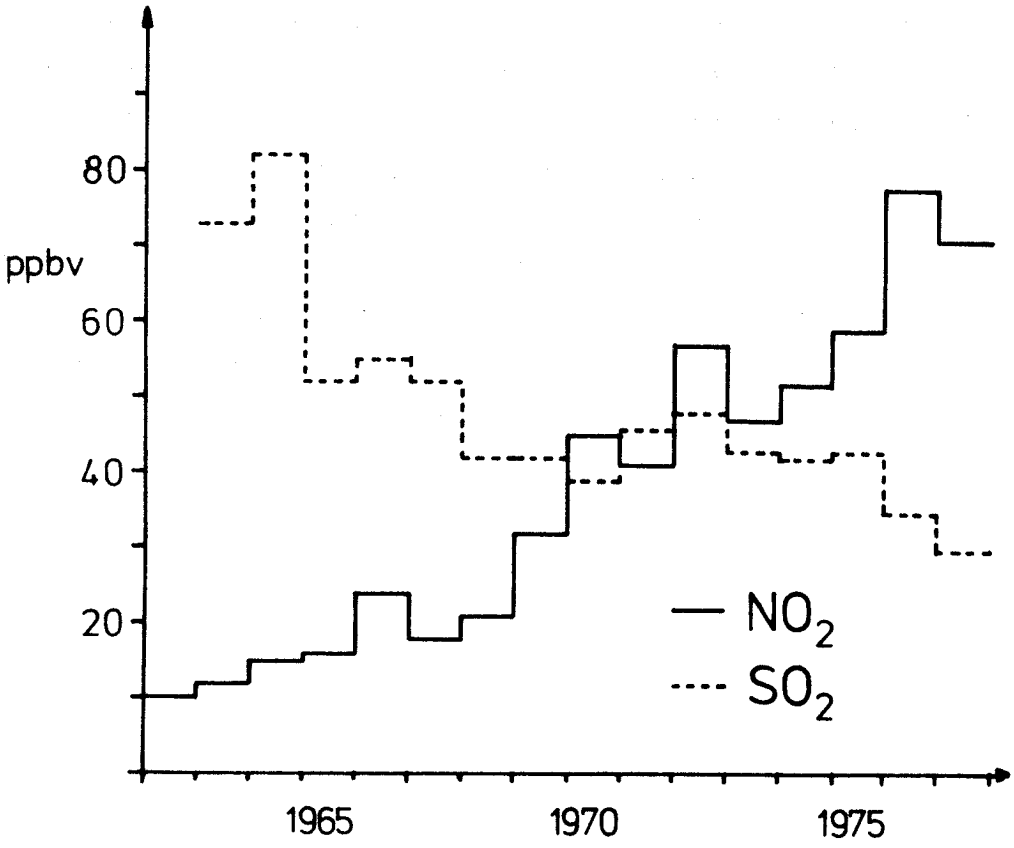


Abb. 10.4 Zeitliche Entwicklung der NO_2 und SO_2 Konzentrationen in Frankfurt am Main (nach Daten des Umweltbundesamt, 1978).

wert. Dieser Anstieg wurde allein durch Erhöhung der anthropogenen Quellstärken verursacht; sie stiegen allein um 44 %, während die natürlichen Quellstärken konstant blieben. Die NH_3-Quellstärken stiegen sogar um 19 % an. Die Ursachen dafür sind verstärkte Viehzucht und ein höherer Verbrauch von N-Düngern. Sowohl der Anstieg der NO_x-N als auch der NH_3-Quellstärken deuten an, daß auch die deponierten NO_3^--N- und NH_4^+-N-Mengen wahrscheinlich um die angegebenen Prozente gestiegen sind. Erst zukünftige weltweite Depositionsmessungen werden diese Zunahme der anthropogenen Emissionen erfassen können.

11. Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit

Die Ergebnisse dieser Arbeit beruhen im wesentlichen auf den veröffentlichten Analysenergebnissen anderer. Trotz aller Bereitschaft, diese Daten als zutreffend anzusehen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß sie den wirklichen Verhältnissen nicht entsprechen.
Mit diesem Vorbehalt können die Ergebnisse der Arbeit zusammengefaßt werden:

1. Weltweit werden $34 \pm 5 \times 10^{12}$ g NO_x-N/a emittiert. Das Verhältnis von natürlichen zu anthropogenen NO_x-Quellen ist nach dieser Arbeit weltweit ∿ 1:1. Bisher wurden Verhältnisse von 6:1 (Liu et al, 1977) bis 1400:1 (Robinson und Robbins, 1968) angenommen.

2. Weltweit werden $29 \pm 6 \times 10^{12}$ g NH_3-N/a emittiert. NH_3 wird im wesentlichen durch Freisetzung aus den Stoffwechselprodukten von Rindern an die Atmosphäre abgegeben ($18 \pm 4 \times 10^{12}$ g NH_3-N/a).

3. Nach dieser Arbeit werden weltweit $24 \pm 9 \times 10^{12}$ g NO_3^--N und $21 \pm 9 \times 10^{12}$ g NH_4^+-N durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernt. Diese Werte sind niedriger als alle anderen bisher veröffentlichten Abschätzungen.

4. Gesamtdeposition ist die wichtigste Senke für die atmosphärischen Stickstoffkomponenten NO_x und NH_3.

5. Es gibt starke Breitenabhängigkeiten der Depositionsraten: Über Land wird in mittleren und tropischen Breiten wesentlich mehr Nitrat- und Ammoniumstickstoff deponiert als in den übrigen Gebieten. Über den Ozeanen zeigt die Breitenabhängigkeit den gleichen Trend. Dort wird aber etwa um den Faktor 3 weniger deponiert als auf dem Land.

6. Die Absorption von NO_x und NH_3 am Boden scheint von Bedeutung für den atmosphärischen Stickstoffkreislauf zu sein. Es sind jedoch noch Messungen nötig, um diese Senke genau abschätzen zu können.

7. Die in dieser Arbeit abgeschätzten Flüsse der NO_x- und NH_3-Komponenten in die und aus der Atmosphäre stimmen im Rahmen der durch die Daten gegebenen Genauigkeit überein, obwohl sie unabhängig voneinander bestimmt worden sind.

8. Die atmosphärischen Verweilzeiten von NO_x-N betragen 5 ± 4 Tage, wenn sie aufgrund der durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten Mengen berechnet werden, 4 ± 2 Tage, wenn die emittierten NO_x-N Mengen zugrunde liegen. Für NH_3-N ergeben sich atmosphärische Verweilzeiten von 15 ± 9 Tagen aufgrund der durch Gesamtdeposition entfernten Mengen und 11 ± 6 Tage, wenn die an die Atmosphäre abgegebenen Mengen verwendet werden. Die nur geringen Unterschiede der atmosphärischen Verweilzeiten von NO_x-N und NH_3-N, die sich ergeben, wenn die durch Gesamtdeposition aus der Atmosphäre entfernten bzw. die emittierten Mengen für die Berechnung verwendet werden, zeigen, daß die anderen Flüsse dieser N-Komponenten aus der Atmosphäre im Vergleich zur Gesamtdeposition nur von untergeordneter Bedeutung sind.

9. Aus den vorhandenen Daten ist global keine zeitliche Änderung der Depositionsraten abzuleiten. Nur für einzelne Stationen können Trends für NO_3^--N angegeben werden: die NO_3^--N Deposition hat sich innerhalb von 50 Jahren nach den Daten einzelner Stationen verdoppelt. Ein Anstieg der emittierten NO_x-N und NH_3-N Mengen bis 1974 gegenüber dem in dieser Arbeit ermittelten Wert für die Jahre 1950 bis 1977 deutet jedoch auf höhere deponierte NO_3^--N und NH_4^+-N Mengen hin.

12. Danksagung

Mitarbeiter der Zentralbibliothek der Kernforschungsanlage Jülich - insbesondere Frau Reiners und Herr Geue - haben mit kriminalistischem Spürsinn "exotische" Literatur beschafft.

Regenproben sammelten W. Böttger, Th. Janßen-Schmidt, Ch. E. Olney, T. Othake, K.A. Rahn, R. Schnell und G. Vali.

K.P. Müller und H. Franken halfen, Regenproben zu beschaffen und zu analysieren.

W. Fricke - Universität Frankfurt - stellte ein NO_x-Meßgerät zur Verfügung und half bei den Messungen zur Depositionsgeschwindigkeit von NO und NO_2.

A. Blomeyer, Bonn, gab wertvolle Hinweise zur Viehhaltung.

Frau S. Hanel und Frau I. Gasper waren unermüdlich bei der Niederschrift dieser Arbeit.

Frau B. Dürrschmidt half mit Rat und Tat beim Zeichnen einiger Abbildungen.

Ihnen allen sei an dieser Stelle noch einmal für ihren persönlichen Einsatz gedankt.

10. Die in der Atmosphäre pro Jahr umgesetzten N-Mengen sind nach dieser Arbeit bis zu einem Faktor 100 niedriger als bisher veröffentlichte Abschätzung der atmosphärischen Kreisläufe von NO_x und NH_3.

Mit den Ergebnissen der Arbeit kann der atmosphärische Stickstoffkreislauf quantifiziert werden (Abb. 11.1).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß neue Niederschlagsuntersuchungen die Lage der Isolinien in den Karten an einigen Orten modifizieren können. Das Muster der Karten wird sich jedoch grundsätzlich nicht ändern.

