

Zürcher Hochschule
für Angewandte Wissenschaften



**School of
Engineering**

IDP Institut für Datenanalyse
und Prozessdesign

Beitrag der Hofdüngerausbringung zu den Ammoniakimmissionen in ländlichen Gebieten der Schweiz

Eine Analyse der NABEL-Messungen 2006 – 2010

René Locher

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

IDP Environmetrics, Nr. 2 (2012)

Beitrag der Hofdüngerausbringung zu den Ammoniakimmissionen in ländlichen Gebieten der Schweiz

Eine Analyse der NABEL-Messungen 2006 – 2010

René Locher

Herausgeber

Institut für Datenanalyse und Prozessdesign
Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

Schriftenreihe IDP Environmetrics 2 (2012)
ISBN: 978-3-905745-69-6

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)
Abt. Luftreinhaltung und NIS
CH-3003 Bern

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Hinweis

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Herausgeber verantwortlich.

Alle Rechte vorbehalten
© Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften
Winterthur, 30. März 2012

Kontakt

Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften
Institut für Datenanalyse und Prozessdesign, www.idp.zhaw.ch
rene.locher@zhaw.ch

Management Summary

An fünf Standorten des NABEL-Messnetzes wird seit 2006 Ammoniak (NH_3) mit der photoakustischen Messmethode kontinuierlich gemessen: Härkingen, Magadino, Payerne, Tänikon und Zürich. Erste Auswertungen zeigten immer wieder Spitzenbelastungen, von welchen vermutet wurde, dass sie auf örtlich nahe gelegene Ereignisse wie z.B. Düngeaktivitäten der Landwirte oder Abluftfahnen von Ställen und Güllelagern zurückzuführen waren.

Ziel dieser Arbeit war zu untersuchen, ob aus dem Verlauf der NH_3 -Konzentrationen auf die Art der Emissionsquelle geschlossen werden kann. Insbesondere interessierte, welche beobachteten Peaks der Ausbringung von Gülle und Mist auf Feldern und welche den Abluftfahnen stationärer Quellen zugeordnet werden können. In einem zweiten Schritt sollte für die betrachteten Standorte der Anteil der Immissionen abgeschätzt werden, welche durch die lokale Ausbringung von Gülle und Mist verursacht wurde.

Leider war es unmöglich, alle Daten über das Ausbringen von Hofdünger in der Umgebung der Messstationen aufzutreiben. Immerhin waren vier Tage mit solchen Düngeaktivitäten vorhanden für das Feld in Härkingen, welches unmittelbar an die Messstation grenzte. In einer späteren Phase wurden uns noch die Düngeprotokolle der Agroscope Reckenholz-Tänikon (ART) zugestellt, in welchen u.a. die Tage der Düngung so wie die Koordinaten der Felder vermerkt waren, auf denen der Hofdünger in Tänikon ausgebracht worden ist.

Da die Informationen zu den Düngeaktivitäten an den verschiedenen Orten zu lückenhaft waren, konnte keine konventionelle statistische Analyse in Form einer Random-Forest-Analyse oder einer logistischen Regression durchgeführt werden. Durch Vergleich der Immissionsmessungen mit den Protokollen über die Ausbringung des Hofdüngers konnten jedoch unter Zuhilfenahme von lufthygienischen Argumenten und mittels Vergleich mit Literaturangaben typische Immissionsverläufe konstruiert werden, welche nach Ausbringung von Hofdünger in der näheren Umgebung zu erwarten sind. Analoge Überlegungen wurden auch zu den Immissionsverläufen gemacht, welche durch emittierende stationäre Quellen beeinflusst werden. Mittels regulären Ausdrücken (regular expressions) wurden diese Muster anschliessend in den vorhandenen Immissionsdaten gesucht und die gefundenen Ereignisse, Signale genannt, mit den protokollierten verglichen. Mit diesem Vorgehen konnten eindeutig identifizierbare Ereignisse ermittelt und eine untere Grenze für den lokalen Beitrag des Ausbringens von Hofdünger und der stationären Quellen zur NH_3 -Belastung abgeschätzt werden. Diese eindeutigen Ereignisse berücksichtigen nur den Teil der Hofdüngerausbringung bzw. der stationären Quellen *in unmittelbarer Nähe* der Messstation. Die Emissionen *in grösserer Entfernung* werden praktisch *gar nicht* berücksichtigt. Die nicht berücksichtigten Anteile stecken einerseits in zweideutigen Signalen und andererseits in der zeitlich langsam variierenden Hintergrundbelastung.

Standort	Minimaler Beitrag der lokalen Hofdüngerausbringung zu den Immissionen (basiert auf überprüften Annahmen)	Beitrag der gesamten Hofdüngerausbringung zu den Immissionen (basiert auf teilweise <i>nicht</i> überprüfbaren Annahmen)
Härkingen	9%	(39%)
Magadino	7%	(31%)
Payerne	2%	(23%)
Tänikon	15%	(45%)

Zur Abschätzung des Gesamtbeitrages der Hofdüngerausbringungen mussten einige zusätzliche Annahmen getroffen werden, welche in den vorliegenden Daten *nicht* überprüft werden konnten:

1. Die räumliche Verteilung der stationären Quellen und der gedüngten Felder um die Messstationen sind repräsentativ für die landwirtschaftlich geprägten Regionen der Schweiz (nicht überprüfbar).
2. Die Emissionen von Hofdüngerausbringung und von stationären Quellen tragen im gleichen Verhältnis zum Hintergrund und zu den zweideutigen Signalen bei wie sie zu den eindeutig identifizierbaren Signalen (lokale Hofdüngerausbringung bzw. lokale stationäre Emissionen) beitragen (nicht überprüfbare aber plausible Annahme, wenn Annahme 1 gilt).
3. Stationäre Quellen aus der Landwirtschaft und die Hofdüngerausbringung sind die einzigen relevanten Quellen in ländlichen Regionen. Diese Annahme ist durch lufthygienische Betrachtungen gut abgestützt.

Inhaltsverzeichnis

Management Summary.....	i
1 Einleitung und Ziel der Arbeit.....	1
2 Beschreibung der Standorte.....	2
3 Beschreibung der Messdaten.....	5
4 Erwartete Muster der NH ₃ -Immissionsverläufe.....	7
5 Betrachtung der vier Hofdüngerausbringungen in Härkingen.....	8
6 Verfahren zur Detektion von lokalem Ausbringen von Hofdünger.....	13
7 Verfahren zur Detektion von lokalen stationären Quellen.....	15
8 Zweideutige Signale.....	18
9 Überprüfung der Algorithmen an Hand der Düngeprotokolle der ART.....	19
10 Beitrag der Hofdüngerausbringung zu den Immissionen.....	21
11 Danksagung.....	24
12 Literatur.....	25
13 Anhang.....	26
13.1 Vergleich von kontinuierlichen und PS-Messungen.....	26
13.2 Analyse von Zeitabschnitten mit erhöhter Variabilität.....	30
13.3 Analyse von Zeitabschnitten mit negativen Messwerten.....	31

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

An fünf Standorten des NABEL-Messnetzes wurde seit 2006 Ammoniak (NH_3) mit der photoakustischen Messmethode kontinuierlich gemessen [1]: Härkingen, Magadino, Payerne, Tänikon und Zürich. Erste Auswertungen zeigten immer wieder Spitzenbelastungen, von welchen vermutet wurde, dass sie auf örtlich nahe gelegene Ereignisse wie z.B. Düngeaktivitäten der Landwirte¹ oder Abluftfahnen von Ställen und Güllelagern zurückzuführen waren.

Ziel dieser Arbeit war zu untersuchen, ob aus dem Verlauf der NH_3 -Konzentrationen auf die Art der Emissionsquelle geschlossen werden kann. Insbesondere interessierte, welche beobachteten Peaks der Ausbringung von Gülle und Mist auf Feldern und welche den Abluftfahnen stationärer Quellen zugeordnet werden können. In einem zweiten Schritt soll für die betrachteten Standorte der Anteil der Immissionen abgeschätzt werden, welche durch die lokale Ausbringung von Gülle und Mist verursacht wird.

Nebst 10-min-Mittelwerten von NH_3 standen für diese Arbeit die Konzentrationen weiterer Luftinhaltsstoffe und verschiedene meteorologische Grössen in der gleichen zeitlichen Auflösung zur Verfügung. Zu Beginn der Arbeit standen jedoch nur vier Ausbringdaten für Hofdünger für den Standort Härkingen zur Verfügung. Von den übrigen Standorten lagen keine Protokolle über das Ausbringen von Hofdünger vor. Wegen dieser sehr spärlichen Datenlage in Bezug auf die landwirtschaftlichen Emissionen konnte keine konventionelle Analyse in Form einer Random-Forest-Analyse oder einer logistischen Regression durchgeführt werden. Als Ausgangspunkt dienten deshalb zwangsläufig diese vier Hofdüngerausbringungen, einige wenige Literaturangaben und die persönliche Intuition. Dies führte zur Bildung der Hypothesen über die zu erwartenden NH_3 -Immissionsverläufe, welche durch nahe gelegene Düngeaktivitäten bzw. durch in der Nähe stattfindende Emissionen aus stationären Quellen dominiert waren. Kurz vor Ende der Arbeiten konnte noch auf detaillierte Protokolle über die Ausbringung von Hofdünger zurückgegriffen werden, welche uns Agroscope Reckenholz-Tänikon (ART) zur Verfügung stellte. Damit konnten die mit viel Intuition entwickelten Algorithmen an Hand von realen Daten überprüft werden.

¹ Düngeaktivitäten und Düngeereignisse werden im Bericht synonym zum Begriff „Ausbringen von Hofdünger“ verwendet.

2 Beschreibung der Standorte

Tänikon und **Härkingen**, die beiden mit NH_3 am höchsten belasteten Standorte (vgl. Tabelle 2.1), befanden sich im direkten Einflussbereich von landwirtschaftlichen Aktivitäten, von welchen grössere Emissionsmengen von NH_3 erwartet wurden. Von diesen beiden Standorten waren auch einige Protokolle zu landwirtschaftlichen Düngeaktivitäten vorhanden.

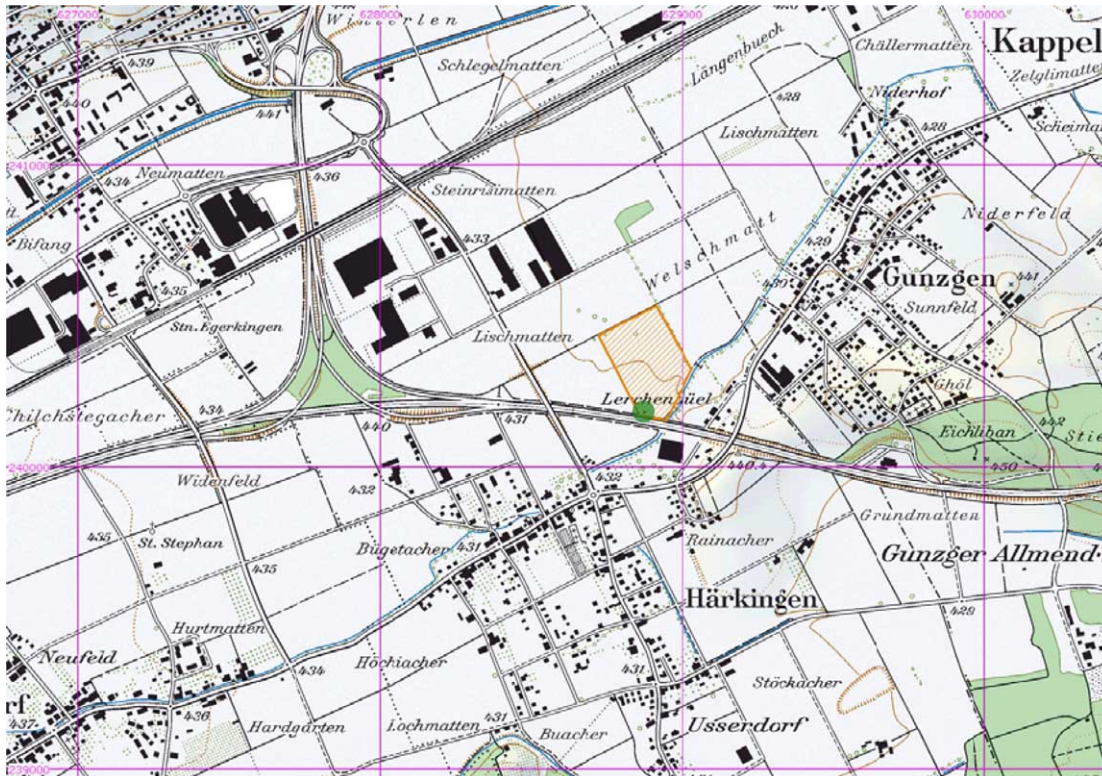


Abbildung 2.1: Situation um Messstation Härkingen (grüner Punkt in beige markiertem Feld). Nur vom beige eingefärbten Feld Fuchsmatte waren die Dünge­daten über die untersuchte Zeitspanne bekannt. Aus Swisstopo 2009, Massstab ca. 1:25'000 (© 2012 swisstopo BA12005).

