



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 3 : Atmosphärische Chemie

**Untersuchungen zur trockenen
Deposition und Emission von
atmosphärischem NO, NO₂ und
HNO₃ an natürlichen Oberflächen**

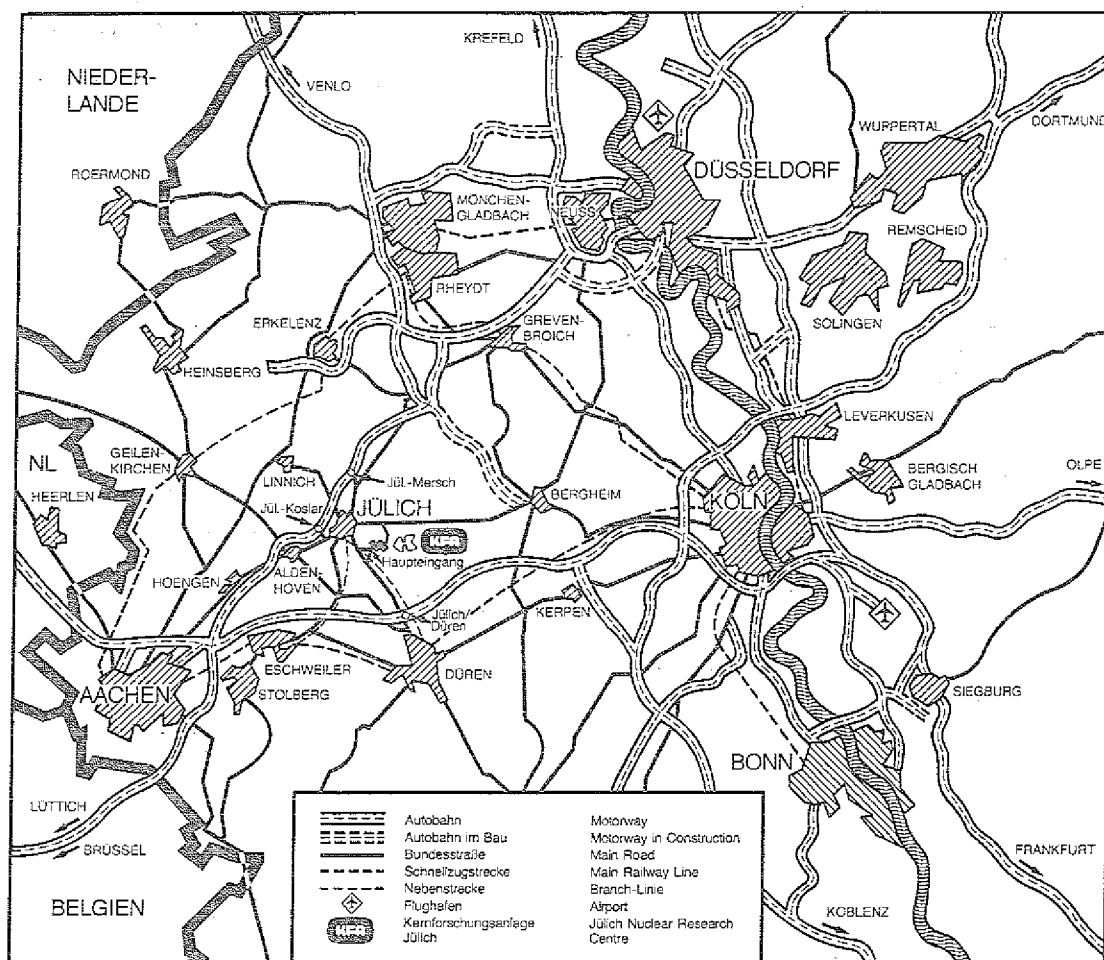
von

K.-D. Höfken, F. Meixner, K. P. Müller, D. H. Ehhalt

Jül - 2054

April 1986

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2054

Institut für Chemie 3: Atmosphärische Chemie JÜl - 2054

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and the quality of the scan.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Untersuchungen zur trockenen Deposition und Emission von atmosphärischem NO, NO₂ und HNO₃ an natürlichen Oberflächen

von

K.-D. Höfken*, F. Meixner, K. P. Müller, D. H. Ehhalt

*D 38 (Diss. Uni. Köln)

Investigations on dry deposition and emission of atmospheric NO , NO_2 and HNO_3 to and from natural surfaces

K.D. Höfken, F.X. Meixner, K.P. Müller, and D.H. Ehhalt

Abstract

Emission and dry deposition of the atmospheric nitrogen oxides NO , NO_2 and HNO_3 from and to vegetated and base soils and a natural water surface were determined in numerous laboratory and field experiments.

The influence of soil temperature, soil water content and atmospheric mixing ratio of the respective nitrogen oxide on its exchange at the soil-air-boundary was evaluated in the laboratory by means of the dynamic chamber method.

These parameters showed to be of tremendous importance for amount and direction of the flux of nitrogen oxides.

Main result in discussing the field experiments was that emission and deposition of NO and NO_2 exist simultaneously. The vertical flux of NO and NO_2 was a coupling of two parts - directed from the atmosphere to the soil and vice versa at the same time. Resulting net fluxes of up to $\pm 10^3 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ were found, depending on atmospheric and soil parameters. This explains the large variance of NO and NO_2 deposition velocity values found in the literature.

In the case of HNO_3 only deposition was found. Deposition velocities ranged from 0.4 to 0.8 cm s^{-1} (base soil and lake water surface) up to 6 cm s^{-1} (soil with sugar beets) independent of temperature and soil water content.

Many additional field experiments with the gradient method and the chamber method supported the results of the laboratory experiments.

Inhaltsverzeichnis	Seite
<u>0. <u>Kurzfassung</u></u>	4
<u>1. <u>Einleitung</u></u>	6
1.1 Der Kreislauf der Stickstoffoxide NO , NO_2 und HNO_3 in der Troposphäre	7
1.2 Die trockene Deposition von NO , NO_2 und HNO_3	8
1.3 Die Emission von Stickstoffoxiden aus dem Boden	16
1.4 Gegenwärtiger Kenntnisstand	19
1.5 Ziel der vorliegenden Untersuchung	23
<u>2. <u>Meßmethode</u></u>	24
2.1 Bestimmung des Spurenstoff-Flusses	24
2.1.1 Kammermethode	24
2.1.2 Profilmethode	35
2.2 Messung der Spurenstoffkonzentration	40
2.2.1 Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2)	40
2.2.2 Gasförmige Salpetersäure (HNO_3)	51
2.2.3 Ozon (O_3)	63
<u>3. <u>Laborexperimente zur Bestimmung des Flusses von NO, NO_2 und HNO_3 an unbewachsenen Böden</u></u>	64
3.1 Abhängigkeit des Flusses von NO , NO_2 und HNO_3 von ihrem jeweiligen Mischungsverhältnis in der Luft	68
3.2 Abhängigkeit des NO -Flusses vom NO_2 -Mischungsverhältnis in der Luft	80
3.3 Abhängigkeit des Flusses von NO , NO_2 und HNO_3 von der Bodentemperatur	80
3.4 Abhängigkeit des Flusses von NO , NO_2 und HNO_3 vom Bodenwassergehalt	87

	Seite
3.5 Diskussion des Einflusses von Bodentemperatur, Bodenwassergehalt und Mischungsverhältnis auf den Fluß von NO , NO_2 und HNO_3	88
<u>4. Feldexperimente zur Bestimmung des Flusses von NO, NO_2 und HNO_3</u>	101
4.1 Experimente mit der Kammermethode an bewachsenem und unbewachsenem Boden	101
4.2 Experimente mit der Profilmethode	107
4.3 Ergänzende Experimente innerhalb eines Waldes und an einer Wasseroberfläche	112
4.4 Diskussion der Ergebnisse der Feldexperimente	115
<u>5. Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	122
<u>Anhang:</u>	125
- Aufbau und Daten der dynamischen Eichgasmischanlage	
- Einzeldaten der Experimente	
- Theoretische Grundlagen zur Auswertung des Profilexperimentes	
- Literaturverzeichnis	
- Danksagung	
- Lebenslauf	

0. Kurzfassung

Die atmosphärischen Stickstoffoxide NO , NO_2 und HNO_3 sind an den wichtigsten Reaktionszyklen in der Atmosphäre beteiligt. Über das Ausmaß der natürlichen Quellen und Senken dieser Stickstoffoxide gibt es jedoch immer noch keine hinreichend gesicherten Daten. Zwar existiert in der Literatur eine Anzahl von Messungen zur natürlichen Emission und Deposition von NO und NO_2 , aber bisher liegen völlig unterschiedliche Ergebnisse vor. Zur HNO_3 -Deposition wurde dagegen bisher lediglich eine Untersuchung durchgeführt, deren Ergebnis nicht verallgemeinert werden kann.

Für die atmosphärischen Stickoxide NO und NO_2 sind an Erdboden, Vegetation und Wasseroberflächen nicht nur Deposition, sondern auch Emission gefunden worden, beide in einem Größenbereich mit weiterer Variabilität. Die Ursachen für diese uneinheitlichen Ergebnisse aufzudecken und eine geschlossenere Datenbasis zu liefern, war Ziel der vorliegenden Untersuchung.

In zahlreichen Labor- und Feldexperimenten wurden Emission und trockene Deposition der atmosphärischen Stickstoffoxide NO , NO_2 und HNO_3 am Erdboden mit und ohne Bewuchs und an einer Wasseroberfläche bestimmt sowie die Einflüsse unterschiedlicher Parameter auf ihre Größe untersucht.

Mit Hilfe der dynamischen Kammermethode wurde im Labor an unterschiedlichen Böden der Einfluß von Bodentemperatur, Bodenwassergehalt und Stickstoffoxidgekonzentration in der Luft auf den Austausch von NO , NO_2 und HNO_3 zwischen Boden und Atmosphäre unter Bedingungen, wie sie unter natürlichen Verhältnissen vorkommen, eingegrenzt. Dabei wurde gefunden, daß diese Parameter einen erheblichen Einfluß auf die Höhe des Spurenstoff-Flusses vom und zum Boden ausüben.

Die experimentellen Ergebnisse können nur dann sinnvoll erklärt werden, wenn davon ausgegangen wird, daß am Boden gleichzeitig Emission und Deposition von NO und NO_2 stattfinden. Den Vertikalfluß von NO und NO_2 als Kombination aus einem aus der Atmosphäre in den Boden und einem aus dem Boden in die Atmosphäre gerichteten Teilfluß zu interpretieren, ist ein wesentliches Ergebnis der vorliegenden Untersuchung.

Die im Labor gewonnenen Ergebnisse wurden durch zahlreiche Feldexperimente mit der Kammermethode und der Profilmethode an unbewachsenem und an mit Vegetation bewachsenem Boden gestützt.

Ergänzend wurde der Fluß von NO , NO_2 und HNO_3 innerhalb eines Waldes und an einer Wasseroberfläche untersucht.

1. Einleitung

Die Stickoxide NO und NO_2 steuern zahlreiche und wichtige Reaktionen in der Atmosphäre. Deshalb ist eine genaue Kenntnis nicht nur ihrer Konzentration sondern auch ihrer Quellen und Senken für das Verständnis der atmosphärischen Chemie unerlässlich.

Innerhalb der Troposphäre werden Stickoxide im wesentlichen gebildet durch Blitzentladungen und Oxidation von Ammoniak. Die weitaus größere Quelle für Stickoxide jedoch befindet sich am Boden. Nicht nur durch natürliche und anthropogene Verbrennungsprozesse, sondern auch durch Freisetzung im Erdboden wird der überwiegende Anteil dieser Gase in die Atmosphäre emittiert.

Die Verringerung von NO und NO_2 in der Troposphäre erfolgt durch zwei Prozesse. Durch Deposition werden die Stickoxide direkt zum Boden transportiert und dort festgehalten. Durch chemische Reaktionen werden sie innerhalb der Atmosphäre abgebaut.

Das wichtigste Endprodukt dieser Reaktionen ist die gasförmige Salpetersäure (HNO_3). Sie verläßt die Atmosphäre fast ausschließlich entweder direkt oder auf dem Umweg über das Nitrat-Ion (NO_3^-) im Aerosol durch trockene und nasse Deposition.

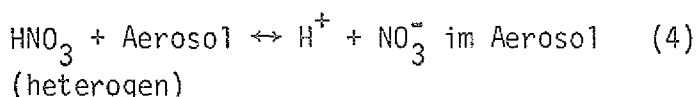
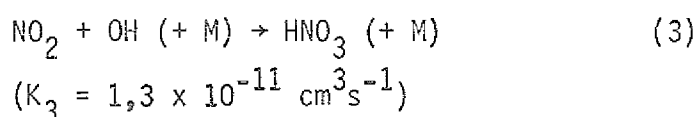
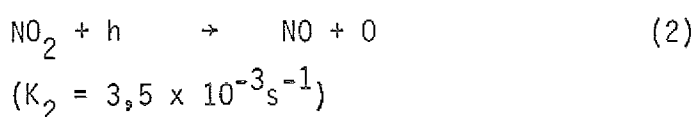
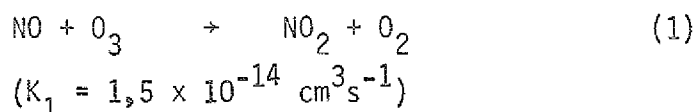
Der Deposition der Stickstoffoxide kommt noch eine zusätzliche Bedeutung zu. Derselbe Prozeß, der ihre Konzentration in der Luft vermindert, stellt für den Boden eine Quelle dar. Die Säurezufuhr zu Erdboden, Vegetation und Gewässern erfolgt zu einem erheblichen Teil durch die Deposition von Stickoxiden und Salpetersäure.

Der Deposition von atmosphärischen Spurenstoffen, insbesondere Säurebildnern, wird gerade in letzter Zeit große Aufmerksamkeit geschenkt, da ein Zusammenhang mit Schädigungen von Ökosystemen vermutet wird.

Im Kreislauf der atmosphärischen Stickstoffoxide, der hier nur kurz angedeutet wurde und im folgenden näher betrachtet wird, sind noch viele Fragen ungeklärt. Das trifft besonders auf den Spurenstoffaustausch zwischen Boden und Atmosphäre zu. Mit der vorliegenden Arbeit wird deshalb versucht, einige der Fragen einer Klärung näherzubringen.

1.1 Der Kreislauf der Stickstoffoxide NO, NO₂ und HNO₃ in der Troposphäre

Die Stickstoffoxide NO, NO₂ und HNO₃ spielen eine entscheidende Rolle in der Chemie der Troposphäre, da sie an fast allen wichtigen Reaktionen entweder direkt oder indirekt als Lieferant von Reaktionspartnern beteiligt sind. Sie sind untereinander eng gekoppelt über die Reaktionen*



Durch (1) und (2) wird tagsüber wegen der ständigen Umwandlung ein rasches Gleichgewicht von NO und NO₂ erzeugt. Deshalb wird auch oft die Summe NO + NO₂ betrachtet und als NO_x bezeichnet.

Reaktion (3) ist zugleich der wichtigste Abbau-Mechanismus für NO_x und das Radikal OH sowie die effektivste Quelle für HNO₃.

HNO₃ wiederum, die gasförmige Salpetersäure, wird durch nasse und trockene Deposition - z.T. über die Bildung des Nitrat-Ions (NO₃⁻) im Aerosol - aus der Atmosphäre entfernt und stellt so die wesentliche Endstation des atmosphärischen Stickstoffoxid-Kreislaufes dar.

Eine detailliertere Übersicht über die am Kreislauf der Stickstoffoxide beteiligten Reaktionen kann mehreren neuen Arbeiten (Crutzen, 1979, 1981; Ehhalt und Drummond, 1981; Logan et al., 1981; Logan, 1983) entnommen werden.

* Geschwindigkeitskonstanten für T = 285 K und z = 0 km nach Ehhalt und Drummond (1981)

Dieselben Autoren (sowie auch Böttger et al., 1978; Bolin, 1979; Stedman and Shetter, 1983) versuchten eine Bilanzierung von Quellen und Senken atmosphärischer Stickstoffoxide um ihre Verfügbarkeit für die dargestellten Reaktionen und den Kreislauf der Stickstoffoxide abzuschätzen.

Zwar lassen sich diese Bilanzen prinzipiell schließen, aber durch große Unsicherheiten, insbesondere bei der Abschätzung der natürlichen Quellen und der Deposition, muß eine hohe Schwankungsbreite der Werte hingenommen werden.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die trockene Deposition von NO_x je nach Abschätzung mit ≤ 7 bis 22×10^{12} gN/Jahr weniger als 10 % bis 100 % der für die Gesamtquellstärke abgeschätzten Höhe ausgleichen könnte. Die trockene Deposition von HNO_3 ist hier nicht einmal berücksichtigt.

Diese Situation ist für das Verständnis und die Einschätzung des Kreislaufes der atmosphärischen Stickstoffoxide unzulänglich. Auf ihre Ursache wird im folgenden näher eingegangen.

1.2 Die trockene Deposition von NO , NO_2 und HNO_3

Die "trockene Deposition" bezeichnet den Transport eines Spurenstoffes aus der Atmosphäre zur Erdoberfläche. Ein Gasmolekül muß beim Transport zur Oberfläche drei Widerstände (r_t , r_m und r_o) überwinden:

r_t : beim turbulenten Transport aus der Atmosphäre bis knapp über die Oberfläche,

r_m : hervorgerufen durch molekulare Diffusion in einer laminaren, wenige Moleküldurchmesser dicken Schicht bis zur Oberfläche,

r_o : beim Übergang direkt an die Oberfläche durch Adsorption und Reaktion.

Die Summe der Widerstände ist per Definition gleich dem inversen Wert der "Depositionsgeschwindigkeit" V :

$$(r_t + r_m + r_o)^{-1} = V$$

Tabelle 1: NO_x-Bilanz, Angabe in 10¹² gN/Jahr

	Logan (1983)	Ehhalt und Drummond (1981)	
<u>Quellen</u>			
Verbrennung von fossilem Brennstoff	14 - 28	8,2 - 18,5	
Verbrennung von Biomasse	4 - 24	5,6 - 16,4	
Blitze	2 - 20	2 - 8	
Mikroorganismen im Boden	4 - 16	1 - 10	
Oxidation von Ammoniak	1 - 10	1,2 - 4,9	
Flugzeuge in großen Höhen	-	0,2 - 0,4	
Ausgasung aus Meerwasser	< 1	-	
Transport aus der Stratosphäre	0,5	0,3 - 0,9	-
<u>Summe</u>	<u>25 - 99</u>	<u>19 - 59</u>	<u>- 6</u>
<u>Senken</u>			
Nasse Deposition	12 - 42	15 - 33	
Trockene Deposition	12 - 22	<u>≤ 7</u>	
<u>Summe</u>	<u>24 - 64</u>	<u>15 - 40</u>	

Die Depositionsgeschwindigkeit selbst ist definiert als die mit der in einer bestimmten Höhe über dem Erdboden (konventionsgemäß meist 1 m) gemessenen Konzentration c normierten Massenflußdichte F des Gases zum Boden (im folgenden kurz "Fluß" genannt) (Chamberlain, 1955):

$$V = F/c \text{ [cm/s]}.$$

V , F und die Widerstände sind nicht direkt meßbar, da der Weg einzelner Spurengasmoleküle oder kleinster "Luftpakete", in denen sie enthalten sind, nicht direkt verfolgt werden kann. Es gibt jedoch Methoden, mit denen der Fluß aus Messungen von horizontalen oder vertikalen Konzentrationsunterschieden und atmosphärischen Kenngrößen indirekt bestimmt werden kann. Sie sind in zahlreichen Veröffentlichungen (Schwela, 1977; Kanemasu, 1979; Pruppacher et al., 1982; Denmead, 1983; Hicks, 1985) zusammengestellt und beschrieben. Auf die hier angewandten wird in Kap. 2.1 näher eingegangen.

In Feldexperimenten wird der Gesamtwiderstand bzw. V meist mittels der "Profilmethode" oder der "Eddy-Correlations-Methode" (Kap. 2.1.2) bestimmt. Während r_t unabhängig ist von der Art des Spurengases, können r_m und r_o nur schwer aus dem atmosphärischen Impuls-, Wärme-, und Konzentrationsprofil abgeleitet werden. Da r_m und r_o von Erdoberflächenstruktur und Spurengaseigenschaften abhängen, sind sie im vorliegenden Fall die interessanten Größen. Sie lassen sich wesentlich sicherer mittels der "Kammermethode" (Kap. 2.1.1) bestimmen, die zusätzlich den Vorteil bietet, im Laborexperiment die Eigenschaften des Erdbodens als Depositionsoberfläche zu variieren.

Die Eigenschaften des Erdbodens sind für die trockene Deposition von NO , NO_2 und HNO_3 von ausschlaggebender Bedeutung. Über die Senkeneigenschaft eines Bodens für Stickstoffoxide entscheidet seine Chemie einschließlich pH (Prather et al., 1973) und Wassergehalt (Miyamoto et al., 1974, Bild 2; Yoneyama et al., 1979).

Aber auch physikalische Adsorption an Boden und Bodenmineralien ist in unterschiedlichem Ausmaß von Mortland (1965), Sundaresan et al. (1967), Ganz (1968), Eberhardt (1972), Prather et al. (1973, 1974) beobachtet worden. Eine Wiedergabe von NO und NO_2 , das bereits am Boden adsorbiert war, fanden Yasuoka

und Mitsuzawa (1977); allerdings wurde der Boden zuvor mehrere Stunden einer hohen (5-50 ppm) NO_x -Konzentration ausgesetzt. Eine maximale "Speicherkapazität" des Bodens für gasförmige Stickstoffoxide ist möglich, wie Versuche von Miyamoto et al. (1974), Bild 1, und Atkins und Smith (1983) belegen. Atkins und Smith berichten, daß Boden, dem bereits NO_2 angeboten wurde, eine wesentlich niedrigere NO_2 -Aufnahme zeigte, als zuvor derselbe "frische Boden". Da jedoch in dieser Arbeit keine Angaben zur NO_2 -Konzentration gemacht wurden, ist unklar, ob bei troposphärischen NO_2 -Konzentrationen die Adsorptionskapazität des Bodens erreicht werden kann, bevor das NO_2 im Boden chemisch abgebaut wird.

An der Deposition von NO_x an der Erdoberfläche ist auch die Vegetation beteiligt. Pflanzen können bei der Assimilation von CO_2 auch andere Spurengase über ihre Stomata aufnehmen. Die Rolle der Assimilation der Pflanzen bei der Aufnahme von NO_2 ist ersichtlich aus Laborexperimenten mit Pflanzen, aufgezogen in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft, der ein NO_2 -Anteil beigegeben war. Bei diesen Pflanzen wurde eine Zunahme von Stickstoffgehalt und Pflanzensubstanz gegenüber unbegasteten Pflanzen gemessen (Rogers et al., 1977, 1979; Yoneyama et al., 1978, 1979, 1980; Kaji et al., 1980; Matsumaru et al., 1979, 1981).

Die NO_2 -Aufnahmerate erwies sich als abhängig von mehreren Faktoren:

- Beleuchtung (Bild 2)
- Salzgehalt und Nährstoffangebot des Bodens (Bild 3)
- Spurenstoffgehalt der Luft

Es wurde beobachtet, daß die NO_2 -Aufnahmerate von Pflanzen von der NO_2 -Konzentration der Luft abhängt (Tingey, 1968; Yoneyama et al., 1980).

Bei hohen Spurenstoffkonzentrationen in der Luft schließen Pflanzen ihre Stomata, sodaß ihre NO_2 -Aufnahme stetig sinkt. Bei Zugabe von NO_2 allein beginnt dieser Prozess bei NO_2 -Mischungsverhältnissen über 100 ppb (Thompson et al., 1971; Yoneyama et al., 1979, 1980). Bei gleichzeitiger Begasung mit NO_2 und SO_2 erfolgt eine geringere Aufnahme von NO_2 als bei Begasungsversuchen mit NO_2 derselben Konzentration ohne SO_2 -Beigabe (Elkies und Ormrod, 1981; Dubois et al., 1982).

Da die meisten Untersuchungen über die Aufnahme von NO_x durch Pflanzen bei Mischungsverhältnissen durchgeführt wurden, die weit über dem atmosphärischen Mittel lagen, können sie für die trockene Deposition von Stickoxiden nur qualitative Anhaltspunkte geben.

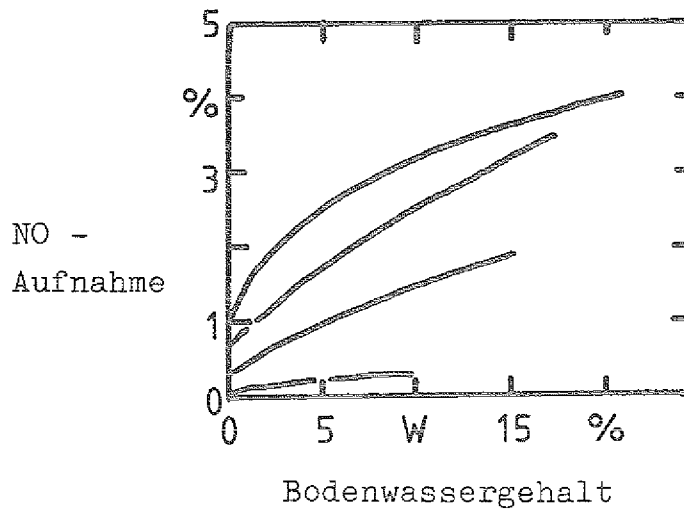


Bild 1:

Maximale NO-Aufnahme in Gewichtsprozent bei 4 verschiedenen Böden in Abhängigkeit vom Bodenwassergehalt W (nach Miyamoto et al., 1974).

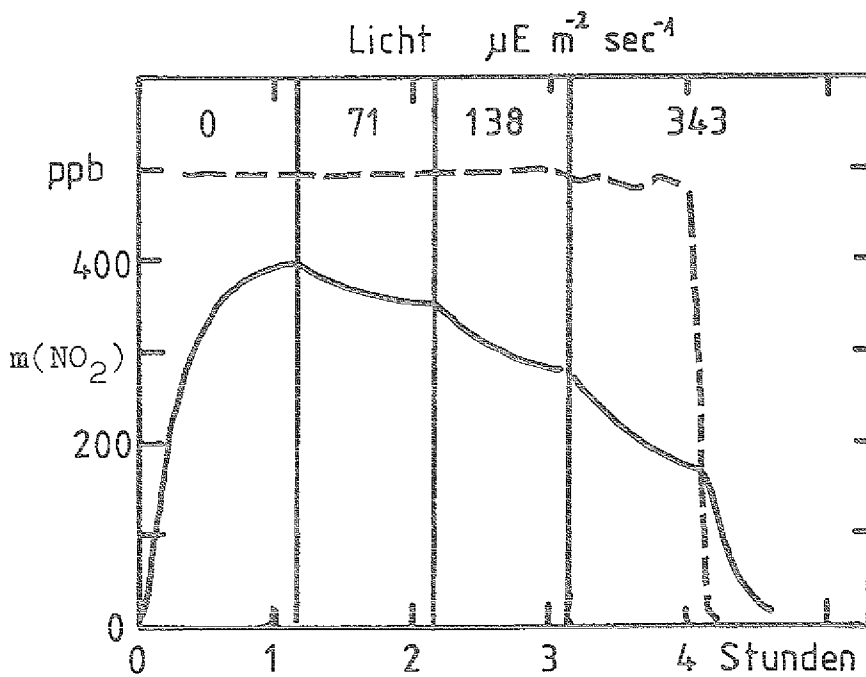


Bild 2:

Einfluß der Beleuchtungsstärke auf die NO₂-Aufnahme von Maispflanzen. Die NO₂-Einlaßkonzentration in eine Begasungskammer ist gestrichelt, die Konzentration am Kammerausgang nach Überströmen der Pflanzen ist durchgezogen wiedergegeben. Mit zunehmender Beleuchtungsstärke erhöht sich die Absorption durch die Pflanzen, sodaß am Kammerausgang immer niedrigere Konzentrationen gemessen werden (nach Rogers et al., 1979).

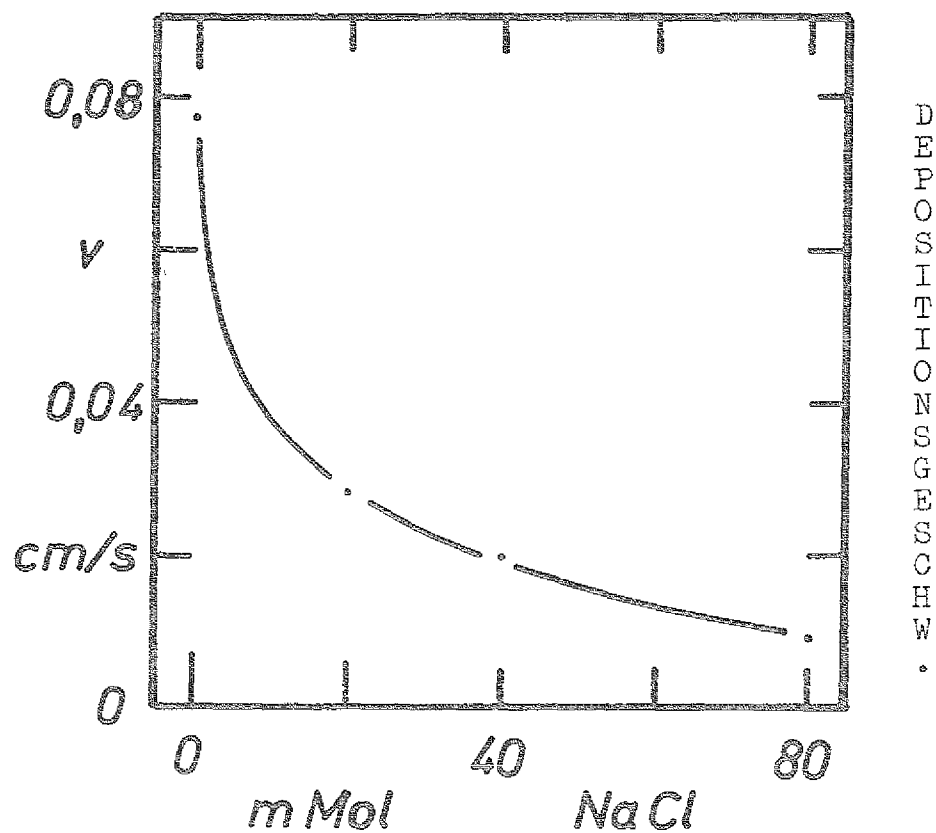


Bild 3:

Einfluß der Natriumchlorid (NaCl)-Konzentration des Bodens auf die Depositionsgeschwindigkeit V von NO_2 auf Bohnenpflanzen (NO_2 -Mischungsverhältnis der Luft: 310 ppb), (berechnet aus Daten eines Laborexperimentes von Fuhrer und Erismann, 1980).

Zur trockenen Deposition von Stickstoffoxiden an der Grenzfläche Atmosphäre-Wasser sind nur spärliche Untersuchungsergebnisse vorhanden. Zwar ist seit Experimenten von Georgii (1963) mit Regenwasser davon auszugehen, daß NO_2 von natürlichen Gewässern aufgenommen werden kann, jedoch lassen sich lediglich aus Laborversuchen von Böttger et al. (1978) Depositionsgeschwindigkeiten für NO und NO_2 ableiten.

Aus dem Henry-Löslichkeitsgleichgewicht:

$$C_f = H \cdot C_g$$

C_f : Konzentration des gelösten Gases in der flüssigen Phase

C_g : Konzentration des Gases im Luftraum über der Flüssigkeit

H: Henrykonstante (Tabelle 2)

läßt sich in erster Näherung schließen, daß für eine Wasseroberfläche $V(\text{HNO}_3) \gg V(\text{NO}_2) > V(\text{NO})$ gelten sollte. Da insbesondere HNO_3 und NO_2 im Wasser weiterreagieren bzw. disproportionieren, reicht die Kenntnis der Henry-Löslichkeit allein jedoch nicht aus.

Ferner ist noch zu berücksichtigen, daß auf Gewässern ein Oberflächenfilm von Huminsäuren, Ölen, Kohlenwasserstoffen und anderen Stoffen vorhanden ist (Williams, 1967; Garrett, 1970; Parker und Barsom, 1970; Stuermer und Harvey, 1974, 1977; Peterman, 1977), der den Gasaustausch zwischen Luft und Wasser nicht nur behindern (Graedel et al., 1981) sondern auch beschleunigen (Nash, 1972; Slinn et al., 1978; Liss und Slinn, 1983) kann.

Die Deposition von Stickstoffoxiden auf Gewässern ist daher noch weitgehend ungeklärt. Im Fall von NO fanden Zafiriu und McFarland (1981) sogar eine photolytische Produktion in der oberflächennahen Schicht des Ozeans, woraus Logan (1983) den in Tabelle 1 angegebenen Wert $\sim 1 \times 10^{12}$ gN/Jahr als Globalproduktion berechnete.

Die oben zitierten Untersuchungsergebnisse lassen nur qualitative Schlüsse über die Deposition von Stickstoffoxiden an Erdboden, Vegetation und Wasseroberflächen zu. Ein geschlossenes Bild läßt sich hieraus noch nicht ableiten.

Tabelle 2: Übersicht über die von verschiedenen Autoren für 25 °C gemessenen bzw. errechneten Henry-Konstanten H , Angaben in Mol/atm

NO

$1,9 \times 10^{-3}$	Wilhelm et al. (1977)
$1,9 \times 10^{-3}$	Loomis (1928)
$5,4 \times 10^{-2}$ (15 °C)	Heines und Peters (1974)

NO₂

7×10^{-3}	Lee und Schwartz (1981)
1×10^{-2}	Schwartz (1983)
$1,2 \times 10^{-2}$	Schwartz und White (1981)
$1,9 \times 10^{-2}$	Epstein et al. (1980)
$2,4 \times 10^{-2}$	Komijama und Inoue (1980)
4×10^{-2}	Andrew und Hanson (1961)
7×10^{-2}	Graedel et al. (1975)

HNO₃

$9,1 \times 10^4$	Durham et al. (1981)
$2,1 \times 10^5$	Schwartz und White (1981)

1.3 Die Emission von Stickstoffoxiden aus dem Boden

Der Boden kann nicht nur eine Senke sondern auch eine Quelle für atmosphärische Stickstoffoxide sein. Diese Emission wurde in den bisherigen Untersuchungen von der Deposition am Boden getrennt betrachtet.

Die Produktion der Stickoxide NO und NO_2 erfolgt im Boden durch zwei Prozesse, nämlich durch die biologische und durch die chemische Denitrifikation. Denitrifikation bezeichnet die schrittweise Reduktion der im Boden vorhandenen Nitrationen über $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ (Delwiche und Bryan, 1976; Delwiche, 1981). Dieser Prozess ist beeinflusst durch:

1.) Gehalt an Mikroorganismen

Es sind zahlreiche Bakterienstämme und andere Mikroorganismen bekannt, die im Boden vorkommen und während ihres Stoffwechsels gasförmige Stickstoffoxide abgeben. Eine umfangreiche Übersicht findet sich bei Payne (1973) und bei Ingraham (1981).

Die Art der abgegebenen Stickstoffkomponente hängt von der Mikroorganismenart, das Ausmaß ihrer Abgabe von den Umweltbedingungen dieser Lebewesen (Bryan, 1981) ab.

2.) Nitrat- und Nitritgehalt des Bodens

Er ist der wichtigste Faktor, da er die Menge der gasförmigen Umwandlungsprodukte begrenzt. Die Nitratkonzentration steuert über die Ernährung der Mikroorganismen die pro Zeiteinheit abgegebene Gasmenge (Cooper und Smith, 1963; Bulla et al., 1970; Firestone et al., 1979; Betlach und Tiedje, 1981), in Bild 4 dargestellt.

3.) Bodentemperatur

Sie regelt den Metabolismus der Mikroorganismen und die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im Boden (Prather und Miyamoto, 1974; Smith und Chalk, 1979; Keeney et al., 1979; McKenney et al., 1982) und beeinflusst dadurch die Gasabgabe des Bodens (Bild 5).

4.) Bodenwassergehalt

Er regelt ebenfalls Metabolismus und Reaktionsgeschwindigkeit. Slemr und Seiler (1984) fanden einen Anstieg der NO - und NO_2 -Emission um den Faktor 10 bei einer Erhöhung des Bodenwassergehaltes von 1 % auf 15 %. Der Wassergehalt regelt außerdem den Gasaustausch des Bodens, da er die Porosität beeinflusst (Scheffer und Schachtschabel, 1976).

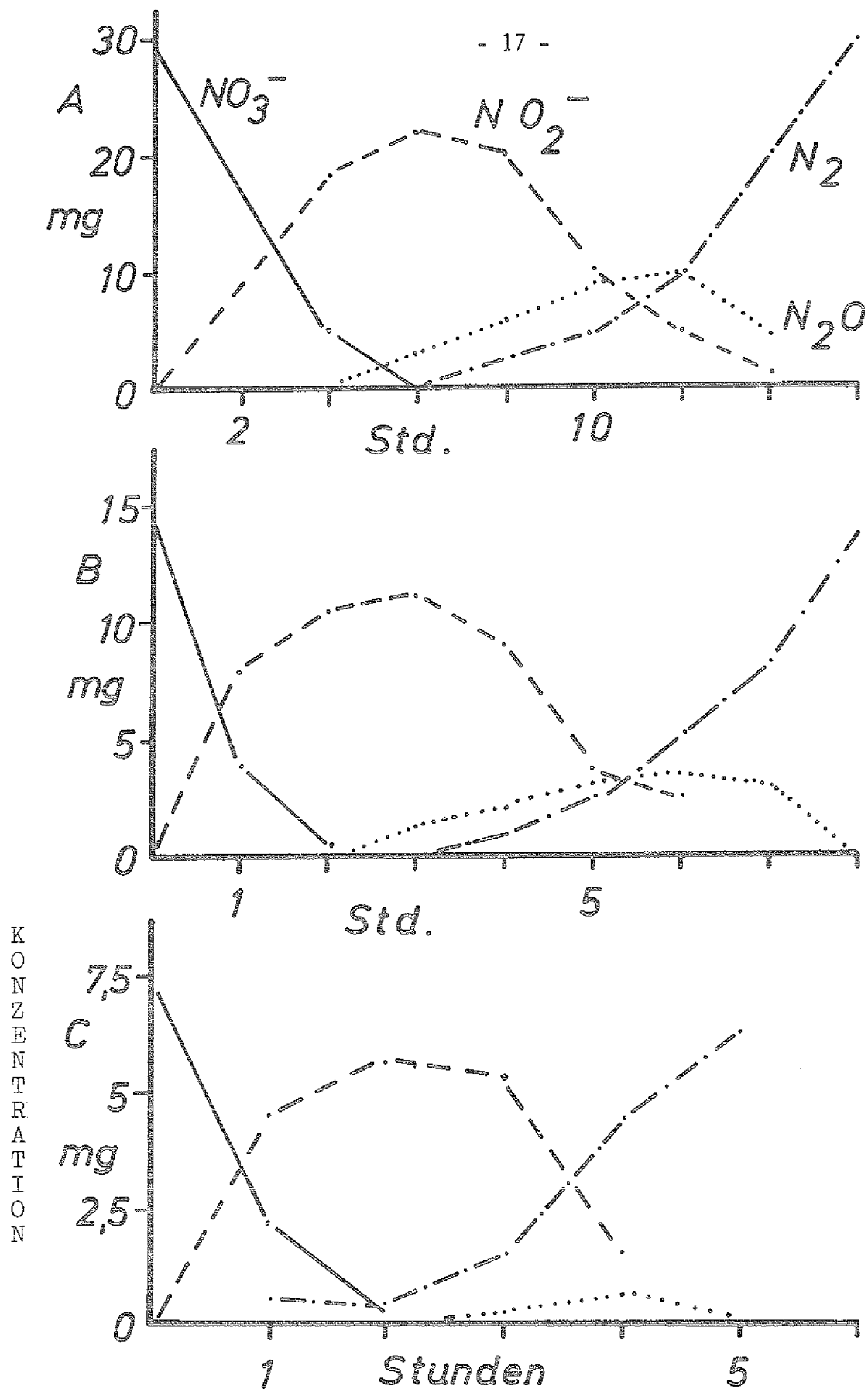


Bild 4:

Einfluß der Nitratkonzentration eines Bodens auf den zeitlichen Verlauf von NO_3^- , NO_2^- , N_2 , N_2O (NO_x wurde nicht registriert) mit den NO_3^- -Anfangskonzentrationen: A:30, B:15, C:7,5 mg NO_3^- -N/2 kg Boden (nach Cooper und Smith, 1963)

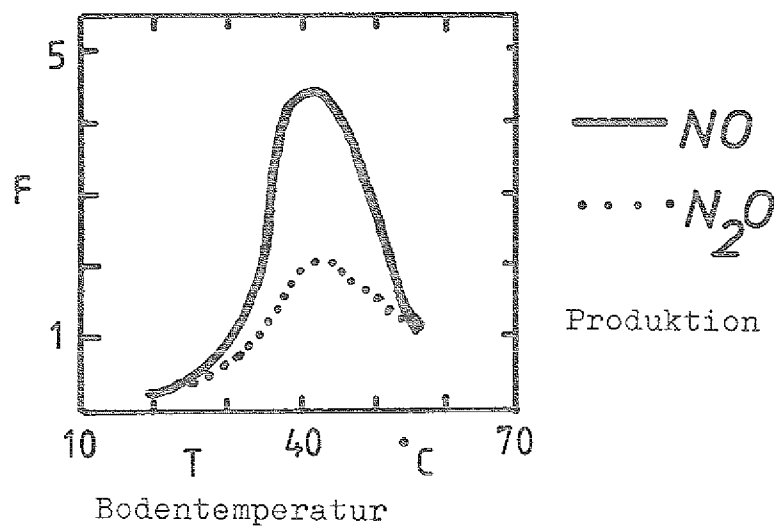


Bild5:

Einfluß der Temperatur T eines Bodens auf die Produktionsrate F von NO und N₂O (10^{-10} Mol g⁻¹ min⁻¹)
(nach McKenney et al., 1982).

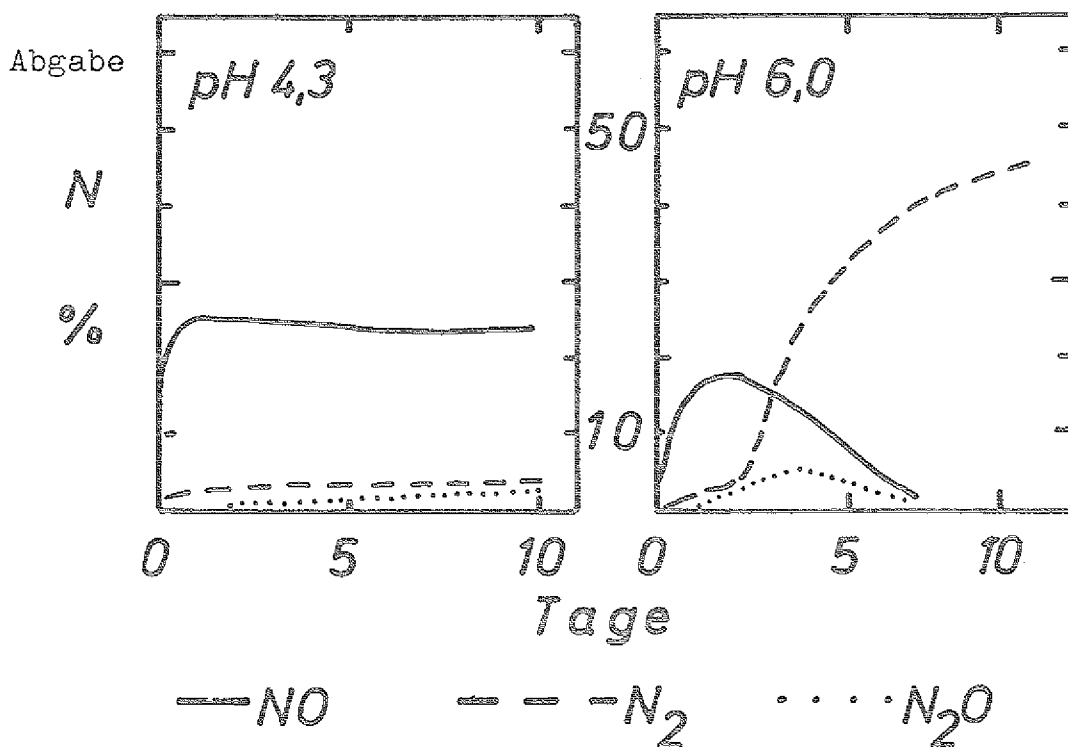


Bild6:

Einfluß des Säuregehaltes eines Bodens auf die Abgabe der Gase NO, N₂, N₂O.
Der NO₂⁻-N-Gehalt der Probe zu Beginn des Versuches wurde = 100 % gesetzt (nach Nömnik und Thorin, 1972).

5.) Chemische Zusammensetzung des Bodens und pH

Hierdurch ist die chemische Denitrifikation und der Lebensraum der Mikroorganismen beeinflusst. Menge und Art der abgegebenen Stickstoffkomponente ist, wie in Bild 6 dargestellt, pH-abhängig (Nelson und Bremner, 1970; Nömmik und Thorin, 1972; Bollag et al., 1973; van Cleemput et al., 1976; Burth und Ottow, 1982; Koskinen und Keeney, 1982).

Alle diese Ergebnisse können zur Einschätzung des atmosphärischen Kreislaufes der Stickoxide nur qualitativ genutzt werden.

1.4 Gegenwärtiger Kenntnisstand

Neben den qualitativen Ergebnissen, die in 1.2 und 1.3 dargestellt sind, gibt es zahlreiche Untersuchungen, in denen versucht wurde, die Emission oder die Deposition von Stickstoffoxiden an der bewachsenen oder unbewachsenen Erdoberfläche zu bestimmen. In Tabelle 3 ist eine Übersicht der Ergebnisse für NO , in Tabelle 4 eine Übersicht für NO_2 gegeben. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurde stets die Depositionsgeschwindigkeit (Kap. 1.2) übernommen bzw. berechnet. Der Bereich der Werte in Tab. 3 und 4 umfaßt mehrere Zehnerpotenzen, sowohl in negativer als auch in positiver Richtung. Für NO kann eine Tendenz zu niedrigeren Werten als für NO_2 erkannt werden.

Die einzigen bisher veröffentlichten HNO_3 -Depositionsmessungen (Huebert, 1982; bzw. Huebert und Robert, 1983) mit Werten von 1,0 bis 4,7 cm/s lassen noch keinen endgültigen Schluß auf die Größenordnung des Transfers von HNO_3 in Bodennähe zu.

Aus Kap. 1.2, 1.3 und den Tabellen 3 und 4 ist ersichtlich, daß der Boden sowohl eine Quelle als auch eine Senke für NO und NO_2 sein kann. Deshalb sind die angegebenen Daten möglicherweise so aufzufassen, daß sie entstanden sind aus dem Fluß von NO_x aus dem Boden in die Atmosphäre und dem gleichzeitigen Fluß von atmosphärischem NO_x in den Boden. Der resultierende Fluß ist also nicht nur abhängig von den Faktoren, die die Deposition regeln (atmosphärische Schichtung und Turbulenz, Bodenrauhigkeit und chem. Zusammensetzung der Bodenoberfläche), sondern auch von den Einflüssen, die die Produktion im Boden regeln, wie Bodenfeuchte, -Temperatur und -Chemie und Mikroorganismengehalt.

Ferner beruhen die meisten Flußmeßmethoden (Kap. 2.1) auf einer Bestimmung der Konzentrationsdifferenz zwischen zwei Meßpunkten. Diese Differenz kann jedoch auch durch eine rein chemische Reaktion in der Luft bewirkt werden,

Tabelle 3: An natürlichen Oberflächen für NO gemessene Depositionsgeschwindigkeiten (V)

V (cm/s)	Oberfläche	Mischungsver- hältnis (ppb)	Methode ¹⁾	Autor
$0,72 \times 10^{-3}$	Süßwasser		K	Böttger et al. (1978)
$1,45 \times 10^{-3}$	Meerwasser		K	"
< 0,03	Kiefernzweige ²⁾	0,2 - 5	K	Johansson et al. (1982)
0,002 - 0,0099	"	103	K	Bengtson et al. (1982)
0,019	"	410	K	"
- 2,8 - 0,9	Grasland	6 - 24	P	Droppo et al. (1976)
0,1	Kleefeld	10	K	Hill und Chamberlain (1976)
neg	Boden		K	Galbally und Roy (1978)
neg	"		K	Gravenhorst und Böttger (1983)
- 18 - 0	"		K	Slemr und Seiler (1984)
< 10^{-5}	Waldboden		K	Böttger et al. (1978)
< 10^{-5}	Sandboden		K	"
0,13 - 0,19	Boden		K	Judeikis und Wren (1978)

neg: V ist negativ, die Größe aus den vorliegenden Daten nicht berechenbar

1 : K = Kammermethode, P = Profilmethode

2 : V ist bezogen auf die Zweigoberfläche

1 ppb = 1 "part per billion": der 10^{-9} te Teil eines Luftvolumens wird vom Spurenstoff (hier NO) eingenommen

Tabelle 4: An natürlichen Oberflächen für NO₂ gemessene Depositionsgeschwindigkeiten (V)

V (cm/s)	Oberfläche	Mischungsver- hältnis (ppb)	Methode ¹⁾	Autor
0.01	Süßwasser		K	Böttger et al. (1978)
0,015	Meerwasser		K	"
0,001	Klee und Hafer ²⁾	244	K	Tingey (1968)
0,004 - 0,04	Bohnenpflanzen ²⁾	50-100	K	Dubois et al. (1982)
< 0,03	Kiefernzweige ²⁾	2-200	K	Johansson et al. (1982) ³⁾
< 0,03	"	6- 30	K	Granat und Johansson (1983) ³⁾
0,009-0,078	Bohnenpflanzen ²⁾	310	K	Fuhrer und Ehrismann (1980)
0,019-0,078	Kiefernzweige ²⁾ (Nacht)	25-140	K	Bengtson et al. (1982)
0,065-0,167	Kiefernzweige ²⁾ (Tag)	25-140	K	"
0,21-0,23	Maispflanzen ²⁾	231-974	K	Rogers et al. (1977)
0,39-0,46	Sojapflanzen ²⁾	239-986	K	"
2,0 -4,9	Petunien ²⁾	400	K	Elkiey und Ormrod (1981)
-3,5-3,3	Grasland		EC	Hicks et al. (1984)
-2,6-1,5	"	9- 40	P	Duyzer et al. (1983) ³⁾
-0,6-0,02	"	4- 51	P	Dropps et al. (1976)
0,015-0,4	"	5- 90	K	Gravenhorst und Böttger (1983)
0,1-0,59	"	10- 25	P	Delany und Davies (1983) ³⁾
0,12-1,07	"	2,5- 6	P	Varhelyi (1980)
0,56	"		K	Atkins und Smith (1983)
0,05-0,6	Sojabohnenfeld	10	EC	Wesely et al. (1982) ³⁾
1,9	Kleefeld	10	K	Hill und Chamberlain (1976)

Fortsetzung Tabelle 4:

V (cm/s)	Oberfläche	Mischungsver-	Methode ¹⁾	Autor
0,14-0,59	bewachs. Gelände	10-30	P	Kessler (1979)
-27-0,27	Boden	5-25	K	Slemr und Seiler (1984)
0,01-0,1	"		K	Gravenhorst und Böttger (1983)
0,28	" (feucht)		K	Böttger et al. (1978)
0,31	" "		K	Atkins und Smith (1983)
0,6-0,77	"		K	Judeikis und Wren (1978)
0,6	" (trocken)		K	Böttger et al. (1978)
0,77	" "		K	Atkins und Smith (1983)
0,3	Waldboden	6-30	K	Böttger et al. (1978)
<0,03	Schnee		K	Granat und Johansson (1983) ³⁾

1): K = Kammermethode, P = Profilmethode, EC = eddy-correlation

2): V ist bezogen auf die Blattoberfläche

3): Angaben für NO_x (NO₂ + NO)

1 ppb = 1 "part per billion": der 10⁻⁹te Teil eines Luftvolumens wird vom Spurenstoff (hier NO₂) eingenommen

da die schnelle Umwandlung von NO in NO_2 und umgekehrt der Reaktion (1) und (2) in der Atmosphäre in der Lage ist, einen NO - oder NO_2 -Fluß vorzutauschen, verursacht z.B. durch eine Konzentrationsdifferenz des Reaktionspartners Ozon.

Da diese Einflüsse bei kaum einer der in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßten Messungen mitberücksichtigt wurden, ist eine zuverlässige Interpretation dieser Daten nicht möglich. Aus diesem Grund ist auch kaum zu entscheiden, welche dieser Daten als repräsentativ herangezogen werden dürfen, um für eine NO_x -Bilanz die Effektivität des Bodens als Quelle oder Senke abzuschätzen.

1.5 Ziel der vorliegenden Untersuchung

Für das Verständnis der atmosphärischen Stickstoffoxide NO , NO_2 und HNO_3 und ihre Bilanzierung reichen die bisherigen Daten insbesondere zur Deposition und zur Emission an der Erdoberfläche nicht aus.

Die Zielrichtung der bisherigen Experimente bestand darin, entweder nur Deposition oder nur Emission zu untersuchen. Es läßt sich jedoch aus dem bisher vorhandenen Material schließen, daß am Boden nicht nur Deposition, sondern gleichzeitig auch Emission von NO und NO_2 auftreten müßte. Deshalb ist es unzureichend, Deposition und Emission getrennt zu betrachten.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist deshalb nicht nur die Schaffung einer breiteren Datenbasis zur Deposition und Emission von NO , NO_2 und insbesondere HNO_3 . Es soll vor allem der Austausch der Stickoxide am Boden als 2-Parameter-Prozess (Deposition und Emission) betrachtet werden mit dem Ziel festzustellen, welche Bedingungen in der Atmosphäre und am Boden den vertikalen Austausch dieser Spurengase beeinflussen.

Die Experimente sind daher so aufgebaut, daß der vertikale Fluß von NO , NO_2 und HNO_3 , gleichgültig, ob aus der Atmosphäre zum Boden oder umgekehrt gerichtet, und ein gleichzeitiges Auftreten von Deposition und Emission bestimmt werden können.

2. Meßmethode

2.1 Bestimmung des Spurenstoff-Flusses

Ziel der vorliegenden Arbeit ist nicht die Messung von Spurenstoffkonzentrationen allein, sondern vielmehr die Bestimmung des Spurenstoffaustausches zwischen Boden und Atmosphäre. Die Methoden, die hier für diese Bestimmung zur Anwendung kommen können, werden im folgenden näher beschrieben.

2.1.1 Kammermethode

Die Kammermethode wurde von Hill (1967) entwickelt mit dem Zweck, den Gasaustausch von Pflanzen bestimmen zu können. Sie zählt seither zu den am häufigsten eingesetzten Methoden zur Bestimmung von Deposition und Emission ausgewählter Spurenstoffe an natürlichen und künstlichen Oberflächen und wurde mit unterschiedlicher Zielsetzung auch im Bereich des Austauschs von Stickstoffoxiden an verschiedenen Oberflächen angewandt. Sie stellt die z.Zt. beste Möglichkeit dar, um den Einfluß des Bodens auf den Austausch der Stickstoffoxide zu bestimmen, denn

- 1) durch ein Höchstmaß an Durchmischung im Inneren der Kammer wird der turbulente Widerstand r_t (Kap. 1.2) ausgeschaltet, so daß ein deponierendes Gasmolekül nur noch den durch den Boden verursachten Widerstand ($r_m + r_o$) überwinden muß, der Austausch also allein durch Gas- und Bodeneigenschaften beeinflusst wird,
- 2) die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Boden und darüberstreichender Luft lassen sich gezielt im Laborversuch variieren, um ihren Einfluß auf Deposition und Emission der Stickstoffoxide zu untersuchen.

Die Methode wird wie folgt eingesetzt: Der Luftraum über einer abgegrenzten Bodenfläche wird isoliert, indem ein zum Boden hin offener Behälter - die Kammer - darüber gestülpt wird. Durch diese Kammer (K) wird ein Luftstrom gezogen, der über die Bodenfläche (B) streicht. Ein Ventilator (V) sorgt dafür, daß infolge hoher Luftdurchmischung die Konzentrationsgradienten im Inneren der Kammer und damit r_t vernachlässigbar klein werden. Bild 7 zeigt ein Schema dieses Versuchsaufbaus.

Die Spurenstoffkonzentration des Luftstroms wird vor Durchströmen der Kammer am Einlaß und unmittelbar nach dem Verlassen der Kammer am Kammerausgang gemessen. Sobald sich bei konstant gehaltener Einlaßkonzentration (C_E) im Inne-

ren der Kammer ein Gleichgewicht der beteiligten Spurenstoff-Flüsse eingestellt hat, ändert sich die Konzentration des betrachteten Spurenstoffes am Ausgang (C_A) nicht mehr. Die Konzentration am Kammerausgang ist somit das Resultat der im Inneren der Kammer ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse. Als mögliche, im Inneren der Kammer am Spurenstoffaustausch zwischen Boden und Luft beteiligte Spurenstoff-Flüsse sind nach Kap. 1.2 bis 1.4 denkbar

- Produktion von NO und NO₂ im Bodeninneren als Folge von chemischen Reaktionen und/oder Beteiligung von Mikroorganismen mit anschließender Abgabe an die Luft (P_B),
- Deposition von NO, NO₂, HNO₃ durch Adsorption am Boden, durch chemische Reaktionen an der Bodenoberfläche und als Folge der Aufnahme durch Mikroorganismen (D_B),
- Umwandlungsreaktionen von gasförmigen Stickstoffoxiden in eine andere Komponente an der Bodenoberfläche durch Reaktion oder Katalyse an Bodenbestandteilen (Po: Bildung, Do: Vernichtung),
- Gasphasenreaktionen im Kammerinneren ohne Beteiligung des Bodens (P_G : Bildung, D_G : Vernichtung),
- Emission aus (P_K) bzw. Deposition an den Kammerwänden (D_K).

Einige oder alle diese Prozesse können je nach den vorliegenden Versuchsbedingungen in der Kammer vorkommen und es sind dieselben (mit Ausnahme von P_K , D_K), die sich an dem gleichen Boden unter natürlichen Bedingungen abspielen.

Als Summe dieser Prozesse ergibt sich ein mittlerer "resultierender Fluß" des betrachteten Spurenstoffes in die bzw. aus der Atmosphäre. Wenn dieser resultierende Fluß in die Atmosphäre gerichtet ist, so ist die Konzentration dieses Stoffes im Inneren der Kammer höher als am Einlaß und am Kammerausgang wird eine höhere Konzentration als am Einlaß gemessen. Ist der resultierende Fluß aus der Luft in den Boden (und an die Kammerwände) gerichtet, so wird am Ausgang eine niedrigere Konzentration als am Einlaß gefunden. Wird am Kammerausgang dieselbe Konzentration gemessen wie am Einlaß, muß deshalb nicht jeder einzelne, sondern die Summe aller Flüsse in der Kammer gleich null sein. Konventionsgemäß werden aus der Atmosphäre gerichtete Flüsse (D) positiv, in die Atmosphäre gerichtete (P) negativ gezählt.

In jedem Fall ergibt sich der resultierende Netto-Massen-Fluß (f) eines Spurenstoffes aus

$$f = P_B + P_O + P_G + P_K + D_B + D_O + D_G + D_K$$

(Bezeichnung wie zu vor).

Aus der Messung der Konzentrationsdifferenz $\Delta c = C_A - C_E$ läßt sich die auf die Bodenfläche bezogene resultierende Massenflußdichte F (in Zukunft weiter kurz "Fluß" genannt) des betrachteten Spurenstoffes bestimmen. Für den Fall, daß P_G , D_G , P_K und D_K vernachlässigbar klein sind, kann F, gegeben durch

$$F = \Delta c \times Q/A \quad \frac{\text{Massendifferenz}}{\text{Zeit} \times \text{Fläche}}$$

(z.B. in der in diesem Zusammenhang am häufigsten verwendeten Einheit $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$)

$$\Delta c = C_A - C_E \quad (\mu\text{g/m}^3)$$

Q : Luftdurchströmungsrate durch die Kammer (m^3h^{-1})

A : Bodenfläche (m^2)

je nach Vorzeichen als Depositionsrate bzw. als Emissionsrate des Spurenstoffs an der Bodenoberfläche interpretiert werden.

Die Laborexperimente der vorliegenden Untersuchung wurden mit der im Bild 7 gezeigten Kammer durchgeführt. In ihrem Inneren werden die Bodentemperatur sowie im Luftraum über dem Boden mittels Sonden (Vaisala HM/14) Lufttemperatur und relative Feuchte registriert. Die Bodenprobe wird überströmt mit Außenluft oder mit gereinigter Luft, die einen bestimmten Spurenstoffanteil aus einer speziell zu diesem Zweck konstruierten dynamischen Eichgasmischanlage (Anhang) enthält.

Die bei Außenversuchen verwendete Kammer ist im Bild 8 skizziert. Die Luft strömt durch 40 Bohrungen an einer Seite in die Kammer und wird an der gegenüberliegenden Spitze abgezogen. Diese Anordnung entstand aus Erfahrungen mit ähnlichen Kammern. Es werden hier folgende Störmöglichkeiten ausgeschaltet:

- Unterdruck in der Kammer bewirkt, daß aus dem Bodeninneren durch Kapillaren und Risse verstärkt Spurenstoffe in die Kammer gesaugt werden, was am Ausgang eine zu hohe Konzentrationsmessung hervorruft. Durch die große Gesamteinlaßfläche von 20 cm^2 wird dieser Effekt ausgeschaltet, da der Unterdruck im Kammerinneren 1 mm WS nicht übersteigt. Die Laborkammer hat eine kleine-

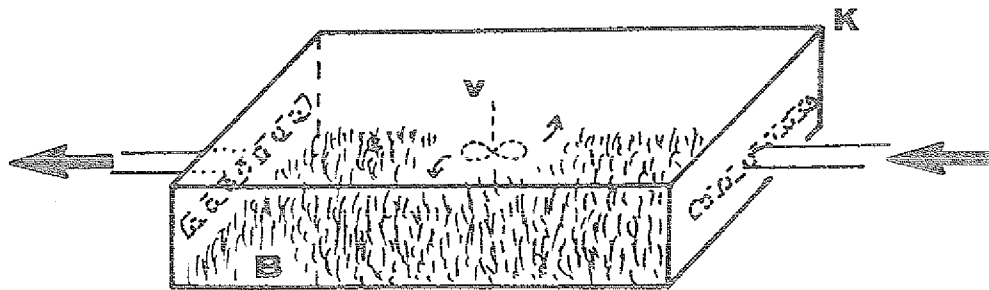


Bild 7:

Kammerexperiment: Schemazeichnung des Laboraufbaus zur Bestimmung des Spurenstoff-Flusses und der Depositionsgeschwindigkeit.

K: Glaskammer (1 m x 0,5 m x 0,15 m Luftraum)

B: Bodenprobe

V: Ventilator

über die gesamte Breite der Kammer gefächerter Luftein- und -auslaß.

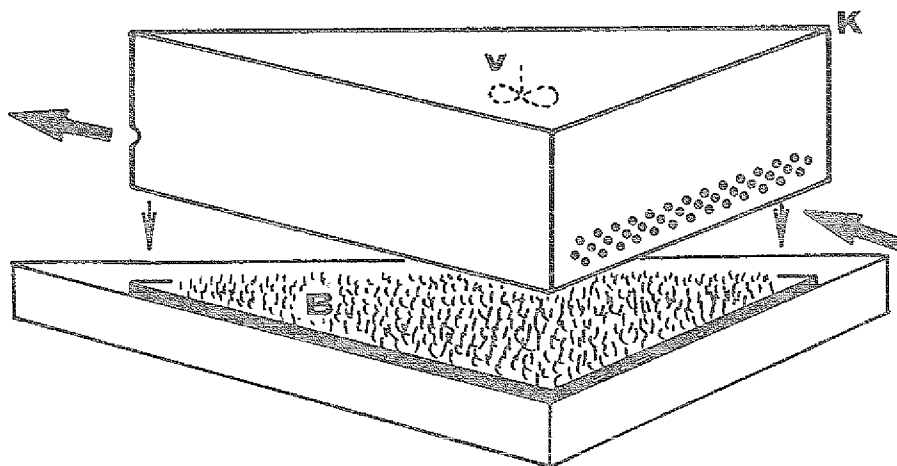


Bild 8:

Kammer für den Feldeinsatz (Schema)

K: Plexiglaskammer (Kantenlänge 0,65 m)

B: durch den Kammerboden abgegrenzter Teil des natürlichen Bodens (Fläche $0,18 \text{ m}^2$, gleichseitiges Dreieck, Höhe 0,15 m).

re Einlaßöffnung. Ein Druckunterschied von mehr als ± 1 mm WS zwischen Kammerinnerem und Außenraum wird hier durch Regelung der Luftströmungsrate am Kammereinlaß vermieden.

- Zusätzlich wird eine Konzentrationsverfälschung im Inneren der Kammer durch Ansaugen von Außenluft unter der Kammerwand hindurch bei diesem geringen Unterdruck vermieden. Da die Kammerwand darüberhinaus in der wassergefüllten Rinne eines in den Boden eingelassenen Kragens ruht, kann dieser Effekt ganz ausgeschlossen werden. Diese Störmöglichkeit entfällt bei der Labor-kammer, da ihr vollständiger Abschluß gegenüber dem Außenraum stets sicher-gestellt ist.
- Durch das Eingraben eines Kragens in den Boden wird das Bodengefüge gestört und besonders eine Exhalation von Gasen aus Bodenrissen gefördert. Deshalb wurden die verwendeten Kragen mehr als fünf Monate vor der ersten Messung in den Boden eingelassen. Bei der Laborkammer ist eine Exhalation aus tie-feren Bodenschichten von vornherein ausgeschlossen.
- Durch die Anordnung der Luftein- und Auslaßöffnungen wird die Luft gezwun-gen, den gesamten unter der Kammer befindlichen Boden zu überströmen, ohne "Ecken" auszulassen.
- Während der Feldexperimente wird durch Abschatten ein direkter Einfall von Sonnenlicht in die Kammer verhindert. Dadurch wird vermieden, daß sich die Lufttemperatur im Inneren der Kammer um mehr als 1 K gegenüber der Umge-bungsluft erhöht (bei Luftdurchströmung von mehr als 20 l/min).

Zu zeigen ist nun noch, daß die zuvor beschriebenen Voraussetzungen zur Inter-pretation der Kammerexperimente erfüllt werden können, nämlich:

- Die durch Gasphasenreaktionen hervorgerufene Spurenstoffproduktion und -destruktion soll vernachlässigbar klein sein ($P_G = 0$, $D_G = 0$).
- Der Grad der turbulenten Luftdurchmischung im Inneren der Kammer soll mög-lichst hoch sein.
- Der Spurenstoff-Fluß (P_K , D_K) von und zu den Kammerwänden ("kammerblind-wert") soll vernachlässigbar klein oder von bekannter Größe sein.

Gasphasenreaktionen:

Bei der Beschreibung der Kammern wurde bereits dargelegt, daß die Kammer im Laborversuch mit Reinluft durchströmt wird, der lediglich die zu untersuchende Spurenstoffkomponente beigefügt ist, so daß mögliche Reaktionspartner nicht in die Kammer gelangen können. Bei Feldexperimenten können die Reaktionen (1) und (2) die Konzentration von NO und NO₂ in der Kammer beeinflussen. In der vorliegenden Untersuchung wurden diese Reaktionen allerdings soweit wie möglich unterdrückt durch

- 1) Wahl von Plexiglas als Kammermaterial (Bild 9) und Abschattung gegen Sonneneinstrahlung,
- 2) Durchführung der Feldexperimente mit der Kammer nur bei Ozon-Mischungsverhältnissen bis max. 3 ppb.

Maßnahme 1) bewirkt eine Reduktion der Photodissoziation von NO₂, die bei Wellenlängen unter 420 nm stattfindet (Jones und Bayes, 1973; Dickerson et al., 1982; Madronich et al., 1984), zweimal um mindestens den Faktor 2. Die Lebensdauer von NO₂ in der Kammer beträgt bei alleiniger Berücksichtigung von K₂ dadurch mindestens 1100 sec. Durch Maßnahme 2) beträgt die Lebensdauer von NO unter alleiniger Berücksichtigung von K₁ mindestens 800 sec. Diese Zeiten sind gegenüber der mittleren Verweildauer der Moleküle in der Kammer von nur 40 sec so groß, daß im Inneren der Kammer Gasphasenreaktionen ohne Beteiligung des Bodens und der Kammerwände vernachlässigbar werden.

Turbulente Durchmischung:

Der Idealfall (in der Reaktionskinetik als "Idealer Rührkessel" bekannt) würde nur erreicht bei unendlich schneller Verwirbelung der Gasmoleküle durch den Ventilator. Beim Experiment unter realen Bedingungen mit endlicher Umdrehungsfrequenz und Größe des Ventilators muß das Ausmaß der Turbulenz im Inneren der Kammer bestimmt werden (Jeffries et al., 1976; Rogers et al., 1977). Bei Emissions- und Depositionsversuchen mit der Kammermethode ist dies (soweit bekannt) bisher nicht versucht worden.

Deshalb wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchung die Luftdurchmischung innerhalb der Kammer experimentell überprüft. Durch Einleiten von Rauch in die mit einer Bodenprobe versehenen Kammern wurde zunächst festgestellt, daß sich schon an den Lufteintrittsöffnungen zahlreiche Wirbel bildeten, so daß ab einer Entfernung von 5-10 cm hinter dem Lufteinlaß die Durchmischung bereits so stark wurde, daß einzelne Turbulenzelemente nicht mehr erkennbar waren.

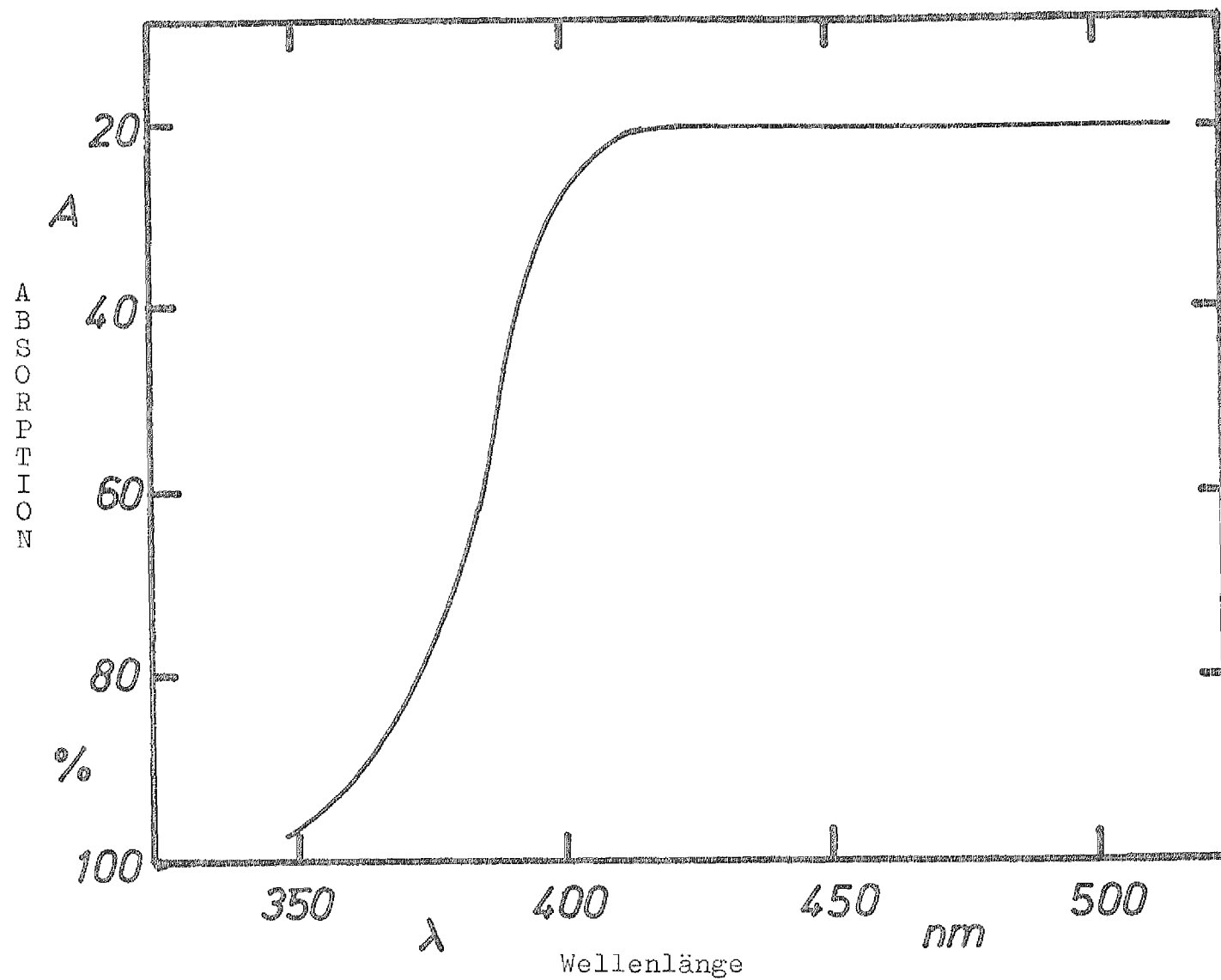


Bild 9:

Spektrale Absorption A der Beleuchtungsstärke durch die Plexiglaswand der Kammer (Feldeinsatz) in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes.

Anschließend wurde die Spurenstoff-Konzentrationsverteilung im Inneren der Kammer bestimmt. Dieser Versuch wurde unter Bedingungen durchgeführt, die mit denen der später zu beschreibenden Experimente übereinstimmen. Am Kammereinlaß wurde Reinluft angesaugt. Im Inneren der Kammern wurde die NO -Konzentration* an mehreren Stellen gemessen. In 0,1 m Entfernung vom Kammereinlaß wurden z.B. für $Q = 40 \text{ l/min}$ bereits 80 % der am Kammerausgang bestimmten Konzentration (C_A) ermittelt. Bei Entfernungen von 0,3 m und mehr war die Konzentration im Kammerinneren nicht mehr von der am Ausgang gemessenen zu unterscheiden.

Die Spurenstoffkonzentration im Kammerinneren hängt nur von der Entfernung zum Kammereinlaß ab, da keine signifikante Variation der Konzentration quer zur mittleren Strömungsrichtung gemessen wurde.

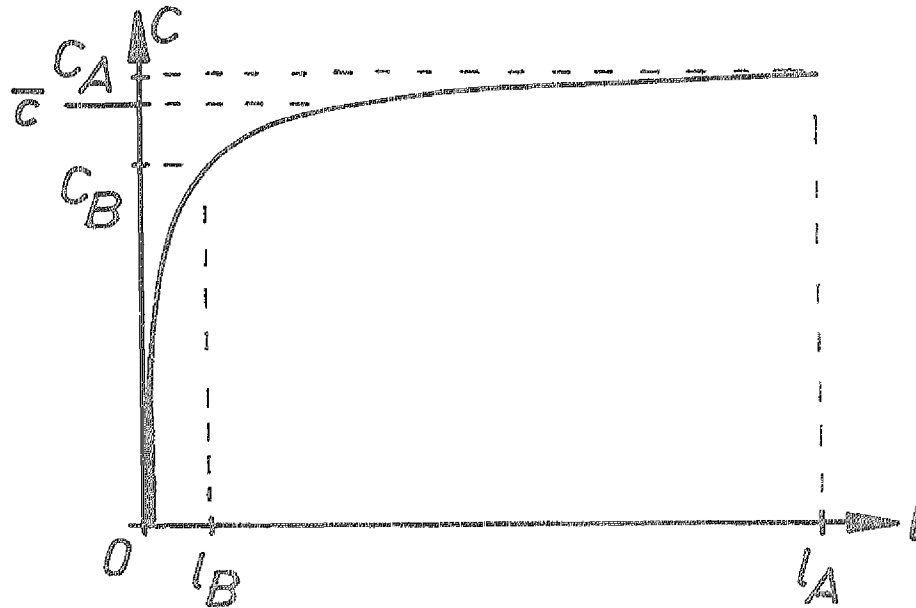
In Bild 10 ist der weitere Weg zur Bestimmung der mittleren Konzentration ($\bar{c}$) für $Q = 40 \text{ l/min}$ dargestellt. Bild 11 gibt das Verhältnis $y = \bar{c}/C_A$ in Abhängigkeit von der Luftdurchsatzrate Q wieder. Die mittlere Spurenstoffkonzentration ($\bar{c}$) beträgt demnach bei der Laborkammer stets mehr als 95 % der Konzentration am Kammerausgang (C_A). Für die bei Feldexperimenten benutzte Kammer wurde analog $\bar{c} \geq 0,96 \times C_A$ ermittelt.

Damit ist nicht nur gezeigt, daß im für Q untersuchten Variationsbereich das Verhältnis $\bar{c}/C_A$ unabhängig von Q ist. Wesentlicher ist, daß der Grad der turbulenten Durchmischung im Kammerinneren, der dem Idealfall sehr nahe kommt, bestimmt werden kann.

Kammerblindwert:

Spurengase werden nicht nur am Erdboden, sondern auch an den Kammerwänden deponiert oder von ihnen emittiert. Dieser "Kammerblindwert" wurde ermittelt, indem die Bodenprobe ersetzt wurde durch eine Platte aus dem selben Material wie die Kammerwände. Sodann wurden Gasgemische, bestehend aus Reinluft und solche mit je einer Spurengaskomponente in die Kammer geleitet und die Konzentration von NO , NO_2 und HNO_3 am Kammerausgang gemessen.

* Der Boden gibt unter diesen Bedingungen NO ab. Zur Konzentrationsmessung siehe Kap. 2.2.1



l : Entfernung vom Kammereinlaß

l_A : Entfernung des Kammerausganges vom Einlaß

$\bar{c}$: NO-Konzentration in der Kammer

C_A : NO-Konzentration am Kammerausgang

Durchflußrate: 40 l/min

Annahme: $C = C_A(1 - e^{-a \cdot l})$

also $C_B = C_A(1 - e^{-a \cdot l_B})$

aus Messung: $C_B = 0,8 C_A$; $l_B = 0,1 l_A$

setze: $l_A = 1$

$\rightarrow 0,2 = e^{-a \cdot (0,1)}$

$\rightarrow a = 16,1$

$\bar{c}$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{1}{l_A} \int_0^{l_A} C_A(1 - e^{-a \cdot l}) dl \\ &= C_A - (1/a) (C_A/l_A) (C_A - e^{-a \cdot l_A}) \\ \rightarrow \bar{c} &= C_A - C_A(1/16,1) (1 - e^{-16,1}) \end{aligned}$$

$$\rightarrow \bar{c} = 0,94 C_A$$

=====

Bild 10: Bestimmung der mittleren Spurenstoffkonzentration ($\bar{c}$) in der Kammer

Es wurde für NO , NO_2 und HNO_3 keine Erhöhung, aber eine Verringerung ihrer Konzentration beim Durchströmen der Kammer festgestellt. Die zwischen Kammereinlaß und -ausgang gemessene Konzentrationsdifferenz Δc in Abhängigkeit von der mittleren Kammerkonzentration $\bar{c}$ ist Bild 12 zu entnehmen ($\bar{c}$ wurde wie nach Punkt 2 ermittelt). Ein signifikanter Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf Δc wurde auch bei Durchführung dieses Experimentes im Freiland nicht festgestellt.