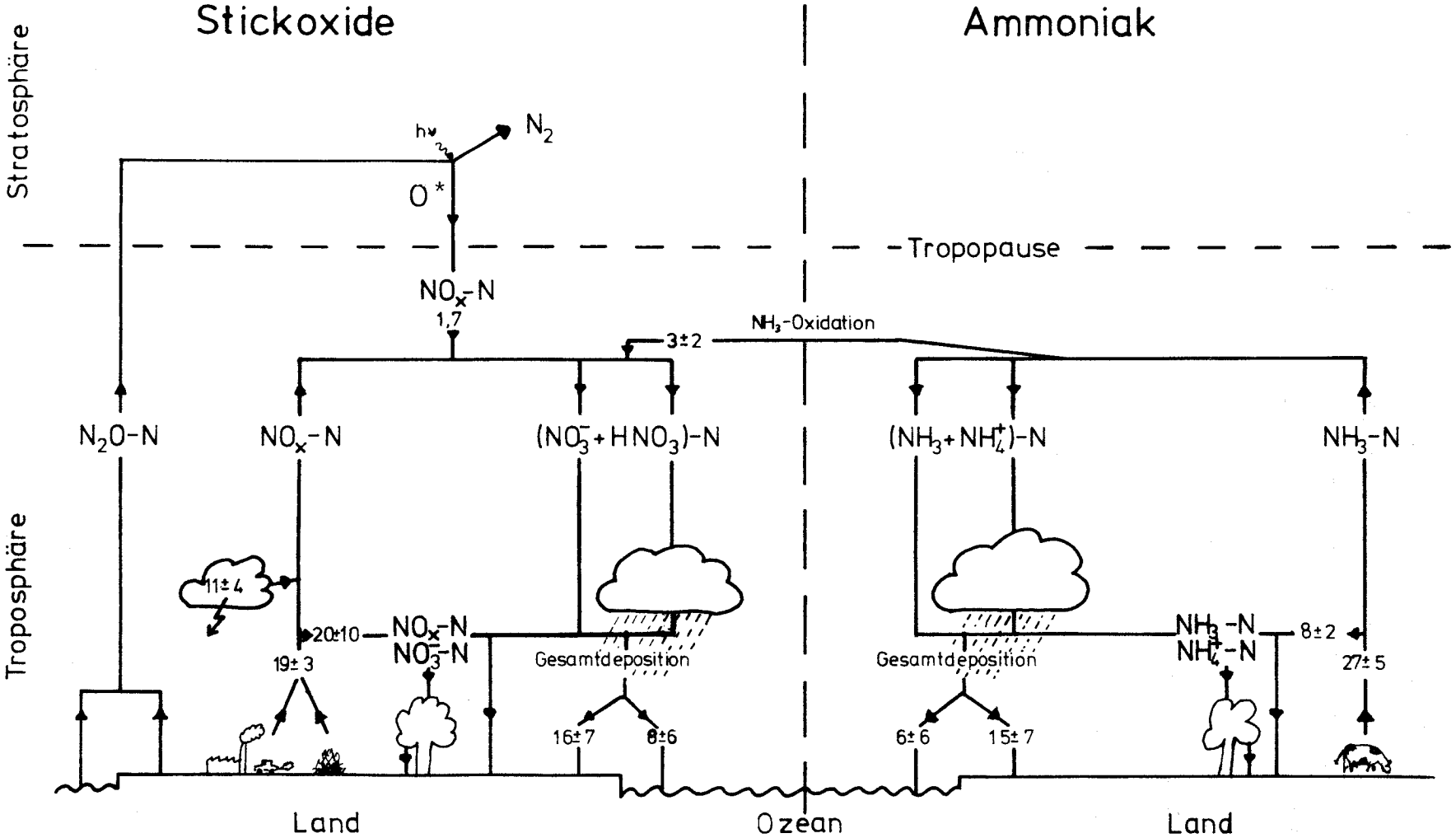


Abb. 11.1 Schematische Darstellung des atmosphärischen Stickstoffkreislaufes. Die Zahlen geben die Flüsse in bzw. aus der Atmosphäre in 10^{12} g N / a an, die in dieser Arbeit abgeschätzt worden sind. Die mit 20±10 x 10^{12} g NO_x-N bzw. 8±2 x 10^{12} g NH_3-N angegebenen trocken aus der Atmosphäre entfernten Stickstoffmengen stellen die an Pflanzen-, Boden- und Wasserflächen absorbierten und durch Vegetation ausgekämmten N-Mengen dar. Ein unbekannter Teil dieser N-Mengen kann auch in den angegebenen Mengen für die Gesamtdeposition enthalten sein.

13. Literaturverzeichnis

Abeles, F.B. Cracker, L.E. Forrence, L.E. Leather, G.R.	1971	Fate of air pollutants: Removal of ethylene, sulfur dioxide, and nitrogen dioxide by soil Science 173, 914-916
Acquaye, D.K. Cunningham, R.K.	1965	Losses of nitrogen by ammonia volatilization from surface fertilized tropical forest soils Tropical Agriculture, Trinidad 42, 281-292
Adams, J.A.S. Montovani, M.S.M. Lundell, L.L.	1977	Wood versus fossil fuel as a source of excess carbon dioxide in the atmosphere: a preliminary report Science 196, 54-56
Albers, E.A. Hoyermann, K. Wagner, H.G.G. Wolfrum, J.	1969	Study of the reaction of ammonia with oxygen atoms 12th Int. Symp. Combustion, 313-320
Allison, F.E.	1955	The enigma of soil nitrogen balance sheets in: Norman, A.G. (ed.) Advances in Agronomy, Vol 7, Academic Press, New York
Anonym	1972	Regenwasseranalysen aus Zentralamazonien, ausgeführt in Manaus, Amazonas, Brasilien, von Dr. Harald Ungemach Amazonia 3 (2), 186-198
Bach, W.	1976	Global air pollution and climatic change Review of Geophysics and Space Physics 14, No. 3, 429-474

BAPMoN	1976	Atmospheric turbidity and precipitation chemistry data for the world 1974 Environmental Data Service, National Climatic Center, Federal Building, Ashville, N.C. 28001
BAPMoN	1977	Global monitoring of the environment for selected atmospheric constituents, 1975 Environmental Data Service, National Climatic Center, Federal Building, Ashville, N.C. 28001
Baumgartner, A. Reichel, E.	1975	Die Weltwasserbilanz R. Oldenbourg
Beilke, S. Payrassat, M.	1975	Laboratory measurements of the uptake of sulphur dioxide by different european soils Atmospheric Environment 9, 211-212
Bennett, J.H. Hill, A.G.	1975	Interactions of air pollutants with conopies of vegetation in: Mudd, J.B.; Kozlowski, T.T. (Hersg.) Responses of plants to air pollution Academic Press, Kapitel 12
Bernier, B. Carrier, D. Smirnoff, W.A.	1969	Preliminary observations on nitrogen losses through ammonia volatilization following area fertilization of soil in Jack Pine Forest Le Naturaliste Canadien 96, 251-255

Blumenthal, H. Schöner, P. 1974 NO_x, C_nH_m, flüchtige Fluor- und Chlorverbindungen Emissionskataster BRD NUKEM GmbH, Hanau

Böttger, W. 1925 Quantitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig

Bolin, B. 1977 Changes of land biota and their importance for the carbon cycle Science 196, 613-615

Borman, F.H. Likens, G.E. Fisher, D.W. Pierce, R.S. 1968 Nutrient loss accelerated by clear-cutting of a forest ecosystem Science 159, 882-884

Bremner, J.M. Nelson, D.W. 1968 Chemical decomposition of nitrite in soils Trans. 9th International Congress of Soil Science in Adelaide, August 1968, pp. 495-503

Brinkmann, W.L.F. 1977 Universität Frankfurt unveröffentlichte Daten

Brosset, C. 1977 Watersoluble sulphur compounds in aerosols International Symposium on Sulphur in the Atmosphere, Dubrovnik, 7-14 Sept. 1977

Buchner, A. 1977 private Mitteilung BASF Landwirtschaftliche Versuchsstation Postfach 220 6703 Limburgerhof

Buchner, A. Sturm, H.	1973	Theoretische N-Bilanz bei ausgewählten Kulturen, Fruchtfolgen und Gebieten Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft 30/II. 78-92
Burns, R.C. Hardy, R.W.F.	1975	Nitrogen fixation in bacteria and higher plants Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 189 p.
CAST	1976	Effect of inorganic nitrogen fixation on stratospheric ozone Council for Agricultural Science and Technology, Report No. 53
Chameides, W.L.	1978	The photochemical role of tropospheric nitrogen oxides Geophysical Research Letters 5 (1), 17-20
Chameides, W.L. Stedman, D.H. Dickerson, R.R. Rusch, D.W. Cicerone, R.J.	1977	NO_x production in lightning Journal of Atmospheric Sciences 34, 143-149
Commission on nat. resources	1975	Air quality and stationary source emission control U.S. Senate Serial, Committee on public works, Serial 94-4
Dawson, G.A.	1977	Atmospheric ammonia from undisturbed land Journal of Geophysical Research 82, No. 21, July 20, 1977, pp. 3125-3133

Demerjian, K.L. Kerr, J.A. Calvert, J.G.	1974	The mechanism of photochemical smog formation in: Adv. Environm. Sci. Technol., 4 (ed. J.N. Pitts, Jr. and R.L. Metcalf), John Wiley, New York, 262 p.
Denmead, O.T. Freney, J.R. Simpson, J.R.	1976	A closed ammonia cycle within a plant canopy Soil Biol. Biochem. Vol. 8, 161-164
Dietrich, G. Kalle, K. Krauss, W. Siedler, G.	1975	Allgemeine Meereskunde Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart
Doak, B.W.	1952	Some chemical changes in the nitrogenous constituents of urine when voided on pasture Journal of Agricultural Science 42, 162-171
Drover, D.P. Barrett-Lennard, I.P.	1956	Accessions of nitrogen (ammonia, nitrate and nitrite) in Western Australian wheat belt plain Journal of the Australian Institute of Agricultural Science 22, 193-197
EACN	1973a	Data from the European Air-Chemistry Network set 3, Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory
EACN	1973b	Data from the European Air-Chemistry Network set 4, Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory

EACN	1975	Data from the European Air-Chemistry Network set 5, Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory
Eaton, J.S. Likens, G.E. Borman, F.H.	1978	The input of gases and particulate sulphur to a forest ecosystem eingereicht bei Tellus
Egner, H. Brodin, G. Johansson, O.	1955	Sampling technique and chemical examination of air and precipitation I-IV Kungl. Lantbrukshögskoland Annalen Vol 22, pp. 369-410
Emanuelsson, A. Eriksson, E. Egner, H.	1954	Composition of atmospheric precipitation in Sweden Tellus 6 (3), 261-267
Emery, K.O. Orr, W.L. Rittenberg, S.C.	1955	Nutrient budgets in the ocean Essays in the Natural Sciences in Honor of Captain Hancock Los Angeles, University of California Press, 289-320
Eriksson, E.	1952	Composition of atmospheric precipitation I. Nitrogen compounds Tellus 4 (3) 215-232
Eriksson, E.	1957	The chemical composition of Hawaiian rainfall Tellus 9 (4), 509-520
Eriksson, E.	1959	Atmosfärens Kemi Svensk Kemisk Tidskrift 71, 1, 15-32