Die vier protokollierten Hofdünger­ausbringungen in **Härkingen** bezogen sich alle auf das Feld „Fuchsmatte“, in dessen südöstlicher Ecke sich die Messstation befand (beige schraffiertes Feld in Abbildung 2.1). An diesem Standort könnten grundsätzlich auch Emissionen vom Verkehr eine Rolle spielen, da die Messstation zwar in landwirtschaftlich genutztem Gebiet steht aber die stark befahrene Autobahn von Zürich nach Bern (A1) in nur 20 m Entfernung vorbeiführt. Gemäss mündlicher Mitteilung von Christoph Hüglin sind jedoch die Emissionen der Fahrzeuge auf der Autobahn im Vergleich zu den landwirtschaftlichen Emissionen an diesem Standort vernachlässigbar.

In **Tänikon** befand sich die Messstation (grüner Punkt in Abbildung 2.2) nur rund 100 m entfernt vom Gelände der ART mit rund 50 Milchkühen, 60 Kälbern und Rinder, 30 Ziegen und rund 300 Schweinen. Zu deren Stallungen (rote Quadrate), Hofdüngerlager bzw. zum Membran-Bioreaktor (rote Punkte) betragen die Distanzen zwischen 150 und 300 m. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass an der Messstation nicht nur das Ausbringen von

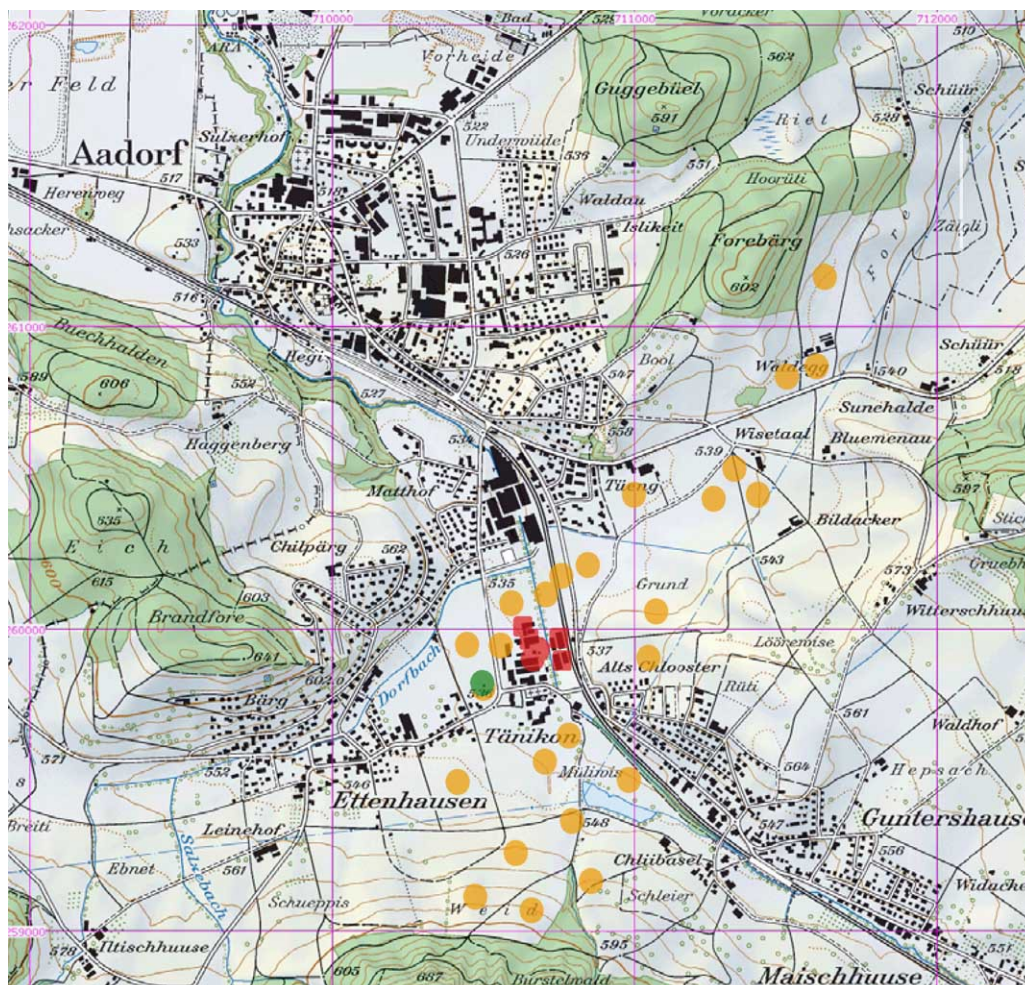


Abbildung 2.2: Situation um Messstation Tänikon (grüner Punkt). Die roten Quadrate markieren die Standorte der zwei Schweine- (westlich des Bachs) und der zwei Rindviehställe (östlich des Bachs). Die beiden überlappenden roten Quadrate markieren die Standorte des Hofdüngerlagers und des Membran-Bioreaktors. Die beige Punkte markieren jeweils das Zentrum der gemäss Protokoll gedüngten Flächen. Aus Swissmap 2009, Massstab ca. 1:25'000 (© 2012 swisstopo BA12005).

Hofdünger registriert worden war sondern auch Immissionen zu beobachten waren, deren Ursache in lokalen stationären Quellen zu suchen war. Ferner stellte uns die Forschungsanstalt umfassende Protokolle zum Ausbringen des Hofdüngers in der untersuchten Messperiode zur Verfügung. Ausgewertet wurden alle Aktivitäten, welche innerhalb von 10 bis 1800 m Distanz zur Messstation statt gefunden hatten. Die Zentren der gedüngten Felder sind in Abbildung 2.2 durch beige Punkte gekennzeichnet.

Die Messstationen in **Magadino** und **Payerne** befanden sich ebenfalls in landwirtschaftlichem Gebiet. Vor allem Payerne wies in den Jahren 2007 und 2008 tiefere Konzentrationen als Tänikon und Härkingen auf. Während in Payerne die mit Gülle und Mist gedüngten Flächen bis 5 m an die Messstation heranreichten, betrug die Distanz zu diesen Flächen in Magadino mindestens 100 m.

Am fünften Standort, im Areal der alten Kaserne in **Zürich**, stammten die gemessenen NH_3 -Konzentrationspitzen mit Sicherheit nicht von lokalen landwirtschaftlichen Aktivitäten sondern entweder von mindestens 3.5 km entfernten landwirtschaftlichen oder dann von urba-

Standort	CH-Koord. Ost	CH-Koord. Nord	PS-Mittel 2007	PS-Mittel 2008
Härkingen	628875	240185	4.5	4.4
Magadino	715500	115200	4.2	3.7
Payerne	562285	184725	3.0	2.9
Tänikon	710500	259810	6.3	5.2
Zürich	682450	247990	3.0	3.2

Tabelle 2.1: Standortbeschrieb mit Jahresmitteln für NH₃

nen Quellen. Mögliche Quellen für die gefundenen Spitzen könnten Urin von Hunden, welche ihr „Geschäft“ auf der umgebenden Wiese verrichteten, Emissionen aus der Kanalisation oder Verkehrsemissionen sein. Wie erwartet lagen hier die Konzentrationen im unteren Bereich.

3 Beschreibung der Messdaten

Die NH₃-Messungen lagen mit einer Zeitauflösung von 10 bzw. 20 min vor. Der Messprozess bei den 10-min-Werten wurde innerhalb von 10 min abgeschlossen und im entsprechenden 10-min-Intervall abgelegt. Etwas komplizierter war das Verfahren für die 20-min-Werte. Als Beispiel dient ein Messzyklus, welcher um 8:00 Uhr gestartet und um 8:20 beendet wird. Die 20-min-Zyklen bestehen in der Regel aus 10 min Nullluft (08:00 bis 08:10) und 10 min Aussenluft (08:10 bis 08:20), wobei jeweils die letzten 3 min von Nullluft (08:07 bis 08:10) und Aussenluft (08:17 bis 08:20) gemittelt werden. Die Differenz von („gemitteltem Aussenluftwert“ - „gemitteltem Nullwert“) wird als Messwert per 08:20 und per 08:30 in der Datenbank abgelegt. Da das Messgerät und die Datenerfassung nicht automatisch synchronisiert werden, können die Messwerte auch um 10-min verschoben werden, so dass dann der erste vollständige Messzyklus in einer Stunde um (xx:30 und xx:40 abgelegt wird). Auf jeden Fall wird der erste Messwert um 0-3 min und der zweite (identische) Messwert um 10-13 min verzögert in der Datenbank abgelegt. Der erste Wert um 08:20 ist somit derjenige Wert, welcher am ehesten mit den 10-min-Werten der übrigen Messgrössen verglichen werden kann. Der zweite Wert ist für einen solchen Vergleich unbrauchbar. Er ist jedoch zentral, wenn man die Verfügbarkeit der Daten über die ganze Messperiode mit 10-min- und 20-min-Zyklen vergleichen will. Alle rund 24 h wird während einer Stunde ein Funktionstest des NH₃-Messgerätes durchgeführt, so dass während dieser Zeit die Messungen fehlen.

Bis zum 24. März 2006 wurden in Härkingen und Tänikon die Messungen nicht wie später an allen Standorten üblich als Doppelwerte erfasst, so dass in den betreffenden Zeitabschnitten jeweils der erste Messwert in die Datenbank geschrieben wurde, während der zweite Wert fehlte.

Im Rahmen der durchzuführenden Auswertungen standen weitere Messungen als 10-min-Mittelwerte der betreffenden NABEL-Messstationen zur Verfügung: NO_x und NO₂ rund 3 m ü. Boden; Windgeschwindigkeit und Windrichtung auf 10-15 m ü. Boden sowie Druck und Niederschlagsmenge. Ferner wurden während einer Minute innerhalb von 10 min die folgenden Grössen erfasst: Temperatur, Taupunkt², absolute Luftfeuchte (mixing ratio), rel. Luftfeuchte, auf jeweils 2 m ü. Boden. Zusätzlich konnten an den meisten Standorten von nahe gelegenen Stationen der Meteo Schweiz die Temperaturen 5 cm unter, auf und 5 cm über der Oberfläche verwendet werden. Auch hier handelte es sich um 1-min-Mittelwerte, welche alle 10 min erhoben wurden.

Kontinuierliche NH₃-Immissionsmessungen sind sehr anspruchsvoll, da einerseits die Messtechniken noch nicht so ausgereift sind und andererseits die chemischen Eigenschaften von NH₃ zu Adsorptionseffekten bei der Probenahme führen können. Die kontinuierlich gemessenen Daten werden deshalb mit Vorteil mit Denuder- und Passivsammlermessungen verglichen, um allfällige systematische Abweichungen identifizieren zu können. Über die ganze Zeitspanne standen Passivsammlermessungen und teilweise auch Denudermessungen mit einer Auflösung von 14 Tagen zur Verfügung.

Während die NH₃-Werte jeweils einmal innerhalb von 10 bzw. 20 min erfasst wurden, wurden die übrigen Messgrössen durchgehend entweder als 10-min-Mittelwerte erfasst oder alle 10 min während eines kürzeren Zeitintervalls bestimmt. Wenn im Folgenden von 10-min-

² Obwohl physikalisch der Taupunkt gemessen wird, wird als Primärwert die relative Feuchte abgespeichert, wobei diese (leider) auf den Bereich 0 bis 100% eingeschränkt wurde. Der Taupunkt und das Mixing Ratio wurde anschliessend aus der relativen Luftfeuchte und der Lufttemperatur zurückgerechnet.

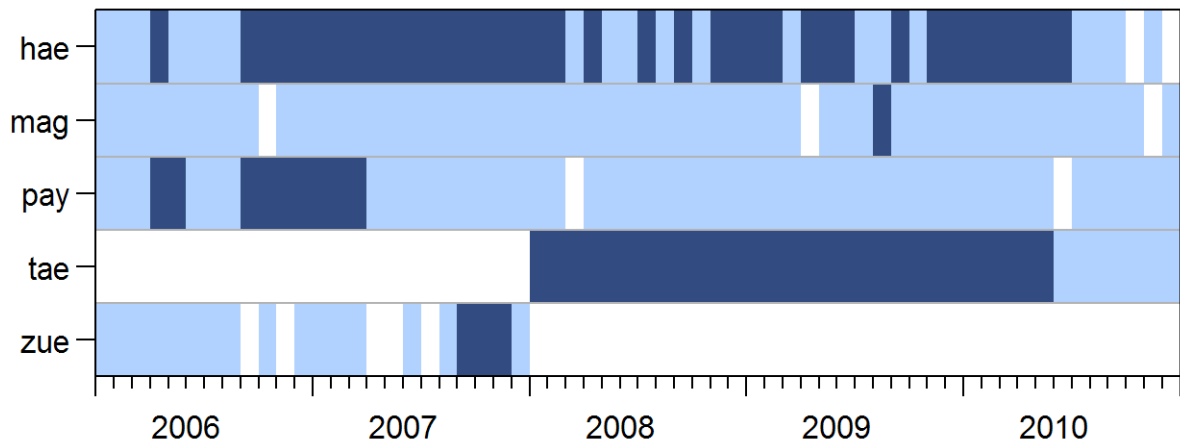


Abbildung 3.1: Messplan. Die Messungen wurden an den fünf Standorten Zürich (zue), Tänikon (tae), Payerne (pay), Magadino (mag) und Härkingen (hae) durchgeführt. Während der hellblau markierten Zeiten wurde alle 20 min ein Wert erfasst, während der dunkelblau markierten Zeiten alle 10 min. Es wurden nur Zeiten markiert, an denen während mindestens 80% der theoretisch möglichen Zeitpunkte eine gültige Messung vorlag.