Bei den späteren Versuchen ist natürlich diese Wandfläche reduziert um die Fläche, die vom Boden eingenommen wird. Die durch die Wandfläche verursachte Konzentrationsdifferenz beträgt dann nur noch 66 % (Laborkammer) bzw. 72 % (Freilandkammer) derjenigen aus Bild 12.

F bestimmt sich demnach nun folgendermaßen:

$$F = (\Delta c - \Delta c(K)) \times Q/A$$

$\Delta c(K)$: flächenanteiliger Beitrag der Kammerwände an der Konzentrationsdifferenz bei der jeweiligen mittleren Konzentration $\bar{c}$.

Damit sind die Voraussetzungen geklärt, unter denen F und V aus der Messung der Spurenstoffkonzentration am Kammereinlaß und Kammerausgang bestimmt werden können.

Der Vorteil der Kammermethode besteht darin, daß der atmosphärische Widerstand r_t ausgeschaltet wird. Die geeignetsten Methoden, mit denen nun auch r_t erfaßt wird, sind die "Eddy-Correlations- (bzw. Accumulations-) Methode" und die "Profilmethode". Die "Eddy-Correlations-Methode" und die "Eddy-Accumulations-Methode" sind hier nicht anwendbar, da Instrumente benötigt werden, die sehr rasche Spurenstoff-Konzentrationsänderungen im Bereich 0,1-1 Hz messen, bzw. im schnellen Wechsel der aufwärts und abwärts gerichteten atmosphärischen Impulsflüsse Spurenstoffe anreichern können. Für NO_x sind derartige mit erheblichem Aufwand konstruierte Instrumente z.Zt. in der Erprobungsphase. Erste Versuche der Depositionsmessung (Hicks et al., 1984) haben noch nicht zu zuverlässigen Resultaten geführt. Für HNO_3 werden auch in näherer Zukunft derartig "schnelle" Meßgeräte nicht zur Verfügung stehen (Kap. 2.2.2).

Die Methode jedoch, die hier zur Anwendung kommen kann, ist die Profilmethode.

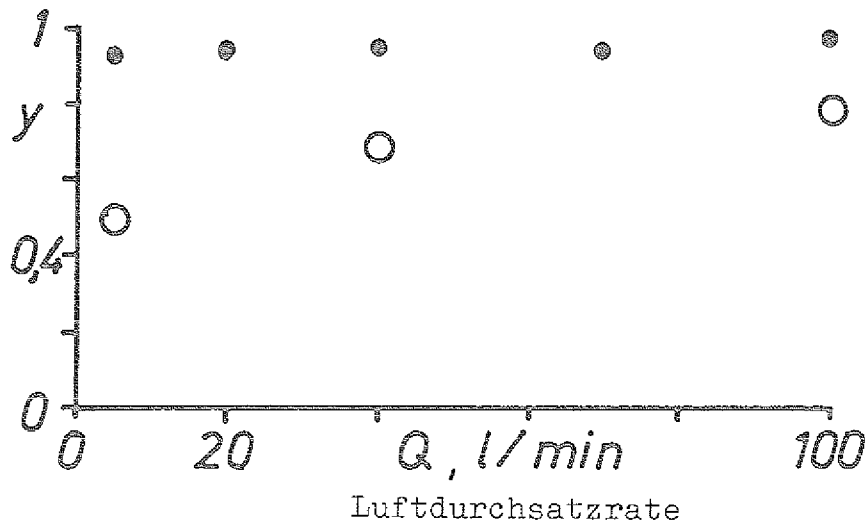


Bild 11:

Abhängigkeit des Verhältnisses $y = \bar{c}/c_A$ (siehe Text) von der Luftdurchsatzrate Q (offene Kreise: zum Vergleich ohne Ventilator).

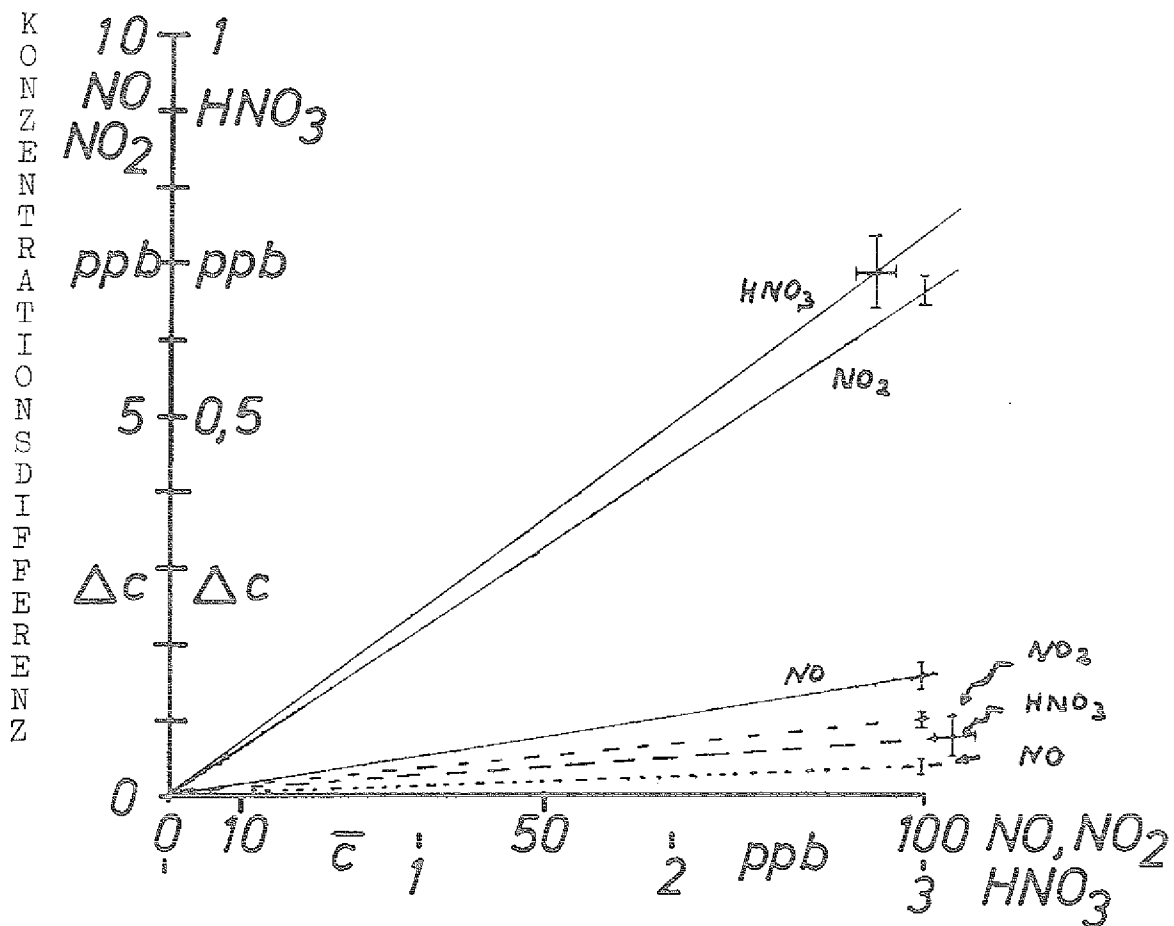


Bild 12:

Zwischen Kammereinlaß und -ausgang gemessene Konzentrationsdifferenz Δc als Funktion der mittleren Konzentration $\bar{c}$ in der Kammer ($Q = 40$ l/min (NO, NO₂), $Q = 100$ l/min (HNO₃), je 10 Messungen (NO, NO₂), je 4 Messungen (HNO₃), davon je die Hälfte bei 0 % und bei 90 % rel. Feuchte) durchgezogen: Laborkammer, strichliert: Feldkammer

2.1.2 Profilmethode

Bei dieser von Galbally (1971), Garland (1974), Shepherd (1974) entwickelten und seither vielfach angewandten Methode wird der Spurenstoff-Fluß aus dem Wärmefluß der untersten Luftschicht über dem Boden ermittelt. Dazu wird ein Vertikalprofil von Temperatur, Windgeschwindigkeit und Spurenstoffkonzentration gemessen.

Der Spurenstoff-Fluß F ist bestimmt durch

$$F = - \rho (D + K) \delta c / \delta z$$

D : molekularer Spurenstoff-Diffusionskoeffizient

K : turbulenter Diffusionskoeffizient

$\delta c / \delta z$: vertikaler Spurenstoffgradient

ρ : Luftdichte

Hierbei wird vorausgesetzt, daß $(D+K)$ mit dem Austauschkoeffizienten für (fühlbare) Wärme übereinstimmt.

Eine Voraussetzung für die Durchführung des Experimentes ist, daß im näheren Einzugsbereich des Experimentes eine Bodenoberfläche existiert, die bis zu einer horizontalen Ausdehnung vom 10-100 fachen der Höhe des obersten Meßniveaus ("fetch") homogen ist. Dadurch wird eine Störung des Wind-, Temperatur- und Spurenstoffvertikalprofiles durch Turbulenzbildung an lokalen Strömungshindernissen vermieden.

Der Spurenstoffgradient wird durch Messung der Spurenstoffkonzentration in mehreren Höhen bestimmt. Der Term $(D+K)$ wird nach einem mikrometeorologischen Standardverfahren, hier speziell nach einem verbesserten Modell, das von Herbert und Kramm (1981) entwickelt wurde und z.Zt. ausführlicher beschrieben wird, ermittelt.

Das Modell, auf dessen theoretische Grundlagen im Anhang näher eingegangen wird, bestimmt die Diffusionskoeffizienten aus den Werten des gleichzeitig mit dem Spurenstoff-Vertikalprofil zu messenden Windgeschwindigkeits- und Lufttemperaturprofiles. Die Versuchsanordnung ist in Bild 13 und 14 dargestellt. Über dem Boden sind in Abständen, die dem logarithmischen Windprofil entsprechen, 3 Anemometer und 3 Temperaturfühler angebracht.

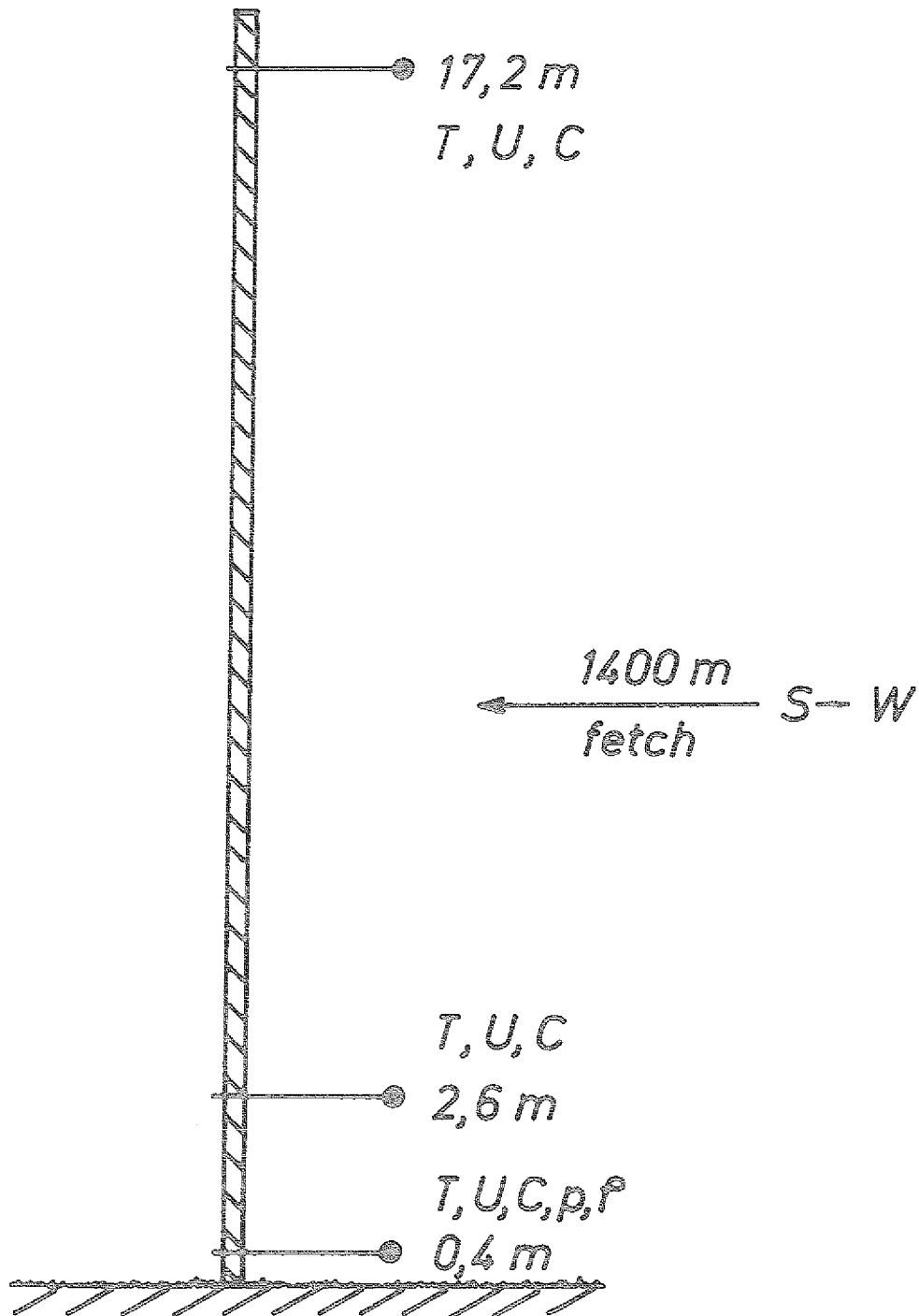


Bild 13:

Vertikale Anordnung der Probenahmestellen am Mast für das Profilexperiment

T: Lufttemperatur

U: Horizontalgeschwindigkeit

C: Mischungsverhältnis von NO , NO_2 , HNO_3 , O_3

p: Luftdruck

f: rel. Luftfeuchtigkeit

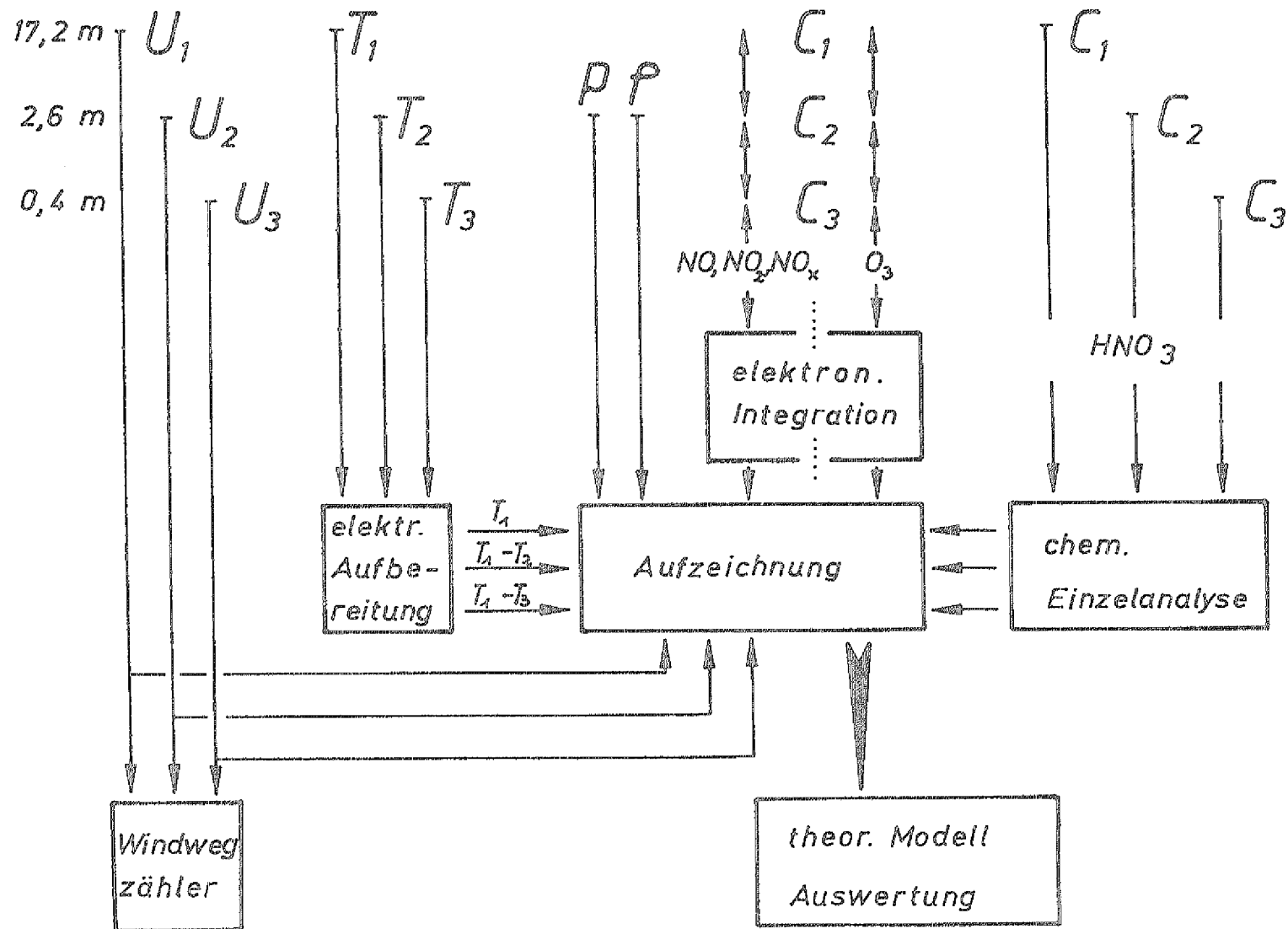


Bild 14 : Schematisches Schaltbild der Meßwerterfassung beim Profilexperiment

Die Anemometer (Sprenger, E 1020.30) haben eine äußerst geringe Anlaufgeschwindigkeit von 3 cm/sec und sind bis zu Windgeschwindigkeiten von 40 m/sec einsetzbar. Die drei verwendeten Anemometer wurden auf dem meteorologischen Turm der KFA nebeneinander bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten verglichen. Die Meßsignale stimmen bis auf eine Abweichung von $\pm 0,5 \%$ miteinander überein. Die Übereinstimmung der angezeigten Windgeschwindigkeiten mit der eines geeichten Anemometers* ist sehr gut. Sie ist in Bild 15 dargestellt.

Jeder Temperaturfühler (AD 590 LH) befindet sich im Inneren eines Strahlungsschutzes. Der Strahlungsschutz wurde angefertigt aus einer doppelwandigen Glasröhre. Der Raum zwischen den Wänden ist verspiegelt und evakuiert um einen höchstmöglichen Grad an Strahlungsisolation zu gewährleisten. Jeder Temperaturfühler wird mittels eines Ventilators mit einem Luftstrom von ca. 3 m/sec belüftet. Das Meßsignal der Temperaturfühler, deren Typ schon bei früheren Grenzsichtmessungen eingesetzt wurde und im Vergleich mit verschiedenen anderen Sensoren gute Ergebnisse lieferte (Cole, 1978), wurde mit Hilfe eines geeichten Quecksilber-Thermometers auf eine Streuung von max. $\pm 0,1$ K um den Absolutwert der Temperatur im Bereich von 274 K bis 303 K abgeglichen. Die gegenseitige Abweichung der drei Temperatursignale beträgt in diesem Bereich $\pm 0,01$ K.

Die Entnahme der Luftproben in den verschiedenen Höhen erfolgt für NO , NO_2 und O_3 mittels eines einzigen Schlauches, um Meßwertdifferenzen durch unterschiedliche Ansaugleitungen auszuschließen. Am Ende des PTFE-Schlauches (20 m) befindet sich eine Bypass-Pumpe, die den Luftdurchsatz erhöht und eine Verkürzung der Luftverweilzeit im Inneren dieser Ansaugleitung auf 2,7 sec bewirkt. Dadurch wird, wie Tests am Meßort zeigten, erreicht, daß der Einfluß der Ansaugleitung auf die Spurenstoffkonzentration unterhalb der Meßgenauigkeit bleibt. Die Einlaßöffnung des Schlauches wird mit einem Aufzug nacheinander in die drei Meßniveaus gebracht. Die Probenahmedauer beträgt in jedem Niveau ca. 2 min.

Für die Probenahme der gasförmigen Salpetersäure werden die Filterhalter (Kap. 2.2.2) unmittelbar vor jeder Messung an Auslegern des Mastes in den drei Meßniveaus angebracht, da eine Störung der HNO_3 -Messung durch jede Art von Ansaugleitung wegen der hohen Reaktivität der Salpetersäure als sicher angenommen werden muß.

* (zur Verfügung gestellt vom Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln)

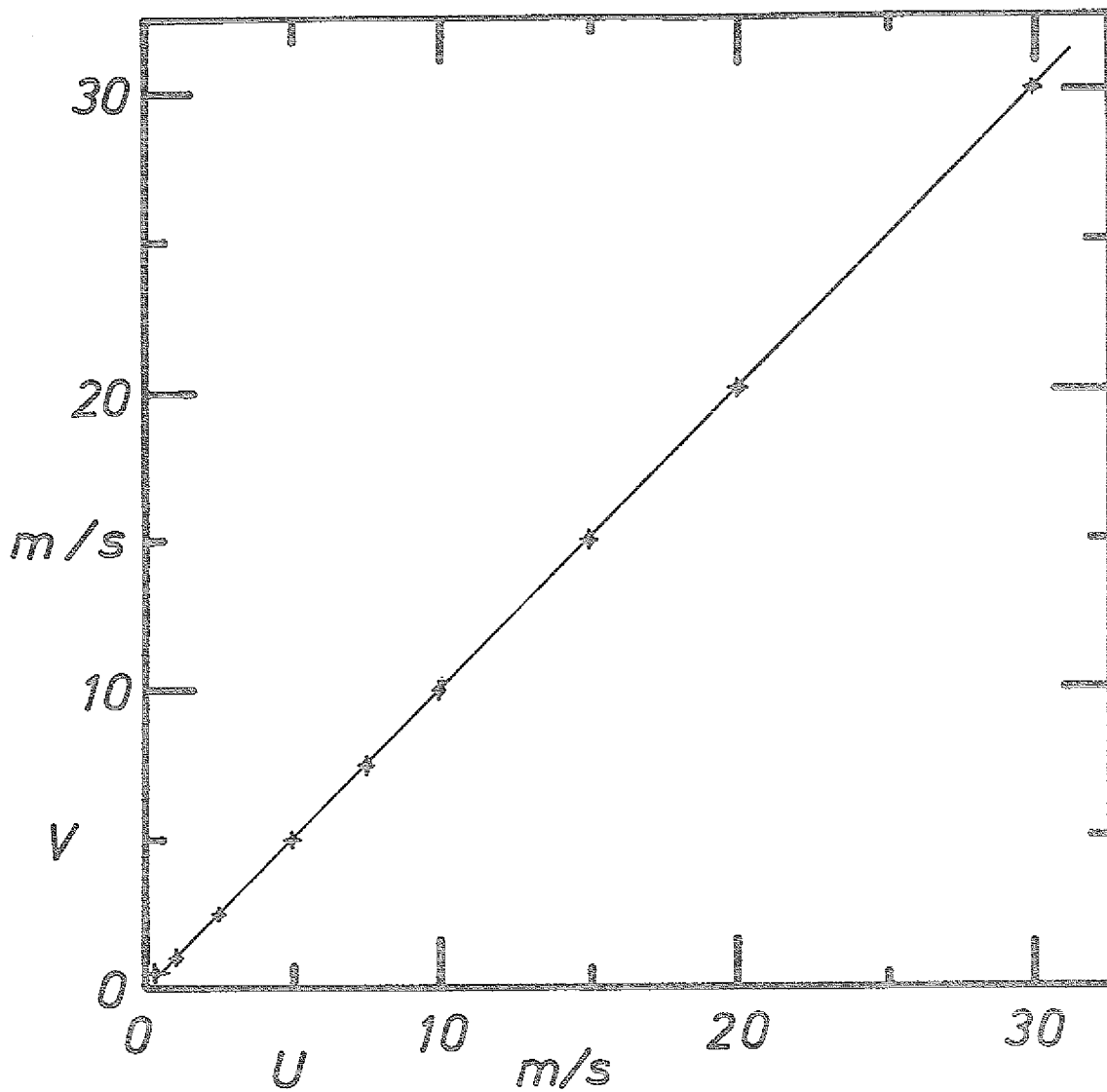


Bild 15:

Anzeige des hier verwendeten Anemometers (V) aufgetragen gegen die Windgeschwindigkeitsangabe (U) des geeichten Anemometers
hieraus ergibt sich

$$V = 3 \times 10^{-2} + 1,0035 U - 1 \times 10^{-5} U^2 \text{ (m/s)}$$

2.2 Messung der Spurenstoffkonzentration

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Fluß von atmosphärischem NO , NO_2 und HNO_3 zu messen. Der wichtigste Teil dieser Messungen besteht in der genauen Bestimmung der Konzentration dieser Stoffe in der Luft. Die spezielle, hierbei angewandte Meßtechnik wird im folgenden dargestellt.

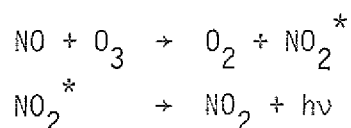
2.2.1 Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2)

An ein Meßverfahren für NO und NO_2 muß hier folgende Anforderungen gestellt werden, um die bei den in 2.1 beschriebenen Methoden einsetzen zu können:
Die Messung soll

- an einer punktförmigen Probenahmestelle,
- möglichst kontinuierlich,
- im troposphärisch relevanten Konzentrationsbereich von 0,1-100 ppb,
- hinreichend schnell (Sekunden bis wenige Minuten) und
- im Labor- und Feldeinsatz

durchgeführt werden können.

Die einzige Methode, die selektiv, quantitativ und reproduzierbar unter diesen Bedingungen angewendet werden kann, ist die Chemolumineszenzmethode (Fontijn et al., 1970; Ridley und Howlett, 1974). Sie nutzt die Emission von Photonen des bei der Reaktion (1) von NO mit Ozon gebildeten angeregten NO_2^* :



Zu der zu analysierenden Probenluft wird in einer Reaktionskammer ein Ozonüberschuß zugeführt. Die bei der Reaktion mit NO entstehenden Photonen treffen auf die Kathode eines Photomultipliers. Der dabei erzeugte Strom wird als Meßsignal elektronisch aufgearbeitet und zu einer Registriereinrichtung geleitet.

Das in der Probenluft enthaltene NO_2 wird beim Überströmen eines geeigneten Konverters (z.B. Eisensulfat, Kohle, Stahl, Molybdän) zu NO reduziert, welches die beschriebene Chemolumineszenzreaktion mit Ozon durchläuft. So kann, je nachdem, ob der Probenluftstrom über den Konverter geleitet wird, oder nicht, die NO - oder NO_x - ($\text{NO} + \text{NO}_2$)-Konzentration gemessen werden.

Meßgerät

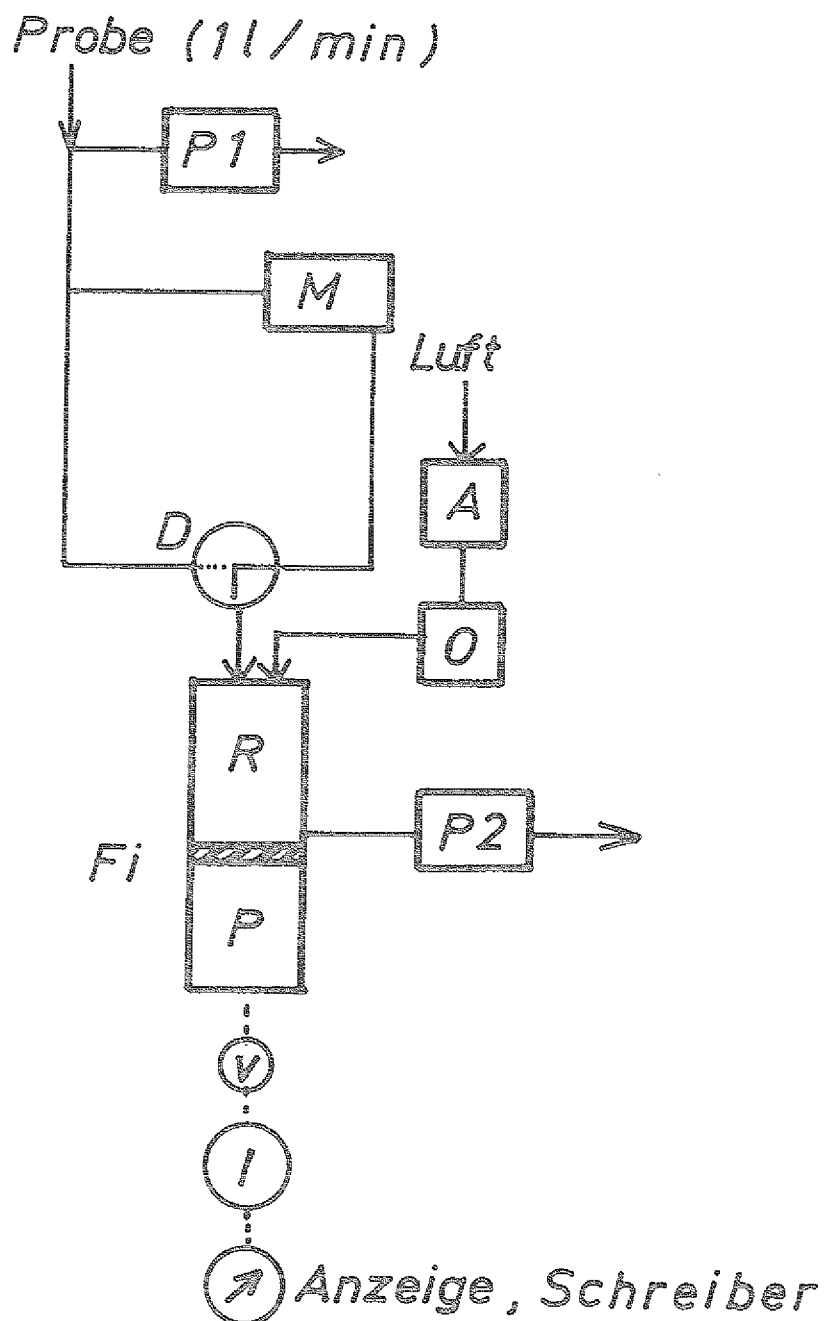
Vom Eigenbau eines Meßgerätes wurde abgesehen, da es nicht unter solchen Reinluftbedingungen wie bei McFarland et al. (1979), Helas und Warneck (1981), Drummond et al. (1985) eingesetzt werden sollte. Da allerdings eine untere Nachweisgrenze von 0,1 ppb angestrebt war, wurde die Modifikation eines kommerziell erhältlichen Gerätes beschlossen. Das verwendete Gerät (Thermo Electron 14 A) ist das empfindlichste erhältliche NO_x -Immissionsmeßinstrument (Prinzip des Aufbaus in Bild 16). Es stellt eine Weiterentwicklung des im Feldeinsatz bewährten Thermo Electron 14 B dar, von dem bereits eine modifizierte Version mit 0,1 ppb Nachweisgrenze angefertigt wurde (Delany et al., 1982). Da das Modell 14 A von vornherein empfindlicher ist als der Vorgänger 14 B, waren hier jedoch nicht so gravierende Änderungen wie bei Delany et al. nötig. Es wurden im einzelnen folgende Modifikationen vorgenommen:

- Die Ansaugleitungen innerhalb des Gerätes wurden verkürzt und Metallverbindungen z.T. entfernt, z.T. mit Polyäthylen beschichtet, um Reaktionen von NO und NO_2 vor Erreichen der Reaktionskammer mit den Leitungswänden zu verringern.
- Vakuum- und Probenleitungen wurden lichtdicht eingehüllt, um störenden Lichteinfall in den Photomultiplier zu verhindern.
- Das Puffervolumen zwischen Pumpe und Reaktionskammer wurde vergrößert, um Druckstöße der Pumpe abzufangen und einen gleichmäßigeren Probenfluß zu gewährleisten.
- Um das Signal-Rausch Verhältnis zu verbessern, wurden interne elektronische Integrationen und Umschaltungen des Gerätes überbrückt und das Meßsignal direkt am Verstärker abgegriffen, die Signalleitung von Photomultiplier zu Verstärker verkürzt, abgeschirmt und zum Schutz gegen Erschütterungen festgelegt sowie das Rauschen elektronisch gedämpft.

Durch diese Verbesserungen konnte bei der verwendeten Integration des Meßsignals (95 % des Wertes werden in 60 sec erreicht) eine Nachweisgrenze von 0,1 ppb* erzielt werden.

Um die Fehlergrenzen der Messung bestimmen zu können, wurde das Gerät einer Reihe von Tests unterzogen. Diese Tests wurden durchgeführt an der Eichgasmischanlage (Anhang).

* Nachweisgrenze definiert als die doppelte Standardabweichung des Rauschens bei Zugabe von NO_x -freier Reinluft



P1: Bypasspumpe

M : Molybdänkonverter

D : Dreiwegeventil

A : Absorber (Kieselgel Molekularsieb)

O : Ozonisator

R : Reaktionskammer

P2: Vakuumpumpe

Fi: Rotfilter

P : Photomultiplier

V : Verstärker

I : elektron. Integration des Meßsignales

Bild 16: Prinzipschaltbild des NO_x-Meßinstrumentes

Linearität

Die Lichtausbeute und somit das Signal im Meßgerät sind in der Theorie proportional zur angebotenen NO-Konzentration. In der Praxis jedoch kann durch Geräteeigenschaften bei hohen Konzentrationen (ungenügendes Ozon-Angebot) und niedrigen Konzentrationen (Wegreaktion von NO in der Ansaugleitung) diese Proportionalität gestört sein.

Deshalb wurde überprüft, ob sich innerhalb des zu erwartenden Konzentrationsbereiches das Signal tatsächlich linear mit der Konzentration ändert. Dazu diente folgender Versuch: Das Gerät wurde mit Prüfgas (NO in Stickstoff) geeicht, nachdem die NO-Konzentration des Prüfgases mittels eines hochempfindlichen Instrumentes (Drummond und Volz, 1982; Drummond et al., 1985) unmittelbar vor Einströmen in das hier verwendete Meßgerät zu 440 ± 22 ppb bestimmt war. Dann wurde das Prüfgas mit Reinluft (Konzentration < 1 ppt) schrittweise verdünnt und das NO-Mischungsverhältnis des Luft-Prüfgas-Gemisches mit dem hier verwendeten NO_x-Gerät gemessen. Bild 17 zeigt das Ergebnis, einen linearen Verlauf des Meßsignals zwischen den Konzentrationen 0,1 - 1000 ppb. Deshalb ist in diesem Konzentrationsbereich eine Zweipunkteichung (bei null und der Konzentration eines Prüfgases bekannter Zusammensetzung) zulässig.

NO₂-Konversionsrate

Die Reduktion von NO₂ zu NO erfolgt im Meßgerät katalytisch beim Durchströmen eines auf 370 °C geheizten Molybdänkonverters. Das hierdurch gebildete NO durchläuft die Chemolumineszenzreaktion und wird zusätzlich zu dem von vornherein in der Luftprobe vorhandenen NO nachgewiesen. Der Prozentsatz des angebotenen NO₂, der vom Konverter zu NO katalysiert wird, muß bekannt sein, damit sich bei der Messung eine Eichung mit NO₂ erübrigt.

Die NO₂-Konversionsrate wurde folgendermaßen bestimmt:

- 1) Zubereitung eines Gasgemisches aus NO in Luft mittels NO-Prüfgas und Reinluft mit der Eichgasmischanlage.
- 2) Messung der NO-Konzentration mit dem Thermo Electron 14 A ("NO-Kanal").

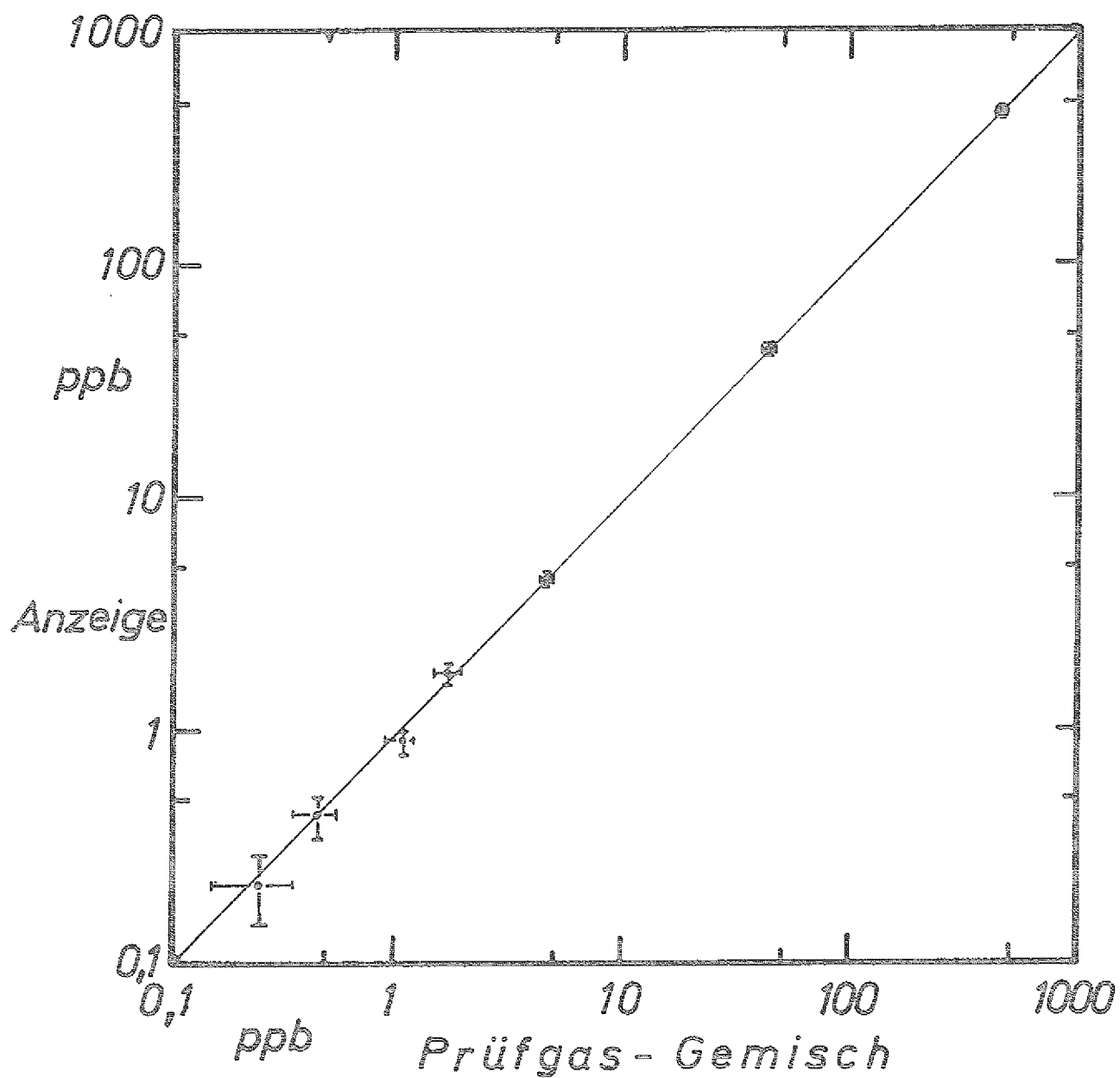


Bild 17:

Linearität der NO-Messung:

Meßwertanzeige des Gerätes bei verschiedenen mit der Eichgasmischanlage bereitgestellten NO-Mischungsverhältnissen

- 3) Messung der Konzentration von $\text{NO} + \text{NO}_2$ des Gasgemisches nach Durchströmen des Konverters (" NO_x -Kanal").
- 4) Zugabe von Ozon aus einer in Trockeneis gekühlten Kieselgel-Speicherpatrone in den Luftstrom, um einen Teil des NO zu NO_2 zu oxidieren.
- 5) wie 2)
- 6) wie 3)
- 7) Wiederholung des Versuches mit unterschiedlichen NO - und O_3 -Konzentrationen.

Messung 2) und 3) ergeben dasselbe Signal, da das Gemisch noch kein NO_2 enthält. Nach Zugabe von Ozon ergibt sich im NO -Kanal ein niedrigeres Signal (Messung 5). Zeigt der NO_x -Kanal nach der O_3 -Zugabe (Messung 6) den selben Wert wie bei Messung 3) ohne Ozon, so wird dieses NO_2 vom Konverter vollständig zu NO zurück reduziert (Konversionsrate 100 %). Zeigt er einen niedrigeren Wert, so ist die Konversionsrate kleiner als 100 %.

Das Ergebnis ist in Tabelle 5 festgehalten. Bei NO_2 -Mischungsverhältnissen bis 425 ppb liegt die Konversionsrate des Molybdänkonverters bei 98-100 %. Eine Verfälschung der Meßergebnisse durch NO_2 , das mit dem Ozon in den Luftstrom eingebracht worden sein könnte, ist ausgeschlossen, da auch bei weiterer Zugabe von Ozon keine Änderung der Anzeige beobachtet wird (Tabelle 5).

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß bei NO_2 -Konzentrationen bis 425 ppb Meßergebnisse mittels Molybdänkonverters nicht korrigiert werden müssen. Eine zusätzliche Eichung mit NO_2 erübrigt sich.

Reproduzierbarkeit

Um Meßergebnisse, die zu verschiedenen Zeiten in der Atmosphäre gewonnen werden, miteinander vergleichen zu können, muß bekannt sein, wie genau es möglich ist, für dieselbe Spurenstoffkonzentration immer wieder denselben Meßwert zu erhalten. Diese Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse hängt davon ab, wie gut die Einzelmessung reproduziert und wie genau jeder Meßwert abgelesen werden kann. Sie wurde überprüft bei 5 verschiedenen NO -Konzentrationsberei-

chen. Während im jeweiligen Bereich die Konzentration im Luftstrom konstant gehalten wurde, wurde der Zyklus - Gerät einschalten - neu eichen - Probe nehmen - Meßwert ablesen - ausschalten - mehrfach wiederholt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erwies sich als abhängig vom Meßbereich des Gerätes (Tabelle 6). Erfolgt die Messung derselben Konzentration innerhalb von 60 min unter denselben Bedingungen, wie es bei den Labor- und Feldexperimenten der Fall ist (Gerät wird nicht zwischendurch ausgeschaltet), so verringert sich die in Tabelle 6 für die Reproduzierbarkeit angegebene Streuung auf die Hälfte. Da NO_2 vollständig zu NO konvertiert wird, gelten für die NO_2 -Messung dieselben Reproduzierbarkeitsgrenzen.

Querempfindlichkeiten

Wenn das NO_x -Gerät zur Messung in Außenluft eingesetzt wird, enthält die Luftprobe auch Spurenstoffe, die im Labor ferngehalten werden können. Einige dieser Spurenstoffe könnten die Messung stören, nämlich wenn sie ebenfalls eine Chemolumineszenzreaktion mit Ozon durchführen oder innerhalb des Gerätes an den Wänden der Probenleitungen oder im Konverter katalytisch zu NO reduziert werden. Die Folgen einer solchen Störung sind ein verschlechtertes Signal/Rausch-Verhältnis und ein Meßsignal, das von dem wahren Wert abweicht. Außerdem ist dann ein Vergleich von Messungen, die an verschiedenen Orten oder zu unterschiedlichen Zeiten stattfinden, wegen des wechselnden Störsignals nicht möglich.

Mit einer solchen Störung muß bei der vorliegenden Untersuchung im Fall der NO -Messung nicht gerechnet werden. Der wesentliche Grund hierfür liegt in der Verwendung eines Rotfilters vor dem Fenster des Photomultipliers. Es schaltet in hohem Maß Störungen durch andere Chemolumineszenzreaktionen aus, da Licht mit Wellenlängen unter 600 nm, der unteren Grenze der NO_2^* -Fluoreszenz (Clyne et al., 1964; Clough und Thrush, 1967), den Photomultiplier nicht erreicht. Der Einfluß von O_3 , NO_2 , NO_3 , PAN, HNO_3 , HO_2NO_2 , H_2O_2 , C_3H_6 , H_2O auf den Chemolumineszenznachweis von NO wurde jüngst detailliert von Drummond et al. (1985) untersucht. Die gemessenen Querempfindlichkeiten liegen alle weit unterhalb der Nachweisgrenze des in der vorliegenden Untersuchung verwendeten Gerätes.

Bei der NO_2 -Messung jedoch kann eine Störung durch andere Spurenstoffe nicht von vornherein ausgeschlossen werden. So wurde von Querempfindlichkeiten gegen PAN und HNO_3 bei Verwendung eines Molybdänkonverters berichtet (Winer et al.,

Tabelle 5: Konversionsrate des Molybdänkonverters

NO ₂ (ppb) Soll	NO _x -NO (ppb) Anzeige	Konversionsrate (%)
0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	100 ± 15
5,2 ± 0,1	5,2 ± 0,1	100 ± 3
13,0 ± 0,2	13,0 ± 0,2	100 ± 2
22,7 ± 0,2	22,6 ± 0,2	100 ± 1
96 ± 1	95 ± 1	99 ± 2
215 ± 2	210 ± 2	98 ± 2
425 ± 12	415 ± 12	98 ± 4
425 ± 12	415 ± 12	98 (870 ppb O ₃)

Tabelle 6: Reproduzierbarkeit der NO-Messung*

Meßbereich (ppb)	0-10	10-25	25-100	100-250	250-1000
Reproduzierbarkeit (ppb)	± 0,1	± 0,2	± 1	± 2	± 12

je 5 Versuche

* Weil die Konversion von NO₂ zu NO als vollständig angenommen werden kann und die NO₂-Messung über den Nachweis von NO erfolgt, gelten dieselben Grenzen auch für die NO₂-Messung.

1974; Joseph und Spicer, 1978), die durch die Reduktion dieser Stoffe zu NO hervorgerufen werden können. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit experimentell untersucht, in welchem Maß PAN und HNO_3 , sowie außerdem N_2 , N_2O , NH_3 und H_2O die Stickstoffdioxid-Messungen beeinflussen. Die letztgenannten Spurenstoffe wurden in die Untersuchung einbezogen, weil bekannt ist (Kap. 1), daß sie vom Boden abgegeben werden können. Da mit der vorliegenden Arbeit gerade die NO_x -Abgabe und -Aufnahme von Bodenproben untersucht werden soll, muß das Ausmaß einer möglichen Verfälschung der Meßwerte durch diese Stoffe bekannt sein.

Die Versuche werden im folgenden beschrieben:

- N_2 : Die Anzeige des NO/NO_2 Meßgerätes wurde mit Reinluft auf null abgeglichen. Als anschließend reiner Stickstoff, erzeugt durch Verdampfen flüssigen Stickstoffs, angesaugt wurde, ergab sich kein signifikant von null verschiedener Meßwert.
- N_2O : Dem Gerät wurde ein Gemisch aus 11 ppm N_2O in Luft (gaschromatographisch analysiert) angeboten. Es zeigte sich im NO_x -Kanal ein Signal von 0,2 ppb. Da der NO-Kanal dasselbe Signal anzeigte, ist es möglicherweise aber auch durch eine Verunreinigung des Gemisches mit NO-Spuren hervorgerufen worden.
- Das mittlere troposphärische N_2O -Mischungsverhältnis von 300 ppb wurde in diesem Versuch um das 37-fache überschritten. Eine N_2O -Abgabe des Bodens von mehreren hundert $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, die nötig ist, um bei den Kammerexperimenten dieser Untersuchung eine Konzentration von mehr als 11 ppm N_2O hervorzurufen, wurde nur in Extremfällen (z.B. unmittelbar nach Zugabe von Düngemitteln) kurzzeitig gemessen (Bremner und Blackmer, 1978, 1979; Bremner et al., 1981; Slemr et al., 1984). Deshalb kann ausgeschlossen werden, daß N_2O die NO_x -Messung beeinflusst.
- NH_3 : Es wurde ein Gemisch von 1.1 ppm Ammoniak in Luft (colorimetrisch analysiert nach Absorption in wässriger Lösung von 0.01 n H_2SO_4) durch Verdünnen eines Luftstromes, der aus dem Dampfraum eines Behälters mit wässriger NH_3 -Lösung abgezogen wurde, hergestellt. Die Messung mit dem Gerät zeigte im NO_x -Kanal einen Wert von 12.3 ppb. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit Erfahrungen von G. Helas (pers. Mitt.), der für einen geheizten Molybdänkonverter bei Temperaturen unter 387 °C eine NH_3 -Oxidationsrate von weniger als 2 % fand. Hier wurde eine Querempfindlichkeit von 1.1 % der NO_x -Messung

gegen Ammoniak gefunden. Sie läßt Störsignale, die über der Nachweisgrenze liegen, kaum erwarten, da das mittlere gemessene troposphärische Mischungsverhältnis von 5 ppb auch in belasteten Gebieten und in Bodennähe nur in seltenen Einzelfällen kurzzeitig überschritten wird und 10 ppb erreicht (Goethel, 1980; Slanina et al., 1980; Tjepkema et al., 1981; McClenny et al., 1982; Möller und Schieferdecker, 1982).

H₂O:

Wasserdampf kommt in der Atmosphäre in sehr variabler Konzentration vor und kann auch von feuchtem Boden an die Luft abgegeben werden. Eine Störung der NO_x-Messung durch die Wasserdampfkonzentration der Luft ist jedoch ausgeschlossen. Denn Laborversuche, bei denen die relative Luftfeuchtigkeit von 0 bis 100 % bei Temperaturen von 5 bis 29 °C variiert wurde, zeigten keinen Einfluß auf das Signal. Zum gleichen Ergebnis kam Lusi (1978) mit einem ähnlichen Chemolumineszenzgerät bei höheren (300-1000 ppb) NO_x-Konzentrationen als den hier untersuchten (0,1-200 ppb).

Es wurde jedoch beobachtet, daß Wassertröpfchen in der Probenluft zu erheblichen Störungen der NO_x-Messung führen. Da sie an den Leitungswänden haftend NO_x absorbieren, strömungsregelnde Kapillaren verstopfen und schlimmstenfalls das Fenster des Fotomultipliers verunreinigen können, muß bei Messungen während Regens und Nebels mit Störungen gerechnet werden.

HNO₃:

Winer et al. (1974) haben über eine Querempfindlichkeit gegen gasförmige Salpetersäure, die sie jedoch nicht quantifizieren konnten, bei der Verwendung eines Molybdänkonverters berichtet. Andere Arbeitsgruppen (Joseph und Spicer, 1978; Spicer, 1979) verwenden ein modifiziertes NO_x-Gerät mit Molybdänkonverter zum Nachweis von HNO₃. Laborversuche der vorliegenden Untersuchung mit gasförmiger Salpetersäure ergaben eine Querempfindlichkeit von 3 % (bei 13 ppb HNO₃) bzw. 5 % (bei 36 ppb HNO₃) der HNO₃-Konzentration als "überhöhtes" NO₂-Signal. Am Meßort (Jülich, KFA) wurden innerhalb der letzten 3 Jahre mittlere HNO₃-Konzentrationen von 0,1-1 ppb ermittelt, was einem nicht nachweisbaren NO₂-Fehlsignal von max. 30 ppt entspricht. Nur in seltenen Fällen (2 % der ca. 800 Einzelmessungen) wurden kurzzeitig Salpetersäurekonzentrationen von mehr als 3 ppb gefunden. Eine Störung ist nur für diese seltenen Fälle möglich und bei gleichzeitiger Messung von NO_x und HNO₃ erkennbar. Ob HNO₃ vom Konverter in dieser geringen Rate zu NO reduziert wird, oder

ob es im verwendeten Gerät beim Kontakt mit den Probenleitung zerstört wird, bevor es den Konverter erreicht, wurde nicht untersucht.

PAN: Peroxyacetylnitrat ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$) wird thermisch zersetzt bei Temperaturen über Raumtemperatur (Cox und Roffey, 1978) und zerfällt u.a. in NO_2 . Es kann deshalb als sicher angenommen werden, daß im geheizten Molybdänkonverter eine PAN-Zersetzung stattfindet; sie wurde auch von Winer et al. (1974) beobachtet. Zu klären bleibt, ob und wieviel PAN im verwendeten NO_x -Gerät bei troposphärischen Messungen den Konverter erreicht und zu NO konvertiert wird.

Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch von 400 ppm PAN in N_2^* bereitgestellt. Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Bereich, mit der NO_2 sehr selektiv ohne Querempfindlichkeiten gegen PAN nachgewiesen wird (Platt et al., 1979), wurde der NO_2 -Gehalt des Gemisches zu < 10 ppm gemessen. Das Gemisch wurde sodann in NO_x -freie Verdünnungsluft eingeleitet, so daß dem NO_x -Gerät ein Mischungsverhältnis von 40 ppb PAN und < 1 ppb NO_2 angeboten wurde. Im NO_x -Kanal wurde daraufhin ein Signal registriert, das 18 ppb NO_2 entsprach.

Das bedeutet, daß bei Feldmessungen das NO_2 -Signal um den Betrag von max. 45 % des PAN-Mischungsverhältnisses der Luft überhöht angezeigt wird. In unmittelbarer Nähe des Meßplatzes (Jülich, KFA) wurden PAN-Mischungsverhältnisse stets unter 1 ppb ermittelt (B. Vierkorn-Rudolph, unveröff. Daten, Jahresbericht 1982 zum Vorhaben KBF 52), so daß ein durch die PAN-Querempfindlichkeit des Konverters verursachtes Störsignal von höchstens 0,5 ppb im Meßwert des NO_x -Kanals enthalten sein kann.

Ein Grund für die geringere Querempfindlichkeit des Gerätes auf PAN als die von Winer et al. (1974) gefundene (92 %) kann nicht angegeben werden, da Winer et al. weder die Konvertertemperatur, noch den Aufbau des von ihnen verwendeten Gerätes - abgesehen von der Erwähnung, daß die Luftdurchflußrate verringert wurde - noch den NO_2 -Gehalt der PAN-Probenluft aufgeführt haben.

* hergestellt und gaschromatographisch analysiert von TNO - Delft

Eine Vergleichsmessung des in der vorliegenden Untersuchung verwendeten NO_x -Meßgerätes mit einem wesentlich empfindlicheren, verbesserten Chemolumineszenzgerät (Drummond et al., 1985) wurde während 48 Stunden durchgeführt. Sie lieferte im Konzentrationsbereich von 0,3 bis 70 ppb eine Abweichung von max. 0,2 ppb während 380 sec. Deshalb muß eine Störung der NO_x -Messung durch hier nicht erfaßte Spurenstoffe nicht befürchtet werden.

2.2.2 Gasförmige Salpetersäure (HNO_3)

Die Vertikalflüsse der gasförmigen Salpetersäure sollen mit der gleichen Methode wie die der Stickoxide NO und NO_2 bestimmt werden. Deshalb sind an die Messung der HNO_3 -Konzentration auch die gleichen Anforderungen zu stellen. Diese bestimmen wie bei NO_x die Wahl der Meßmethode.

Meßmethode

Für die Messung der HNO_3 -Konzentration hat sich noch keine einheitliche Methode durchgesetzt, die so weit entwickelt ist, wie die Chemolumineszenzmethode für NO . Zusammenstellungen der zur Zeit angewandten HNO_3 -Meßverfahren finden sich bei Stevens (1979), Helas (1982), McNeal (1983), Spicer et al. (1982), jedoch mit unterschiedlicher Einschätzung von Kenngrößen wie Nachweisgrenze, Dauer der Einzelmessung, Anwendbarkeit. Diese Berichte stimmen jedoch darin überein, daß eine für die Messung außerhalb von Belastungsgebieten erforderliche Nachweisgrenze im unteren ppt-Bereich nur mit den folgenden zwei (jedoch diskontinuierlichen) Methoden erreicht werden kann.

Die Filteradsorptionsmethode nutzt die Möglichkeit, gasförmige Salpetersäure beim Durchströmen von geeignetem Filtermaterial (z.B. Nylon, Glasfasern, beschichtete Gewebe) adsorbieren zu können. Zur Analyse wird die auf den Filtern angereicherte Salpetersäure in Lösung gebracht und das Nitrat colorimetrisch oder mittels Ionenchromatographie nachgewiesen (Okita et al., 1976; Spicer, 1979; Tesch und Sievers, 1979; Huebert und Lazrus, 1978, 1980; Forrest et al., 1979, 1980, 1982; Appel et al., 1980; Grennfelt, 1980; Huebert, 1980; Goldan et al., 1982; Shaw et al., 1982; Anlauf et al., 1984).

Die Denudermethode (theoret. Grundlagen nach Gormley und Kennedy, 1949) reichert die Salpetersäure infolge molekularer Diffusion an die Innenwand einer geeignet dimensionierten und beschichteten (z.B. NaF , NaCl , NaOH , Na_2CO_3 , WO_3), mit Probenluft durchströmten Röhre an. Der Nachweis erfolgt naßchemisch oder über die Chemolumineszenzreaktion des sich beim Aufheizen der Röhre bildenden NO (Stevens et al., 1978; Shaw et al., 1979, 1982; Slanina et al., 1980, 1983; Nießner, 1981; Braman et al., 1982; Ferm, 1982; Forest et al., 1982;

McClenny et al., 1982; Slanina und Waiers-Ijpelaan, 1983). Das pro Zeiteinheit durch die Röhre strömende Luftvolumen muß konstant und relativ gering (ca. 3 l/min) gehalten werden, um hohe Sammeleffektivität und laminare Strömung zu gewährleisten. Deshalb ist in der Regel eine Probenahmezeit von mehreren Stunden bis zu einem Tag nötig, um bei Messungen in weniger belasteten Gebieten die Nachweisgrenze deutlich zu überschreiten*. Eine derart geringe Zeitauflösung bei der Probenahme ist für die vorliegende Untersuchung nicht vertretbar, da den Spurenstofffluß steuernde Faktoren wie Konzentration, Temperatur, Feuchtigkeit, Windgeschwindigkeit sich viel schneller ändern.

Deshalb fiel die Wahl auf die Filtermethode. Dabei konnte auf ein im Institut für Atmosphärische Chemie der KFA entwickeltes und erprobtes Verfahren zurückgegriffen werden, das eine Nachweisgrenze von 8 ppt bei einer Probenahmedauer von einer Stunde erreicht** (Jahresbericht KBF 52, 1982). Die Probenluft wird hierbei durch ein Paket von 4 aufeinanderfolgenden Filtern (Bild 18) gesaugt. Auf dem ersten Filter werden die Aerosolpartikel abgeschieden. Das Filtermaterial hierfür (PTFE, Millipore Typ Fluoropore FG) wurde ausgewählt wegen der zu erwartenden geringen HNO_3 -Adsorption, der andererseits extrem hohen Abscheideeffektivität von 99,99 % für atmosphärische Aerosolpartikel mit einem Radius $> 0,03 \mu\text{m}$ (Liu und Lee, 1976; John und Reischl, 1978) und seines in vielen Laborversuchen nachgewiesenen geringen eigenen Spurenstoffgehaltes. In den darauffolgenden drei Nylonfiltern wird die gasförmige Salpetersäure adsorbiert. Mit aus Nylonvlies (Lutrasil Spinnvlies) ausgeschnittenen Filtern wurden die besten Ergebnisse erzielt. Im Gegensatz zu ähnlichen HNO_3 -Meßverfahren (Huebert, 1978, 1980, 1982) werden hier zur Adsorption gasförmiger HNO_3 nicht nur ein, sondern drei aufeinanderfolgende Nylonfilter verwendet. Erst mit dieser Anordnung kann festgestellt werden, ob die Adsorptionseffektivität der Nylonfilter unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen veränderlich ist.

* Eine wesentlich schnellere Methode wurde nach Beginn dieser Arbeit entwickelt und wird zur Zeit erprobt. Sie besteht aus der Kombination eines effektiven Denuders (Nießner, 1981) mit einem sehr empfindlichen Chemo-lumineszenzgerät für NO (Drummond et al., 1985).

** Eine detailliertere als die hier vorgenommene Beschreibung von Aufbau, Probenahmeverfahren und Test des Verfahrens sowie von Meßergebnissen der letzten 3 Jahre ist z.Zt. in Vorbereitung (F. Meixner, pers. Mitt.).

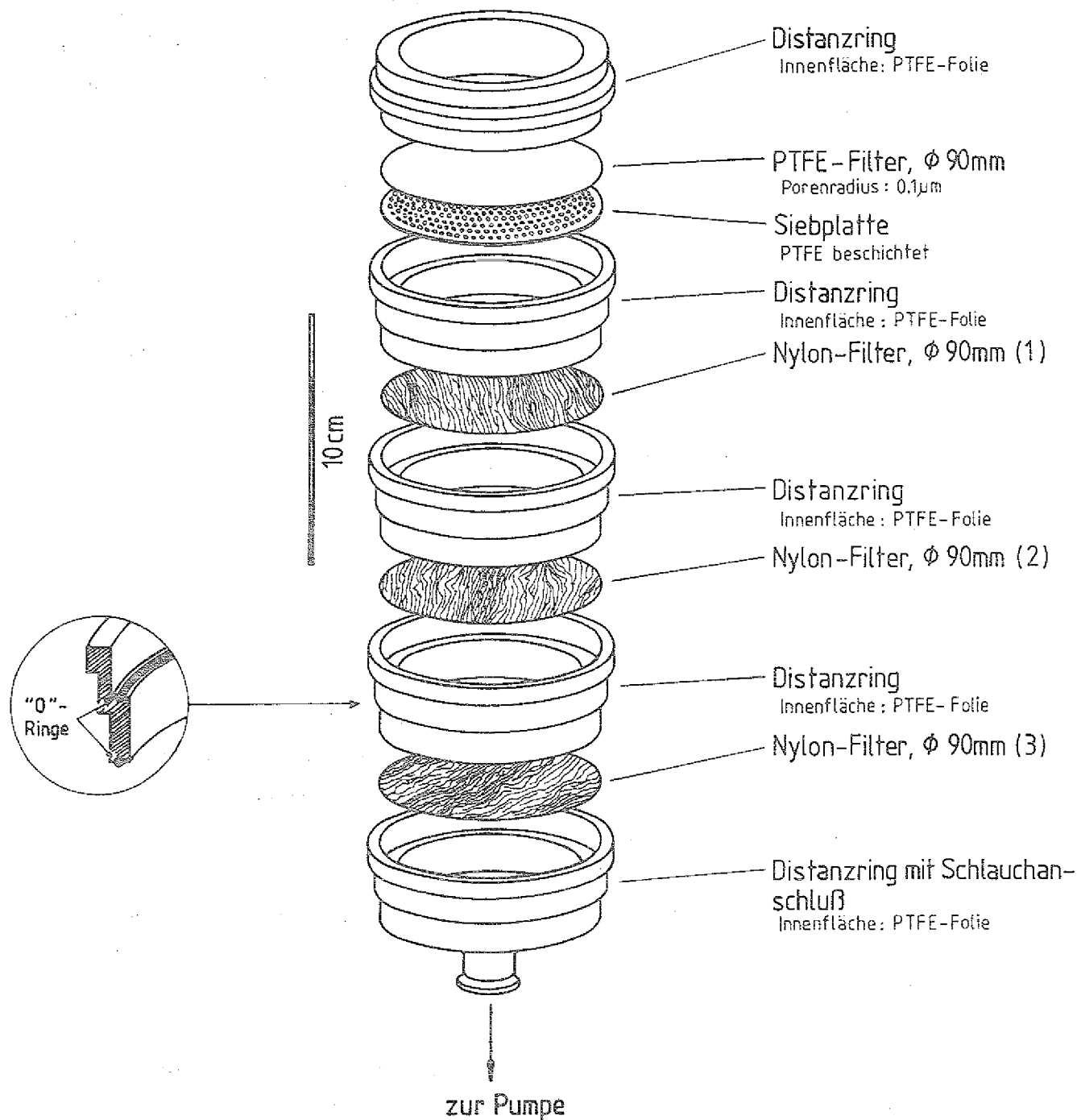


Bild 18:

Aufbau des Filterpaketes zur Probenahme der gasförmigen Salpetersäure

Um Verluste von HNO_3 an der Innenwand des Filterhalters möglichst zu vermeiden, sind sämtliche Innenflächen mit glatt extrudierter PTFE-Folie ausgekleidet, da in vielen eigenen Tests mit verschiedenen Materialien sowie in Untersuchungen von Bowermaster und Shaw (1981) für Teflon die weitaus geringste HNO_3 -Aufnahme ermittelt wurde.

Im Anschluß an die Probenahme werden die Filter einzeln in Polyäthylen- oder Glasfläschchen gegeben und das auf ihnen abgeschiedenen Aerosol-Nitrat bzw. das an ihnen adsorbierte HNO_3 -Nitrat durch Zugabe von 20 ml Wasser in Lösung gebracht. Mit einem colorimetrischen Standardverfahren (Griess-Reaktion, Technicon Auto Analyzer II) wird der Nitritgehalt der Lösung analysiert. Der Nitratgehalt der Proben wird nach vollständiger Reduktion zu Nitrit an einer Cadmiumsäule als Differenz bestimmt. Mittels eines modifizierten Ionenchromatographen (Müller, 1980, 1984) kann der Nitratgehalt der Lösung aber auch direkt gemessen werden. Beide Verfahren liefern dieselben Ergebnisse (Höfken et al., 1981).

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze des Verfahrens ist bestimmt durch den Spurenstoffgehalt der Filter. Dieser "Blindwert" wird ermittelt durch Stichprobenanalysen von Filtern, die, abgesehen von einer Belegung mit Probenluft, völlig gleich behandelt werden wie "echte" Probenfilter. Bei 10 m^3 Luftdurchsatz beträgt die Nachweisgrenze ca.* $30 \text{ ng m}^{-3} \text{ NO}_3^-$ für die Aerosolproben des Teflonfilters und ca.* 8 ppt HNO_3 für die Salpetersäureproben der Nylonfilter (2σ der Blindwertstreuung). Die untere Nachweisgrenze verringert sich mit zunehmendem Luftdurchsatz, da sich der relative Spurenstoffanteil des Filters am Gesamtnitratgehalt der Probe verringert.

Bei Eichversuchen für Nachweisverfahren der gasförmigen HNO_3 ist die Herstellung eines NO_x -freien Prüfgases mit bekannter HNO_3 -Konzentration, die im Bereich des in der Troposphäre vorkommenden Mischungsverhältnisses liegt, problematisch. Wegen der hohen Reaktivität der Salpetersäure ist eine Mischung und Verdünnung mit Luft wegen Reaktionen mit den Wänden der benötigten Ventile und Leitungen ohne Verluste in zumeist unbekannter Höhe nicht möglich. Deshalb muß der Weg zwischen HNO_3 -Quelle und zu überprüfendem Probenahmesystem so kurz wie möglich sein, wenn keine unabhängige, spezifische HNO_3 -Meßmethode unmittelbar vor der Probenahme eingesetzt werden kann.

* Hier ist ein mittlerer Wert angegeben, da der zu jeder einzelnen Luftprobe bestimmte Stichprobenblindwert Schwankungen der bei der Materialherstellung eingebrachten Spurenstoffmenge unterliegt.

Versuche im Rahmen der vorliegenden Untersuchung mit einer solchen Meßmethode, der coulometrischen Bestimmung der HNO_3 -Konzentration mit einer modifizierten MAST-Ozonsonde (Miller und Sicer, 1975; Spicer et al., 1978; Spicer, 1979) führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, da bei HNO_3 -Mischungsverhältnissen unter ca. 100 ppb keine reproduzierbaren Werte erhalten werden konnten. Da die dargestellten anderen HNO_3 -Meßmethoden z.T. sich noch in der Entwicklung befinden, z.T. selbst noch einer Überprüfung bedürfen, scheidet eine direkte Messung der bei den Eichversuchen angebotenen HNO_3 -Konzentration mit einem anderen Vergleichsverfahren aus. Die Bestimmung der HNO_3 -Prüfgaskonzentration ist deshalb im folgenden dargestellt.

Sammeleffektivität

Zunächst muß der Bruchteil der Salpetersäuremenge einer Luftprobe, der auf den Nylonfiltern bei der Analyse wiedergefunden wird, bekannt sein, damit die HNO_3 -Konzentration der Probe angegeben werden kann.

In ein Glaskölbchen wird dazu ein Tropfen verdünnter Salpetersäure bekannter Konzentration gegeben. Ein Luftstrom aus Reinluft mit 30 % rel. Feuchte überstreicht das Tröpfchen und nimmt dabei die verdunstenden Wasser- und Salpetersäuremoleküle auf. Unmittelbar dahinter befindet sich das HNO_3 -Filterpaket, das diesen Luftstrom als seine Probenluft durch das Kölbchen zieht (Bild 19). Der Versuch wird beendet, wenn der Tropfen völlig verdunstet ist. Anschließend wird die auf den Filtern adsorbierte und die im Kölbchen verbliebene HNO_3 -Menge mit dest. Wasser ausgewaschen und analytisch bestimmt. Zusätzlich werden auch "Blindversuche" (dieselbe Anordnung, jedoch ohne Tropfen im Kölbchen) durchgeführt. Die Sammeleffektivität E der Filter ergibt sich damit nach

$$E (\%) = (H - B) / (M - R) \cdot 100,$$

die angebotene HNO_3 -Konzentration C zu

$$C = (M - R) / L.$$

H: auf dem Filterpaket bei der Analyse gefundene HNO_3 -Masse [μg]

B: Filterblindwert [μg]

M: ins Kölbchen gegebenen HNO_3 -Masse [μg]

R: nach Versuch im Kölbchen verbliebener HNO_3 -Rest [μg]

L: Probeluftvolumen [m^3]

Bild 19 (rechts)

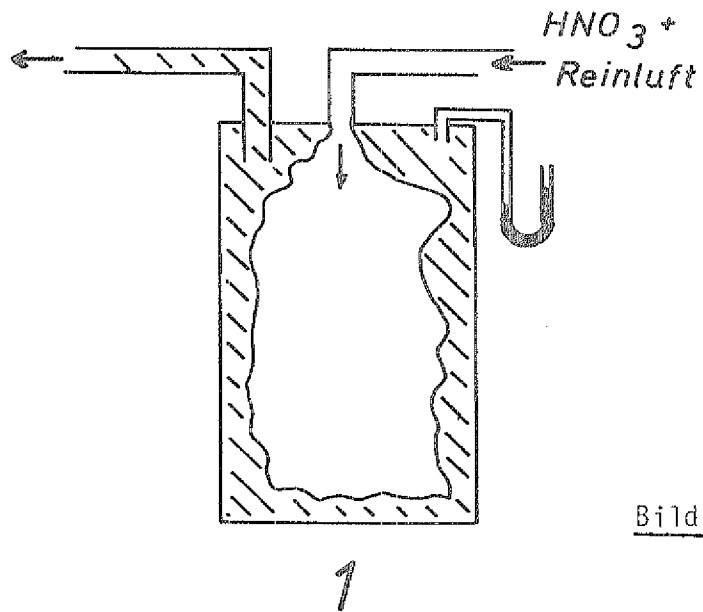
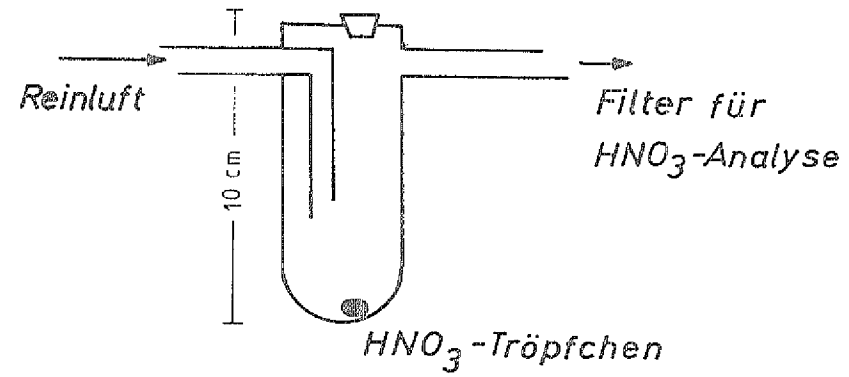
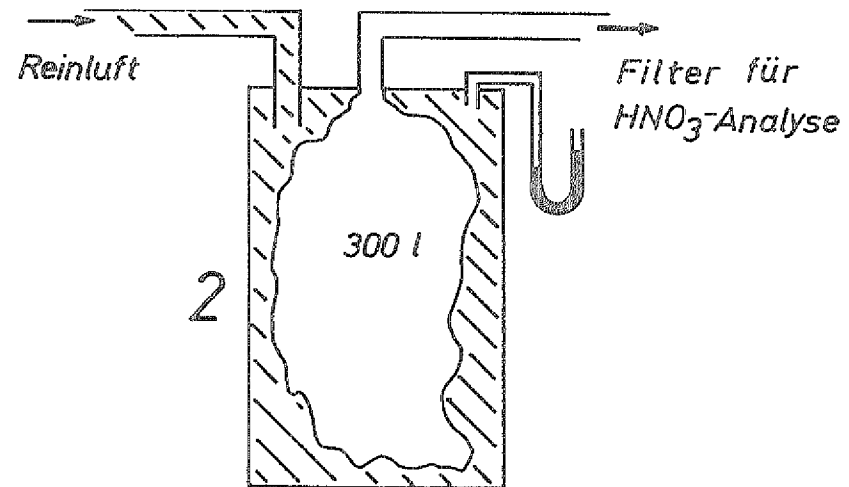


Bild 20



Aufbau zur Erzeugung des HNO_3 -Luftprüfgasgemisches
(Erläuterung siehe Text)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Im Bereich zwischen 0,05 und 100 ppb wurden stets Sammeleffektivitäten zwischen 92 und 100 % gefunden. Das bedeutet, daß im Rahmen der analytischen Fehlergrenzen der im folgenden Abschnitt zu besprechenden Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse mit dem HNO_3 -Filterverfahren die den Filtern angebotene HNO_3 -Menge vollständig erfaßt wird.

Es wurde vermutet, daß die Luftfeuchtigkeit einen Einfluß auf die Sammeleffektivität haben könnte, da die Filter auch Wasserdampf adsorbieren können und die HNO_3 -Adsorptionsrate der Filter von ihrem Wassergehalt abhängen könnte. Deshalb wurde die Sammeleffektivität bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten bestimmt. Zu diesem Zweck reicht die beschriebene Kölbchenmethode nicht aus, weil die Verdunstungsrate des Tröpfchens von der Luftfeuchtigkeit abhängt und so keine von der Feuchtigkeit unabhängige HNO_3 -Konzentration angeboten werden kann.

Der neue Versuchsaufbau ist im Bild 20 dargestellt. Ein 300 l-Sack aus Hostaflonfolie (Mischpolymerisat aus PTFE und Polyäthylen) befindet sich in einem geschlossenen Plexiglaszylinder. Der Sack wird aufgeblasen mit 100 l Reinsluft, dann wird wie vorher ein Salpetersäuretropfen in den (trockenen) Luftstrom gebracht und verdunstet. Dabei wird der Sack vollends gefüllt, während zwischen Sack und Zylinder die Luft entweicht (1). Anschließend wird umgekehrt der Raum zwischen Sack und Zylinder mit Luft aufgefüllt. Das dabei aus dem Sack gedrückte HNO_3 -Luft-Gemisch wird in einen Reinsluftstrom beliebig regelbarer Feuchte zwecks Verdünnung eingeleitet (2).

Vor Entnahme der ersten Filterproben aus diesem Luftstrom wurde der Sack mehr als 20mal gefüllt und entleert, um die HNO_3 -Absorption der Folie mit der HNO_3 -Konzentration der in ihr enthaltenen Luft in ein Gleichgewicht zu bringen. Die Salpetersäurekonzentration der direkt aus dem Sack strömenden Luft wurde nach Absorption in einer Waschflasche bestimmt (colorimetrischer Nitratnachweis).

In Bild 21 ist das Resultat der Versuche wiedergegeben. Die Sammeleffektivität lag bei rel. Luftfeuchtigkeiten zwischen 15 % r.F. und 80 % r.F. stets über $E = 90$ %. Bei sehr trockener (0 % r.F.) und sehr feuchter (90 % r.F.) Luft wurden geringere Absorptionseffektivitäten gemessen (Bild 21). In einer neueren Untersuchung (Anlauf et al., 1984) wird diese hohe HNO_3 -Sammeleffektivität von Nylonfiltern ($E > 90$ % unter den gleichen Sammelbedingungen) bestätigt. Bei den HNO_3 -Messungen der vorliegenden Untersuchung sind die bei Luftfeuchtigkeiten unter 15 % und über 80 % erhaltenen Ergebnisse entsprechend korrigiert.

Tabelle 7: Sammeleffektivität (E) der Nylonfilter für HNO_3

$\frac{M - R}{L}$ (soll)	$\frac{H - B}{L}$ (ist)	E
ppb	ppb	%
100 ± 5	92 ± 9	92 ± 11
$10 \pm 0,5$	10 ± 1	100 ± 12
$1,0 \pm 0,05$	$0,99 \pm 0,1$	99 ± 12
$0,05 \pm 0,003$	$0,047 \pm 0,006$	94 ± 14

je 3 Versuche

rel. Luftfeuchtigkeit: 30 %

H bestimmt sich stets zu

$$H = 1/(1-H_2/H_1)$$

H_1 : auf den ersten Nylonfilter gefundene HNO_3 -Masse

H_2 : auf den zweiten Nylonfilter gefundene HNO_3 -Masse

M: ins Kölbchen gegebene HNO_3 -Masse

R: nach Versuch im Kölbchen verbliebener HNO_3 -Rest

B: Filterblindwert

L: Probeluftvolumen

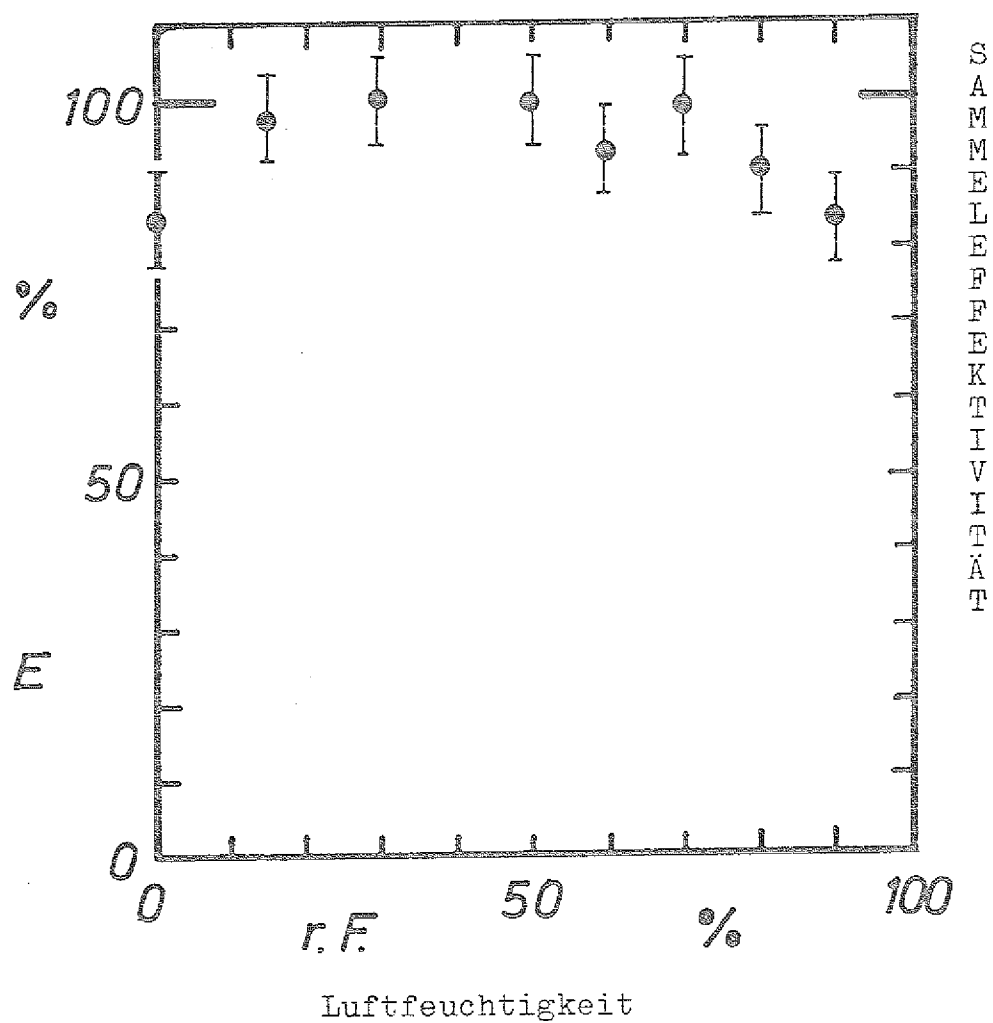


Bild 21:

Sammeleffektivität der HNO₃-Filter (E) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit (r.F.)