EPA	1973	Compilation of air pollutant emission factors (2nd edition) U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 27711, PB-223 996, Publication AP-42
EPA	1977	Compilation of air pollutant emission factors (including supplements 1-7) U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C. 27711, AP-42, Part A+B
Fenn, L.B. Kissel, D.E.	1974	Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils: 2, Effects of temperature and rate of ammonium nitrogen application Soil Sci. Soc. Am. Proc. 38 (4), 606-610
Festerling, A.	1978	Institut für Tierzucht und Tierfütterung der Universität Bonn private Mitteilung
Fishman, J. Crutzen, P.J.	1978	The distribution of the hydroxyl radical in the troposphere Department of Atmospheric Science, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, USA, atmospheric science paper no. 284
Förster, J. Lippold, H.	1975	Ammoniakverluste bei Harnstoffdüngung 2. Mitteilung: Ermittlung von Ammoniakverlusten unter Feldbedingungen in Abhängigkeit von der Witterung Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkunde, Berlin, 19, 631-639

Freier, R.U. 1964 Wasseranalyse
Walter De Gruyter & Co., Berlin

Freyer, H.D. 1978 Seasonal trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotopes composition in rain collected at Jülich, Germany
Tellus 30, 83-92

Fricke, W. 1978 Institut für Meteorologie und Geophysik der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt/Main
unveröffentlichte Daten

Galloway, J.N. 1975 Critical factors in the collection of precipitation for chemical analysis
Proc. First Speciality Symposium on Atmospheric Contribution to the Chemistry of Lake Waters, Internat. Assoc. Great Lakes Res. Sept. 28 - Oct. 1, 1975, 65-81

Galloway, J.N. 1978 The collection of precipitation for
Likens, G.E. chemical analysis
Tellus 30, 71-82

Gambell, A.W. 1964 Occurence of sulfate and nitrate in
Fisher, D.W. rainfall
Journal of Geophysical Research 69, 4203-4210

Garland, J.A. 1977 Dry and wet deposition of sulphur from the atmosphere
Vortrag, gehalten auf dem internationalen Symposium über Schwefel in der Atmosphäre, 7.-14. Sept. 1977, Dubrovnik, Jugoslawien

Garland, J.A. 1977 Dry deposition of nitrogen oxides
Cox, L.C. Environmental and Medical Sciences Division
Progress report January-December 1976
AERE Harwell, Oxford, p. 89

Garland, J.A. 1976 Absorption of Peroxy Acetyl Nitrate and
Penkett, S.A. Ozone by natural surfaces
Atmospheric Environment 10, 1127-1131

Garvin, D. (ed.) 1973 Chemical kinetics data survey. IV. Preliminary tables of chemical data for modeling of the stratosphere
NBSIR 73-203, National Bureau of Standards, Washington, D.C.

Garvin, D. 1974 Chemical kinetics data survey.
Hampson (eds.) VII. Tables of rate and photochemical data for modeling of the stratosphere (revised)
NBSIR 74-430, National Bureau of Standards, Washington, D.C.

Georgii, H.W. 1963 Oxides of nitrogen and ammonia in the atmosphere
Journal of Geophysical Research 68 (13), 3963-3970

Georgii, H.W. 1965 Untersuchungen über Ausregnen und Auswaschen atmosphärischer Spurenstoffe durch Wolken und Niederschläge
Berichte des Deutschen Wetterdienstes, Nr. 100 (Bd. 14)

Georgii, H.W. 1966 Universität Frankfurt, Main
unveröffentlichte Daten

Georgii, H.W. Gravenhorst, G.	1977	The ocean as a source or sink of reactive trace gases Pageoph 115, 503-511
Georgii, H.W. Jost, D.	1964	Untersuchung über die Verteilung von Spurengasen in der freien Atmosphäre Pure and Applied Geophysics 59, 217 ff
Georgii, H.W. Müller, W.J.	1974	On the distribution of ammonia in the middle and lower troposphere Tellus 26 (1-2), 180-184
Georgii, H.W. Weber, E.	1960	The chemical composition of individual rainfalls Technical Note Contract AF 61 (052)-249
Gerritsen, F.C. de Hoop, H.	1957	Nitrogen lones during nitrification in solutions and in acid sandy soils Can. J. Microbiol. 3, 359-380
Gisiger, L.	1968	Stickstoffverluste und Wirtschaftlichkeit des Verdünnens der Gülle Mitt. Schweizer Landwirtsch. 16 (7), 119-124
Gordon, S. Mulac, W. Nangia, P.	1971	Pulse radiolysis of ammonia gas 2. Rate of disappearance of NH_2 ($X\ ^2B_1$) radical J. Phys. Chem., 75, 2087-2093
Gorham, E.	1976	Acid precipitation and its influence upon aquatic ecosystems - an overview Water, Air and Soil Pollution 6, 457-481

Granat, L. 1975 Principles in network design for precipitation chemistry measurements
Proc. First Speciality Symposium on Atmospheric Contribution to the Chemistry of Lake Waters, 42-55
Internat. Assoc. Great Lakes Res.
Sept. 28 - Oct. 1, 1975

Gravenhorst, G. 1975 Der Sulfatanteil im atmosphärischen Aerosol über dem Nordatlantik
Berichte des Instituts für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt, Main, Nr. 30

Gravenhorst, G. 1977
Janßen-Schmidt, Th.
Ehhalt, D.H.
Röth, E.P.
The influence of precipitation on the vertical distribution of ammonia.
Vortrag, gehalten in Mainz auf dem intern. Symp. "Influence of the Biosphere upon the Atmosphere", July 11-14, 1977

Griffing, G.W. 1977 Ozone and oxides of nitrogen production during thunderstorms
Journal of Geophysical Research 82, No. 6, 943-950

Hahn, J. 1977
Junge, C.E.
Atmospheric nitrous oxide: A critical review
Z. Naturforschung 32a, 180-214

Hall, A.D. 1915 Fertilizers and manures
Verlag John Murray, Albemarle Street, W. London

Halstead, C.J. 1968
Jenkins, D.R.
Catalysis of recombination reactions in flames of nitric oxide
Chem. Phys. Lett., 2, 281-282

Hampicke, U.	1977	Universität Essen private Mitteilung
Hampson, R.F. Garvin, D.	1978	Reaction rate and photochemical data for atmospheric chemistry - 1977 Department of commerce, National Bureau of Standards, issued May 1978
Harkins, J.H. Nicksic, S.W.	1967	Ammonia in auto exhaust Environmental Science and Technology, 1, No. 9, 751-752
Haselhoff		zit. bei Roemer-Scheffer (1959)
Healy, T.V. McKay, H.A.C. Pilbeam, A. Scargill, D.	1970	Ammonia and ammonium sulfate in the troposphere over the United Kingdom Journal of Geophysical Research 75, 2317-2321
Herman, F.A. Gorham, E.	1957	Total mineral material, acidity, sulphur and nitrogen in rain and snow at Kentville, Nova Scotia Tellus 9 (2), 180-183
Hidy, G.M. Mueller, P.K. Wang, H.H. Karney, J. Twiss, S. Imada, M. Kococer, A.	1974	Observations of aerosols over southern California Wastes Journal of Applied Meteorologie 13, 96-107, 1974
Hill, A.C.	1971	Vegetation: A sink for atmospheric pollutants Journal of the Air Pollution Control Association, 21 (6), 341-346

Holden, A.V.	1966	A chemical study in rain and stream waters in the Scottish Highlands Freshwater and Salmon Fisheries Research 37
Holland, H.D.	1973	Ocean water, nutrients and atmospheric oxygen Proc. Intern. Symp. Hydrochim. Biogeochem., Washington, D.C., Clarke, Co., Vol 1, 68-81
Hooker, M.L. Peterson, G.A. Sander, D.H.	1973	Ammonia nitrogen losses from simulated plowing of nativ sods Soil Sci. Soc. Amerc. Proc. Vol 37, 247-249
Hutchinson, G.C. Millington, R.J. Peters, D.B.	1972	Atmospheric ammonia: Absorption by plant leaves Science 175, 771-772
Ingham, G.	1950a	The mineral content of air and rain and its importance to agriculture Journ. Agricultural Science, London 40: 55-61
Ingham, G.	1950b	Effect of material absorbed from the atmosphere in maintaining fertility Soil Science, Vol 70, 205-212
Jewitt, T.N.	1942	Loss of ammonia from ammonium sulfate applied to alkaline soils Soil Science, Vol 54, 401-509
Jones, M.J. Bromfield, A.R.	1970	Nitrogen in the rainfall at Samaru, Nigeria Nature, July 4, Vol 227, 86

Jones, M.J.	1971	Ammonium and nitrate nitrogen in the rainwater at Samaru, Nigeria Tellus 23, 459-456
Junge, C.E.	1956	Recent investigations in air chemistry Tellus 8 (2), 127-139
Junge, C.E.	1958	The distribution of ammonia and nitrates in rainwater over the United States Transactions American Geophysical Union Vol 39, No. 2, 241-248
Junge, C.E.	1963	Air Chemistry and Radioactivity Academic Press, New York, London, 382 p.
Kadowacki, S.	1976	Size distribution of atmospheric total aerosols, sulphate, ammonium, and nitrate particulates in the Nagoya area Atmospheric Environment 10, 39-43
Kamphake, L.J. Hannak, S.A.	1967	Automated analysis for nitrate by hydrazine reduction Water Research, Pergamon Press 1967, Vol 1, pp. 205-216
Kim, Ch. M.	1973	Influence of vegetation types on the intensity of ammonia and nitrogen dioxide liberation from soil Soil Biol. Biochem., Vol 5, 163-166
Koch, C.	1978	Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt, Main unveröffentlichte Daten
Kresge, C.B. Satchell, D.P.	1959	Gaseous loss of ammonia from nitrogen fertilizers applied to soils J. Ser. Pennsylvan. Agric. Exp. Station 2341, 104-107

Kühme, H.	1968	Untersuchungen der Konzentration atmosphärischer Spurengase über dem Atlantik Meteor Forschungsergebnisse 32, 83-93
Larson, T.E. Hettick, I.	1958	Mineral composition of rain water Tellus 8 (2), 191-201
Lauer, D.A. Bouldin, D.R. Klaussen, S.D.	1976	Ammonia volatilization from dairy manure spread on the soil surface J. Environmental Quality, Vol 5, No. 2, 134-141
Leland, E.W.	1952	Nitrogen and sulphur in the precipitation at Ithaca, N.Y. Agronomy Journal 44 (4), 172-175
Lemon, E.R.	1978	Cornell University, Ithaca, New York, persönliche Mitteilung
Lenhard, U.	1977	Messungen von Ammoniak in der unteren Troposphäre der NH_3-Quellstärken von Böden Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt, Main
Likens, G.E. Borman, F.H. Johnson, N.M.	1972	Acid rain Environment, St. Louis, 14, 33-40
Liu, S.C. Cicerone, R.J. Donahue, T.M. Chameides, W.L.	1977	Sources and sinks of atmospheric N_2O and the possible ozone reduction due to industrial fixed nitrogen fertilizers Tellus 29 (3), 251-263

Lodge, J.P. 1974 Atmospheric trace chemistry in the
Machado, P.A. American humid tropics
Pate, J.B. Tellus 26 (1-2), 250-253
Sheesley, D.C.
Wartburg, A.F.