Werten bzw. kontinuierlichen Messungen die Rede ist, so sind jeweils alle Messdaten mit 20, 10 und weniger Minuten Mittelungszeit gemeint, wenn es nicht explizite anders vermerkt ist.

Für die nachfolgenden Auswertungen ist es zentral, dass alle erfassten Werte dem richtigen Zeitfenster zugeordnet wurden. Weiter mussten die unterschiedlichen Erfassungsarten der NH_3 -Werte standardisiert werden, damit bei der Auswertung die ganze zur Verfügung stehende Zeitreihe berücksichtigt werden konnte. Aus den Originaldaten wurden deshalb zwei NH_3 -Zeitreihen erstellt: In der NH_3 -Zeitreihe wurde für die 20-minütigen Messperioden jeweils nur der erste Messwert beibehalten. In der $\text{NH}_3^{(\text{imputiert})}$ -Zeitreihe wurden die fehlenden zweiten Messwerte bei 20-min-Messzyklen imputiert. Datenlücken auf Grund von Messproblemen wurden dabei stehen gelassen.

Abbildung 3.1 gibt eine Übersicht über die Messungen, welche an den fünf zur Verfügung gestandenen Standorten durchgeführt wurden: Zürich (zue), Tänikon (tae), Payerne (pay), Magadino (mag) und Härkingen (hae). Während der hellblau markierten Zeiten wurde alle 20 min ein Wert erfasst, während der dunkelblau markierten Zeiten alle 10 min. Es wurden nur Zeiten markiert, an denen während mindestens 80% der theoretisch möglichen Zeitpunkte eine gültige Messung vorlag.

4 Erwartete Muster der NH₃-Immissionsverläufe

Die Zeitabschnitte mit erhöhten Konzentrationen waren gemäss Zielsetzung für diese Arbeit von besonderem Interesse. Erhöhte Konzentrationen können bei den hier betrachteten Standorten grundsätzlich auf vier unterschiedliche Ereignisse zurückgeführt werden:

- E1) auf Ausbringung von Hofdünger in der Nachbarschaft der Messstation,
- E2) auf eine erhöhte Frequenz der Ausbringung von Hofdünger in der weiteren Umgebung,
- E3) auf Abluftfahnen naheliegender, kontinuierlich emittierender stationärer Quellen (Z.B. Ställe, Lager von Hofdünger) bzw.
- E4) auf Witterungslagen mit stabiler atmosphärischer Schichtung.

Bei Ausbringung von Hofdünger (E1) geht man davon aus, dass nach einem extrem hohen ersten Immissionspeak ([2] p.17, [3]) bzw. mehreren kurz aufeinander folgenden hohen Peaks die Konzentrationen von Tag zu Tag abnehmen. Je nach Windverhältnissen, d.h. Windrichtung und Windgeschwindigkeit, können dabei durchaus (kürzere) Zeitabschnitte mit tiefen Konzentrationen auftreten ([2] p.6). Häufig wird auch ein Tagesgang beobachtet, welcher z.B. auf Berg-Talwind-Systeme oder Temperaturschwankungen im Verlauf des Tages zurückgeführt werden kann.

Hofdüngerausbringungen (E1) werden häufig innerhalb kurzer Zeitabstände oder sogar gleichzeitig von verschiedenen Landwirten vorgenommen, da diese den Zeitpunkt der Düngung auf Grund der Witterung und des Vegetationszustandes ihrer Felder festlegen. Wenn sich die gedüngten Felder weiter von der Messstation entfernt befinden, gehen die Ereignisse (E1) langsam in Ereignisse (E2) über. Hier würden nicht mehr so extrem hohe Spitzenwerte wie bei (E1) erwartet. Dafür erfolgt das Abklingen der Immissionen tendenziell langsamer als bei (E1).

Bei Immissionen auf Grund von Abluftfahnen (E3) würde erwartet, dass die Immissionen bei Auftreten von bestimmten Windrichtungen regelmässig Spitzen aufweisen, welche besonders auch im Winter auftauchen, wo nur wenig Hofdünger auf die Felder ausgebracht wird [2]. Bei gefrorenem Boden ist nämlich das Ausbringen von Hofdünger in der Schweiz verboten.

Bei Effekten auf Grund atmosphärisch stabiler Schichtungen (E4) würde erwartet, dass die Konzentrationen von Tag zu Tag ansteigen, um dann eher abrupt wieder zu fallen.

Insbesondere bei den Immissionsverläufen auf Grund von Ereignissen (E1) bis (E3) ist mit einem Tagesgang zu rechnen, welcher durch die mit dem Sonnenstand variierenden Witterungsgrössen Temperatur, relative Luftfeuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit angetrieben wird.

5 Betrachtung der vier Hofdüngerausbringungen in Härkingen

Zu Beginn der Arbeiten standen nur gerade vier Hofdüngerausbringungen in Härkingen zur Verfügung, welche in den Abbildungen 5.1 - 5.4 dokumentiert sind. Alle vier Düngungen erfolgten auf dem Feld „Fuchsmatte“, in dessen südöstlicher Ecke sich die Messstation befindet (vgl. Abbildung 2.1). Wenn der Wind aus der Richtung 332° bis 360° bzw. von 0° bis 100° blies, überstrich er die Fuchsmatte. Diese Windrichtungen wurden in den folgenden Abbildungen violett, die übrigen blau eingezeichnet.

Der Verlauf der gemessenen NH_3 -Konzentrationen wurde grün, goldgelb bzw. rot eingezeichnet, wobei die Skalierung absichtlich auf 0 bis 100 ppb beschränkt wurde. So konnte der Beginn und das Ende des Dünigesignales genau dokumentiert werden. Allerdings hatte dies zur Folge, dass sich die extremen Konzentrationsspitzen ausserhalb des Abbildungsbereichs befinden. Der goldgelb gezeichnete Konzentrationsverlauf bezieht sich jeweils auf denjenigen Tag, an welchem die Düngung gemäss Protokoll des Landwirtes erfolgte aber praktisch keine Auswirkungen auf die NH_3 -Konzentrationen beobachtet wurden (Abbildungen 5.1 und 5.4). Der rot gezeichnete Konzentrationsverlauf wurde gemäss den in Kapitel 6 diskutierten Regeln automatisch als Düngeereignis identifiziert. Die Konzentrationen von 10 und 40 ppb, welche im Algorithmus zur Identifikation der Hofdüngerausbringung eine wichtige Rolle spielten, wurden in den Grafiken durch graue horizontale Linien hervorgehoben. Im Titel der Grafiken stehen einige wichtige Kenngrössen, welche den goldgelben bzw. den roten Zeitbereich des NH_3 -Verlaufs charakterisieren.

Der Vergleich der drei Hofdüngerausbringungen vom 15.04.2006 (Abbildung 5.1), 19.05.2007 (Abbildung 5.2) und vom 13.10.2008 (Abbildung 5.3³) zeigt auf, dass die bei und nach dem Ausbringen von Hofdünger gemessenen Immissionskonzentrationen sehr unterschiedlich ausfallen können, auch wenn die Messungen in unmittelbarer Nähe des gleichen gedüngten Feldes und mit identischer Ausbringtechnik erfolgten. Die drei hier näher diskutierten Düngungen erfolgten alle mit der Prallteller-Technik. Am Tag der Hofdüngerausbringung vom 15.4.2006 wurde nur ein minimaler Immissionspeak registriert, welcher nicht einmal ganz 20 ppb erreichte. Während den Hofdüngerausbringungen der beiden Folgejahre 2007 und 2008 wurden dagegen Maximalwerte von rund 1350 bzw. 200 ppb registriert. Auch an den der Hofdüngerausbringung folgenden Tagen lagen 2007 und 2008 die Konzentrationswerte während mindestens drei Stunden jeweils kontinuierlich über 10 ppb.

Sofern die Orte der Düngung und der Messung der Immissionen konstant gehalten werden, bestimmen hauptsächlich die folgenden vier Einflussgrössen die Höhe der gemessenen Immissionen: Art der Ausbringung, ausgebrachte Düngermenge, Windrichtung und Windgeschwindigkeit (bzw. das Windfeld). Während die Art der Ausbringung für die drei hier diskutierten Düngeereignisse bekannt und konstant sind, kann nichts zur Zusammensetzung und der Menge des ausgebrachten Hofdüngers und weiterer Düngeaktivitäten in der näheren Umgebung gesagt werden. Hingegen lagen 10-min-Messungen von Windrichtung und Windgeschwindigkeit vor. Unter der nicht überprüfaren Annahme, dass sich keine weiteren kürzlich gedüngten Felder in der Nähe der Messstation befanden, sollten erhöhte NH_3 -Immissionen nur registriert werden können, wenn das untersuchte Luftpaket vorher über das gedüngte Feld gestrichen ist. Dieser an sich einfache Zusammenhang ist in den drei vorlie-

³ Der Immissionsverlauf im Jahr 2008 legt nahe, dass der Landwirt den Hofdünger nicht wie protokolliert am 13.10. sondern erst am 14.10. ausgebracht hat. Die folgenden Überlegungen basieren auf der Annahme, dass diese Analyse korrekt ist.

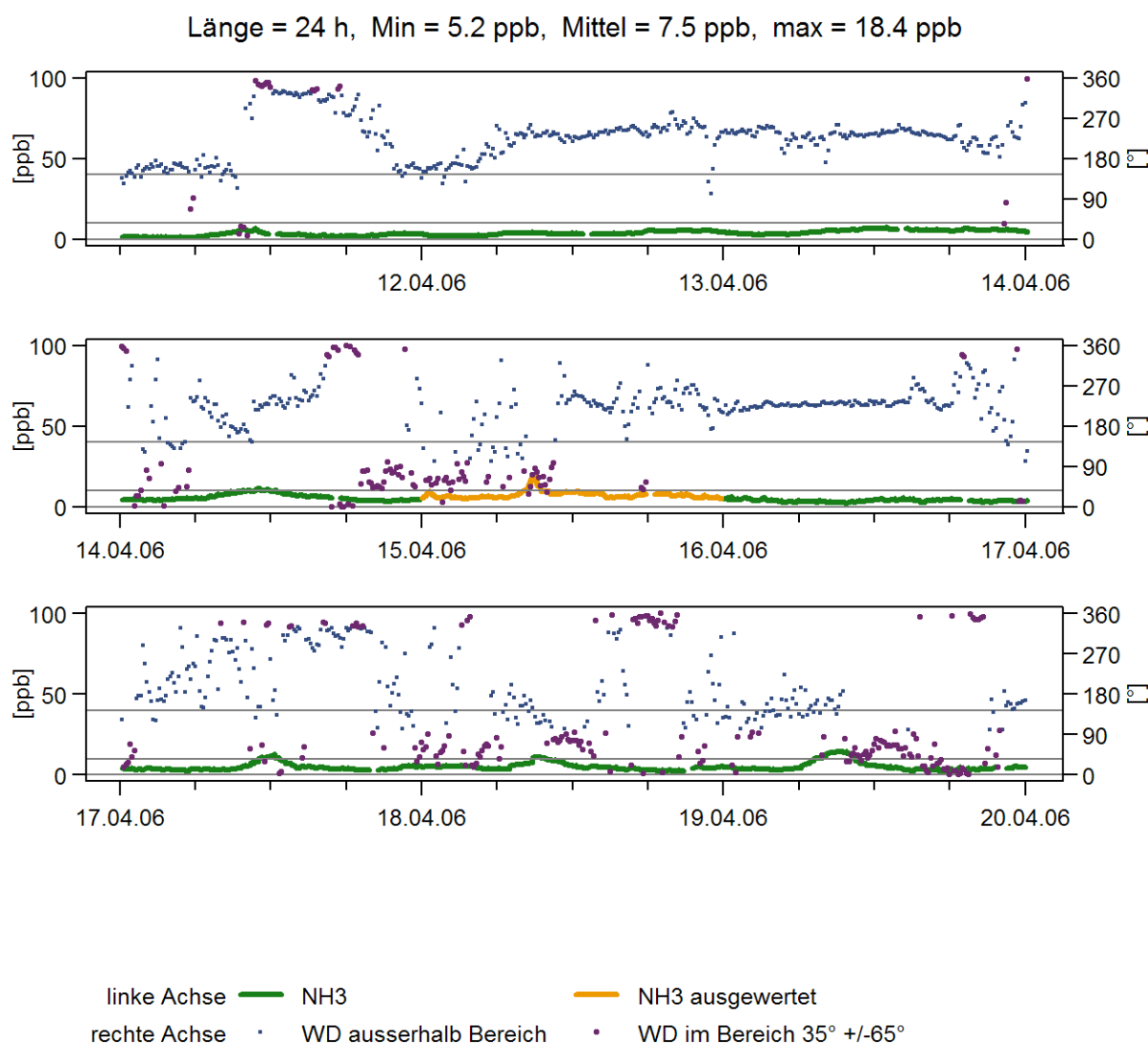


Abbildung 5.1: Düngung mit Prallteller in Härkingen, 15.4.2006. Die grauen Linien visualisieren die Konzentrationen von 10 und 40 ppb, welche im in Kapitel 6 beschriebenen Algorithmus eine zentrale Rolle spielen. WD = Windrichtung.

genden Messungen nur partiell ersichtlich. Dies wird insbesondere durch den Vergleich von Abbildung 5.1 mit Abbildung 5.3 klar. In beiden Fällen wehte der Wind am Tag der Ausbringung ungefähr gleich häufig über das gedüngte Feld. Trotzdem fielen die Effekte auf die Immissionshöhe extrem verschieden aus. Auch der zusätzliche Einbezug der Windgeschwindigkeit⁴ brachte nicht die notwendige Eindeutigkeit zur Erklärung der massiven Unterschiede der gemessenen Immissions-Konzentrationen.