Reproduzierbarkeit

Um von vornherein atmosphärische Bedingungen widerzuspiegeln, wurden die Versuche zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit als Freilandversuche in Außenluft durchgeführt. Dabei wurden Parallelmessungen mit jeweils zwei gleichzeitig unmittelbar nebeneinander betriebenen Filterpaketen durchgeführt.

Das mittels Filterpaket 1 bestimmte HNO_3 -Mischungsverhältnis m_1 weicht jeweils von dem mittels Filterpaket 2 bestimmten (m_2) ab. Grund für diese Abweichung kann jeder bei Probenahme und -Analyse auftretende zufällige Fehler sein. Bestimmte systematische Fehler bei der Probenahme, z.B. Unterschiede bei der Messung des Probenvolumens, können ebenfalls eine solche Abweichung verursachen.

In Bild 22 sind die Ergebnisse von 42 Parallelmessungen dargestellt. Aufgetragen ist die Abweichung

$$A = [(m_1 - \bar{m})/\bar{m}] \cdot 100 \%$$

gegen den gemeinsamen Mittelwert

$$\bar{m} = (m_1 + m_2)/2$$

der jeweils gemessenen HNO_3 -Mischungsverhältnisse m_1 und m_2 . Die Abweichung A zeigt innerhalb des durch die Parallelmessungen abgedeckten Bereiches von 0,11 bis 5,3 ppb keine erkennbare Abhängigkeit vom HNO_3 -Mischungsverhältnis (Bild 22). Sie beträgt im Mittel $(0,25 \pm 6,2) \%$. Deshalb kann die Differenz eines Meßergebnisses von einem anderen als signifikant angesehen werden, wenn die Abweichung vom gemeinsamen Mittelwert 12,4 % (2σ) überschreitet.

Die systematische Abweichung von 0,25 % der zwei Meßergebnisse bei den Parallelversuchen kann als nicht signifikant angesehen werden.

Querempfindlichkeiten und Störungen

Wie das NO_x -Meßverfahren wurde die HNO_3 -Nachweismethode auf Querempfindlichkeiten gegen andere Spurenstoffe untersucht. Da sich die Vorgehensweisen hierfür gleichen (Ansaugen einer Mischung aus Reinluft und Prüfgas), werden im folgenden nur die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt.

Es wurde kein durch N_2 , N_2O (6 ppm), NO (bis 120 ppb), NO_2 (bis 170 ppb), PAN (bis 15 ppb)* und NH_3 (1 ppm) hervorgerufener falscher Salpetersäuremeßwert gefunden.

* (K.P. Müller, unveröff. Daten)

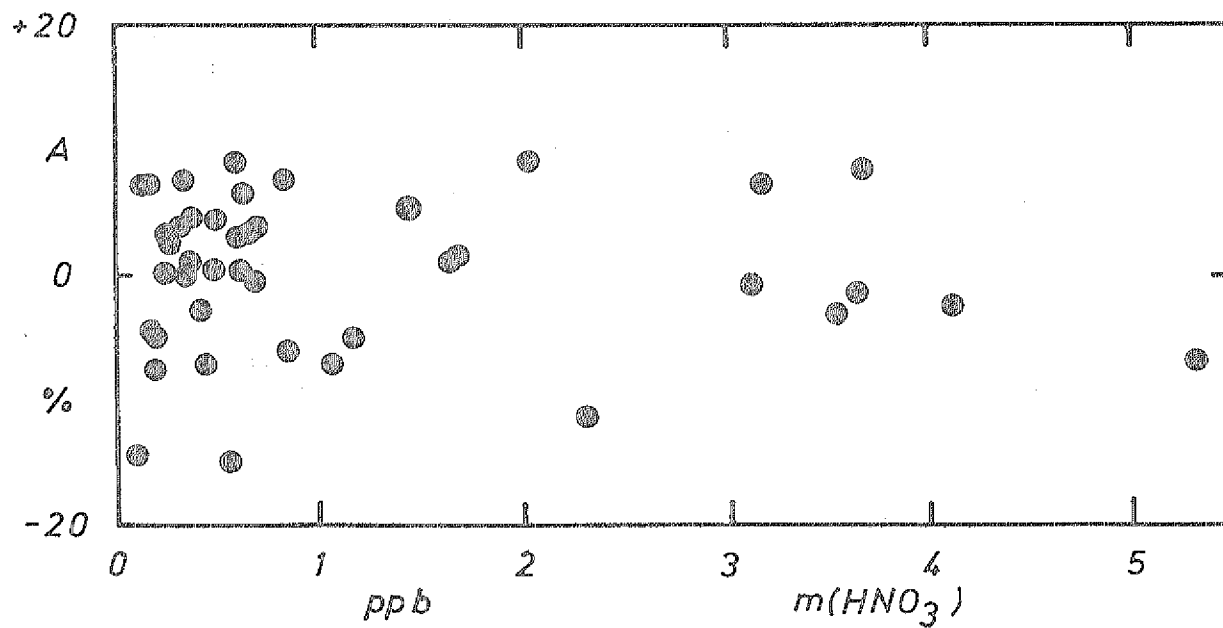


Bild 22:

Abweichung A (siehe Text) vom jeweiligen Mittelwert bei 42 Parallelprobenahmen (Feldexperimente 1982/83 auf dem Gelände der KFA Jülich) in Abhängigkeit vom HNO_3 -Mischungsverhältnis (m)

Die geringe NO_2 -Aufnahme der Nylonfilter wird von Appel et al. (1980), Anlauf et al. (1984), die einen Anteil von weniger als 0.5 % der NO_2 -Konzentration als Nitrat auf den Nylonfilter finden, bestätigt. Spicer und Schumacher (1979) fanden nur bei NO_2 -Konzentrationen über 2 ppm signifikante Nitratbildung auf Nylonfiltern.

Ozon, das verdächtigt wurde, mit dem Filtermaterial zu reagieren und dabei Nitrat zu bilden, erwies sich selbst bei einem Mischungsverhältnis von 24 ppm ebenfalls als ohne Einfluß auf die HNO_3 -Messung. Da der Ozonstrom direkt aus einem nach dem Prinzip der stillen Entladung arbeitenden Generator abgezogen wurde, waren in ihm auch die dabei entstehenden Radikale wie NO_3 , RO_x zu einem Anteil von ca. 0,1-1 % bezogen auf den Ozongehalt (D. Mihelcic, pers. Mitteilung) vorhanden. Sie können demnach ebenfalls (in dieser Konzentration) keinen ungünstigen Einfluß auf das HNO_3 -Nachweisverfahren ausüben.

Ein störender Einfluß bei Verwendung eines Teflon-Aerosolfilters auf die HNO_3 -Messung wird diskutiert (z.B. McNeal, 1983). Es handelt sich dabei um

1. eine mögliche Adsorption von HNO_3 auf Teflonfilter oder Aerosolbelag, sodaß nicht die gesamte Salpetersäure des Luftstromes auf die Nylonfilter gelangen kann und
2. eine möglich Ausgasung von HNO_3 aus auf dem Teflonfilter bereits abgeschiedenen nitrathaltigen Partikeln bei Ansaugen trockener oder saure Spurenstoffkomponenten enthaltender Luft und anschließende zusätzliche Adsorption auf den Nylonfiltern.

Da eine ähnliche Wechselwirkung im Fall von SO_2 und Sulfataerosol (untersucht z.B. von Pierson et al., 1976, 1980) und HNO_3 bzw. Aerosol-Nitrat auf anderen Filtermaterialien (Harker et al., 1977; Shaw et al., 1982) bereits bekannt ist, wurden Tests durchgeführt, um den Einfluß der oben genannten Störmöglichkeiten abzuschätzen.

Eine Aufnahme von gasförmiger Salpetersäure durch Teflonfilter ohne Aerosolbelag wurde bis zu HNO_3 -Mischungsverhältnissen von 100 ppb nicht gefunden. Dieses Ergebnis wird von Appel et al. (1979, 1984), Anlauf et al. (1984) bestätigt. Wassertropfen jedoch, die vor dem Versuch auf den Teflonfilter aufgesprüht wurden, verursachten eine erhebliche HNO_3 -Aufnahme, so daß bei Nebel und Regen Störungen zu erwarten sind.

Ergänzend wurden Versuche an Teflonfiltern mit Aerosolbelag durchgeführt*. Durch mehrere Teflonfilter wurde so viel Außenluft gesaugt, daß der Aerosolbelag weit über dem mittleren bei den HNO_3 -Versuchen gemessenen Wert lag.

Aus diesen Filtern wurden Segmente ausgeschnitten. Nachdem durch Analysen sichergestellt worden war, daß sich auf jedem der gleich großen Segmente innerhalb der Analysengenauigkeit von $\pm 3\%$ die gleiche Nitratmenge befand, wurde durch einzelne Segmente (1) HNO_3 -haltige Luft (150 ppb) gesaugt. Andere Segmente (2) wurden einem Nylonfilterpaket vorgeschaltet. Durch dieses Filterpaket wurde nun trockene Luft gesaugt, die Schwefelsäuredampf im ppm-Bereich enthielt.

Da weder auf den Teflonfiltern der Gruppe (1) der Nitratgehalt zunahm, noch auf den Nylonfiltern hinter den Segmenten der Gruppe (2) Nitrat nachgewiesen werden konnte, ist ein Einfluß des Aerosolbelages auf dem Teflonfilter auf den HNO_3 -Gehalt der Nylonfilter ausgeschlossen.

2.2.3 Ozon (O_3)

Wie bereits dargestellt wurde, ist Ozon ein wichtiger Reaktionspartner im Kreislauf der Stickstoffoxide. Als Stützmessung wurde daher die Ozonkonzentration miterfaßt.

Die Messung der Ozonkonzentration erfolgte mit einem kommerziellen Gerät (Dasibi 1003-AH). Das Gerät mißt kontinuierlich die UV-Absorption des Ozon bei 254 nm. Die untere Nachweisgrenze beträgt 1 ppb, die Reproduzierbarkeit ± 1 ppb. Ein Meßzyklus dauert 24 Sekunden. Die anschließend angezeigte Ozonkonzentration ergibt sich als Differenzsignal zwischen der Absorption der ozonhaltigen Außenluft und der Absorption der gleichen Luft, die jedoch zuvor einen MnO_2 -Ozonzerstörer passiert hat. Dadurch werden die störenden Einflüsse von Lampen- und Detektordrift ausgeschaltet und Querempfindlichkeiten gegen andere Spurenstoffe verringert. Eine eventuelle Störung durch Gase, die ebenfalls bei 254 nm absorbieren und von MnO_2 zerstört werden, ist jedoch nicht ausgeschlossen. Das Gerät hat sich im Feldeinsatz gut bewährt und lieferte bei Vergleichsmessungen mit einem empfindlicheren Chemolumineszenzverfahren (Drummond et al., 1985) gute Übereinstimmung.

* (K.P. Müller, unveröff. Daten, siehe ** auf Seite 52)

3. Laborexperimente zur Bestimmung des Flusses von NO , NO_2 und HNO_3 an unbewachsenen Böden

Die Bedeutung des Erdbodens für die Deposition bzw. Emission der atmosphärischen Stickstoffoxide NO , NO_2 und HNO_3 wurde bereits in Kapitel 1 hervorgehoben. Deshalb wurde in der vorliegenden Untersuchung ein großer Teil der Experimente mit Bodenproben - zunächst ohne Vegetationsbewuchs - durchgeführt. Um den Einfluß einzelner Umweltbedingungen auf den Transfer der atmosphärischen Stickstoffoxide am Boden möglichst isoliert zu untersuchen, eignet sich am besten das Laborexperiment.

Es ist nicht angestrebt worden, sämtliche vorkommenden Böden in diese Untersuchung einzubeziehen, da hier grundlegende Fragen zum Einfluß bestimmter Bedingungen (Spurenstoffkonzentration, Bodentemperatur und -wassergehalt) auf den Spurenstofftransfer erörtert werden sollen. Um aber die Experimente an Böden möglichst unterschiedlicher Zusammensetzung durchzuführen, wurden die folgenden vier Böden für die Versuche ausgewählt: von einem Buchenwald, einem Brachland und einem Acker aus dem Raum Jülich wurde je eine saure, von einem Garten in Würzburg eine basische Bodenprobe durch Abtragen der obersten 10 cm beschafft. Die chemische Analyse von jeweils 500 g dieser Proben ist in Tabelle 8 aufgelistet und zeigt die Verschiedenheit der vier Proben in Bezug auf pH und Konzentration der Stickstoffkomponenten NO_2^- , NO_3^- und NH_4^+ .

Die Laborexperimente mit der Kammer (Bild 7) wurden sodann, nachdem diese mit der jeweiligen Bodenprobe gefüllt worden war, im Anschluß an eine Ruhezeit von 8-10 Tagen zur Neufestigung des Bodengefüges, durchgeführt. Dazu wurde Reinluft oder ein NO -, NO_2 -, bzw. HNO_3 -Reinluft-Gemisch in die Kammer geleitet. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Durchströmungsrate $Q = 40 \text{ l/min}$ für NO , NO_2 bzw. $Q = 100 \text{ l/min}$ für HNO_3 , um Unabhängigkeit des Spurenstoff-Flusses von Q zu gewährleisten (Bild 23). Bei Durchströmungsraten unter 30 l/min ist der Fluß von Q abhängig, da gleichzeitig Emission und Deposition stattfinden. Die Erklärung hierzu wird in Kap. 3.5 gegeben.

Nachdem festgestellt worden war, daß weder die Versuchsdauer noch die Luftfeuchtigkeit (0-90 % r.F.) einen Einfluß auf die beim Kammerexperiment zu messende Konzentrationsdifferenz hat (Bilder 24, 25) wurde mit den eigentlichen Untersuchungen begonnen.

Tabelle 8: Kenndaten der untersuchten Böden

Angaben für die löslichen Stickstoffkomponenten in $\mu\text{g/g}$ Trockenmasse

Boden	Typ	pH ¹⁾	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$
1	Waldboden (humös. mit Auflagestreu)	4,1	1320	3,0	360
2	sandiger Lehmboden	4,5	250	3,4	32
3	Lehmboden	6,0	410	2,9	31
4	kalkiger Lehmboden	7,6	72	28	240

1) 0,01 m CaCl_2 -Methode (Scheffer und Schachtschabel, 1976)

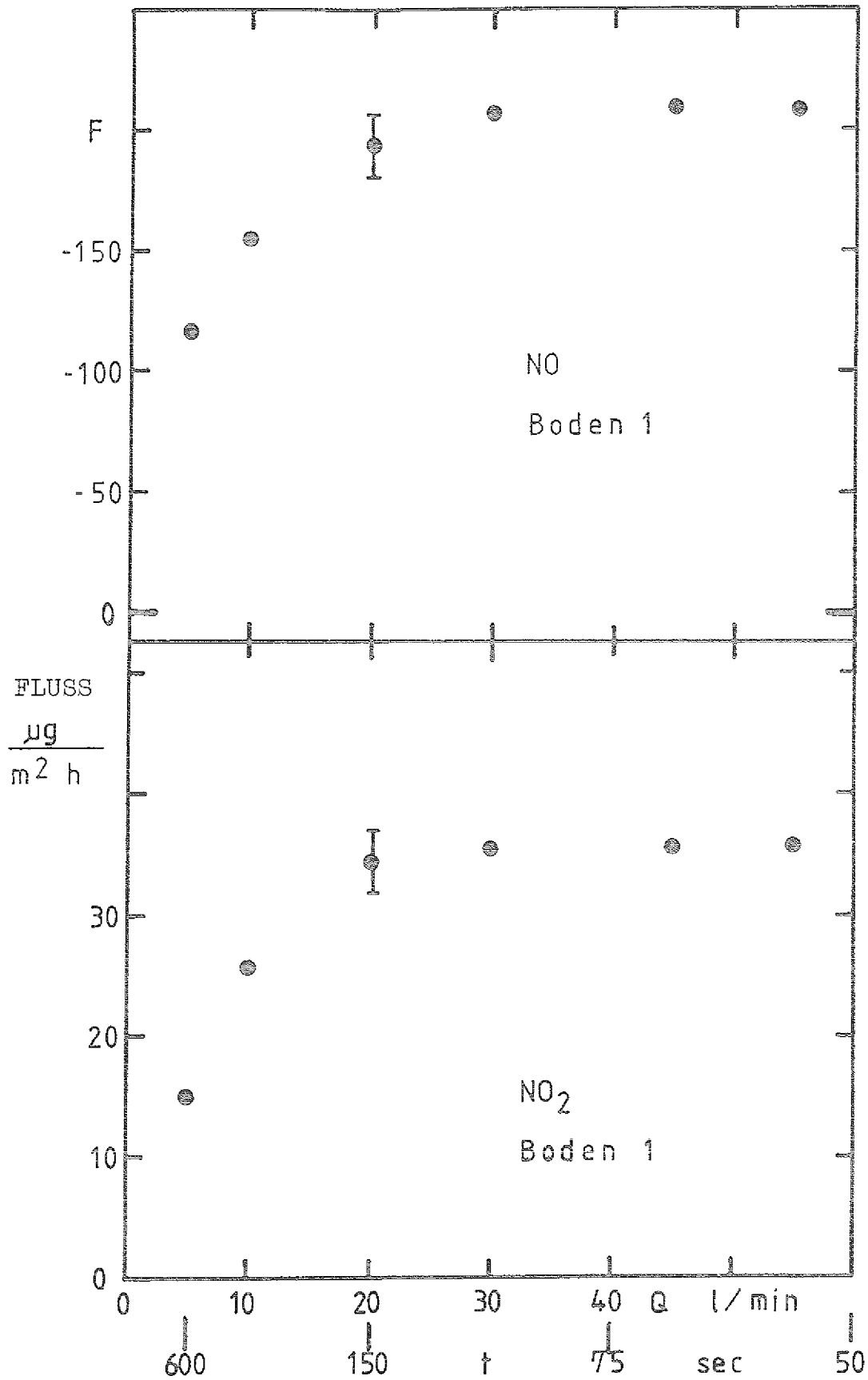


Bild 23:

Höhe des Spurenstoff-Flusses (F) als Funktion der Luftdurchflußrate (Q) durch die Kammer bzw. der mittleren Verweilzeit (t) in der Kammer.

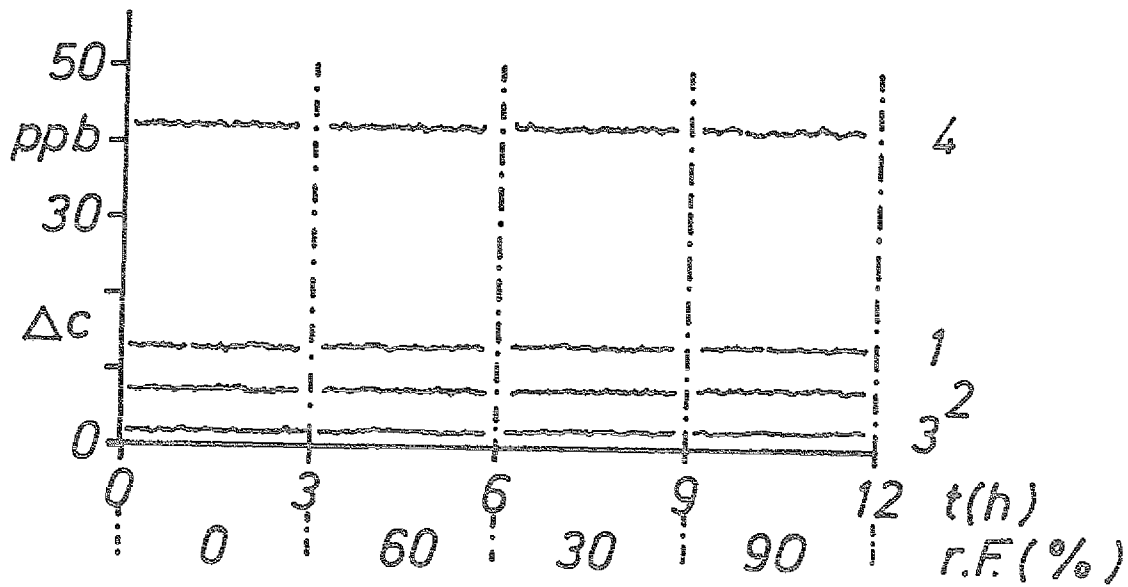


Bild 24

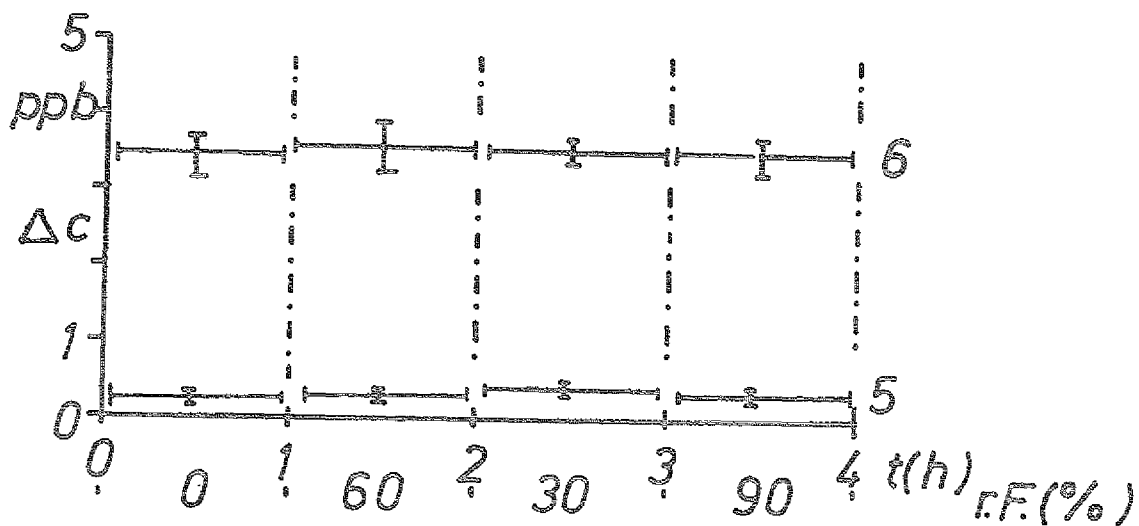


Bild 25

Zeitlicher Verlauf der gemessenen Konzentrationsdifferenz Δc von NO , NO_2 und HNO_3 bei variiertem Luftfeuchtigkeit ($r.F.$) und unterschiedlich hohen Einlaßkonzentrationen (Boden 1). Einlaßkonzentrationen C_E :

- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1) 5 ppb NO , | 2) 50 ppb NO |
| 3) 5 ppb NO_2 , | 4) 50 ppb NO_2 |
| 5) 0,5 ppb HNO_3 , | 6) 5 ppb HNO_3 |

3.1 Abhängigkeit des Flusses von NO, NO₂, HNO₃ von ihrem jeweiligen Mischungsverhältnis in der Luft

In Kapitel 1 wurde aufgrund der bereits existierenden Einzeluntersuchungen geschlossen, daß die Höhe des Netto-Flusses von NO, NO₂ und HNO₃ zu bzw. aus einem Boden nicht nur von seiner Zusammensetzung sondern auch von den atmosphärischen Bedingungen abhängt. Deshalb wurde in zahlreichen Versuchen zunächst der Einfluß des Mischungsverhältnisses auf den Netto-Fluß des jeweiligen Stickstoffoxides bestimmt. Bei konstant gehaltener Bodentemperatur (20 °C) und Luftfeuchtigkeit (50 % r.F.) wurden die jeweiligen Stickstoffoxid-Mischungsverhältnisse* in der Kammer im Rahmen des troposphärisch relevanten Bereiches variiert. Die Ergebnisse dieser Laborexperimente sind in den Bildern 26-43 wiedergegeben.

NO und NO₂:

Bestimmt wurde in aufeinanderfolgenden Versuchsreihen der Netto-Fluß von NO bzw. der Netto-Fluß von NO₂ als Funktion des im Bereich von 0-100 ppb variierten NO- bzw. NO₂-Mischungsverhältnisses im Inneren der Kammer ($\bar{m}$).

Für alle vier Böden wurde ein vergleichbares Ergebnis erhalten. Sowohl für NO (Bilder 26-29) als auch für NO₂ (Bilder 30-33) ergibt sich in diesem Bereich des Mischungsverhältnisses ein linearer Anstieg des Flusses (F) bei zunehmendem Mischungsverhältnis. Lediglich im Fall des Bodens 1 wurde für NO-Mischungsverhältnisse bis ca. 10 ppb ein nicht linearer Anstieg des Flusses verzeichnet (Bild 26).

Hervorzuheben ist, daß für niedrige Mischungsverhältnisse im unteren ppb-Bereich stets am Kammerausgang höhere Mischungsverhältnisse als am Kammereingang gemessen wurden. Aus diesem Grund konnte auch nie in der Kammer für $\bar{m}$ der Wert "null" erreicht werden.

* Hier ist das häufiger verwendete Volumen-Mischungsverhältnis in ppb angegeben (siehe Tab. 3). Zur Umrechnung bei T = 20 °C, p = 1013 mbar, $\rho = 1,02 \text{ kg/m}^3$ in Konzentrationen: 1 ppb NO = $1,2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$,
1 ppb NO₂ = $1,9 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, 1 ppb HNO₃ = $2,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

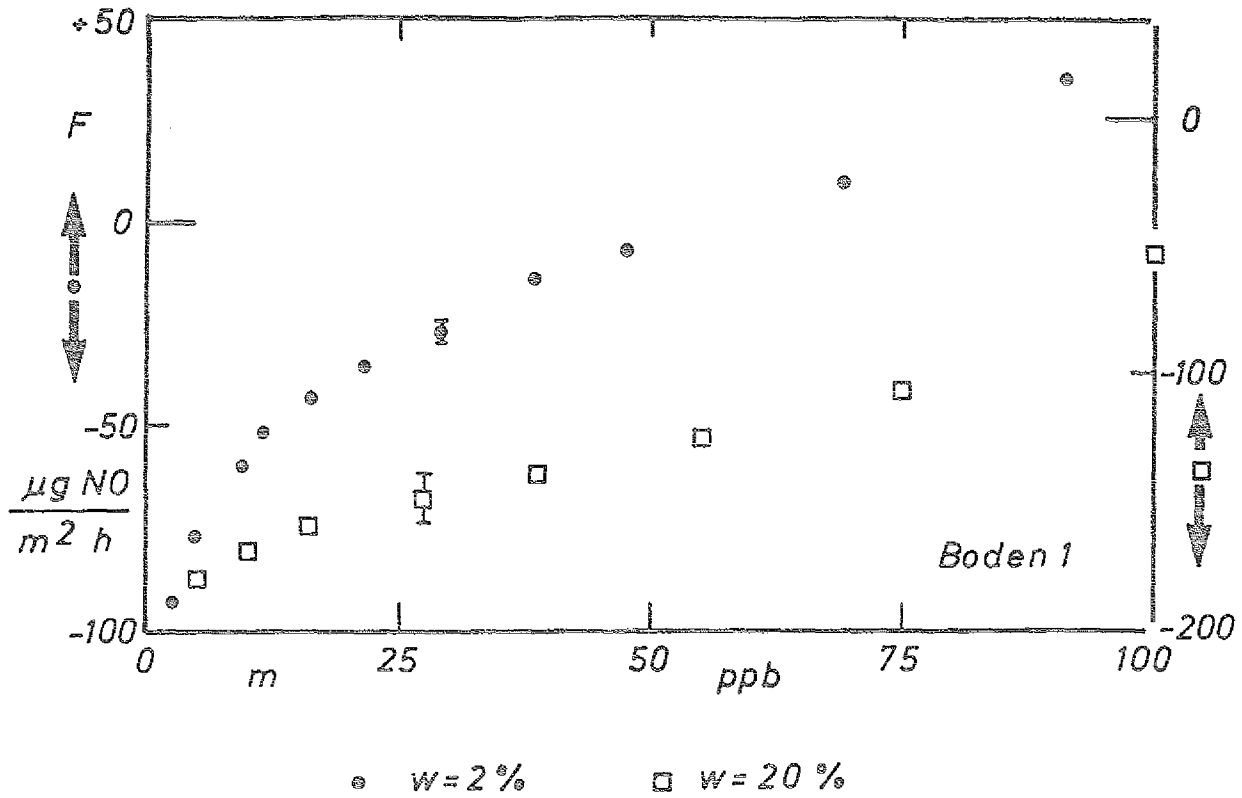


Bild 26

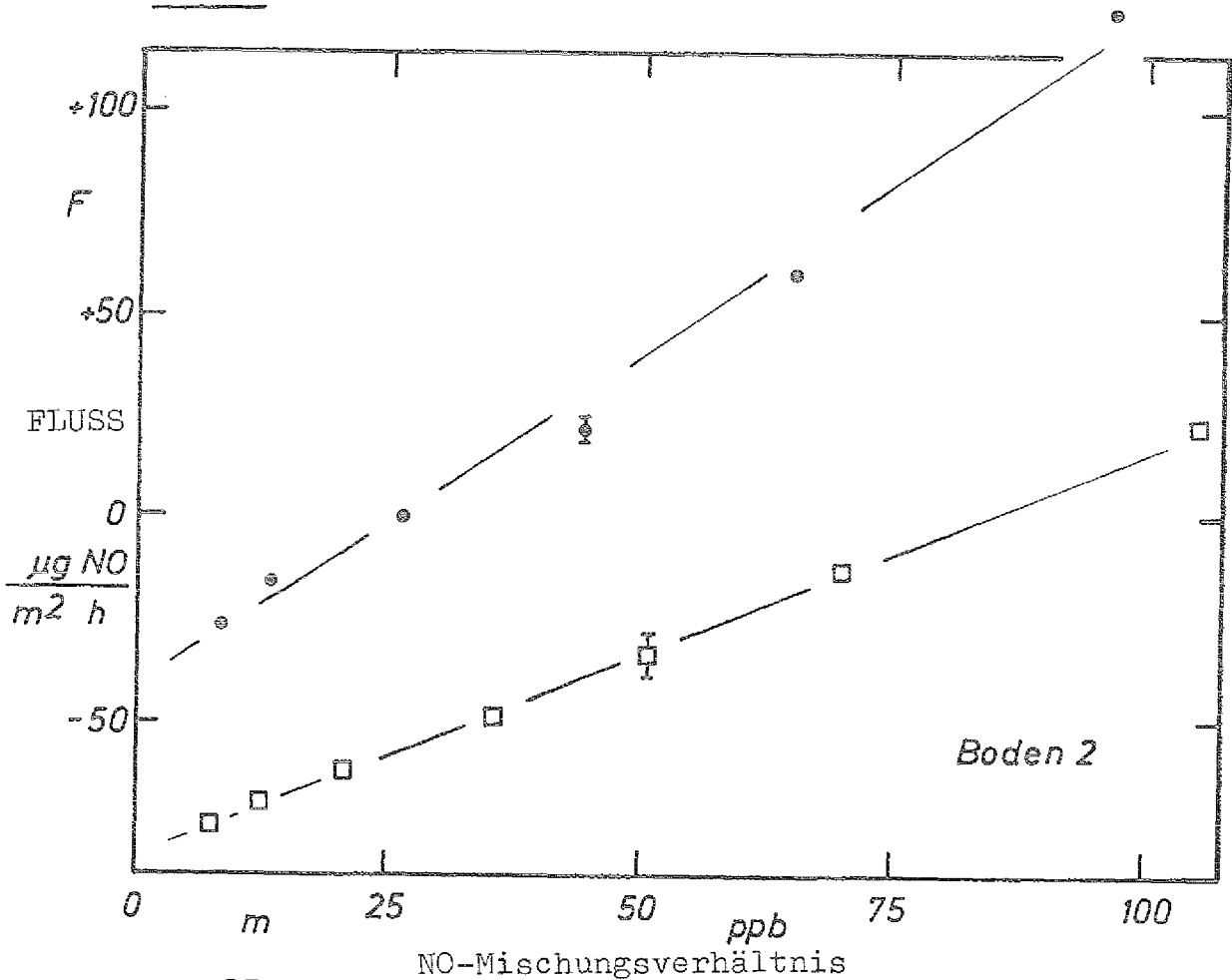


Bild 27

Nettofluß (F) von NO als Funktion des NO-Mischungsverhältnisses (m) in der Kammer

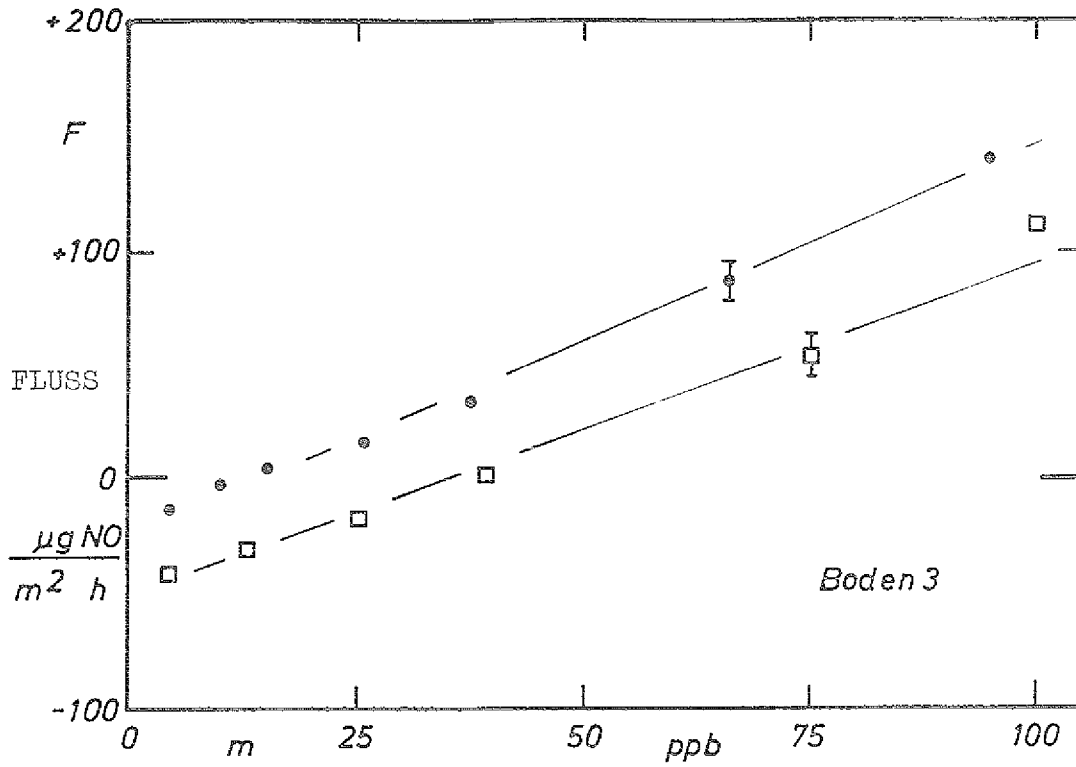


Bild 28

• $w = 2\%$ □ $w = 20\%$

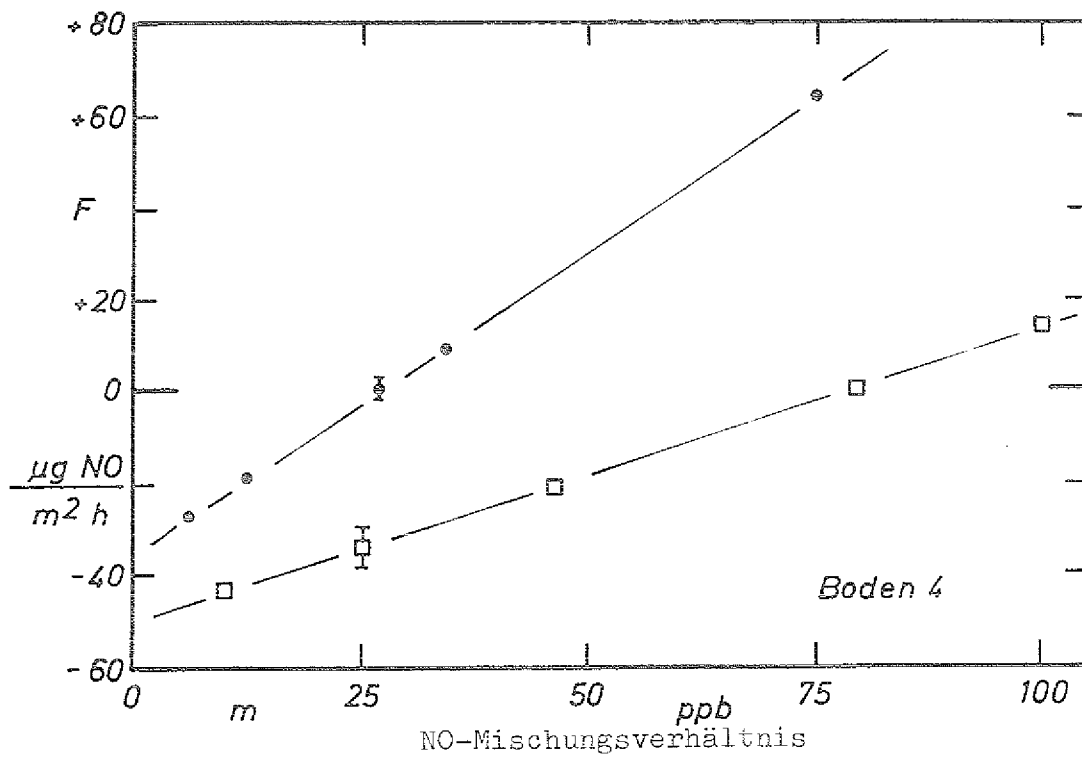


Bild 29

Nettofluß (F) von NO als Funktion des NO-Mischungsverhältnisses (m) in der Kammer

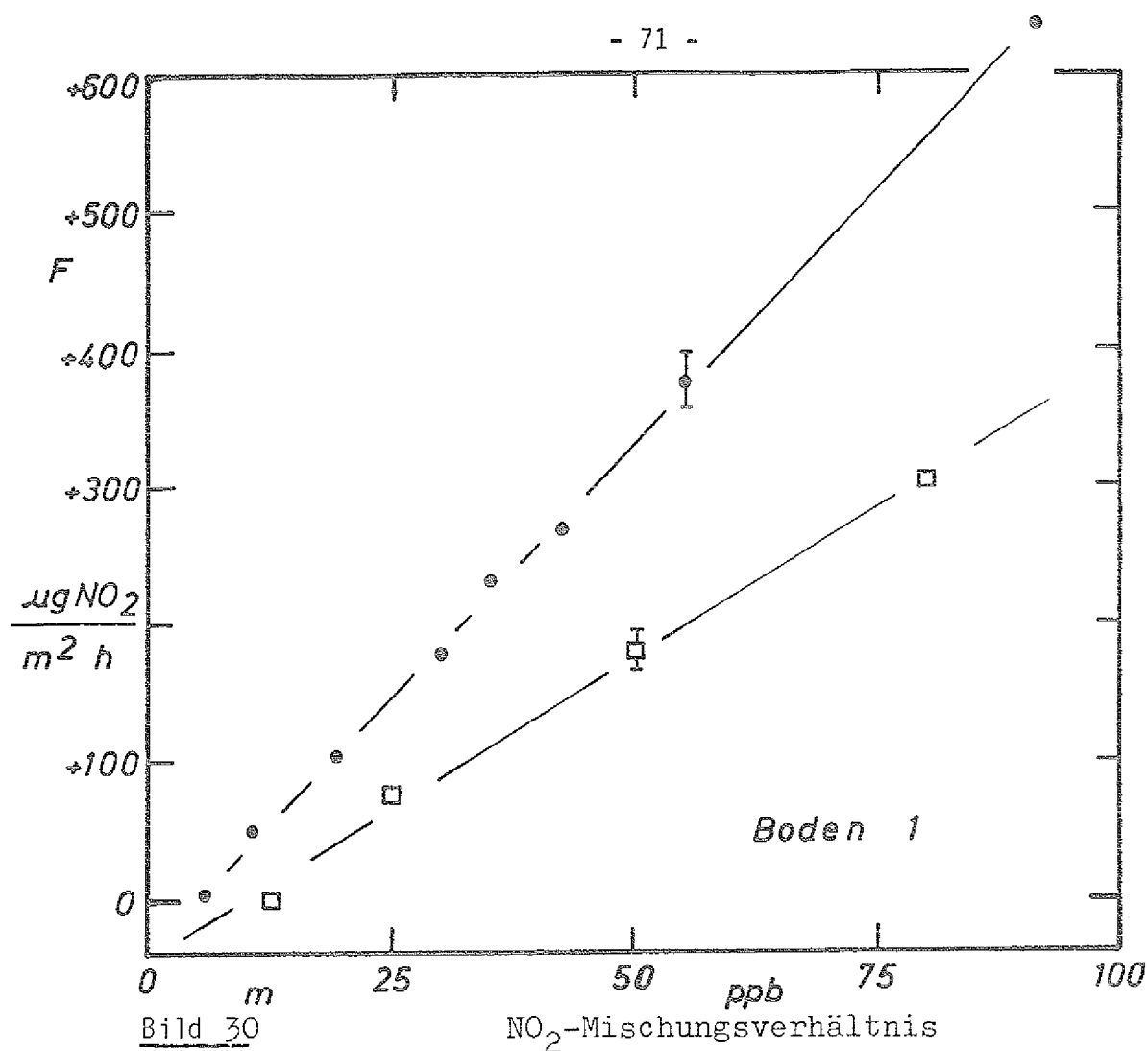


Bild 30

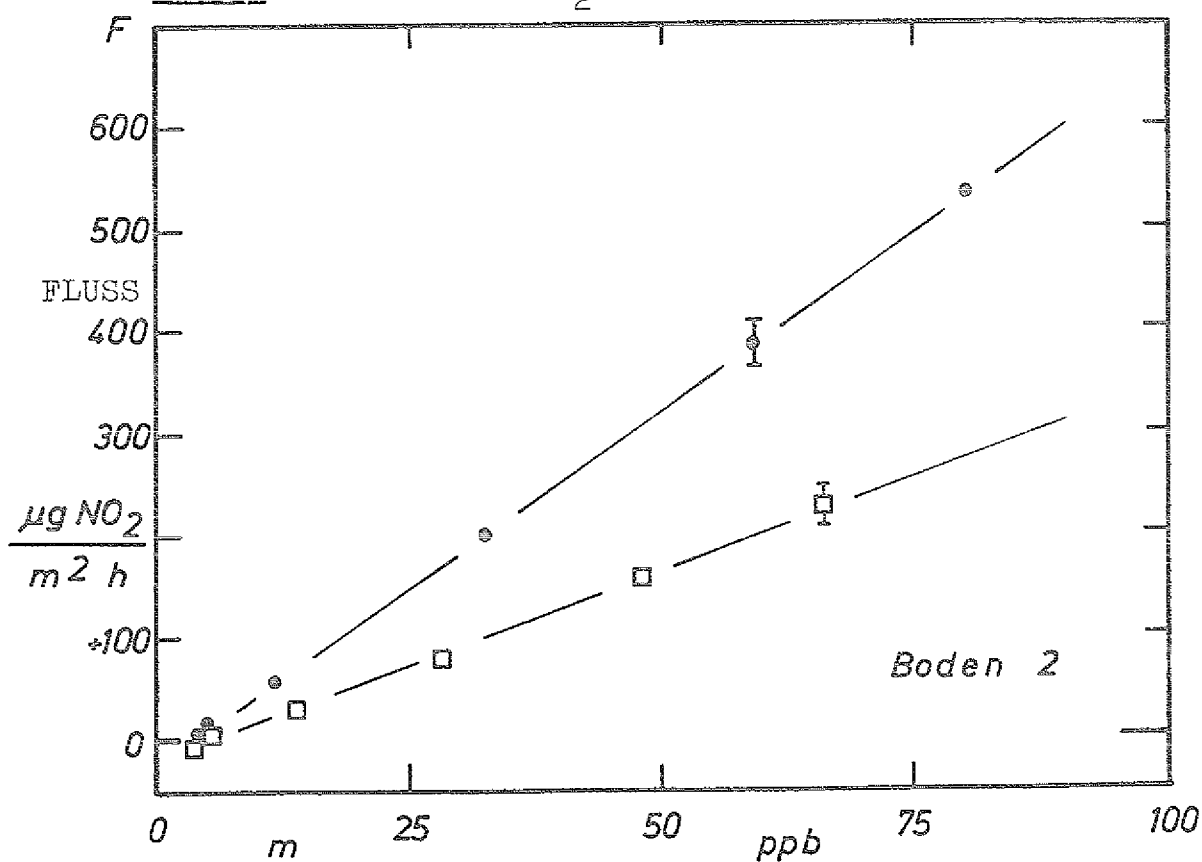


Bild 31

Nettofluß (F) von NO₂ als Funktion des NO₂-Mischungsverhältnisses (m) in der Kammer

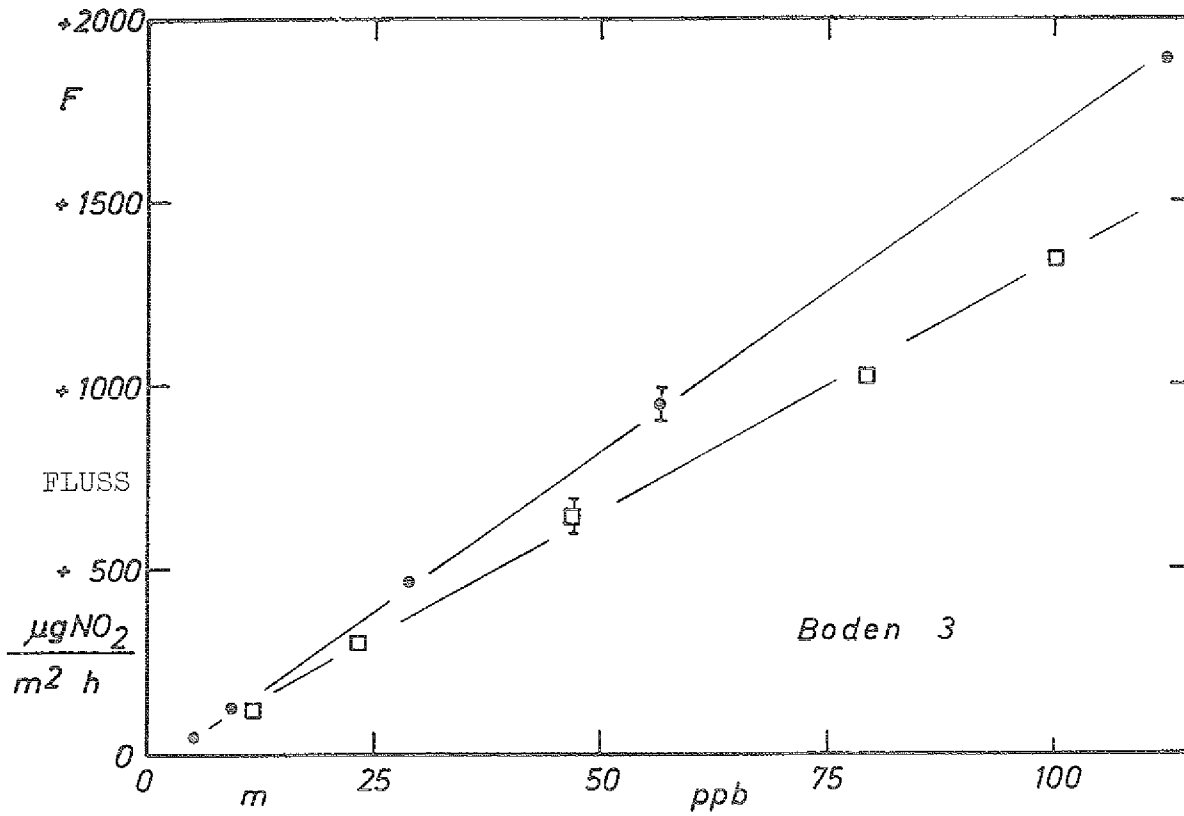


Bild 32

• w = 2% □ w = 20%

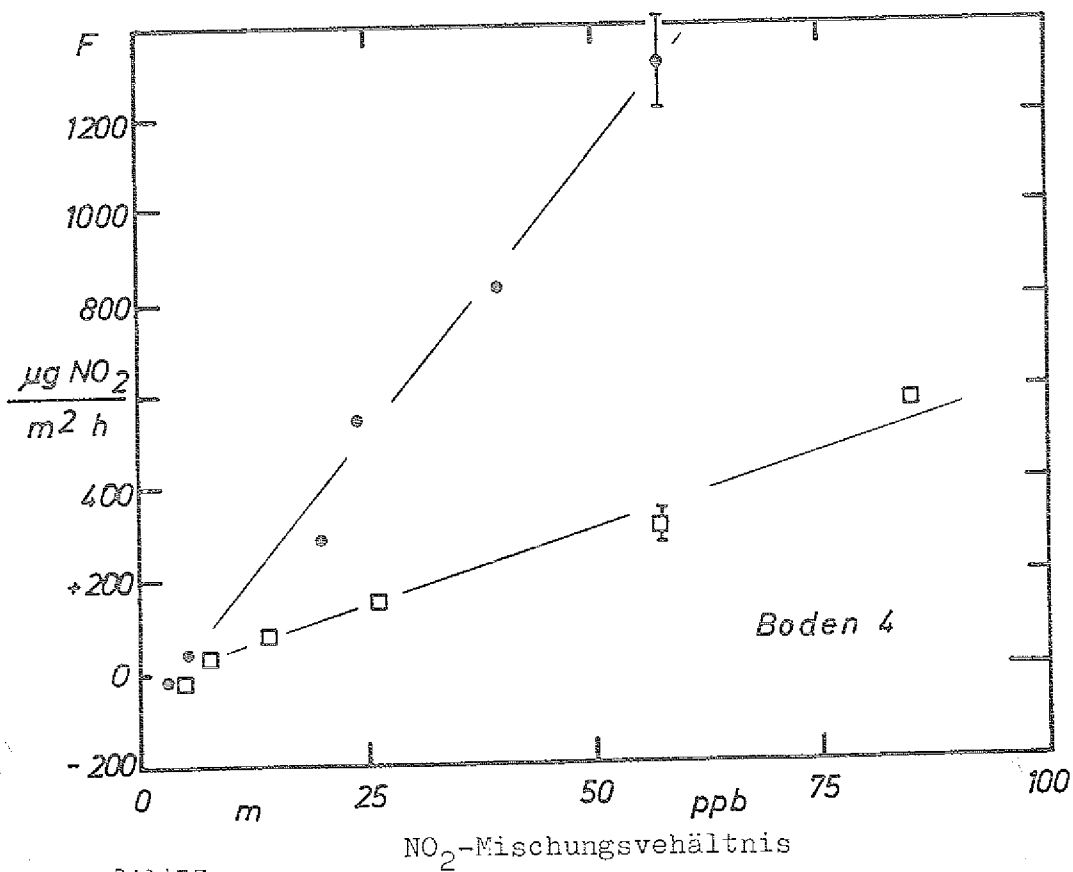


Bild 33

Nettofluß (F) von NO₂ als Funktion des NO₂-Mischungsverhältnisses (m) in der Kammer

Oberhalb eines für jeden Boden unterschiedlichen Mischungsverhältnisses wechselt der Fluß die Richtung von negativ (Emission) zu positiv (Deposition). Dies geschieht - je nach Boden - für NO bei $15 \leq m \leq 100$ ppb und für NO_2 bei $2 \leq m \leq 10$ ppb (Tabelle 9).

Für den Bereich, in dem Deposition stattfindet, ist die Depositionsgeschwindigkeit (V) gemäß der Definition in Kap. 1.2 aus der Steigung der Geraden in den Bildern 26-33 berechnet und in Tabelle 10 angegeben.

Bei sehr hohen Mischungsverhältnissen, je nach Boden für NO oberhalb von 4000 ppb, für NO_2 oberhalb von 2000 ppb, geht der lineare Anstieg des Flusses in einen konstanten, vom Mischungsverhältnis unabhängigen Verlauf über. Dieser Übergang in den konstanten Bereich wurde bei allen untersuchten Böden beobachtet. Weil die Mischungsverhältnisse, oberhalb derer der Fluß nicht mehr zunimmt, weit über den in der Troposphäre vorkommenden liegen, wurde nur je eine Aufzeichnung in die Reihe der Abbildungen übernommen (Bilder 34, 35).

HNO_3 :

Den Bildern 36-43 ist der Verlauf von Fluß und Depositionsgeschwindigkeit bei HNO_3 -Mischungsverhältnissen von 0 bis 3 ppb zu entnehmen. Wie im Fall von NO und NO_2 steigt der HNO_3 -Fluß bei allen untersuchten Böden mit zunehmendem Mischungsverhältnis linear an. Drei wesentliche Unterschiede bleiben jedoch festzuhalten:

- Eine Emission von HNO_3 wurde auch bei niedrigen Mischungsverhältnissen nicht festgestellt.
- Im bei der Untersuchung variierten Bereich des HNO_3 -Mischungsverhältnisses ist keine signifikante Abweichung von einer linearen Zunahme des HNO_3 -Flusses festzustellen.
- Die HNO_3 -Depositionsgeschwindigkeit an den Böden ist weit höher als diejenige von NO und NO_2 (Tabelle 11).

	NO	NO ₂
Boden 1	81 (> 100)	5 (10)
Boden 2	27 (84)	3 (5)
Boden 3	15 (35)	2 (2)
Boden 4	26 (79)	3 (5)

Tabelle 9: Mischungsverhältnisse (m in ppb), bei denen sich Emission und Deposition kompensieren (Werte in Klammern für feuchten Boden)

	V(NO)	V(NO ₂)
Boden 1	- (-)	0,10 (0,06)
Boden 2	0,03 (0,02)	0,10 (0,05)
Boden 3	0,06 (0,03)	0,25 (0,20)
Boden 4	0,02 (0,005)	0,34 (0,09)

Tabelle 10: Aus den Laborexperimenten bestimmte Depositionsgeschwindigkeit V in cm/s (Werte in Klammern für feuchten Boden; rel. Fehler ± 7 %)

	V(HNO ₃) cm/s	$\frac{V(HNO_3)}{V(NO)}$	$\frac{V(HNO_3)}{V(NO_2)}$
Boden 1	0,40 (0,40)	> 30 (> 50)	4 (7)
Boden 2	0,80 (0,80)	30 (40)	8 (15)
Boden 3	0,65 (0,65)	10 (20)	3 (3)
Boden 4	0,60 (0,60)	30 (120)	2 (7)

Tabelle 11: Aus den Laborexperimenten für HNO₃ bestimmte Depositionsgeschwindigkeiten V(HNO₃) und ihr Verhältnis zu den Depositionsgeschwindigkeiten von NO und NO₂ (Werte in Klammern für feuchten Boden)

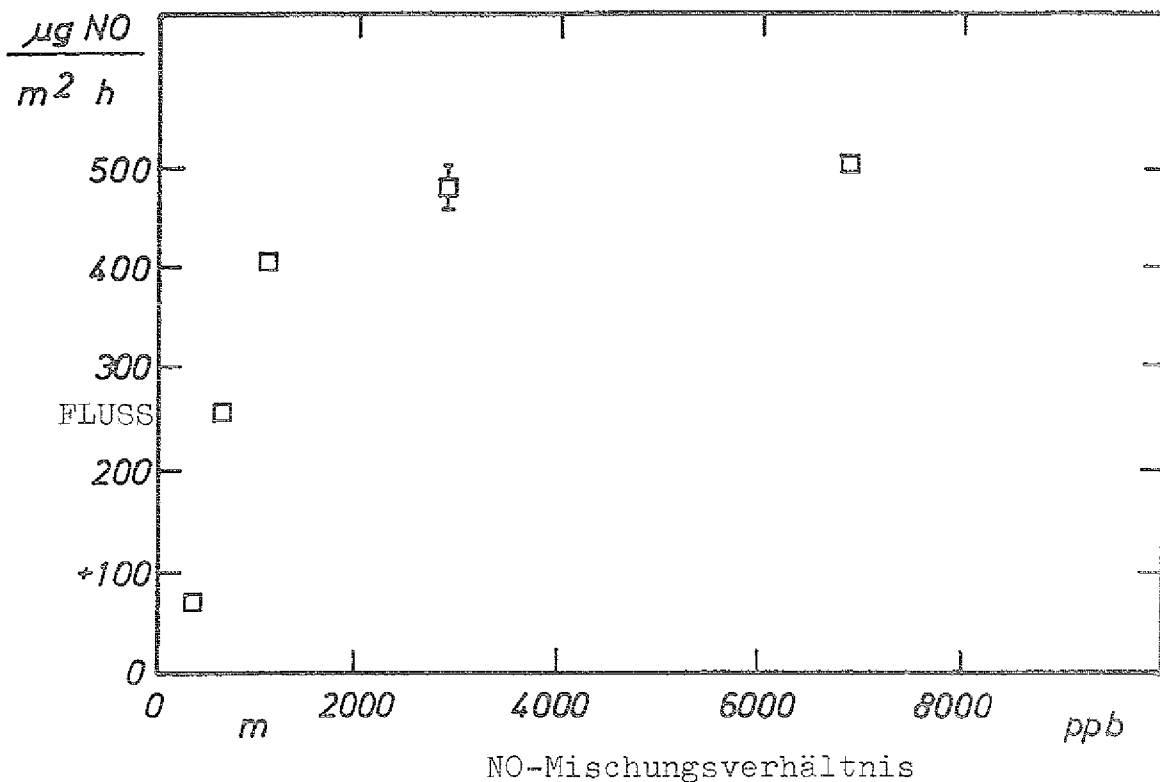


Bild 34

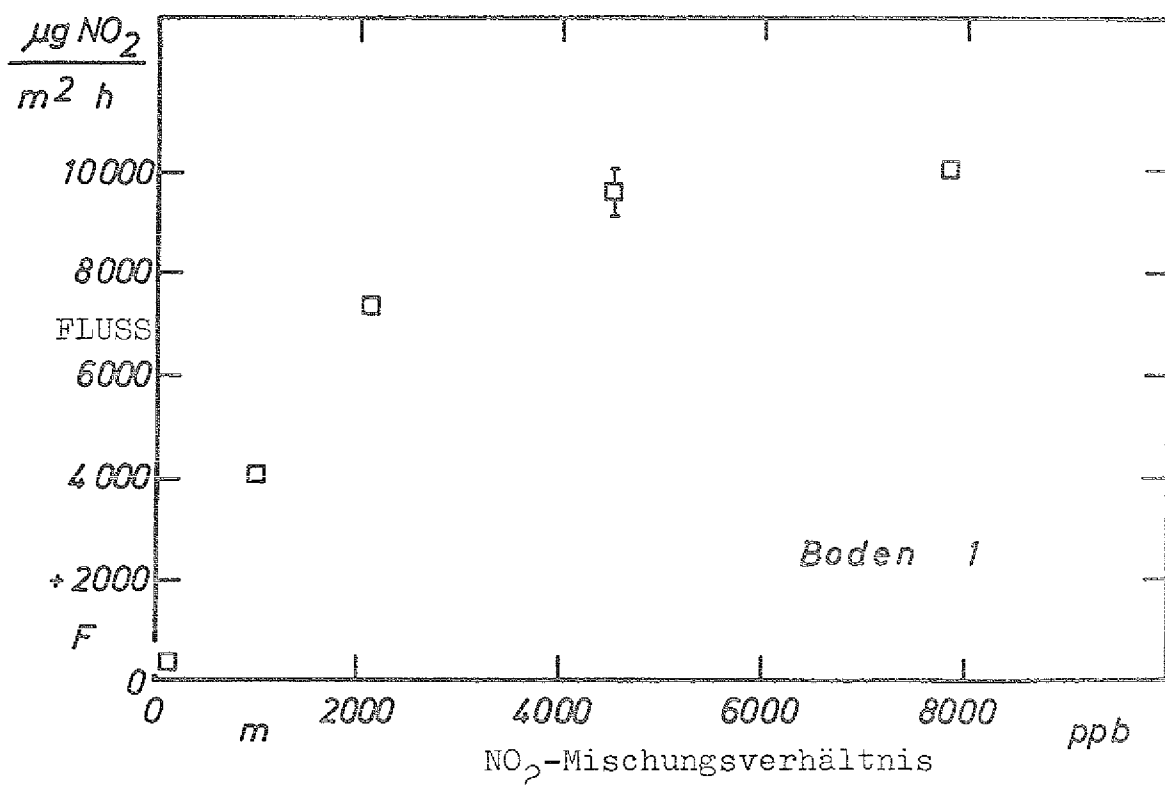


Bild 35

Nettofluß (F) von NO bzw. NO₂ bei erhöhtem Mischungsverhältnis (m)
von NO bzw. NO₂ (w = 20 %)

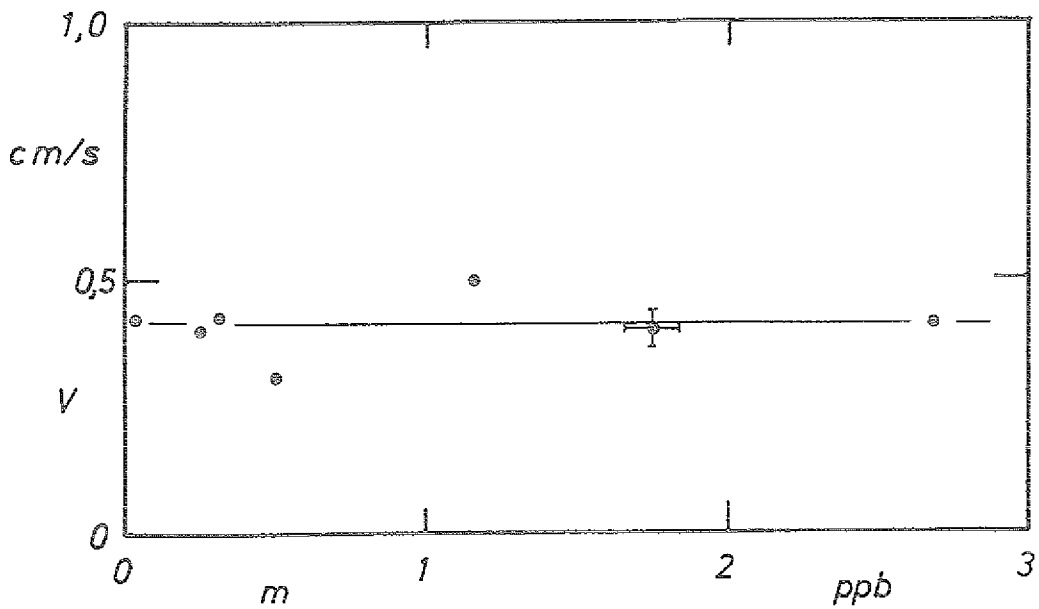
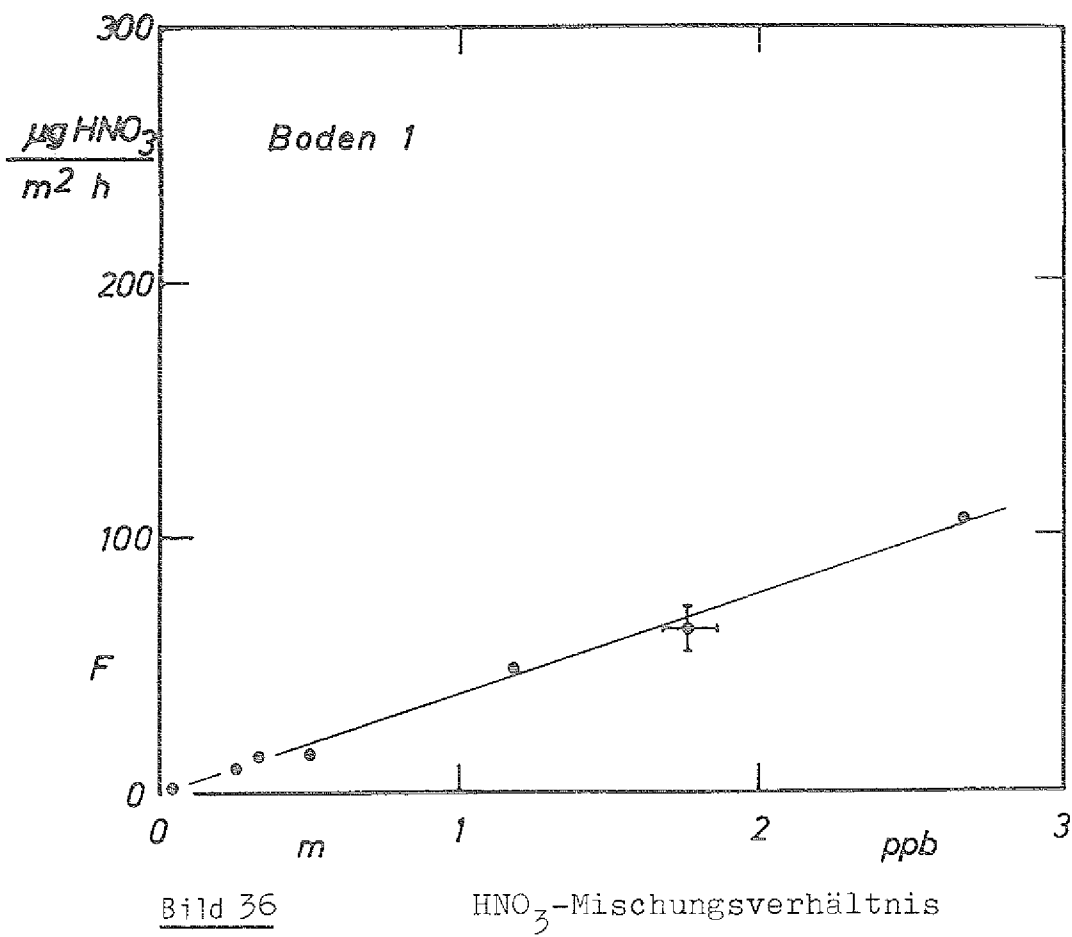


Bild 37

Nettofluß (F) und Depositionsgeschwindigkeit (V) von HNO_3 in Abhängigkeit vom HNO_3 -Mischungsverhältnis (m)

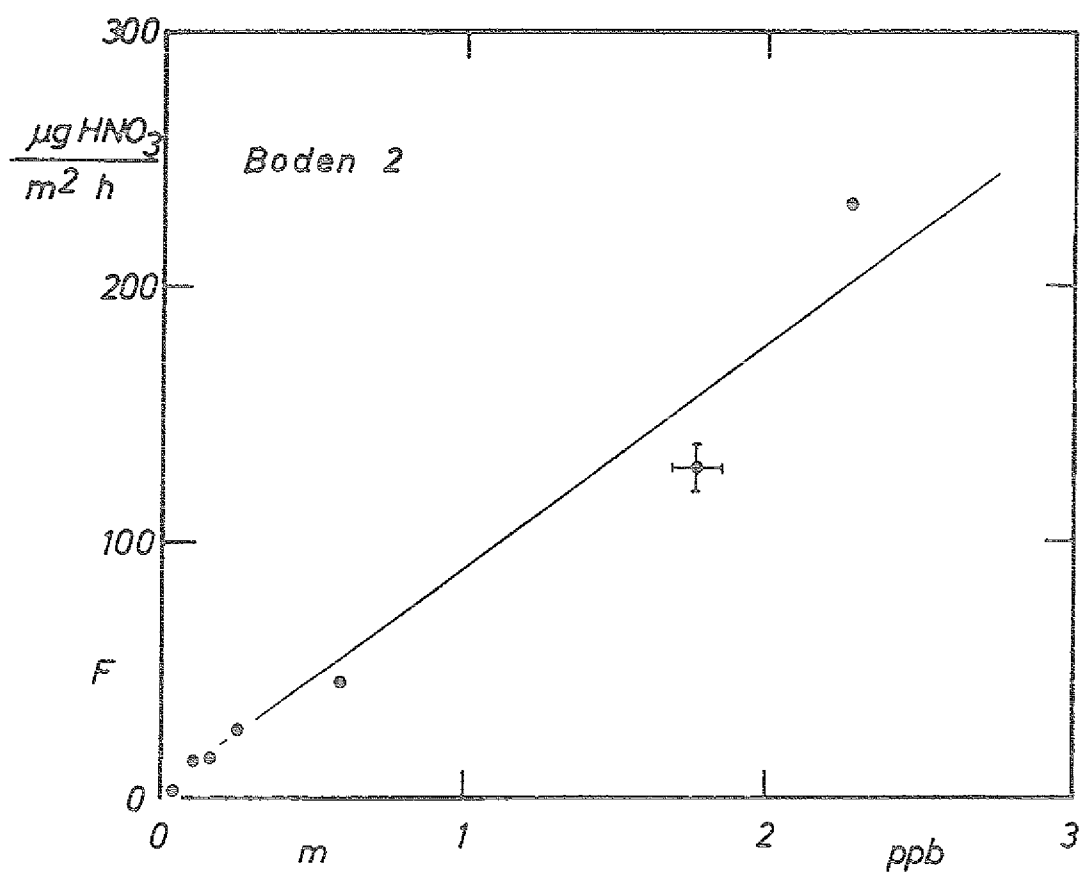


Bild 38

HNO_3 -Mischungsverhältnis

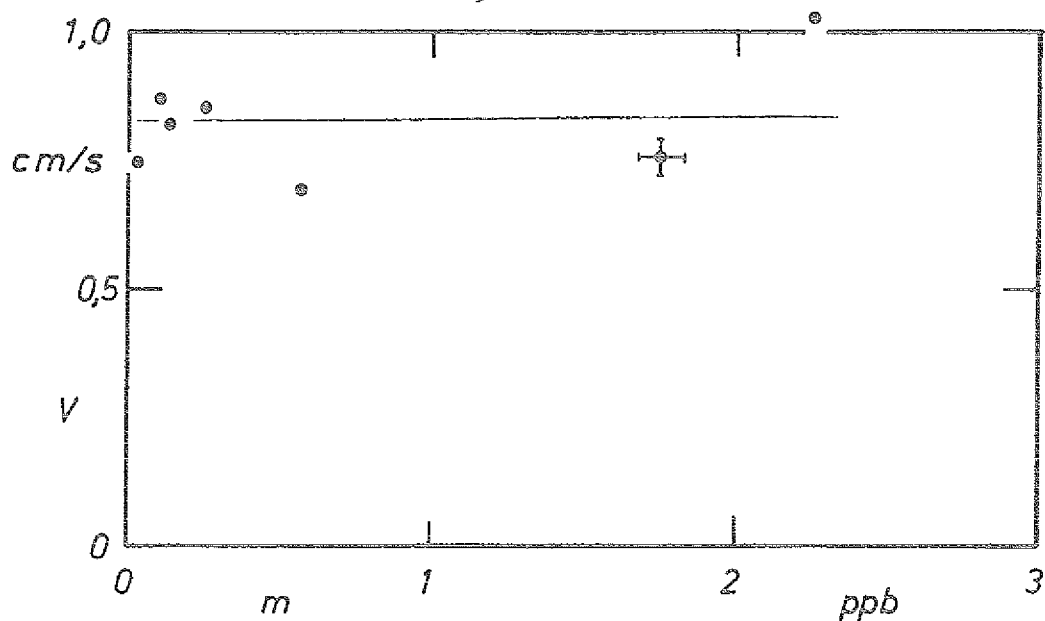


Bild 39

Nettofluß (F) und Depositionsgeschwindigkeit (V) von HNO_3 in Abhängigkeit vom HNO_3 -Mischungsverhältnis (m)

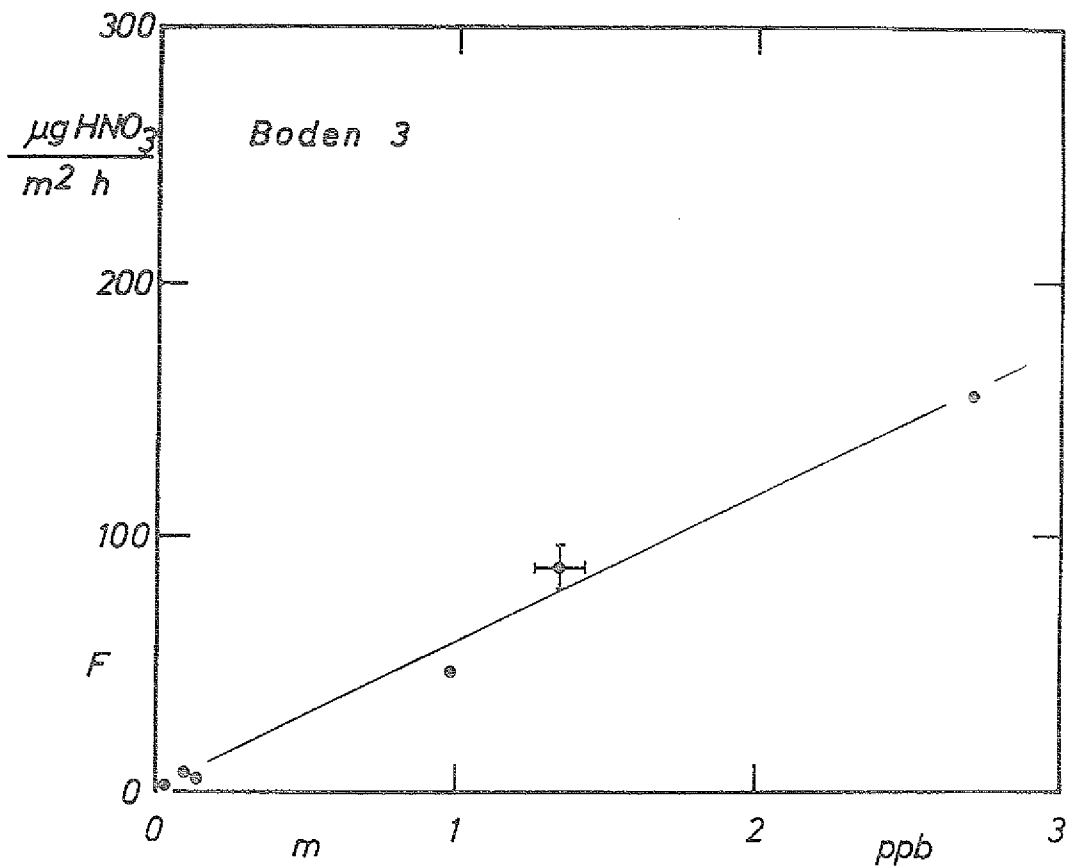


Bild 40

HNO_3 -Mischungsverhältnis

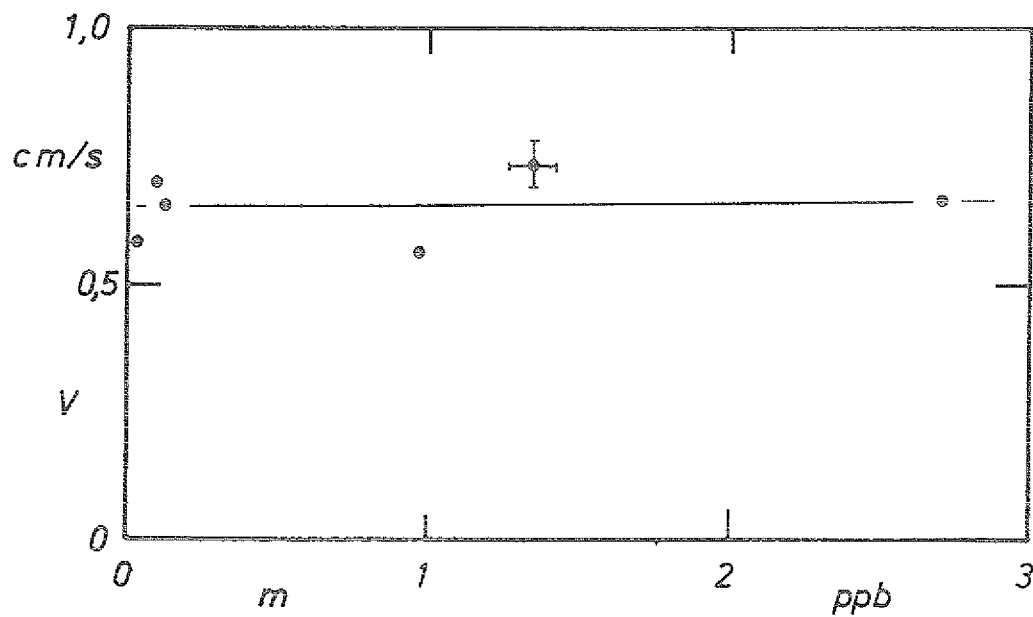


Bild 41

Nettofluß (F) und Depositionsgeschwindigkeit (V) von HNO_3 in
Abhängigkeit vom HNO_3 -Mischungsverhältnis (m)

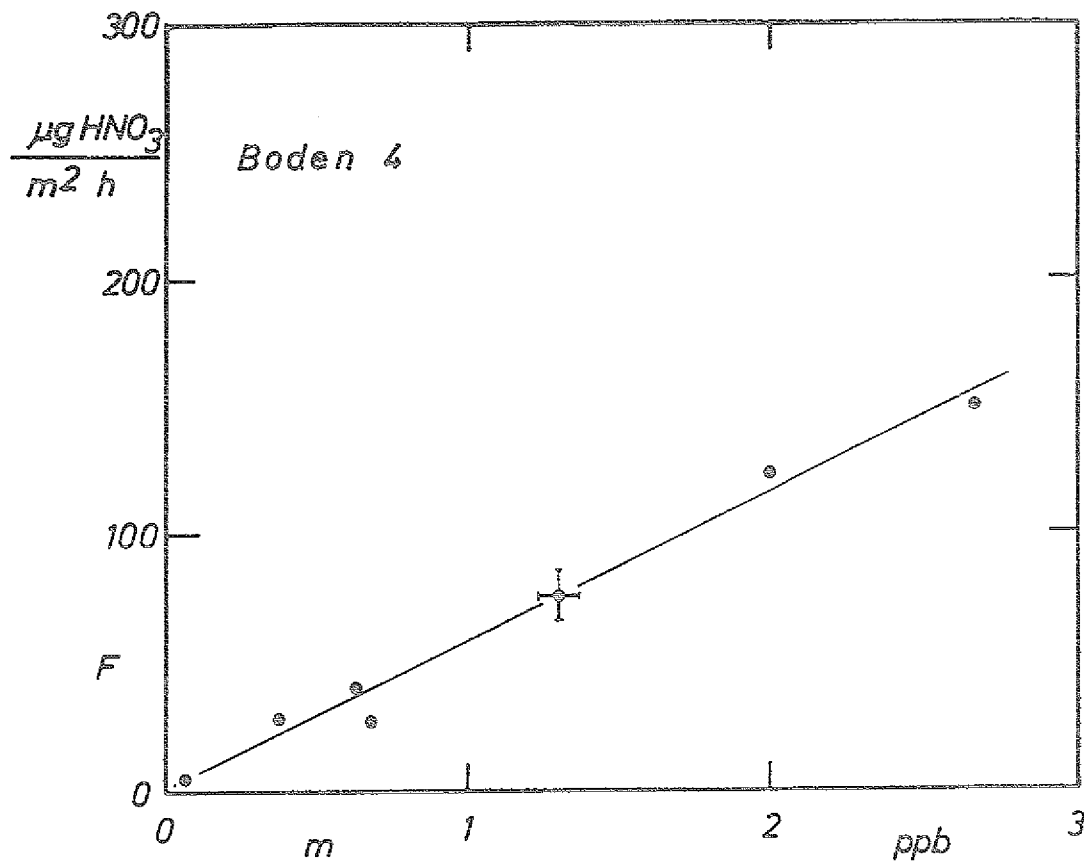


Bild 42

HNO_3 -Mischungsverhältnis

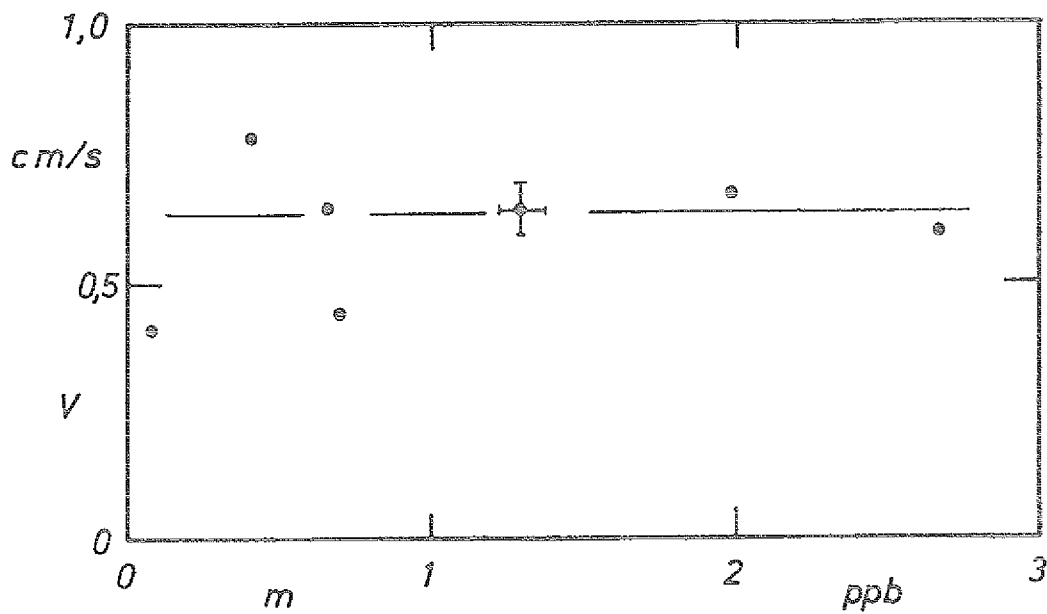


Bild 43

Nettofluß (F) und Depositionsgeschwindigkeit (V) von HNO_3 in Abhängigkeit vom HNO_3 -Mischungsverhältnis (m)

3.2 Abhängigkeit des NO-Flusses vom NO₂-Mischungsverhältnis in der Luft

Bei einigen der im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche wurde nicht nur der NO₂-Fluß sondern auch der NO-Fluß vom NO₂-Mischungsverhältnis beeinflusst. Dieser Effekt trat nur bei Boden 1 auf. Bei Überströmen dieses Bodens mit einem Gemisch aus NO₂ in Reinluft erhöhte sich die NO-Konzentration in der Kammer. Es wurde also nicht nur das NO, das bei Einleiten von NO-freier Reinluft bereits emittiert wird, am Kammerausgang gefunden, sondern darüberhinaus ein zusätzlicher vom NO₂-Mischungsverhältnis abhängiger NO-Anteil. Das Ergebnis dieser Beobachtung ist in Bild 44 festgehalten. Mit zunehmendem NO₂-Mischungsverhältnis wächst der zusätzliche NO-Fluß linear an, bei trockenem Boden stärker (Faktor 1,5) als bei feuchtem. Aus dem Vergleich der Bilder 26 und 44 wird deutlich, daß allein der als Folge der NO₂-Überströmung hervorgerufene NO-Emissionsfluß bei NO₂-Mischungsverhältnissen oberhalb von 17 ppb (30 ppb bei feuchtem Boden) höher ist, als es ohne NO₂-Überströmung je möglich wäre.