Lodge, J.P. 1966 Atmospheric gases and particulates in
Pate, J.B. Panama
Science, Vol 153, 408-410

Lovelock, J.E. 1976 PAN in the natural environment; its possible significance of skin cancer.
Ambio 6 (2-3), 131-133

Mahendrappa, M.K. 1974 Volatilization of oxides of nitrogen from nitrate-treated black spruce raw humus
Soil Sci. Soc. Amerc. Proc., Vol 38, 522-524

Mahendrappa, M.K. 1974 Ammonia volatilization from black spruce
Salonius, P.O. raw humus treated with normal and controlled release urea
Soil Science, Vol 117, No. 2, 117-119

Makarov, B.N. 1969 Liberation of nitrogen dioxide from soil
Soviet soil science, 20-25
translated from Pochvovedeniye No. 1, 49-53

Malo, B.A. 1964 Soil absorption of atmospheric ammonia
Purvis, E.R. Soil Science 97, p. 242-247

Mangold, E. 1929 Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels der landwirtschaftlichen Nutztiere, 2. Band
Verlag Julius Springer, Berlin

Mattern, H.	1977	Universität Frankfurt, Main, Institut für Meteorologie und Geophysik private Mitteilung
MacDiarmid, B.N. Watkin, B.R.	1972	The cattle dung patch 2. Effect of a dung patch on the chemical status of the soil, and ammonia losses from the patch J. Br. Grassland Society, 27, 43-48
Macku, M. Podizimek, J. Sramek, L.	1959a	Results of chemical analyses of precipitation on territory of Czechoslovak Republic in IGY Prace Geofysikolniko Ustavu Ceskolovenske Akademie Ked No 124
Macku, M. Podizimek, J. Sramek, L.	1959b	Distribution of some chemical compositions in atmospheric precipitation over Czechoslovakia Geofis Pura Appl. Milano 42, 24-31
Mayer, J. Pampfer, F.	1959	Nitrogen content of rain water collected in the humid central congo basin Nature, Aug. 29, 1959, Vol 184, 717-718
Mayer, R. Ulrich, B. Khanna, P.U.	1975	Die Ausfilterung von Luftverunreinigungen durch Wälder - Einflüsse auf die Azidität der Niederschläge und deren Auswirkungen auf den Boden. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 22, 339-348
Mayer, R. Ulrich, B.	1977	Acidity of precipitation as influenced by the filtering of atmospheric sulphur and nitrogen compounds - its role in the element balance and effect on soil Water, Air and Soil Pollution, 7, 409-416

Mayer, R. 1978 Input to soil, especially the influence of vegetation in interpreting and modifying inputs, a review
Ulrich, B. Beitrag für: NATO Advanced Research Institute on Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems, Toronto, 22-26 Mai 1978

McConnell, J.C. 1973 Atmospheric Ammonia
Journal of Geophysical Research
Vol 78, No. 33, 7812-7821

McElroy, M.B. 1976 Sources and sinks of atmospheric N_2O
Elkins, J.W. Reviews of Geophysics and Space Physics
Wofsy, S.C. Vol 14, No. 2, 143-150
Yung, Y.L.

McGarity, J.W. 1971 The plant component as a factor in ammonia volatilization from pasture revards
Hoult, E.H. J. Br. Granld. Soc. 26, 31-34

McGarity, J.W. 1973 Apparatus for the measurement of losses of nitrogen as gas from the field and simulated field environments
Ragaratman, J.A. Soil Biol. Biochem. Vol 5, 121-131

Miller, R.B. 1955 The chemical composition of rainwater at Taita, New Zealand, 1956-1958
New Zealand Journal of Science, Wellington, 4, 844-853

Miller, R.B. 1963 Plant nutrients in hard beach
III. The cycle of nutrients
New Zealand Journal of Science 6, 388-413

Moldan, B. 1977 Geological Surveú, Hradebni 9, 11015 Praha 1
unveröffentlichte Daten

Moyers, J.L. Rassweiler, L.F. Hopf, S.B. Korte, M.E.	1977	Evaluation of particulate tracespecies in southwest desert atmosphere Environmental Science and Technology Vol 11, 8, 789-795
Mrose, H.	1961	Ergebnisse von Spurenstoffbestimmungen im Niederschlag Zeitschrift für Meteorologie, 15 (1-6), 46-54
Mühleisen, R.	1977	Universität Tübingen, Astronomisches Institut, Außenstelle Weissenau, D-7980 Ravensburg/Rasthalde private Mitteilung
Murphy, P.G.	1975	Net primary productivity in tropical terrestral ecosystems in: Lieth, H.; Whittaker, R.H.; Primary productivity of the biosphere. Ecological studies 14, 219-231, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 219-231
Musa, M.M.	1968	Nitrogenous fertilizer transformations in the Sudan Gerzira soil Plant and Soil 28 (3), 413-421
NASA	1977	Chlorofluoromethane assessment workshop report Goddard Space Flight Center, Laboratory for Planetary Atmospheres, National Aeronautics and Space Administration, Manuscript
Nehring, R.	1963	Lehrbuch der Tierernährung und Futtermittelkunde 8. Auflg., Neumann Verlag, Radebeul bei Dresden

Nessler, J.	1856	Über das Verhalten des Jodquecksilbers und der Quecksilberverbindungen überhaupt zu Ammoniak und über eine neue Reaktion auf Ammoniak Dissertation, Freiburg im Breisgau
Nelson, P.W. Bremner, J.M.	1969	Factors affecting chemical transformations of nitrite in soils Soil Biol. Biochem. Vol 1, pp. 229-239
Nelson, D.W. Bremner, J.M.	1970	Role of soil minerals and metallic cations in nitrite decomposition and chemodenitrification in soils Soil Biol. Biochem. Vol 8, pp. 1-8
Nieboer, H. Van Ham, J.	1976	Peroxyacetyl nitrate (PAN) in relation to Ozone and some meteorological parameters at Dedt in the Netherlands. Authors Reply Atmospheric Environment 10, 566-567
Nommik, H.	1966	Use of micro-plot technique for studying gaseous loss of ammonia from added nitrogen materials under field conditions Acta Agriculturae Scandinavicae 16, No. 3/4, 147-154
Nommik, H.	1973a	The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil Plant and Soil, Vol 39, 309-318
Nommik, H.	1973b	Assessment of volatilization loss of ammonia from surface-applied urea on forest soil by N^{15} recovery Plant and Soil Vol 38, 589-603

Noxon, J.F.	1976	Atmospheric nitrogen fixation by lightning Geophysical Research Letters, Vol 3 (8), 463-465
Nucciotti, F. Rossi, N.	1968	Compositione chimica delle precipitatione atmosphericle nella regione Emiliana Agrochimica, Pisa 12, 540-548
Nye, P.H.	1961	Organic matter and nutrient cycles under moist tropical forest Plant and Soil XIII, No. 4, 333-346
Ohlmüller, W. Spitta, O.	1931	Untersüchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers Verlag Julius Springer, Berlin 1931
Okita, T. Ota, S.	1977	The concentrations of trace constituents in the atmosphere and in cloud water in relation to meteorological conditions and oxident level Department of Sanitary Engineering, Hokkaido, University, Sapporo, Japan, Manuskript
Okita, T. Moramoto, S. Izawa, M. Konno, S.	1976	Measurements of gaseous and particulate nitrates in the atmosphere Atmospheric Environment Vol 10, pp. 1085-1089
Overrein, L.N.	1968	Lysimeter studies on tracer nitrogen in forest soil; 1) Nitrogen losses by leaching and volatilization after addition of urea-N^{15} Soil Science, Vol 100, No. 4, 280-290

Parker, B.C. Heiskell, L.E. Thomson, W.J. Zeller, E.J.	1978	Non-biogenic fixed nitrogen in Antarctica and some ecological implications Nature, Vol 271, A. Feb. 1978, 651-652
Penkett, S.A. Atkins, D.H.F. Unsworth, M.H.	1977	Chemical composition of the ambient aerosol in the Sudan Gerzira Harwell, Jan-Dec 1976
Platt, U.	1977	Mikrometeorologische Bestimmung der SO_2-Abscheidung am Boden Dissertation, Naturwissenschaftliche Gesamtfakultät der Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg
Porter, L.K. Viets, F.G., Jr. Hutchinson, G.L.	1972	Air containing nitrogen-15 ammonia: foliar absorption by corn seedling Science 175, 759-761
Powell, A.R.	1945	zitiert bei Söderlund und Svensson, 1976
Pratt, P.F. et al	1977	Effect of increased nitrogen fixation on stratospheric ozone Climatic Change 1, 109-135
Reiter, R.	1966	Further experimental evidence for the importance, with respect to thunderstorm electrification, of NO_3 ions contained in precipitation Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 28, 1065-1080
Reiter, R. Carnuth, W.	1965	An atmospheric - electric feed-back process as a possible contribution to thunderstorm electrification Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 27, 673-705

Reiter, R.
Sladkovic, R.
Pötzl, K.
1976
Chemical components of aerosol particles in the lower troposphere above Central Europe measured under pure-air conditions
Atmospheric Environment Vol 10, 841-853

Robinson, E.
Robbins, R.C.
1968
Sources, abundances, and the fate of atmospheric pollutants
Final report, Stanford Research Institute, Project PR-6755 for American Petroleum Institute, New York

Robinson, E.
Robbins, R.C.
1970a
Gaseous atmospheric pollutants from urban and natural sources
In: Singer, S.F. (ed) Global effects of environmental pollution
D. Reidel Publishing Company, Dortrecht-Holland, 50-64