Eine relativ wahrscheinliche Erklärung für die unterschiedlichen Immissionseffekte um den 15.4.2006 und 15.10.2008 könnte wie folgt aussehen: Die Düngung erfolgte erst am Nachmittag des 15.4.06 oder sogar erst am 16.4.06. Ab dieser Zeit und an den Tagen danach wehte der Wind nämlich kontinuierlich von Westen, so dass in der Tat keine Immissionen hätten gemessen werden können, welche auf die Düngung der Fuchsmatte zurückzuführen gewesen

⁴ Wurde in der Grafik nicht gezeigt.

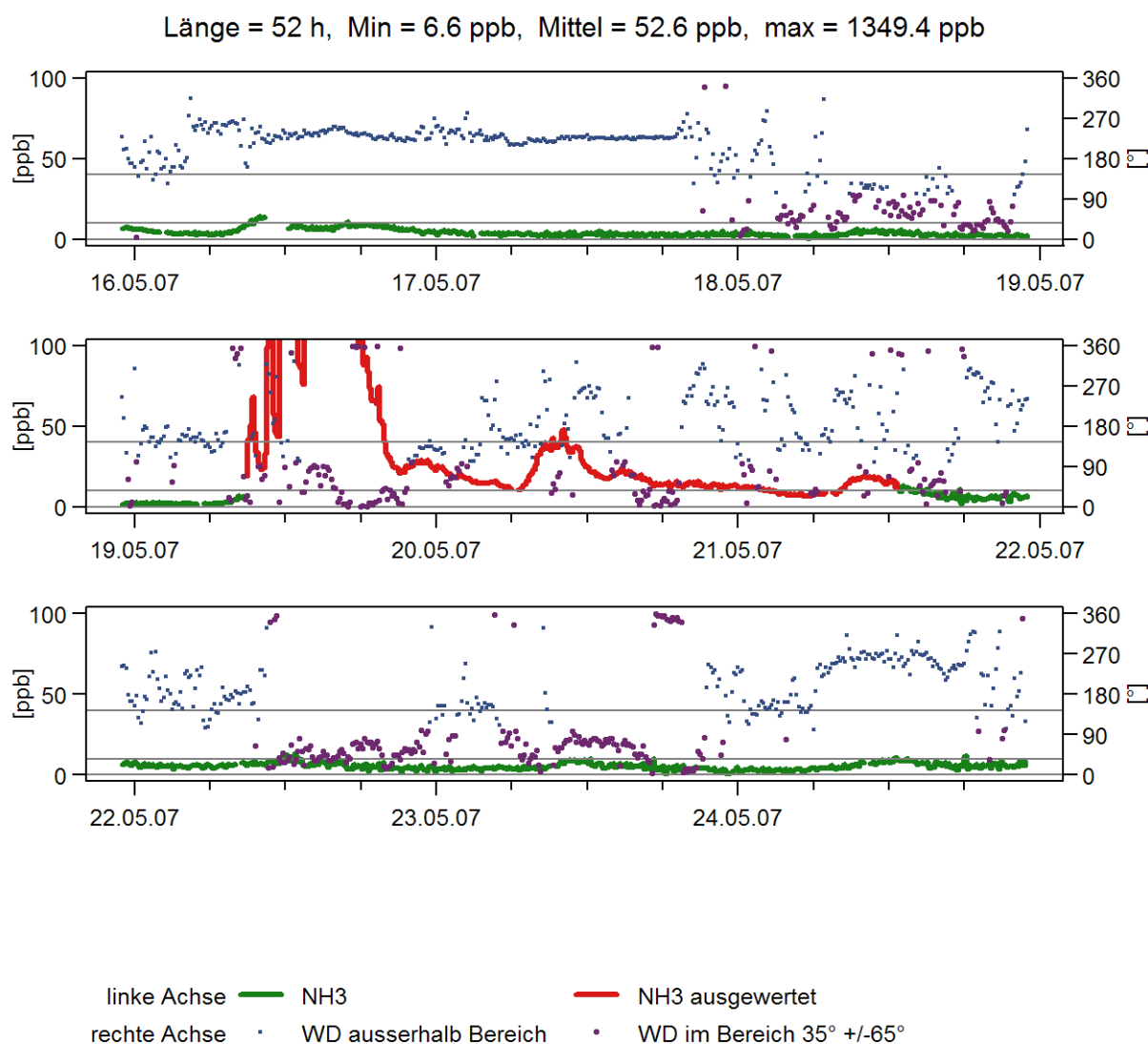


Abbildung 5.2: Düngung mit Prallteller in Härkingen, 19.5.2007. Die grauen Linien visualisieren die Konzentrationen von 10 und 40 ppb, welche im in Kapitel 6 beschriebenen Algorithmus eine zentrale Rolle spielen. WD = Windrichtung.

wären⁵. Diese Erklärung trifft mit einer nicht zu vernachlässigenden Wahrscheinlichkeit zu, da ein analoger Fehler offensichtlich am 13.10.2008 erfolgte: Während am 13.10.2008 überhaupt keine erhöhten NH_3 -Immissionen beobachtet werden konnten, wurden am 14.10.2008 die extrem charakteristischen Zeitverläufe mit sehr hohen Mehrfachspitzen gefunden wie sie praktisch nur am Tag der Düngerausbringung gemessen werden können: Je nach Geometrie des Feldes, der herrschenden Windrichtung und der Abfolge der Fahrten auf dem zu düngenden Feld, kommt der Prallteller mehrere Male in der Nähe der Messstation vorbei. Zu diesen Zeitpunkten werden dann jeweils die Spitzenbelastungen gemessen. Am 12.4.2010 wurde auf der Fuchsmatte mittels *Schleppschlauch* statt Prallteller gedüngt. Obwohl der Wind konstant aus der Richtung der Fuchsmatte wehte, wurde nicht die geringste Erhöhung der

⁵ Betrachtet man die Abbildung 5.3, ist diese Erklärung allerdings nur eingeschränkt gültig. Dort wurde zu Beginn der Düngung ebenfalls Wind aus der dem Feld entgegengesetzten Richtung gemessen. Trotzdem wurden teilweise Konzentrationen deutlich über 50 ppb registriert!

Immissionswerte registriert (Abbildung 5.4). Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der Tatsache, dass Düngungen mittels Schlepplach die Emissionen gegenüber der Prallteller-Technik „nur“ um rund 30% vermindern. Die Diskrepanz ist vermutlich ebenfalls auf ein fehlerhaftes Protokoll (Düngung eines anderen als des vorgegebenen Feldes oder falsch eingetragenes Datum) zurückzuführen.

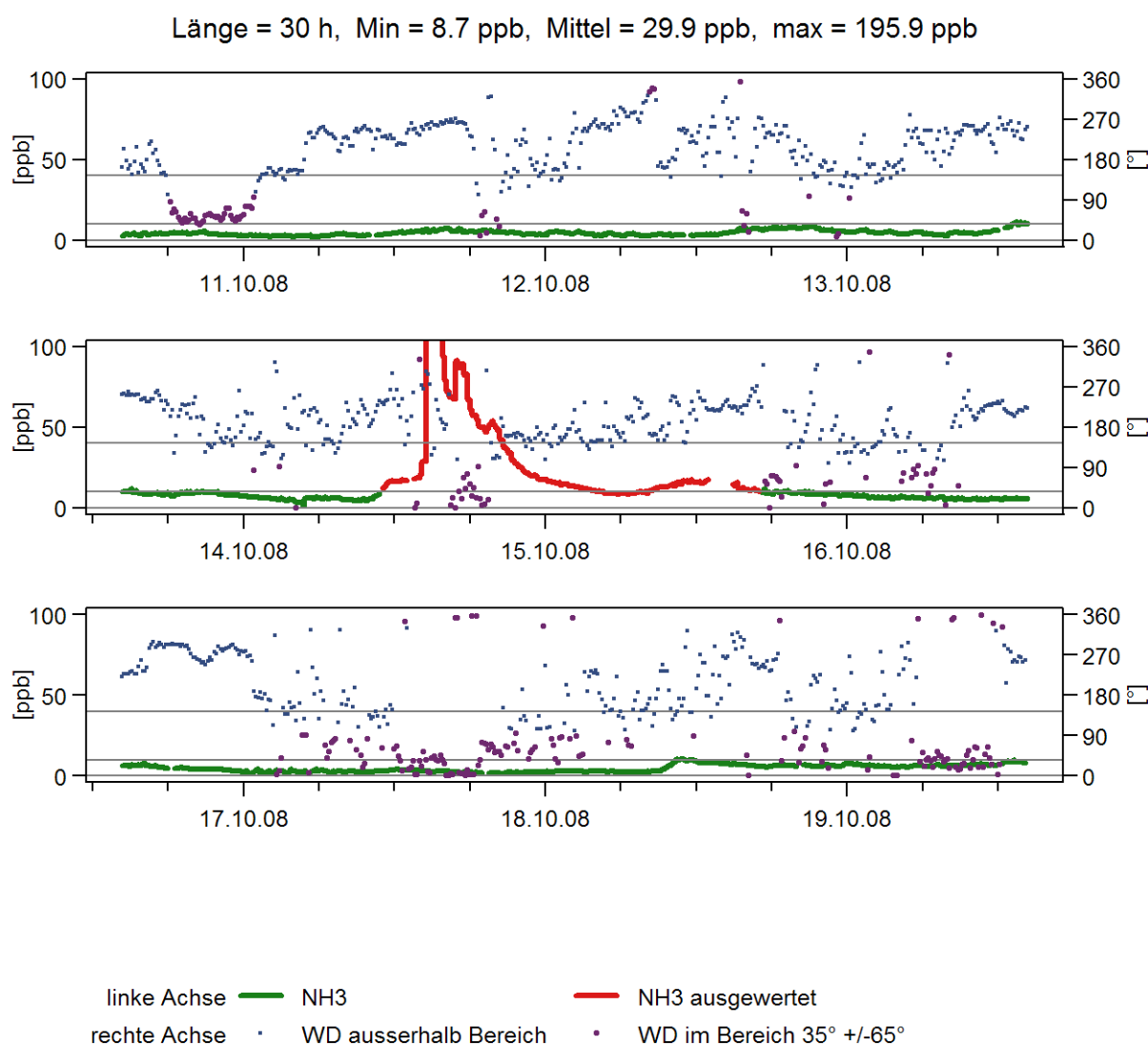


Abbildung 5.3: Düngung mit Prallteller in Härkingen, 13.10.2008 gemäss Aufzeichnung! Die grauen Linien visualisieren die Konzentrationen von 10 und 40 ppb, welche im in Kapitel 6 beschriebenen Algorithmus eine zentrale Rolle spielen. WD = Windrichtung.