Bei keinem anderen der in diese Untersuchung einbezogenen Böden wurde eine NO-Emission als Folge des Überströmens mit NO₂-haltiger Luft beobachtet.

3.3 Abhängigkeit des Flusses von NO, NO₂ und HNO₃ von der Bodentemperatur

Da die zuvor beschriebenen Versuche bei konstant gehaltener Bodentemperatur durchgeführt wurden, wurde nun der Einfluß der Bodentemperatur auf den Austausch der Stickoxide NO, NO₂ und HNO₃ überprüft, weil sich in Kapitel 1 Anzeichen für einen solchen Einfluß ergaben.

Die Bodentemperatur wurde durch ein unter der Bodenprobe befindliches Rohrleitungsnetz nach dem Prinzip der Fußbodenheizung reguliert. Durch das Rohrleitungsnetz wurde Wasser geleitet, das nach Durchströmen eines Kryostaten den Boden allmählich mit einer Temperaturänderungsrate von nur 0,1 K/min im Bereich von 2 °C bis 40 ° erwärmte. Die Temperatur des Bodens wurde an 2 Stellen (in 20 cm und in 80 cm Entfernung vom Einlaß in 3 cm Tiefe) mittels auf 0,2 K geeichter Thermometer gemessen. Diese beiden Temperaturen wichen um max. 1 K voneinander ab.

Ergänzend sei hier vermerkt, daß bei feuchtem Boden eine Abnahme des Bodenwassergehaltes von $(20 \pm 2) \%$ unmittelbar vor dem Versuch auf $(16 \pm 3) \%$ unmittelbar nach dem Versuch stattfand. Eine signifikante Abnahme des Bodenwassergehaltes beim trockenen Boden wurde nicht festgestellt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Bildern 45-51 dargestellt.

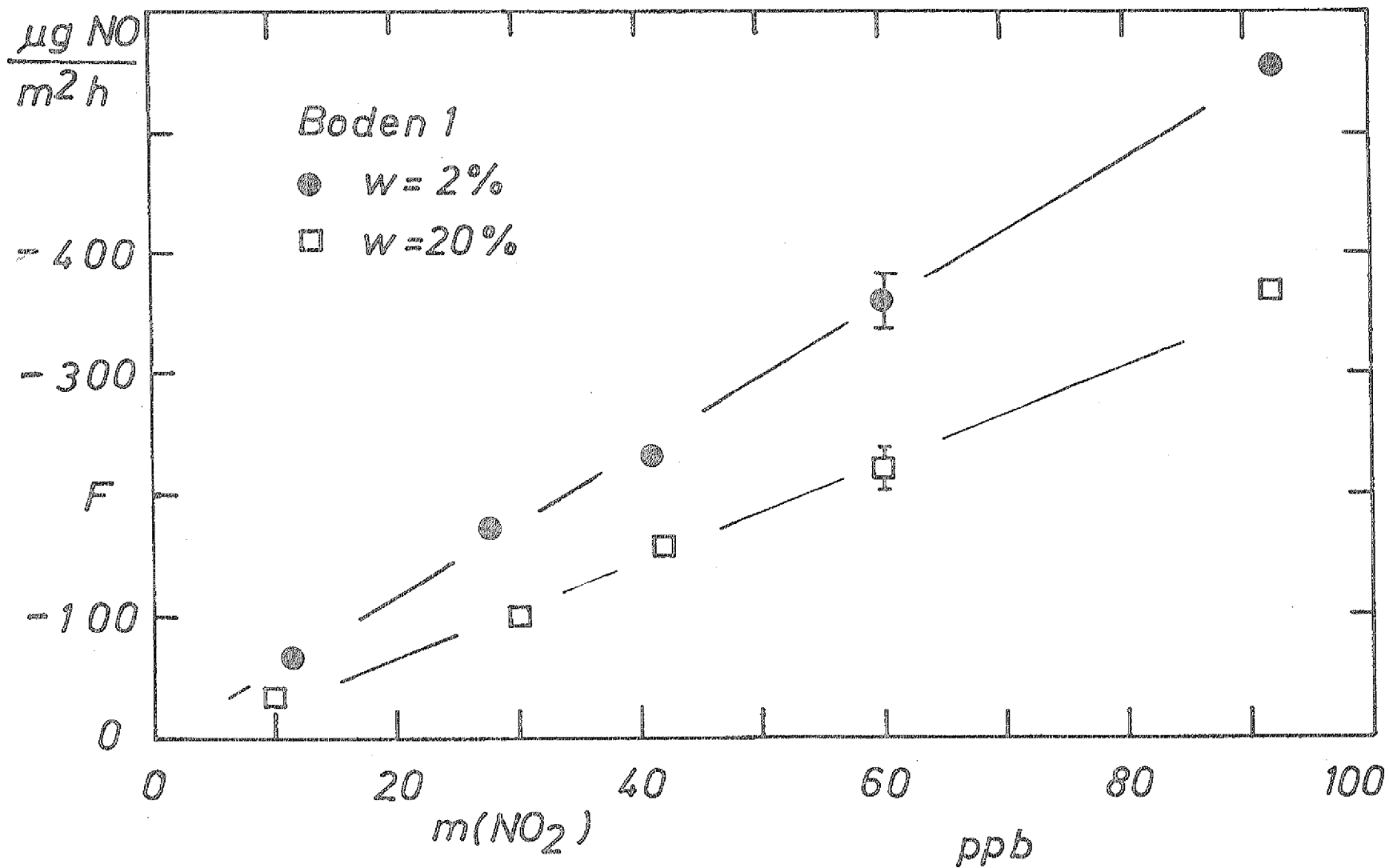


Bild 44:

Zusätzlicher Emissions-Fluß (F) von NO , der bei Überströmen des Bodens mit Luft unterschiedlichen NO_2 -Mischungsverhältnisses (m) im Laborexperiment beobachtet wurde (w : Bodenwassergehalt)

NO und NO₂:

Nach Einleiten von Reinluft ($C_E < 1$ ppt NO, < 10 ppt NO₂, $Q = 36$ l/min) konnte am Kammerausgang bei jedem der vier Böden NO und NO₂ nachgewiesen werden. Für jeden der vier Böden wurde also unter den vorliegenden Bedingungen eine Emission von NO und NO₂ bestimmt. Der Fluß vom Boden in die Atmosphäre nahm bei steigender Temperatur in steigendem Ausmaß zu (Bilder 45-49). Bei gleicher Temperatur war die Höhe des Flusses bei den vier Böden jeweils verschieden.

Die höchste NO-Emission wurde bei Boden 1 (Bild 45) mit einem Fluß von bis zu $1280 \mu\text{g NO m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (feucht, 40 °C) gemessen. Die max. NO-Abgabe des feuchten Bodens liegt damit um einen Faktor 4 über derjenigen von Boden 2 (Bild 46), um einen Faktor 13 über der von Boden 3 (Bild 47) und übertrifft die von Boden 4 um den Faktor 11 (Bild 48) (die entsprechenden Verhältnisse liegen für trockenen Boden bei 3, bei 3 und bei 25). Für Boden 4 wurde die geringste Emission von NO gemessen.

Im Unterschied zur NO-Emission zeigt die NO₂-Emission im Temperaturbereich von 3 bis 40 °C nur eine geringe Zunahme (Bild 49) mit zunehmender Temperatur. Lediglich bei Boden 4 lag die NO₂-Emission in derselben Größenordnung wie die von NO, die anderen Bodenproben gaben unter den vorliegenden Bedingungen bis zu einem Faktor 20 weniger NO₂ als NO ab.

Wenn der NO- oder der NO₂-Gehalt der Luft, die in die Kammer eingeleitet wird, größer ist als null, so überlagert sich der im Kapitel 3.1 dargestellte Einfluß des Mischungsverhältnisses auf den Fluß mit dem Einfluß der Temperatur. Mit zunehmendem Mischungsverhältnis verringert sich bei allen Böden der Temperatureinfluß auf den Fluß von NO und NO₂, bis bei überwiegender Deposition (positiver Fluß) keine signifikante Abhängigkeit des Flusses von der Bodentemperatur festzustellen ist (exemplarisch in Bild 50 gezeigt).

HNO₃:

Bei keinem der in die Untersuchung einbezogenen Böden wurde eine Emission von HNO₃ gefunden. Die Deposition von HNO₃ zeigte keine signifikante Abhängigkeit von der Bodentemperatur (expl. für Boden 1 in Bild 51 gezeigt).

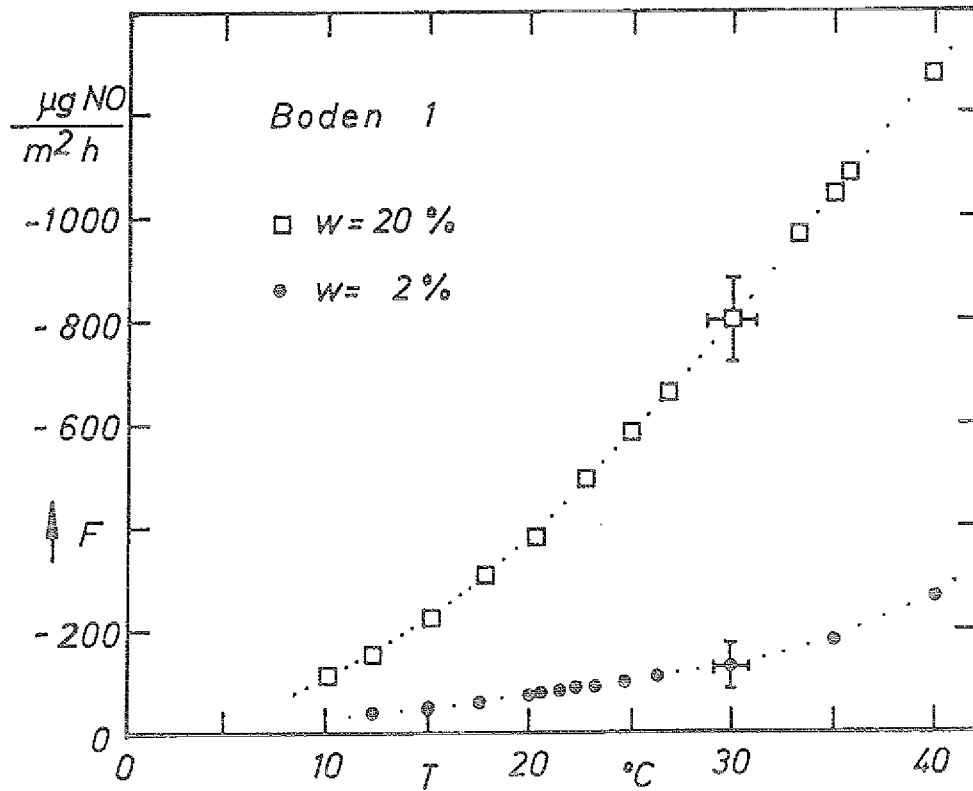


Bild 45

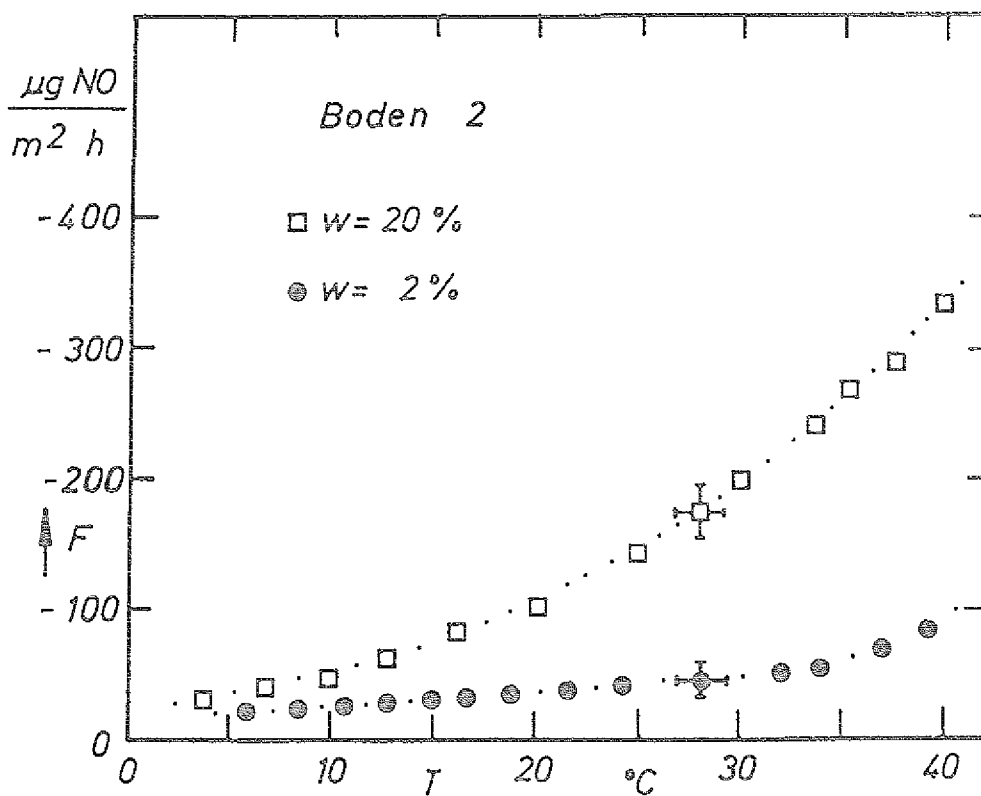


Bild 46

Nettofluß. (F) von NO als Funktion der Bodentemperatur (T) bei unterschiedlichem Bodenwassergehalt (w) ($C_E = 0$)

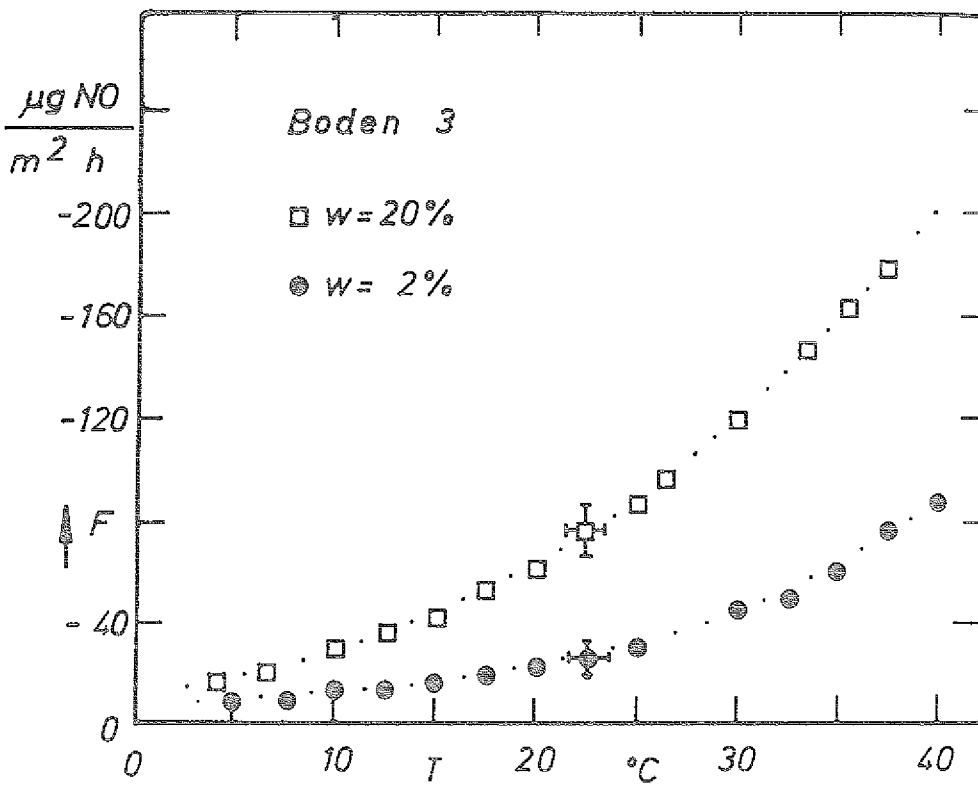


Bild 47

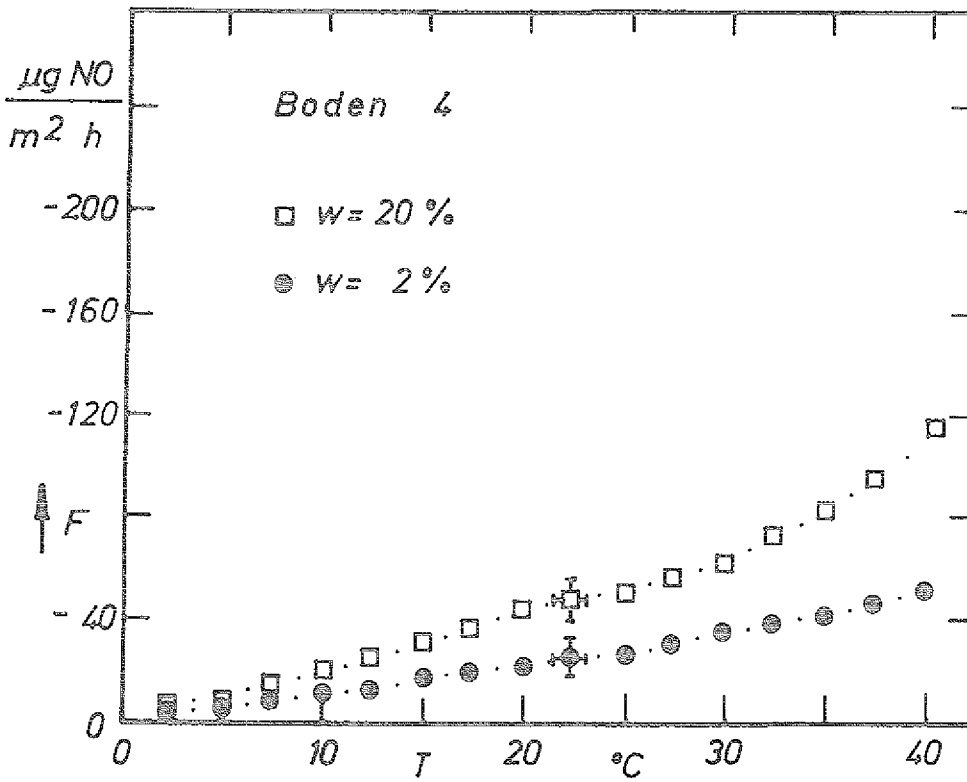


Bild 48

Nettofluß (F) von NO als Funktion der Bodentemperatur (T) bei unterschiedlichem Bodenwassergehalt (w) ($C_E = 0$)

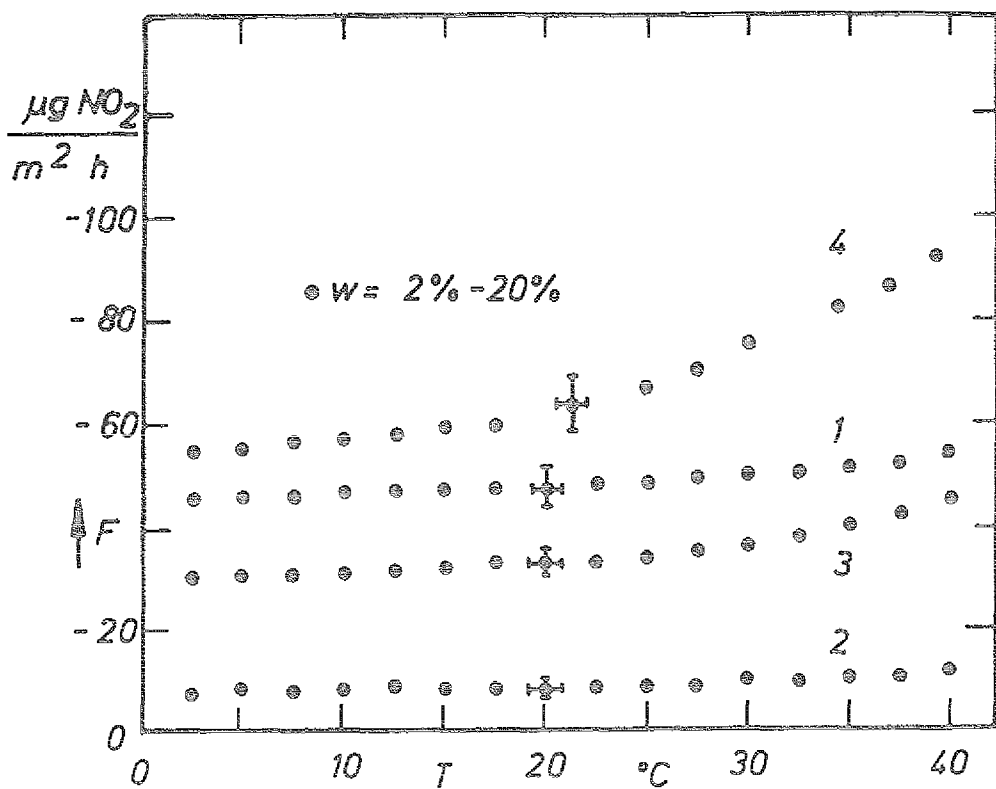


Bild 49 ($C_E = 0$)

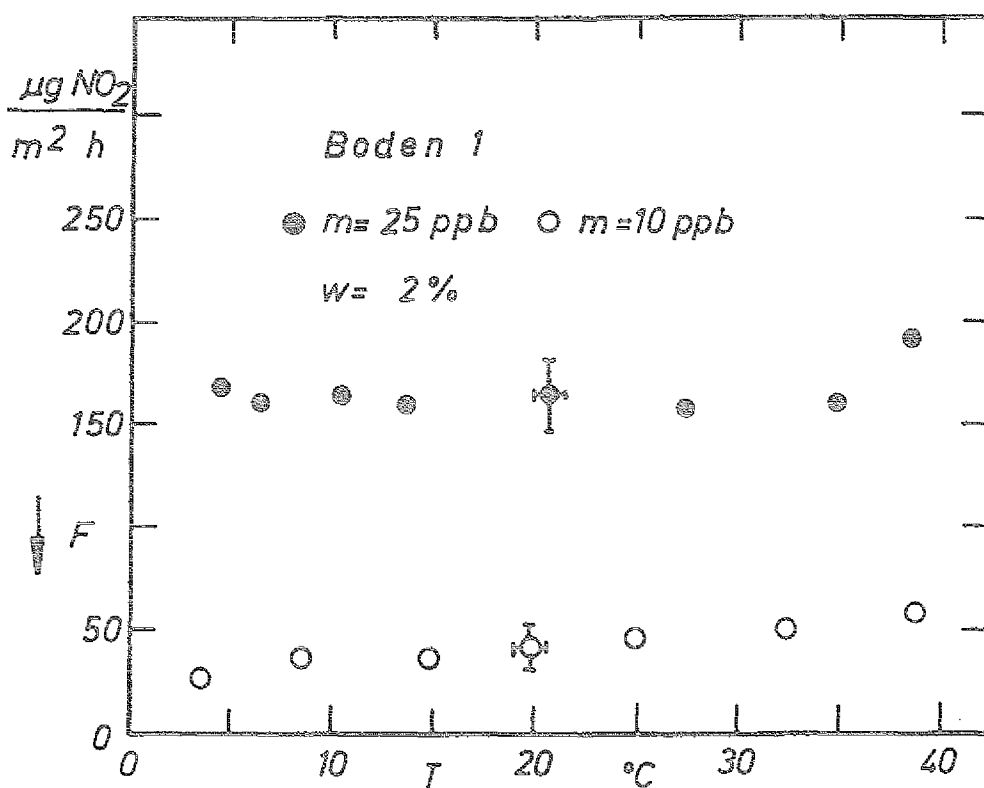


Bild 50

Nettofluß (F) von NO_2 als Funktion der Bodentemperatur (T) und NO_2 -Mischungsverhältnis (m)

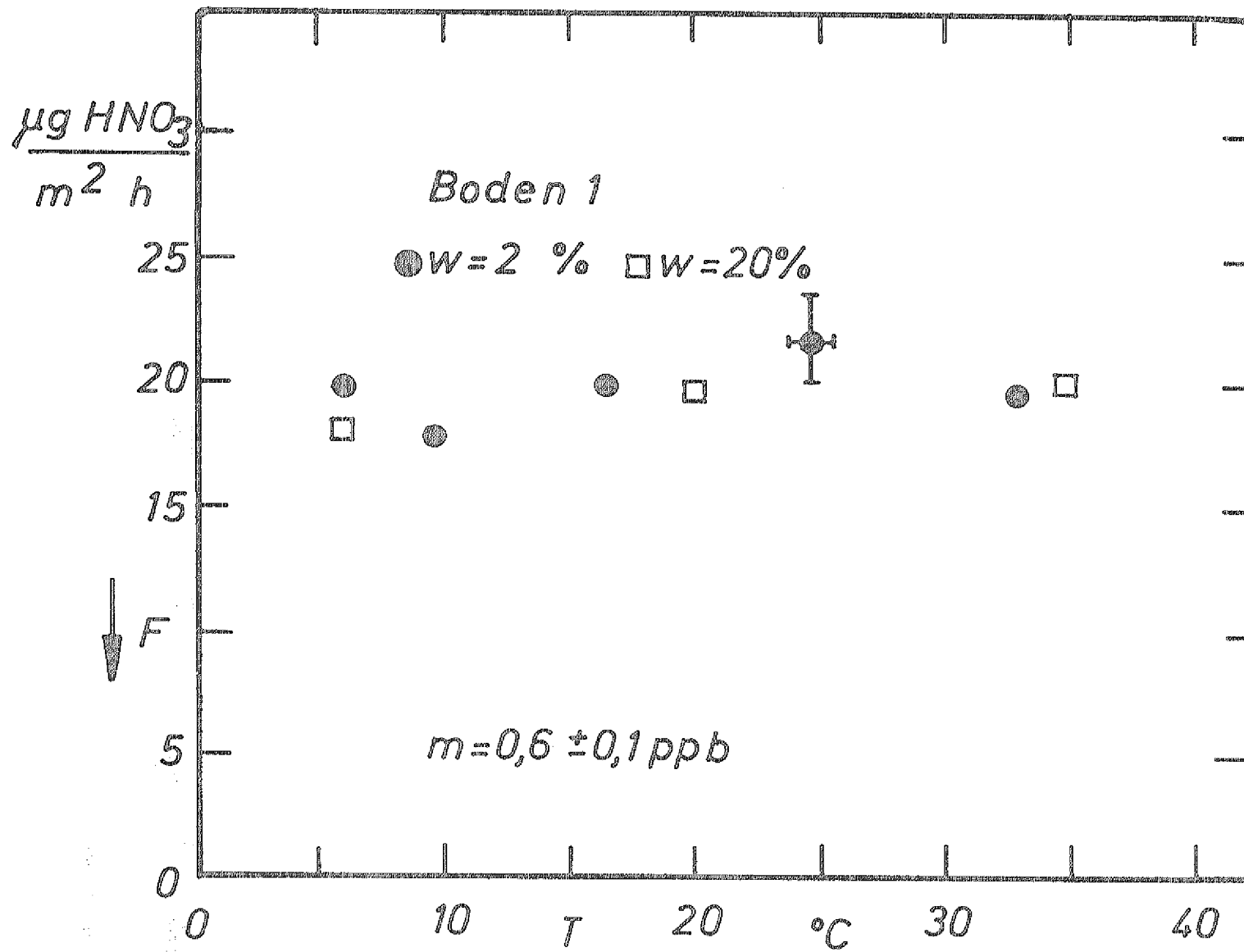


Bild 51:

Nettofluß (F) von HNO_3 als Funktion der Bodentemperatur (T)
bei unterschiedlichem Bodenwassergehalt (w)

3.4 Abhängigkeit des Flusses von NO, NO₂ und HNO₃ vom Bodenwassergehalt

Um den Einfluß des Bodenwassergehaltes auf den Fluß der Stickstoffoxide mit zu erfassen, wurden die meisten Laborversuche sowohl bei einem Bodenwassergehalt (w) von 2(+ 1)% als auch bei w = 20(+ 2)% durchgeführt. Der gewünschte Bodenwassergehalt wurde durch Zugabe einer berechneten Menge entionisierten Wassers eingestellt und durch Entnahme von Bodenproben vor dem Versuch kontrolliert.

Der Bodenwassergehalt ist definiert als das Massenmischungsverhältnis von Bodenwasser zu wasserhaltiger Bodenprobe. Er wurde hier nach einem Standardverfahren (z.B. Scheffer und Schachtschabel, 1976) durch Bestimmung des Gewichtsverlustes von Bodenproben nach Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt. Böden mit einem Wassergehalt von 20 % gelten als sehr feucht, bei w = 2 % gelten sie als sehr trocken (Scheffer und Schachtschabel, 1976).

In den Kapiteln 3.1 bis 3.3 wurde bereits deutlich, daß der Bodenwassergehalt unter sonst gleichen Bedingungen den Fluß der Stickstoffoxide beeinflussen kann. Bei den entsprechenden Bildern der Versuchsergebnisse ist der Bodenwassergehalt (w) jeweils angegeben. Zusammengefaßt läßt sich der Einfluß des Bodenwassergehaltes wie folgt beschreiben:

NO und NO₂:

Bei feuchtem Boden wurde stets ein deutlich niedrigerer Wert für den NO-Fluß ermittelt als bei trockenem Boden (Bilder 26-29, 45-48). Dabei ist zu beachten, daß "niedriger" sich auf den Wert einschließlich Vorzeichen bezieht, ein niedrigerer Wert im negativen Bereich bedeutet selbstverständlich eine größere Emission. Es ist also hier der Fluß von NO aus dem feuchten Boden größer als aus dem trockenen. Der Fluß aus der Luft in den Boden ist bei feuchtem Boden geringer.

Der Einfluß des Bodenwassergehaltes auf den NO₂-Netto-Fluß (Bilder 30-33) erwies sich wie bei NO als abhängig vom Mischungsverhältnis. Für niedrige NO₂-Mischungsverhältnisse ($m \leq 5$ ppb) ist der NO₂-Fluß bei trockenem Boden nicht signifikant von dem bei feuchtem bestimmten verschieden. Mit zunehmendem Mischungsverhältnis ist jedoch, wie bei NO, für feuchten Boden ein niedrigerer Fluß als für trockenen zu erkennen.

HNO₃:

Im Gegensatz zum NO- und NO₂-Fluß konnte beim Fluß von HNO₃ keine signifikante Abhängigkeit vom Bodenwassergehalt festgestellt werden (Bilder 43, 51). Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde im Bereich der untersuchten Mischungsverhältnisse eine solche Abhängigkeit bei keinem der vier Böden gefunden.

3.5 Diskussion des Einflusses von Bodentemperatur, Bodenwassergehalt und Mischungsverhältnis auf den Fluß von NO, NO₂ und HNO₃

Die in den vorangehenden Abschnitten dargestellten experimentellen Ergebnisse machen klar, daß für jedes der in die Untersuchung einbezogenen Stickstoffoxide (NO, NO₂ und HNO₃) die Höhe des Vertikalflusses von den am Erdboden und in der Atmosphäre vorliegenden Bedingungen stark abhängt. Für NO und für NO₂ wurden sogar für jeweils denselben Boden sowohl Emission als auch Deposition gefunden. Die unterschiedlichen Einflüsse und Bedingungen wirken in ihrer Gesamtheit auf den Fluß von NO, NO₂ und HNO₃ ein. Sie werden wegen der besseren Übersichtlichkeit im folgenden einzeln diskutiert.

Mischungsverhältnis von NO, NO₂ und HNO₃ in der Luft über dem Boden

Nur dann, wenn man davon ausgeht, daß am Boden gleichzeitig Deposition und Emission stattfinden, lassen sich die experimentellen Befunde der vorliegenden Untersuchung interpretieren. Das Mischungsverhältnis nimmt hierbei den stärksten Einfluß auf Höhe und Richtung des Vertikalflusses der atmosphärischen Stickstoffoxide.

Wie den Bildern 27-33, 36-43 zu entnehmen ist, folgt die Abhängigkeit des Flusses F vom Mischungsverhältnis m dem linearen Verlauf

$$F = - p + V \cdot m \quad (I)$$

Dabei kann p als ein von m unabhängiger, konstanter Produktionsterm interpretiert werden:

	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
NO	-	39 (83)	22 (47)	36 (48)
NO ₂	43 (48)	7 (14)	36 (38)	65 (44)
HNO ₃	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)

Tabelle 12: p in $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Werte in Klammern für feuchten Boden)
(für m in ppb)

Für HNO_3 hat p den Wert null, d.h. es existiert keine Emission von HNO_3 im Boden.

Für NO ist im Fall des Bodens 1 allerdings anstelle von (I) der Verlauf

$$F = - \frac{p'}{m+c} - p + V \cdot m \quad (\text{II})$$

mit $p + p'/c = 118$ (bzw. 195) $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ gegeben.

Das heißt, in diesem Fall ist die Emission von NO im Boden vom NO -Mischungsverhältnis abhängig. Daraus läßt sich schließen, daß bei Boden 1 zusätzlich ein anderer Mechanismus für die Emission von NO verantwortlich ist als bei den übrigen Böden.

Bei Boden 1 muß ein Teil der Emission an der Bodenoberfläche stattfinden, zusätzlich zu einer Emission im Bodeninneren, wie bei den Böden 2 bis 4, da sonst ein Einfluß des Mischungsverhältnisses von NO in der Luft über dem Boden auf F nicht möglich wäre. Ursache hierfür könnte eine an der Bodenoberfläche lebende, denitrifizierende Mikroorganismenpopulation (s. Kap. 1.3) sein.

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Höhe der NO - oder NO_2 -Emission und der Konzentration der in Tabelle 8 aufgeführten Stickstoffkomponenten ist nicht erkennbar.

Der Term $V \cdot m$ in den Gleichungen (I) und (II) ist proportional zum Spurenstoffmischungsverhältnis und kennzeichnet die Deposition. Die Steigung der Geraden (V) ist identisch der Depositionsgeschwindigkeit aus Tab. 10 und 11.

Wie den Abbildungen 34 und 35 entnommen werden kann, steigt oberhalb sehr hoher NO - und NO_2 -Mischungsverhältnisse im ppm-Bereich der Fluß von NO und NO_2 nicht mehr an sondern geht in einen konstanten Wert über:

$$F = K \quad (\text{III})$$

mit den Werten

	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
NO	0,9(0,5)	2,0(0,8)	1,9(1,1)	1,8(0,7)
NO_2	19 (10)	18 (10)	30 (28)	34 (21)

Tabelle 13: K in $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$

Das heißt, daß für alle untersuchten Böden eine maximale Aufnahmerate existiert. In diesem Bereich tritt dann also eine Begrenzung der Aufnahme durch den chemischen Abbau in Kraft. Es ist anzunehmen, daß die höhere Reaktivität von NO_2 gegenüber der von NO die Ursache dafür ist, daß am Boden pro Zeit- und Flächeneinheit ca. 20mal mehr Moleküle deponieren können.

Allerdings liegen die Mischungsverhältnisse, bei denen die Deposition in einen konstanten Wert übergeht, so weit über den in der Troposphäre vorkommenden, daß sie dort nicht beobachtet werden können. Es gelten also in der Troposphäre nur die Beziehungen (I) und (II). Hier können demnach gleichzeitig eine konstante Produktion (bzw. auch eine vom Mischungsverhältnis abhängige Produktion) und eine zum Mischungsverhältnis proportionale Deposition vorkommen.

Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, daß für normale kontinental-troposphärische Verhältnisse bei NO die Emission stets die Deposition übertrifft, der Boden also eine Quelle für NO darstellt. Lediglich in einigen belasteten Gebieten erreicht das NO -Mischungsverhältnis zeitweise so hohe Werte, daß dort mehr deponiert als emittiert werden kann. Für NO_2 dagegen kann der Boden unter kontinentalen Verhältnissen nicht nur eine Quelle, sondern auch eine Senke darstellen. NO_2 -Mischungsverhältnisse, die unter denen von Tabelle 9 liegen und damit die Möglichkeit einer überwiegenden Emission eröffnen, kommen über den Kontinenten allerdings selten (in Küstennähe oder an Bergstationen) vor (Logan, 1983).

Die Aussage, daß der Vertikalfluß aus gleichzeitiger Produktion und Deposition von NO und NO_2 resultiert, läßt sich auch auf einen anderen theoretischen und experimentellen Weg erreichen. Das geschieht wie folgt:

Betrachtet man ein nach außen abgeschlossenes System, das aus einer Bodenparzelle und dem darüber befindlichen Luftraum besteht, so ergibt sich die NO - bzw. NO_2 -Konzentration im Luftraum aus der Bilanz dieser beiden Teilflüsse. Um diese Konzentration berechnen zu können, wird nun von der Annahme ausgegangen, daß die Produktion durch biologische und chemische Denitrifikation bei konstant gehaltener Bodentemperatur und -Feuchtigkeit ebenfalls zeitlich konstant ist. Ferner wird angenommen, daß die NO - bzw. NO_2 -Destruktion durch Adsorption und chemische Umwandlung am Boden dann nur vom NO - bzw. NO_2 -Mischungsverhältnis in der Gasphase abhängt:

Damit ergibt sich ganz allgemein:

$$\frac{dm}{dt} = P - D \cdot m \quad (a)$$

$\frac{dm}{dt}$: zeitliche Änderung des NO- bzw. NO₂-Mischungsverhältnisses m

P : Produktion

D : Destruktion

Im vorliegenden speziellen Fall für NO und NO₂ bestehen Produktion und Destruktion aus folgenden Anteilen:

$$\frac{d[NO]}{dt} = P_B + P_O + P_G - (D_A + D_G) [NO] \quad (b)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = P_B + P_G - (D_A + D_G + D_O) [NO_2] \quad (c)$$

P_B: Produktion im Bodeninneren

P_O: Produktion von NO an der Oberfläche des Boden durch Reduktion von NO₂ zu NO

P_G: Produktion durch Gasphasenreaktionen wie NO₂ + hv → NO + O,
NO + O₃ → NO₂ + O₂

D_A: Destruktion durch Adsorption und Wegreaktion an der Bodenoberfläche

D_O: Destruktion von NO₂ an der Bodenoberfläche durch Reduktion zu NO (= - P_O)

D_G: Destruktion durch Gasphasenreaktionen (= - P_G)

In den Laborexperimenten entfallen die Terme P_G und D_G, da sowohl Lichteinfall als auch Ozoneintritt in das System verhindert und weitere Gasphasen-Reaktionspartner ausgeschlossen werden, so daß sich hier die Gleichungen (b), (c) vereinfachen zu

$$\frac{d[NO]}{dt} = P_B + P_O - D_A [NO] \quad (d)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = P_B - (D_A + D_O) [NO_2] \quad (e)$$

Durch Einsetzen der Größen F und V erhält man:

$$\frac{d[NO]}{dt} = F(NO)/h + K[NO_2] - V(NO)[NO]/h \quad (f)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = F(NO_2)/h - K[NO_2] - V(NO_2)[NO_2]/h \quad (g)$$

K: Umwandlungsfrequenz [sec⁻¹] von NO₂ in NO (Reduktion der Bodenoberfläche)

h: Kammerhöhe [cm]

F(NO), F(NO₂) Vertikalfluß von NO bzw. NO₂ (ohne Berücksichtigung der NO₂-Reduktion)

V(NO), V(NO₂) Depositionsgeschwindigkeit von NO bzw. NO₂ (ohne Berücksichtigung der NO₂-Reduktion)

Für (a) läßt sich mit dem Ansatz

$$m = m_0 e^{-Dt} \quad (h)$$

das Mischungsverhältnis von NO und NO₂ über dem Boden nach der Zeit $t + \Delta t$ berechnen, wenn m_t bekannt ist:

$$m_{t+\Delta t} = \frac{P}{D} + (m_t - \frac{P}{D}) e^{-D\Delta t} \quad (i)$$

Die Bilder 52 und 53 geben den Vergleich dieser Rechnung (Zeitschritte $\Delta t = 5$ sec) mit experimentellen Daten wieder. Im Experiment wurde die Verweilzeit der Moleküle über die Luftdurchflußrate Q geregelt. Die Bodentemperatur betrug 20 °C.

Außer den experimentellen Ergebnissen sind in den Bildern 52, 53 die Kurven enthalten, die die bestmögliche Anpassung an die Meßwerte ergeben. Dazu wurden in (i) bzw. (f) und (g) die in Tabelle 14 angegebenen Werte eingesetzt.

Durch die Gleichungen (f) und (g) und damit durch die Modellvorstellung, daß der Boden gleichzeitig eine Quelle und eine Senke für NO und NO₂ darstellt, können die experimentellen Resultate gut beschrieben werden (Bilder 52, 53). Darüberhinaus ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Werte von Tabelle 14 mit denen der Tabellen 10 und 12 und damit eine gegenseitige Stützung dieser Ergebnisse.

Trotz unterschiedlicher Zusammensetzung der untersuchten Böden (Tab. 8) zeigen sich bei allen Versuchen ähnliche Resultate. Die einzige Ausnahme hiervon ist in Bild 44 gezeigt. Ein Teil des NO₂, das den Boden 1 überströmt, wird in NO umgewandelt. Da dieser Effekt nur bei Boden 1 auftrat, muß seine Ursache aus einer von den anderen Böden verschiedenen Zusammensetzung des Bodens 1 herrühren. Am stärksten hebt sich Boden 1 von den übrigen durch seinen hohen Ammoniumgehalt ab. Mit 1320 µg NH₄⁺-N/g Trockenmasse (Tab. 8) übertrifft er denjenigen von Boden 3 um das 3,2 fache, den von Boden 2 um das 5,3 fache und den des Bodens 4 gar um den Faktor 18,5. Es kann daher vermutet werden, daß die Umwandlung von NO₂ zu NO durch diesen hohen NH₄⁺-Gehalt verursacht wird. Diese Annahme wird unterstützt durch eine auf theoretischem Weg erarbeitete Forderung von van den Bleek und van den Berg (1980). In dieser Arbeit wird dargelegt, daß eine effektive katalytische Reduktion von NO₂ und NO auch auf kaltem Weg* möglich ist.

* kalt im Vergleich zu Temperaturen, wie sie z.B. im katalytischen Konverter eines NO_x-Meßgerätes angewandt werden

Mischungsverhältnis (m) von NO als Funktion der mittleren Verweilzeit (t) in der Laborkammer (siehe Text)

Bild 52:

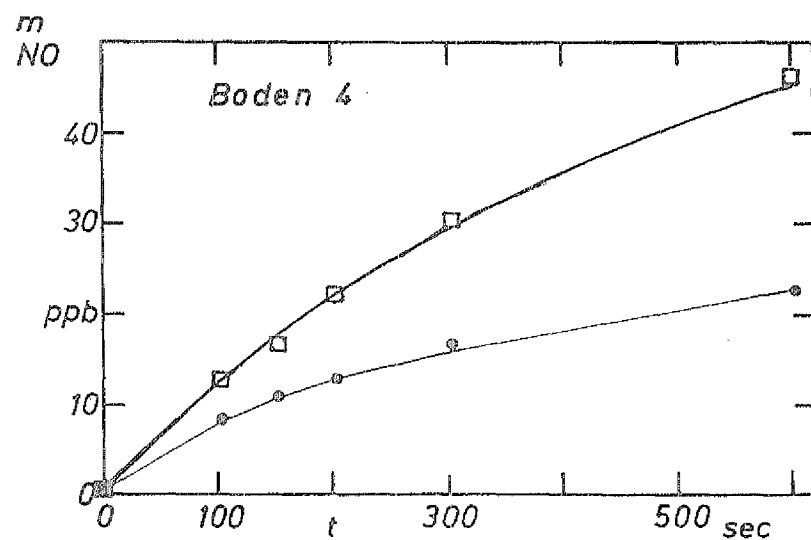
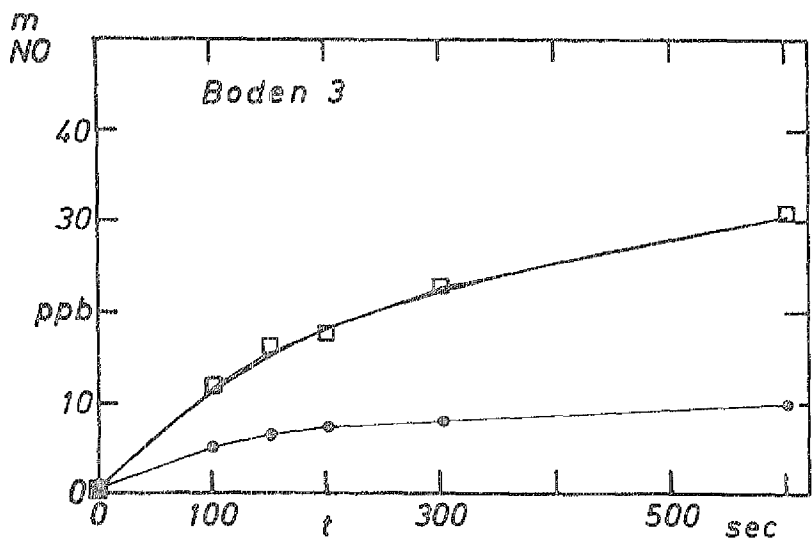
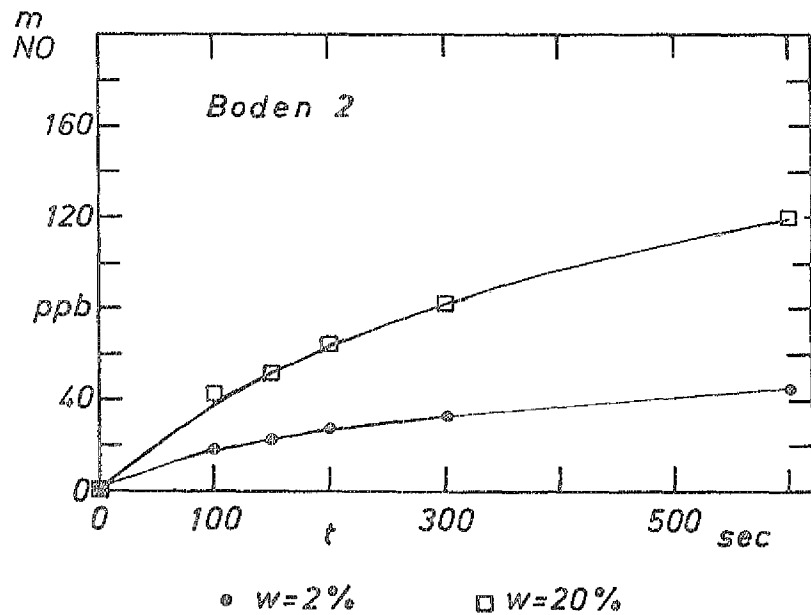
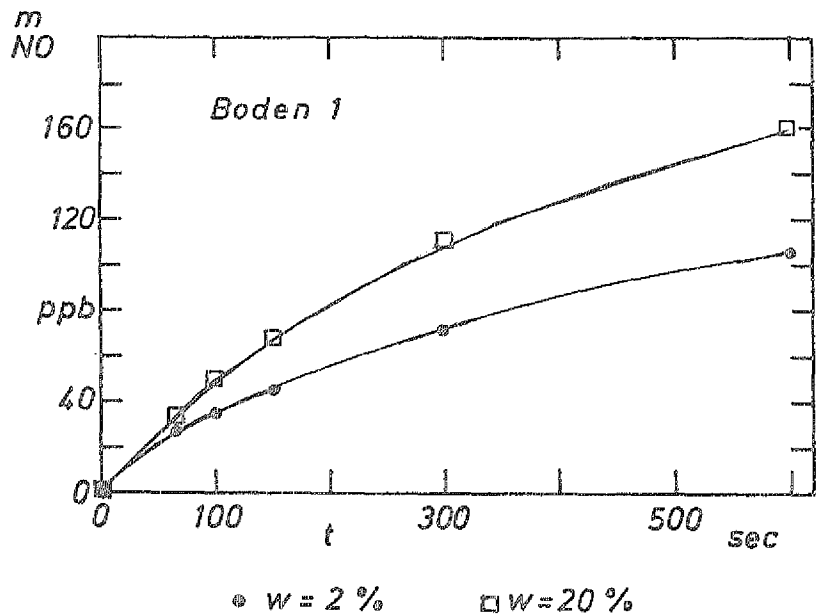


Bild 53: wie 52, Markierungen: Meßergebnisse
(Meßfehler innerhalb der Markierungsbreite)
Kurven: Modellrechnung

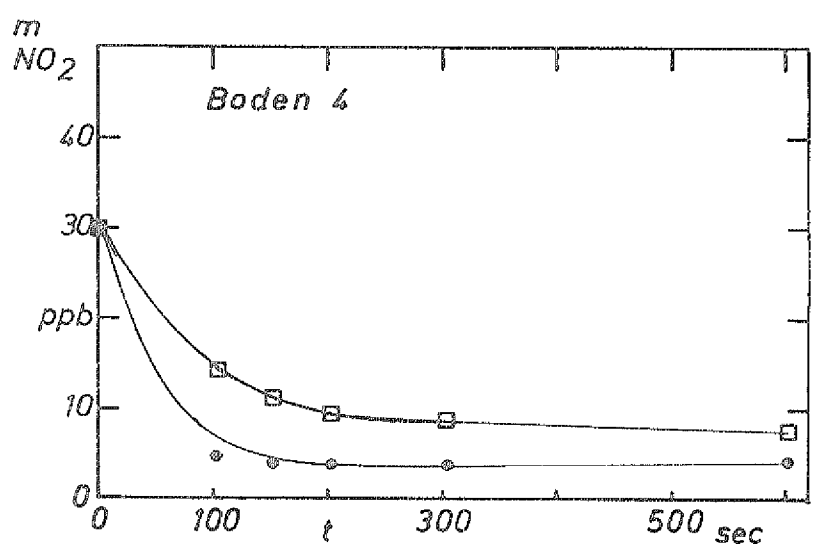
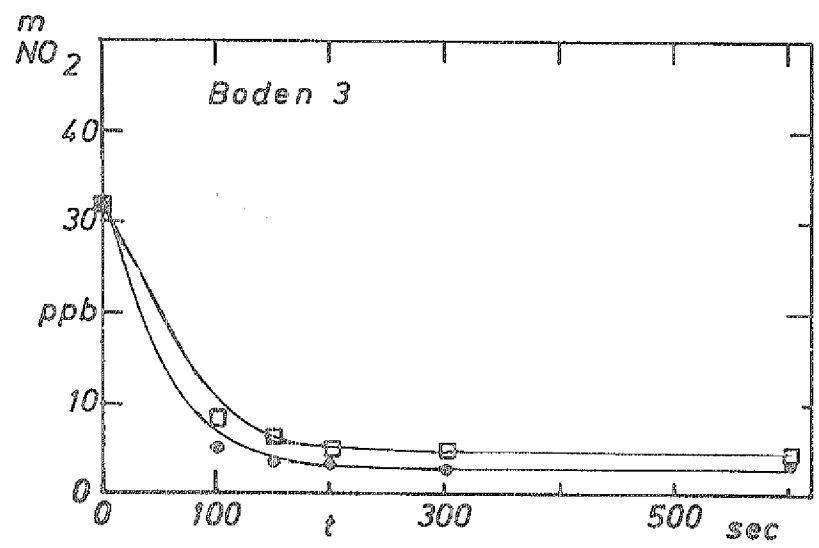
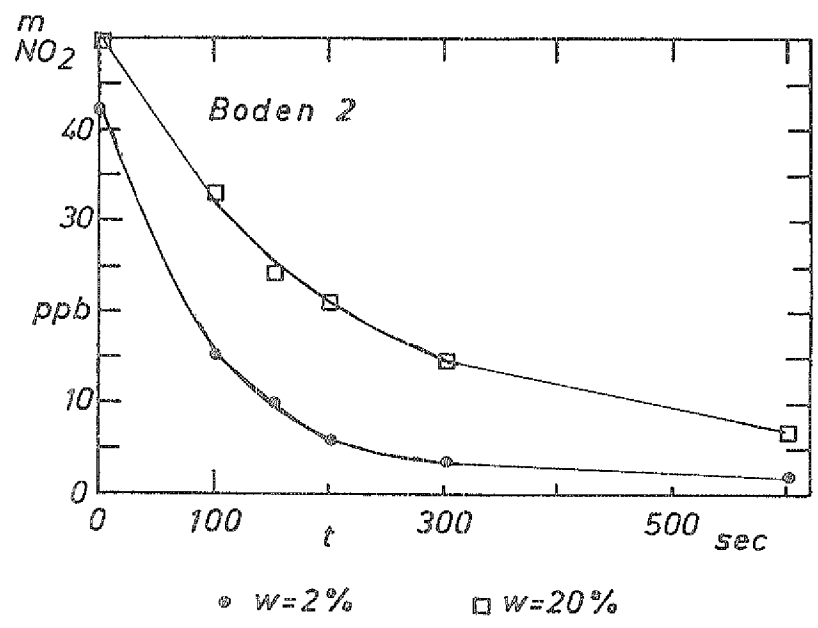
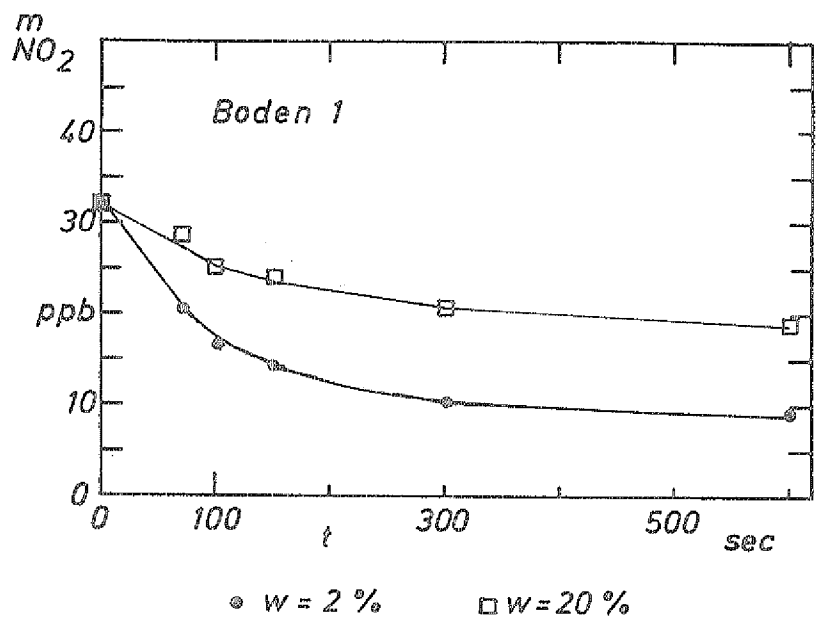


Tabelle 14: Zusammenstellung der Daten, die in das Modell eingegeben wurden, um die experimentell gefundene Abhängigkeit der NO-, bzw. NO₂-Konzentration von der Verweilzeit in der Kammer (Bilder 52, 53) durch Kurven zu approximieren.

Boden	F(NO) μg m ⁻² h ⁻¹	F(NO ₂) μg m ⁻² h ⁻¹	V(NO) cm s ⁻¹	V(NO ₂) cm s ⁻¹	K(NO ₂ -NO) s ⁻¹
1, W= 2 %	120	45	0,023	0,106	6 x 10 ⁻³
1, W=20 %	190	50	0,022	0,060	4 x 10 ⁻³
2, W= 2 %	36	8	0,031	0,107	0
2, W=20 %	82	10	0,022	0,050	0
3, W= 2 %	20	34	0,042	0,250	0
3, W=20 %	50	41	0,030	0,200	0
4, W= 2 %	35	63	0,030	0,370	0
4, W=20 %	50	41	0,015	0,120	0

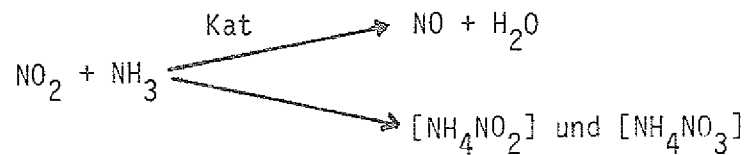
F: vom Boden in die Atmosphäre gerichteter Spurenstoff-Fluß

V: Depositionsgeschwindigkeit

K: Umwandlungsfrequenz von NO₂ in NO

W: Bodenwassergehalt

Voraussetzung für diese katalytische Reduktion ist aber die Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumsalzen:



NO kann entweichen, als Katalysator können Metalloxide und Bodenmineralien fungieren.

Eine NH_3 -Abgabe des Bodens konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden. Sie ist wegen des hohen Ammonium-Gehaltes jedoch sehr wahrscheinlich und wurde bereits für den gleichen Bodentyp (Buchenwald-Boden) nachgewiesen (Goethel, 1980). Aus diesem Grund erscheint der dargestellte Reaktionsmechanismus durchaus realistisch.

Die Konsequenz aus diesem Teilergebnis der vorliegenden Untersuchung kann als eine - zusätzlich zur NO - Produktion durch Mikroorganismen und Reaktionen im Bodeninneren vorhandene - indirekte NO-Quelle an der Bodenoberfläche angesehen werden. Da dieser NO-Fluß aber sowohl vom NO_2 -Mischungsverhältnis der Luft als auch von der Bodenzusammensetzung abhängt und von anderen Arbeitsgruppen (soweit bekannt) bisher nicht getrennt als Teilfluß untersucht wurde*, ist diese Quellstärke für regionale oder gar globale Abschätzungen vorläufig nicht quantifizierbar.

Bodentemperatur

Die in den Bildern 45-51 gezeigten Untersuchungsergebnisse belegen den Einfluß der Bodentemperatur auf den Fluß der Stickstoffoxide. Die Abhängigkeit des NO- und NO_2 -Flusses vom Mischungsverhältnis gemäß (I) und (III) ist überlagert durch eine Temperaturabhängigkeit, die sich angenähert durch eine Exponentialfunktion beschreiben läßt:

$$F = F_0 e^{aT} \quad (\text{IV})$$

* Bei früheren Versuchen zur Denitrifikationen konnten aus experimentellen Gründen zumeist nur die Endprodukte N_2O , N_2 , nicht aber die Zwischenprodukte NO, NO_2 quantitativ nachgewiesen werden.

für F in $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$, T in $^{\circ}\text{C}$ ist

	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
NO_x , F_0	-20 (-100)	-17 (-22)	-8(-15)	-6(-10)
NO_x , a	0,06(0,06)	0,04(0,07)	0,06(0,07)	0,06(0,06)
NO_2 , F_0	-45(-45)	-8(-8)	-30(-30)	-52(-52)
NO_2 , a	0,01(0,01)	0,01(0,01)	0,01(0,01)	0,01(0,01)

Tabelle 15: F_0 und a (Werte in Klammern für feuchten Boden)

Trotz unterschiedlicher Bodenzusammensetzung ist der Verlauf der Temperaturabhängigkeit des NO_x - und NO_2 -Flusses bei allen untersuchten Böden sehr ähnlich, so daß ein allgemeinerer Zusammenhang als mit nur einer Stickstoffkomponente der Böden bestehen muß.

Eine verstärkte NO_x - und NO_2 -Emission bei Zunahme der Bodentemperatur ist sofort einleuchtend, wenn die in Kapitel 1.3 erwähnten Möglichkeiten der Denitrifikation akzeptiert werden, da bereits durch zumeist qualitative Untersuchungen belegt ist, daß mikrobiologische und chemische Umwandlungen im Boden NO_x und NO_2 produzieren können (Kap. 1.3).

Die Zunahme der Bodentemperatur kann hierbei sowohl die Geschwindigkeit der bodenchemischen Reaktionen erhöhen als auch den Stoffwechsel der Mikroorganismen beschleunigen, was direkt eine Steigerung der NO_x - bzw. NO_2 -Produktionsrate zur Folge hat.

Ein Emissionsmaximum und anschließende Abnahme, wenn die Temperatur weiter erhöht wird, wie nach Untersuchungsergebnissen von McKenney et al. (1982) in Bild 6 dargestellt, wäre ein eindeutiges Zeichen für die alleinige Beteiligung von Mikroorganismen an der NO_x - bzw. NO_2 -Abgabe des Bodens. In der vorliegenden Untersuchung wurde jedoch bei allen Böden eine stetig ansteigende Emissionszunahme bis zu Temperaturen von 40°C gefunden, was auf eine allenfalls geringe Beteiligung von Mikroorganismen hin deutet. Eine direkte Angabe des mikrobiologischen Anteiles an der Stickoxidabgabe der Bodenprobe konnte im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht vorgenommen werden.

Da bei niedrigen Temperaturen die geringsten NO_x - und NO_2 -Flüsse gefunden wurden, bietet dies eine Erklärung dafür, daß Granat und Johansson (1983) mit einem Feldexperiment bei Temperaturen um und unter dem Gefrierpunkt nicht in der Lage waren, einen NO_x - oder NO_2 -Fluß zu messen.

Andererseits wird verständlich, daß bei hohen Bodentemperaturen, wie sie bei den Untersuchungen von Slemr und Seiler (1984) vorlagen (Tab. 3, 4) besonders hohe Emissionswerte gemessen werden können.

Es sollte demnach - in jedem Boden ähnliche Denitrifikationsvorgänge vorausgesetzt - bei zukünftigen Messungen nicht nur ein Tagesgang (wie von Slemr und Seiler beobachtet) sondern auch ein Jahresgang der natürlichen NO - und NO_2 -Emission festgestellt werden können.

Für HNO_3 wurde in der vorliegenden Untersuchung kein Einfluß der Bodentemperatur auf Emission oder Deposition gefunden. Dies ist auch nicht anders zu erwarten, weil HNO_3 nicht am Denitrifikationsprozeß beteiligt ist.

Bodenwassergehalt

Die in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Laborversuche wurden sowohl mit trockenem Boden (Bodenwassergehalt $w = 2\%$) als auch mit feuchtem Boden ($w = 20\%$) durchgeführt, um den Einfluß des Bodenwassergehaltes auf den Austausch der Stickstoffoxide zu überprüfen.

Wie Tabelle 14 entnommen werden kann, bewirkt eine Erhöhung des Bodenwassergehaltes nicht nur eine verringerte Aufnahmerate, sondern auch eine gesteigerte Produktionsrate des Bodens.

Eine mögliche Ursache für eine Steigerung der Produktionsrate kann darin gesehen werden, daß bei erhöhtem Wassergehalt im Boden die evtl. vorhandenen Mikroorganismen bessere Lebensbedingungen vorfinden und daß die Reaktivität der Mineral- und Humusstoffe beschleunigt wird.

Eine geringere Aufnahme bei feuchtem Boden ist dann verständlich, wenn angenommen wird, daß die Deposition von NO und NO_2 weniger durch chemische Reaktionen sondern zunächst durch Adsorption an den Bodenbestandteilen erfolgt, denn die Fähigkeit der Bodenbestandteile zur Gasadsorption ist bei hohem Wassergehalt geringer als bei niedrigem. Der eigentliche Abbau durch chemische Reaktionen spielt sich dann erst nach erfolgter Adsorption an den Bodenbestandteilen ab.

Unter natürlichen Bedingungen kommt eine Wasserzufuhr bei Regenfällen in unregelmäßigen Abständen häufig vor, wodurch eine Überlagerung des Jahresganges von NO - und NO_2 -Emission angenommen werden muß.

Die Versuche von Slemr und Seiler (1984) werden durch die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigt. Slemr und Seiler ermittelten bei vereinzelter Zugabe von Wasser für die im Rahmen ihrer Experimente erfaßten Böden einen Anstieg der NO_2 -Abgabe um mehr als einen Faktor 10. Das Verhältnis des Flusses beim feuchten Boden zu derjenigen beim trockenen läßt sich in der vorliegenden Untersuchung nicht in Form einer Zahl angeben, da es z.B. je nach Mischungsverhältnis im Bereich $0-\infty$ variiert.

Im Fall von HNO_3 wurde im Laborversuch kein signifikanter Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Gasaustausch festgestellt. Dieser Befund ist durch die hohe Reaktivität der gasförmigen Salpetersäure erklärbar. Eine schnelle Reaktion mit den Bodenbestandteilen ist hier sehr viel wahrscheinlicher als bei NO und NO_2 , so daß ein möglicher Einfluß der Bodenfeuchtigkeit bei der HNO_3 -Aufnahme eine viel geringere Rolle spielt.

Aus den vorhergehenden Abschnitten wird deutlich, daß für einunddenselben Boden NO - bzw. NO_2 -Flüsse bestimmt werden können, die sowohl in negativer als auch in positiver Richtung um mehrere Größenordnungen voneinander abweichen. Da die Ergebnisse von NO -Mischungsverhältnis, NO_2 -Mischungsverhältnis, Bodentemperatur, Bodenwassergehalt, Bodenzusammensetzung, Versuchsdurchführung (Durchströmungsrate, Ventilation, Gasphase- und Wandreaktionen) abhängen, ist die Vielfalt der aus der Literatur zusammengetragenen Daten der Tabellen 3 und 4 verständlich. Mit einzelnen Messungen, die nur die Deposition oder nur die Emission der Stickoxide betrachten, ohne ihren Zusammenhang und die sie steuernden Parameter zu berücksichtigen, kann der Vertikalfluß von atmosphärischem NO und NO_2 am Boden nicht vollständig beschrieben werden.

Darüberhinaus wird folgende Konsequenz sichtbar:

Im Rahmen der Ausbreitungsrechnung von atmosphärischen Spurenstoffen wird oft der Fluß der Spurenstoffe zur Erdoberfläche aus der Spurenstoffkonzentration in der Luft und einer für die spezielle Oberfläche angenommenen Depositionsgeschwindigkeit des Stoffes abgeschätzt*. Nach den Ergebnissen der

* Strenggenommen ist es hierzu außerdem nötig, den jeweiligen Vertikalgradienten des Spurenstoffs in der Troposphäre zu berücksichtigen, was jedoch zu- meist vernachlässigt wird.

vorliegenden Untersuchung ist nun klar, daß dieses Verfahren für NO und NO₂ nicht angewandt werden kann, weil die Annahme einer für eine bestimmte Oberfläche einheitlichen Depositionsgeschwindigkeit nach der herkömmlichen Definition nicht sinnvoll ist. Lediglich Untersuchungen, die Produktionsraten und Depositionsgeschwindigkeiten (wie in Tabelle 14 aufgeführt) bestimmen, z.B. durch Variation der NO und NO₂-Mischungsverhältnisse können den Vertikalfluß der atmosphärischen Stickoxide beschreiben. Denn der Vertikalfluß von NO und NO₂ ist kein einparametriger Prozeß, da gleichzeitig Produktion und Deposition stattfinden.

Aus diesem Grund wird es wohl auch in näherer Zukunft noch nicht möglich sein, genauere Zahlenwerte für trockene Deposition und natürliche Emission von NO und NO₂ für Bilanzen, wie sie in Tabelle 1 dargestellt sind, anzugeben.

4. Feldexperimente zur Bestimmung des Flusses von NO , NO_2 und HNO_3

Die Übertragung von mittels Laborexperimenten gewonnenen Ergebnissen auf natürliche Verhältnisse fällt zumeist schwer, wenn nicht vergleichende Feldexperimente vorgenommen werden. Deshalb wurden die aufgeführten Laborexperimente durch die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Feldexperimente ergänzt.

4.1 Experimente mit der Kammermethode an bewachsenem und unbewachsenem Boden

Um die Ergebnisse der Feldexperimente des vorliegenden Kapitels direkt mit denen der Laborexperimente vergleichen zu können, wurden die Kammerversuche (Kammer aus Bild 8) über demselben Boden durchgeführt, von dem eine Probe (Boden 2) für die Laborversuche entnommen worden war. Die Experimente, deren Ergebnisse im folgenden dargestellt werden, wurden im Zeitraum März bis Mai 1984 durchgeführt, nachdem zuvor (Oktober 1983) unmittelbar nebeneinander zwei Kragen (Bild 8) in den Boden eingegraben worden waren. So wurde dem Bodengefüge bis zur ersten Messung ausreichend Zeit gegeben, nach dem Eingriff wieder den ursprünglichen Zustand anzunehmen. Auf diese Weise konnten unmittelbar nebeneinander bei demselben Spurenstoffangebot in der Luft Versuche über unbewachsenem und über demselben, mit Gras eingesäten Boden durchgeführt werden.

Die Daten für NO und NO_2 wurden durch Mittelung von je 5 aufeinanderfolgenden Einzelmeßergebnissen erhalten. Die Messungen zur Bestimmung des HNO_3 -Flusses wurden im Anschluß an diejenigen für NO und NO_2 begonnen.

Bei NO wurde auch im Feldexperiment sowohl ein zum Boden als auch ein in die Atmosphäre gerichteter resultierender Fluß gefunden (Bilder 54, 55). Für NO_2 und HNO_3 wurde unter den bei den Feldexperimenten vorliegenden Bedingungen nur ein aus der Atmosphäre zum Boden gerichteter Fluß festgestellt (Bilder 54, 55; Tabelle 16, 17). Am mit Gras bewachsenen Boden wurden stets höhere Depositionsgeschwindigkeiten (NO : Faktor 1,7, NO_2 : Faktor 1,8) als am unbewachsenen ermittelt.

Genau wie bei den Laborexperimenten liegt die Depositionsgeschwindigkeit von HNO_3 wesentlich über derjenigen von NO bzw. NO_2 (Tabelle 16, Bild 55). Die über Gras bestimmte Depositionsgeschwindigkeit liegt signifikant über (Faktor 1,6) der für unbewachsenen Boden (Tabelle 16).