Robinson, E.
Robbins, R.C.
1970b
Gaseous nitrogen compound pollutants from urban and natural sources
J. Air Pollut. Control Ass. 20: 303-306

Robinson, E.
Robbins, R.C.
1971
Sources, abundances, and fate of gaseous atmospheric pollutants supplement
Supplement Report prepared for American Petroleum Institute
Stanford Research Institute, SRI-Project PR-6755
API-Publ. No. 4015

Robinson, E.
Robbins, R.C.
1975
Gaseous atmospheric pollutants from urban and natural sources
In: Singer, S.F. (ed) The Changing Global Environment, D. Reidel Publishing Company, Dortrecht-Holland, 111-123

Rodin, L.E. Bazilevich, N.I. Rozov, N.N.	1974	Primary productivity of the main world ecosystems Proceedings of the First International Congress of Ecology, The Hague, The Netherlands, Sept. 8-14, 1974 Ed. A.J. Cavé, Wageningen
Roemer-Scheffer,	1959	Lehrbuch des Ackerbaues Paul Parey Verlag, Berlin, Hamburg 5. Auflg., bearbeitet von F. Scheffer und O. Tornau
Röth, E.P.	1978	Persönliche Mitteilung Universität Essen, GHS
Sarimiento, G. Monasterio, M.	1975	A critical consideration of the environmental conditions associated with the occurrence of savanna ecosystems in tropical America in: Tropical Ecological Systems edited by F.B. Golley, E. Medina Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 223-250
Schmeltekopf, A.L. Albritton, D.L. Crutzen, P.J. Goldan, P.D. Harrop, W.J. Henderson, W.R. McAfee, J.R. McFarland, M. Schiff, H.I. Thompson, T.L. Hofman, D.J. Kjome, N.T.	1977	Stratospheric nitrous oxide altitude profiles at various latitudes Journal of the Atmospheric Sciences Vol 34, 729-736

Scott, G.	1974	Grassland creation in a montane tropical rain forest and its effects on soil-vegetation nutrient pools and nutrient cycles: A case in Gran Pajonal of eastern Peru. Dissertation, Universität Hawaii, Honolulu, zitiert bei Bach, 1976
Seiler, W.	1974	The cycle of atmospheric CO Tellus 26 (1-2), 116-135
Sioli, H.	1977	Amazonasgebiet - Zerstörung des ökologischen Gleichgewichtes? Geologische Rundschau 66 (3), 782-795
Sioli, H.	1978	Max-Planck-Institut für Limnologie, Plön, Holstein private Mitteilung
Smith, D.H. Clark, F.E.	1960	Volatile losses of nitrogen from acid or neutral soils or solutions containing nitrite and ammonium ions Soil Sci. 90, 86-92
Söderlund, R.	1976a	NO_x Pollutants and ammonia emissions - a mass balance for the atmosphere over NW Europe Ambio, 6 (2-3), 118-122
Söderlund, R.	1976b	Wet deposition of inorganic nitrogen compounds over the ocean Department of Meteorology, University of Stockholm, International Meteorological Institute in Stockholm Report AC-34

Söderlund, R. Svensson, B.H.	1976	The global nitrogen cycle in Svensson, B.H., Söderlund, R. (eds) N,P,S- Global Cycles SCOPE Report 7, Ecol. Bull. (Stockholm) 22: 23-73
Spicer, C.W.	1977	The fate of nitrogen oxides in the atmosphere in: Pitts, J.N.; Metcalf, R.L.; Lloyd, A.C.; Advances in Environmental Science and Technology 7, 163-262, John Wiley & Sons
Steinbach, J.	1978	Institut für Tierzucht und Tropeninstitut der Justus-Liebig-Universität Giessen, Abteilung für Hausökologie private Mitteilung
Sterzky, M.	1977	Eidgenössische Material Prüfungsanstalt Dübendorf, Schweiz unveröffentlichte Daten
Stuhl, F.	1973	Bemerkung, Proc. 2nd Conf. on CIAP, 14.-17. Nov. 1974, S. 167, NTIS
Süßenguth, G.	1976	Weiterentwicklung und Anwendung eines Meßverfahrens zur Bestimmung von Ammoniak und Ammonium in der Atmosphäre unter Reinluftbedingungen Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt, Main
Taras, M.J.	1958	Colorimetric determination of nonmetals Ed. David F. Boltz Interscience Publishers, Inc. Chap 4

Technicon	1974/76	Technicon Industrial Systems, Terrytown, N.Y. 10591 Industrial Method No. 102-70 WIB Nitrate in Water and Waste Water
Teichert, F. Greifenhagen, B.	1954	Physikalisch-chemische Regenwasseruntersuchungen Zeitschrift für Meteorologie Bd 8, Heft 9, Sept. 1954, S. 275-281
Thomas, G.W. Kissel, D.E.	1970	Nitrate volatilization from soils Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol 34, 828-830
Tovberg-Jensen, S. Kjaer, B.	1950	Stickstoffverluste aus Böden durch Ammoniakverdampfung bei Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 50, 25-38
Trewartha, G.T.	1968	An introduction to climate McGraw-Hill Book Company, 408 p.
Tsunogai, S.	1971	Ammonia in the oceanic atmosphere and the cycle of nitrogen compounds through the atmosphere and the hydrosphere Geochemical Journal Vol 5, pp. 57-67
Tsunogai, S. Ikenchi, K.	1968	Ammonia in the atmosphere Geochemical Journal, Vol 2, 157-166
Tyler, K.B. Broadbent, F.E.	1960	Nitrite transformation in California soils Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24, 279-283
Ulrich, B.	1978	Production and consumption of hydrogen ions in the ecosphere. Beitrag für: NATO Advanced Research

Institute on Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems, Toronto, 22-26 Mai 1978

Umweltbundesamt 1976 Empfehlungen zur Schadstoffverminderung -Kraftfahrzeugabgase- Umweltbundesamt Berlin

Umweltbundesamt 1978 Berlin, unveröffentlichte Daten

UNO 1976 Statistical Yearbook of the United Nations 1975

Van Cleemput, O. Baert, L. 1976 Theoretical considerations on nitrite self-decomposition reactions in soils Soil Sci. Soc. Am. J. Vol 40, 322-324

Van Cleemput, O. Patrick, W.H. McIlhenny, 1975 Formation of chemical and biological denitrification products in flooded soil at controlled pH and redox potential Soil Biol. Biochem. Vol 7, pp. 329-332

Viemeister, P.E. 1960 Lightning and the origin of nitrates found in precipitation Journal of Meteorolgy Vol 17, 681-683

Visser, S.A. 1961 Chemical composition of rainwater in Kampala, Uganda, and its relation to meteorological and tropical conditions Journal of Geophysical Research, Vol 66, No. 11, 3759-3765

Visser, S.A. 1964 Origin of nitrates in tropical rain water Nature 201, 35-36

Volk, G.M. 1970 Gaseous loss of ammonia from prilled urea applied to slash pine
Soil Sci. Soc. Am. Proc. Vol 34, 513-516

Wagner, G.H.
Smith, G.E. 1959 Nitrogen loss from soils fertilized with different nitrogen carriers
Soil Science 85, 125-129

Warneck, P. 1974 On the role of OH and HO_2 radicals in the troposphere
Tellus 26 (1-2) 39-46

Watson, E.R.
Lapins, P. 1969 Losses of nitrogen from urine on soils from South-West Australia
Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry
Vol 9, Feb., 85-91

Weichselbaum, Th.E.
Hagerty, J.C. 1969 A reaction rate method for ammmonia and blood urea nitrogen utilizing a pentacyanonitroxyloferrate catalyzed Berthelot reaction
Mark, H.B. Anal. Chem. 41, 848-849

Weinmann, H. 1955 The nitrogen content of rainwater in southern Rhodesia
South African Journal of Science 52, 82-84

West, N.E.
Skujins, J. 1977 The nitrogen cycle in North American cold-winter semi-desert Ecosystems
OEcol Plant, 12 (1), 45-53

Wetselaar, R. Hutton, J.T.	1963	The ionic composition of rainwater at Katherine, N. T., and its part in the cycling of plant materials Australian J. of Agricultural Research Vol 14, 319-329
Wilson, A.T.	1959a	Organic nitrogen in New Zealand snows Nature 183 (4657), 318-319
Wilson, A.T.	1959b	Surface of the ocean as a source of air-borne nitrogenous material and other plant nutrients Nature, Vol 184, 4680, 99-101
Wilson, A.T. House, D.A.	1963	Chemical composition of south polar snow Manuscribt
WMO	1976	Environmental pollution circular No. 6 Results on the first analysis of reference precipitation samples World Meteorological Organisation, Genève,Swiss
Wolaver, T.G. Lieth, H.	1972	US precipitation chemistry, theory and quantitative models, Chapell Hill Department of Environmental Sciences and Engineering, School of Public Health, University of North Carolina, Publication No. 318
Woodwell, G.M.	1978	The carbon dioxide question Scientific American 238 (1), 34-43
Yamate, G.	1975	State-of-the-art report on atmospheric aspects of forest fires IITRT Report No C 8269-2 (Final Report)
Zutschi, P.K. Mahedevan, T.N. Banerju, T.	1973	Trends of the concentration of some gasous pollutants in Bombay Indian J. Met. Geophys. 24, 1, 61-24

14. Literaturverzeichnis der verwendeten Gesamtniederschlagsanalysendaten

14.1 Literaturverzeichnis für die Jahre 1950 bis 1977

Aly Islam Metwally Aly	1975	^{15}N-Untersuchungen zur anthropogenen Störung des natürlichen Stickstoffzyklus Dissertation an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
Anlauf, K.G. Wiebe, H.A. Stevens, R.D.S.	1976	Some measurements of air quality and precipitation in Saint John, N.B. Water, Air, and Soil Pollution 5, 507-514
Anonym	1972	Regenwasseranalysen aus Zentralamazonien, ausgeführt in Manaus, Amazonas, Brasilien, von Dr. Harald Ungemach Amazonia 3 (2), 186-198
Babritskaja, M.A.	1962	Nitrogen intake in soil from atmospheric precipitation in various zones of the European USSR Soviet Soil Science 12, 1363-1368
Bätjer, D. Kuntze, H.	1963	Untersuchungen des Niederschlagswassers im Küstengebiet Ostfrieslands und Oldenburgs Die Küste, Heide, Heft 11, 34-51
BAPMoN	1974	Atmospheric Turbidity and Precipitation Chemistry Data for the World 1974 Environmental Data Service 1976 National Climatic Center, Federal Building Ashville, N.C. 28801
BAPMoN	1975	Global Monitoring of the environment for selected atmospheric constituents, 1975 Environmental Data Service 1977

National Climatic Center, Federal Building
Ashville, N.C. 28801

Borman, F.H. 1968 Nutrient loss accelerated by clear-
Likens, G.E. cutting of a forest ecosystem
Fisher, D.W. Science, 159, 882-884
Pierce, R.S.