Man kann aus der obigen Diskussion schliessen, dass die Zusammenhänge im Allgemeinen zu komplex sind, um diese mit einfachen Vorstellungen korrekt zu erfassen und dass aus Betrachtungen von Einzelereignissen in der Regel höchstens Arbeitshypothesen aber keine allgemeingültige Aussagen hergeleitet werden können. Ausgenommen davon sind Experimente, in welchen wirklich alle potentiellen Einflussgrössen (inklusive detaillierter Windfelder) genügend genau erfasst werden und zusätzlich ein gutes physikalisches Ausbreitungsmodell zur Verfügung steht (vgl. z.B. mit Arbeit von J. Sintermann et al. [4]).

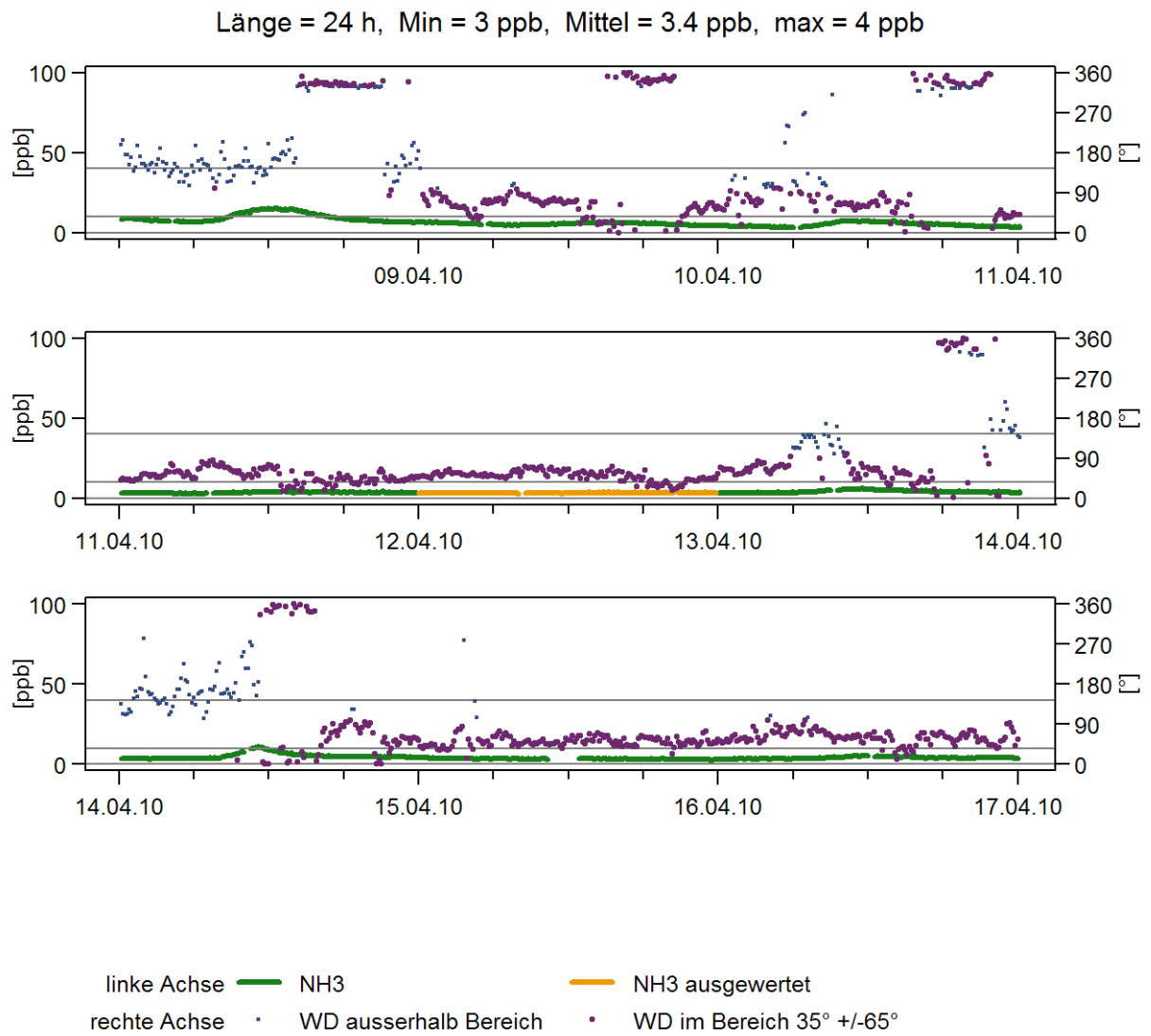


Abbildung 5.4: Düngung mit Schleppschlauch in Härkingen, 12.4.2010. Die grauen Linien visualisieren die Konzentrationen von 10 und 40 ppb, welche im in Kapitel 6 beschriebenen Algorithmus eine zentrale Rolle spielen. WD = Windrichtung.

6 Verfahren zur Detektion von lokalem Ausbringen von Hofdünger

Um das Potential von zeitlich hoch aufgelösten Messungen abschätzen zu können, wurde trotz obiger Einschränkungen beschlossen, die vorliegenden Messungen detaillierter auszuwerten. Auf Grund der in Kapitel 5 näher beschriebenen Ereignisse mit erhöhten Konzentrationen in Härkingen, der Erkenntnisse aus der Literatur [2]-[3] sowie genereller Überlegungen (Kapitel 4) konnten realistische Annahmen für den Immissionsverlauf nach Düngung eines Feldes getroffen werden: Während des Ausbringens des Hofdüngers (mit Prallteller bzw. Weitwerfer) werden während mindestens einer Stunde extrem hohe Konzentrationen gemessen. Je nach Distanz zum gedüngten Feld können dabei weit über 1000 ppb gemessen werden (Kap. 5, [2]-[3]). Die hohen anfänglichen Konzentrationen werden je nach Windverhältnissen (Windherkunft, Windgeschwindigkeit) mehr oder weniger schnell verdünnt bzw. zeitweise überhaupt nicht gemessen. Dabei werden in der Regel ausgeprägte Tagesgänge über ein bis mehrere Tage beobachtet, deren Tagesmaxima kontinuierlich abnehmen.

In einem ersten Schritt wurden alle Konzentrationsverläufe um diejenigen Zeitpunkte herum näher betrachtet, an welchen während mindestens 30 min Werte über 40 ppb gemessen wurden. Dieser im Vergleich zu den Spitzenbelastungen recht tiefe Wert wurde gewählt, um genügend potentielle Hofdüngerausbringungen zu erfassen, welche alleine auf Grund des Immissionsverlaufes erkannt werden können. In den zur Verfügung stehenden Daten lagen weniger als 1% der Werte über 40 ppb, in Zürich kein einziger! Die beiden im Immissionsverlauf gut sichtbaren Hofdüngerausbringungen in Härkingen wurden mit dieser im Vergleich zu den üblichen Konzentrationen hohen Schwelle sehr gut erfasst (Abbildung 5.3 und 5.3). Zur Erfassung des in Abbildung 5.1 knapp sichtbaren Hofdüngerausbringung hätte der Schwellwert so tief angesetzt werden müssen, dass unrealistisch viele Zeitpunkte in den Immissionsverläufen als Düngeereignis qualifiziert hätten werden müssen. Das vierte Ereignis (Abbildung 5.4) wäre mit keiner noch so tiefen Schwelle erfassbar gewesen.

Eine visuelle Überprüfung der so identifizierten Zeiträume zeigte den in Kapitel 4 beschriebenen Immissionsverlauf nach lokalem Ausbringen von Hofdünger. In der Regel traten während einiger Stunden vor dem Maximum Werte über 10 ppb auf und zwei bis drei Tage nach Erreichen des Maximums sanken die Tagesmaxima wieder unter 10 ppb. 10 ppb ist für NH_3 immer noch ein relativ hoher Wert. In Magadino, Payerne und Zürich lagen weniger als 10% der Werte über dieser Schwelle, in Härkingen waren es leicht mehr als 10% und in Tänikon knapp 20% der Werte.

Auf Grund dieser visuellen Analysen wurde die folgende Regel für Immissionsverläufe konstruiert, welche stark durch lokales Ausbringen von Dünger beeinflusst wurden:

1. Identifikation von Zeitpunkten von mindestens 30 min Dauer mit Messwerten > 40 ppb.
2. Der Startpunkt des Ereignisses wurde als derjenige Zeitpunkt identifiziert, bei welchem das erste Mal die Konzentration von 10 ppb überschritten wurden und bis zum Konzentrationsmaximum jeweils innerhalb von 3 h-Intervallen während mindestens einer Stunde ununterbrochen über 10 ppb lag.
3. Der Endpunkt des Ereignisses ist dann erreicht, wenn innerhalb von 24 Stunden nicht wenigstens während einer Stunde die Konzentrationen ununterbrochen über 10 ppb lagen.

Technisch wird dieser Algorithmus wie folgt umgesetzt: Alle gemessenen 10-min-Werte > 40 ppb werden mit „2“ kodiert, Werte > 10 ppb und ≤ 40 ppb mit „1“ und die übrigen inkl.

fehlender Werte mit „0“. Die kodierten Werte werden in einen einzigen String s zusammengefasst und darin mit dem folgenden regulären Ausdruck die interessierenden Sequenzen selektiert: „([12]{6,}.{0,12})*2{3,}(.{0,138}[12]{6,})*“. Den Punkten 1 bis 3 entsprechen in dieser Reihenfolge die Teilausdrücke: „2{3,}“, „([12]{6,}.{0,12})*“, „(.{0,138}[12]{6,}“.

Alle gemäss diesem Algorithmus detektierten Düngerereignisse finden sich nach Standort und Datum geordnet in den separaten Dokumenten „Hofdünger-hae.pdf“, „Hofdünger-mag.pdf“, „Hofdünger-pay.pdf“ und „Hofdünger-tae.pdf“ auf der Homepage des Autors. Pro Messjahr wurden in Tänikon 9, in Härkingen 5, in Magadino 3, in Payerne 2 und in Zürich überhaupt keine Hofdüngerausbringung registriert. Die Reihenfolge der Anzahl Düngesignale steht somit in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen auf Grund der Umgebung der Messstationen. Man beachte insbesondere, dass die beiden Standorte Payerne und Zürich zwar die gleiche durchschnittliche NH_3 -Belastung (vgl. Kapitel 2) aufwiesen aber nur Zürich überhaupt kein Düngesignal lieferte. Da die nächste gedüngte Wiese sich mindestens 3.5 km von der Messstation in Zürich entfernt befand, ist dieses Ergebnis nicht weiter verwunderlich.

7 Verfahren zur Detektion von lokalen stationären Quellen

In stabilen Witterungsperioden sollten nahe stationäre Quellen Anlass zu täglich ähnlichen Immissionssignalen geben. D.h. die täglichen Peaks weisen ungefähr zur gleichen Zeit ähnlich hohe Maxima und ähnliche Formen aus, bis sich das Wetter grundlegend ändert. Diese Erwartung basiert auf der Überlegung, dass in stabilen Witterungsperioden die Windsysteme einem 24-h-Zyklus unterliegen. Ebenso sind die Aktivitäten auf dem Bauernhof in der Regel an bestimmte Uhrzeiten gebunden wie z.B. das tägliche Freilassen der Kühe um eine bestimmte Uhrzeit. Auf Grund dieser Überlegungen wurde die folgende Regel für Immissionsverläufe konstruiert, welche mit grösserer Wahrscheinlichkeit hauptsächlich durch lokale stationäre Quellen beeinflusst wurden:

1. Start des Ereignisses mit der ersten Stunde, während welcher ununterbrochen Werte über 10 ppb gemessen wurden.
2. Ende des Ereignisses mit der letzten Stunde, während welcher ununterbrochen Werte über 10 ppb gemessen wurde, wobei täglich mindestens während einer Stunde ununterbrochen Werte über 10 ppb gemessen worden sein müssen.
3. Zusätzliche Bedingung 1: Das Ereigniss muss mindestens 24 h lang sein (Peak mindestens zwei mal beobachtet), da es sich sonst auch um ein weiter entferntes Düngeereignis gehandelt haben könnte.
4. Zusätzliche Bedingung 2: Im so bestimmten Zeitabschnitt durfte kein gemäss Kapitel 6 identifiziertes Düngeereignis liegen.