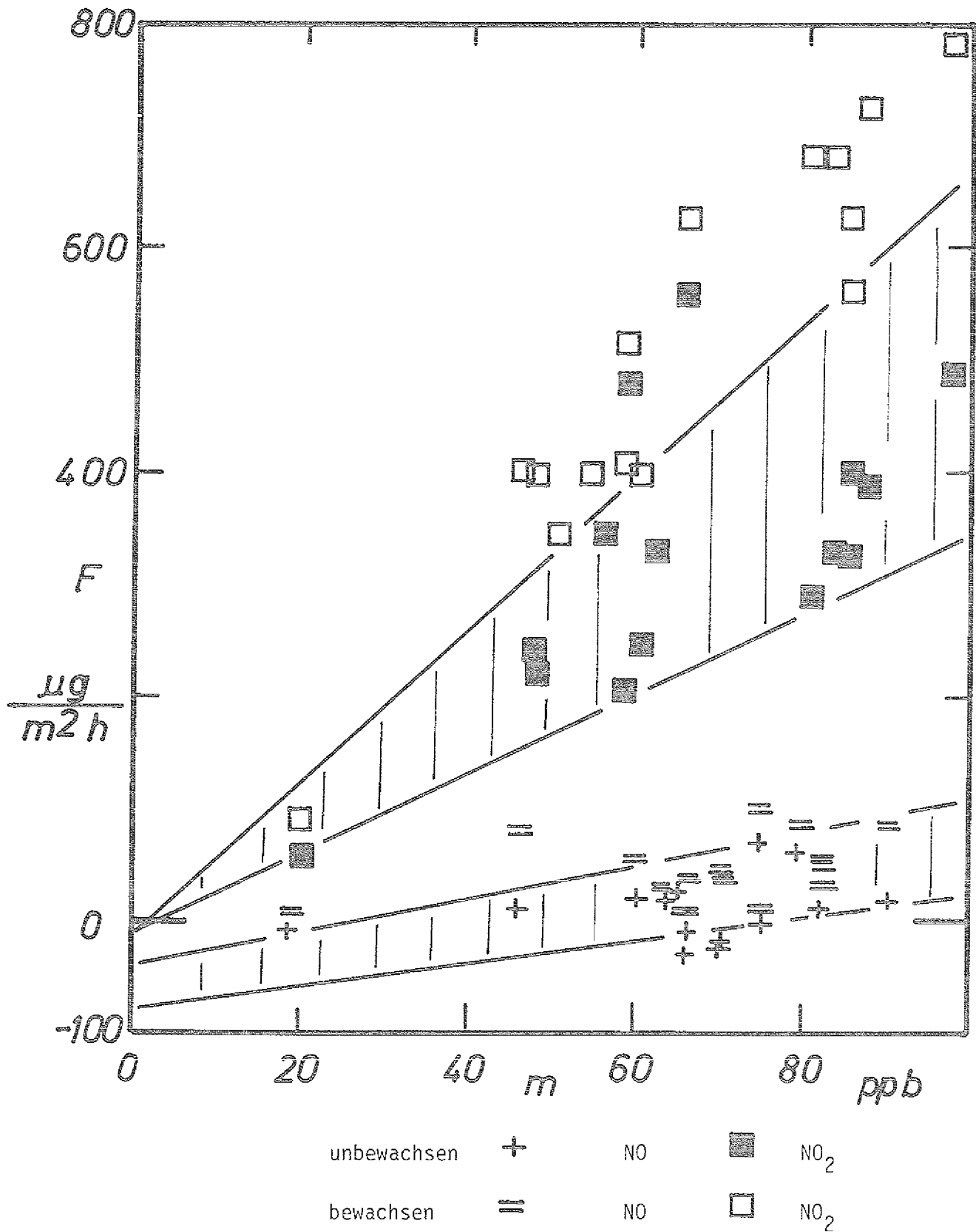


Bild 54.:

Für unbewachsenen und denselben, mit Gras bewachsenen Boden (Boden 2), im Feldexperiment bestimmter Nettofluß (F), gegen das jeweilige Mischungsverhältnis (m) aufgetragen

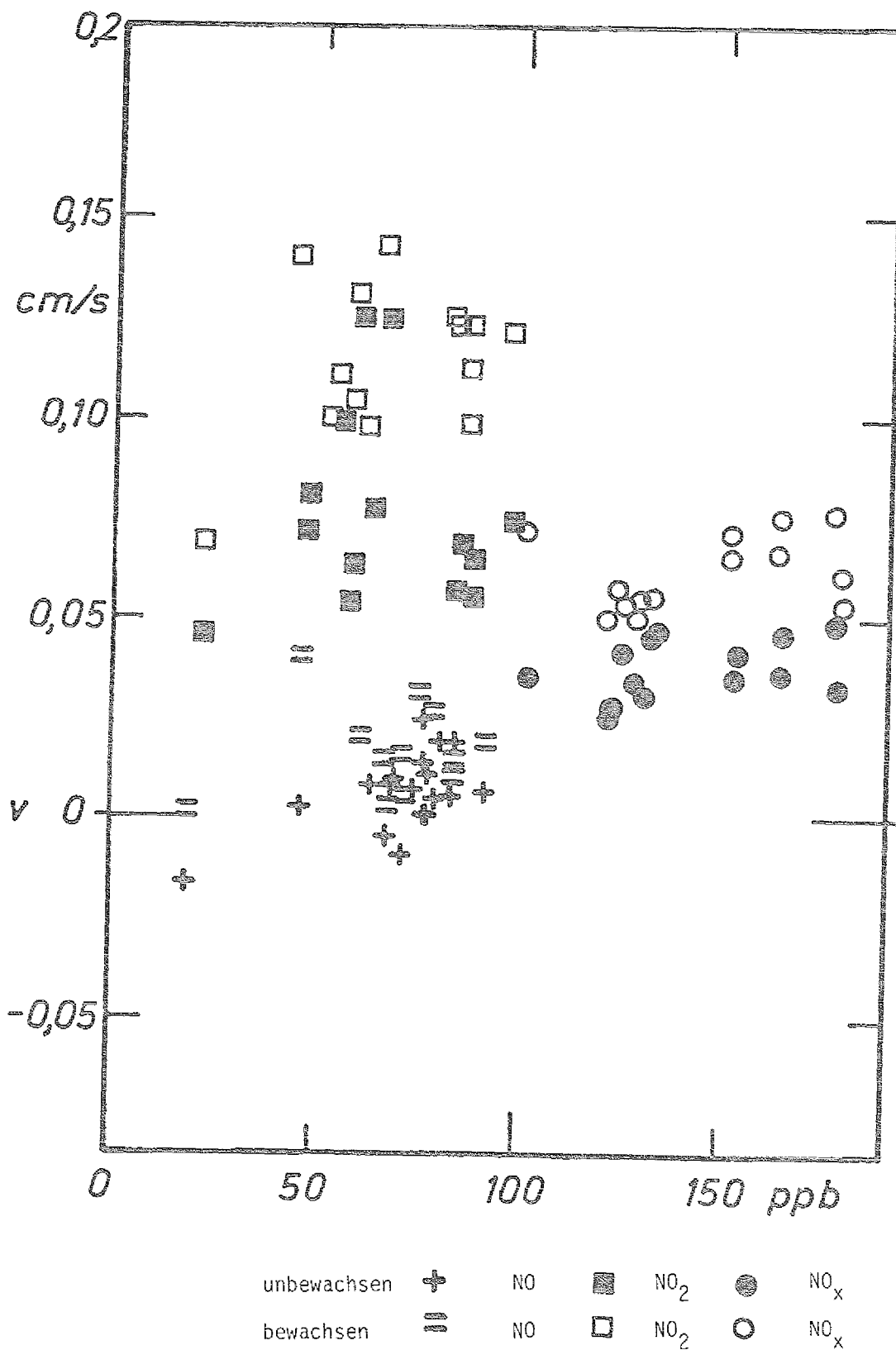


Bild 55:

Für unbewachsenen und denselben, mit Gras bewachsenen Boden, im Feldexperiment bestimmte Depositionsgeschwindigkeiten (V), gegen das jeweilige Mischungsverhältnis (m) aufgetragen

Tabelle 16: In Feldexperimenten (Kammermethode) für HNO_3
ermittelte Depositionsgeschwindigkeiten V
(9.3. - 20.5.1984, Jülich, Boden 2)

unbewachsener Boden V(cm/s)	mit Gras bewachsener Boden V(cm/s)	Mischungsverhältnis m (ppb HNO_3)
0,80	1,04	0,10
0,76	1,31	0,11
0,91	1,32	0,12
0,88	1,37	0,29
0,71	1,31	0,34
0,78	1,11	0,36
0,83	1,25	0,39
0,86	1,26	0,43
0,86	1,39	0,49
0,82	1,41	0,72
0,60	1,57	0,91
0,72	1,73	0,98
0,79	0,93	1,22
0,81	1,24	2,48
1,11	1,46	3,10

Mittel ($\bar{v}$) $\pm$ Standardabw.

0,82 $\pm$ 0,11

1,31 $\pm$ 0,20

(rel. Fehler der Einzelmessung: m $\pm$ 12 %, V $\pm$ 21 %)

Die Messungen wurden fast gleichzeitig (ca. 30 min zeitversetzt) zu den in den Bildern 54 und 55 gezeigten durchgeführt.

Die Bodentemperatur variierte von 5 bis 12 °,
der Bodenwassergehalt von 6 bis 18 %.

Ein Vergleich der Tabellen 10 und 16 zeigt, daß die im Feldexperiment am unbewachsenen Boden 2 ermittelte Depositionsgeschwindigkeit für HNO_3 mit der des Laborexperimentes übereinstimmt.

Für NO und NO_2 sind in Bild 54 die aus den Laborexperimenten (Bilder 27, 31) entnommenen Geraden eingezeichnet, die die Abhängigkeit des NO - bzw. NO_2 -Flusses vom jeweiligen Mischungsverhältnis wiedergeben. Die für den unbewachsenen Boden im Feldexperiment gefundenen Werte liegen fast ausschließlich innerhalb des im Laborexperimentes für 2 % und 20 % Bodenwassergehalt bestimmten Bereiches.

Während einer Feldmeßserie wurde überprüft, ob der Fluß der Stickstoffoxide am mit Gras bewachsenen Boden einem Tag-Nacht Rhythmus folgt, da während der Dunkelheit ein veränderter Gasaustausch an den Stomata vorliegen könnte.

Um alle Messungen unter gleichen Bedingungen durchführen zu können, wurde ein Zeitraum ausgewählt, währenddem am Meßort sowohl tagsüber als auch in der Nacht gleiche Spurenstoff-Mischungsverhältnisse, Temperatur, Luft- und Bodenfeuchte vorherrschten. Eine solche Gelegenheit ergab sich während der Meßperiode nur einmal (am 16./17.3.1984).

Die Ergebnisse der gleichzeitigen Tag- bzw. Nachtmessungen der Depositionsgeschwindigkeit von NO , NO_2 , NO_x und HNO_3 sind in Tabelle 17 festgehalten. Darüber kann zusammenfassend folgendes ausgesagt werden:

- 1) Für die Höhe der Netto-Depositionsgeschwindigkeit (V) gilt auch hier durchweg

$$V(\text{HNO}_3) \gg V(\text{NO}_2) > V(\text{NO}_x) > V(\text{NO}).$$

- 2) Über mit Gras bewachsenem Boden wurden für alle Komponenten höhere Depositionsgeschwindigkeiten bestimmt als über unbewachsenem Boden (Verhältnisse wie bei Tab. 16, Bild 55).
- 3) Ein signifikanter Tag/Nacht-Unterschied in der Depositionsgeschwindigkeit für bewachsenen Boden einerseits und unbewachsenen Boden andererseits ist für keines der untersuchten Stickstoffoxide gefunden worden.

Tabelle 11: Gleichzeitige Messung der Depositionsgeschwindigkeit V an unbewachsenem Boden und demselben mit Gras bewachsenen Boden (Feldexperiment) am 16.3. - 17.3.1984 in Jülich (KFA)

	<u>NACHT</u>		<u>TAG</u>	
	unbewachsener Boden	Boden mit Gras	unbewachsener Boden	Boden mit Gras
NO, V(cm/s)	$0,014 \pm 0,006$	$0,019 \pm 0,008$	$0,012 \pm 0,007$	$0,021 \pm 0,011$
NO, m(ppb)	70 ± 6	67 ± 7	71 ± 4	70 ± 4
NO ₂ , V(cm/s)	$0,089 \pm 0,021$	$0,116 \pm 0,019$	$0,072 \pm 0,009$	$0,119 \pm 0,011$
NO ₂ , m(ppb)	48 ± 4	45 ± 3	56 ± 4	47 ± 4
NO _x , V(cm/s)	$0,039 \pm 0,009$	$0,065 \pm 0,004$	$0,042 \pm 0,008$	$0,071 \pm 0,005$
NO _x , m(ppb)	117 ± 2	111 ± 3	127 ± 4	117 ± 4
HNO ₃ , V(cm/s)	$0,83 \pm 0,12$	$1,25 \pm 0,45$	$0,82 \pm 0,09$	$1,39 \pm 0,20$
HNO ₃ , m(ppb)	$0,38 \pm 0,09$	$0,38 \pm 0,09$	$0,43 \pm 0,09$	$0,43 \pm 0,09$

Anzahl der Messungen: NO, NO₂, NO_x je 10; HNO₃ je 5
 Bodenwassergehalt (%): 16 ± 2
 Bodentemperatur (°C): 8 ± 2
 rel. Luftfeuchtigkeit (%): 50 ± 12
 Boden-Kenn-Nr. (Tab. 8): 2
 Kammermethode

4.2 Experimente mit der Profilmethode

Bei der Kammermethode wird der atmosphärische Widerstand des Spurenstofftransfers, der durch Luftschichtung und -Turbulenz in der troposphärischen Grenzschicht der Atmosphäre entsteht, ausgeschaltet (Kap. 1.2). Aus diesem Grund wurden zur Ergänzung auch Feldexperimente mit der Profilmethode durchgeführt. Bei dieser Methode wird der Gesamtwiderstand erfaßt und über eine größere Bodenfläche integriert.

Vorversuche

Den eigentlichen Profilmessungen ging ein Test voraus, bei dem festgestellt werden sollte, ob die in Kapitel 2.2.2 beschriebene HNO_3 -Konzentrationsmeßmethode auch zur Bestimmung des vertikalen Konzentrationsprofils an einem Mast in einer Höhe von mehreren Metern über dem Boden eingesetzt werden kann. Dieser Vorversuch wurde vom 4. bis 15.10.1982 ca. 5 km nördlich von Jülich durchgeführt (Bild 56, Meßplatzbeschreibung im Jahresbericht 1982 zum BMFT-Projekt KBF 52).

Die Resultate von sechs Einzelmessungen sind in Bild 57 zusammengefaßt. Es ist stets eine deutliche Zunahme des HNO_3 -Mischungsverhältnisses mit der Höhe festzustellen. Da zum Zeitpunkt des Vorversuches die Anlage zur gleichzeitigen Messung des Höhenprofils von Windgeschwindigkeit und Lufttemperatur noch nicht zur Verfügung stand, konnte nicht zu jedem HNO_3 -Profil eine Depositionsgeschwindigkeit bestimmt werden.

Für den Fall neutraler atmosphärischer Schichtung jedoch läßt sich mittels einer vereinfachten Beziehung (z.B. Herbert und Kramm, 1981) die Depositionsgeschwindigkeit (V) abschätzen

$$V = - \frac{K^2 (U_2 - U_1) \ln (C_1/C_2)}{(\ln Z_2/Z_1)^2}$$

- K : von Karman-Konstante
- U : Windgeschwindigkeit
- C : Spurenstoffkonzentration
- Z : Höhe
- 1; 2 : Meßniveaus

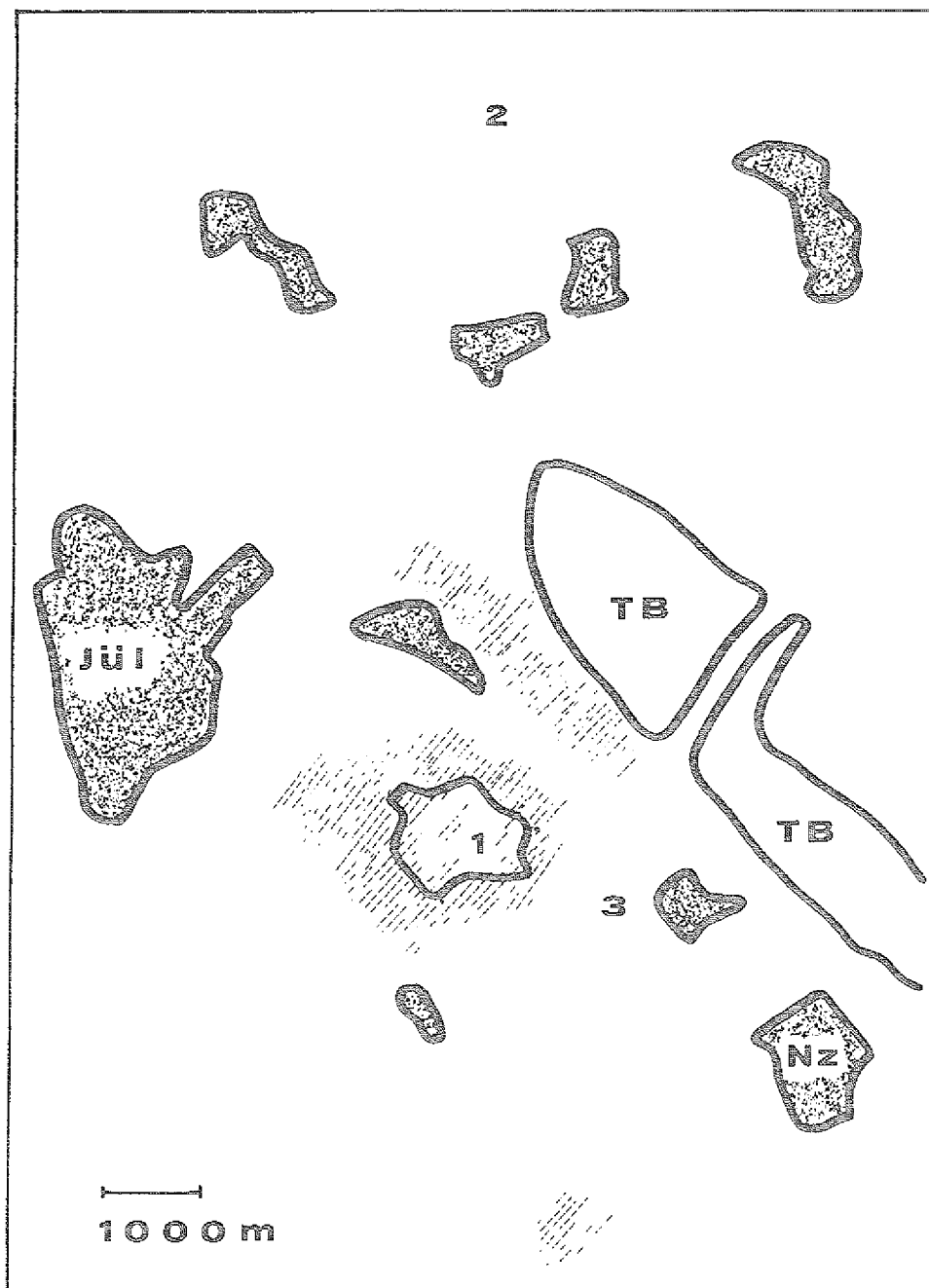


Bild 56:

Lage der Meßorte

- 1: Messungen zu Kap. 3 und 4.1 auf dem Gelände der KFA Jülich
 - 2: Messungen mit der Profilmethode (Vorversuch)
 - 3: Messungen mit der Profilmethode
- dunkel: Ortschaften (Jül: Jülich, Nz: Niederzier)
schraffiert: Wald
TB: Tagebau Hambach der Rheinbraun AG
hell: Ackerland

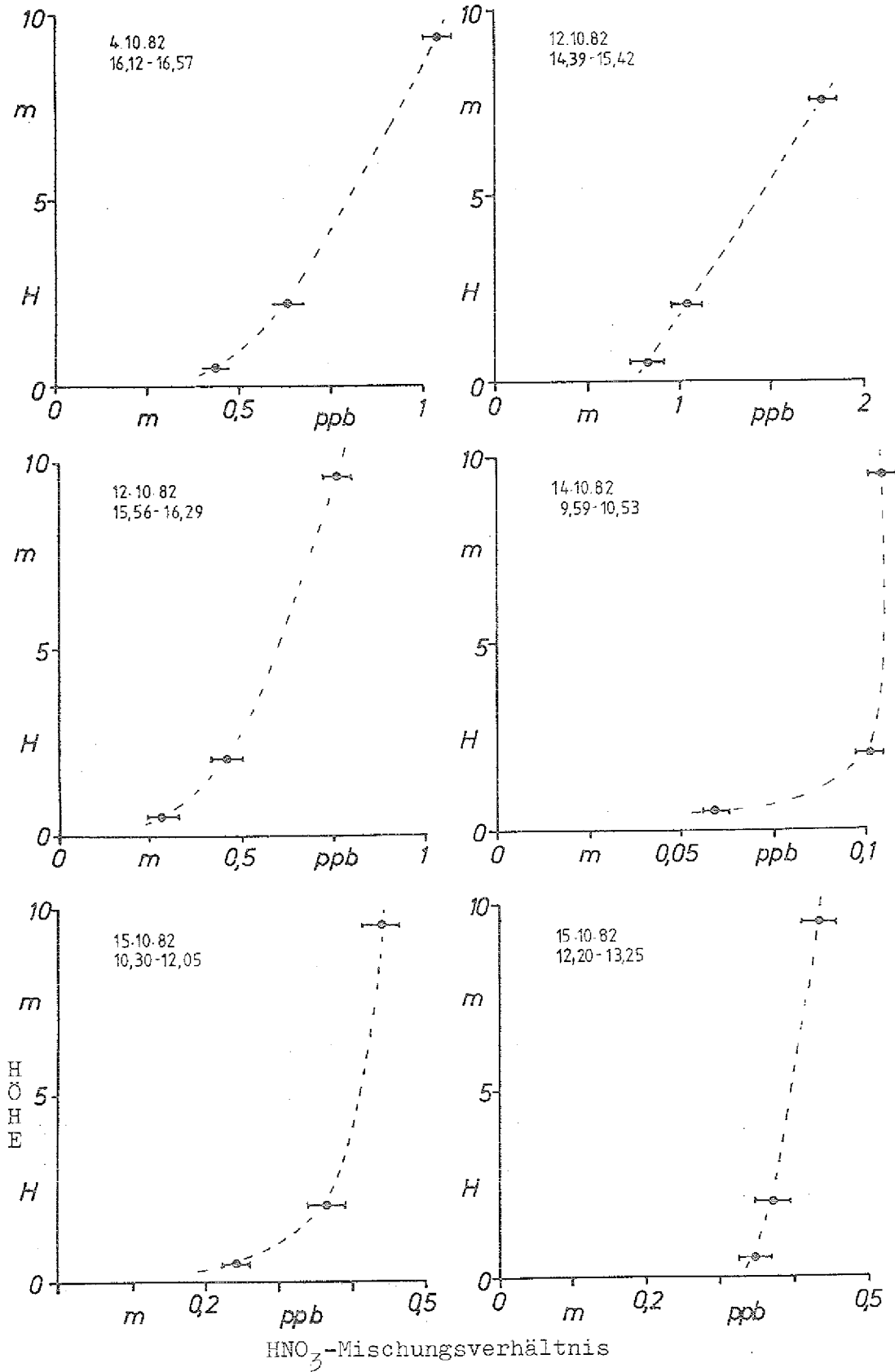


Bild 57:

Feldmessungsergebnisse des Vertikalprofils des HNO_3 -Mischungsverhältnisses m (Meßniveaus in 0,5 m; 2 m; 9,5 m, bei der zweiten Messung 0,4 m; 2 m; 8 m Höhe (H))

Lediglich während der Zeit des HNO_3 -Profils vom Vormittag des 15. Oktober 1982 wurde am meteorologischen Turm der KFA Jülich eine neutrale Schichtung der Troposphäre aus dem in 5 Höhen gemessenen Vertikalprofil von Temperatur und Windgeschwindigkeit bestimmt. Die aus diesen Meßwerten berechneten Daten ergeben für die Höhenstufe 0,5-2 m eine mittlere Depositionsgeschwindigkeit von 4 ± 1 cm/s als vorläufige Abschätzung. Dieser Wert ist wegen der Unsicherheit bei der Annahme einer neutralen Schichtung der Atmosphäre aus Daten, die nicht am Ort der Messung gewonnen wurden, möglicherweise noch mit einem zusätzlichen Fehler in unbekannter Höhe behaftet. Der Vorversuch lieferte damit die Ergebnisse, daß

1. die Filtermethode zur Bestimmung eines vertikalen HNO_3 -Profils geeignet ist,
2. die grobe Abschätzung zur Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit nicht genügt (vgl. Werte in Kap. 3).

Messungen über einem Rübenacker

Um im Rahmen eines Feldexperimentes wesentlich gesicherte Aussagen über den Stickstoffoxid-Transfer geben zu können, als es mit der einfachen Abschätzung des vorhergehenden Abschnittes möglich ist, wurde das in Kap. 2.1.2 dargestellte Profilexperiment aufgebaut.

Als Meßplatz wurde ein dafür besser als beim Vorversuch geeigneter Ort ca. 1,5 km südlich der KFA Jülich ausgewählt, da dort Unterbringungsmöglichkeiten für die Geräte und Stromanschluß in einem dort von der Abteilung Strahlenschutz der KFA eingerichteten fest installierten Meßhäuschen vorhanden sind. Das Experiment wurde auf einem Acker an der Stelle aufgebaut, an der die Bodenprobe 3 für die Laborexperimente entnommen worden war. Die weitere Umgebung des Meßplatzes ist in Bild 56 skizziert wiedergegeben. Der Meßplatz befindet sich inmitten eines Ackerlandes, auf dem zur Zeit des Experimentes fast ausschließlich Zuckerrüben angebaut wurden. In einem Umkreis von mindestens 300 m und bis zu einer Entfernung von mindestens 1400 m in einem Sektor von 90° (SSE-WSW) um die Hauptwindrichtung war der Boden um den Mast gleichmäßig mit Rüben bewachsen. Die Messungen wurden nur bei Windrichtungen aus diesem Sektor durchgeführt, um die Bedingung eines weit ausgedehnten homogenen Einzugsgebietes ("fetch", Kap. 2.1.2) zu erfüllen.

Die Einzelmessungen wurden während des Zeitraumes September - Oktober 1984 vorgenommen.

Obwohl die Meßkampagne vorzeitig abgebrochen werden mußte, als durch einen schweren Sturm im Herbst 1984 die Tür des Meßhäuschens aufgebrochen und daraufhin ein Teil der Auswertelektronik durch eingedrungenes Regenwasser zerstört wurde, verbleiben genug Daten, um die Ergebnisse der vorangehenden Kapitel zu untermauern. Die Vertikalprofile mit den Wind-, Temperatur- und Spurenstoffkonzentrationsdaten dieser Messungen sind wegen ihres Umfangs im Anhang zusammengefaßt. In den dort wiedergegebenen Bildern sind neben den Meßergebnissen die berechneten Vertikalprofile dieser Größen eingezeichnet und die für eine Höhe von 1 m über dem Boden berechneten Depositionsgeschwindigkeiten angegeben. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind hier zusammengefaßt in der folgenden Tabelle, die die Extrema und die Mittelwerte der aus den Profilexperimenten bestimmten Depositionsgeschwindigkeit (V in cm/s) aufführt:

	V (1 m)	$\bar{V}$	n
NO	- 2,7 - 0,9	- 0,4	27
NO _x	- 0,2 - 4,0	0,8	27
NO ₂	- 0,1 - 6,5	1,4	27
HNO ₃	1,2 - 6,1	3,1	5

Tabelle 18: (rel. Fehler ± 20 -25 % bei NO, NO₂, NO_x und ± 25 -30 % bei HNO₃)

Die Depositionsgeschwindigkeit bezieht sich auf die tatsächliche Oberfläche (Boden + Vegetation), die wegen des Pflanzenbewuchses höher ist als die Oberfläche des bloßen Erdbodens.

Die mittleren Werte der Depositionsgeschwindigkeiten liegen deshalb - wegen der durch Vegetationsbewuchs größeren Oberfläche - deutlich über denen, die für den unbewachsenen Boden bestimmt wurden. Es ist hier aber genau dieselbe Reihenfolge in der Höhe von V festzustellen wie für den Erdboden allein:

$$V(\text{NO}) < V(\text{NO}_x) < V(\text{NO}_2) \ll V(\text{HNO}_3).$$

Eine Aufteilung der Ergebnisse für NO und NO₂ in mehreren Untergruppen entsprechend der zur Zeit der Experimente vorliegenden Stabilität der atmosphärischen Schichtung ist nicht möglich, da bei allen Profilexperimenten labile Schichtung vorlag.

Ein direkter Zusammenhang der für NO und NO_2 ermittelten Depositionsgeschwindigkeit von Mischungsverhältnis, Temperatur oder Windgeschwindigkeit ist nicht erkennbar. Dagegen kann für HNO_3 eine Proportionalität der Depositionsgeschwindigkeit mit der Windgeschwindigkeit gemäß

$$V \text{ (cm/s)} = 2,2 U \text{ (m/s)}$$

ermittelt werden (Bild 58).

4.3 Ergänzende Experimente innerhalb eines Waldes und an einer Wasseroberfläche

Wald

An zwei zwischen 25-30 m hohen Bäumen befindlichen Masten wurde zur Ergänzung in mehreren Höhen gleichzeitig das HNO_3 -Mischungsverhältnis gemessen. Diese Messungen wurden durchgeführt inmitten eines geschlossenen Buchen- und eines benachbarten Fichtenwaldes im Solling. (Der Meßplatz ist näher beschrieben bei Ulrich et al., 1979 und Höfken et al., 1981).

Die Ergebnisse dieser Profilmessungen sind in Tabelle 19 festgehalten. Die Tabelle enthält eine Übersicht über die in 9 Profilexperimenten in den jeweiligen Höhen gemessenen HNO_3 -Mischungsverhältnisse und (im unteren Teil) eine Zusammenstellung der übrigen bei jedem Profil erfaßten Daten.

Während der ersten 6 Profilexperimente (31.8.-1.9.1982) wurden in Bodennähe stets wesentlich höhere (Faktor 4-11) HNO_3 -Mischungsverhältnisse als über den Baumkronen gemessen (Tab. 19). Bei der zweiten Profilmessserie (24.-25.3.1983) wurde nur bei einem der Profile im Buchenwald (Nr. 8) unmittelbar am Boden in 0,2 m Höhe, ein signifikant höheres HNO_3 -Mischungsverhältnis gemessen als in größeren Höhen. Bei den übrigen Profilen weichen die jeweiligen Mischungsverhältnisse nur wenig voneinander ab.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Profilexperimenten kann hier die Größe des Flusses nicht berechnet werden, da der atmosphärische Impuls- und Wärmefluß innerhalb eines Waldbestandes bislang nicht exakt genug durch ein Modell beschrieben werden kann. (Hier ist - auch bei neutraler Schichtung der Atmosphäre - insbesondere kein logarithmisches Profil von Windgeschwindigkeit und Temperatur wie oberhalb des Vegetationsbewuchses vorhanden).

Wasseroberfläche

Um die in Kapitel 1.2 aufgeworfenen Unsicherheiten bei der Frage des Stickstoffoxidtransfers an Wasseroberflächen einer Klärung näher zu bringen, wurde mit Hilfe der Kammermethode über einer natürlichen Wasseroberfläche der Netto-

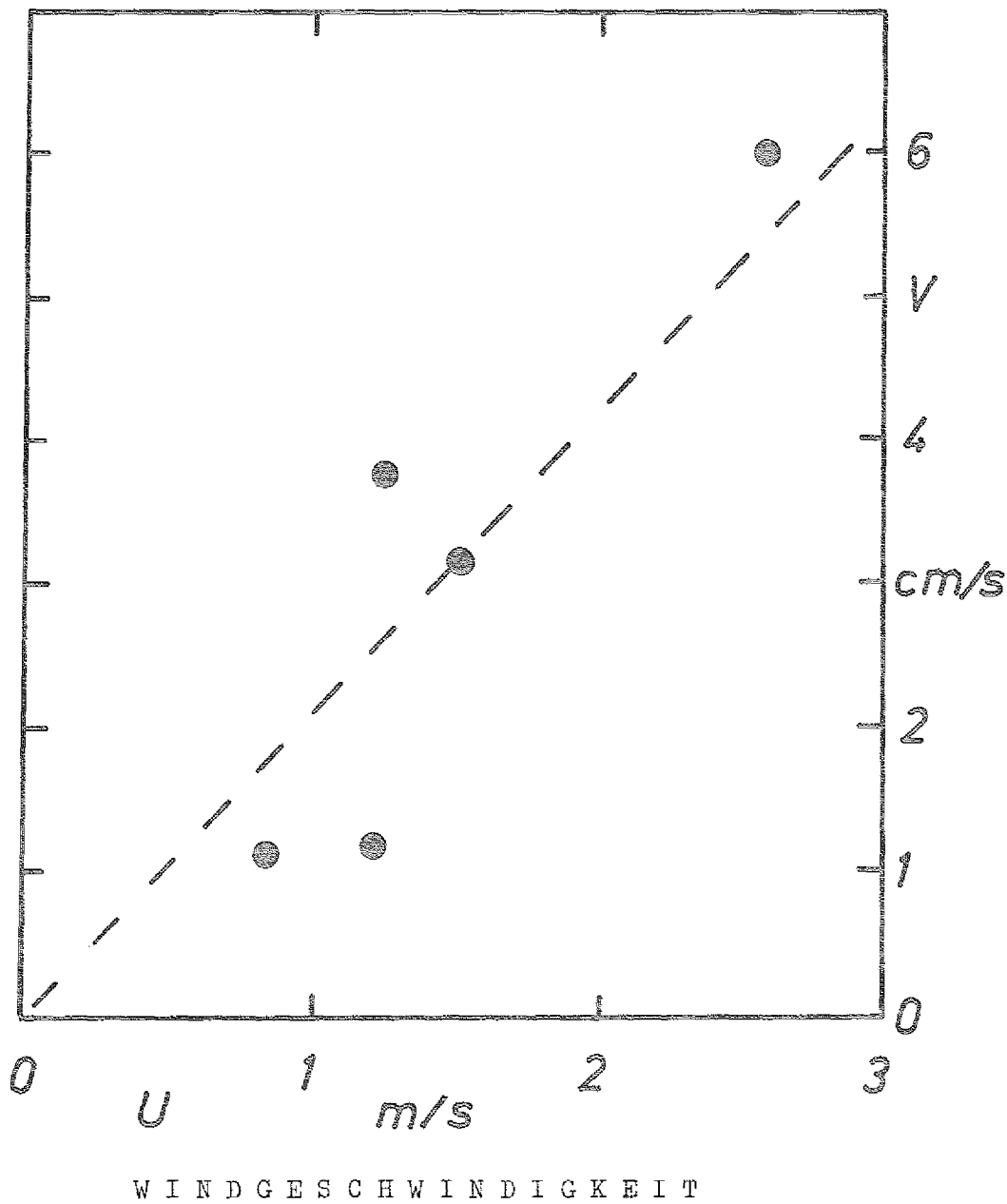


Bild 58:

Depositionsgeschwindigkeit von HNO_3 als Funktion der
Windgeschwindigkeit (U)

Tabelle 19: Vertikalprofile des HNO_3 -Mischungsverhältnisses (in ppt) in einem Buchen- und einem Fichtenwald im Solling

Messung Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Baumart :	Buche	Buche	Buche	Fichte	Fichte	Fichte	Buche	Buche	Fichte
Höhe									
36 m	50	50	40	50	50	40	220	450	80
20 m	-	-	-	-	-	-	200	440	-
2 m	500	470	160	550	390	190	180	400	70
0,2 m	-	-	-	-	-	-	180	580	60

(Relativer Fehler: $\pm 12\%$, Nachweisgrenze: 12 ppt)

Nr.	Datum	Zeit	Temperatur °C (2 m)	rel. Feuchte % (2 m)	Wind m/s (2 m)	Wind m/s (36 m)	Bewölkung
1	31.8.82	15:45 - 18:00	15	65	1	3	4/8
2	1.9.82	02:00 - 04:00	10	97	0,5	2	7/8
3	1.9.82	10:00 - 12:00	12	79	0,5	2	7/8
4	31.8.82	15:45 - 18:00	15	65	1	3	4/8
5	1.9.82	02:00 - 04:00	10	97	0,5	2	7/8
6	1.9.82	10:00 - 12:00	12	79	0,5	2	7/8
7	24.3.83	11:20 - 13:20	4	77	3	10	1/8
8	24.3.83	14:20 - 17:20	6	71	3	10	1/8
9	25.3.83	09:40 - 12:40	0	82	2	9	1/8

Niederschlag: vom 23. bis 31.8.1982: 40 mm, vom 7. bis 25.3.1983: 0 mm

Fluß von NO , NO_2 und HNO_3 im Feldexperiment bestimmt. Dieses Experiment wurde im Juli 1984 auf dem Gelände der KFA Jülich durchgeführt. Das Kammerexperiment wurde derart auf einer Rampe installiert, daß die Kammer in einer Entfernung von 6,5 m vom Ufer senkrecht von oben auf die Wasseroberfläche eines natürlich angelegten Sees (Fläche 15.000 m^2 , Tiefe 1,8-3,8 m) herabgelassen werden konnte.

Auf diese Weise konnte vollständig vermieden werden, die Wasseroberfläche zu stören oder den Bodengrund des Sees aufzuwirbeln, was sonst beim Betreten des Sees unumgänglich geworden wäre.

Während jedes Einzelexperimentes waren dichter Abschluß der Kammer an der Wasseroberfläche und stabile Position durch kleine Stabilisatorflossen gewährleistet.

Zwischen den Versuchen wurden mehrere Wasserproben in 1 m Entfernung von der Kammerposition aus der obersten Wasserschicht (0-10 cm) des Sees geschöpft und umgehend analysiert. Die Werte dieser Analysen sind in Tabelle 20 zusammengefaßt. Diese Tabelle enthält außerdem weitere Daten zu den während der Versuche vorliegenden Bedingungen.

In den Bildern 59-61 sind die Ergebnisse der Feldexperimente gezeigt. Die Flüsse von NO , NO_2 , NO_x (Bild 59) und HNO_3 (Bild 61) sind (von einer Ausnahme bei NO abgesehen) durchweg aus der Atmosphäre zur Wasseroberfläche gerichtet. Eine Zunahme des Flusses bei Zunahme des Mischungsverhältnisses ist erkennbar. Bei der Depositionsgeschwindigkeit (Bilder 60 und 61) wurde keine systematische Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis gefunden.

Die für NO (Bild 60) und HNO_3 (Bild 61) ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten liegen mit 0-0,04 bzw. 0,4-0,7 cm/s in der selben Größenordnung wie der Bodenproben. Für NO_2 wurde die Depositionsgeschwindigkeit mit 0-0,05 cm/s (Bild 60) jedoch deutlich kleiner als diejenige der Bodenproben bestimmt.

4.4 Diskussion der Ergebnisse der Feldexperimente

In den Kapiteln 4.1 und 4.2 sind die Feldexperimente dargestellt, auf deren Ergebnisse der Bewuchs des Bodens mit Pflanzen Einfluß nehmen konnte.

Tabelle 20: Analyse der Wasserproben

pH	7,9 $\pm$ 0,3	5)
NO_3^- -N	31 $\pm$ 6	$\mu\text{g/l}$ 5)
Cl^-	42	mg/l 1)
$\text{SO}_4^{=}$ -S	24,5	mg/l 1)
NH_4^+ -N	28 $\pm$ 10	$\mu\text{g/l}$ 5)

1): eine Probe

5): fünf Proben

Datum: 10., 11. und 12.7.1984
Ort: KFA Jülich, See
Lufttemperatur: 24 $\pm$ 3 °C
Luftfeuchtigkeit: 31 $\pm$ 7 %
Bewölkungsgrad: 0/8
Ozonmischungsverhältnis: 0-3 ppb
Wassertemperatur in 5 cm
Tiefe: 20 $\pm$ 1 °C

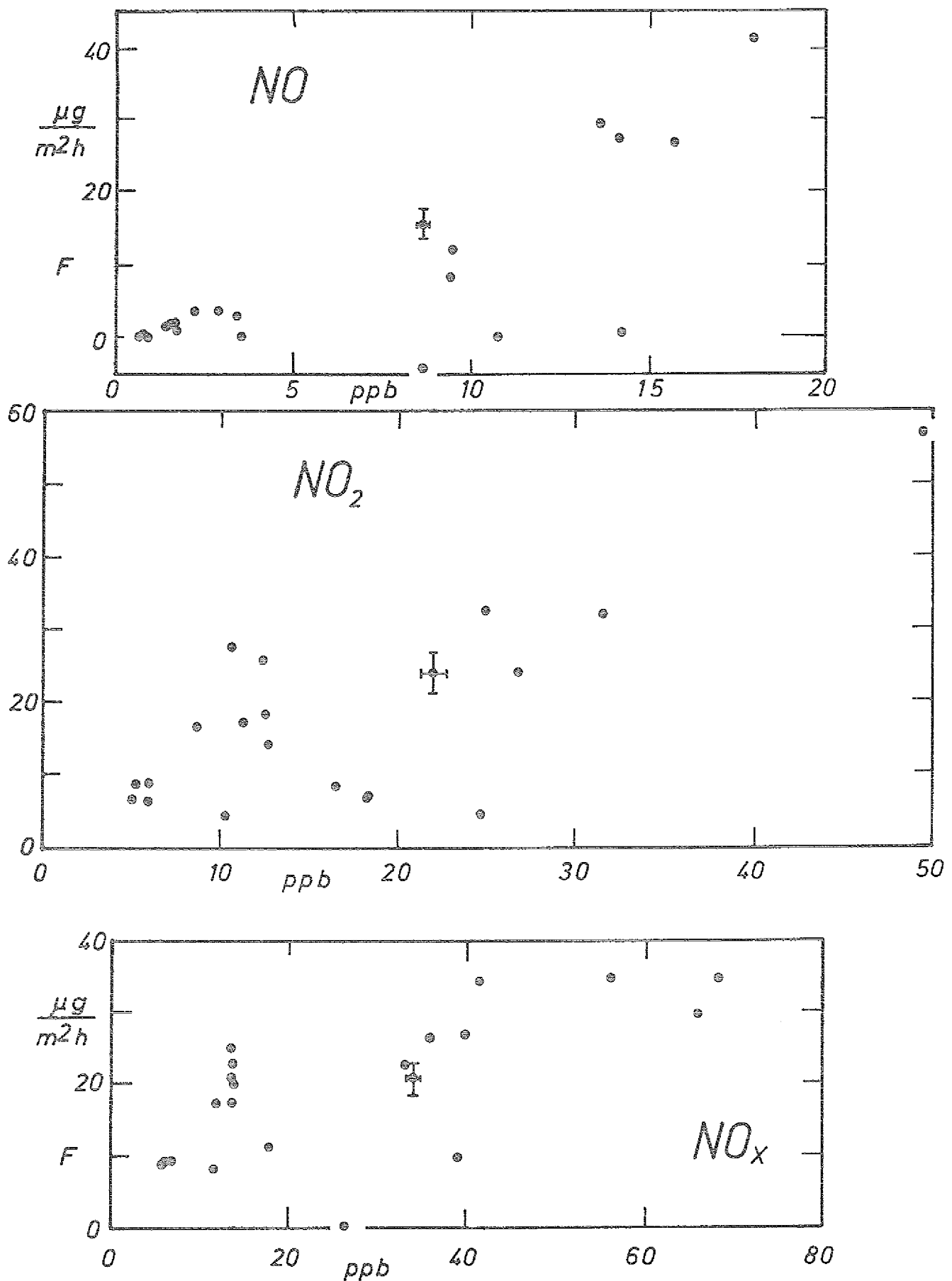


Bild 59:

Im Feldexperiment bestimmter Fluß (F) von NO , NO_2 , NO_x zur Wasseroberfläche, gegen das jeweilige Mischungsverhältnis aufgetragen

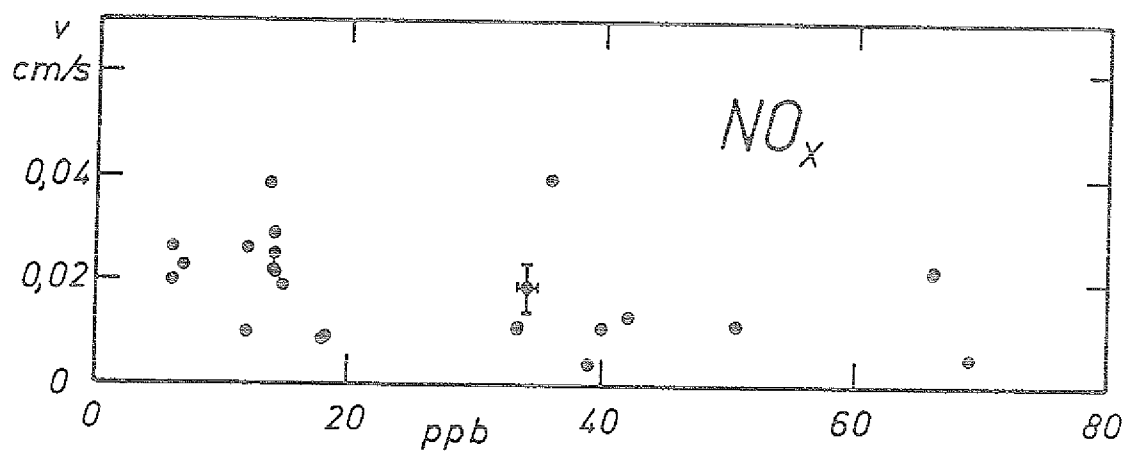
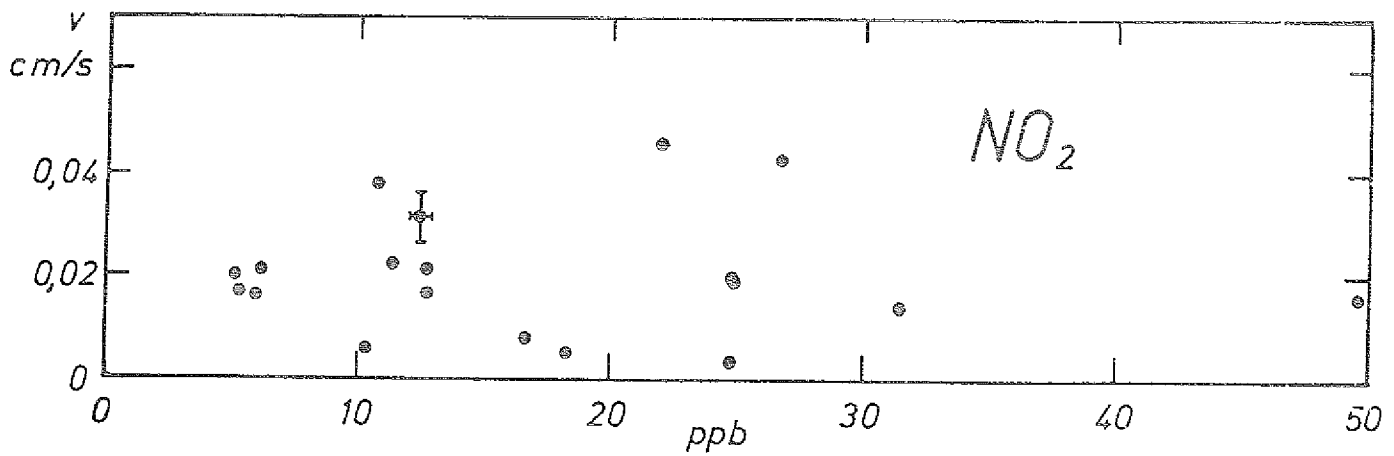
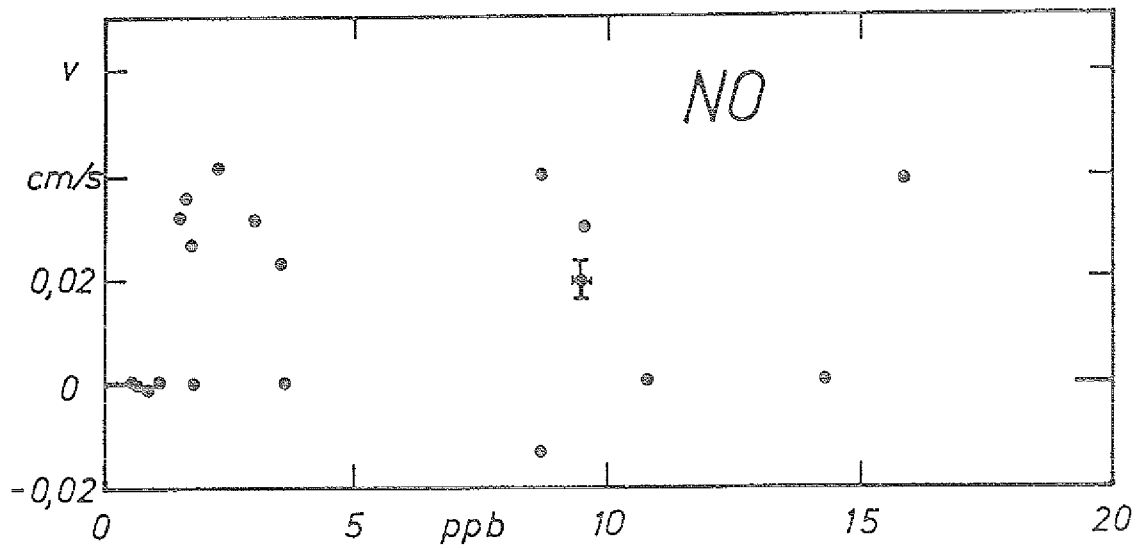


Bild 60:

Im Feldexperiment bestimmte Depositionsgeschwindigkeit (v) von NO , NO_2 , NO_x zur Wasseroberfläche, gegen das Mischungsverhältnis aufgetragen

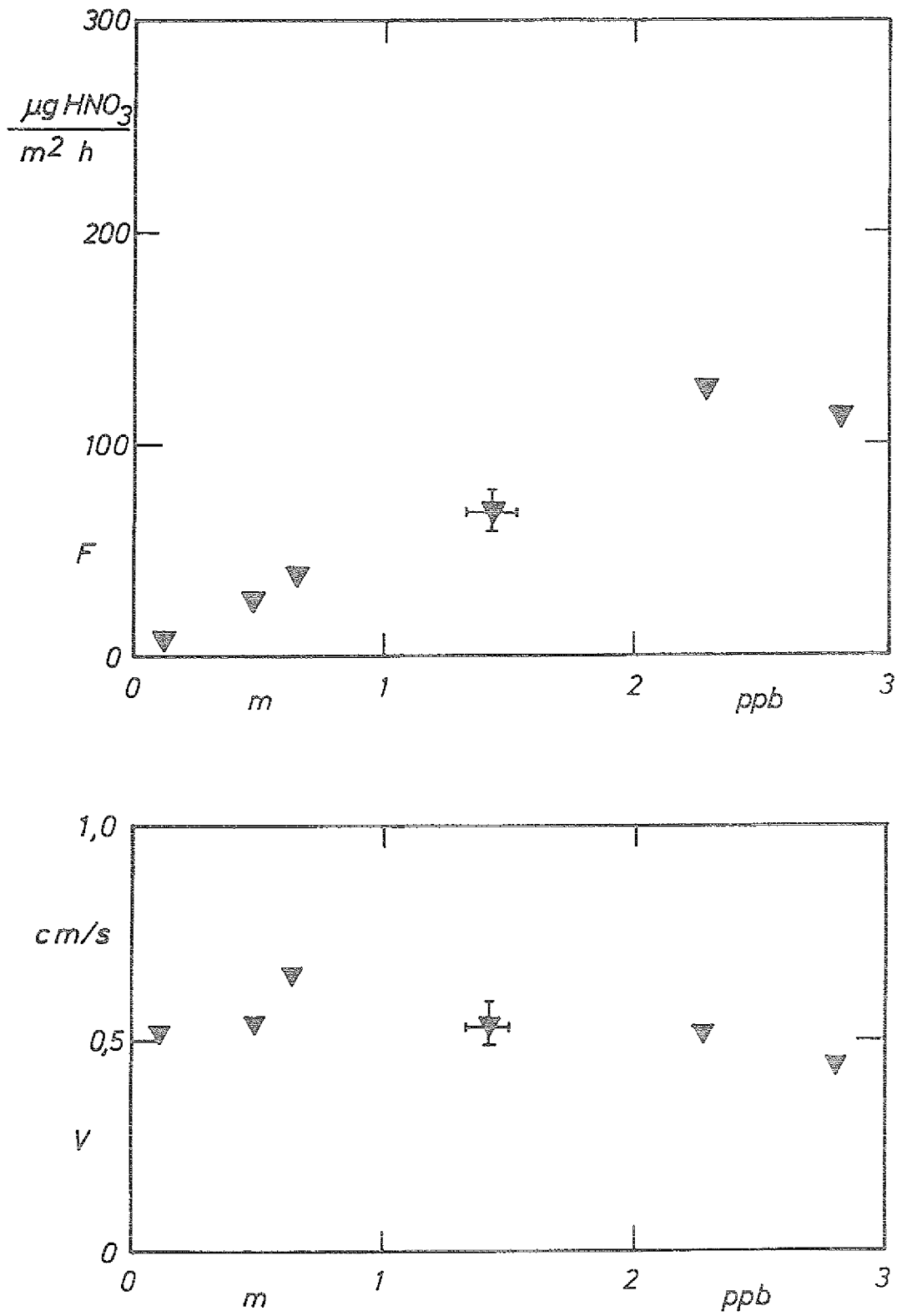


Bild 61:

Fluß (F) und Depositionsgeschwindigkeit (V) von HNO_3 zur Wasseroberfläche, aufgetragen gegen das jeweilige HNO_3 -Mischungsverhältnis (m)

Bei diesen Experimenten konnte festgestellt werden, daß bei mit Vegetation bewachsenem Boden für NO , NO_2 und HNO_3 deutlich höhere Netto-Depositionsgeschwindigkeiten gemessen wurden. Dabei ist die höhere Depositionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch das höhere Angebot von Makrooberfläche (Blätter, Halme) zur Aufnahme der Spurenstoffe auf dem sonst gleichen Bodengrund hervorgerufen worden. Denn, wie Tabelle 17 zu entnehmen ist, hatte die Beleuchtung, die die Mikrooberfläche über den Öffnungszustand der Stomata regelt, unter den vorliegenden Bedingungen keinen signifikanten Einfluß auf die Depositionsgeschwindigkeit. Die bei Vegetationsbewuchs gegenüber unbewachsenem Boden erhöhte Makrooberfläche bestimmt direkt die Höhe der (stets auf die Bodengrundfläche bezogenen) Depositionsgeschwindigkeit. Beim mit Gras bewachsenen Boden war gegenüber unbewachsenem Boden eine ca. 1,5-2fache größere Oberfläche (liegende Grashalme) durch die Gegenwart der Graspflanzen vorhanden. Beim Profilerperiment war der Boden pro m^2 mit 9,6-12 m^2 Pflanzenoberfläche (im Mittel 16-20 Rüben mit ca. 15 Blättern von je $2 \times 0,02 \text{ m}^2$) bewachsen. Die Depositionsgeschwindigkeiten, die maximal über diesen mit Vegetation bewachsenen Böden für NO und NO_2 gemessen wurden, lagen im vorliegenden Fall in eben dieser Größenordnung über den für unbewachsenen Boden bestimmten. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Pflanzenoberfläche keinen selektiven Einfluß auf die Aufnahme der Stickstoffoxide hat und daß die Reaktionen bei der Deposition an Pflanzen- und Bodenoberfläche miteinander vergleichbar sind.

Darüberhinaus wird hierdurch deutlich, daß im Fall der Deposition der Fluß der Stickoxide zum Boden durch die Widerstände r_m und r_o (Kap. 1.2) begrenzt wird. Für HNO_3 jedoch steigt die auf die Bodenfläche bezogene mittlere Depositionsgeschwindigkeit nur um den Faktor 5 gegenüber einer Erhöhung der Oberfläche um den Faktor 9,6-12, so daß die Hälfte des Gesamtwiderstandes auf den turbulenten Widerstand r_t entfällt. Der Einfluß von r_t auf die Deposition von HNO_3 ist außerdem belegt durch die Abhängigkeit der HNO_3 -Depositionsgeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit.

Die Übereinstimmung der im Feldexperiment mit der Kammer gewonnenen Ergebnisse mit denen der Laborexperimente wurde bereits gezeigt. Auch durch die Profilerperimente wird untermauert, was aus den Laborexperimenten geschlossen werden konnte: Für NO und NO_2 kommen sowohl Deposition als auch Emission vor. Die Deposition der Stickoxide kann also nicht losgelöst von ihrer Emission behandelt werden.

Der Frage, ob für HNO_3 ebenfalls unter bestimmten Voraussetzungen nicht nur Deposition, sondern auch Emission am Boden stattfindet, sollte in zukünftigen Untersuchungen ebenfalls nachgegangen werden. Bei den der Tabelle 19 zugrundeliegenden Ergebnissen könnte ein von der Bodenoberfläche in die Atmosphäre gerichteter Fluß vorgelegen haben, der allerdings durch die Bodenchemie allein nicht erklärt werden kann.

Im Gegensatz zu den Labor- und Feldexperimenten, die an Bodenproben durchgeführt wurden, konnte bei den Messungen über der Wasseroberfläche auch bei niedrigen Mischungsverhältnissen nur Deposition, nicht aber Emission von NO^* , NO_2 oder HNO_3 festgestellt werden. Die Seeoberfläche präsentiert sich somit unter den vorliegenden Versuchsbedingungen eindeutig als Senke für die untersuchten Stickstoffoxide. Obwohl während des Meßzeitraumes hohe Luft- und Wassertemperaturen vorlagen, wurde keine NO -Emission, wie sie von Zafirion und McFarland beschrieben worden ist, nachgewiesen. Daraus muß geschlossen werden, daß entweder nur unter den extremen Versuchsbedingungen, die bei den Experimenten von Zafirion und McFarland vorlagen (tropischer Ozean in Äquatornähe) die Photodissoziation groß genug ist, um die Deposition von NO zu übertreffen, oder daß die andere chemische Zusammensetzung des Ozeanwassers hierfür von entscheidender Bedeutung ist.

Die für NO_2 ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten liegen in derselben Größenordnung wie die von NO , obwohl aufgrund der höheren Löslichkeit von NO_2 in Wasser (Tab. 2) und Disproportionierung höhere Werte als für NO erwartet werden sollten. Die akzeptabelste Erklärung hierfür liefert in der Tat die Annahme eines Oberflächenfilms, der den Gasaustausch des Gewässers mit der Atmosphäre einschränkt bzw. andere als die in Tabelle 2 gegebene Henry-Koeffizienten erfordert. Dadurch könnte die NO_2 -Aufnahmerate selektiv verringert und an die von NO (die ohnehin schon niedrig ist) angenähert werden.

Eine rechnerische Bestimmung des Gasaustausches, die lediglich das Löslichkeitsgleichgewicht für Wasser (sowie Reaktion innerhalb des Wassers) berücksichtigt, würde zumindest für NO_2 zu hohe Werte liefern. Ein ebenfalls zu hohes Resultat würde demnach entstehen, wenn im Laborversuch Depositionsexperimente mit Wasser ohne natürlichen Oberflächenfilm durchgeführt werden.

* Ein einziger Fall, bei dem eine NO -Emission bestimmt wurde, kann wegen der möglichen Fehlerbreite nicht als signifikant angesehen werden.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

In den Kapiteln 3 und 4 der vorliegenden Untersuchung sind die durch Experimente gewonnenen Ergebnisse zu Emission und trockener Deposition der atmosphärischen Stickstoffoxide NO , NO_2 und HNO_3 an unbewachsenem und an mit Vegetation bewachsenem Erdboden sowie an einer Gewässeroberfläche dargestellt und diskutiert worden. Die wichtigsten dieser Ergebnisse sind im folgenden noch einmal kurz zusammengefaßt:

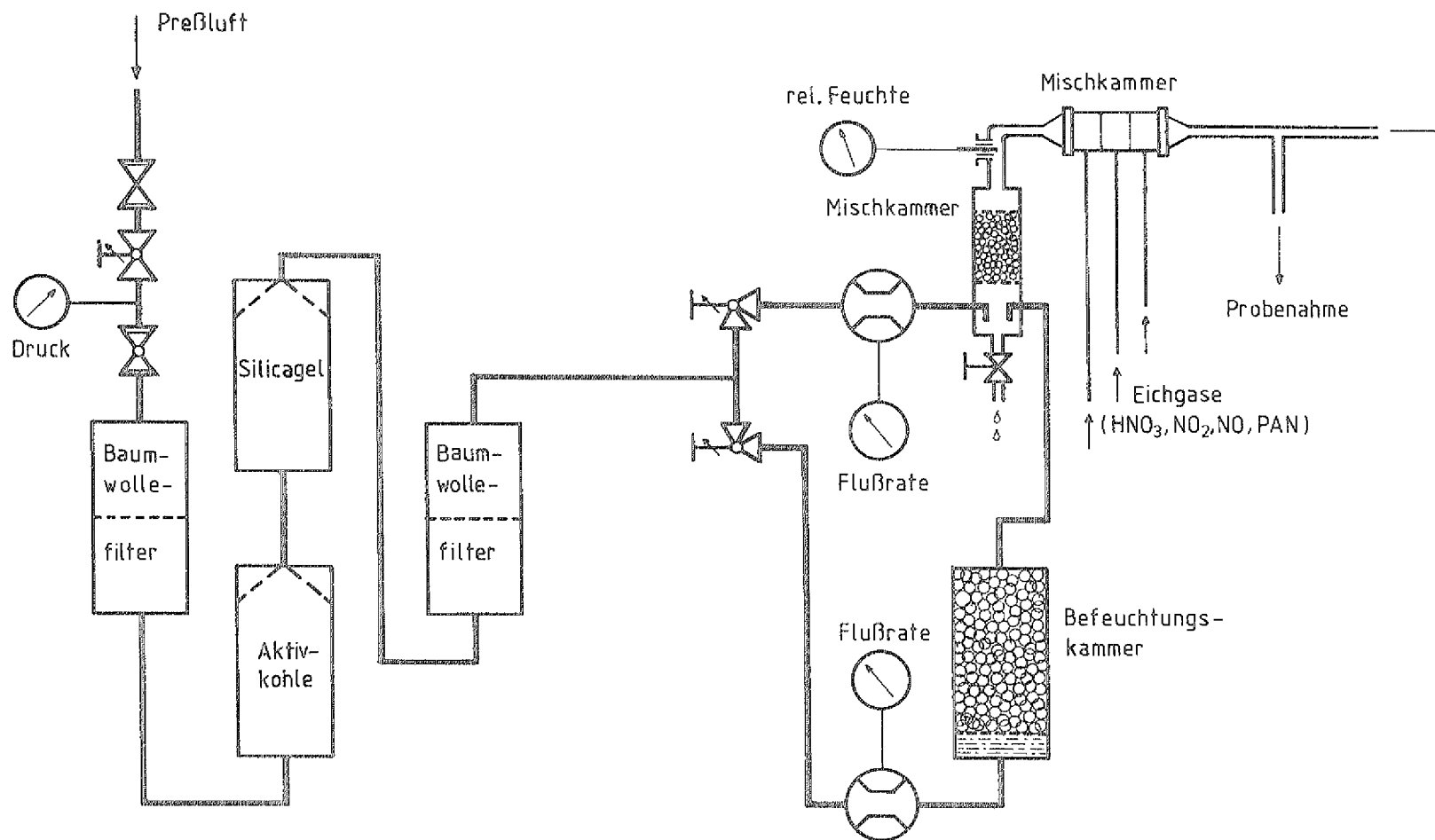
- 1) Je nach den in der Atmosphäre und am Erdboden vorliegenden Bedingungen wurde für die Stickoxide (NO , NO_2) sowohl ein aus der Atmosphäre in den Boden als auch ein aus dem Boden in die Atmosphäre gerichteter resultierender Fluß gefunden. Die Höhe des Flusses von NO und NO_2 ist entscheidend von NO - bzw. NO_2 -Mischungsverhältnis in der Luft, Bodentemperatur und Bodenwassergehalt abhängig. Es wurden je nach Bedingungen Flüsse von bis über $1000 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ aus und auch in den Boden bestimmt. Es wurde festgestellt, daß am Boden gleichzeitig Produktion und Deposition von NO und NO_2 geschieht. Die Emission der Stickoxide kann nicht losgelöst von ihrer Deposition betrachtet werden. Die Deposition von NO und NO_2 am Boden läßt sich nicht, wie bisher allgemein versucht, durch einen 1-parametrigen Ansatz mit dem NO - bzw. NO_2 -Mischungsverhältnis und einer für einen bestimmten Bodenoberflächentyp konstanten Depositionsgeschwindigkeit bestimmen.
- 2) Der aus Produktion und Deposition resultierende Fluß von NO und NO_2 nimmt linear mit Zunahme des jeweiligen Mischungsverhältnisses (0-100 ppb) zu. Er nimmt mit steigender Bodentemperatur (0-40 °C) exponentiell ab (aus der Atmosphäre zum Boden gerichteter resultierender Fluß ist jeweils positiv gezählt). Mit zunehmendem Bodenwassergehalt nimmt sowohl die Produktion von NO und NO_2 zu als auch die Deposition ab. Durch Reduktion von atmosphärischem NO_2 zu NO an der Oberfläche bestimmter Böden erfolgt ein "zusätzlicher" vom Boden zur Atmosphäre gerichteter Fluß von NO , der zum NO_2 -Mischungsverhältnis proportional ist.

Unter den normalerweise vorkommenden kontinental-troposphärischen Bedingungen ist der resultierende Fluß derart, daß für NO ein Überwiegen der Emission, für NO_2 ein Überwiegen der Deposition angenommen werden kann.

- 3) Für HNO_3 wurde bei allen untersuchten Böden nur Deposition, keine Emission gefunden. Die bestimmten Depositionsgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 0,4 bis 0,8 cm/s. Ein Einfluß von Bodentemperatur oder Bodenwassergehalt auf die Höhe der HNO_3 -Deposition wurde nicht festgestellt. Anzeichen, daß HNO_3 (wie NO oder NO_2) vor Reaktion mit Bodenbestandteilen zunächst adsorbiert wird, gibt es nicht.
- 4) Die Zusammensetzung der untersuchten Böden hatte keinen entscheidenden Einfluß auf den qualitativen Verlauf der Ergebnisse. Die Ergebnisse wurden an jedem der vier unterschiedlichen in die Untersuchung einbezogenen Böden festgestellt.
- 5) Es wurde durchweg ein größerer resultierender Fluß von NO , NO_2 , HNO_3 aus der Atmosphäre zu mit Vegetation bewachsenem Boden beobachtet als bei unbewachsenem Boden unter gleichen Bedingungen. Aus dem Vergleich der Flüsse bei bewachsenem und unbewachsenem Boden wurde geschlossen, daß nicht die Mikrooberfläche (Stomata), sondern vielmehr die wegen des Pflanzenbewuchses höhere Makrooberfläche den höheren Fluß von NO , NO_2 und HNO_3 zum bewachsenen Boden verursacht.
- 6) Im Feldexperiment zur Bestimmung des Flusses von NO , NO_2 und HNO_3 an einer Süßwasseroberfläche wurde für jedes der untersuchten Stickstoffoxide nur Deposition, keine Emission beobachtet. Es wurden Depositionsgeschwindigkeiten in der Höhe von 0-0,04 cm/s für NO , von 0-0,05 cm/s für NO_2 , bzw. von 0,4-0,7 cm/s für HNO_3 bestimmt. Für NO_2 und HNO_3 könnte aufgrund höherer Löslichkeit, Dissoziation bzw. Disproportionierung und Reaktionen eine höhere Depositionsgeschwindigkeit erwartet werden. Diese Erwartung wurde im Feldexperiment nicht bestätigt. Es kann davon ausgegangen werden, daß unter natürlichen Bedingungen die Deposition durch einen auf dem Gewässer befindlichen Oberflächenfilm beeinflusst wird und daß eine Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit ohne Berücksichtigung des Oberflächenfilmes nicht zu realistischen Resultaten führen kann.

ANHANG

=====



Aufbauschema der Eichgasmischanlage

Erläuterung

Die dargestellte Anlage dient dazu, für Eichung und Laborexperimente einen Luftstrom bereitzustellen, in den die verwendeten Prüfgase zwecks dynamischer Verdünnung eingeleitet werden. Um definierte Spurengaskonzentrationen zu erzeugen, muß der Trägerluftstrom zunächst von diesen Gasen, aber auch von Stoffen, die mit ihnen reagieren können, so weit als möglich befreit werden. Dazu dient hier eine Folge von Filterpaketen aus Baumwolle, Kieselgel und Aktivkohle, die Partikel, Tröpfchen und bestimmte Gase des Luftstroms adsorbieren. Die gereinigte Luft wird sodann durch Ventile in zwei Teilströme aufgeteilt, von denen einer in einer Befeuchtungskammer, die dest. Wasser und Füllkörper enthält, Wasserdampf aufnimmt. Auf diese Weise behandelt, verläßt ein Luftstrom von 0-100 l/min mit beliebig regelbarer Feuchte (0-100 % r.F. im Temperaturbereich 5-30 °C) die Anlage. In einer Mischkammer aus Teflon werden in ihn anschließend Prüfgase (z.B. aus Druckzylindern) mit regelbarer Strömungsrate eingeleitet.

Analyse des Trägerluftstromes:

NO	<	1 ppt ¹⁾	C-C-C	<	20 ppt ⁴⁾
NO ₂	<	10 ppt ¹⁾	C ₄ H ₁₀ (i)	<	20 ppt ⁴⁾
HNO ₃	<	4 ppt ²⁾	C ₄ H ₁₀ (n)	<	20 ppt ⁴⁾
NO ₃ ⁻	<	4 ppt ²⁾	C ₃ H ₆	<	20 ppt ⁴⁾
O ₃	<	50 ppt ³⁾	C ₅ H ₁₂ (i)	<	2 ppt ⁴⁾

1 ppt = 1 "part per trillion": der 10⁻¹²te Teil des Luftvolumens wird vom Spurenstoffvolumen eingenommen

- 1) Chemolumineszenznachweis (Drummond et al., 1982, 1985)
- 2) Filteradsorption (Kap. 2.2.2)
- 3) UV-Absorption (Daibi 1008)
- 4) Gaschromat. Nachweis (J. Rudolph, pers. Mitt.)

Einzeldaten zu den dargestellten Kammerexperimenten (Labor)

T: Bodentemperatur in °C

C_A: Mischungsverhältnis am Kammerausgang in ppb (C_E = 0)

NO, C_A

T	Boden 1		Boden 2		Boden 3		Boden 4	
	trocken	feucht	trocken	feucht	trocken	feucht	trocken	feucht
2							0.7	1.5
4				5.4		2.6		
5					1.6		1.0	1.7
6			3.8					
7				6.9		3.6		
8			4.2		1.6		1.5	2.6
10		18.8		8.0	2.2	5.0	2.0	3.6
11			4.8					
12	6.2	25.2					2.4	4.5
13			5.0	10.9	2.2	6.1		
15	8.3	37.9	5.4		2.6	7.1	3.1	5.3
17			5.9	14.2			3.6	6.4
18	10.0	53.1			3.1	9.0		
19			6.1					
20	12.6	65.7		17.6	3.6	10.4	4.0	7.6
21	13.1							
22	14.9		6.7		4.3		4.5	8.4
23	15.2	85.8				13.0		
24			7.1					
25	15.4	101.0		24.9	5.0	14.7	4.7	9.0
26						16.6		
27	18.0	113.6					5.6	10.1
28			8.0	29.9				
30	22.7	138.3		34.4	7.6	20.4	6.2	10.9
32			8.8		8.3		6.7	12.7
33		166.7				25.2		
34			9.3	41.8				
35	31.3	180.5			10.2	28.0	7.2	14.5
36		186.8		46.0				
37			10.9			30.6	8.1	16.7
38				49.8	13.0			
39			14.4					
40	45.5	220.0		57.8	14.7		9.1	20.1

NO₂, C_A

T	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
2	5.0	0.8	3.2	6.0
5	5.0	0.9	3.2	6.0
8	5.0	0.8	3.2	6.1
10	5.1	0.8	3.3	6.2
13	5.2	1.0	3.3	6.3
15	5.2	0.9	3.4	6.4
18	5.2	0.9	3.5	6.5
20	5.2	0.9	3.6	
21				6.9
22	5.2	0.9	3.6	
25	5.3	0.9	3.6	7.3
27	5.4	1.1	3.8	7.7
30	5.5	1.0	3.9	8.3
32	5.5	1.1	4.1	
34				9.0
35	5.6	1.1	4.4	
38	5.7	1.1	4.6	9.5
39				
40	5.9	1.3	4.9	10.1

C_E : Mischungsverhältnis am Kammereinlaß in ppb
 C_A : Mischungsverhältnis am Kammerausgang in ppb

Boden 1, trocken, NO

C_E	C_A
0	2.8
0.2	5.1
0.8	10.0
3.2	12.1
9.3	16.8
15.9	22.0
24.7	29.3
36.1	38.4
46.5	47.7
70.7	69.0
96.7	90.6

Boden 1, feucht, NO

C_E	C_A
0	5.5
0.2	11.0
0.8	17.4
3.4	29.0
16.3	40.2
34.8	56.3
60.9	79.2
91.4	100.5
350	335
670	625
1130	1060
2580	2490
6960	6870

Boden 1, trocken, NO₂

C_E	C_A
6.1	5.7
15.8	10.3
30.1	18.6
48.5	28.9
59.2	33.8
70.4	41.0
94.3	53.1
156.9	87.2

Boden 1, feucht, NO₂

C_E	C_A
12.6	12.6
32.8	24.6
69.0	49.4
111.7	78.3
165	125
1390	950
2870	2060
5500	4460
8930	7830

Boden 2, trocken, NO

C_E	C_A
3.8	8.5
10.7	13.4
26.3	26.3
47.5	44.0
75.0	65.3
116.9	25.4

Boden 2, feucht, NO

C_E	C_A
0	7.4
0.7	13.0
10.2	21.1
23.6	32.1
44.3	50.2
67.7	70.0
108.7	104.9

Boden 2, trocken, NO₂

C_E	C_A
4.7	3.9
7.4	5.1
17.6	11.1
52.9	31.0
99.1	56.8
135.3	76.8

Boden 2, feucht, NO₂

C_E	C_A
2.9	3.7
6.2	5.5
14.5	11.3
40.6	32.1
64.1	47.1
89.7	64.7

Boden 3, trocken, NO

C_E	C_A
2.3	4.8
9.8	10.3
16.3	15.6
28.4	25.8
43.1	37.5
80.3	65.4
118.0	93.7

Boden 3, feucht, NO

C_E	C_A
0	4.5
8.3	13.5
22.5	25.6
39.6	39.4
84.1	74.9
118.1	98.9

Boden 3, trocken, NO₂

C_E	C_A
9.9	4.9
12.7	8.6
77.4	25.9
154.8	50.0
307	99.9

Boden 3, feucht, NO₂

C_E	C_A
24.2	11.1
54.3	21.0
113.3	42.6
184.5	72.5
239	91.0

Boden 4, trocken, NO

C_E	C_A
1.7	6.4
9.5	12.8
27.1	27.1
35.7	34.2
85.5	74.5

Boden 4, feucht, NO

C_E	C_A
3.1	10.7
19.7	25.7
42.8	46.5
79.7	79.7
102.2	99.8

Boden 4, trocken, NO₂

C_E	C_A
1.5	3.1
9.7	4.9
49.0	17.7
80.0	20.6
125.2	34.1
192.9	48.9

Boden 4, feucht, NO₂

C_E	C_A
2.8	4.9
9.3	7.4
22.4	13.6
41.9	25.2
89.1	55.4
143.8	81.2

Boden 1, HNO_3 , ppb

C_E	C_A
0.10	0.03
0.54	0.19
0.77	0.25
0.96	0.39
2.63	0.89
3.69	1.33
5.87	2.02

Boden 2, HNO_3 , ppb

C_E	C_A
0.12	0.02
0.54	0.06
0.61	0.08
1.06	0.16
1.95	0.41
5.80	1.37
9.27	1.50

Boden 3, HNO_3 , ppb

C_E	C_A
0.11	0.02
0.32	0.07
0.30	0.11
2.39	0.72
3.98	0.95
7.35	1.98

Boden 4, HNO_3 , ppb

C_E	C_A
0.21	0.04
1.23	0.27
1.83	0.45
1.51	0.52
3.57	0.93
5.73	1.44
7.17	1.96

Experimente mit der Kammermethode über der Seeoberfläche
(10. - 12.7.1984)

C_E			C_A		
NO	NO ₂	NO _X	NO	NO ₂	NO _X
		14.5			13.7
0.5	9.7	10.2	0.2	8.9	9.1
0.8	12.2	13.1	0.7	11.4	13.1
1.0	6.3	7.3	0.8	6.0	6.8
0.9	10.5	11.4	0.7	10.3	11.0
0.9	6.6	7.4	0.7	6.2	6.9
1.1	17.1	18.2	1.0	16.7	17.7
0.8	5.8	6.6	0.7	5.5	6.2
0.8	5.8	6.6	0.7	5.5	6.1
0.8	5.6	6.4	0.7	5.2	5.9
8.4	18.6	27.0	8.8	18.3	27.1
14.5	25.0	39.5	14.2	24.8	39.0
10.1	26.3	36.4	9.5	24.8	34.3
1.9	13.4	15.3	1.8	12.2	14.0
1.9	13.5	15.5	1.8	12.7	14.4
1.9	13.5	15.5	1.7	12.9	14.5
1.7	13.6	15.3	1.5	12.8	14.3
2.6	9.9	12.5	2.3	7.7	10.0
2.6	11.9	14.5	2.2	9.0	11.2
3.3	12.0	15.3	3.0	10.7	13.6
3.7	8.8	12.5	3.5	7.2	10.6
3.7	8.9	12.5	3.6	7.1	10.6
10.4	30.2	40.6	9.5	26.5	36.0
11.0	33.0	44.0	10.8	31.5	42.3
		52.5			50.8
17.8	52.3	70.0	15.8	49.6	65.4
		70.0			68.5
		36.0			27.0

HNO₃, C_E

0.22
0.74
1.07
2.18
3.66
4.03

HNO₃, C_A

0.10
0.38
0.51
1.13
1.80
2.23

ppb

Feldexperimente mit der Kammermethode

unbewachsener Boden, Nacht

NO	C_E		NO	C_A	
	NO ₂	HNO ₃		NO ₂	HNO ₃
72.4	59.1	0.62	69.7	47.2	0.22
72.5	59.1	0.71	69.8	47.2	0.30
72.9	59.3	0.70	70.1	47.4	0.29
74.4	60.5	0.80	72.2	47.5	0.39
72.0	58.9	0.72	69.1	46.1	0.30
76.1	59.1	0.71	73.5	47.2	
78.3	63.4		76.9	51.4	
72.8	58.5		69.8	46.6	
71.0	59.1		69.3	47.3	
68.0	55.2		64.2	43.2	

unbewachsener Boden, Tag

NO	C_E		NO	C_A	
	NO ₂	HNO ₃		NO ₂	HNO ₃
73.2	66.6	0.81	70.9	55.3	0.35
75.1	64.8	0.80	71.4	51.0	0.35
77.0	64.5	0.76	74.6	55.4	0.27
73.2	66.5	0.80	70.9	55.2	0.35
73.4	70.5	0.87	71.6	59.3	0.44
73.0	66.5		70.7	55.0	
73.1	68.9		70.8	55.2	
69.3	66.4		68.0	55.2	
71.0	66.4		70.8	55.1	
73.0	66.5		70.7	55.3	

mit Gras bewachsener Boden, Nacht

C_E			C_A		
NO	NO ₂	HNO ₃	NO	NO ₂	HNO ₃
70.3	58.2	0.79	66.7	44.2	0.21
63.5	55.5	0.90	59.6	37.2	0.30
70.3	58.6	0.88	66.8	44.1	0.31
70.2	58.5	0.86	69.4	43.9	0.31
77.1	61.7	0.97	73.9	51.0	0.40
72.9	59.0		64.2	44.2	
70.3	58.7		66.8	44.0	
70.3	58.6		66.9	44.3	
70.2	58.6		66.9	44.2	
70.1	58.5		66.8	44.1	

mit Gras bewachsener Boden, Tag

C_E			C_A		
NO	NO ₂	HNO ₃	NO	NO ₂	HNO ₃
73.8	61.4	1.14	69.8	46.0	0.41
73.9	61.5	1.01	69.8	46.1	0.31
73.8	61.6	1.05	69.8	46.0	0.33
73.8	61.7	1.09	69.8	45.9	0.33
73.9	61.8	0.96	70.0	45.8	0.24
75.8	62.4		71.6	47.1	
77.7	65.2		73.4	49.9	
73.7	61.6		69.8	46.1	
71.9	59.8		68.9	44.8	
69.9	58.0		66.0	42.0	

Einzeldaten zu den Profilmessungen

Z: Höhe über dem Boden in m
U: Horizontalwindgeschwindigkeit in m/s
TPOT: Potentielle Temperatur in K
Q: Wasserdampfmischungsverhältnis in g/kg
P: Luftdruck in mbar (hPa)
N: Bewölkungsgrad in Achteln
V: Depositionsgeschwindigkeit in cm/s

(1), (2), (3): Meßniveaus

Mischungsverhältnis in ppb:

NO: Stickstoffoxid
NO2: Stickstoffdioxid
NOX: NO + NO₂
HNO3: gasf. Salpetersäure
O3: Ozon

Tag: 6-SEP-84
Uhrzeit: 11:42

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.12	U(2) = 1.75	U(3) = 2.69
TPOT(1) = 283.87	TPOT(2) = 283.89	TPOT(3) = 284.03
Q(1) = 0.00424		
P(1) = 1009.7		
N = 8		
HNO3(1) = 0.20	HNO3(2) = 0.22	HNO3(3) = 0.31

Tag: 13-SEP-84
Uhrzeit: 16:00

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.39	U(2) = 0.69	U(3) = 0.89
TPOT(1) = 293.69	TPOT(2) = 293.71	TPOT(3) = 293.80
Q(1) = 0.00637		
P(1) = 1008.5		
N = 4		
NO(1) = 2.5	NO(2) = 2.6	NO(3) = 2.5
NO2(1) = 8.8	NO2(2) = 10.0	NO2(3) = 10.7
NOX(1) = 11.2	NOX(2) = 12.5	NOX(3) = 13.2
O3(1) = 4	O3(2) = 4	O3(3) = 8

Uhrzeit: 16:05

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.39	U(2) = 0.69	U(3) = 0.89
TPOT(1) = 293.63	TPOT(2) = 293.65	TPOT(3) = 293.79
Q(1) = 0.00635		
P(1) = 1008.6		
N = 4		
NO(1) = 2.4	NO(2) = 2.6	NO(3) = 2.1
NO2(1) = 8.8	NO2(2) = 9.9	NO2(3) = 10.4
NOX(1) = 11.2	NOX(2) = 12.5	NOX(3) = 12.5
O3(1) = 0	O3(2) = 0	O3(3) = 2