Brinkmann, W.L.F. 1977 Universität Frankfurt, Main
unveröffentlichte Daten

Brodin, G. 1955 Current data on the chemical composition
of air and precipitation. III
Tellus 7 (3), 395-400

Brodin, G. 1955 Current data on the chemical composition
of air and precipitation
Tellus 7 (4), 522-527 IV

Brodin, G. 1956 Current data on the chemical composition
of air and precipitation V
Tellus 1 8 (1), keine Seitenangabe

Brodin, G. 1956 Current data on the chemical composition
of air and precipitation VI
Tellus 1 8 (2), 283-285

Brodin, G. 1956 Current data on the chemical composition
of air and precipitation VII
Tellus 8 (3), 411-412

Brodin, G. 1956 Current data on the chemical composition
of air and precipitation VII
Tellus 8 (4), 513-517

Brodin, G. 1957 Current data on the chemical composition of air and precipitation VIII
Tellus 9 (1), 140-143

Brodin, G. 1957 Current data on the chemical composition of air and precipitation IX
Tellus 9 (2), 250-254

Brodin, G. 1957 Current data on the chemical composition of air and precipitation X
Tellus 9 (3), 423-427

Buch, K. 1960 Zusammensetzung des atmosphärischen Niederschlags in Finnland
Commentationes Physico-Mathematicae, Helsinki 24 (10), 1-26

Chojnacki, A. 1963 Content of some nutrizion components
Kac-Kacas, M. in precipitation in Poland in the Pulway region
Tellus 15 (2), 202-203

Cleaves, 1974 Chemical weathering of Serpentenite in
Fisher, D.W. the Eastern Piedmont of Maryland
Bricker, O.P. Geological Society of America, Bulletin 85, 437-444

Drover, D.P. 1956 Accessions of nitrogen (ammonia, nitrate
Barrett-Lennard, I.P. and nitrite) in Western Australian wheat belt plain
Journal of the Australian Institute of Agricultural Science 22, 193-197

EACN 1973a Data from the european air-chemistry network, set 3
Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory

EACN	1973b	Data from the european air-chemistry network, set 4 Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory
EACN	1975	Data from the european air-chemistry network, set 5 Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory
Egner, H. Eriksson, E.	1955	Current data on the chemical composition of air and precipitation Tellus 7 (1) 134-139
Egner, H. Eriksson, E.	1955	Current data on the chemical composition of air and precipitation Tellus 7 (2) 266-271
Emanuelsson, A. Eriksson, E. Egner, H.	1954	Composition of atmospheric precipitation in Sweden Tellus 6 (3), 261-267
Eriksson, E.	1957	The chemical composition of Hawaiian rainfall Tellus 9 (4), 509-520
Feth, J.H.	1966	Nitrogen compounds in natural water - a review Water Resources Research, Baltimore, Md. Vol 2, 41-58
Feth, J.H.	1967	Chemical characteristics of bulk precipitation in the Mojave Desert region, Cal. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 575-C, C222-C227, Geological Survey Research 1967

Fisher, D.W. 1968 Atmospheric contributions to water quality of streams in the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire
Gambell, A.W.
Likens, G.E.
Bormann, F.H.
Water Resources Research, Washington 4, 1115-1126

Freyer, H.D. 1978 Seasonal Trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotope composition in rain collected at Jülich, Germany
Tellus 30 (1), 83-92

Gambell, A.W. 1964 Occurence of sulfate and nitrate in rainfall
Fisher, D.W.
Journal of Geophysical Research 69, 4203-4210

Gambell, A.W. 1966 Chemical composition of rainfall, Eastern North Carolina and Southeastern Virginia
Fisher, D.W.
U.S. Geol. Survey Watersupply Paper 1535

Genevois, L. 1967 L' alimentation Minerale des Végétaux par la Pluie
Cas des régiones tropicales
Journal d'agriculture tropicale et botanique applique, Paris, 14, No. 12, 582-597

Georgii, H.W. 1962 Der Spurenstoffgehalt des Gletschereis
Polarforschung V Jahrgang 32 (12), 1962 (erschienen im Oktober 1963)

Georgii, H.W. 1965 Untersuchungen über Ausregnen und Auswaschen atmosphärischer Spurenstoffe durch Wolken und Niederschläge
Berichte des Deutschen Wetterdienstes, Nr. 100 (Bd. 14)

Georgii, H.W. Weber, E. 1960 The chemical composition of individual rainfalls
Technical Note Contract AF 61 (052)-249

Gore, A.J.P. 1968 The supply of six elements by rain to an upland peat area
Journal of ecology, Oxford 56, 483-486

Gorham, E. 1955 On the activity and salinity of rain
Geochimica and Cosmochimica Acta
Vol 7, 231-239

Gorham, E. 1957 The chemical composition of rain from Rosscahill in County Galway
The Irish Naturalist's Journal, Vol 12, 1-4

Gorham, E. 1958a The influence and importance of daily weather conditions in the supply of Chloride, Sulphate, and other ions to fresh waters from atmospheric precipitation
Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Ser. B, B 241, 147-148

Gorham, E. 1958b The salt content of some ice samples from Nordaustlandet (North East Land), Svalbord
Journal of Glaciology, London, 1958, 181-187

Gravenhorst, G. 1975 Der Sulfatanteil im atmosphärischen Aerosol über dem Nordatlantik
Berichte des Instituts für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt, Main, Nr. 30

Gravenhorst, G.	1977	Kernforschungsanlage Jülich, persönliche Mitteilung
Handa, B.A.	1968	Chemical composition of rainwater in some parts of northern India - Preliminary studies Indian journal of meteorology and geophysics, New Delhi, 19, 175-180
Handa, B.A.	1969a	Chemical composition of rain water in some parts of northern India Indian journal of meteorology and geophysics, New Delhi, 20, 145-148
Handa, B.A.	1969b	Chemical composition of rain water over Calcutta Indian journal of meteorology and geophysics, New Delhi, 20 (2), 150 ff
Handa, B.A.	1969c	Chemical composition of monsoon rains over Calcutta, Part I + II Tellus 21, 95-106
Handa, B.A.	1970	Chemical composition of pre-monsoon showers in 1968 Science and culture, Calcutta 36, 124-125
Henderson, G.S. Harris, W.F.	1975	An ecosystem approach to characterization of the nitrogen cycle in a decideous forest watershed Forest soils and Forest Land Management, Ed. B. Bernier, C.H. Winget 1975 Les Presses de l'Université Laval ISBN: 07746-6716-8, S. 179-193

Herman, F.A. Gorham, E. 1957 Total mineral material, acidity, sulphur and nitrogen in rain and snow at Kentville, Nova Scotia. Tellus 9, 180-183

Hoeft, R.G. Keeney, D.R. Walsh, L.M. 1972 Nitrogen and sulphur in precipitation and sulphur dioxide in the atmosphere in Wisconsin Journal of Environmental Quality Vol 1 (2), 203-208

Holden, A.V. 1966 A chemical study of rain and stream waters in the Scottish Highlands Freshwater and Salmon Fisheries Research 37

Ingham, G. 1950a The mineral content of air and rain and its importance to agriculture Journal of Agricultural Science, London, 40:55-61

Ingham, G. 1950b Effect of materials absorbed from the atmosphere in maintaining fertility Soil Science, Vol 70, 205-212

Jensen, J. 1962 Undersøgelser over nedbørens indhold af plantenaeningstoffer Tidsskrift for Planteavl. 65, 894-906, København

Jones, M.J. 1971 Ammonium and nitrate nitrogen in the rainwater at Samaru, Nigeria Tellus 23, 459-456

Jones, M.J. Bromfield, A.R. 1970 Nitrogen in the rainfalls at Samaru, Nigeria Nature, July 4, Vol 227, 86

Söderlund, R. 1976 NO_x-pollutants and ammonia emissions - a man balance for the atmosphere over NW Europe
Ambio, 6, 23, 118-122

Svensson, H.
Karoleff, F.
Riehm, H.+Quellmalz, E.
Jensen, J.
Bonquiaux, J.
Mertens, A.
Tierny, S.L.
Oddie, B.C. 1957 Current data on the chemical composition of air and precipitation XI
Tellus 9 (4) 464-468

" 1958 Current data on the chemical composition of air and precipitation XII
Tellus 10 (1) 172-175

" 1958 Current data on the chemical composition of air and precipitation XIII
Tellus 10 (2) 281-286

" 1958 Current data on the chemical composition of air and precipitation XIV
Tellus 10 (3) 401-409

" 1958 Current data on the chemical composition of air and precipitation XV
Tellus 10 (4) 500-508

" 1959 Current data on the chemical composition of air and precipitation XVI
Tellus 11 (1) 139-145

" 1959 Current data on the chemical composition of air and precipitation XVII
Tellus 11 (2) 259-265

"	1959	Current data on the chemical composition of air and precipitation XVIII Tellus 18 (3) 366-372
Swank, W.T. Henderson, G.S.	1976	Atmospheric input of some cations and anions to forest ecosystems in North Carolina and Tennessee Water Resources Research, 12 (3), 541-546
Stevenson, C.M.	1968	An analysis of the chemical composition of rain water and air over the British Isles and Eire for the years 1959-1964 Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, London, 94, 56-70
Tabatabai, M.A. Laflen, J.M.	1976	Nitrogen and sulfur content and pH of precipitation in Iowa J. Environm. Qual. Vol 5, No. 1
Takahashi, T.	1963	Chemical composition of snow in solution to their crystal shapes Journal of Meteorological Society of Japan Series II Vol 41 No. 6, 327-336
Tarrant, R.F. Lu, C.S. Chen, C.S. Bollen, W.B.	1968	Nitrogen content of precipitation in a coastal Oregon forest opening Tellus 20 (3), 554-556
Tsunogai, S.	1971	Ammonia in the oceanic atmosphere and the cycle of nitrogen compounds through the atmosphere and the hydrosphere Geochemical Journal Vol. 5, 57-67