Technisch wird der Algorithmus für die Punkte 1) und 2) analog zu Kapitel 6 umgesetzt. Bei identischer Definition für den String s lautet der reguläre Ausdruck:

```
"[12]{6,}(.{0,138}[12]{6,})*"
```

Ein besonders schöner Zeitabschnitt über 216 h wurde Anfang April 2009 in Tänikon registriert (Abbildung 7.1). Im Gegensatz zu den Ereignissen, welche eindeutig auf das Ausbringen von Hofdünger zurückzuführen sind, wurden hier die täglichen Konzentrationsspitzen nicht von Tag zu Tag kleiner sondern blieben über den ganzen Zeitabschnitt ungefähr gleich hoch und der zeitliche Verlauf war glatter. Die grössten Konzentrationsspitzen überschritten die Grenze von 40 ppb nur einmal knapp und tauchten jeweils zur ungefähr gleichen Uhrzeit am Vormittag auf. Die extrem schöne Regelmässigkeit der täglichen Spitzen legt nahe, dass sich hier um stationäre Quellen gehandelt hat. Diese Hypothese wird durch folgende Überlegungen gestützt: Emissionen können nur dann am Messort registriert werden, wenn die Trajektorie der Emissionswolke über die Messstation führt. Die Windrichtung ist zumindest in bestimmten Witterungssituationen abhängig vom Sonnenstand (vgl. mit Phänomen von Berg- und Talwind) und kann somit in gewissen Zeitabschnitten approximativ als Funktion der Tagesstunde beschrieben werden. Dieses Phänomen ist in Abbildung 7.1 gut zu beobachten: Am Vormittag stiegen jeweils die Immissionen an. Kurze Zeit später drehte der Wind von Süd nach Nordost, so dass er bei der Messstation aus Richtung der Stallungen blies (violett eingezeichnete Punkte). Gegen Mittag waren die Konzentrationswerte bereits wieder unauffällig, während der Wind erst am frühen Abend zurück nach Süd bzw. West drehte. Dass die Immissionen anstiegen, bevor die Änderung der Windrichtung beim Messort registriert wurde, kann wie folgt erklärt werden: Der Wind nimmt nicht zwingend den kürzesten Weg von der Quelle zum Messort (= geradlinige Trajektorie). Dies gilt insbesondere dann, wenn sich die Windrichtung ändert.

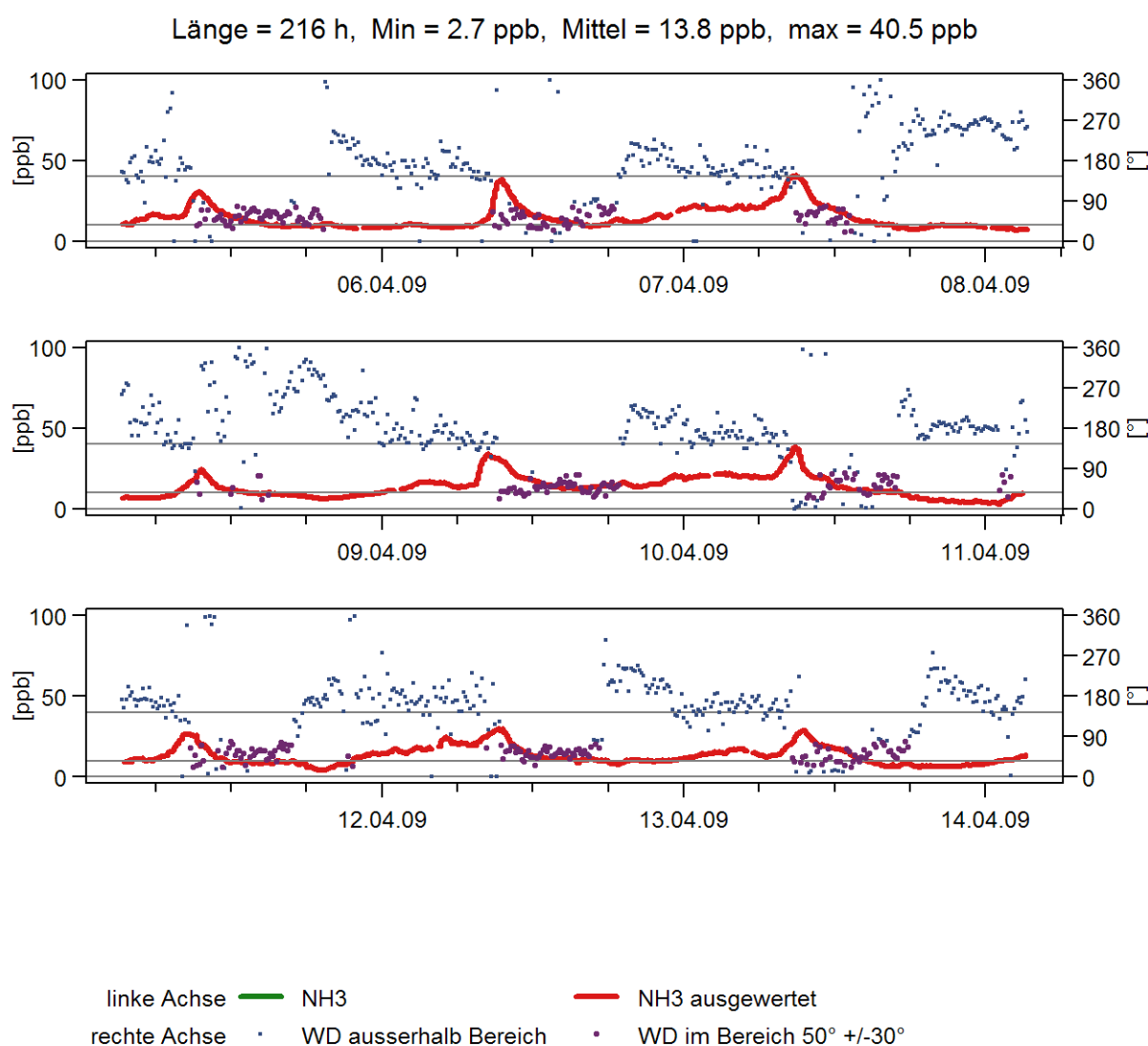


Abbildung 7.1: Beispiel für stationäre Emissionen in Tänikon, März 2009. Die grauen Linien visualisieren die Konzentrationen von 10 und 40 ppb, welche in dem in diesem Kapitel beschriebenen Algorithmus eine zentrale Rolle spielen. WD = Windrichtung.

In Tänikon wurden die hohen Konzentrationen jeweils nur während der Zeit des Wechsels der Windrichtung gemessen. Dies kann grundsätzlich auf drei potentielle Ursachen zurückgeführt werden:

1. Die Quelle könnte über den Tag nicht konstant emittiert haben, weil deren Emissionsstärke von den durchgeführten Aktivitäten abhängt (z.B. morgendliches Öffnen des über Nacht geschlossenen Stalles).
2. Über Nacht könnte sich eine tief liegende Inversion über den leicht tiefer als die Messstation liegenden Stallungen gebildet haben, welche gleichzeitig mit dem Drehen des Windes aufgelöst wird.
3. Gemäss einer mündlichen Mitteilung von Albrecht Neftel gibt es bei den kontinuierlichen Messungen auch Messartefakte, welche zu temporären Scheinimmissionen führen könnten. Diese treten in der Regel nach Sonnenaufgang ein, wenn die relative Luftfeuchte von 100% abzunehmen beginnt und der mit NH_3 angereicherte Feuchtigkeitsfilm

in der Zuleitung langsam trocknet und damit auch das über Nacht angereicherte NH_3 freigibt. Da in den überprüften Fällen, insbesondere auch dem in Abbildung 7.1 dokumentierten das 99%-Quantil der Luftfeuchte unter $93\% F_{\text{rel}}$ lag, wurde diese Art von Artefakt als dritte Erklärungsmöglichkeit ausgeschlossen. Zudem sind die Zuleitung für die NH_3 -Messungen in den NABEL-Stationen so thermostatisiert, dass diese immer eine leicht höhere Temperatur als die Umgebungsluft aufweisen. Damit sollte dieses Adsorption-Desorptions-Phänomen grundsätzlich nicht auftauchen.

Alle gemäss dem hier beschriebenen Algorithmus detektierten stationären Emissionsereignisse finden sich nach Standort und Datum geordnet in den separaten Dokumenten „Stationär-hae.pdf“, „Stationär-mag.pdf“, „Stationär-pay.pdf“, „Stationär-tae.pdf“ und „Stationär-zue.pdf“ auf der Homepage des Autors. Pro Messjahr wurden in Tänikon 26, in Härkingen 19, in Magadino 14, in Payerne und Zürich je 5 Signale stationärer Emissionen registriert. Auch bei den Signalen für stationäre Emissionsereignisse stimmt die Reihenfolge der Anzahl Signale mit den Erwartungen auf Grund der Umgebung der Messstationen überein. Allerdings hätte man für Zürich eigentlich gar keine Signale erwartet. Betrachtet man deren Verlauf genauer, so stellt man fest, dass die Signale sehr breit sind, nur ganz knapp über der 10-ppb-Schwelle zu liegen kommen und in der kälteren Jahreszeit gemessen wurden. Hier sind die Emissionssignale vermutlich eher der stabilen Schichtung der Atmosphäre zuzuschreiben als lokalen NH_3 Emissionen. In Tänikon befanden sich die Stallungen der Forschungsanstalt Agroscope (ART) als grössere stationäre Quellen innerhalb von 300 m Distanz. Zudem scheint das lokale Windsystem in Tänikon so ausgerichtet, dass der Wind häufig zur interessanten Zeit gerade aus der Richtung der stationären Quellen blies (violette Punkte im Bereich 20° bis 80°). Es scheint also plausibel, dass die mit dem Algorithmus gefundenen Emissionssignale tatsächlich von lokalen stationären Quellen stammten. Auch in Härkingen und Magadino wurden recht viele solche Ereignisse detektiert. Ob die Signale hier auch von lokalen Quellen stammen oder eher von weiter entfernt stattfindenden Düngeaktivitäten ist nicht klar, da der Verlaufs der einzelnen Signale eher unregelmässig war und sich keine stationären Quellen in unmittelbarer Nähe der Messstationen befanden. Eine Verschärfung der Bedingung 1 auf 48h brachte für keinen Standort eine verbesserte Abgrenzung zwischen Düngeaktivitäten und stationären Quellen. Eine visuelle Kontrolle zeigte ferner, dass keines der Signale in einen Zeitabschnitt eingeteilt werden konnte, welcher auf die kontinuierliche Kumulierung von NH_3 auf Grund einer stabilen Schichtung der Atmosphäre (vgl. Kapitel 4) zurückzuführen gewesen wäre.

8 Zweideutige Signale

Neben den Zeitabschnitten, welche eindeutig mit der Ausbringung von Hofdünger (Kapitel 6) bzw. je nach Standort eindeutig stationären Quellen (Kapitel 7) zugeordnet werden konnten, gab es Zeitabschnitte, welche grundsätzlich sowohl von stationären Quellen als auch vom Ausbringen des Hofdüngers stammen könnten. In diesen Zeitabschnitten wurden zwar ebenfalls Immissionen zwischen 10 und 40 ppb gemessen aber der zeitliche Verlauf war nur zwischen 6 und 24 h beobachtbar. Diese Muster könnten durch Ausbringung von Hofdünger in grösserer Entfernung von der Messstation verursacht werden oder durch stationäre Quellen während witterungsmässig instabiler Zeitabschnitte, in welchen die meteorologischen Grössen keinen ausgeprägten Tagesgang aufweisen. Weiter kämen für diese zweideutigen Zeitabschnitte auch selten aktive stationäre Quellen in Frage (z.B. das Öffnen eines sonst verschlossenen Güllenlagers). Alle entsprechenden zweideutigen Signale finden sich nach Standort und Datum geordnet in den separaten Dokumenten „Zweideutig-hae.pdf“, „Zweideutig-mag.pdf“, „Zweideutig-pay.pdf“, „Zweideutig-tae.pdf“ und „Zweideutig-zue.pdf“ auf der Homepage des Autors. In „Zweideutig-tae.pdf“ wurden wiederum diejenigen Windrichtungen ausgezeichnet, welche einer geraden Trajektorie von den Stallungen der ART zur Messstation entsprachen. Die Aufteilung der Signale in die drei Ereignisarten „lokale Hofdüngerausbringung“, „lokale stationäre Emissionen“ und „Zweideutige Signale“ deckten alle besonderen Immissionsverläufe ab. Insbesondere wurden nie typische Inversionsverläufe detektiert, wie man diese für NO_x oder PM_{10} beobachten kann.

9 Überprüfung der Algorithmen an Hand der Düngeprotokolle der ART

Nach Abschluss der Arbeiten wurden uns die ausführlichen Protokolle der ART zur Verfügung gestellt, in welchen die Düngeaktivitäten der ART in bis zu 1.8 km Entfernung von der Messstation Tänikon aufgeführt waren. Insgesamt wurden 150 Ausbringungen von Hofdünger protokolliert, von denen 83 innerhalb von einem Umkreis von 600 m um die Messstation an total 58 Tagen erfolgten. Leider standen uns keine landwirtschaftlichen Düngeaktivitäten der übrigen Bauern in der Umgebung der Messstation zur Verfügung, so dass nur überprüft werden kann, wie viele der protokollierten Ereignisse in den Signalen der Immissionen gefunden wurden (= Sensitivität des Algorithmus „Hofdüngerausbringung“).