Uhrzeit: 16:10

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.38	U(2) = 0.65	U(3) = 0.87
TPOT(1) = 293.94	TPOT(2) = 294.09	TPOT(3) = 293.89
Q(1) = 0.00638		
P(1) = 1008.7		
N = 4		
NO(1) = 2.6	NO(2) = 2.1	NO(3) = 2.0
NO2(1) = 8.2	NO2(2) = 9.5	NO2(3) = 10.2
NOX(1) = 10.7	NOX(2) = 11.6	NOX(3) = 12.2
O3(1) = 2	O3(2) = 3	O3(3) = 6

Uhrzeit: 16:15

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.42	U(2) = 0.65	U(3) = 0.87
TPOT(1) = 293.94	TPOT(2) = 293.96	TPOT(3) = 293.90
Q(1) = 0.00638		
P(1) = 1008.5		
N = 4		
NO(1) = 2.2	NO(2) = 2.4	NO(3) = 2.3
NO2(1) = 9.0	NO2(2) = 9.5	NO2(3) = 9.7
NOX(1) = 11.2	NOX(2) = 11.9	NOX(3) = 12.0
O3(1) = 1	O3(2) = 3	O3(3) = 5

Uhrzeit: 16:20

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.42	U(2) = 0.65	U(3) = 0.87
TPOT(1) = 293.90	TPOT(2) = 293.85	TPOT(3) = 293.89
Q(1) = 0.00617		
P(1) = 1008.6		
N = 4		
NO(1) = 2.1	NO(2) = 2.2	NO(3) = 2.3
NO2(1) = 8.9	NO2(2) = 9.7	NO2(3) = 9.7
NOX(1) = 11.0	NOX(2) = 11.9	NOX(3) = 12.0
O3(1) = 1	O3(2) = 3	O3(3) = 5

Uhrzeit: 16:25

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.36	U(2) = 0.52	U(3) = 0.76
TPOT(1) = 293.68	TPOT(2) = 293.54	TPOT(3) = 293.89
Q(1) = 0.00608		
P(1) = 1008.7		
N = 4		
NO(1) = 2.4	NO(2) = 2.4	NO(3) = 2.2
NO2(1) = 8.8	NO2(2) = 9.3	NO2(3) = 9.7
NOX(1) = 11.2	NOX(2) = 11.7	NOX(3) = 11.9
O3(1) = 1	O3(2) = 2	O3(3) = 2

Uhrzeit: 16:30

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.36	U(2) = 0.52	U(3) = 0.76
TPOT(1) = 293.72	TPOT(2) = 293.74	TPOT(3) = 293.89
Q(1) = 0.00600		
P(1) = 1008.7		
N = 4		
NO(1) = 2.1	NO(2) = 2.1	NO(3) = 2.2
NO2(1) = 9.0	NO2(2) = 9.4	NO2(3) = 9.8
NOX(1) = 11.0	NOX(2) = 11.5	NOX(3) = 11.9
O3(1) = 1	O3(2) = 2	O3(3) = 2

Tag: 14-SEP-84
Uhrzeit: 10:00

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.25	U(2) = 0.51	U(3) = 0.73
TPOT(1) = 291.47	TPOT(2) = 291.41	TPOT(3) = 291.37
Q(1) = 0.00760		
P(1) = 999.3		
N = 8		
NO(1) = 19	NO(2) = 20	NO(3) = 19
NO2(1) = 29	NO2(2) = 28	NO2(3) = 28
NOX(1) = 48	NOX(2) = 48	NOX(3) = 47
O3(1) = 0	O3(2) = 0	O3(3) = 0

Uhrzeit: 10:05

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.25	U(2) = 0.51	U(3) = 0.73
TPOT(1) = 291.53	TPOT(2) = 291.52	TPOT(3) = 291.47
Q(1) = 0.00764		
P(1) = 999.3		
N = 8		
NO(1) = 19.5	NO(2) = 18.5	NO(3) = 16
NO2(1) = 28.5	NO2(2) = 28.5	NO2(3) = 27
NOX(1) = 48	NOX(2) = 47	NOX(3) = 43
O3(1) = 0	O3(2) = 0	O3(3) = 0

Uhrzeit: 10:10

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.18	U(2) = 0.37	U(3) = 0.49
TPOT(1) = 291.73	TPOT(2) = 291.63	TPOT(3) = 291.76
Q(1) = 0.00765		
P(1) = 999.4		
N = 8		
NO(1) = 13	NO(2) = 17	NO(3) = 15
NO2(1) = 27	NO2(2) = 28	NO2(3) = 29
NOX(1) = 40	NOX(2) = 45	NOX(3) = 44
O3(1) = 2	O3(2) = 2	O3(3) = 2

Uhrzeit: 10:15

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.19	U(2) = 0.37	U(3) = 0.49
TPOT(1) = 291.98	TPOT(2) = 291.79	TPOT(3) = 291.86
Q(1) = 0.00777		
P(1) = 999.4		
N = 8		
NO(1) = 13	NO(2) = 11	NO(3) = 8.5
NO2(1) = 27	NO2(2) = 22	NO2(3) = 23.5
NOX(1) = 40	NOX(2) = 33	NOX(3) = 32
O3(1) = 2	O3(2) = 2	O3(3) = 2

Tag: 19-SEP-84
Uhrzeit: 10:00

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.49	U(2) = 2.57	U(3) = 4.51
TPOT(1) = 286.95	TPOT(2) = 286.89	TPOT(3) = 286.89
Q(1) = 0.00434		
P(1) = 999.1		
N = 8		
NO(1) = 4.2	NO(2) = 4.0	NO(3) = 4.5
NO2(1) = 7.2	NO2(2) = 8	NO2(3) = 8.5
NOX(1) = 11.3	NOX(2) = 12	NOX(3) = 13
O3(1) = 7	O3(2) = 8	O3(3) = 8

Uhrzeit: 10:05

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.49	U(2) = 2.57	U(3) = 4.51
TPOT(1) = 286.95	TPOT(2) = 286.89	TPOT(3) = 286.89
Q(1) = 0.00434		
P(1) = 999.1		
N = 8		
NO(1) = 4.2	NO(2) = 4.3	NO(3) = 4.3
NO2(1) = 7.2	NO2(2) = 7.8	NO2(3) = 8.3
NOX(1) = 11.3	NOX(2) = 12	NOX(3) = 12.6
O3(1) = 7	O3(2) = 8	O3(3) = 8

Uhrzeit: 10:10

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.66	U(2) = 2.83	U(3) = 4.63
TPOT(1) = 287.05	TPOT(2) = 287.00	TPOT(3) = 286.98
Q(1) = 0.00431		
P(1) = 999.2		
N = 8		
NO(1) = 5.3	NO(2) = 4.6	NO(3) = 4.8
NO2(1) = 7.3	NO2(2) = 8.7	NO2(3) = 8.4
NOX(1) = 12.6	NOX(2) = 13.3	NOX(3) = 13.1
O3(1) = 7	O3(2) = 8	O3(3) = 9

Uhrzeit: 10:15

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.66	U(2) = 2.83	U(3) = 4.63
TPOT(1) = 287.05	TPOT(2) = 287.00	TPOT(3) = 286.98
Q(1) = 0.00431		
P(1) = 999.2		
N = 8		
NO(1) = 5.3	NO(2) = 5.2	NO(3) = 5.2
NO2(1) = 7.3	NO2(2) = 8.8	NO2(3) = 9.3
NOX(1) = 12.6	NOX(2) = 14	NOX(3) = 14.5
O3(1) = 7	O3(2) = 8	O3(3) = 8

Uhrzeit: 10:20

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.49	U(2) = 2.53	U(3) = 4.30
TPOT(1) = 287.26	TPOT(2) = 287.23	TPOT(3) = 287.17
Q(1) = 0.00430		
P(1) = 999.3		
N = 8		
NO(1) = 5	NO(2) = 5	NO(3) = 5
NO2(1) = 7.8	NO2(2) = 8.3	NO2(3) = 9.3
NOX(1) = 12.8	NOX(2) = 13.3	NOX(3) = 14.3
O3(1) = 8	O3(2) = 9	O3(3) = 8

Uhrzeit: 10:25

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.49	U(2) = 2.53	U(3) = 4.30
TPOT(1) = 287.27	TPOT(2) = 287.24	TPOT(3) = 287.17
Q(1) = 0.00431		
P(1) = 999.3		
N = 8		
NO(1) = 5	NO(2) = 5	NO(3) = 5
NO2(1) = 7.8	NO2(2) = 8.2	NO2(3) = 9.3
NOX(1) = 12.8	NOX(2) = 13.2	NOX(3) = 14.3
O3(1) = 8	O3(2) = 8	O3(3) = 8

Uhrzeit: 11:00

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.73	U(2) = 2.99	U(3) = 4.92
TPOT(1) = 287.27	TPOT(2) = 287.24	TPOT(3) = 287.17
Q(1) = 0.00418		
P(1) = 999.3		
N = 8		
NO(1) = 5.1	NO(2) = 5.1	NO(3) = 5.1
NO2(1) = 7.8	NO2(2) = 8.6	NO2(3) = 9.2
NOX(1) = 12.9	NOX(2) = 13.7	NOX(3) = 14.3
O3(1) = 9	O3(2) = 10	O3(3) = 9

Uhrzeit: 11:05

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.73	U(2) = 2.99	U(3) = 4.92
TPOT(1) = 287.25	TPOT(2) = 287.23	TPOT(3) = 287.17
Q(1) = 0.00417		
P(1) = 999.3		
N = 8		
NO(1) = 5.1	NO(2) = 5.1	NO(3) = 5.3
NO2(1) = 7.8	NO2(2) = 8.4	NO2(3) = 9.2
NOX(1) = 12.9	NOX(2) = 13.5	NOX(3) = 14.4
O3(1) = 9	O3(2) = 9	O3(3) = 9

Uhrzeit: 11:15

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.64	U(2) = 2.79	U(3) = 4.66
TPOT(1) = 287.23	TPOT(2) = 287.17	TPOT(3) = 287.16
Q(1) = 0.00411		
P(1) = 999.4		
N = 8		
NO(1) = 6.3	NO(2) = 5.9	NO(3) = 5.5
NO2(1) = 7.8	NO2(2) = 8.4	NO2(3) = 9.8
NOX(1) = 13.9	NOX(2) = 14.3	NOX(3) = 15.3
O3(1) = 9	O3(2) = 8	O3(3) = 9

Tag: 20-SEP-84

Uhrzeit: 11:25

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 2.15	U(2) = 3.74	U(3) = 5.21
TPOT(1) = 289.87	TPOT(2) = 289.80	TPOT(3) = 289.90
Q(1) = 0.00508		
P(1) = 998.9		
N = 8		
HNO3(1) = 0.16	HNO3(2) = 0.20	HNO3(3) = 0.37

Tag: 21-SEP-84

Uhrzeit: 11:08

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 2.00	U(2) = 3.56	U(3) = 5.10
TPOT(1) = 288.36	TPOT(2) = 288.41	TPOT(3) = 288.18
Q(1) = 0.00342		
P(1) = 993.8		
N = 8		
HNO3(1) = 0.27	HNO3(2) = 0.45	HNO3(3) = 1.25

Tag: 25-SEP-84

Uhrzeit: 10:15

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.89	U(2) = 3.07	U(3) = 4.30
TPOT(1) = 283.82	TPOT(2) = 283.55	TPOT(3) = 283.49
Q(1) = 0.00469		
P(1) = 999.7		
N = 8		
NO(1) = 3.4	NO(2) = 3.7	NO(3) = 4.1
NO2(1) = 7.9	NO2(2) = 8.9	NO2(3) = 9.2
NOX(1) = 11.3	NOX(2) = 12.6	NOX(3) = 13.3

Uhrzeit: 10:20

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.69	U(2) = 3.07	U(3) = 4.30
TPOT(1) = 283.84	TPOT(2) = 283.55	TPOT(3) = 283.49
Q(1) = 0.00469		
P(1) = 999.7		
N = 8		
NO(1) = 3.4	NO(2) = 3.4	NO(3) = 3.7
NO2(1) = 7.9	NO2(2) = 8.6	NO2(3) = 9.1
NOX(1) = 11.3	NOX(2) = 12.0	NOX(3) = 12.8

Uhrzeit: 10:35

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.59	U(2) = 2.80	U(3) = 3.65
TPOT(1) = 284.10	TPOT(2) = 283.85	TPOT(3) = 283.68
Q(1) = 0.00472		
P(1) = 999.8		
N = 8		
NO(1) = 3.5	NO(2) = 3.4	NO(3) = 3.0
NO2(1) = 8.2	NO2(2) = 8.8	NO2(3) = 9.3
NOX(1) = 17.7	NOX(2) = 12.2	NOX(3) = 12.3
O3(1) = 10	O3(2) = 11	O3(3) = 12

Uhrzeit: 10:40

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.59	U(2) = 2.80	U(3) = 3.65
TPOT(1) = 284.12	TPOT(2) = 283.89	TPOT(3) = 283.68
Q(1) = 0.00473		
P(1) = 999.8		
N = 8		
NO(1) = 2.9	NO(2) = 2.8	NO(3) = 2.5
NO2(1) = 8.9	NO2(2) = 9.7	NO2(3) = 10.8
NOX(1) = 11.8	NOX(2) = 12.5	NOX(3) = 13.3
O3(1) = 10	O3(2) = 9	O3(3) = 12

Uhrzeit: 11:15

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.87	U(2) = 3.30	U(3) = 4.54
TPOT(1) = 284.83	TPOT(2) = 284.57	TPOT(3) = 284.37
Q(1) = 0.00490		
P(1) = 999.9		
N = 8		
HNO3(1) = 0.45	HNO3(2) = 0.67	HNO3(3) = 1.30

Tag: 28-SEP-84

Uhrzeit: 6:00

Z(1) = 0.40
U(1) = 0.52
TPOT(1) = 282.12
Q(1) = 0.00439

Z(2) = 2.60
U(2) = 1.07
TPOT(2) = 282.49

Z(3) = 17.20
U(3) = 2.01
TPOT(3) = 281.39

P(1) = 1005.3

DUNKEL

NO(1) = 2.2
NO2(1) = 8.3
NOX(1) = 10.5
O3(1) = 0

NO(2) = 1.8
NO2(2) = 9.4
NOX(2) = 11.2
O3(2) = 0

NO(3) = 1.3
NO2(3) = 9.7
NOX(3) = 11.0
O3(3) = 0

Uhrzeit: 6.05

Z(1) = 0.40
U(1) = 0.52
TPOT(1) = 281.87
Q(1) = 0.00432

Z(2) = 2.60
U(2) = 1.07
TPOT(2) = 282.24

Z(3) = 17.20
U(3) = 2.01
TPOT(3) = 281.29

P(1) = 1005.3

DUNKEL

NO(1) = 2.2
NO2(1) = 8.3
NOX(1) = 10.5
O3(1) = 0

NO(2) = 2.2
NO2(2) = 10.3
NOX(2) = 12.5
O3(2) = 0

NO(3) = 1.7
NO2(3) = 10.8
NOX(3) = 12.5
O3(3) = 0

Uhrzeit: 6:30

Z(1) = 0.40
U(1) = 0.25
TPOT(1) = 281.73
Q(1) = 0.00423

Z(2) = 2.60
U(2) = 0.74
TPOT(2) = 282.30

Z(3) = 17.20
U(3) = 1.44
TPOT(3) = 281.20

P(1) = 1005.2

DUNKEL

NO(1) = 2.5
NO2(1) = 9.2
NOX(1) = 11.7
O3(1) = 0

NO(2) = 2.0
NO2(2) = 10.2
NOX(2) = 12.2
O3(2) = 0

NO(3) = 1.6
NO2(3) = 10.5
NOX(3) = 12.1
O3(3) = 0

Uhrzeit: 6:35

Z(1) = 0.40
U(1) = 0.25
TPOT(1) = 281.71
Q(1) = 0.00422

Z(2) = 2.60
U(2) = 0.74
TPOT(2) = 281.95

Z(3) = 17.20
U(3) = 1.44
TPOT(3) = 281.10

P(1) = 1005.2

DUNKEL

NO(1) = 2.5
NO2(1) = 9.2
NOX(1) = 11.7
O3(1) = 0

NO(2) = 2.5
NO2(2) = 10.6
NOX(2) = 13.1
O3(2) = 0

NO(3) = 2.4
NO2(3) = 11.5
NOX(3) = 13.9
O3(3) = 0

Uhrzeit: 6:50

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.14	U(2) = 0.62	U(3) = 1.17
TPOT(1) = 281.70	TPOT(2) = 282.42	TPOT(3) = 281.11
Q(1) = 0.00413		
P(1) = 1005.0		
DUNKEL		
NO(1) = 5.5	NO(2) = 5.3	NO(3) = 5.4
NO2(1) = 4.5	NO2(2) = 11.4	NO2(3) = 11.3
NOX(1) = 10	NOX(2) = 16.7	NOX(3) = 16.7
O3(1) = 0	O3(2) = 0	O3(3) = 0

Uhrzeit: 6:55

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.14	U(2) = 0.62	U(3) = 1.17
TPOT(1) = 282.00	TPOT(2) = 282.67	TPOT(3) = 281.21
Q(1) = 0.00422		
P(1) = 1005.0		
DUNKEL		
NO(1) = 5.5	NO(2) = 6.2	NO(3) = 6.6
NO2(1) = 4.5	NO2(2) = 9.4	NO2(3) = 11.2
NOX(1) = 10	NOX(2) = 15.6	NOX(3) = 17.8
O3(1) = 0	O3(2) = 0	O3(3) = 0

Uhrzeit: 8:50

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.86	U(2) = 1.15	U(3) = 1.90
TPOT(1) = 281.91	TPOT(2) = 281.73	TPOT(3) = 281.78
Q(1) = 0.00391		
P(1) = 1004.2		
N = 2		
NO(1) = 14.5	NO(2) = 15	NO(3) = 14.3
NO2(1) = 9.5	NO2(2) = 11	NO2(3) = 12.7
NOX(1) = 24	NOX(2) = 26	NOX(3) = 27
O3(1) = 2	O3(2) = 2	O3(3) = 2

Uhrzeit: 8:55

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.65	U(2) = 1.15	U(3) = 1.90
TPOT(1) = 281.93	TPOT(2) = 281.68	TPOT(3) = 281.88
Q(1) = 0.00392		
P(1) = 1004.2		
N = 2		
NO(1) = 14.5	NO(2) = 18.2	NO(3) = 18.2
NO2(1) = 9.5	NO2(2) = 9.8	NO2(3) = 12.8
NOX(1) = 24	NOX(2) = 28	NOX(3) = 31
O3(1) = 2	O3(2) = 2	O3(3) = 2

Tag: 3-OCT-84
Uhrzeit: 10:20

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.97	U(2) = 1.74	U(3) = 2.62
TPOT(1) = 286.93	TPOT(2) = 286.89	TPOT(3) = 286.77
Q(1) = 0.00529		
P(1) = 994.4		
N = 7		
NO(1) = 1	NO(2) = 1	NO(3) = 1
NO2(1) = 2.6	NO2(2) = 2.8	NO2(3) = 2.9
NOX(1) = 3.5	NOX(2) = 3.8	NOX(3) = 3.9
O3(1) = 13	O3(2) = 18	O3(3) = 19

Uhrzeit: 10:05

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 0.97	U(2) = 1.74	U(3) = 2.62
TPOT(1) = 287.00	TPOT(2) = 286.96	TPOT(3) = 286.87
Q(1) = 0.00531		
P(1) = 994.4		
N = 7		
NO(1) = 1	NO(2) = 1	NO(3) = 1
NO2(1) = 2.6	NO2(2) = 2.8	NO2(3) = 2.9
NOX(1) = 3.5	NOX(2) = 3.8	NOX(3) = 3.9
O3(1) = 13	O3(2) = 14	O3(3) = 21

Uhrzeit: 10:10

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.20	U(2) = 1.69	U(3) = 2.81
TPOT(1) = 287.01	TPOT(2) = 286.94	TPOT(3) = 286.97
Q(1) = 0.00525		
P(1) = 994.4		
N = 7		
NO(1) = 1.3	NO(2) = 1.2	NO(3) = 1.1
NO2(1) = 3.1	NO2(2) = 3.8	NO2(3) = 4.6
NOX(1) = 4.4	NOX(2) = 5	NOX(3) = 5.7
O3(1) = 17	O3(2) = 20	O3(3) = 22

Uhrzeit: 11:00

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.20	U(2) = 1.69	U(3) = 2.81
TPOT(1) = 287.46	TPOT(2) = 287.43	TPOT(3) = 287.47
Q(1) = 0.00541		
P(1) = 994.4		
N = 7		
NO(1) = 1.4	NO(2) = 1.4	NO(3) = 1.4
NO2(1) = 3.4	NO2(2) = 3.4	NO2(3) = 3.8
NOX(1) = 4.8	NOX(2) = 4.8	NOX(3) = 5.2
O3(1) = 15	O3(2) = 21	O3(3) = 24

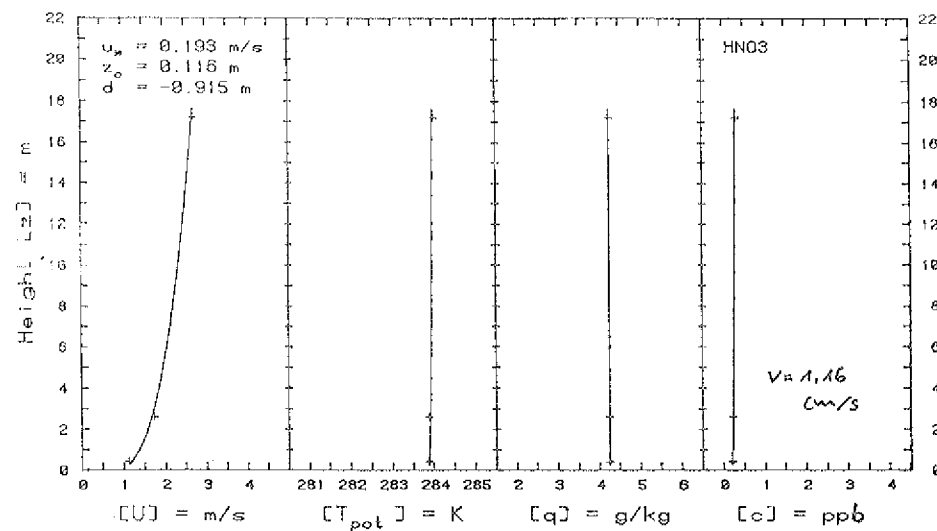
Uhrzeit: 11:05

Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.29	U(2) = 1.95	U(3) = 3.08
TPOT(1) = 287.59	TPOT(2) = 287.45	TPOT(3) = 287.57
Q(1) = 0.00546		
P(1) = 994.4		
N = 7		
NO(1) = 1.4	NO(2) = 1.3	NO(3) = 1.2
NO2(1) = 3.4	NO2(2) = 3.8	NO2(3) = 4.8
NOX(1) = 4.8	NOX(2) = 5.2	NOX(3) = 6
O3(1) = 15	O3(2) = 19	O3(3) = 22

Uhrzeit: 11:25

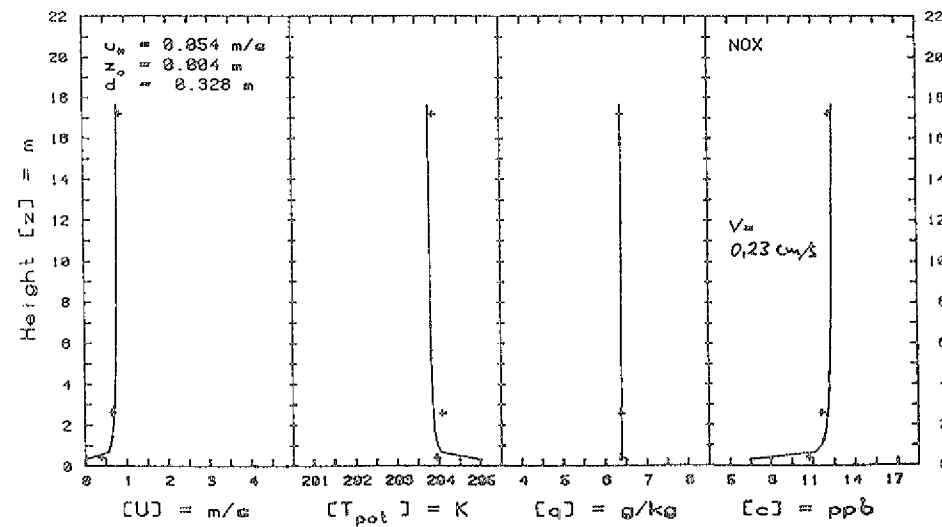
Z(1) = 0.40	Z(2) = 2.60	Z(3) = 17.20
U(1) = 1.09	U(2) = 1.87	U(3) = 2.69
TPOT(1) = 288.83	TPOT(2) = 288.74	TPOT(3) = 288.76
Q(1) = 0.00585		
P(1) = 994.6		
N = 7		
HNO3(1) = 0.08	HNO3(2) = 0.17	HNO3(3) = 0.24