Vialand-Goudon,A.1956 Etude Pheriométrique, Physico-Chimique
Richard, C. et Économique des Eaux de Pluie a Saigon (1950-1954)
Agronomie tropicale, Paris 11, 74-92

Viemeister, P.E. 1960 Lightning and the origin of nitrates found in precipitation
Journal of Meteorology, 17, 681-683

Visser, S.A. 1961 Chemical composition of rainwater in Kampala, Uganda, and its relation to meteorological and tropical conditions
Journal of Geophysical Research, 66, 11, 3759-3765

Visser, S.A. 1964 Origin of nitrates in tropical rain water
Nature, 201, 35-36

Voronkov, P.P. 1968 Hydrochemical study of atmospheric precipitation
Soviet Hydrology selected papers, Washington D.C., 4, 381-392

Weinmann, H. 1955 The nitrogen content of rainwater in southern Rhodesia
South African Journal of Science, 52, 82-84

Wells, C. 1971 Investigation of mineral nutrient in
Wigham, D. upland Piedmond Forest
Lieth, H. Triangle Research Site, Eastern Deciduous Forest Biome, Memo Report No. 71-108

Wells, C. Whigham, D. Lieth, H.	1972	Investigation of mineral nutrient in upland Piedmont Forest Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society, Chapell Hill, N.C. 88, (2) 66-78
Wetzelaar, R, Hutton, J.T.	1963	The ionic composition of rainwater at Katherine, N.T., and its part in the cycling of plant materials Australian Journal of Agricultural Research Vol 14, 319-329
Whitehand, H.C. Feth, J.H.	1964	Chemical composition of rain, dry fall-out and bulk precipitation at Menlo Park, California, 1957-1959 Journal of Geophysical Research, 69, 16, 3319-3333
Wilson, A.T.	1959a	Organic nitrogen in New Zealand snows Nature, 183, 4657, 318-319
Wilson, A.T.	1959b	Surface of the ocean as a source of air-borne nitrogenous material and other plant nutrients Nature, 183, 4680, 99-100
Wilson, A.T. House, D.A.	1963	Chemical composition of South Polar snow. Unveröffentlichter Bericht
Wolaver, T.G. Lieth, H.	1972	US precipitation chemistry, theory and quantitative models, Chapell Hill Department of Environmental Sciences and Engineering, School of Public Health, University of North Carolina, Publication No. 318

Junge, C.E.	1958	The distribution of ammonia and nitrates in rainwater over the United States Transactions American Geophysical Union Vol 39, No. 2, 241-248
Kadlecek, J.A. Fiust, T. Mohnen, V.A.	1978	General composition of precipitation at Whiteface Mountain Vortrag, gehalten auf dem "Lake Placid Symposium on Acid Precipitation", Lake Placid, N.Y., 4-5 Mai, 1978
Kapoor, R.K. Khemani, L.T. Ramana Murty, B.H.V.	1972	Chemical composition of rain water and rain characteristics at Dehli Tellus 24 (6), 575-579
Khemani, L.T.	1974	Some aspects of atmospheric chemistry as applied to cloud physics A thesis submitted to the University of Bombay for the degree of Master of Science in Physics (Meteorology), June 1974, 161 Seiten
Koch	1978	Unveröffentlichte Daten, Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt, Main
Kozák, M. Meszaros, E.	1971	Magyarórsági csapadékvizek kémiai összetétele és mezögazdasági jelentösége Agrochemistry and soil science, 20, 329-352
Krzysch, G.	1958	Der N.-, D.- und K.-Gehalt der Niederschläge in Dahlem Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 82, 138-143

Lag, L.	1968	Relation between the chemical composition of precipitation and the contents of exchangeable ions in the humus layer of natural soils Acta Agriculturae Scandinavica 18, 148-152
Larson, T.E. Hettick, I.	1958	Mineral composition of rain water Tellus 8 (2), 191-201
Likens, G.E. Borman, F.H. Johnson, N.M. Fisher, D.W. Pierce, R.S.	1970	Effects of forest cutting and herbicide treatment Ecological monographs, Derrham, 4, 23-47
Likens, G. Borman, F.H.	1974	Acid rain: A serious regional environmental problem Science, 184, 1176-1179
Macku, M. Podizimek, J. Sramek, L.	1959a	Results of chemical analyses of precipitation on territory of Czechoslovak Republic in IGY Prace Geofysikolniko Ustavu Ceskolovenske Akademie Ked No 124
Macku, M. Podizimek, J. Sramek, L.	1959b	Distribution of some chemical compositions in atmospheric precipitation over Czechoslovakia Geofis Pura Appl. Milano 42, 24-31
Malo, B.A. Purvis, E.R.	1964	Soil absorption of atmospheric ammonia Soil Science 97, 242-247

Manokaran, N. 1977 Nutrients in various faces of water movement in a low land tropical rain-forest in peninsula, Malaysia
Master thesis, University of Malaya

Mayer, J.
Pampfer, F. 1959 Nitrogen content of rain water collected in the humid central Congo basin
Nature, Aug. 29, 1959, 184, 717-718

Menzel, D.W.
Spaeth, J.P. 1962 Occurence of ammonia in Saragosso sea waters and in rainwater at Bermuda
Linnol. Oceanograph. 7, 159-162

Mészaros, E. 1974 On the spring maximum of the concentration of trace constituents in atmospheric precipitation
Tellus 26 (3), 402-407

Miller, L.E. 1958 The chemistry of the oxides of nitrogen in the upper atmosphere and the result of a continent-wide precipitation chemistry program for the analyses of NO_3^- and NH_4^+ in rain water
Journal of the Air Pollution Control Association, Pittsburgh, Pa.; 8, 138-146

Miller, R.B. 1961 The chemical composition of rainwater at Taita, New Zealand
New Zealand Journal of Science, Wellington, 4, 844-853

Mina, V.H.	1965	Leaching of certain substances by precipitation from woody plants and its importance in the biological cycle Soviet Soil Science 6, 609-617
Mrose, H.	1961	Ergebnisse von Spurenstoff-Bestimmungen im Niederschlag Zeitschrift für Meteorologie, Bd. 16, H. 1-6, 46-54
Mrose, H.	1966	Measurements of pH and chemical analyses of rain-, snow-, and fog-water Tellus 18 (2), 266-270
Nye, P.H.	1961	Organic matter and nutrient cycles under moist tropical forest Plant and Soil XIII, No. 4, 333-346
Okita, T. Konno, S.	1964	Chemical analysis of inorganic water soluble compounds in deposited dust in Tokio Bull. Inst. Publ. Health 13 (2), 121-125
Ottermann, A. Krzysch, G.	1965	Der Gehalt der Niederschläge in Dahlem an Stickstoff, Phosphor, Kalium, Calzium und Sulfatschwefel Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 111 (2), 122-131
Palmieri, F.	1964	I costituenti salinie dell' acqua di pioggia Annali della Facolte di scienze agrari della Universita degli studi di Napoli, Portici, 3., 30, 479-494
Palmieri, F.	1965	Il contenuto ionico dell' acqua di pioggia. Nota II. - Variazioni ambientali e stagionali

Balletino della Societa di naturalisti in Napoli, 74, 287-314

Papeé, H.M. Mortefinale, A. 1961 Correlation of precipitable water vapour values over the United States with physical and chemical parameters I-II
Geofisica Pura Applicate - Milano 48 (1), 203-239

Pearson, F.J. Fisher, D.W. 1971 Chemical composition of atmospheric precipitation in the northern United States
Geological Survey Water-Supply Paper 1535-P. U.S. Government Printing Office, Washington

Petrenchuk, O.P. Drozdova 1966 On the chemical composition of cloud water
Tellus 18 (2), 280-286

Petrenchuk, O.P. Selezneva, E.S. 1970 Chemical composition of precipitation in regions of the Soviet Union
Journal of Geophysical Research, 75, 18, 3629-3634

Petrenchuk, O.P. 1975 Estimation of condensation nuclei chemical composition from the results of cloud water analysis
Proc. of the 8th International Conference of Nucleation - Gidrometeozdat, Moskow

Reiter, R. 1966 Further experimental evidence for the importance, with respect to thunder-storm electrification, of NO_3 ions contained in precipitation
Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 28, 1065-1080

Reiter, R.
Carnuth, W. 1965 An atmospheric - electric feed-back process as a possible contribution to thunderstorm electrification
Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 27, 673-705

Riehm, H. 1961 Die Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Regenwasser und in der Luft unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffverbindungen
Agrochimica, Pisa 5, 174-188

Riehm, H.
Quellmalz, E. 1959 Die Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Regenwasser und in der Luft und ihre Bedeutung für die Landwirtschaft
in: H. Riehm (Herg.)
Hundert Jahre Staatliche Landwirtschaftliche Versuchs- und Forschungsanstalt Augustenburg, Karlsruhe, S. 171-183

Schuman, G.E.
Burwell, R.E. 1974 Precipitation nitrogen contribution relative to surface runoff discarges
Journal of Environmental Quality, Vol 3 (4), 366-369

Sequeira, R. 1976 Monsoonal deposition of sea salt and air pollutants over Bombay
Tellus 28 (3), 275-282

Shakhova, N.I.
Shilova, E.I. 1974 The influence of precipitation on the qualitative composition of lysimetric solutions in the sand podsol soil
Pocjvennye Inledovania v Karelii, Petrozavodzk 162-168

Yaalon, D.H. 1964 The concentration of ammonium and nitrate in rain water over Israel in relation to environmental factors Tellus, 16, 200-204

Zuber, R. 1962 Pflanzennährstoffe aus der Atmosphäre Mitteilungen auf dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene, 53, 499-507

14.2 Literaturverzeichnis für die Zeit um 1900

Aufray, M.	1909	Richesse des eaux de pluie en acide azotique et en ammoniaque au Tonkin. Bulletin Economique de l'Indochina 12, Nr. 81, 595-616
Collins, R.C. J.E. Mensching	1928	Composition of rainwater at Geneva, N.Y., for a 10-year period New York State Agricultural Experimental Station, Geneva, N.Y., Technical Bulletin No. 183, March 1932
Crowther, Ch. Ruston, A.G.	1911	The nature, distribution and effects upon vegetation of atmospheric impurities in and near an industrial town Journal of Agricultural Science, London 4, 25-55
Eriksson, E.	1952	Composition of atmospheric precipitation. I. Nitrogen compounds Tellus 4 (3), 215-232
Finnberg, F.V.	1923	Einige Bestimmungen des Gehaltes der atmosphärischen Niederschläge an Stickstoffverbindungen, ausgeführt in Storkyö 1921-22. Commentationes physicomathematicae Scietas Scientiae fermica, Helsinki 1, H 28, 1 ff
Freeman, J.F.	1924	Nitrogen in the rainwater at different points in Kentucky Journal of the american society of agronomy 16, 356-358