Signale in den Messdaten, welche keine Entsprechung in den Protokollen finden, können somit nicht beurteilt werden, da sie sowohl false-positive (Düngesignal ist auf *keine* reale Düngeaktivität zurückzuführen) als auch true-positiv (Düngesignal ist auf *reale* Düngeaktivität zurückzuführen, welche aber nicht protokolliert wurde) sein könnten. Somit kann keine objektive Spezifität des Algorithmus bestimmt werden. Für die Signale von stationären Quellen können weder die Sensitivität noch die Spezifität bestimmt werden, da zu den entsprechenden Prozessen überhaupt keine unabhängigen Angaben in Form von Aktivitäts- oder Emissionsprotokollen vorliegen.

In Abbildung 9.1 ist im linken oberen Bild die Sensitivität der Dünge Signale in Bezug auf die Düngeaktivitäten der ART („protokoll. Düngeereig.“) in der Umgebung von Tänikon dargestellt. Die Sensitivität wurde dabei wie folgt bestimmt: Jedes Signal in den Messdaten wurde auf alle Tage gemappt (Signaltage), an welchen das Dünge Signal gemäss Kapitel 6 mindestens 3 h lang aktiv war. Von den protokollierten Hofdüngerausbringungen wurden nur diejenigen ausgewählt, welche innerhalb von 600 m von der Messstation entfernt statt fanden. An Tagen, an welchen mehr als ein Ereignis ≤ 600 m statt fand, wurden nur die Grössen desjenigen Ereignisses verwendet, welches am nächsten bei der Messstation lag. Anschliessend wurde berechnet, wie viele der protokollierten Düngetage in den Signaltagen enthalten waren (Signaltage TP, TruePositive). Bei Düngeaktivitäten in einer Distanz von 100 oder weniger Meter lösten fast 90% der Aktivitäten ein Signal aus. Wenn alle Düngeaktivitäten innerhalb von 600 m zusammengefasst wurden, so erzeugen nur noch rund 35% der Düngeaktivitäten ein Signal an der Messstation. Wie erwartet nahm die Sensitivität mit zunehmender Distanz der Aktivitäten ab, da weiter entfernte Aktivitäten von identischer Grösse bei identischen Witterungssituationen entsprechend kleinere Signale auslösten.

Im rechten oberen Bild der Abbildung 9.1 wurde eine analoge Analyse für die Signaltage der stationäre Quellen durchgeführt, im linken unteren Bild für die Tage der zweideutigen Signale und rechts unten für zufällig ausgewählte Signaltage. Alle drei Analysen zeigen ein sehr ähnliches Bild: Rund 20% der protokollierten Düngetage waren auch Signaltage, unabhängig davon, welches Signal betrachtet wurde. Damit wurde gezeigt, dass in Tänikon die Signale für die stationären Quellen gross mehrheitlich nicht durch Düngeaktivitäten verursacht wurden. Obwohl für die zweideutigen Signale nur 73 Tage (statt 278 wie bei den Signalen für stationäre Quellen bzw. für die zufälligen Signaltage⁶) vorhanden waren, korrespondierten auch hier 20% der protokollierten Düngetage mit den Signaltagen. Dies bedeutet, dass die zweideutigen Signale wie in Kapitel 7 vermutet teilweise auf Düngeaktivitäten zurückzuführen sind.

⁶ Wenn die zweideutigen Signale nur zufällig auf die Tage der Düngeereignisse fielen, so würden nur rund 5% der protokollierten Düngeereignisse auf die zweideutigen Signale fallen!

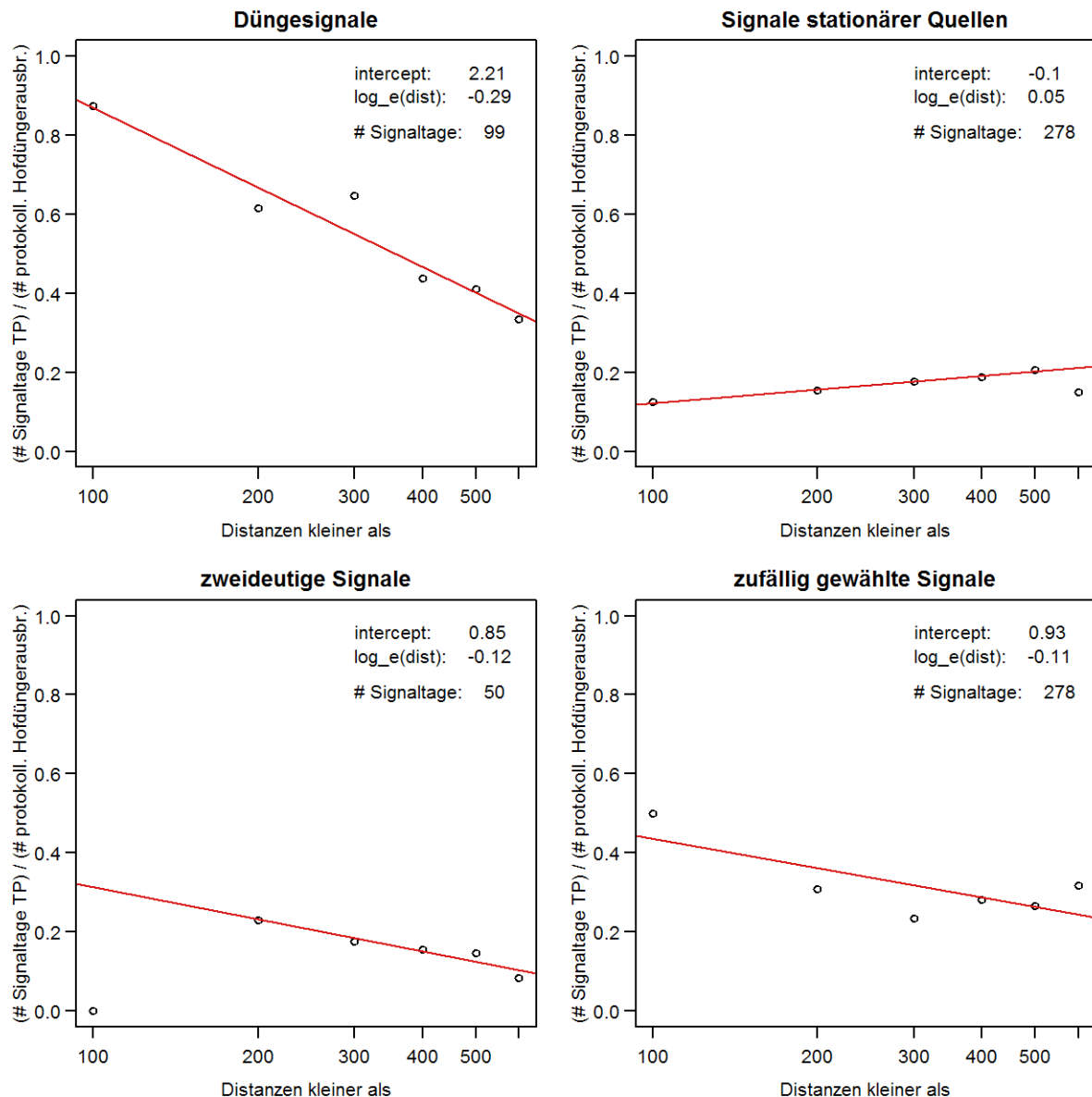


Abbildung 9.1: Sensitivität der Algorithmen als Funktion der Distanz der Düngeaktivität zur Messstation Tänikon. Insgesamt wurden 83 Ausbringungen von Hofdünger erfasst, welche in 600 m Distanz zur Messstation oder näher über insgesamt 58 Tage verteilt erfolgten.

Im separaten Dokument „Düngeprotokolle-tae.pdf“ auf der Homepage des Autors sind alle Immissionsverläufe um die protokollierten Düngeaktivitäten dargestellt. Die erste Titelzeile gibt die berechnete Menge von emittiertem Stickstoff in Form von Ammonium (TAN) an, die Distanz zur Messstation, die Art des Hofdüngers sowie die Ausbringtechnik. Wenn mehr als eine Düngung an einem Tag ausgeführt wurde, so wurde nur die Düngung mit der geringsten Distanz zur Messstation berücksichtigt. Die zweite Zeile gibt wiederum die Kenndaten der gelb eingezeichneten NH_3 -Belastung von demjenigen Tag an, an welchem gemäss Protokoll gedüngt wurde. Mit violett wurde die Windrichtung $\pm 30^\circ$ ausgezeichnet, welche die Richtung der geradlinigen Trajektorie vom Zentrum des gedüngten Feldes zur Messstation entspricht.

10 Beitrag der Hofdüngerausbringung zu den Immissionen

Alle gemäss Abbildung 3.1 vorhandenen NH_3 -Daten wurden wie in Kapitel 3 beschrieben zu den Messreihen $\text{NH}_3^{\text{(imputiert)}}$ imputiert und anschliessend in die disjunkten Zeitabschnitte „Hofdüngerausbringung“ (vgl. Kap. 6), „Stationäre Emissionen“ (vgl. Kap. 7) und „Zweideutige Ereignisse“ (vgl. Kap. 8) aufgeteilt. Die Zeitabschnitte, welche keinem dieser Ereignisse zugeordnet werden konnten, wurden als Hintergrund-Signal interpretiert. Anschliessend wurden die Zeitabschnitte dieser vier Kategorien getrennt nach Standort ausgewertet nach totaler Dauer in [h], integrierter Konzentration in [ppbh] und durchschnittlicher Konzentration in [ppb] (vgl. Tabelle 10.1). Um die einzelnen Standorte bequem miteinander vergleichen zu können, wurden alle Angaben in der Tabelle auf ein vollständiges Messjahr (d.h. auf ein Jahr mit 100% Datenverfügbarkeit) umgerechnet.

Standort	Hofdüngerausbringung			Stationäre Emissionen			Zweideutig			Hintergrund		
	h/y	ppbh/y	ppb	h/y	ppbh/y	ppb	h/y	ppbh/y	ppb	h/y	ppbh/y	ppb
Härkingen	297	6151	20.7	1373	13206	9.6	124	1371	11.1	8233	33412	4.1
Magadino	222	3467	15.6	983	9113	9.3	65	644	9.9	9991	26323	2.6
Payerne	34	742	21.8	293	3003	10.2	41	516	12.6	9227	28495	3.1
Tänikon	639	11820	18.5	1809	18639	10.3	194	2476	12.8	6544	27172	4.2
Zürich	0	0	-	251	2245	8.9	17	186	10.9	16881	31665	1.9

Tabelle 10.1: Quantifizierung der Ereignisse

Wie in den vorhergehenden Kapiteln erläutert können in den Zeitabschnitten „Hofdüngerausbringung“ und „Stationäre Emissionen“ praktisch nur lokale Ereignisse identifiziert werden. Während in der speziellen Konstellation in Tänikon bei Distanzen bis 100 m das Ereignis noch mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% registriert wurde, sank diese Wahrscheinlichkeit für alle Ereignisse, welche näher als 600 m lagen, auf 35% (vgl. Kap. 9). In den Signalen „Stationäre Emissionen“ waren nicht mehr Düngeereignisse enthalten als wenn man die Signaltage rein zufällig ausgewählt hätte (vgl. Bild rechts oben mit Bild rechts unten). Ca. 10% der protokollierten Düngeereignisse, welche näher als 600 m lagen, waren im Signal „Zweideutig“ enthalten (vgl. Bild links unten), wobei nur 5% davon auf zufällige Koinzidenzen zurückgeführt werden können. Bei Düngungen bis 300 m Distanz waren rund 20% in den Signalen sichtbar. Somit kann davon ausgegangen werden, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Immissionen in den zweideutigen Signalen und im Hintergrundsignal auf Düngeereignisse zurückzuführen sein muss. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die folgende Berechnung als untere Grenze für den Beitrag der Düngeaktivitäten zu den Immissionen gilt:

$$\text{Anteil der Hofdüngerausbringung} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} c^{(d)}(t) dt - (T_d) \bar{c}^{(h)}}{\int_{t_0}^{t_1} c(t) dt}$$

mit $c(t) = \text{NH}_3\text{-Konzentration zum Zeitpunkt } t$

$$c^{(d)}(t) = \begin{cases} c(t) & \text{während Hofdüngerausbringung} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$\bar{c}^{(h)} = \text{mittlere Konzentration des Hintergrundes}$

$t_0, t_1 = 1. \text{ Januar } 00:00 \text{ bzw. } 31. \text{ Dezember } 24:00$

$T_d = \text{Zeitdauer aller Düngeereignisse}$

Mit obiger Berechnungsvorschrift erhält man die in Tabelle 10.2 aufgeführten minimalen Anteile der lokalen Hofdüngerausbringungen an der Gesamtbelastung, welche für die fünf Standorte gelten. Inwiefern diese Standorte für die ganze Schweiz repräsentativ sind, lässt sich aus den uns vorliegenden Daten nicht erschliessen. Ebenso wenig lässt sich ohne Annahmen ein Erwartungswert für den gesamten Anteil der Hofdüngerausbringung an den einzelnen Standorten abschätzen.