JUELICH, 6-SEP-84, 11:42 LT

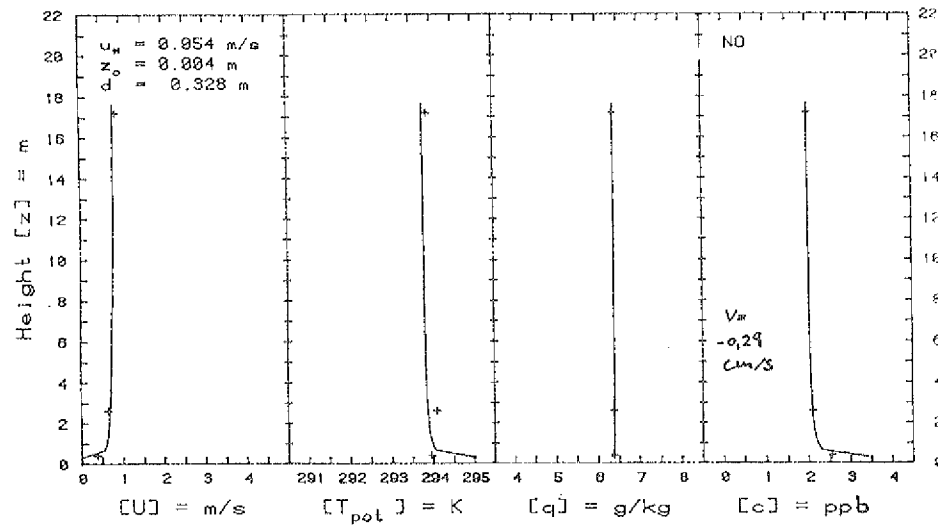


- A 28 -

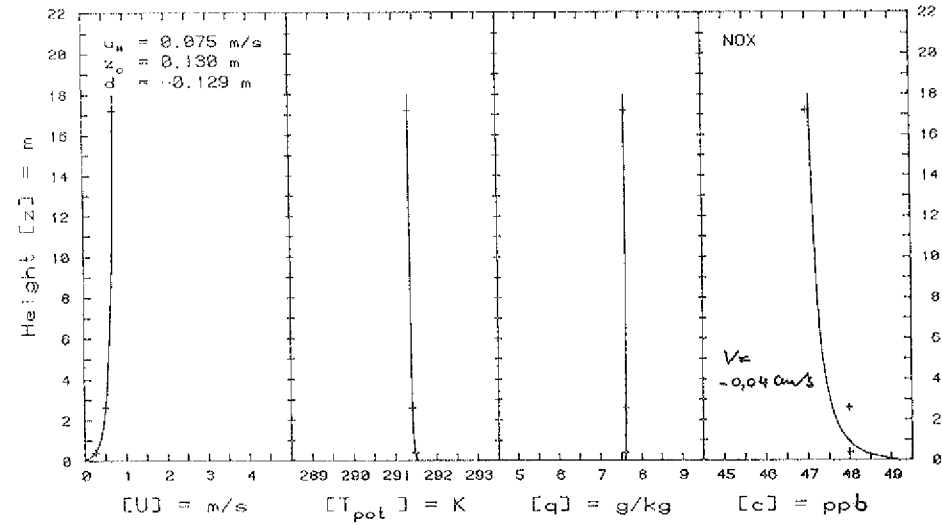
JUELICH, 13-SEP-84, 16:10 LT



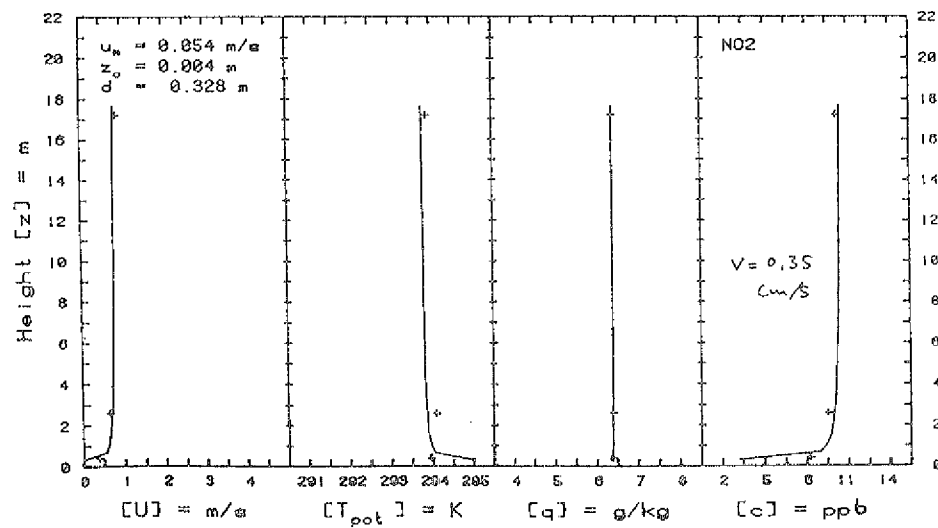
JUELICH, 13-SEP-84, 16:10 LT



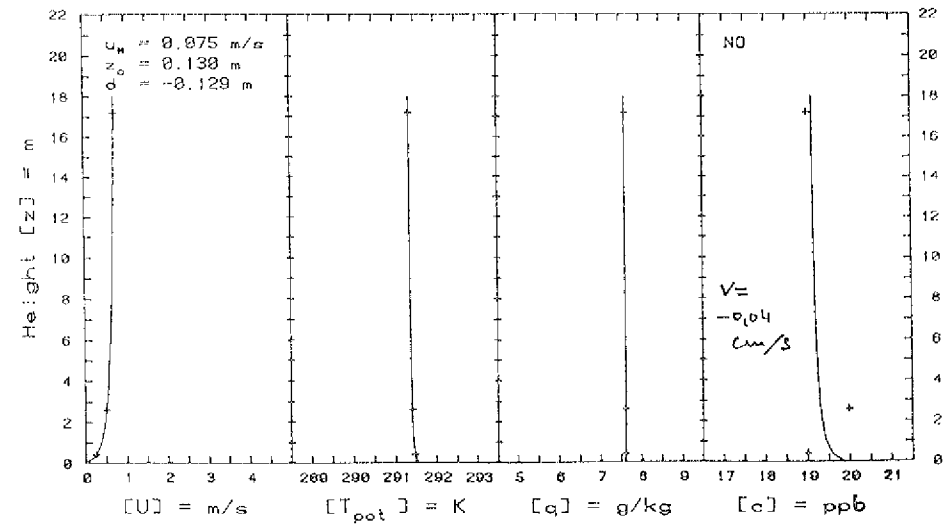
JUELICH, 14-SEP-84, 10:00 LT



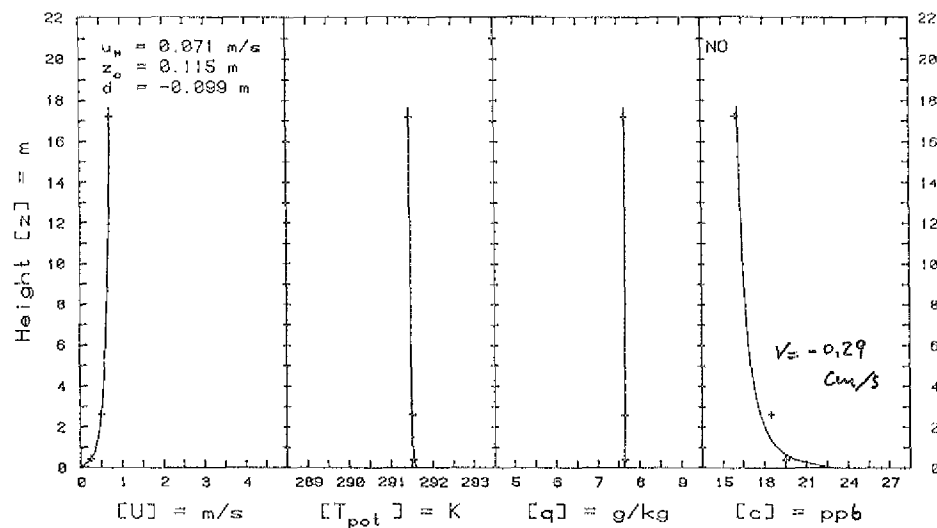
JUELICH, 13-SEP-84, 16:10 LT



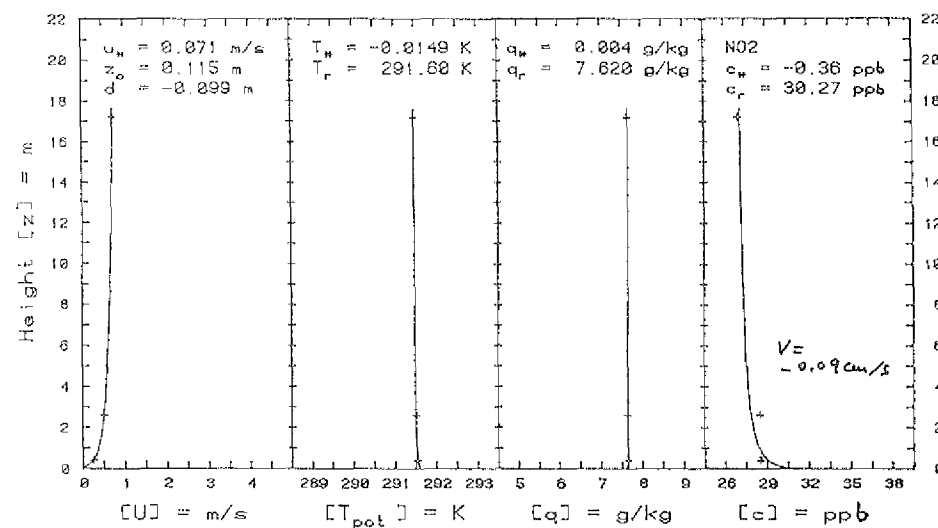
JUELICH, 14-SEP-84, 10:00 LT



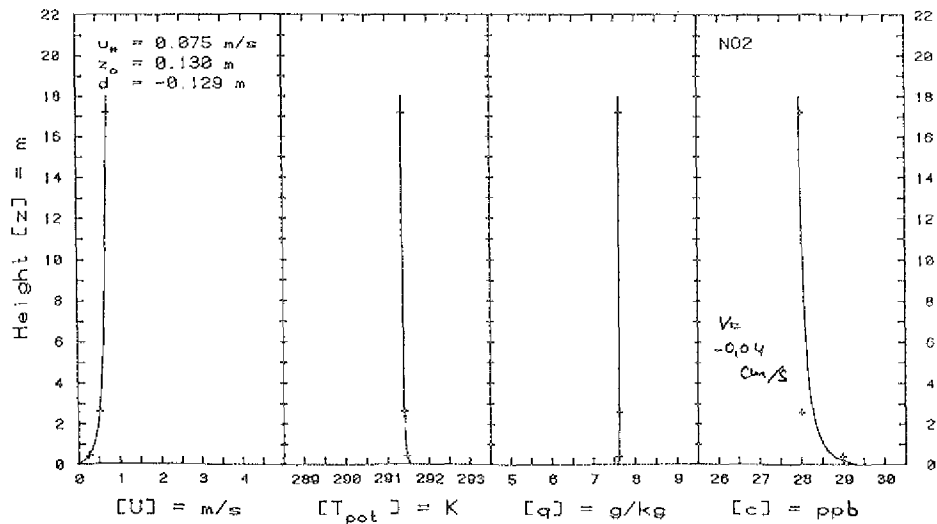
JUELICH, 14-SEP-84, 10:05 LT



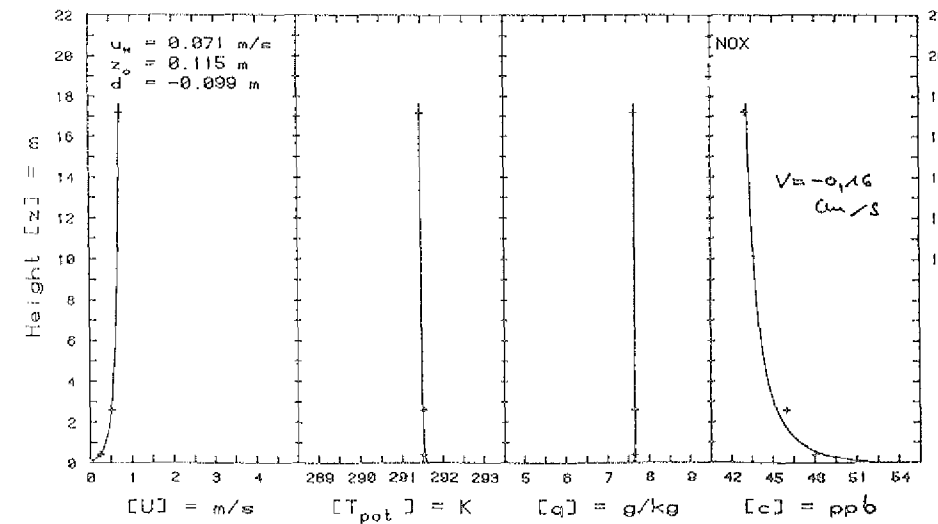
JUELICH, 14-SEP-84, 10:05 LT



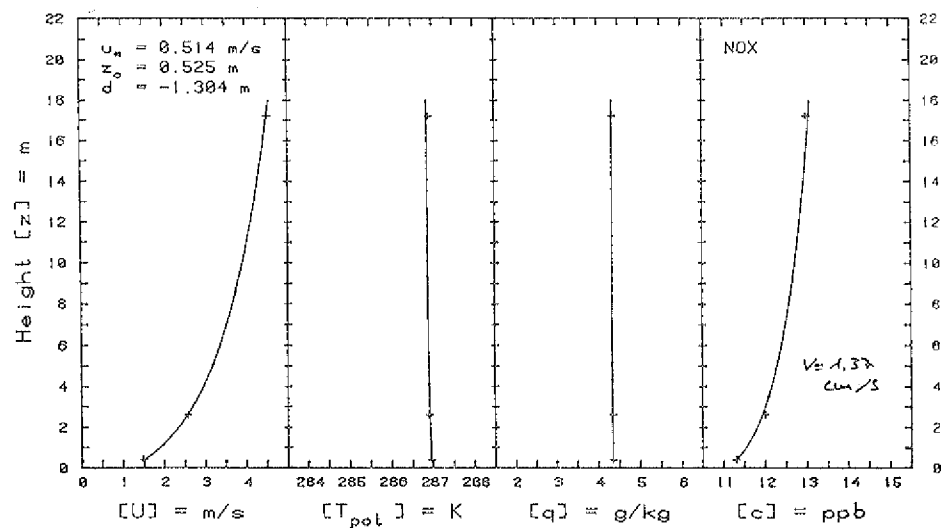
JUELICH, 14-SEP-84, 10:00 LT



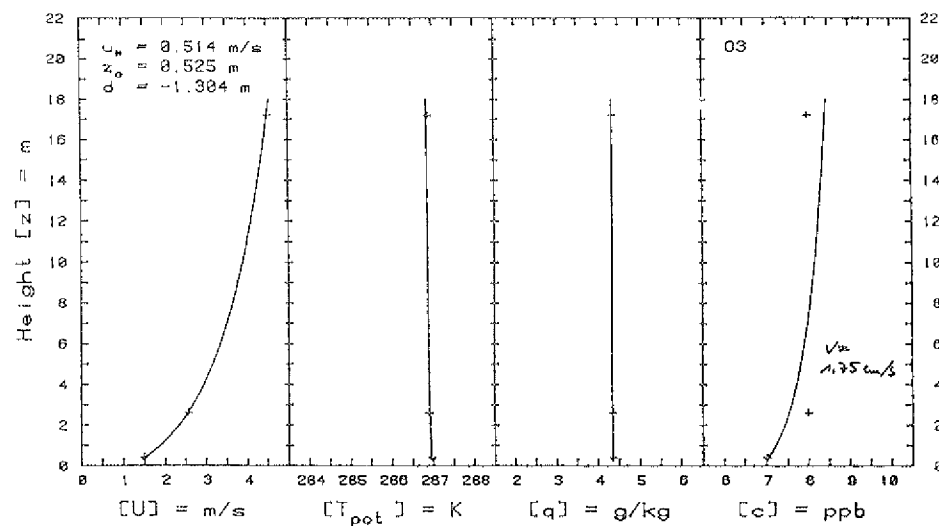
JUELICH, 14-SEP-84, 10:05 LT



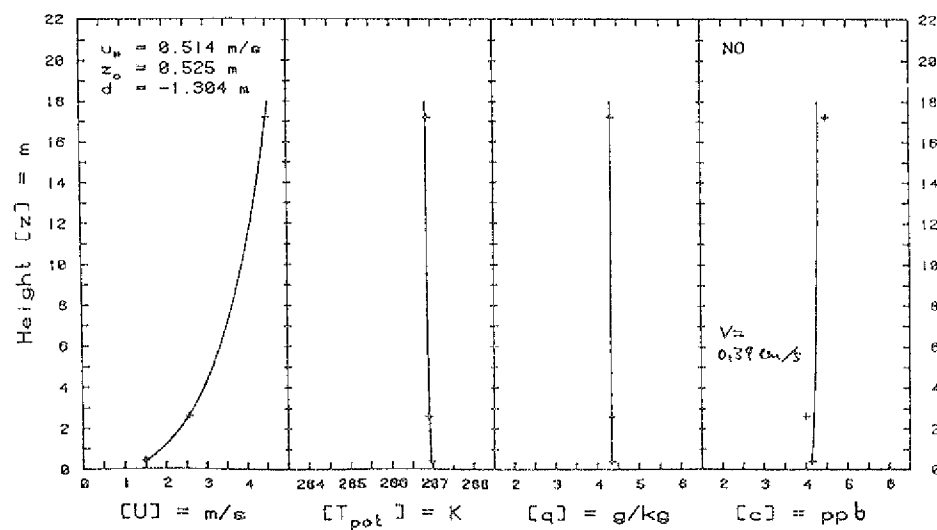
JUELICH, 19-SEP-84, 10:00 LT



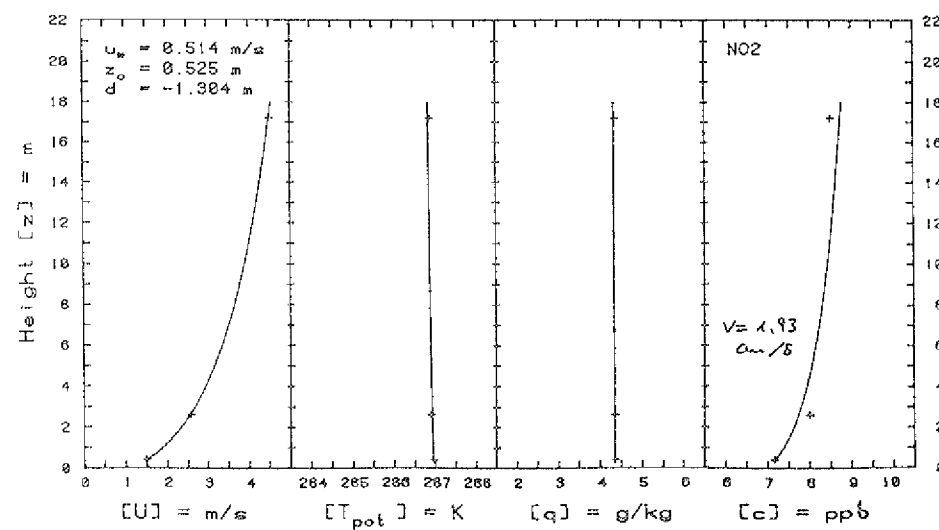
JUELICH, 19-SEP-84, 10:00 LT



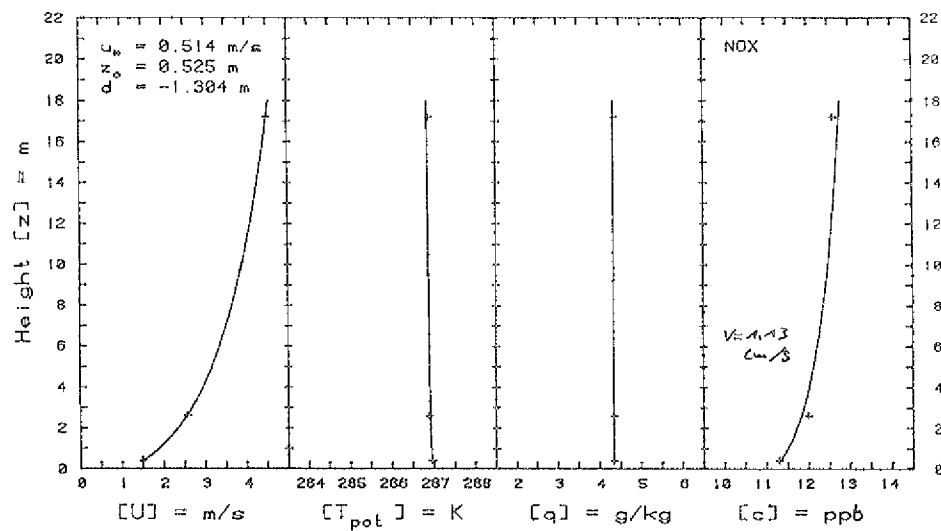
JUELICH, 19-SEP-84, 10:00 LT



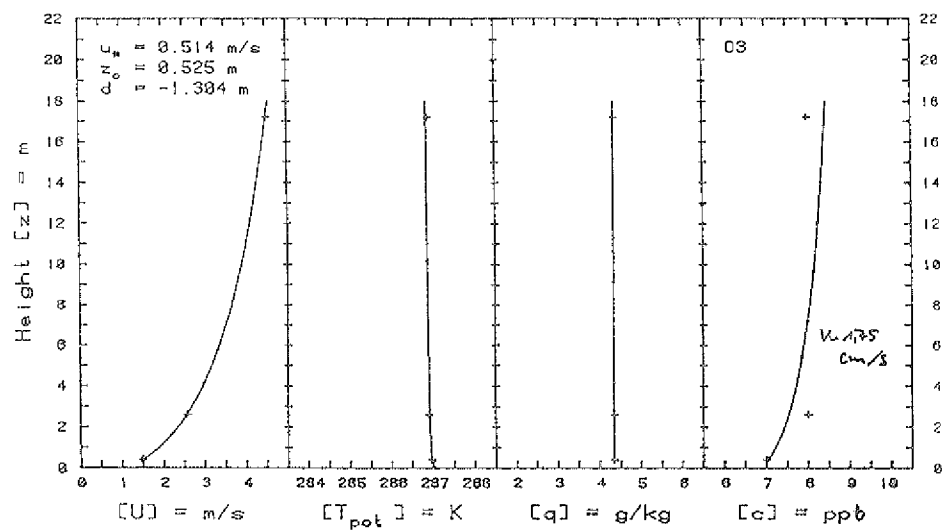
JUELICH, 19-SEP-84, 10:00 LT



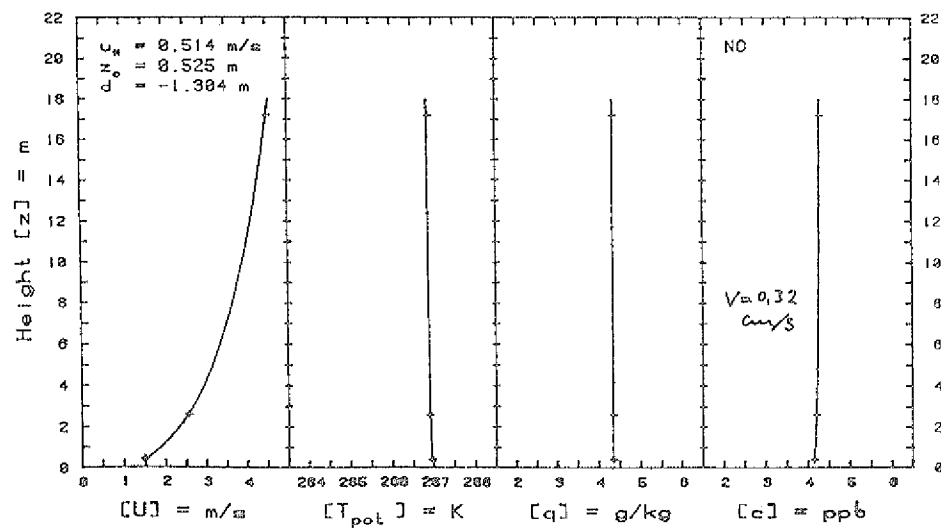
JUELICH, 19-SEP-84, 10:05 LT



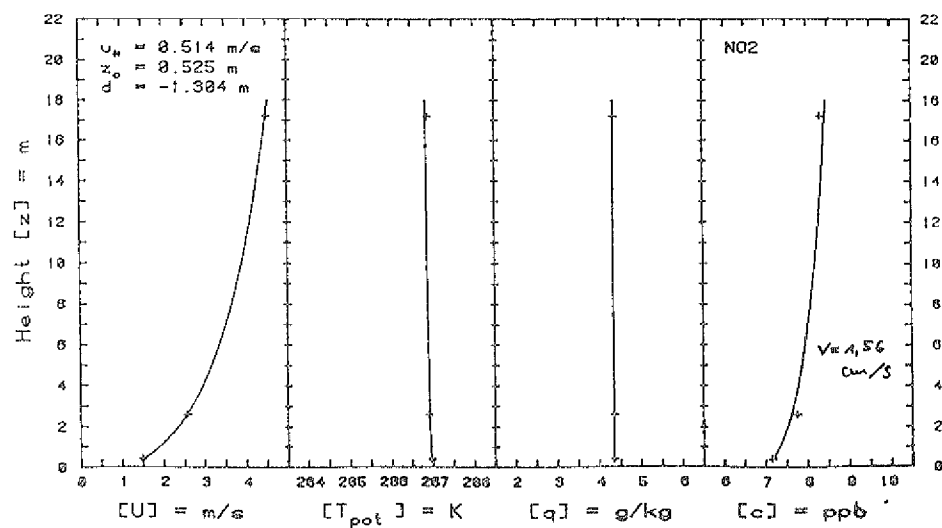
JUELICH, 19-SEP-84, 10:05 LT



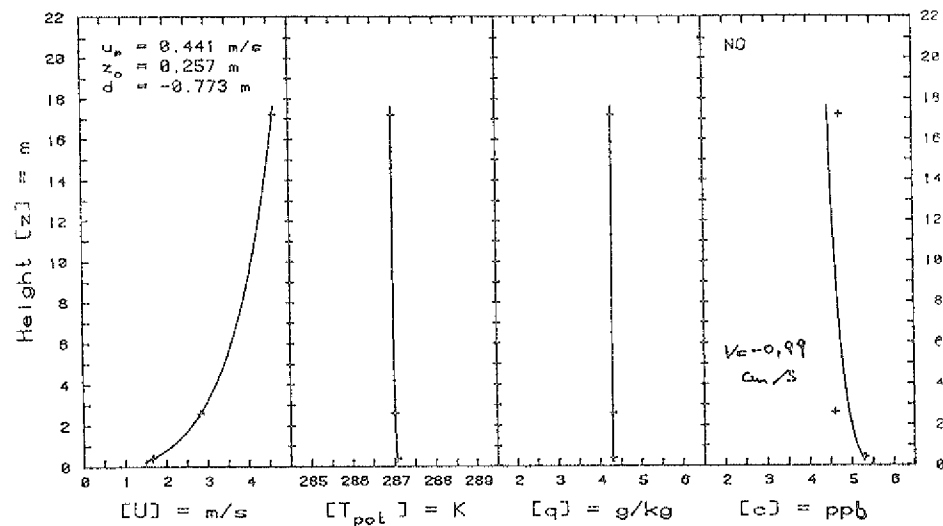
JUELICH, 19-SEP-84, 10:05 LT



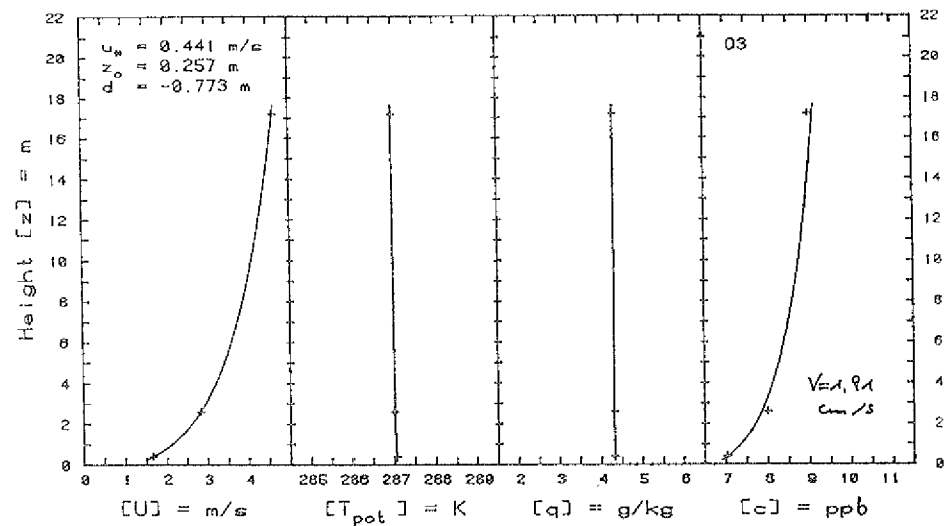
JUELICH, 19-SEP-84, 10:05 LT



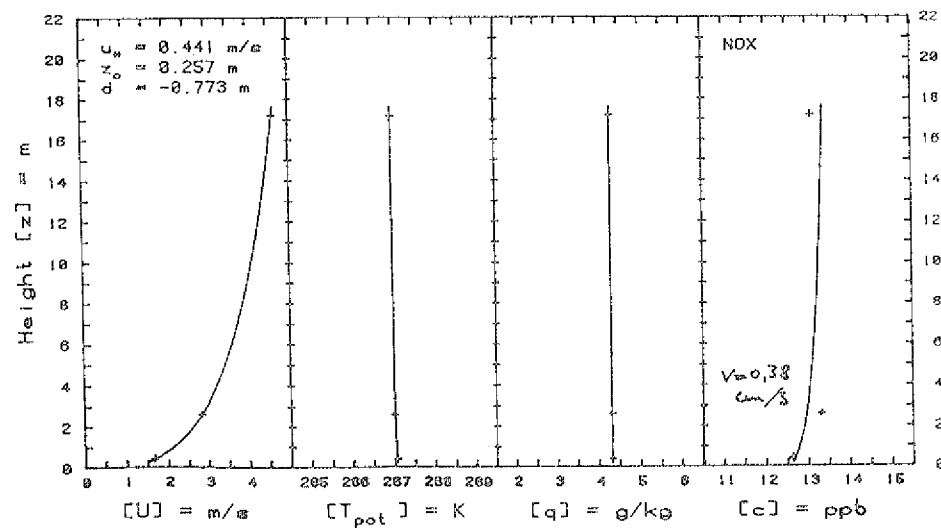
JUELICH, 19-SEP-84, 10:10 LT



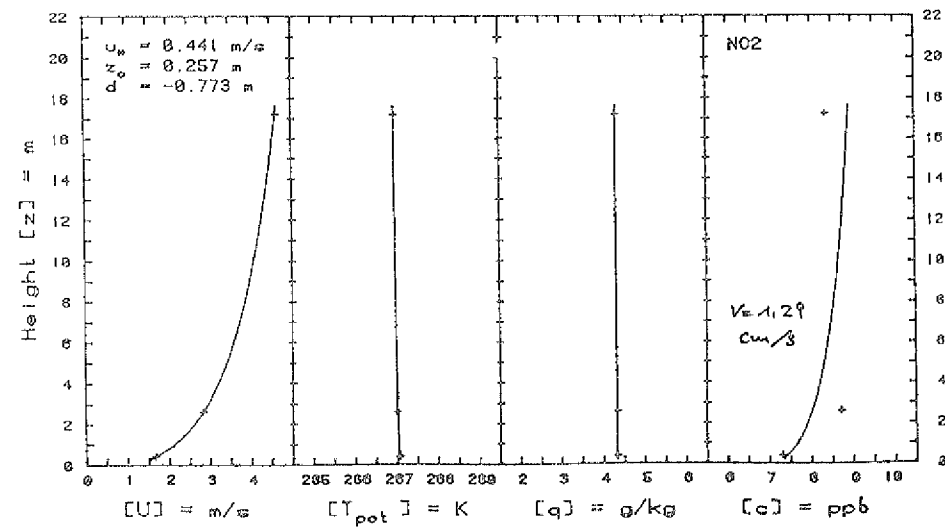
JUELICH, 19-SEP-84, 10:10 LT



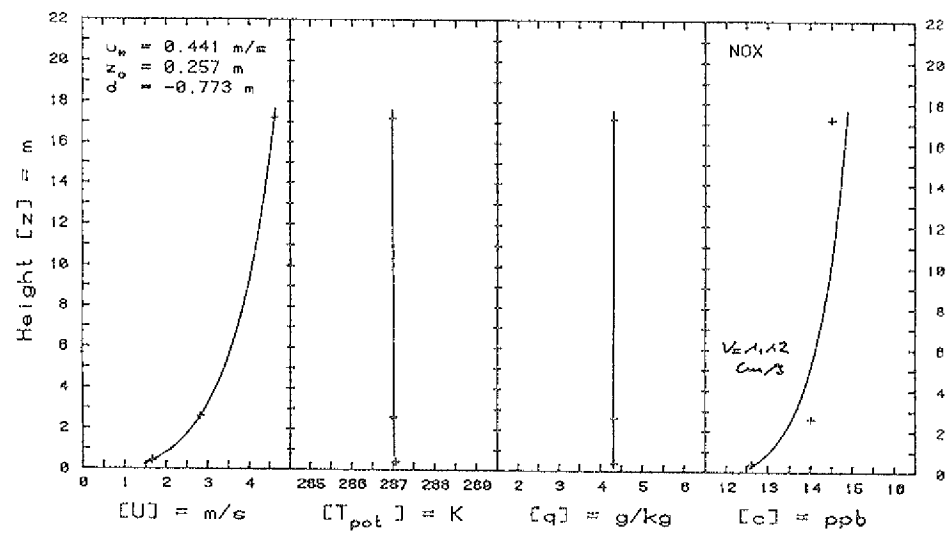
JUELICH, 19-SEP-84, 10:10 LT



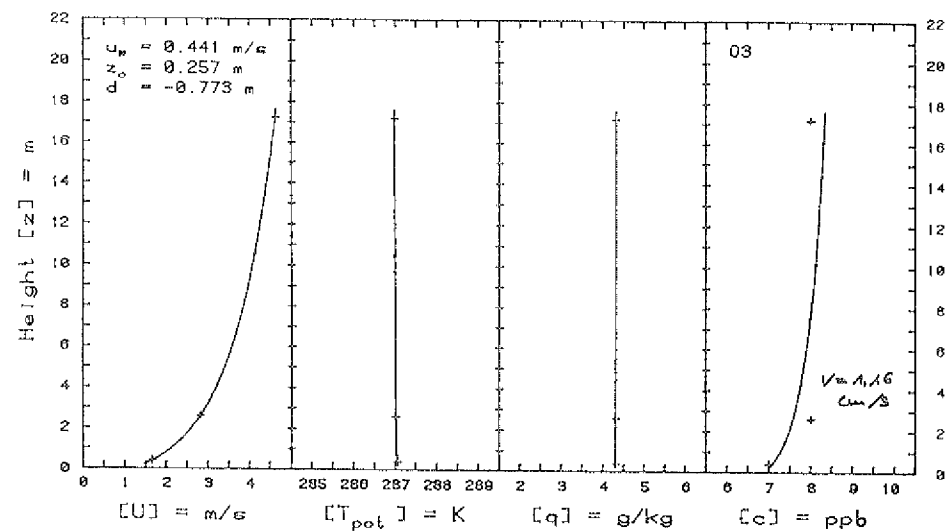
JUELICH, 19-SEP-84, 10:10 LT



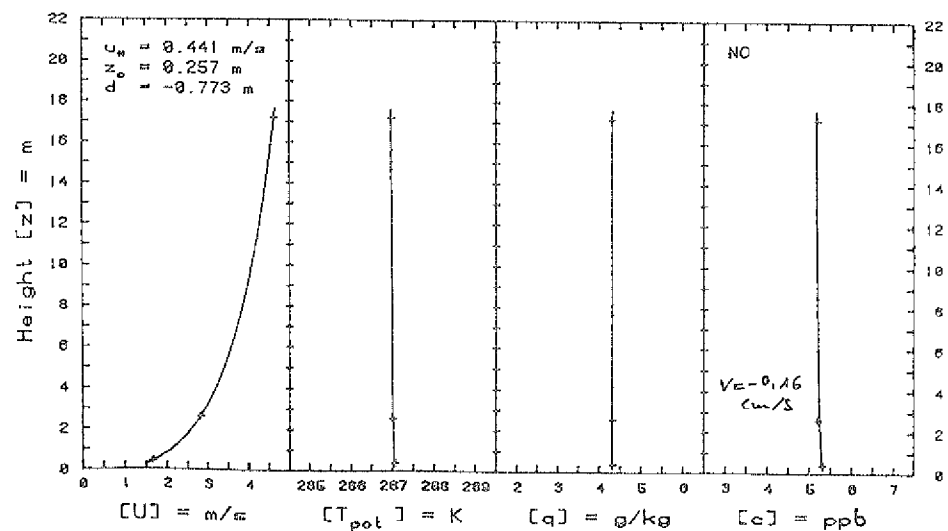
JUELICH, 19-SEP-84, 10:15 LT



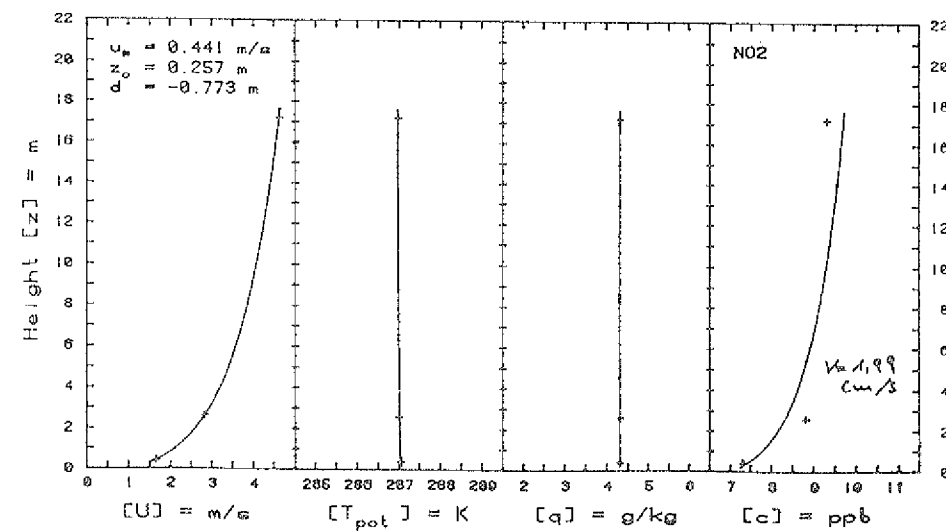
JUELICH, 19-SEP-84, 10:15 LT



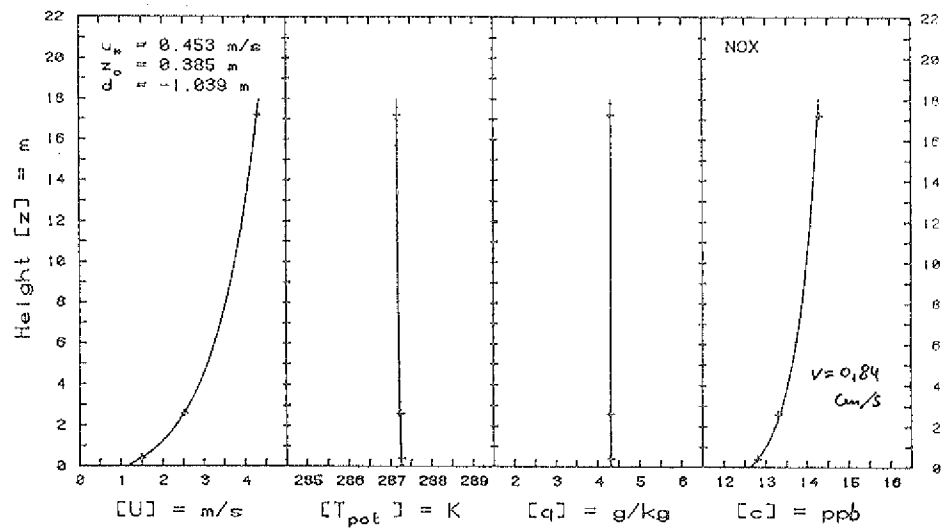
JUELICH, 19-SEP-84, 10:15 LT



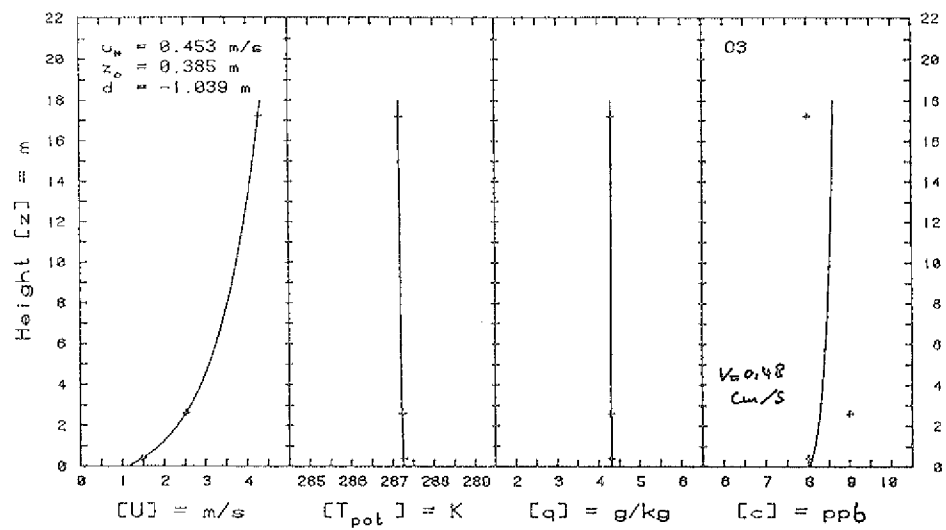
JUELICH, 19-SEP-84, 10:15 LT



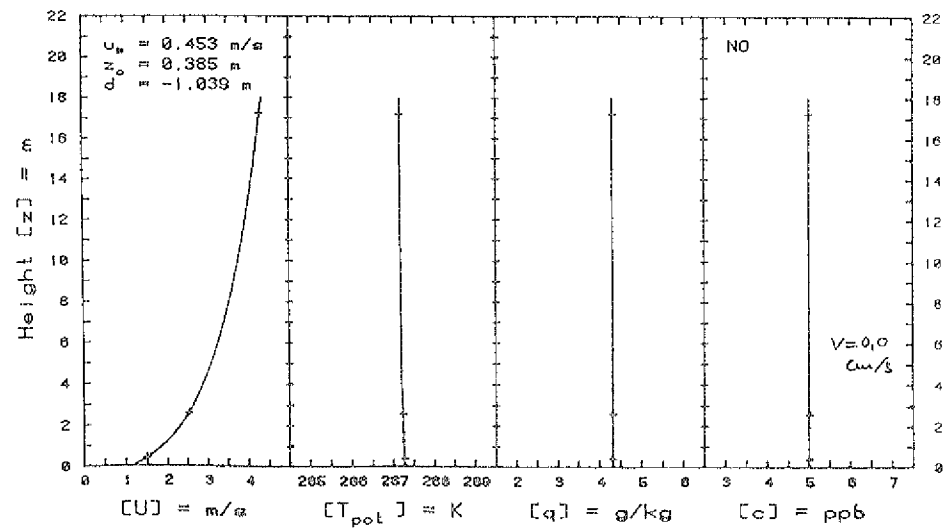
JUELICH, 19-SEP-84, 10:20 LT



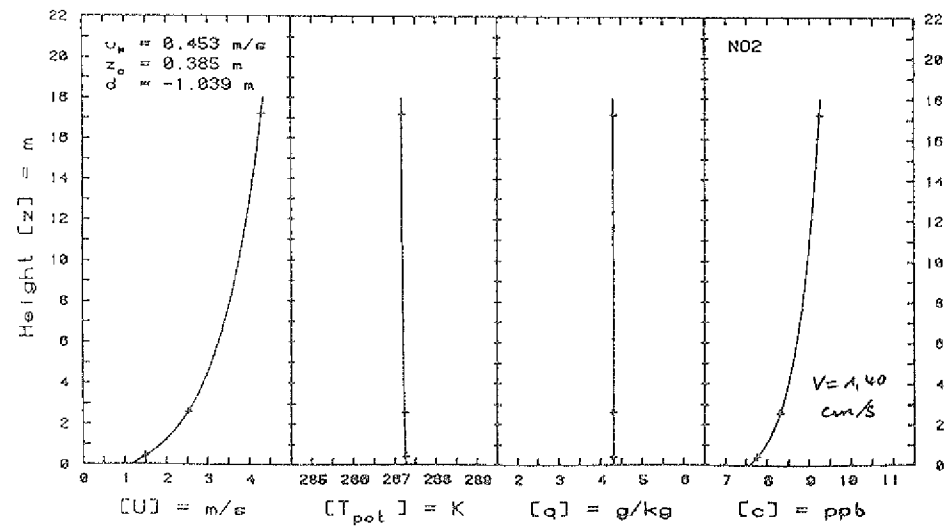
JUELICH, 19-SEP-84, 10:20 LT



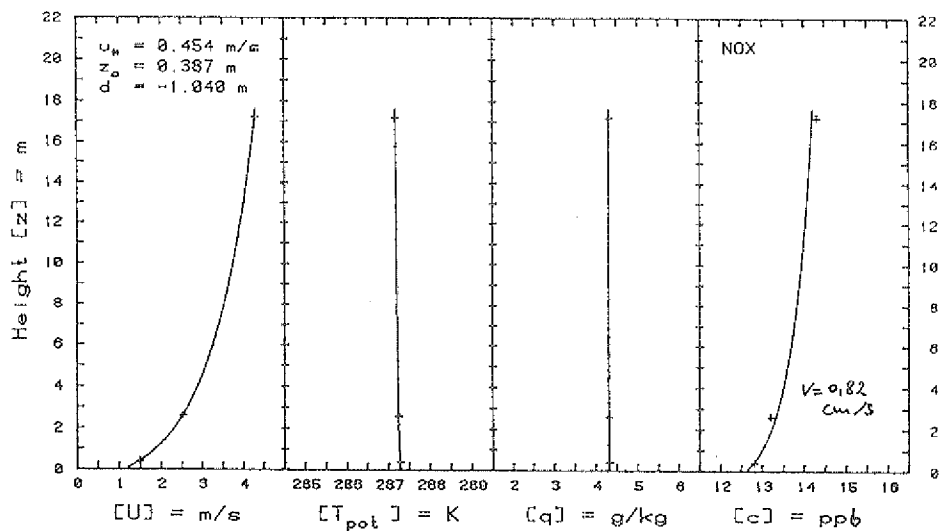
JUELICH, 19-SEP-84, 10:20 LT



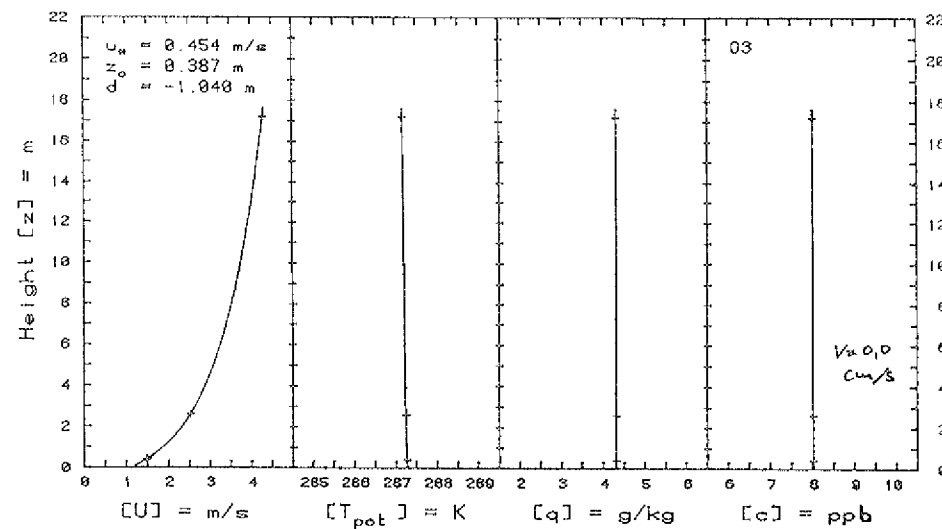
JUELICH, 19-SEP-84, 10:20 LT



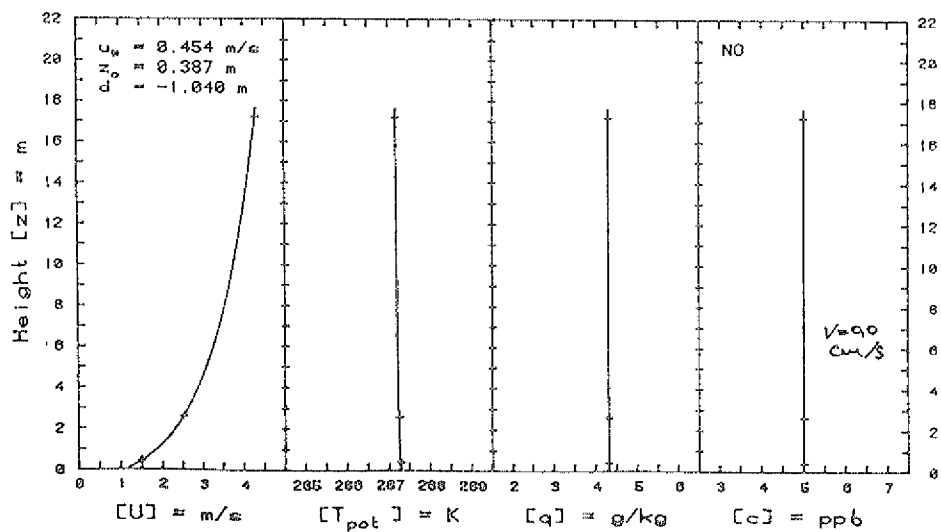
JUELICH, 19-SEP-84, 10:25 LT



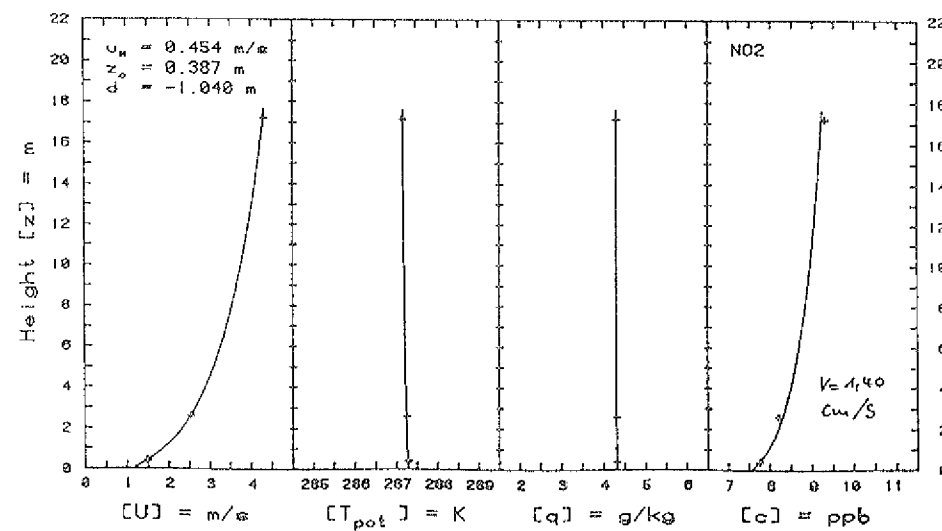
JUELICH, 19-SEP-84, 10:25 LT



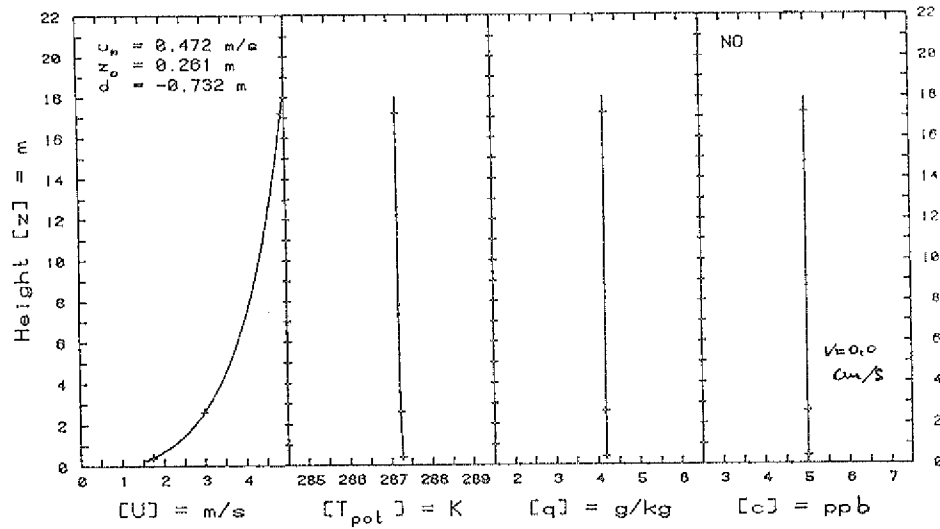
JUELICH, 19-SEP-84, 10:25 LT



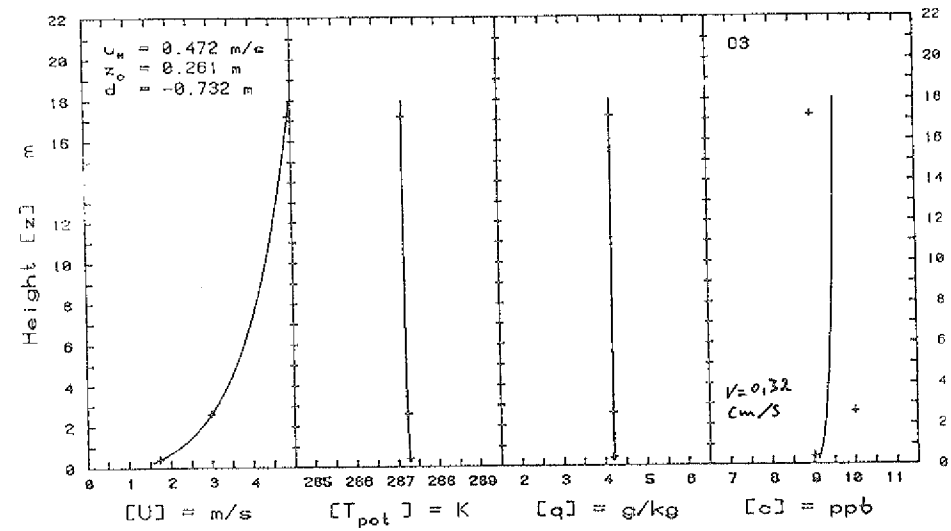
JUELICH, 19-SEP-84, 10:25 LT



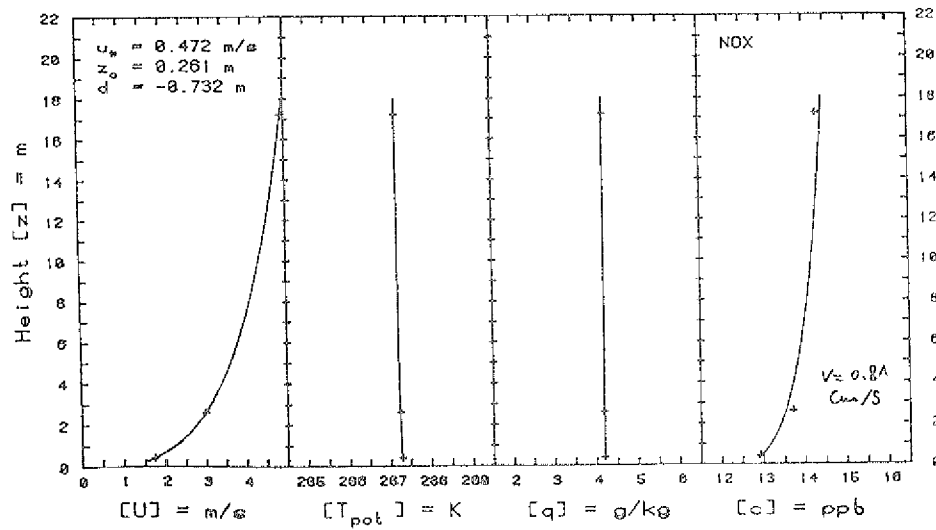
JUELICH, 19-SEP-84, 11:00 LT



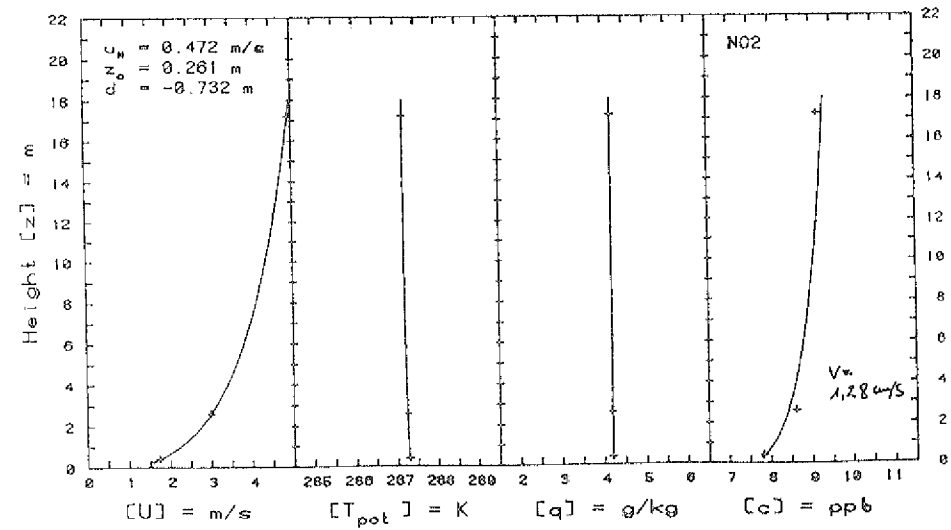
JUELICH, 19-SEP-84, 11:00 LT



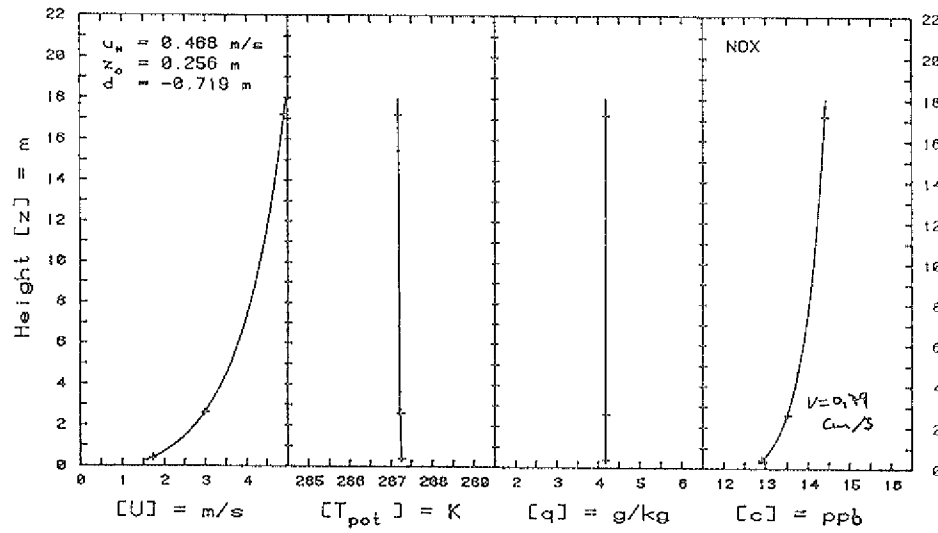
JUELICH, 19-SEP-84, 11:00 LT



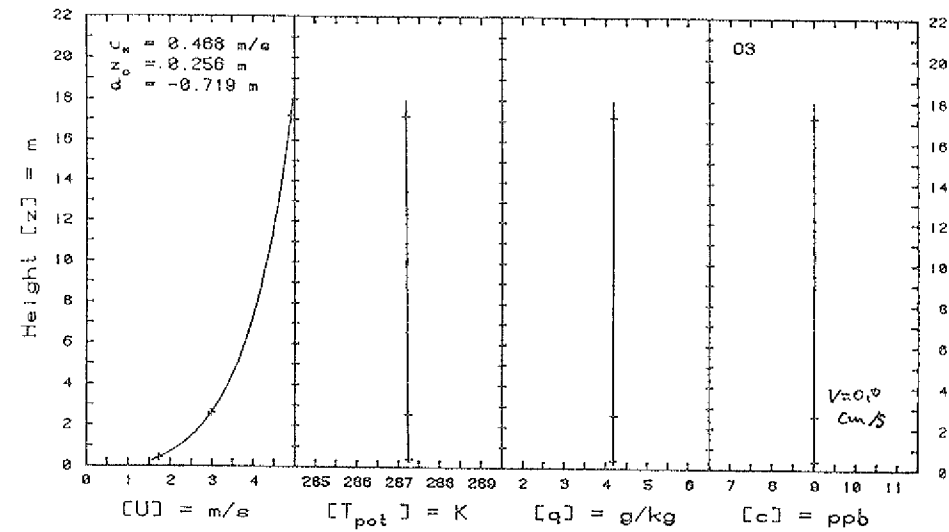
JUELICH, 19-SEP-84, 11:00 LT



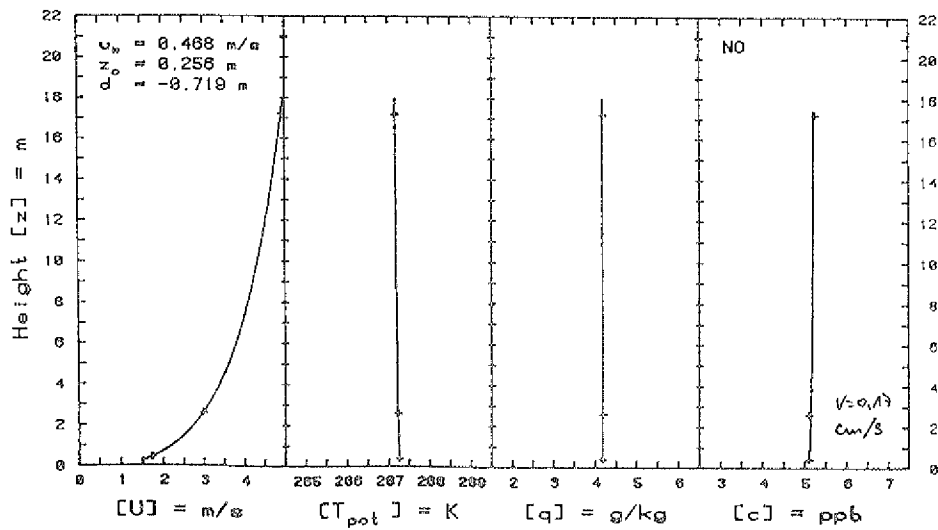
JUELICH, 19-SEP-84, 11:05 LT



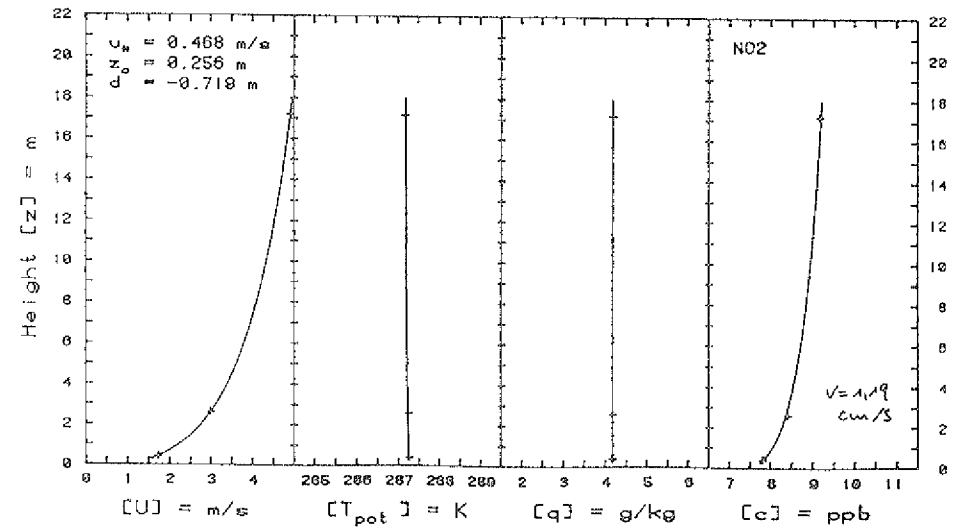
JUELICH, 19-SEP-84, 11:05 LT



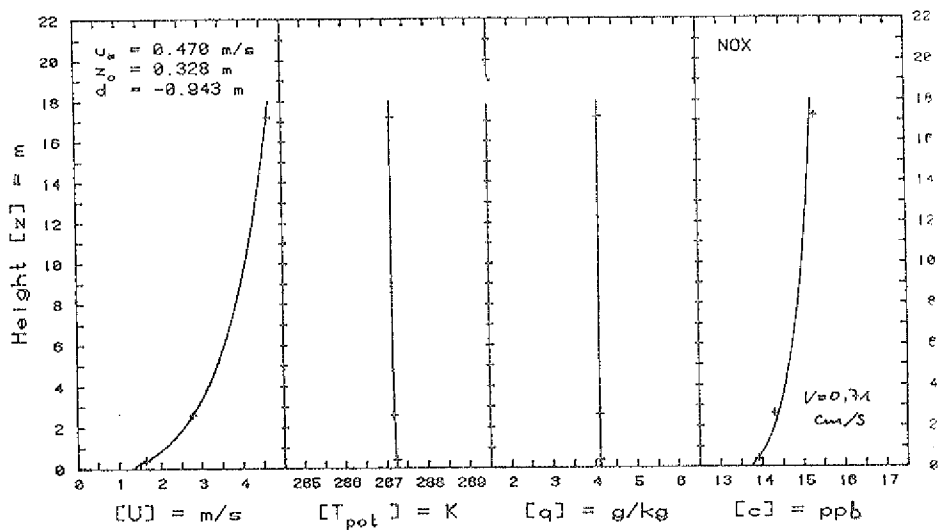
JUELICH, 19-SEP-84, 11:05 LT



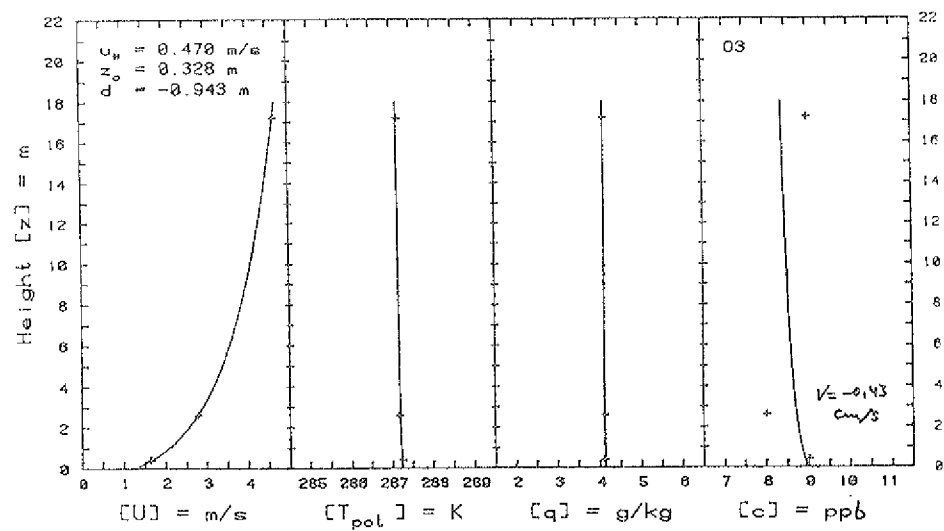
JUELICH, 19-SEP-84, 11:05 LT



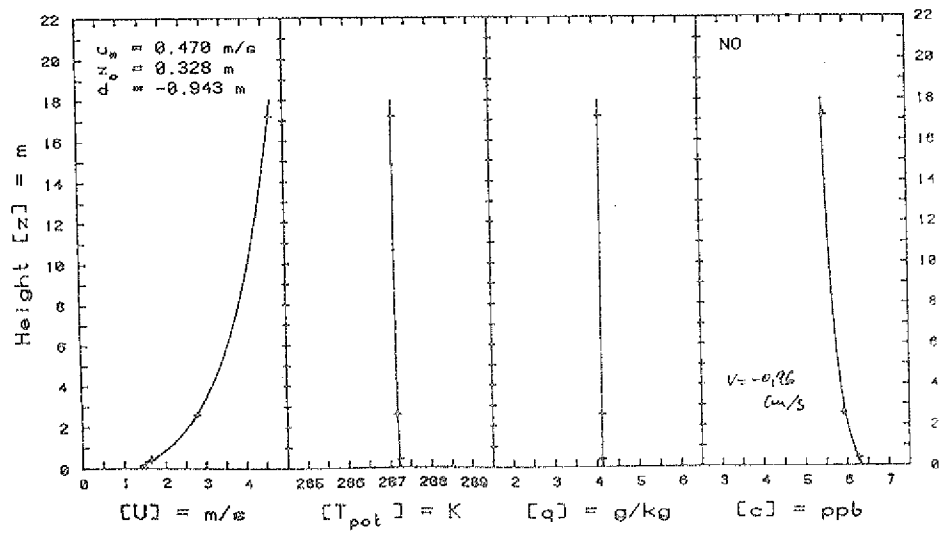
JUELICH, 19-SEP-84, 11:15 LT



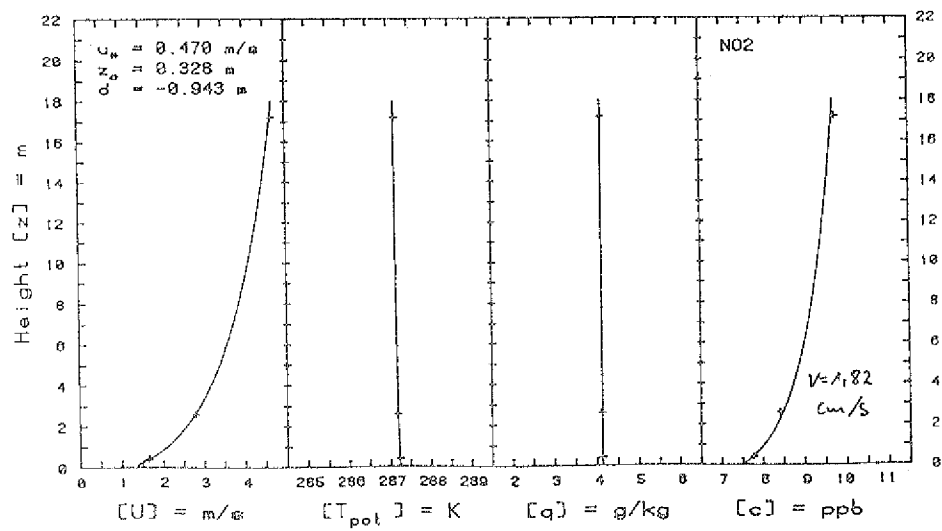
JUELICH, 19-SEP-84, 11:15 LT



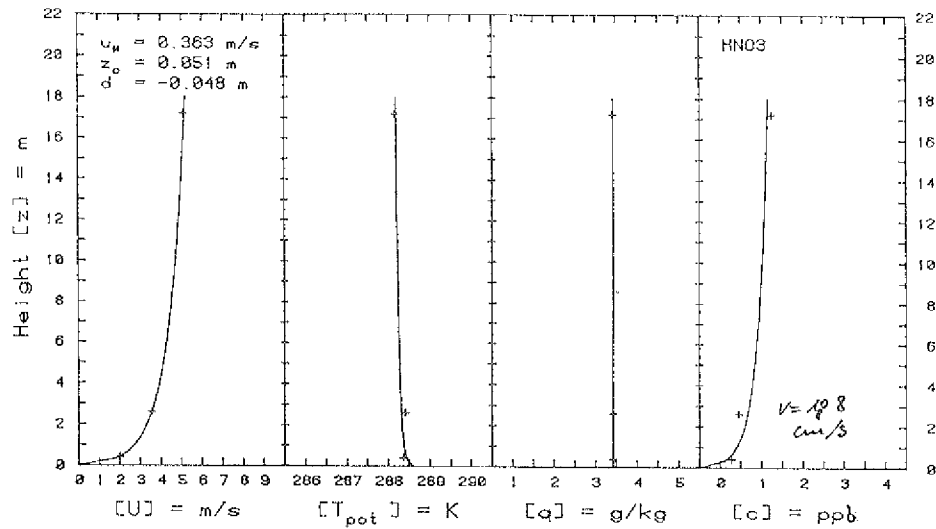
JUELICH, 19-SEP-84, 11:15 LT



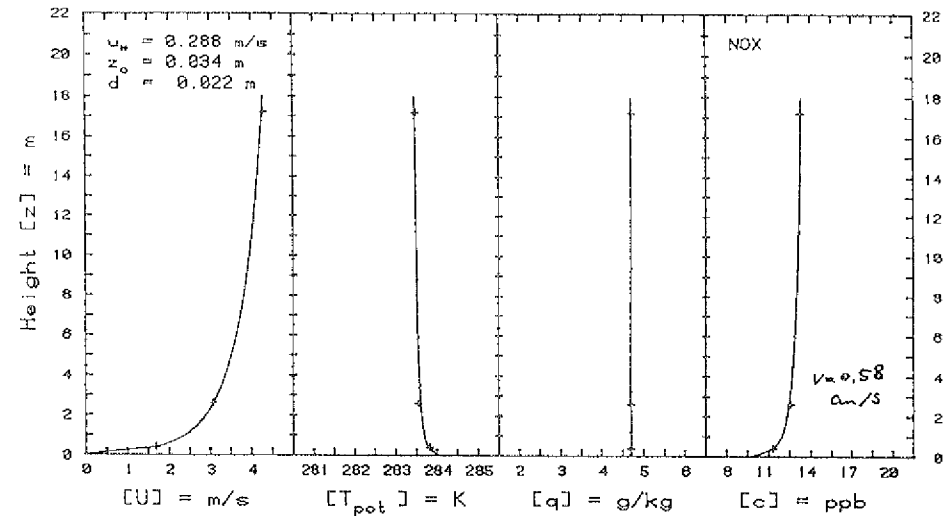
JUELICH, 19-SEP-84, 11:15 LT



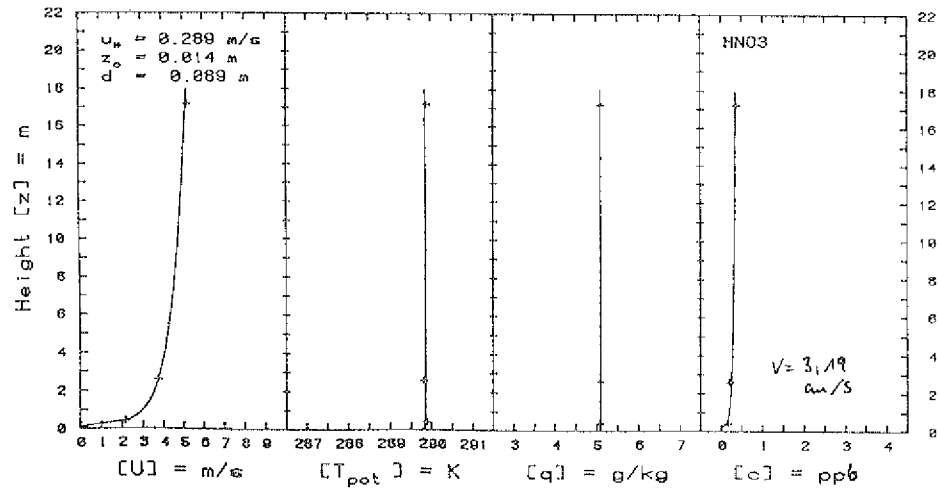
JUELICH, 21-SEP-84, 11:08 LT



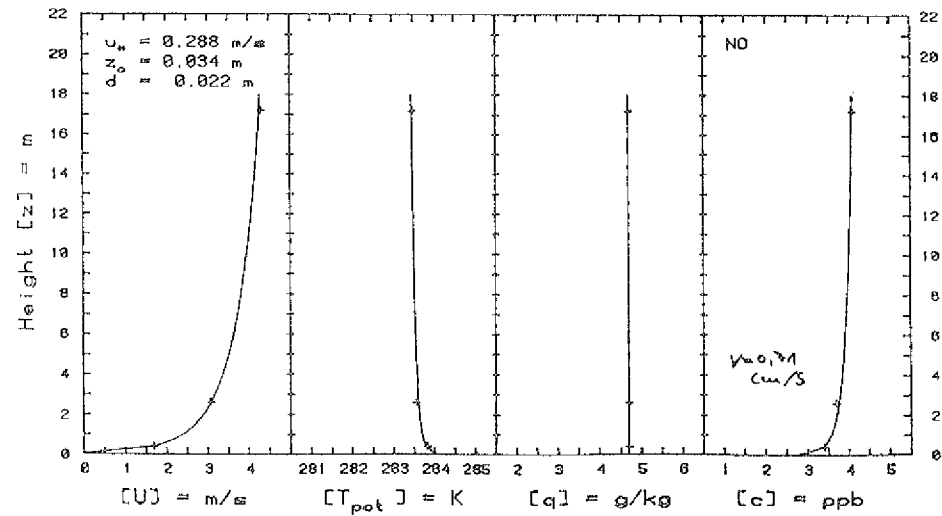
JUELICH, 25-SEP-84, 10:15 LT



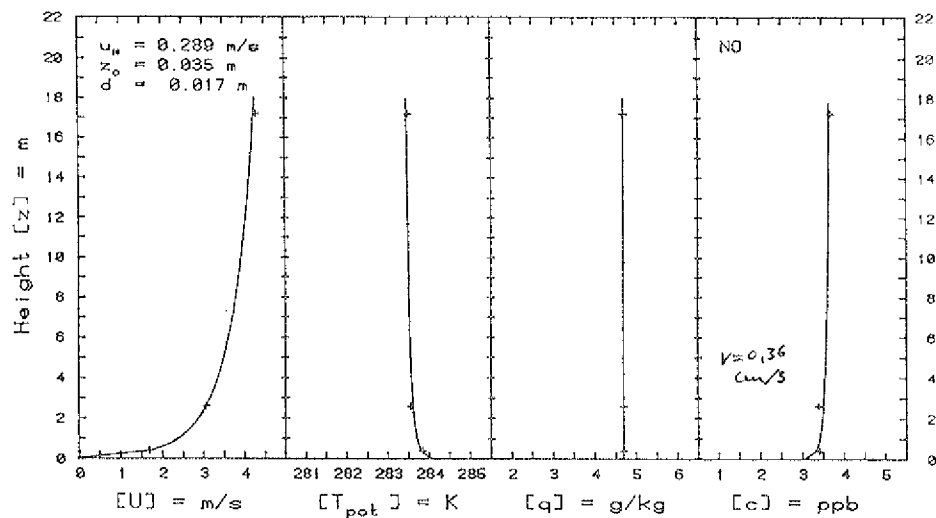
JUELICH, 20-SEP-84, 11:25 LT



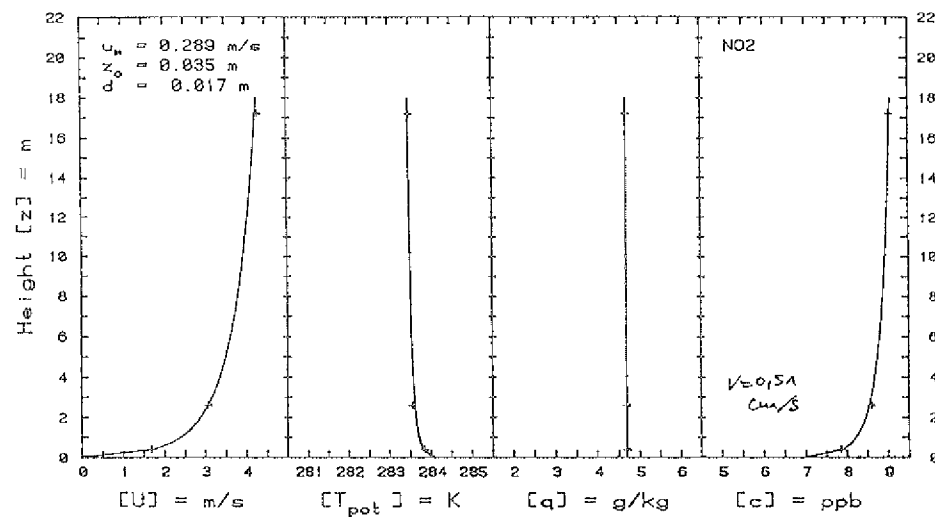
JUELICH, 25-SEP-84, 10:15 LT



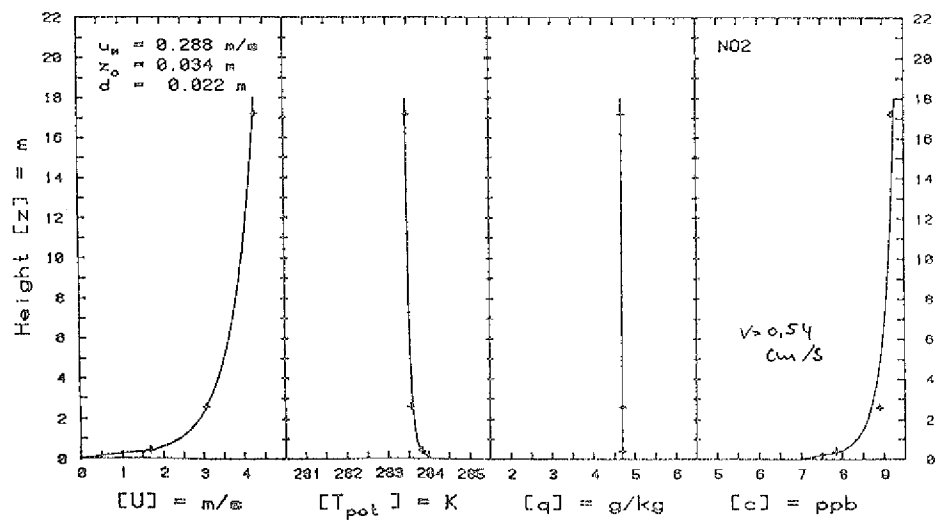
JUELICH, 25-SEP-84, 10:20 LT



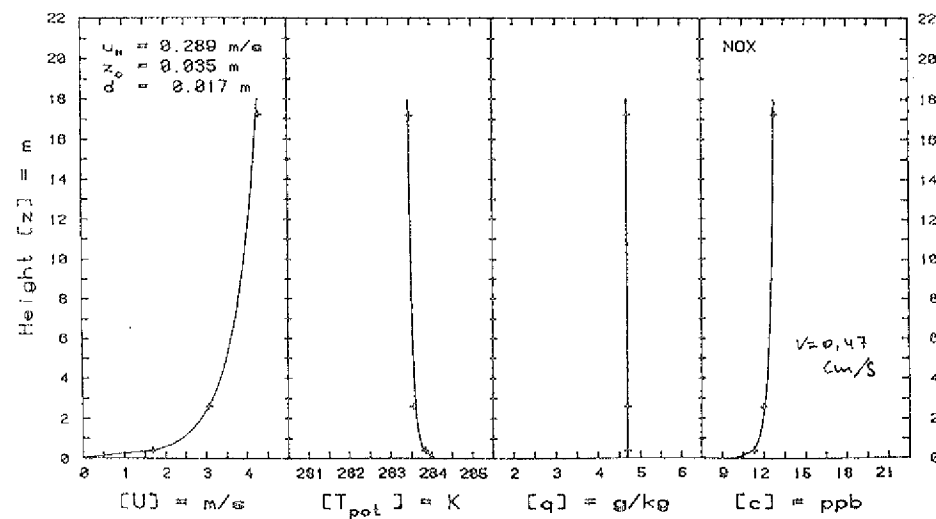
JUELICH, 25-SEP-84, 10:20 LT



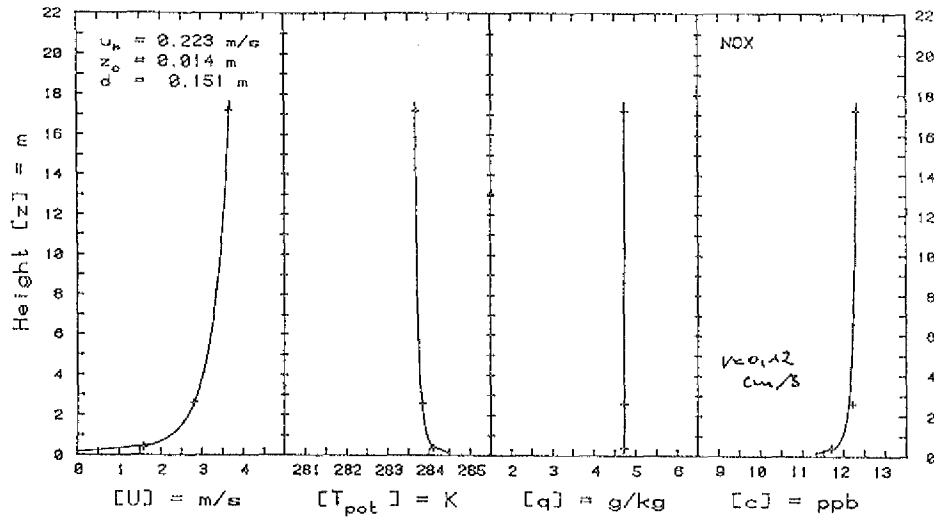
JUELICH, 25-SEP-84, 10:15 LT



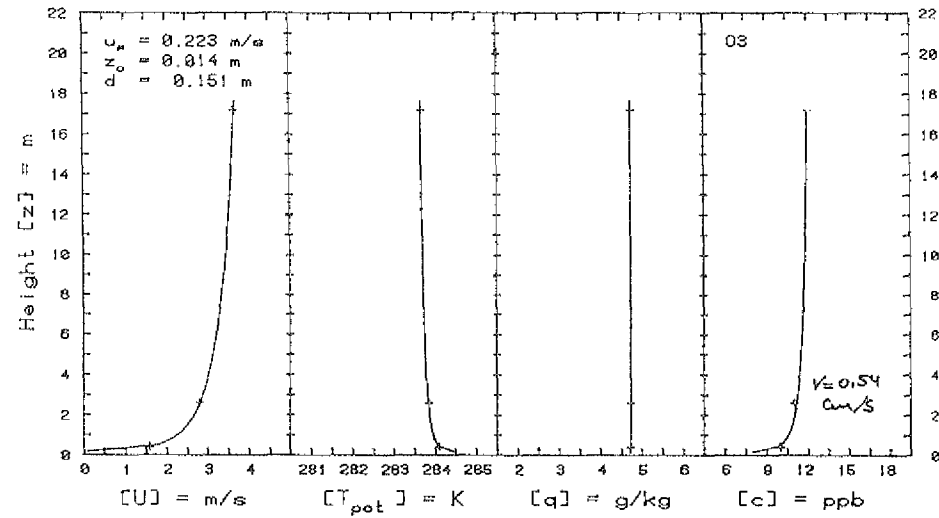
JUELICH, 25-SEP-84, 10:20 LT



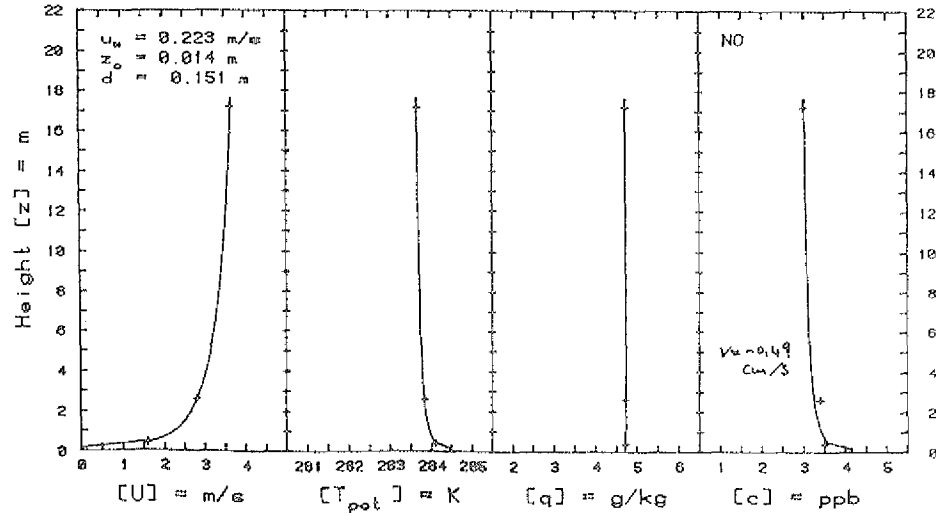
JUELICH, 25-SEP-84, 10:35 LT



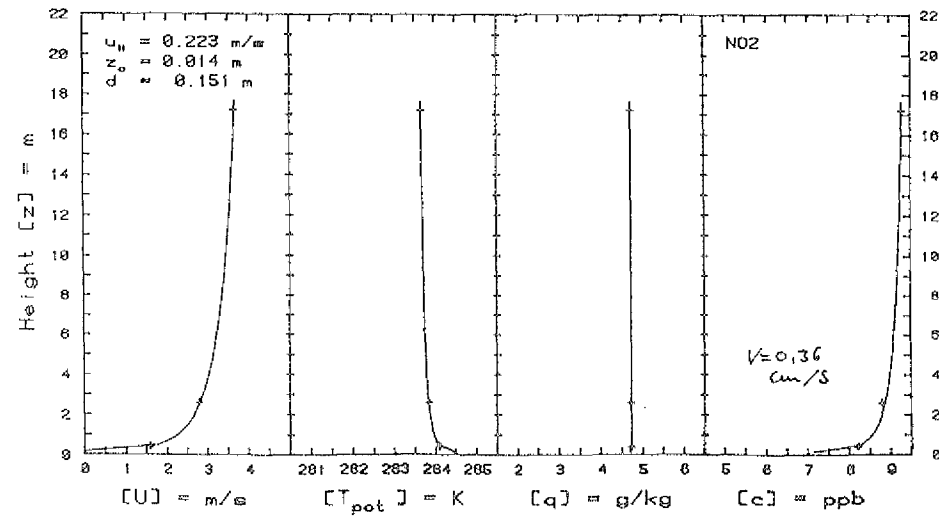
JUELICH, 25-SEP-84, 10:35 LT



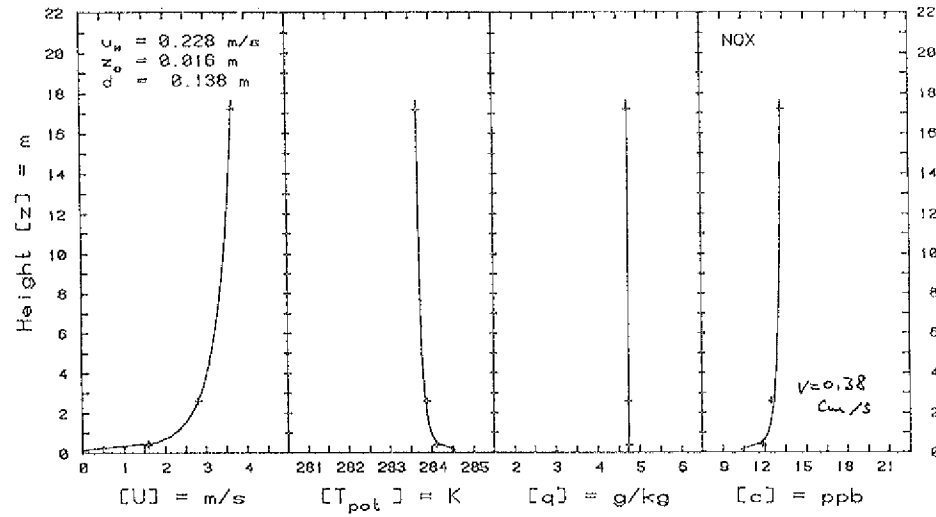
JUELICH, 25-SEP-84, 10:35 LT



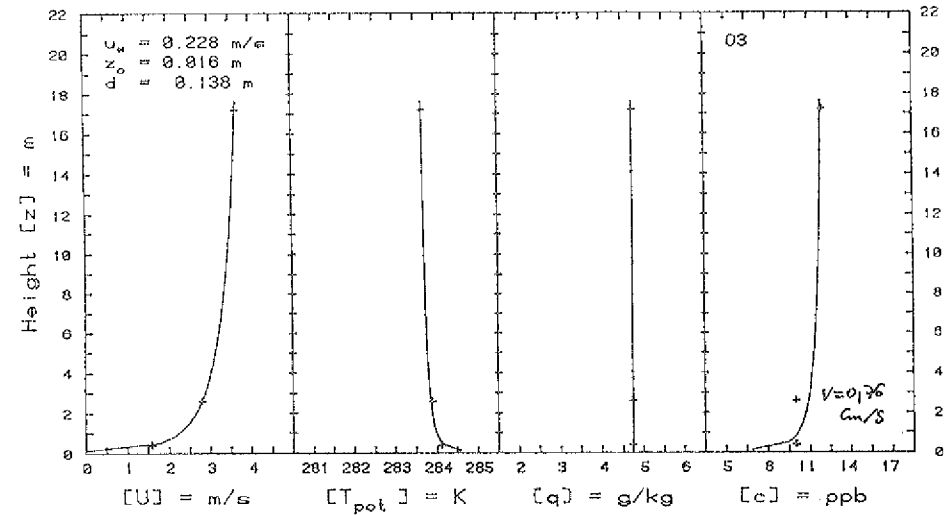
JUELICH, 25-SEP-84, 10:35 LT



JUELICH, 25-SEP-84, 10:40 LT

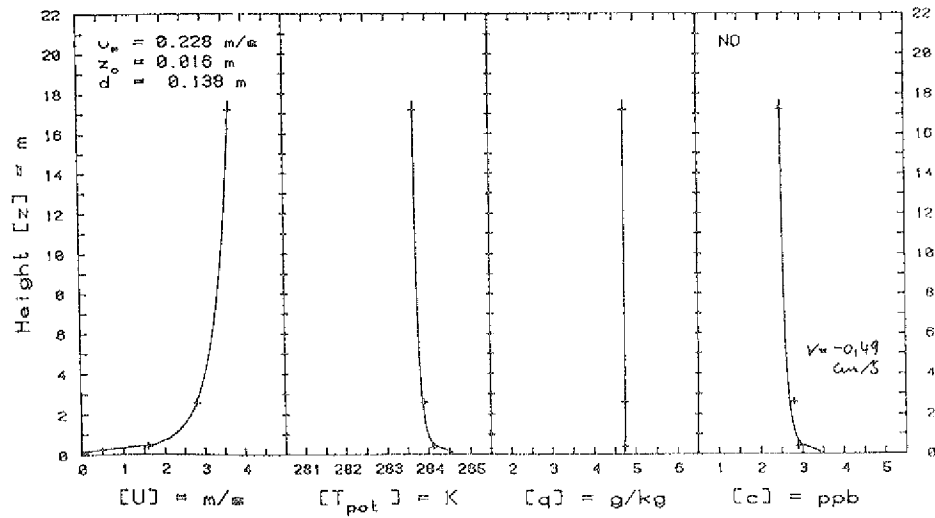


JUELICH, 25-SEP-84, 10:40 LT

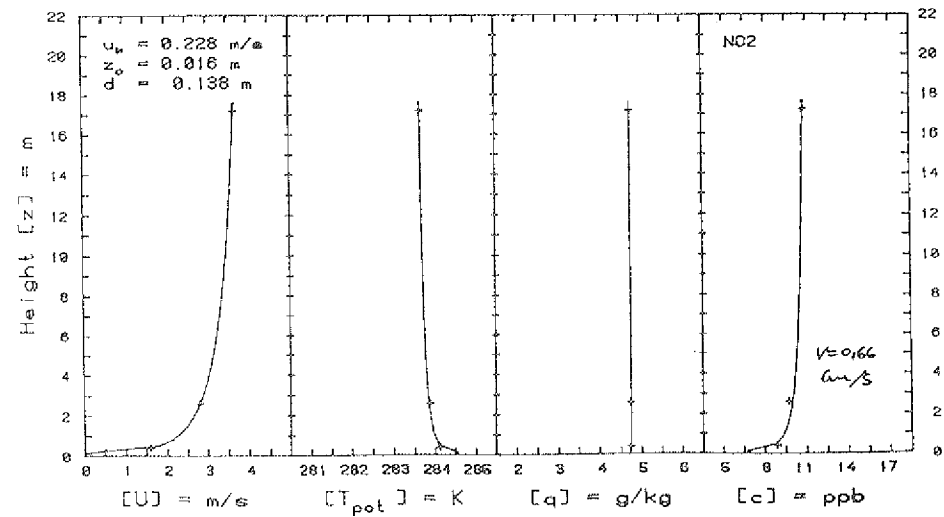


- A 43 -

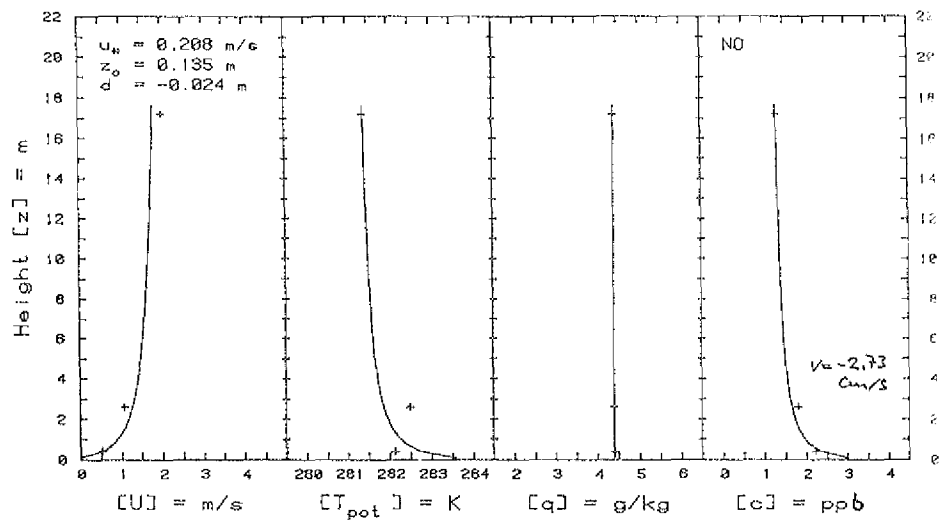
JUELICH, 25-SEP-84, 10:40 LT



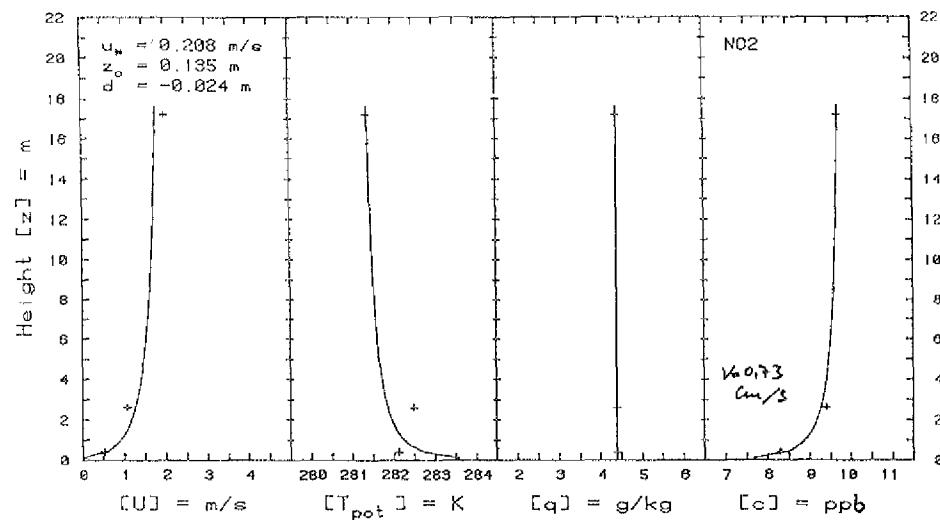
JUELICH, 25-SEP-84, 10:40 LT



JUELICH, 28-SEP-84, 6:00 LT

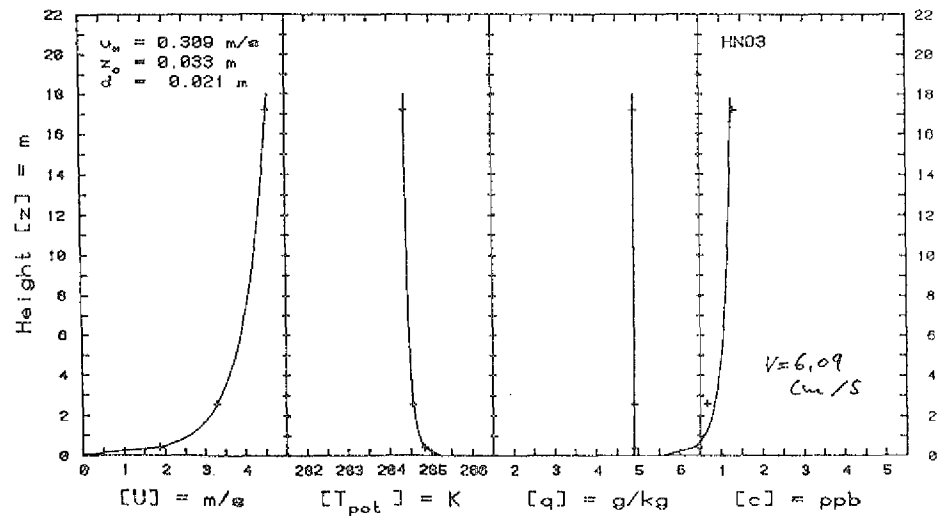


JUELICH, 28-SEP-84, 6:00 LT

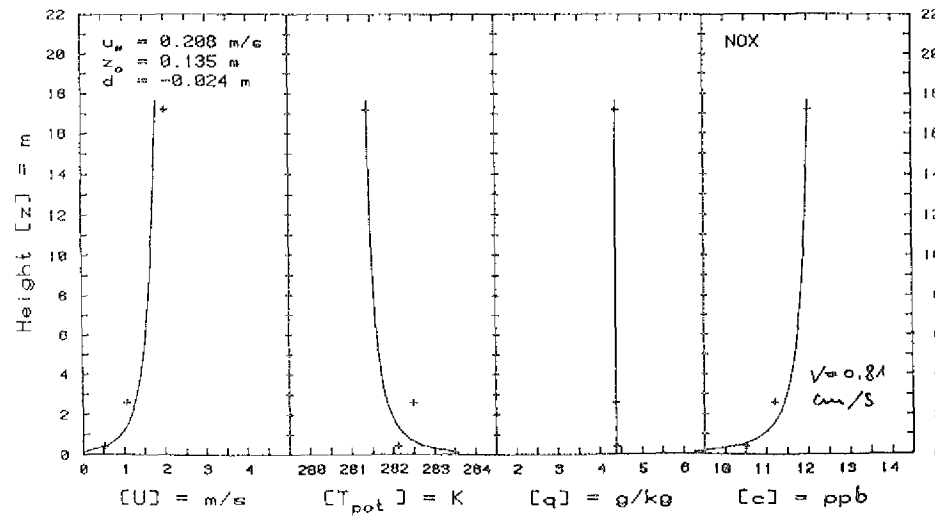


- A 44 -

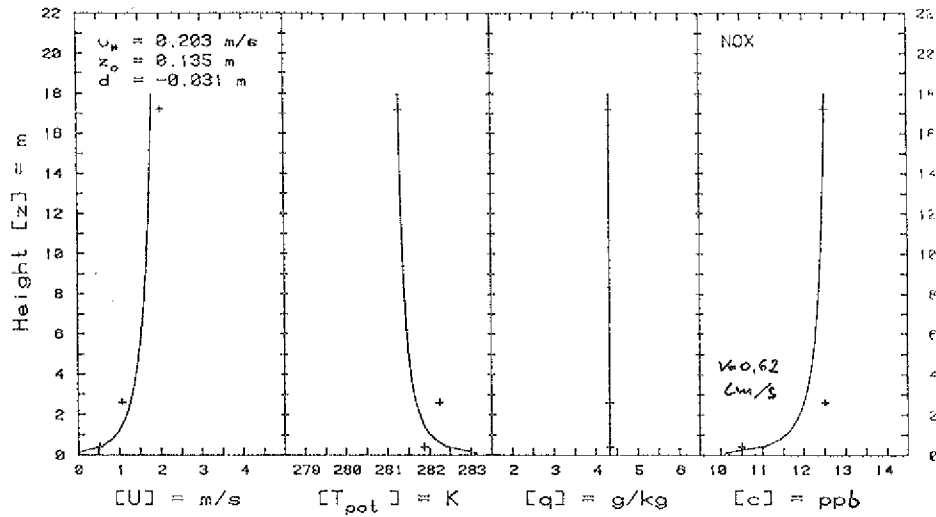
JUELICH, 25-SEP-84, 11:15 LT



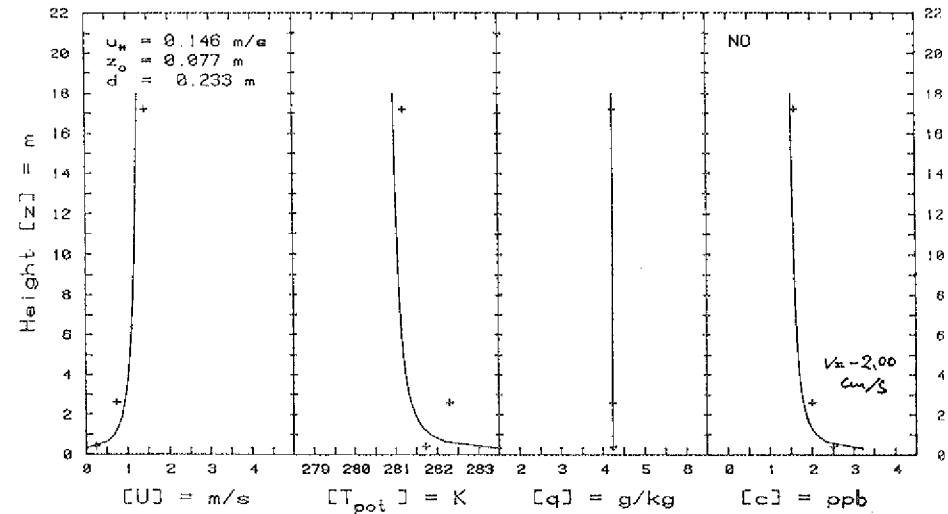
JUELICH, 28-SEP-84, 6:00 LT



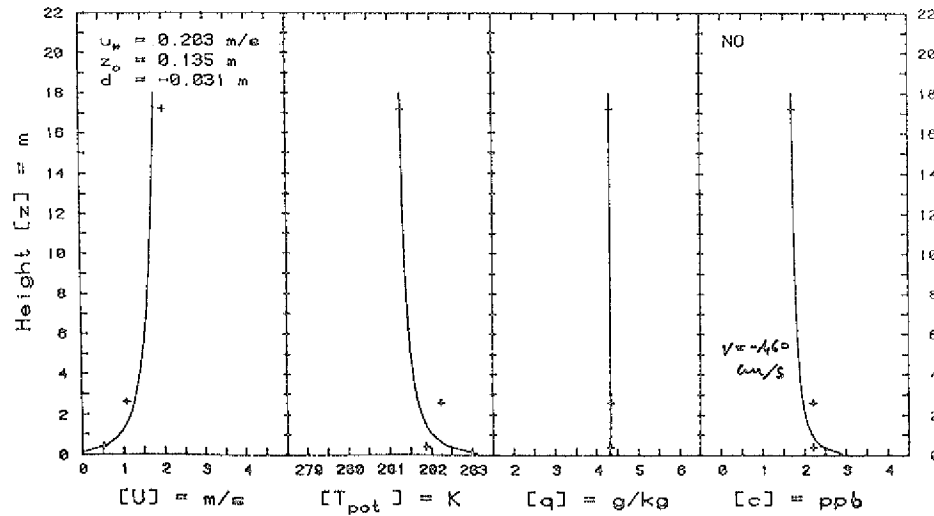
JUELICH, 28-SEP-84, 6:05 LT



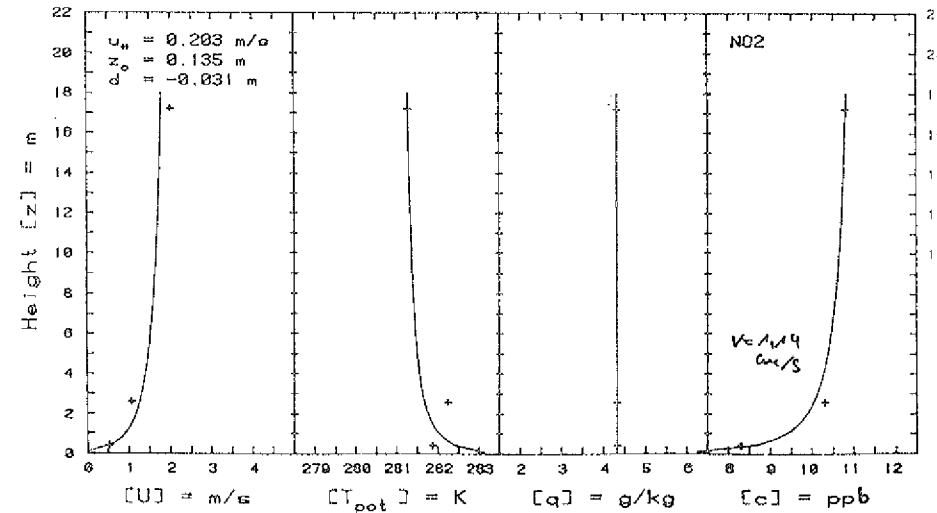
JUELICH, 28-SEP-84, 6:30 LT

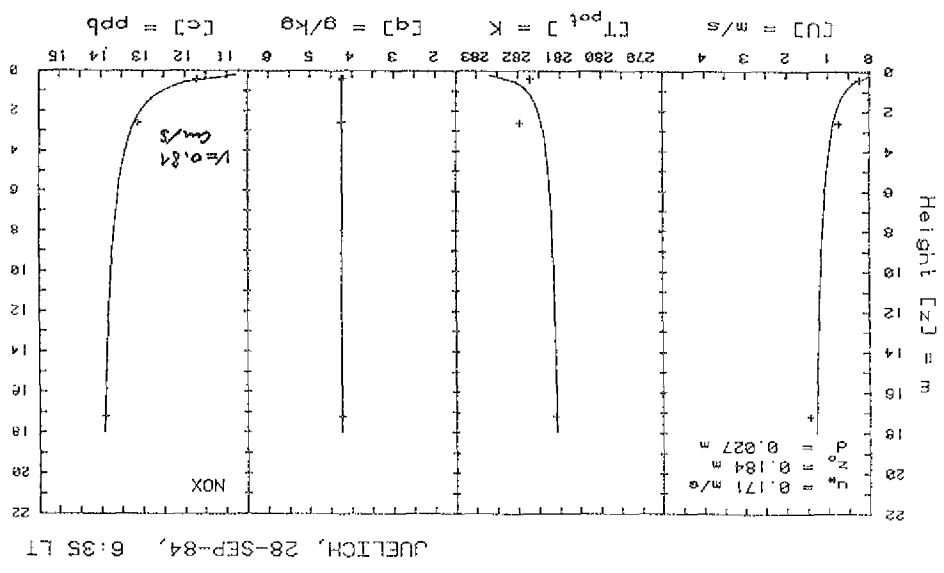
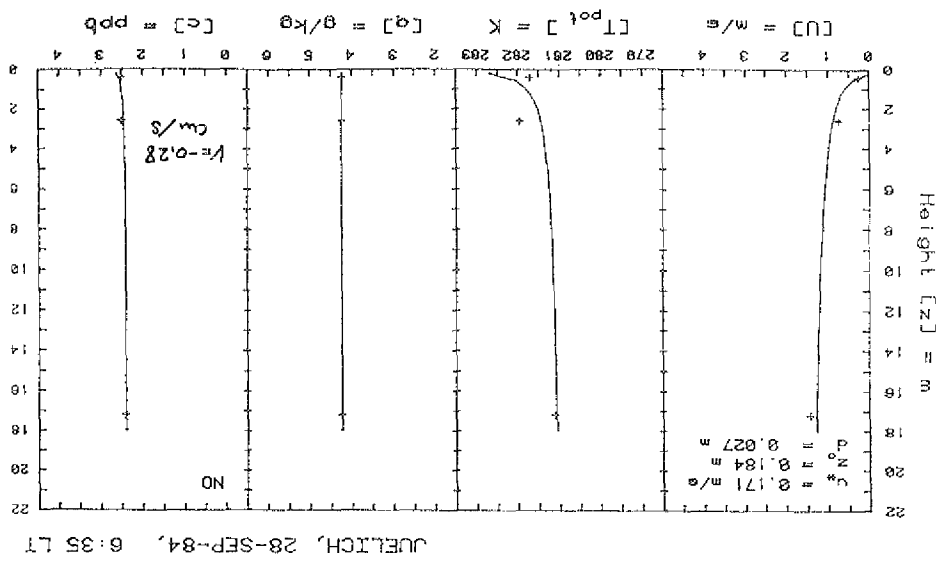
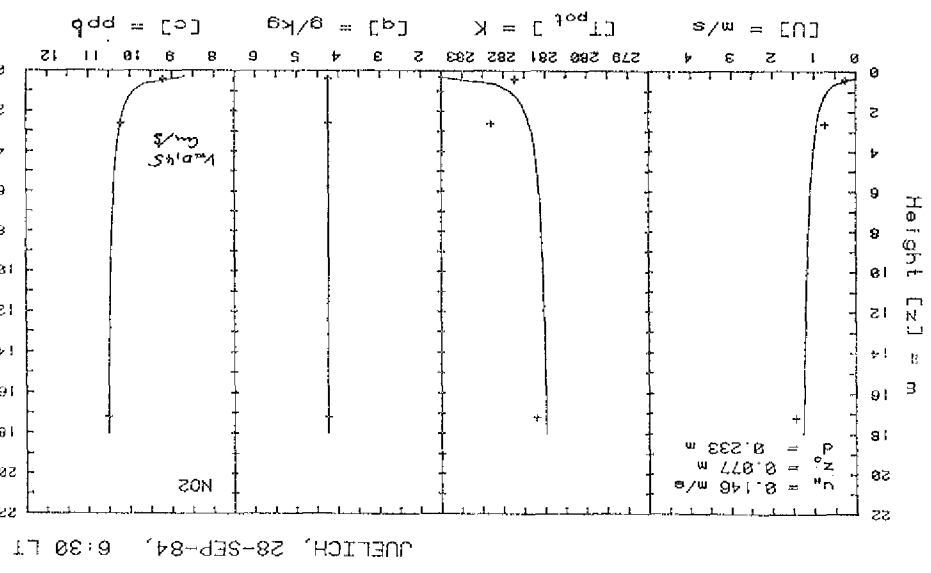
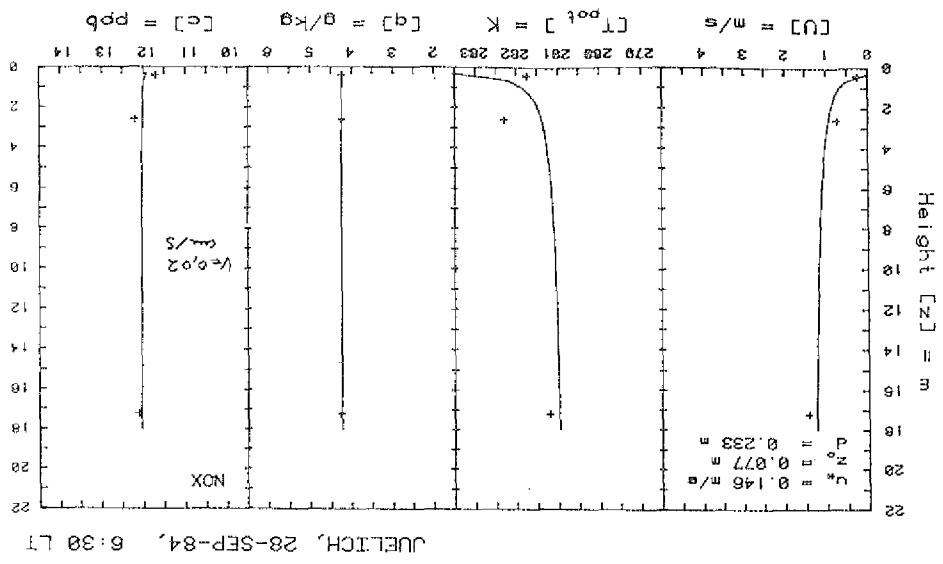