Gray, G.	1888	On the dissolved matter contained in rainwater at Lincoln, Canterbury, New Zealand. Austral.-Asian Assoc. Adv. Sci., Sidney 1, 138 ff
Hansen, F.	1931	Undersøgelser of Regnvand Tidsskrift for planteavl., København 37, 123-150
Harrison, J.B. Williams, J.	1897	The proportions of Chlorine and of Nitrogen as nitric acid and as ammonia in certain tropical rain-waters The Journal American Chemical Society, Vol 19, No. 1, 1-9
Hüdig, J.	1912	The amounts of nitrogen as ammonia and nitric (and nitrous) acid in the rain-water collected Uithuisermeaden, Groningen Journal of Agricultural Science, London, Vol IV, Part 3, 260-269
Hüdig, J.	1914	Über Stickstoffgehalt des Regenwassers in Uithuisermeaden Jahresbericht Agriculturchemie, Berlin, 3. Folge XVIII 1914, 1916, 3-4
Johnson, E.M.	1925	Analysis of rainfall from a protected and an exposed gauge for sulfur, nitrate and ammonia Journal of the American Society of Agronomy, Vol 17 (10), 589-591
Lawes, B. Gilbert, J.H. Warrington, R.	1883	New determinations of ammonia, chlorine, and sulphuric acid in the rain-water collected at Rothamsted

Journal of the Royal Agricultural Society of England, XIX ii series, 313-331

Lawes, J.B. Gilbert, J.H. Warrington, R. 1883 The nitrogen as nitric acid, in the soils and subsoils of some of the fields at Rothamsted Journal of the Royal Agricultural Society of England XIX ii series, 331-367

Leather, W. 1906 The composition of Indian rain and dew Memoirs of the Department of Agriculture in India 1,1, 1-11

Mach, E. 1888 Über den Gehalt des Regenwassers in St. Michele an Ammoniak und Salpetersäure Tiroler Landw. Bl. 7, 16-17

Menchikowsky, F. 1925 Chemical composition of rainwater at Tel-Aviv Agric. Exp. Stat. Tel-Aviv Bulletin, 25-38

Miller, N.H.J. 1905 The amounts of nitrogen as ammonia and as nitric acid, and of chlorine in the rainwater collected at Rothamsted Journal of Agricultural Science, London 1, 280-303

Miller, N.H.J. 1913 The composition of rainwater collected in the Hebrides and in Iceland Journal of the Scotish Meteorological Society, Edinburgh, Ser 3, 141-158

Peck, E.L. 1917 Nitrogen, chlorine, and sulphates in rain and snow The Chemical News 116, 283-284

Russell, E.J. Richards, E.H.	1919	The amount and composition of rain falling at Rothamsted Journal of Agricultural Science, London, Vol 9 (4), 309-337
Shutt, F.T.	1908	The fertilizing value of snow The Chemical News, London 97, 243-244
Shutt, F.T.	1907	The fertilizing value of snow Proceedings and transactions of the Royal Society of Canada, Ottawa 1, 35-38
Shutt, F.T.	1910	The nitrogen compounds in rain and snow Proceedings and Transactions of the Royal Society of Canada, Ottawa, Ser. 3, 4, 55-59
Shutt, F.T. Dorrance, R.L.	1917/18	The nitrogen compounds in rain and snow Proceedings and Transactions of the Royal Society of Canada, Ottawa, Ser 3, 11, 63-72
Shutt, F.T. Hedby, B.	1925	The nitrogen compounds in rain and snow Proceedings and Transactions of the Royal Society of Canada, Ottawa, Ser 3, 19, 1-10
Smith, R. Angus	1870	Chemical climatology Journal of the Scottish Meteorological Society, Edinburgh, N.S. 3, 2-11
Smith, R. Angus	1872	On the composition of atmospheric air and rain-water Journal of the Chemical Society, London 25, 33-34

Warington, R.	1887	A contribution of the study of well waters Journal of the Chemical Society, London 51, 500-552
Warington, R.	1889	The amount of nitric acid in the rain-water, with notes on the analysis of rain-water Journal of the Chemical Society, London 55, 537-545
Wilson, B.D.	1921	Nitrogen in the rain-water at Ithaca, New York Soil Science, Baltimore 11, 101-110
Wilson, B.D.	1921	Nitrogen in the rain-water at Ithaca, New York Monthly Weather Review, July 1921, p. 405
Wilson, B.D.	1926	Nitrogen and sulphur in rain-water in New York Journal of the American Society of Agronomy 18, 1108-12

14.3 Literaturverzeichnis: Rothamsted

EACN	1973a	Data from the european air-chemistry network,set 3 Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory
EACN	1973b	Data from the european air-chemistry network, set 4 Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory
EACN	1975	Data from the european air-chemistry network, set 5 Department of Meteorology, University of Stockholm, Arrhenius Laboratory
Lawes, B. Gilbert, J.H. Warrington, R.	1883a	New determination of ammonia, chlorine, and sulphuric acid , in the rain-water collected at Rothamsted Journal of the Royal Agricultural Society of England, XIX ii, 313-331
Lawes, B. Gilbert, J.H. Warrington, R.	1883b	The nitrogen as nitric acid, in the soils and subsoils of some of the fields at Rothamsted Journal of the Royal Agricultural Society of England, XIX ii, 331-367
Miller, N.H.J.	1905	The amounts of nitrogen as ammonia and as nitric acid, and of chlorine in the rainwater collected at Rothamsted Journal of Agricultural Science, London, 1, 280-303
Russel, E.J. Richards, E.H.	1919	The amount and composition of rain falling at Rothamsted Journal of Agricultural Science, London, 9(4), 309-337

Warington, R. 1887 A contribution to the study of well waters
Journal of the Chemical Society, London, 51, 500-552

Warington, R. 1889 The amount of nitric acid in the rain-water, with notes on the analysis of rain-water
Journal of the Chemical Society, London, 55, 537-545

Way,J.T. 1856a On the composition of waters of land-drainage and of rain
Journal of the Royal Agricultural Society of England, London, 17, 123-162

Way, J.T. 1856b On the quantity of nitric acid and ammonia in rain-water
Journal of the Royal Agricultural Society of England, London, 17, 618-621

14.4 Literaturverzeichnis: Mount Vernon

Artis, B.	1916	Nitrogen, Chlorine, and Sulphate in rain and snow Chemical News 113, No. 2928, pp. 3-5
Cottral, L.L.	1931	Analysis of the precipitation of rains and snows at Mount Vernon, Iowa Monthly Weather Review, June 1931, 235
Fries, H.S.J.	1924	Substances dissolved in rain and snow The Chemical News 126, No. 3280, p. 113
Hendicks, R.W.	1927	Analysis of the precipitation of rain and snow at Mount Vernon, Iowa Monthly Weather Review, August 1927, p. 363
Hines, L.	1934	Analysis of the precipitations at Mount Vernon, Iowa, for 1932-33 Monthly Weather Review, March 1934, pp. 90-91
Knight, N.	1920	Substances dissolved in rain and snow The Chemical News 121, No. 3143, 13-14
Knight, N.	1924	Substances dissolved in rain and snow Proceedings of the Iowa Academy of Science 31, 325-326
Knight, N.	1934	Analysis of the precipitation of rains and snows at Mount Vernon, Iowa Monthly Weather Review, May 1934, 163-164

Knight, N.	1936	Analysis of rains and snows at Mount Vernon, Iowa, 1935-36 Monthly Weather Review, July 1936, 231
Knight, N.	1937	Analysis of rains and snows at Mount Vernon, Iowa, 1936-37 Monthly Weather Review, July 1937, 270-271
Knight, N.	1938	Analysis of rains and snows at Mount Vernon, Iowa, 1937-38 Monthly Weather Review, July 1938, 213
Knox, W.K.	1915	Nitrogen and Chlorine in rain and snow Chemical News, London, 111, No. 2880, 61-62
Krehl, W.A. Knight, N.	1935	Analysis of rains and snows at Mount Vernon, Iowa, 1934-35 Monthly Weather Review, May 1935, 1962-63
Kynett, L. Lohner, J.	1929	Chemical composition of rains and snows at Mount Vernon, Iowa Monthly Weather Review, Nov. 1929, 461
Peck, E.L.	1917	Nitrogen, chlorine, and sulphates in rain and snow The Chemical News, 116, 283-284
Ribble, H. Bowman, P.	1926	Substances in rains and snows Monthly Weather Review, Oct. 1926, 424
Shaffer, Sh.	1921	Substances dissolved in rain and snow Monthly Weather Review 49, 404-405

Shippee, V.C. Fordyce, L.	1918	Substances dissolved in rain and snow The Chemical News 117, 322-323
Stewart, W.C.	1930	Analysis of precipitations of rain and snow, during 1929-30, at Mount Vernon, Iowa The Chemical News, Oct. 1930, 418-419
Trieschmann, J.E.	1919	Nitrogen and other compounds in rain and snow The Chemical News 119, No. 3090, p. 49
Wiesner, G.H.	1914	Nitrogen and Chlorine in rain and snow The Chemical News, 109, p. 85
Williams, F.S.	1933	Analysis of the precipitation of rains and snows at Mount Vernon, Iowa Monthly Weather Review, May 1933, 141-142
Woehlk, J.H.	1923	Nitrogen and other substances in rain and snow The Chemical News 127, No. 330, 30

14.5 Literaturverzeichnis: Ithaca

Wilson, B.D.	1921a	Nitrogen in the rain-water at Ithaca, New York Soil Science, Baltimore, 11, 101-110
Wilson, B.D.	1921b	Nitrogen in the rain-water at Ithaca, New York Monthly Weather Review, July, 405
Wilson, B.D.	1926	Nitrogen and sulphur in rain-water in New York Journal of the American Society of Agronomy, 18, 1108-1112
Leland, E.W.	1952	Nitrogen and sulphur in the precipitation at Ithaca Agronomy Journal, 44(4), 172-175