JUELICH, 28-SEP-84, 6:05 LT

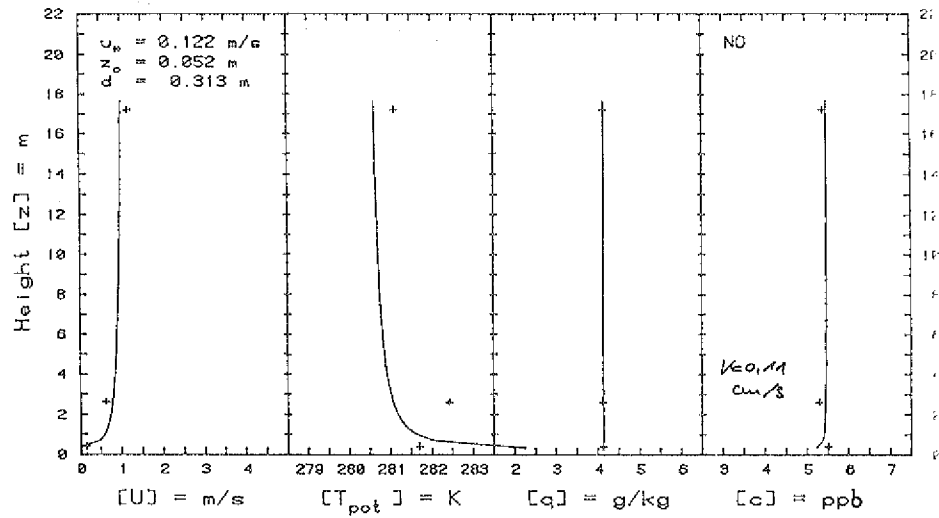


JUELICH, 28-SEP-84, 6:05 LT

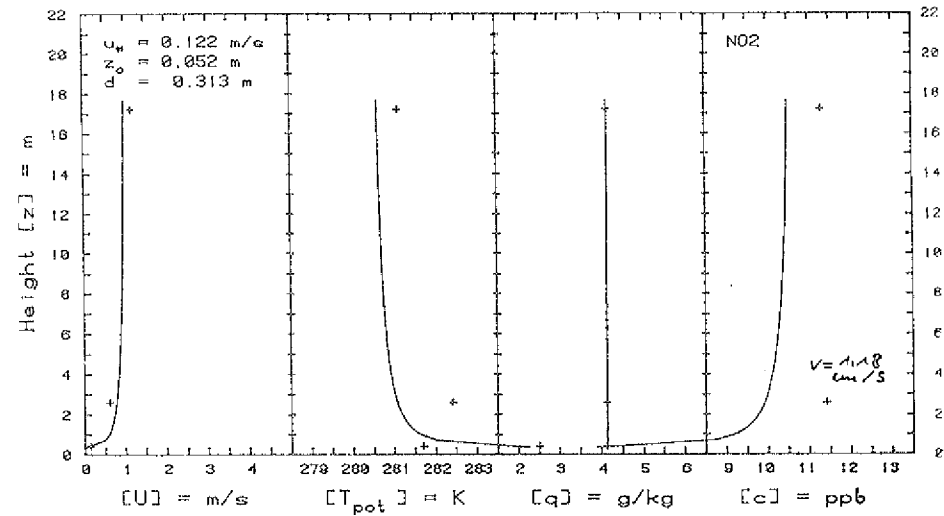




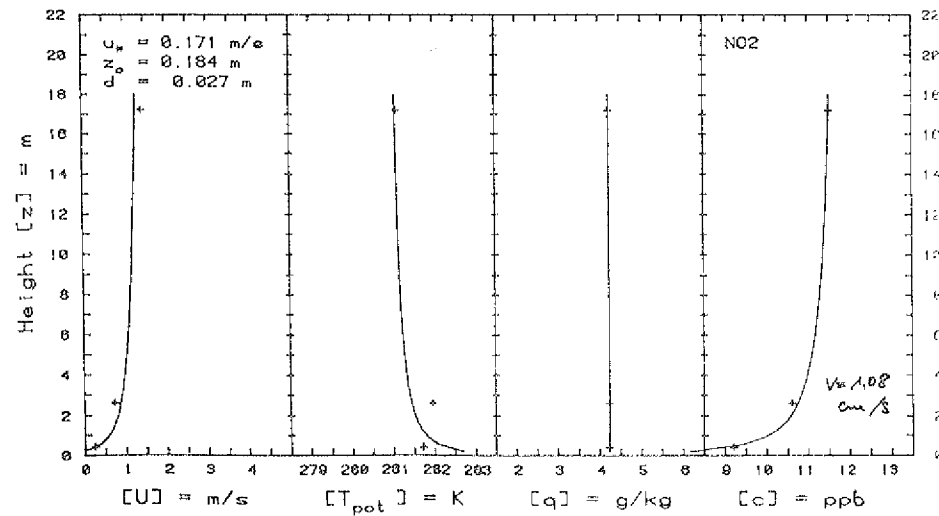
JUELICH, 28-SEP-84, 6:50 LT



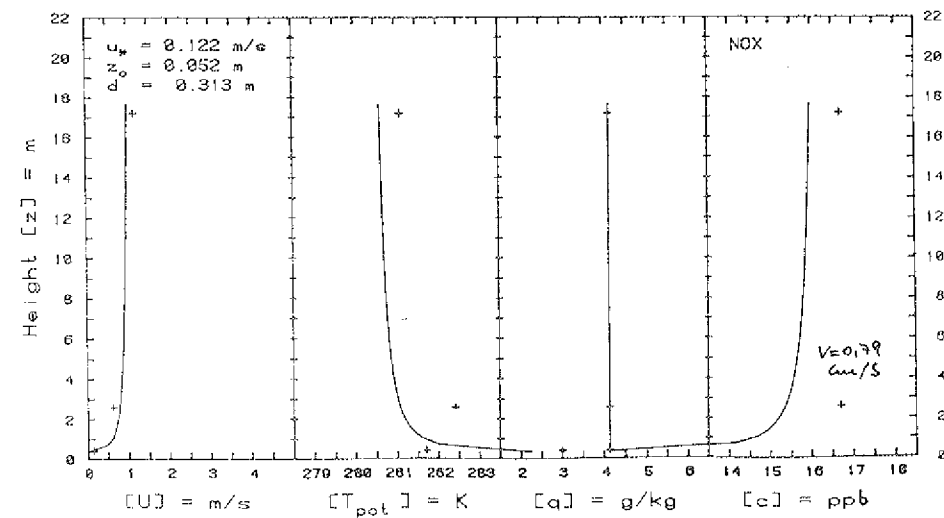
JUELICH, 28-SEP-84, 6:50 LT



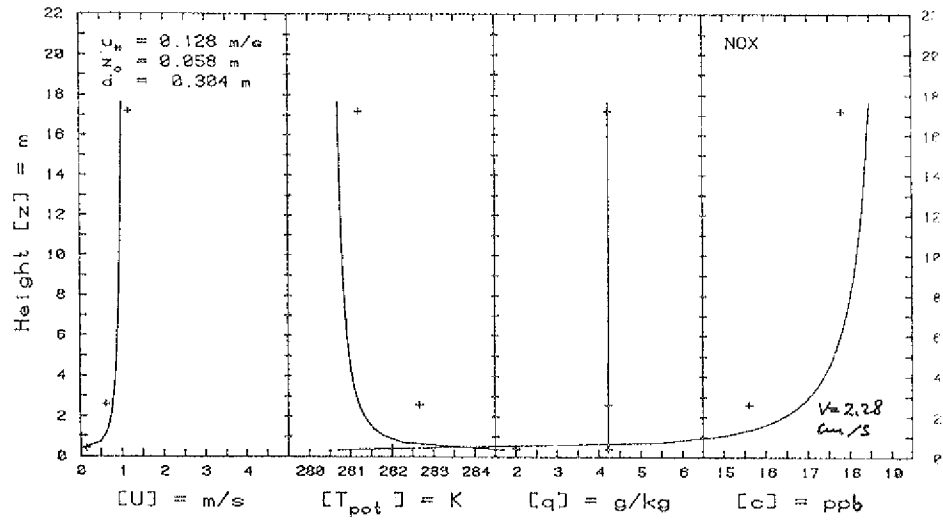
JUELICH, 28-SEP-84, 6:35 LT



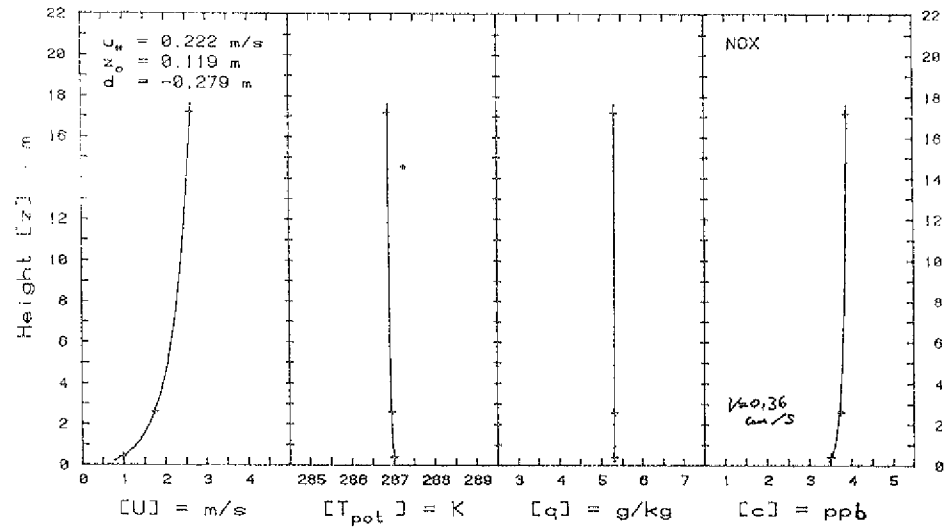
JUELICH, 28-SEP-84, 6:50 LT



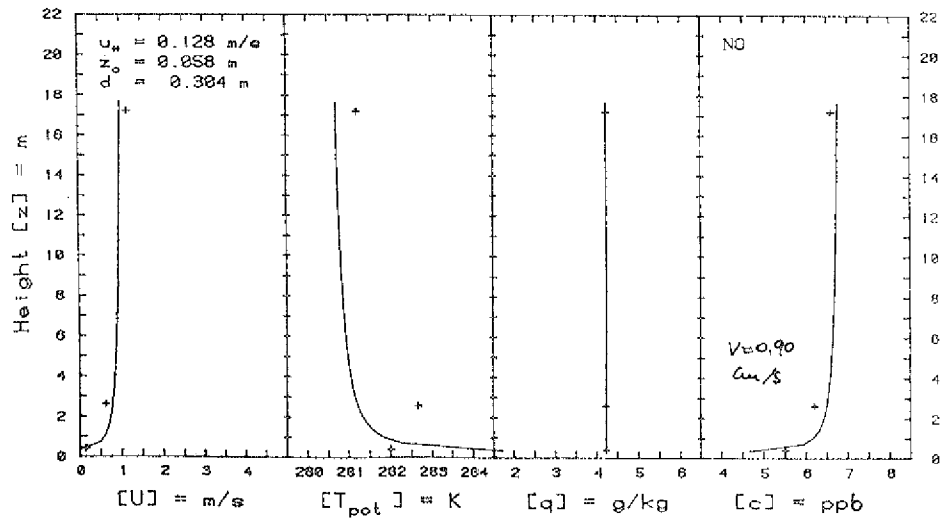
JUELICH, 28-SEP-84, 6:55 LT



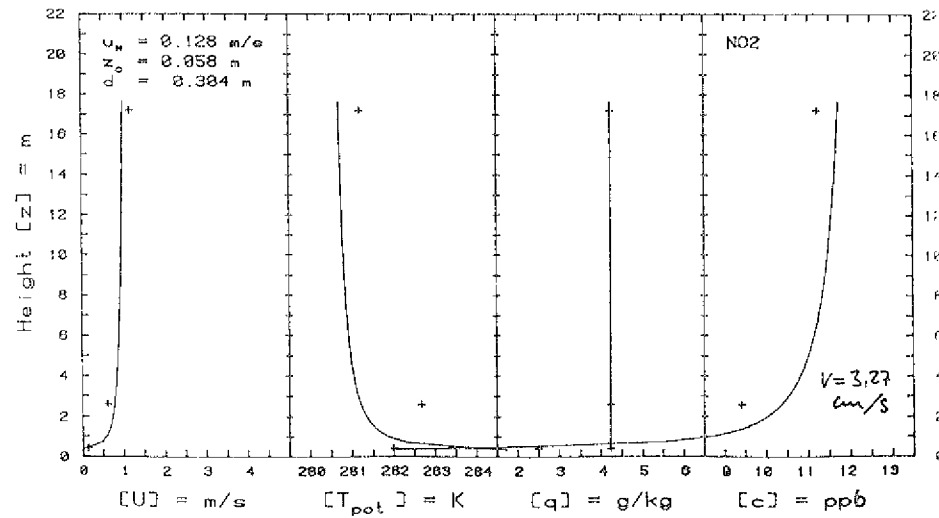
JUELICH, 3-OCT-84, 10:05 LT



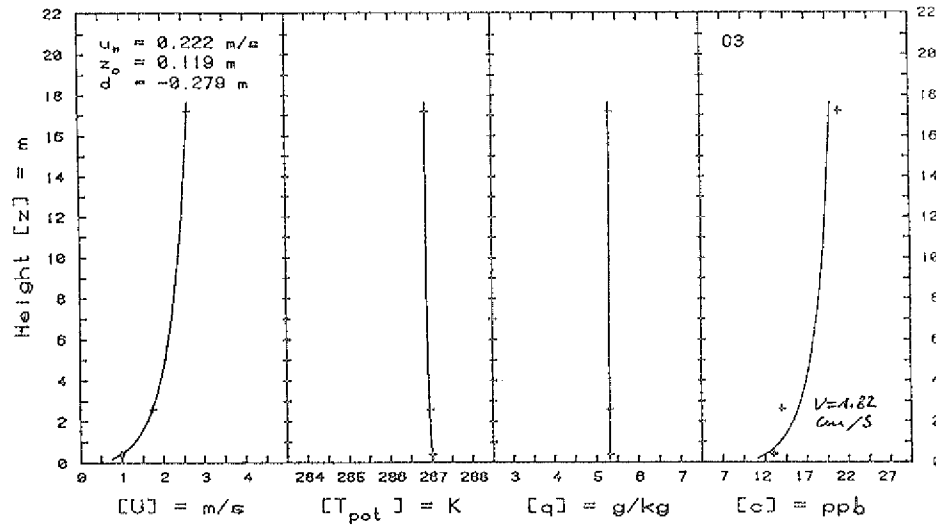
JUELICH, 28-SEP-84, 6:55 LT



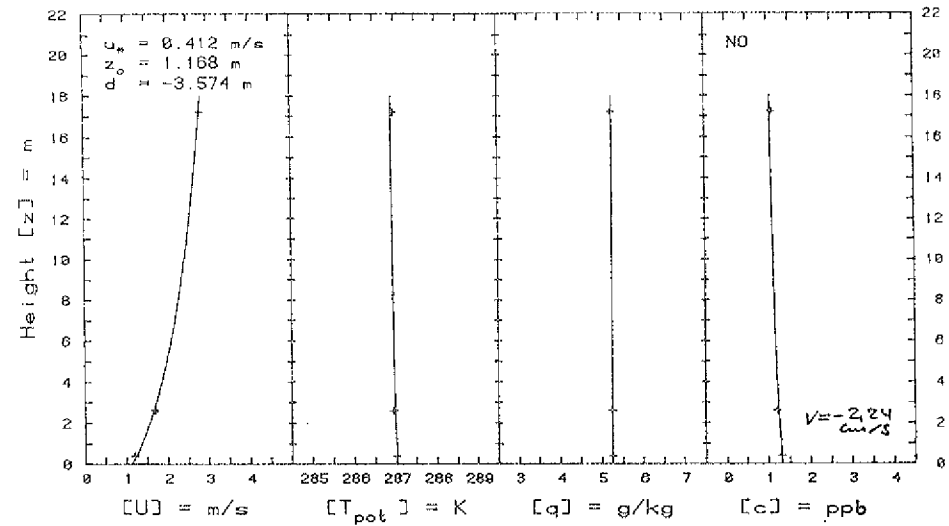
JUELICH, 28-SEP-84, 6:55 LT



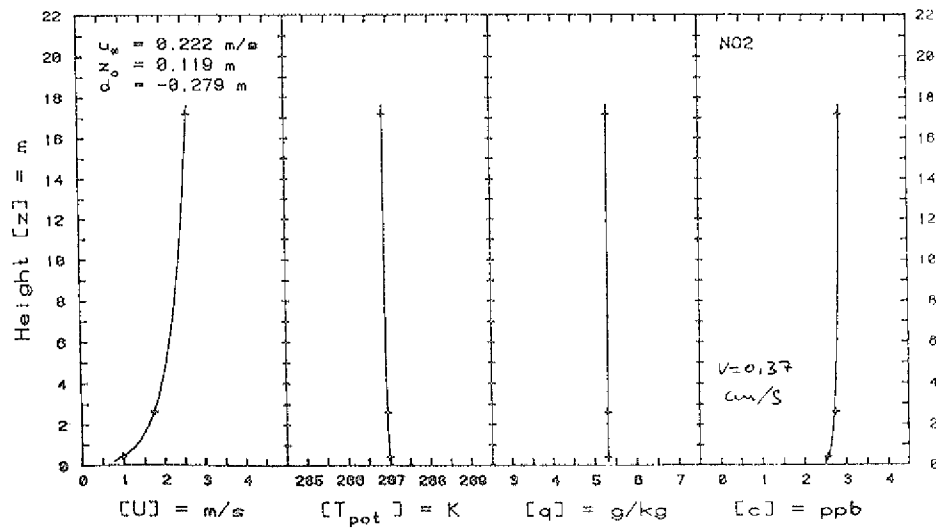
JUELICH, 3-OCT-84, 10:05 LT



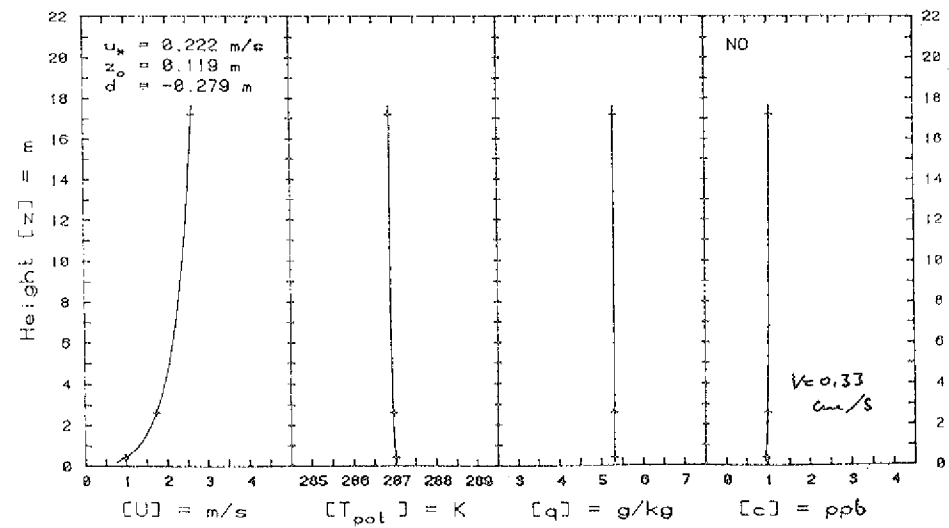
JUELICH, 3-OCT-84, 10:10 LT



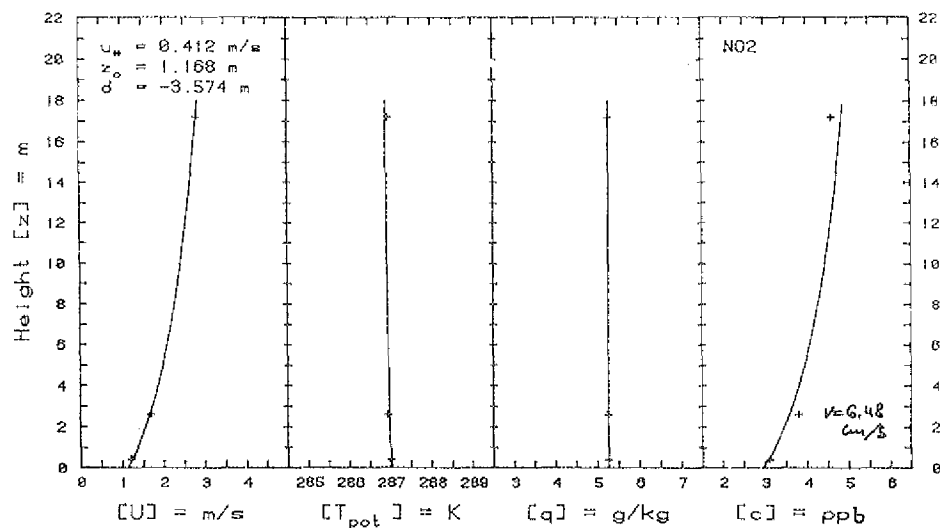
JUELICH, 3-OCT-84, 10:05 LT



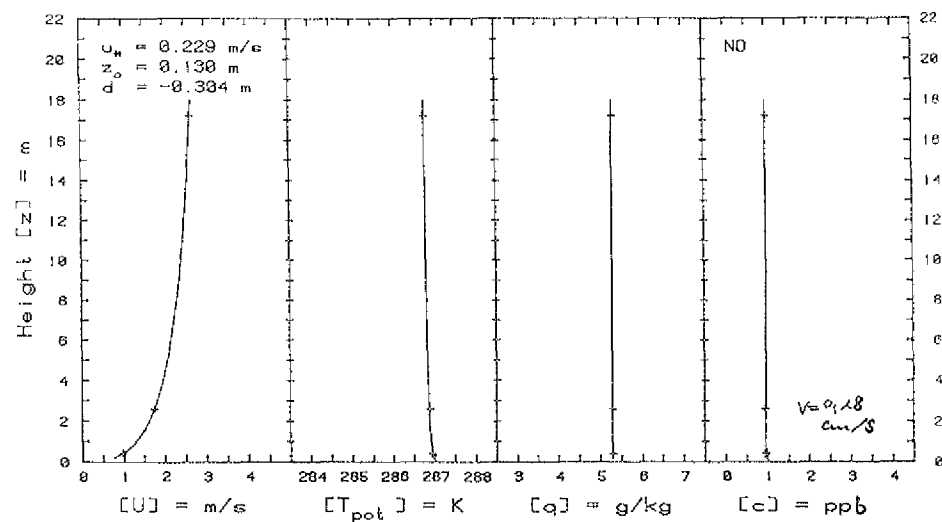
JUELICH, 3-OCT-84, 10:05 LT



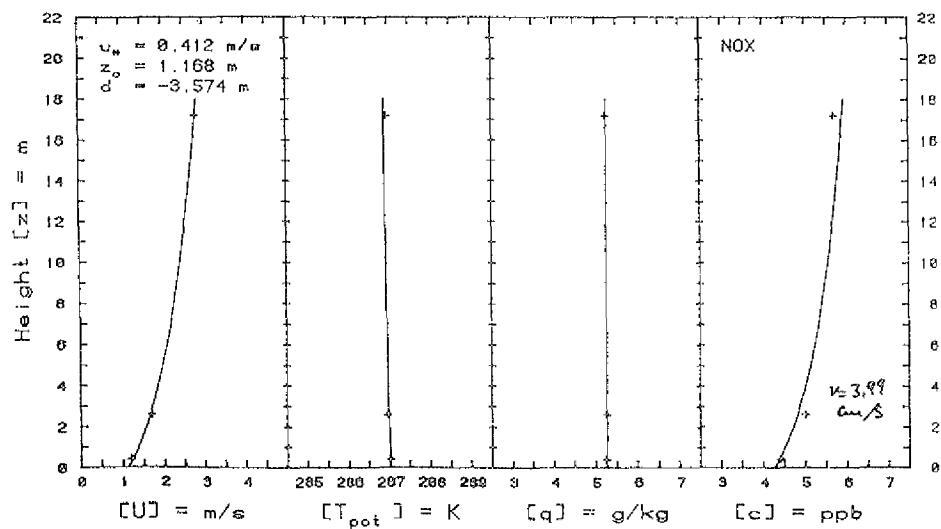
JUELICH, 3-OCT-84, 10:10 LT



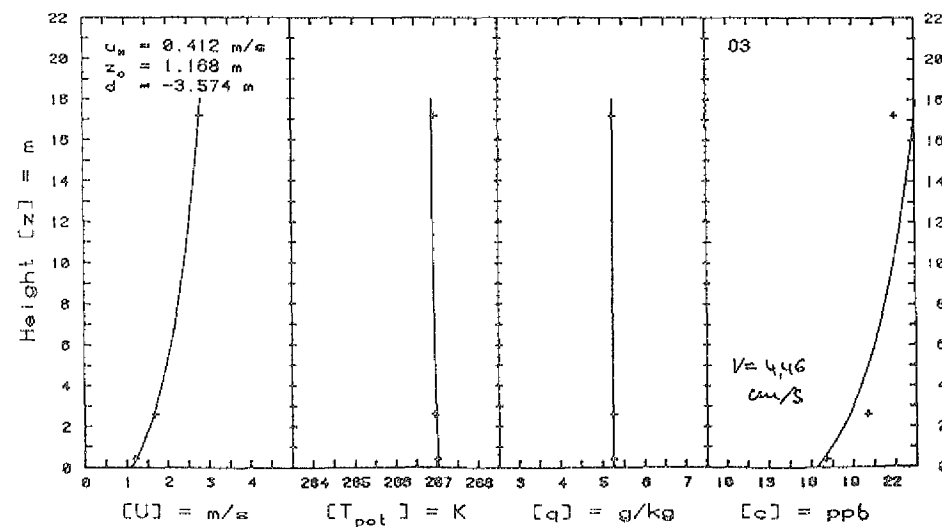
JUELICH, 3-OCT-84, 10:20 LT



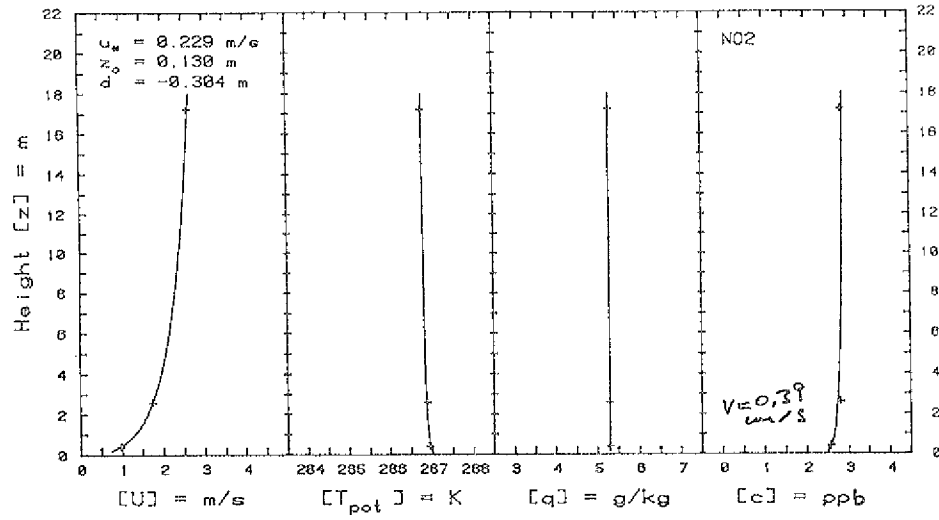
JUELICH, 3-OCT-84, 10:10 LT



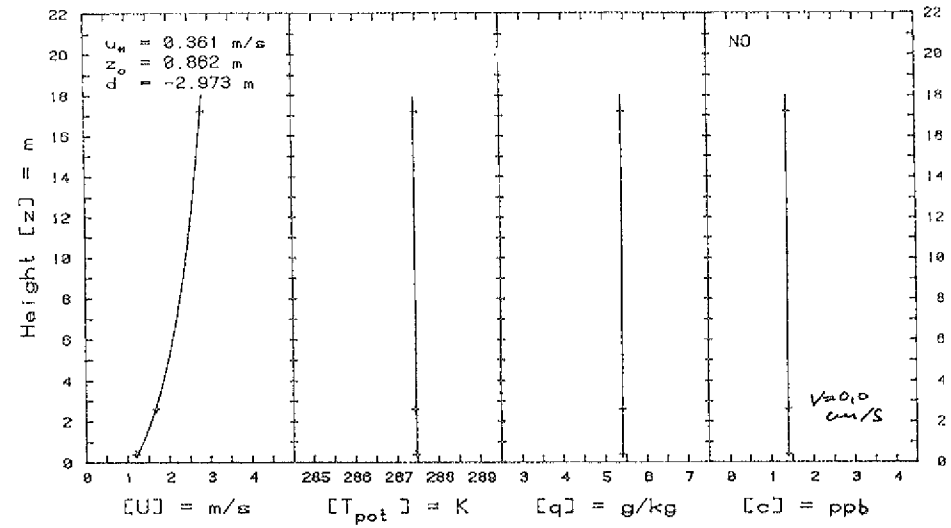
JUELICH, 3-OCT-84, 10:10 LT



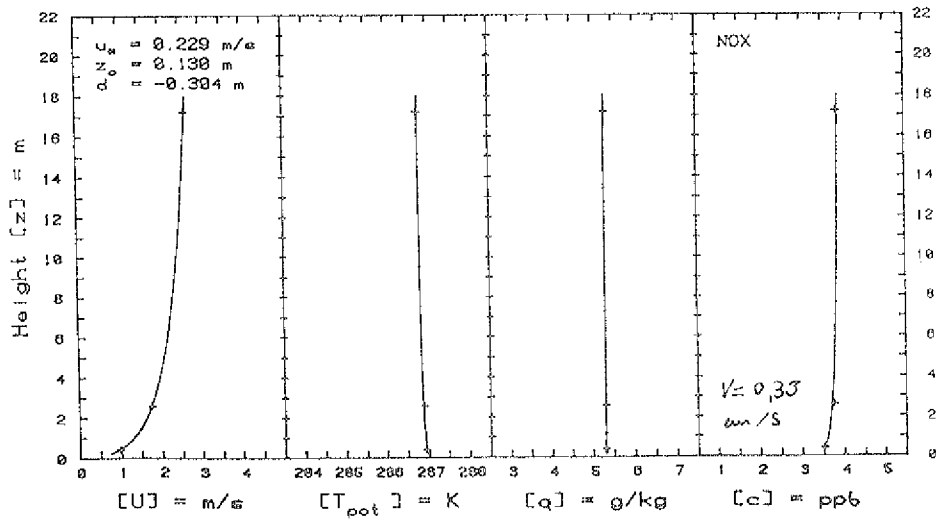
JUELICH, 3-OCT-84, 10:20 LT



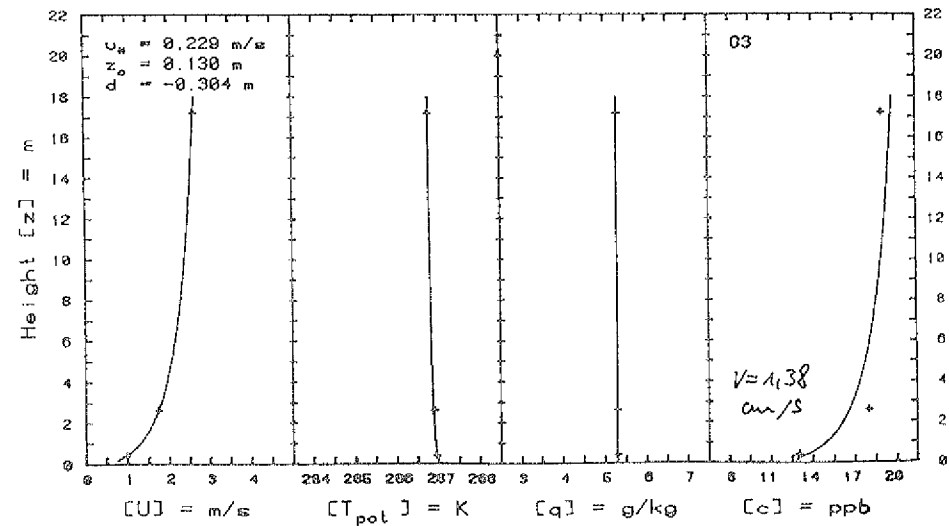
JUELICH, 3-OCT-84, 11:00 LT



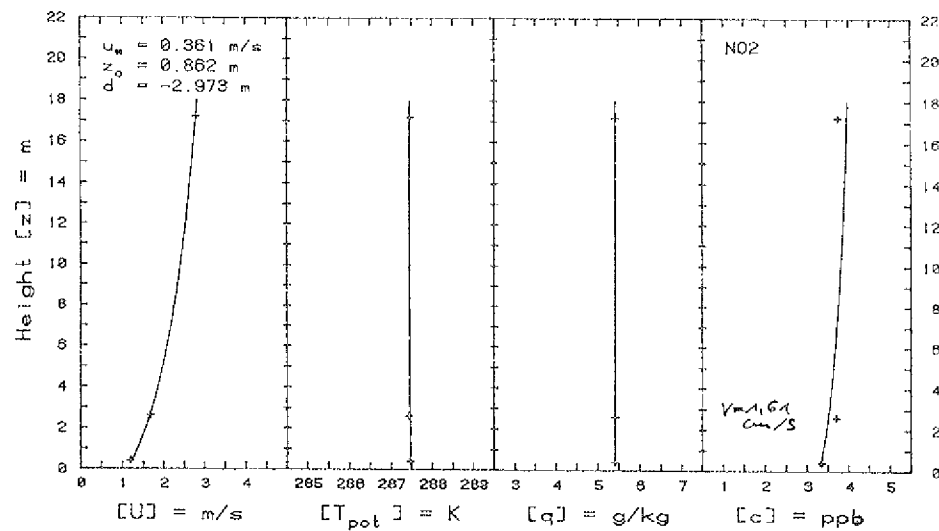
JUELICH, 3-OCT-84, 10:20 LT



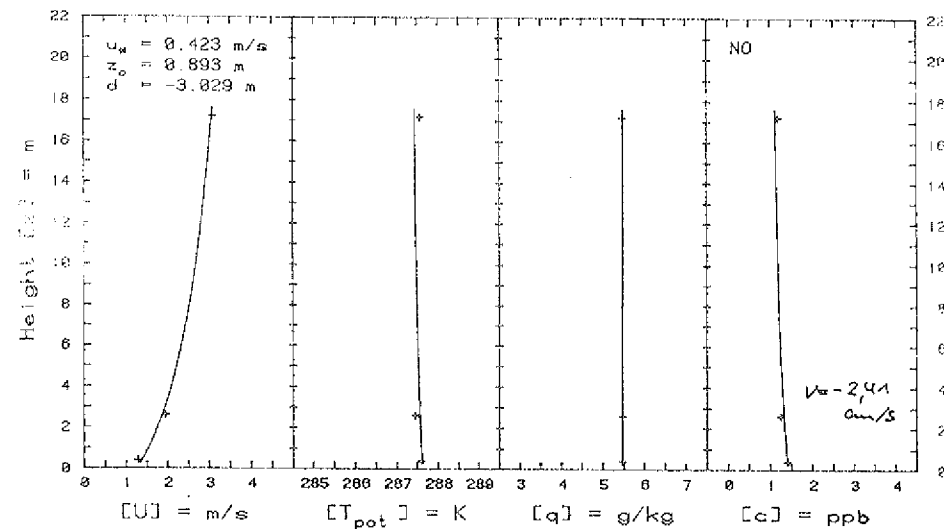
JUELICH, 3-OCT-84, 10:20 LT



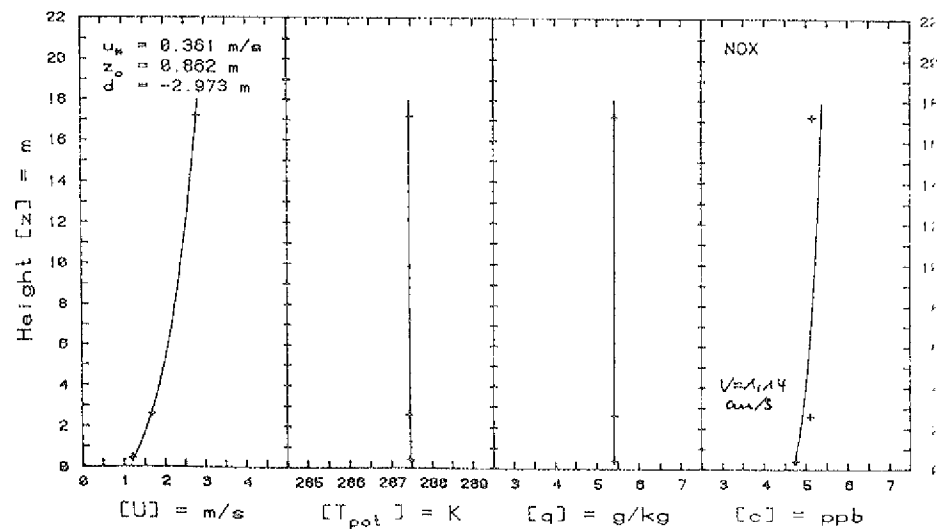
JUELICH, 3-OCT-84, 11:00 LT



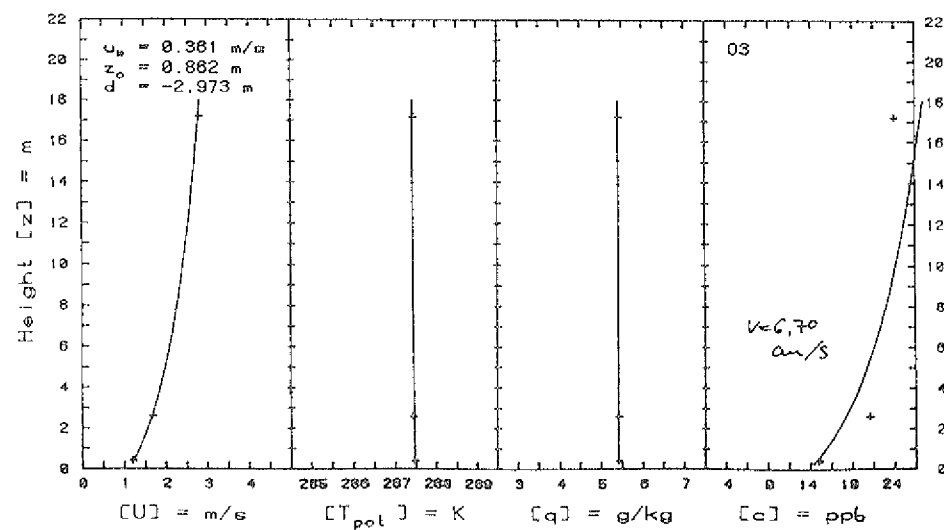
JUELICH, 3-OCT-84, 11:05 LT



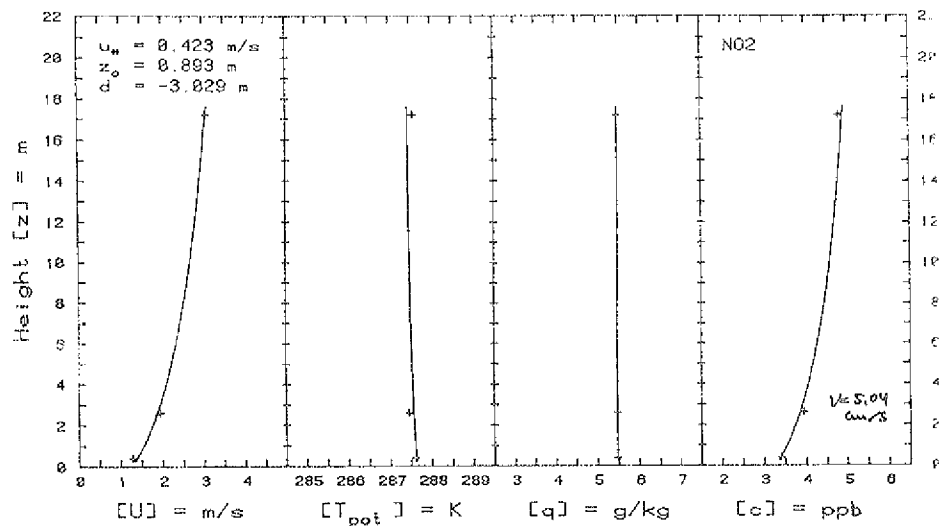
JUELICH, 3-OCT-84, 11:00 LT



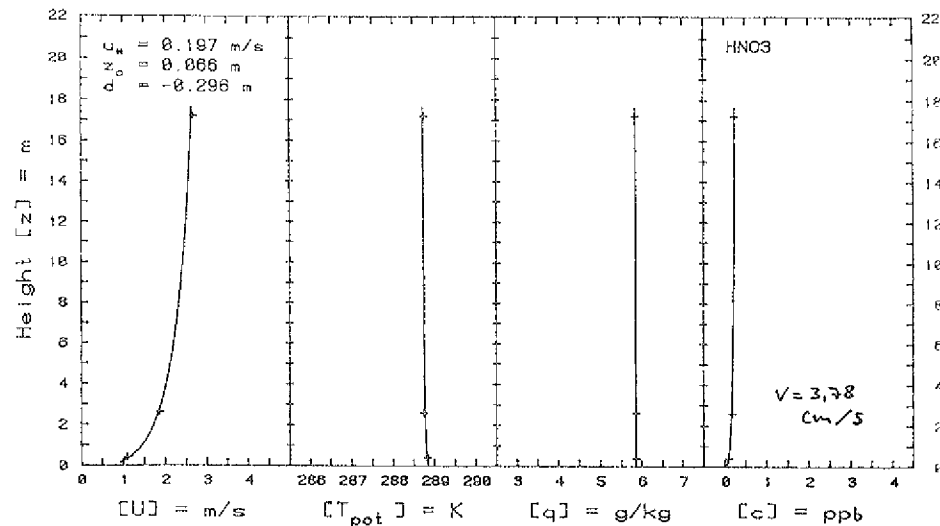
JUELICH, 3-OCT-84, 11:00 LT



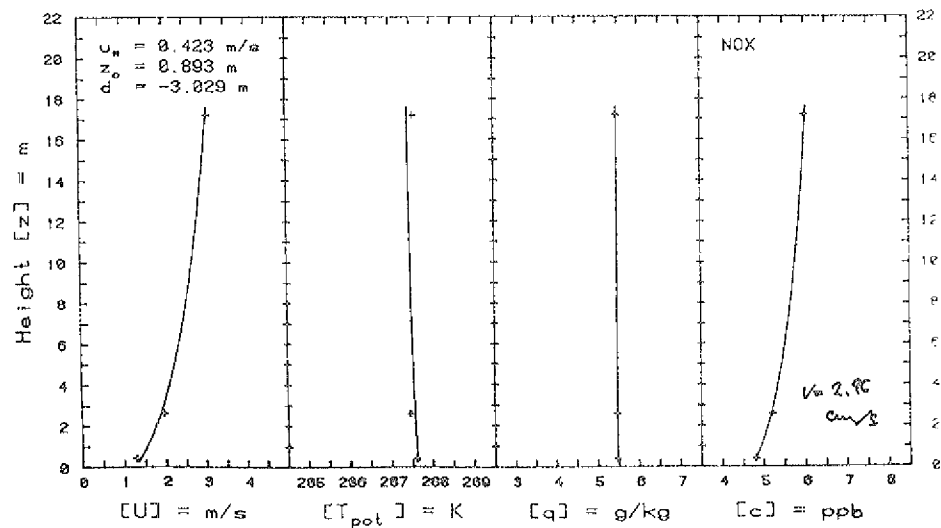
JUELICH, 3-OCT-84, 11:05 LT



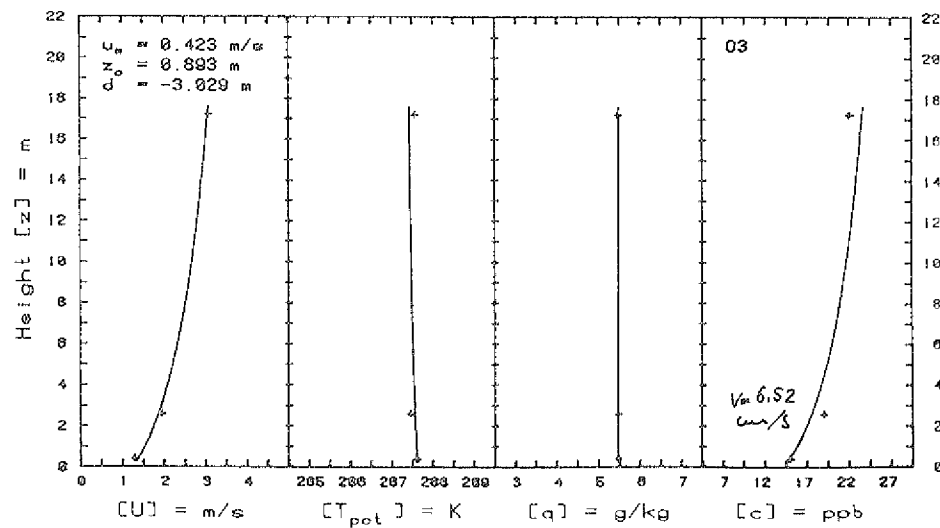
JUELICH, 3-OCT-84, 11:25 LT



JUELICH, 3-OCT-84, 11:05 LT



JUELICH, 3-OCT-84, 11:05 LT



Theoretische Grundlagen zum Profilexperiment

Unter der für die untersten Meter der atmosphärischen Grenzschicht allgemein akzeptierten Voraussetzung eines höhenkonstanten Spurenstoffflusses F

$$F \neq F(z) \quad (1)$$

bestimmt sich F gemäß

$$F = - \rho (D + K) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

D = molekularer Diffusionskoeffizient

K = turbulenter Diffusionskoeffizient

In Analogie zum OHMschen Gesetz der Elektrostatik (Fluß = Potentialdifferenz/Widerstand) können die höhenkonstanten Flüsse folgendermaßen berechnet werden:

$$F = - \frac{\rho}{r_a} (c_h - c_s) = - \rho u_* c_* = \text{const.} \quad (3)$$

c_s und c_h sind die Konzentrationen in den Höhen $z = 0$ und $z = z_h$ (z_h = Höhe der "surface layer"); $\rho \approx \text{const.}$ ist die Dichte der bodennahen Luft.

Der Integralausdruck

$$r_a = \int_0^{z_h} (D + K)^{-1} dz \quad (4)$$

definiert einen "bulk"-Widerstand, den die "surface layer" dem Spurengastransport entgegensetzt. Der reziproke Wert von r_a besitzt die Dimension einer Geschwindigkeit, und man nennt r_a^{-1} auch Transfargeschwindigkeit. Da sich das Transportvermögen des turbulenten Regimes sehr deut-

lich von dem des viskosen Bereichs in unmittelbarer Nachbarschaft der Grenzfläche "Erde - Atmosphäre" unterscheidet, ist es nützlich, eine Aufteilung des atmosphärischen Gesamtwiderstands r_a im Sinne der KIRCHHOFF'schen Regel für elektrische Serienschaltungen vorzunehmen, d. h. in einen rein turbulenten Widerstand

$$r_t = \int_{\delta}^{z_h} K^{-1} dz \quad (5)$$

sowie in einen molekular-turbulenten Widerstand

$$r_{mt} = \int_0^{\delta} (D + K)^{-1} dz \quad (6)$$

Dabei ist δ eine charakteristische Höhe im unteren, quasi-neutralen Bereich des turbulenten Regimes, die so zu bestimmen ist, daß das diabatisch-turbulente Regime und die molekular-turbulente Unterschicht separat betrachtet werden können. In der Praxis erweist sich die Bestimmung von δ als recht kompliziert. Als geeigneter Wert für δ wird bei Mastmessungen häufig die Höhe des untersten Meßniveaus angesehen, falls diese nicht kleiner ist als die für die Rauigkeitserhebungen (Vegetation, Bebauung-usw.) charakteristischen Höhe z_x . In numerischen Modellrechnungen kann $\delta = z_x = z_0 + d$ gesetzt werden. z_0 (= Rauigkeitshöhe) und d (= Nullpunktverschiebung) können bei der diagnostischen Bestimmung von Depositionsraten anhand von gemessenen bzw. aus Messungen hergeleiteten Vertikalprofilen von Wind (U), potentieller Temperatur (θ) und spezifischer Feuchte (q) simultan berechnet werden.

Unter Berücksichtigung der Höheninvarianz der Flüsse von Impuls (τ_0), Wärme (H_0) und Feuchte (Q_0), d. h.

$$\tau_0 = \rho K_m \frac{\partial U}{\partial z} = \rho u_*^2 = \text{const.} \quad (7)$$

$$\begin{pmatrix} H_0 \\ Q_0 \end{pmatrix} = -\rho K_h \begin{pmatrix} c_{p,o} \frac{\partial \theta}{\partial z} \\ \frac{\partial q}{\partial z} \end{pmatrix} = -\rho u_* \begin{pmatrix} c_{p,o} \theta_* \\ q_* \end{pmatrix}, \quad (8)$$

sowie der semi-empirischen Beziehungen für die Eddy-Diffusionskoeffizienten für K_m (Impuls) und K_h (Wärme)¹,

$$K_m = \kappa^2 (z - d)^2 \frac{\partial U}{\partial z} \begin{cases} (1 - 5 Ri)^2 & \text{für } 0 < Ri < Ri_{cr} \\ (1 - 16 Ri)^{\frac{1}{2}} & \text{für } Ri < 0 \end{cases} \quad (9)$$

$$K_h = \begin{cases} K_m & \text{für } Ri > 0 \\ K_m (1 - 16 Ri)^{\frac{1}{4}} & \text{für } Ri < 0 \end{cases} \quad (10)$$

Ri = RICHARDSON-Zahl

Ri_{cr} = kritische RICHARDSON-Zahl ($Ri_{cr} = 0.2$)

liefert Gleichung (5) für den turbulenten Widerstand

$$r_t = \frac{1}{u_*} \left(\ln \frac{z_h - d}{\delta - d} - \psi_h \right), \quad (11)$$

wobei ψ_h den thermischen Einfluß auf die Turbulenzstruktur widerspiegelt. Je nach Stabilitätszustand ergibt sich

$$\psi_h = \begin{cases} -\frac{5}{L} (z_h - \delta) & \text{für } L > 0 \text{ (stabile Schichtung)} \\ 0 & \text{für } L \rightarrow \infty \text{ (neutrale Schichtung)} \\ 2 \ln \frac{1 + y_h^2}{1 + y_\delta^2} & \text{für } L < 0 \text{ (instabile Schichtung)} \end{cases} \quad (12)$$

mit

$$y_\delta = \left(1 - \frac{16}{L} (\delta - d) \right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{und} \quad y_h = \left(1 - \frac{16}{L} (z_h - d) \right)^{\frac{1}{4}} \quad (13)$$

¹) Wegen der empirisch belegten Ähnlichkeit zwischen turbulentem Wärme- und Feuchtetransport sowie der vorausgesetzten ähnlichen Transportmechanismen für Spurengase und Wasserdampf wird anstelle des noch offenen Eddy-Diffusionskoeffizienten K der hinreichend bekannte Eddy-Diffusionskoeffizient K_h für Wärme verwendet.

sowie der MONIN-OBUCHOW-Stabilitätslänge

$$L = \frac{u_*^2}{\kappa \frac{g}{\Theta_m} (\Theta_* + 0.608 \Theta_m q_*)} \quad (14)$$

g = Gravitationsbeschleunigung

Θ_m = charakteristische potentielle Temperatur

Die zur Bestimmung von r_t und L sowie der Depositionsraten F notwendigen höheninvarianten "scaling parameters" u_* (Schubspannungsgeschwindigkeit), Θ_* (Wärmeflußtemperatur), q_* (Feuchteflußkonzentration) und c_* (Spurenstoffflußkonzentration) können anhand der Beziehungen

$$u_* = \frac{\kappa}{\ln \frac{z_h - d}{\delta - d} - \psi_m} (U_h - U_\delta) \quad (15)$$

$$\begin{Bmatrix} \Theta_* \\ q_* \\ c_* \end{Bmatrix} = \frac{1}{u_* r_t} \begin{Bmatrix} \Theta_h - \Theta_\delta \\ q_h - q_\delta \\ c_h - c_\delta \end{Bmatrix} \quad (16)$$

mit

$$\psi_m = \begin{cases} \psi_h & \text{für } L > 0 \\ 0 & \text{für } L \rightarrow \infty \\ 2 \ln \frac{1 + y_h}{1 + y_\delta} + \ln \frac{1 + y_h^2}{1 + y_\delta^2} - 2 \arctan \frac{y_h - y_\delta}{1 + y_\delta y_h} & \text{für } L < 0 \end{cases} \quad (17)$$

berechnet werden, wobei U_h und U_δ die Windgeschwindigkeiten in den Höhen z_h und δ sind.

Im Gegensatz zu Gleichung (5) läßt sich Gleichung (6) nur für glatte Oberflächen (z. B. Wasseroberflächen) näherungsweise lösen. Bei rauen Oberflächen (Vegetation etc.) beschreibt man den Transport von Wärme, Feuchte und Spurengasen zwischen der Bodenoberfläche und der Höhe durch den "bulk"-Ansatz

$$\begin{Bmatrix} H_o \\ Q_o \\ F_a \end{Bmatrix} = -\rho_L \zeta U_\delta \begin{Bmatrix} c_{p,o}(\Theta_\delta - T_s) \\ q_\delta - q_s \\ c_\delta - c_s \end{Bmatrix}, \quad (18)$$

wobei in Analogie zum örtlichen Reibungsbeiwert eine dimensionslose Übergangszahl (STANTON-Zahl) der Form

$$\zeta = \frac{u_*}{U_\delta} \begin{cases} \frac{\theta_*}{\theta_\delta - T_s} & \text{für Wärme} \\ \frac{q_*}{q_\delta - q_s} & \text{für Feuchte} \\ \frac{c_*}{c_\delta - c_s} & \text{für Spurengase} \end{cases} \quad (19)$$

verwendet wird, worin U_δ das charakteristische Geschwindigkeitsmaß ist. In Analogie dazu lassen sich mit u_* als charakteristischem Geschwindigkeitsmaß auch für die Unterschicht, $0 \leq z \leq z_r$, sogenannte "sublayer" - STANTON-Zahlen

$$B = \begin{cases} \frac{\theta_*}{\theta_r - T_s} & \text{für Wärme} \\ \frac{q_*}{q_r - q_s} & \text{für Feuchte} \\ \frac{c_*}{c_r - c_s} & \text{für Spurengase} \end{cases} \quad (20)$$

eingeführen. θ_r , q_r und c_r sind die mittleren Werte der Feldgrößen in der charakteristischen Höhe z_r .

Da der Wärme- und Massentransport in der viskosen Unterschicht von molekular-turbulenter Struktur ist, müssen die "sublayer" - STANTON-Zahlen auch Funktionen der speziellen REYNOLDS-Zahl $Re_* = u_* z_r / \nu$ (ν = kinematische Viskosität) und der PRANDTL-Zahl $Pr = \nu / \alpha$ (α = Temperaturleitfähigkeit) bzw. von Re_* und der SCHMIDT-Zahl $Sc = \nu / D$ sein, d. h.

$$B = b^{-1} Re_*^{-m} \begin{cases} Pr^{-n} & \text{für Wärme} \\ Sc^{-n} & \text{für Feuchte und Spurengase} \end{cases} \quad (21)$$

Geht man davon aus, daß in der Schicht $z_r \leq z \leq \delta$ trotz der vielleicht noch nicht ganz vernachlässigbaren molekularen Effekte sowie einer geringfügigen Abweichung von der neutralen Schichtung eine vollständige REYNOLDSsche Analogie zwischen Konzentrations-, Temperatur- und Windge-

schwindigkeitsverteilung existiert, so erhält man für den molekular-turbulenten Widerstand

$$r_{mt} = \frac{1}{u_*} \left(\frac{U_\delta}{u_*} + B^{-1} \right) \quad (22)$$

Da F sich allein aus Meßdaten des turbulenten Regimes bestimmen läßt, können mit Hilfe des aerodynamischen Gesamtwiderstands

$$r_a = r_{mt} + r_t = \frac{1}{u_*} \left(\frac{U_\delta}{u_*} + B^{-1} + \kappa^{-1} \left(\ln \frac{z_h - d}{\delta - d} - \psi_h \right) \right) \quad (23)$$

die Konzentrationen an der Bodenoberfläche z. B. nach Gleichung (3) sowie die zugehörigen Depositionsgeschwindigkeiten

$$v = - \frac{F}{\rho c} \bigg|_{z=0} \quad (24)$$

bestimmt werden.

(Nach G. Kramm, unveröff. Manuskript)

Die Beschreibung des eigentlichen Rechenschemas ist noch nicht detailliert von den Autoren veröffentlicht, einige Grundlagen sind in Herbert und Kramm (1985) enthalten.

Literaturverzeichnis

Andrew, S.P.S., D. Hanson

The dynamics of nitrous gas absorption

Chemical Engineering Science, 14, 105-113 (1961)

Anlauf, K.G., P. Fellin, H.A. Wiebe

Characterization of several integrative sampling methods for atmospheric particulates, nitric acid and sulphur dioxide

Report CSC 110 J 354 submitted to Atmospheric Environment Service, Toronto by Concord Scientific Corporation, Downsview, Ontario, Canada, Jan. 1984

Appel, B.R., S.M. Wall, Y. Tokiwa, M. Haik

Interference Effects in Sampling Particulate Nitrate in Ambient Air

Atmospheric Environment, 13, 319-325 (1979)

Appel, B.R., S.M. Wall, Y. Tokiwa, M. Haik

Simultaneous Nitric Acid, Particulate Nitrate and Acidity Measurements in Ambient Air

Atmospheric Environment, 14, 549-554 (1980)

Appel, B.R., Y. Tokiwa, M. Haik, E.L. Kothny

Artifact particulate sulfate and nitrate formation on filter media

Atmospheric Environment, 18, 409-416 (1984)

Atkins, D.H.F., M. Smith

Measurements of nitrogen dioxide deposition velocities in a wind tunnel

Environmental & Medical Sciences Division, AERE, Harwell, Progress

Report 1982 AERE-PR EMS 10, Seite 187, 1983

Bengtson, C., P. Grennfelt, C.Å. Boström, E. Troeng, L. Skärby, Å. Sjödin, K. Peterson

Deposition and uptake of nitrogen oxides in Scots Pine needles (pinus sylvestris L.)

Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Göteborg, Schweden

Report B 647, 1982

Betlach, M.R., J.M. Tiedje

Kinetic Explanation for Accumulation of Nitrite, Nitric Oxide, and Nitrous Oxide During Bacterial Denitrification

Applied and Environmental Microbiology, 42, 1074-1084 (1981)

van den Bleek, C.M., P.J. van den Berg

The Difficulty of Reducing Nitrogen Oxides in the Presence of Oxygen
J. Chem. Tech. Biotechnol., 30, 467-475 (1980)

Bolin, B.

On the role of the atmosphere in biogeochemical cycles
Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 105, 25-42 (1979)

Bollag, J.M., S. Drzymala, L.T. Kardos

Biological versus chemical nitrite decomposition in soil
Soil Science, 116, 44-50 (1973)

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

Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak
Berichte der KFA Jülich Nr. 1558 (1978)

Bowermaster, J., R.W. Shaw

A Source of Gaseous HNO_3 and its Transmission Efficiency through Various Materials
Journal of the Air Pollution Control Association, 31, 787-788 und 820 (1981)

Braman, R.S., T.J. Shelly, W.A. McClenny

Tungstic Acid for Preconcentration and Determination of Gaseous and Particulate Ammonia and Nitric Acid in Ambient Air
Analytical Chemistry, 54, 358-364 (1982)

Bremner, J.M., A.M. Blackmer

Nitrous Oxide: Emissions from Soils During Nitrification of Fertilizer Nitrogen
Science, 199, 295-296 (1978)

Bremner, J.M., A.M. Blackmer

Effects of acetylene and soil water content on emission of nitrous oxide from soils
Nature, 280, 380-381 (1979)

Bremner, J.M., G.A. Breitenbeck, A.M. Blackmer

Effect of Nitrapyrin on Emission of Nitrous Oxide from Soil fertilized with Anhydrous Ammonia

Geophys. Res. Lett., 8, 353-356 (1981)

Bryan, B.A.

Physiology and Biochemistry of Denitrification

in: Delwiche (ed): Denitrification, Nitrification and Atmospheric Nitrous Oxide, Wiley, 1981, pp. 67-84

Bulla, L.A., C.M. Gilmour, W.B. Bollen

Non-biological Reduction of Nitrite in Soil

Nature, 225, 664 (1970)

Burth, J., J.C.G. Ottow

Stickstoffentgasung bei verschiedenen denitrifizierenden Bakterien und *Fusarium solani* in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration (pH)

Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft 38, 655-666 (1982)

Chamberlain, A.C.

Aspects of Travel and Deposition of Aerosol and Vapour Clouds

Atomic Energy Research Establishment A.E.R.E. HP/R 1261

Harwell, G.B., 1955, 38 Seiten

van Cleemput, O., W.H. Patrick, R.C. McIlhenny

Nitrite Decomposition in Flooded Soil Under Different pH and Redox Potential Conditions

Soil. Sci. Soc. Amer. J., 40, 55-60 (1976)

Clough, P.N., B.A. Thrush

Mechanism of Chemiluminescent Reaction between Nitric Oxide and Ozone

Trans. Faraday Soc., 63, 915-925 (1967)

Clyne, M.A.A., B.A. Thrush, A.P. Wayne

Kinetics of the Chemiluminescent Reaction between Nitric Oxide and Ozone

Trans. Faraday Soc., 60, 359-370 (1964)

Cole, H.L.

Air temperature and differential temperature measurement using IC temperature sensors

Fourth Symposium on Meteorological Observations and Instruments of the American Meteorological Society, April 10-14, 1978, Denver, Colorado

Cooper, G.S., R.L. Smith

Sequence of Products Formed During Denitrification in Some Diverse Western Soils

Soil Science Society of America, Proceedings 27, 659-662 (1963)

Cox, R.A., M.J. Roffey

Thermal Decomposition of Peroxyacetylnitrate in the Presence of Nitric Oxide

Environmental Science & Technology, 11, 900-906 (1978)

Crutzen, P.J.

The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere

Annual Review of Earth and Planetary Sciences, Palo Alto, 7, 443-472 (1979)

Delany, A.C., R.R. Dickerson, F.L. Melchior, A.F. Wartburg

Modification of a commercial NO_x detector for high sensitivity

Rev. Sci. Instrum., 53 (12), 1899-1902 (1982)

Delany, A.C., T.D. Davies

Dry deposition of NO_x to grass in rural East Anglia

Atmospheric Environment, 17, 1391-1394 (1983)

Delwiche, C.C.

Denitrification, Nitrification, and Atmospheric Nitrous Oxide

Wiley, 1981

Delwiche, C.C., B.A. Bryan

Denitrification

Ann. Rev. Microbiology, 30, 241-262 (1976)

Denmead, O.T.

Micrometeorological methods for measuring gaseous losses of nitrogen in the field

Developments in Plant and Soil Sciences, 9, 133-157 (1983)

Dickerson, R.R., D.H. Stedman, A.C. Delany

Direct Measurements of Ozone and Nitrogen Dioxide Photolysis Rates in the Troposphere

J. Geophys. Res., 87, 4933-4946 (1982)

Droppo, J.G.

Dry deposition processes on vegetation canopies

in: Energy Research and Development Administration Symposium-Series CONF-740921, 1976, Atmosphere-Surface Exchange of Particulate and Gaseous Pollutants, pp. 104-111

Drummond, J.W., A. Volz

Simultaneous measurements of NO and NO₂ in the troposphere by Chemiluminescence

Proceedings: 2nd Symposium on the composition of the nonurban troposphere Williamsburg, USA, May 1981, pp. 17-20

Drummond, J.W., A. Volz, D.H. Ehhalt

An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements
Journal of Atmospheric Chemistry, 2, 287-306 (1985)

Dubois, M., F. Botter, M. Drifford, J. Sutton, J. Guenot

Plant uptake of isotopically enriched SO₂ and NO₂ present at subnecrotic concentrations in the atmosphere

in: H.L. Schmidt, H. Förstel, K. Heinzinger (eds.): Stable Isotopes (Anal. Chem. Symp. Ser. 11) Elsevier, 1982, pp. 549-556

Durham, J.L., J.H. Overton, V.P. Aneja

Influence of gaseous nitric acid on sulfate production and acidity in rain

Atmospheric Environment, 15, 1059-1068 (1981)

Duyzer, J.H., G.M. Meyer, R.M. van Aalst

Measurement of dry deposition velocities of NO , NO_2 and O_3 and the influence of chemical reactions

Atmospheric Environment, 17, 2117-2120 (1983)

Eberhardt, P.J.J.

Absorption of Nitrogen Oxides and Influence on Nitrogen transformations in Soils

Dissertation, Department of Soils, Water, and Engineering University of Arizona, 1972

Ehhalt, D.H., J.W. Drummond

The Tropospheric Cycle of NO_x

Paper presented at the NATO Advanced Study Institute on Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere, Corfu, 28. Sept.-10. Oct. 1981

Elkies, T., D.P. Ormrod

Absorption of ozone, sulphur dioxide, and nitrogen dioxide by Petunia plants

Environmental and Experimental Botany, 21, 63-70 (1981)

Epstein, I.R., K. Kustin, L.J. Warshaw

A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid

Journal of the American Chemical Society, 102, 3751-3758 (1980)

Ferm, M.

Method for determination of gaseous nitric acid and particulate nitrate in the atmosphere

Report 1982-04-06, Institute för Vatten- och Luftvårdsforskning Stockholm

Firestone, M.K., M.S. Smith, R.B. Firestone, J.M. Tiedje

The Influence of Nitrate, Nitrite, and Oxygen on the Composition of the Gaseous Products of Denitrification in Soil

Soil Science Society of America, Journal, 43, 1140-1144 (1979)

Fontijn, A., A.J. Sabadell, R.J. Ronco

Homogeneous Chemiluminescent Measurement of Nitric Oxide with Ozone

Analytical Chemistry, 42, 575-579 (1970)

- Forrest, J., R.L. Tanner, D. Spandau, T.D. Ottavio, L. Newman
Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters
Atmospheric Environment, 14, 137-144 (1980)
- Forrest, J., D.J. Spandau, R.L. Tanner, L. Newman
Determination of atmospheric nitrate and nitric acid employing a diffusion denuder with a filter pack
Atmospheric Environment, 16, 1473-1485 (1982)
- Fuhrer, J., K.H. Erismann
Uptake of NO_2 by plants grown at different salinity levels
Experientia, 36, 409-410 (1980)
- Galbally, I.E.
Ozone profiles and ozone fluxes in the atmospheric surface layer
Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 97, 18-29 (1971)
- Galbally, I.E., C.R. Roy
Loss of fixed nitrogen from soils by nitric oxide exhalation
Nature, 275, 734-735 (1978)
- Ganz, S.N., I.E. Kuznetsov, V.A. Shlifer, L.J. Leikin
(Removal of nitrogen oxides, sulfur dioxide, and sulfuric acid vapor and spray from waste gases by alkaline peat sorbents under industrial conditions) (russisch)
Zh. Prikl. Khim., 41, 720-725 (1968)
engl. Abstract in Chemical Abstracts, 69, 1968, S. 1222, Nr. 12755 n
- Garland, J.R.
Dry deposition of SO_2 and other gases
in: Energy Research and Development Administration Symposium Series CONF-740921 (1976) Atmosphere-Surface Exchange of Particulate and Gaseous Pollutants, Proceedings of a Symposium held at Richland, Wash. Sept. 1974, pp. 212-227
- Garrett, W.D.
Organic Chemistry of natural sea surface films
in: Symposium on Organic Matter in Natural Waters 1968, edited by D.W. Hood, Occas. Publ. Univ. Alaska Inst. Mar. Sci. 1, 469-477 (1970)

Georgii, H.W.

Oxides of Nitrogen and Ammonia in the Atmosphere
Journal of Geophysical Research, 68, 3963-3970 (1963)

Goethel, M.

Untersuchung ausgewählter Quellen und Senken des atmosphärischen
Ammoniaks mit einem neuen Probenahmeverfahren
Diplomarbeit, Inst. f. Meteorologie, Univ. Frankfurt, 1980

Goldan, P.D., W.C. Kuster, D.L. Albritton, F.C. Fehsenfeld, P.S. Connell,
R.B. Norton, B.J. Huebert

Calibration and tests of the filter collection method for measuring
clean-air, ambient levels of nitric acid
Atmospheric Environment, 17, 1355-1364 (1983)

Gormley, P.G., M. Kennedy

Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube
Proceedings of the Royal Irish Academy, Vol. 52 A, 12, 1949, pp. 163-169

Graedel, T.E., L.A. Farrow, T.A. Weber

The influence of aerosols on the chemistry of the troposphere
Int. J. Chem. Kinetics Symposium, Vol. 1, 1975, pp. 581-594
(zitiert nach Schwartz und White, 1981)

Graedel, T.E., C.J. Weschler

Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops
Reviews of Geophysics and Space Physics, 19, 505-539 (1981)

Graedel, T.E., P.S. Gill, C.J. Weschler

Effects of organic surface films on the scavenging of atmospheric gases
by raindrops and aerosol particles
in: H.R. Pruppacher, R.G. Semonin, W.G.N. Slinn (eds.): Precipitation
scavenging, dry deposition, and resuspension, Elsevier, 1983, pp. 417-430

Graedel, T.E., K.J. Goldberg

Kinetic studies of raindrop chemistry 1. Inorganic and organic processes
Journal of Geophysical Research, 88, 10865-10882 (1983)

Granat, L., C. Johansson

Dry deposition of SO_2 and NO_x in winter
Atmospheric Environment, 17, 191-192 (1983)

Gravenhorst, G., A. Böttger

Field measurements of NO and NO_2 fluxes to and from the ground
in: S. Beilke, A.J. Elshout (eds.): Acid Deposition, Reidel 1983,
pp. 172-184

P. Grennfelt

Investigation of gaseous nitrates in an urban and a rural area
Atmospheric Environment, 14, 311-316 (1980)

Harker, A.B., L.W. Richards, W.E. Clark

The effect of atmospheric SO_2 photochemistry upon observed nitrate
concentrations in aerosols
Atmospheric Environment, 11, 87-91 (1977)

Heines, T.S., L.K. Peters

The effect of ground level absorption on the dispersion of pollutants
in the atmosphere
Atmospheric Environment, 8, 1143-1153 (1974)

Helas, G.

Techniques for the measurement of tropospheric nitrogen compounds:
 NH_3 , N_2O , NO, HNO_2 , NO_2 , HNO_3 , NO_3 , and PAN
in: H.W. Georgii, W. Jaeschke (eds.) Chemistry of the Unpolluted and
Polluted Troposphere, Reidel 1982, pp. 39-55

Helas, G., P. Warneck

Background NO_x Mixing Ratios in Air Masses over the North Atlantic Ocean
Journal Geophysical Research, 86, 7283-7290 (1981)

Herbert, F., G. Kramm

A discussion of approximate relations for transfer and deposition of trace
constituents in the ABL
in: F. Herbert (ed.) Atmospheric Trace Constituents, Vieweg, Braunschweig
1981, pp. 27-40

Herbert, F., G. Kramm

Trockene Deposition reaktionsträger Substanzen, beschrieben mit einem
diagnostischen Simulationsmodell der bodennahen Luftschicht
(im Druck) VDI-Verlag, Düsseldorf 1985

Hicks, B.B., M.L. Wesely, R.L. Coulter, R.L. Hart, J.L. Durham, R. Speer,
D.H. Stedman

An experimental study of sulfur and NO_x deposition to grassland
Boundary-Layer Meteorology, submitted Feb. 1984

Hill, A.C.

A Special Purpose Plant Environmental Chamber for Air Pollution Studies
Journal of the Air Pollution Control Association, 17, 743-748 (1967)

Hill, A.C., E.M. Chamberlain

The removal of water soluble gases from the atmosphere by vegetation
Aus: Energy Research and Development Administration Symposium Series
CONF-740921, 1976, Atmosphere-Surface Exchange of Particulate and
Gaseous Pollutants, pp. 153-170

Höfken, K.D., H.W. Georgii, G. Gravenhorst

Untersuchungen über die Deposition atmosphärischer Spurenstoffe an
Buchen- und Fichtenwald
Berichte des Instituts für Meteorologie und Geophysik der Univ. Frankfurt,
Nr. 46, 1981

Huebert, B.J.

Nitric acid and aerosol nitrate measurements in the equatorial Pacific
region
Geophysical Research Letters, 7, 325-328 (1980)

Huebert, B.J.

Measurements of the Dry-Deposition Flux of Nitric Acid Vapor to Grasslands
and Forest
in: H.R. Pruppacher, R.G. Semonin, W.G.N. Slinn (eds.) Precipitation
Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension Elsevier, 1983, pp. 785-794

Huebert, B.J., A.L. Lazrus

Global tropospheric measurements of nitric acid vapor and particulate
matter
Geophysical Research Letters, 5, 577-580 (1978)

Huebert, B.J., A.L. Lazrus

Bulk Composition of aerosols in the remote troposphere
Journal of Geophysical Research, 85, 7337-7344 (1980)

Huebert, B.J., A.L. Lazrus

Tropospheric Gas-phase and particulate nitrate measurements
Journal of Geophysical Research, 85, 7322-7328 (1980)

Huebert, B.J. C.H. Robert

The dry deposition of nitric acid to grass
Journal of Geophysical Research, 1983 submitted

Ingraham, J.L.

Microbiology and Genetics of Denitrifiers
in: C.C. Delwiche (ed.) Denitrification, Nitrification, and Atmospheric
Nitrous Oxide, Wiley, 1981, pp. 45-66

Jahresbericht zum Vorhaben KBF 52

Abbau von Stickoxiden, Inst. f. Atmosphärische Chemie, Jülich
BMFT, 1982

Jeffries, H.E., H.H. Rogers, E.P. Stahel

Spatially uniform environment for the dynamic study of biological systems:
application of the continuous stirred tank reactor system
Science of Biology Journal, 2, 180-182 (1976)

Johansson, C., A. Richter, L. Granat

Dry deposition on coniferous forest of SO₂ and ppb levels
in: H.R. Pruppacher, R.G. Semonin, W.G.N. Slinn (eds.): Precipitation
Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension, Elsevier, 1982, pp. 775-784

John, W., G. Reischl

Measurements of the filtration efficiencies of selected filter types
Atmospheric Environment, 12, 2015-2019 (1978)

Jones, I.T.N., K.T. Bayes

Photolysis of nitrogen dioxide
Journal of Chemical Physics, 59, 4836-4833 (1973)

Joseph, D.W., C.W. Spicer

Chemiluminescence Method for Atmospheric Monitoring of Nitric Acid and
Nitrogen Oxides
Analytical chemistry, 50, 1400-1403 (1978)

Judeikis, H.S., A.G. Wren

Laboratory Measurements of NO and NO₂ Depositions onto Soil and Cement Surfaces

Atmospheric Environment, 12, 2315-2319 (1978)

Kaji, M., T. Yoneyama, T. Totsuka, H. Iwaki

Absorption of atmospheric NO₂ by plants and soils (VI) Transformation of NO₂ absorbed in the leaves and transfer of the nitrogen through the plants

Res. Rep. Natl. Inst. Environ Std., 11, 51-58 (1980)

Kanemasu, E.T., M.L. Wesely, B.B. Hicks, J.L. Heilman

Techniques for calculating energy and mass fluxes

in: B.J. Barfield, J.F. Gerber (eds.) Modification of the aerial environment of plants

American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan, 1979, pp. 156-182

Keeney, D.R., I.R. Fillery, G.P. Marx

Effect of Temperature on the Gaseous Nitrogen Products of Denitrification in a Silt Loam Soil

Soil Sci. Soc. of America Journal, 43, 1124-1128 (1979)

Kessler, C.

UV-spektroskopische Bestimmung der trockenen Deposition von SO₂ und NO₂ mittels der Gradientenmethode

Diplomarbeit Jülich 1979

Komiyama, H., H. Inoue

Absorption of nitrogen oxides into water

Chemical Engineering Science, 35, 154-161 (1980)

Koskinen, W.C., D.R. Keeney

Effect of pH on the rate of gaseous products of denitrification in a Siltloam Soil

Soil Sci. Soc. of America Journal, 46, 1165-1167 (1982)

Kramm, G., F. Herbert

Bestimmung lokaler Transport- und Depositionsraten in der ABL

Annalen der Meteorologie Band NF 19, 1982, pp. 204-206

- Kramm, G., F. Herbert
Ein numerisches Modell zur Deposition von Schadstoffen in der bodennahen Luftschicht
Workshop Umweltmeteorologie im Gebirge, Rauris, 1983
- Lee, Y.L., S.E. Schwartz
Evaluation of the rate of uptake of Nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid water
Journal of Geophysical Research, 86, 11971-11983 (1981)
- Lee, Y.N., S.E. Schwartz
Reaction Kinetics of Nitrogen Dioxide with Liquid Water at Low Partial Pressure
Journal of Physical Chemistry, 85, 840-848 (1981)
- Liss, P.S., W.G.N. Slinn
Air-sea exchange of gases and particles
Reidel, 1983
- Liu, B.Y.H., K.W. Lee
Efficiency of Membrane and Nuclepore Filters for Submicrometer Analysis
Environmental Science & Technology, 10, 435-350 (1976)
- Logan, J.A.
Nitrogen Oxides in the Troposphere; Global and Regional Budgets
Journal of Geophysical Research, 88, 10785-10807 (1983)
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, M.B. McElroy
Tropospheric Chemistry: A Global Perspective
Journal of Geophysical Research, 86, 7210-7254 (1981)
- Loomis, A.G.
Solubilities of Gases in Water
International Critical Tables, Num. Data Phys. Chem. Techn. 3
Mc Graw Hill, 1928, pp. 255-261
- Lusis, M.A.
The effect of sample humidity on the response characteristics of SO₂ and NO_x analyzer systems: Aircraft Plume Studies
Journal of the Air Pollution Control Association, 28, 26-29 (1978)

- Madronich, S., D.R. Hastie, B.A. Ridley, H.I. Schiff
Calculations of the Temperature Dependence of the NO_2 Photodissociation Coefficient in the Atmosphere
Journal of Atmospheric Chemistry, 1, 151-157 (1984)
- Matsumaru, T., T. Yoneyama, T. Totsuoka, K. Shiratori
Absorption of atmospheric NO_2 by plants and soils: (1) Quantitative estimation of absorbed NO_2 in plants by ^{15}N method
Soil Sci. Plant Nutr., 25, 255-265 (1979)
- Matsumaru, T., T. Yoneyama, T. Totsuka, Y. Matsuoka
Absorption of atmospheric nitrogen dioxide by rice, wheat, and barley plants: estimation by the ^{15}N -dilution method
Soil Sci. Plant Nutr., 27, 255-261 (1981)
- McKenney, D.J., K.F. Shuttleworth, J.R. Vriesacker, W.J. Findlay
Production and Loss of Nitric Oxide from Denitrification in Anaerobic Brookston Clay
Applied and Environmental Microbiology, 43, 534-541 (1982)
- McClenny, W.A., P.C. Gailey, R.S. Braman, T.J. Shelley
Tungstic Acid Technique for Monitoring Nitric Acid and Ammonia in Ambient Air
Analytical Chemistry, 54, 365-369 (1982)
- McFarland, M., D. Kley, J.W. Drummond, A.L. Schmeltekopf, R.H. Winkler
Nitric Oxide measurements in the equatorial Pacific Region
Geophysical Research Letters, 6, 605-609 (1979)
- McNeal, R.J. (ed.)
Assessment of Techniques for Measuring Tropospheric N_xO_y
NASA Conference Publication 2292 (1983)
- McRae, G.J., A.G. Russell
Dry deposition of nitrogen-containing species
in: B.B. Hicks (ed.): Deposition, Both Wet And Dry, Butterworth/Ann Arbor, Boston (1984) pp. 153-193
- Miller, D.F., C.W. Spicer
Measurement of Nitric Acid in Smog
Journal of the Air Pollution Control Association, 25, 940-942 (1975)

Miyamoto, S., R.J. Prather, H.L. Bohn

Nitric Oxide sorption by Calcareous soils: effect of moisture on capacity, rate, and sorption products

Soil Science Society of America, Proceedings, 38, 71-74 (1974)

Möller, D., H. Schieferdecker

Zur Rolle des atmosphärischen Ammoniaks im biogeochemischen Stickstoff-Kreislauf

Zeitschrift für die gesamte Hygiene und ihre Grenzgebiete, Nr. 28, 1982, S. 797-802

Morthland, M.M.

Nitric oxide adsorption by Clay minerals

Proceedings of the Soil Science Society of America, Morgantown 29, 514-519 (1965)

Müller, K.P.

Improvement of Anion Detection by Suppressor Column Modification
Workshop on Ion-Chromatography, Petten, Juni 1980

Müller, K.P.

Ionen-Chromatographie in Niederschlagswasser

Fresenius-Zeitschrift für Analytische Chemie, Band 317, 1984, S. 345-346

Nash, T.

Absorption of Nitrogen Dioxide by Aqueous Solutions

J. Chem. Soc. (A), 3023-3024 (1970)

Nelson, D.W., J.M. Bremner

Role of soil minerals and metallic cations in nitrite decomposition and chemodenitrifications in soils

Soil Biology and Biochemistry, 2, 1-8 (1970)

Nelson, D.W., J.M. Bremner

Gaseous Products of Nitrite Decomposition in Soils

Soil Biol. Biochem., 2, 203-215 (1970)

Nießner, R.

Ein neuer Weg zur Bestimmung starker Säuren und ihrer Salze in der
Atmosphäre

Dissertation, Abt. Chemie, Univ. Dortmund, 1981

Nömmik, N., J. Thorin

A mass spectrometric technique for studying the nitrogenous gases
produced on the reaction of nitrite with raw humus

Agrochimica, 16, 319-322 (1972)

Okita, T., S. Marimoto, M. Izawa, S. Konno

Measurement of gaseous and particulate nitrates in the atmosphere

Atmospheric Environment, 10, 1085-1089 (1976)

Parker, B., G. Barson

Biological and Chemical significance of surface microlayers in aquatic
ecosystems

Limnology and Oceanography, 20, 87-93 (1970)

Payne, W.J.

Reduction of Nitrogenous Oxides by Microorganisms

Bacteriological Reviews, 37, 409-452 (1973)

Petermann, J.

Der Einfluß monomolekularer Filme auf die Kinetik der Gasabsorption in
wäßrige Lösungen

Berichte der Bunsengesellschaft, Band 81, 649-656 (1977)

Pierson, W.R., R.H. Hammerle, W.W. Brachaczek

Sulfate Formed by Interaction of Sulfur Dioxide with Filters and Aerosol
Deposits

Analytical Chemistry, 48, 1808-1811

Pierson, W.R., W.W. Brachaczek, T.J. Korniski, T.J. Truex, J.W. Butler

Artifact formation of sulfate, nitrate, and hydrogen ion on backup filters:
Allegheny Mountain Experiment

Journal of the Air Pollution Control Association, 30, 30-34 (1980)

- Platt, U., D. Perner, H.W. Pätz
Simultaneous Measurement of Atmospheric CH_2O , O_3 , and NO_2 by Differential Optical Absorption
Jornal of Geophysical Research, 84, 6329-6335 (1979)
- Prather, R.J., S. Miyamoto, H.L. Bohn
Sorption of Nitrogen Dioxide by Calcareous Soils
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37, 860-863 (1973)
- Prather, R.J., S. Miyamoto, H.L. Bohn
Nitric Oxide Sorption by Calcareous Soils
Soil Sci. Soc. of America, Proceedings, 37, 877-879 (1973)
- Prather, R.J., S. Miyamoto
Nitric Oxide Sorption by Calcareous Soils: Effects of Temperature and Lack of Oxygen on Capacity and Rate
Soil Science Society of America, Proceedings, 38, 582-585 (1974)
- Pruppacher, H.R., R.G. Semonin, W.G.N. Slinn
Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension
Elsevier, 1983
- Rasmussen, K.H.
Sources and natural removal processes for some atmospheric pollutants
Report EPA 650 4 74 032 PB-237 168, 1974
- Ridley, B.A., L.C. Howlett
An instrument for Nitric Oxide Measurements in the Stratosphere
Review of Scientific Instruments, 45, 742-746 (1974)
- Rogers, H.H., H.E. Jeffries, E.P. Stahel, W.W. Heck, L.A. Ripperton, R.M. Witherspoon
Measuring Air Pollutant Uptake by Plants: A Direct Kinetic Technique
Journal of the Air Pollution Control Association, 27, 1192-1197 (1977)
- Rogers, H.H., J.C. Campbell, R.J. Volk
Nitrogen - 15 Dioxide Uptake and Incorporation by *Phaseolus vulgaris* (L.)
Science, 206, 333-335 (1979)

Rogers, H.H., H.E. Jeffries, A.M. Witherspoon

Measuring Air Pollutant Uptake by Plants: Nitrogen Dioxide
Journal of Environmental Quality, 8, 551-557 (1979)

Scheffer, P. Schachtschabel

Lehrbuch der Bodenkunde, Enke, Stuttgart, 1976

Schwartz, S.E.

Mass-transport considerations pertinent to aqueous-phase reactions of
Gases in liquid-water Clouds
Lecture, NATO Advanced Study Institute on Chemistry of Multiphase
Atmospheric Systems, Corfu, Sept. 26 - Oct. 8, 1983

Schwartz, S.E., W.H. White

Solubility Equilibria of the Nitrogen Oxides and Oxyacids in Dilute
Aqueous Solution
in: Advances in Environmental Science and Engineering (J.R. Pfafflin,
E.N. Ziegler, eds.), Vol. 4, 1981, pp. 1-45

Schwela, D.

Die trockene Deposition gasförmiger Luftverunreinigungen
Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz, Essen, Heft 42,
1977

Shaw, R.K., T.G. Dzubay, R.K. Stevens

The denuder difference experiment
in: R.K. Stevens (ed.) Current methods to measure atmospheric nitric acid
EPA/600/09, 1979, pp. 79-84

Shaw, R.W., R.K. Stevens, J. Bowermaster, J.W. Tesch, E. Tew

Measurements of atmospheric and nitric acid: the denuder difference
experiment
Atmospheric Environment, 16, 845-853 (1982)

Shepherd, J.G.

Measurements of the direct deposition of sulfur dioxide onto grass and
water by the profile method
Atmospheric Environment, 8, 69-74 (1974)

Slania, J., L. van Lamoen-Doornenbal, W.A. Lingerak, W. Meilof, D. Klockow,
R. Nießner

Application of a thermo-denuder analyzer to the determination of H_2SO_4 ,
 HNO_3 , and NH_3 in air

Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland, Report ECN-80-113,
Petten, 1980

Slanina, J., A. Wai ers-IJpelaan

Meting van Sulfaat, nitraat, chloride met filtersystemen en denudersystemen
bij ECN

Report 83/14-ECN Energieonderzoek Centrum Nederland, Petten, 1983

Slemr, F., W. Seiler

Field measurements of NO and NO_2 emissions from fertilized and unfertilized
soils

Journal of Atmospheric Chemistry, 2, 1-24 (1984)

Slinn, W.G.N., L. Hasse, B.B. Hicks, A.W. Hogan, D. Lal, P.S.Liss,

K.O. Münnich, G.A. Sehmel, O. Vittori

Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the
air-sea interface

Atm. Environment, 12, 2055-2087 (1978)

Smith, C.J., P.M. Chalk

Factors affecting the determination of nitric oxide and nitrogen dioxide
evolution from soil

Soil Science, 128, 327-330 (1979)

Spicer, C.W.

Measurement of gaseous HNO_3 by electrochemistry and chemiluminescence
in: R.K. Stevens (ed.) Current methods to measure atmospheric nitric
acid EPA/600/09, 1979, pp. 27-36

Spicer, C.W., G.F. Ward, B.W. Gay

A further evaluation of microcoulometry for atmospheric nitric acid
monitoring

Analytical Letters, A 11, 85-95 (1978)

Spicer, C.W., P.M. Schumacher

Particulate nitrate, laboratory and field studies of major sampling
interferences

Atmospheric Environment, 13, 543-552 (1979)

Spicer, C.W., J.E. Howers, T.A. Bishop, L.H. Arnold, R.K. Stevens

Nitric Acid Measurement Methods: An Intercomparison

Atmospheric Environment, 16, 1487-1500 (1982)

Stedmann, D.H., R.E. Shetter

The global budget of atmospheric nitrogen species

in: S.E. Schwartz (ed.): Trace Atmospheric Constituents

Wiley, New York, 1983, pp. 411-454

Stevens, R.K. (ed.)

Current methods to measure atmospheric nitric acid and nitrate artifacts

Report EPA-600/2-79-051

U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service,

PB-294 098, 1979

Stevens, R.K., T.G. Dzuby, G. Russwurm, D. Rickel

Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related species

Atmospheric Environment, 12, 55-68 (1978)

Stuermer, D.H., G.R. Harvey

Humic substances from seawater

Nature, 250, 480-481 (1974)

Stuermer, D.H., G.R. Harvey

The isolation of humic substances and alcohol-soluble organic matter
from seawater

Deep-Sea Research, 24, 303-309 (1977)

Sundaresan, B.B., C.J. Harding, F.P. May, E.R. Hendrickson

Adsorption of nitrogen oxides from waste gas

Environmental Science and Technology, 1, 151-156 (1967)

Tesch, J., R. Sievers

Selective collection and measurement of particulate nitrate and gaseous
 HNO_3 in ambient air

in: R.K. Stevens (ed.) Current methods to measure atmospheric nitric
acid EPA/600/09, 1979, pp. 67-78

Thompson, A.M., O.C. Zafiriou

Air-sea fluxes of transient atmospheric species

Journal of Geophysical Research, 88, 6696-6708 (1983)

Thompson, C.R., G. Kats, E.G. Hensel

Effects of ambient levels of NO₂ on Navel Oranges

Environmental Sciences and Technology, 5, 1017-1019 (1971)

Tingey, D.T.

Foliar Absorption of Nitrogen Dioxide

Thesis, Univ. of Utah, 1968

Zitiert nach Rasmussen, 1974

Tjepkema, J.D., R.J. Cartica, H.F. Hemond

Atmospheric concentration of ammonia in Massachusetts and deposition on vegetation

Nature, 294, 445-446 (1981)

Ulrich, B., R. Mayer, P.K. Khanna

Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling

Schriften aus der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen und der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt, Band 58, 1979

Williams, P.M.

Sea surface chemistry: organic carbon and organic and inorganic nitrogen and phosphorus in surface films and subsurface waters

Deep sea research, 14, 791-800 (1967)

Várhélyi, G.

Dry deposition of atmospheric sulfur and nitrogen oxides

Idojárás, Budapest, 84, 15-20 (1980)

- Wesely, M.L., J.A. Eastman, D.H. Stedman, E.D. Yalvac
An eddy-correlation measurement of NO_2 flux to vegetation and
comparison to O_3 flux
Atmospheric Environment, 16, 815-820 (1982)
- Wilhelm, E., R. Battino, R.J. Wilcock
Low-pressure solubility of gases in liquid water
Chemical Reviews, 77, 219-262 (1977)
- Winer, A.M., J.W. Peters, J.P. Smith, J.N. Pitts
Response of commercial chemiluminescent NO - NO_2 analyzers to other
nitrogen compounds
Environmental Science and Technology, 8, 1118-1121 (1974)
- Yasuoka, T., S. Mitsuzawa
Absorption and release of nitrogen oxides by the soils
Journal of Japan Society of Air Pollution, Tokyo, 12, 402-406 (1977)
- Yoneyama, T., T. Totsuka, S. Ishizuka, Y. Fuzinuma, Z. Yazaki
Response of plants to atmospheric NO_2 fumigation (4): Changes in dry-weight
growth and nitrogen content in woody plants fumigated with NO_2
Kokuritsu Kogai Kenkyusho Tokubetsu Seika Hokoku, 2, 95-102 (1978)
- Yoneyama, T., H. Sasagawa, T. Totsuka, Y. Yamamoto
Response of plants to atmospheric NO_2 fumigation (5): Measurement of
15 NO_2 uptake, nitrite accumulation and nitrite reductase activity in
herbaceous plants
Kokuritsu Kogai Kenkyusho Tokubetsu Seika Hokoku, 2, 103-111 (1978)
- Yoneyama, T., H. Sasakawa
Transformation of atmospheric NO_2 absorbed in spinach leaves
Plant & Cell Physiology (Kyoto), 20, 263-266 (1979)
- Yoneyama, T., H. Sasakawa, S. Ishizuka, T. Totsuka
Absorption of atmospheric NO_2 by plants and Soils, (II) Nitrite
Accumulation, Nitrite Reductase Activity and Diurnal Change of NO_2
Absorption in Leaves
Soil Sci. Plant Nutr., 25, 267-275 (1979)

Yoneyama, T., T. Totsuka, A. Hashimoto, J. Yazaki

Absorption of atmospheric NO_2 by plants and soils (III) Change in the concentration of inorganic nitrogen in the soil fumigated with NO_2 :

The effect of Water Conditions

Soil Sci. Plant Nutr., 25, 337-347 (1979)

Yoneyama, T., A. Hashimoto, T. Totsuka

Absorption of atmospheric NO_2 by plants and soils (IV) Two routes of nitrogen uptake by plants from atmospheric NO_2 : Direct incorporation into aerial plant parts and uptake by roots after absorption into the soil

Soil Sci. Plant Nutr., 26, 1-7 (1980)

Yoneyama, T., T. Totsuka, N. Hayakawa, J. Yazaki

Absorption of Atmospheric NO_2 by plants and soils (V) Day and night

NO_2 -Fumigation effect on the plant growth and estimation of the amount of NO_2 -nitrogen absorbed by plants

Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Std., 11, 31-50 (1980)

Yoneyama, T., T. Yasuda, J. Yazaki, T. Totsuka

Absorption of atmospheric NO_2 by plants and soils (VII) NO_2 absorption by plants: re-evaluation of the air-soil-root route

Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud., 11, 59-67 (1980)

Zafiriu, O.C., M. McFarland

Nitric Oxide from nitrite photolysis in the Central Equatorial Pacific

Journal of Geophysical Research, 86, 3173-3182 (1981)

Danksagung

An dieser Stelle sei noch einmal allen Mitarbeitern des Instituts für Atmosphärische Chemie der KFA recht herzlich für ihre Diskussionsbereitschaft gedankt.

Ohne die fleißige Mithilfe von Frau P. Welsch und Frau G. Aheimer wäre die chemische Analyse der zahlreichen Proben nicht möglich gewesen.

Bei der Lösung technischer Probleme haben sich Herr H. Franken und Herr W. Petrick eifrig eingesetzt.

Frau I. Gasper war eine wertvolle Hilfe bei der Niederschrift des Manuskriptes.

Herr Dipl. Met. G. Kramm und Herr Dr. E.P. Röth ergänzten die theoretischen Aspekte der Arbeit durch Modellbetrachtungen.

Der Meßplatz für das Profilexperiment wurde von Herr H. Dohmen und der Abteilung Strahlenschutz der KFA bereitgestellt.