Analog zum minimalen Anteil der lokalen Düngeereignisse an der Gesamtbelastung können auch die minimalen Anteile für die lokalen stationären Quellen berechnet werden. In Tabelle 10.2 werden zusätzlich auch noch der Anteil der zweideutigen Quellen und der maximale Anteil des Hintergrunds aufgeführt.

Standort	lokale Hofdüngerausbringungen	lokale stationäre Emissionen	zweideutige Signale	Hintergrund
Härkingen	9%	14%	2%	76%
Magadino	7%	17%	1%	74%
Payerne	2%	6%	1%	91%
Tänikon	15%	18%	3%	64%
Zürich	0%	5%	0%	96%

Tabelle 10.2: Minimaler Anteil der unterschiedlichen Immissionssignale an der NH_3 -Gesamtbelastung

Mit den folgenden Annahmen, welche mit den vorliegenden Daten leider nicht verifiziert werden können, lässt sich der Gesamtbeitrag der Hofdüngerausbringung zu den gemessenen Immissionen abschätzen (Tabelle 10.3):

1. Die räumliche Verteilung der stationären Quellen und der gedüngten Felder um die Messstationen sind repräsentativ für die landwirtschaftlich geprägten Regionen der Schweiz (nicht überprüfbare Annahme).
2. Die Emissionen der Hofdüngerausbringung bzw. der stationären Quellen tragen im gleichen Verhältnis zum Hintergrund und zu den zweideutigen Signalen bei wie sie zu den eindeutig identifizierbaren Signalen (lokale Hofdüngerausbringung bzw. lokale stationäre Emissionen) beitragen (nicht überprüfbare aber plausible Annahme, wenn Annahme 1 gilt).
3. Stationäre Quellen aus der Landwirtschaft und die Hofdüngerausbringung sind die einzigen relevanten Quellen. Diese Annahme ist durch lufthygienische Betrachtungen gut abgestützt.

Im Mittel über die vier ländlichen Standorte trägt die Hofdüngerausbringung 35 %, die stationären Quellen (wie Ställe, Lager, Weide) 65 % zur Ammoniakbelastung bei. Berechnungen mit dem Modell Agrammon (<http://agrammon.ch>) zeigen, gemittelt über alle Bauernbetriebe der Schweiz, einen Anteil der Gülleausbringung von 32 % an den schweizerischen Ammoniakemissionen und von zusätzlichen 7 % für die Mistausbringung [5].

Standort	Minimaler Beitrag der lokalen Hofdüngerausbringung an Immissionen (basiert auf überprüften Annahmen)	Beitrag der gesamten Hofdüngerausbringung an Immissionen (basiert auf teilweise <i>nicht</i> überprüfbaren Annahmen)
Härkingen	9%	(39%)
Magadino	7%	(31%)
Payerne	2%	(23%)
Tänikon	15%	(45%)

Tabelle 10.3: Beitrag der Hofdüngerausbringung an NH₃-Immissionen

11 Danksagung

Wir bedanken uns beim Landwirt Erich Hauri aus Härkingen sowie den folgenden Mitarbeitern der Forschungsanstalt ART in Tänikon für die Zurverfügungstellung der Düngeprotokolle und der detaillierten Lagepläne der gedüngten Felder: August Sidler, Betriebsleiter; Emanuel Hürlimann, Praktikant; Margret Keck, Projektleiterin; Sabine Schrade, wissenschaftliche Mitarbeiterin. Ohne diese Informationen hätte die Überprüfung der Algorithmen an realen Daten nicht durchgeführt werden können.

12 Literatur

- [1] Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL); Bundesamt für Umwelt, EMPA; 2010
- [2] Sonderbericht über Ammoniakmessungen in Mecklenburg-Vorpommern; Materialien zur Umwelt; Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie; Mecklenburg-Vorpommern; 2003
- [3] A. Gärtner, R. Hirschberger, F. Kotzian; Ermittlung diffuser Ammoniakemissionen während und nach der Gülleausbringung; Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 68 Nr. 4; 2008
- [4] J. Sintermann, C. Ammann, U. Kuhn, C. Spirig, R. Hirschberger, A. Gärtner, and A. Neftel; Determination of field scale ammonia emissions for common slurry spreading practice with two independent methods; Atmos. Meas. Tech. **4**, 1821–1840; 2011
- [5] Ammoniakemissionen in der Schweiz: Neuberechnung 1990-2007, Prognose bis 2020; Bonjour Engineering GmbH, Meteotest, Oetiker+Partner, Schweizerische Hochschule für Landwirtschaft; 2010

13 Anhang

Dieser Anhang dient der technischen Dokumentation der Arbeitsschritte, welche im Bericht nur summarisch erwähnt wurden, bzw. der Beschreibung von zusätzlich durchgeführten Analysen, welche jedoch zum Verständnis der Hauptresultate nicht notwendig sind.

13.1 Vergleich von kontinuierlichen und PS-Messungen

Die $\text{NH}_3^{(i)}$ -Zeitreihen wurden gemäss den Mittelungsperioden der Passivsammler (PS) gemittelt und diese Mittelwerte den PS-Werten des entsprechenden Standorts gegenübergestellt. Mittelwerte, welche auf weniger als 95% der theoretisch verfügbaren 10-min-Werte basierten, wurden dabei in Tabelle 13.1 nicht berücksichtigt. Die Zeitfenster für die verschiedenen Standorte wurden so definiert, dass zu Beginn und am Ende des Fensters PS- und 10-min-Daten zur Verfügung standen, wobei einzelne, auch grössere Datenlücken innerhalb des Zeitfensters zugelassen wurden.

Standort	Beginn	Ende	$\text{mean}^{(cont)}$ [ppb]	$\text{mean}^{(PS)}$ [ppb]	$\text{median}^{(cont)}$ [ppb]	$\text{median}^{(PS)}$ [ppb]	$\text{median}^{(dif)}$ [ppb]	$\text{median}^{(reldif)}$ [%]	$\text{MAD}^{(reldif)}$ [%]
Härkingen	12.1.06	22.12.10	6.2	6.8	5.8	6.3	-0.53	-8	15
Magadino	5.1.06	29.12.10	4.6	5.7	4.0	5.3	-0.89	-19	20
Payerne	4.1.06	29.12.10	3.8	4.6	3.4	4.2	-0.67	-16	18
Tänikon	9.1.08	20.12.10	6.8	7.9	6.2	7.4	-0.97	-13	12
Zürich	3.1.07	20.12.07	3.7	4.4	3.6	4.4	-0.55	-13	10

Tabelle 13.1: Vergleich der kontinuierlichen Messungen mit den PS-Messwerten, wobei die kontinuierlichen Messungen zuerst auf die Zeitfenster der PS-Messungen verdichtet wurden. Es wurden dabei nur diejenigen Zeitfenster berücksichtigt, bei welchen 95% der kontinuierlichen Messungen vorhanden waren.

$$\begin{aligned}
 \text{mean}^{(cont)} &= \text{mean} \left(\text{NH}_3^{(cont)} \right) & \text{mean}^{(PS)} &= \text{mean} \left(\text{NH}_3^{(PS)} \right) \\
 \text{median}^{(cont)} &= \text{median} \left(\text{NH}_3^{(cont)} \right) & \text{median}^{(PS)} &= \text{median} \left(\text{NH}_3^{(PS)} \right) \\
 \text{median}^{(dif)} &= \text{median} \left(\text{NH}_3^{(10min)} - \text{NH}_3^{(PS)} \right) & \text{median}^{(reldif)} &= \text{median} \left(\frac{\text{NH}_3^{(PS)}}{\text{NH}_3^{(PS)}} \right) \\
 \text{MAD}^{(reldif)} &= \text{MAD} \left(\frac{\text{NH}_3^{(10min)} - \text{NH}_3^{(PS)}}{\text{NH}_3^{(PS)}} \right)
 \end{aligned}$$

Formel 13.1: Definitionen der in der obigen Tabelle verwendeten Grössen

Bei dieser Auswertung wurde ein systematischer Minderbefund bei den kontinuierlichen Messungen von 0.5 bis 1 ppb bzw. von -8% bis -19% beobachtet. Dies ist auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften von NH_3 zurückzuführen, welches mit den Oberflächen in der Messzelle und den Zuleitungen interagiert. Durch Adsorption bzw. Desorption von den Wänden der Messzelle und deren Zuleitungen stellt sich das NH_3 -Konzentrationsgleichgewicht in der Messzelle nur relativ langsam ein. Damit sind die Messungen des NH_3 -freien Referenzpunktes (wegen Desorptionen von den Wänden) tendenziell zu hoch und diejenigen der NH_3 -Messung (wegen Adsorptionen an den Wänden) tendenziell zu tief. Die Konzentration, welche aus der Differenz zwischen NH_3 -Messung und Referenzpunkt berechnet wird, wird somit systematisch zu tief ausgewiesen.

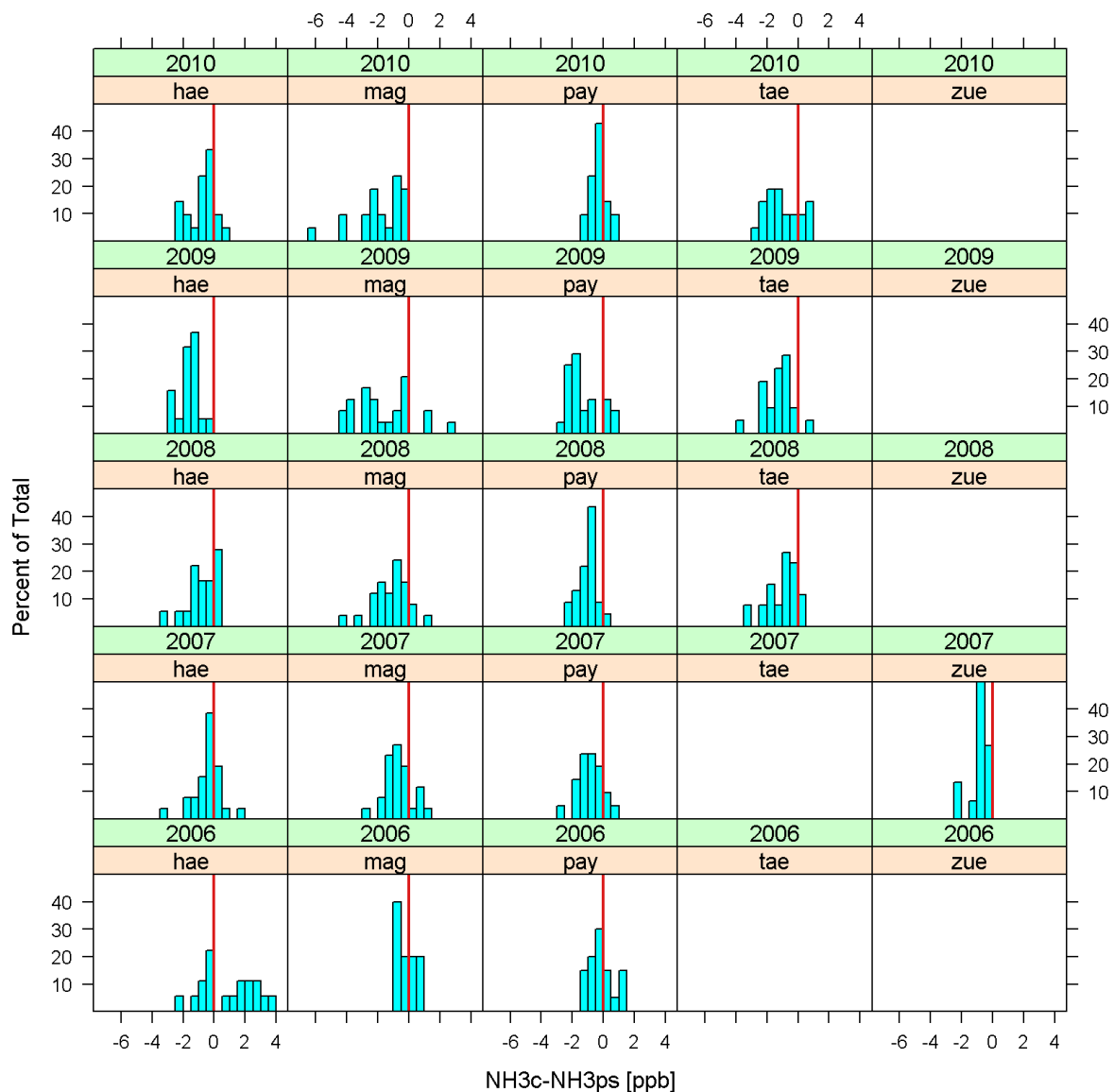


Abbildung 13.1: Vergleich der kontinuierlichen NH_3 - mit den PS-Messungen als Funktion von Ort und Jahr

Ferner werden diese Absorptions- und Desorptionsprozesse durch partikuläre Verunreinigungen in den Zuleitungen und in der Messzelle stark beeinflusst, was den relativ hohen MAD der Differenzen zwischen kontinuierlichen Messungen und PS von 10-20% erklärt.

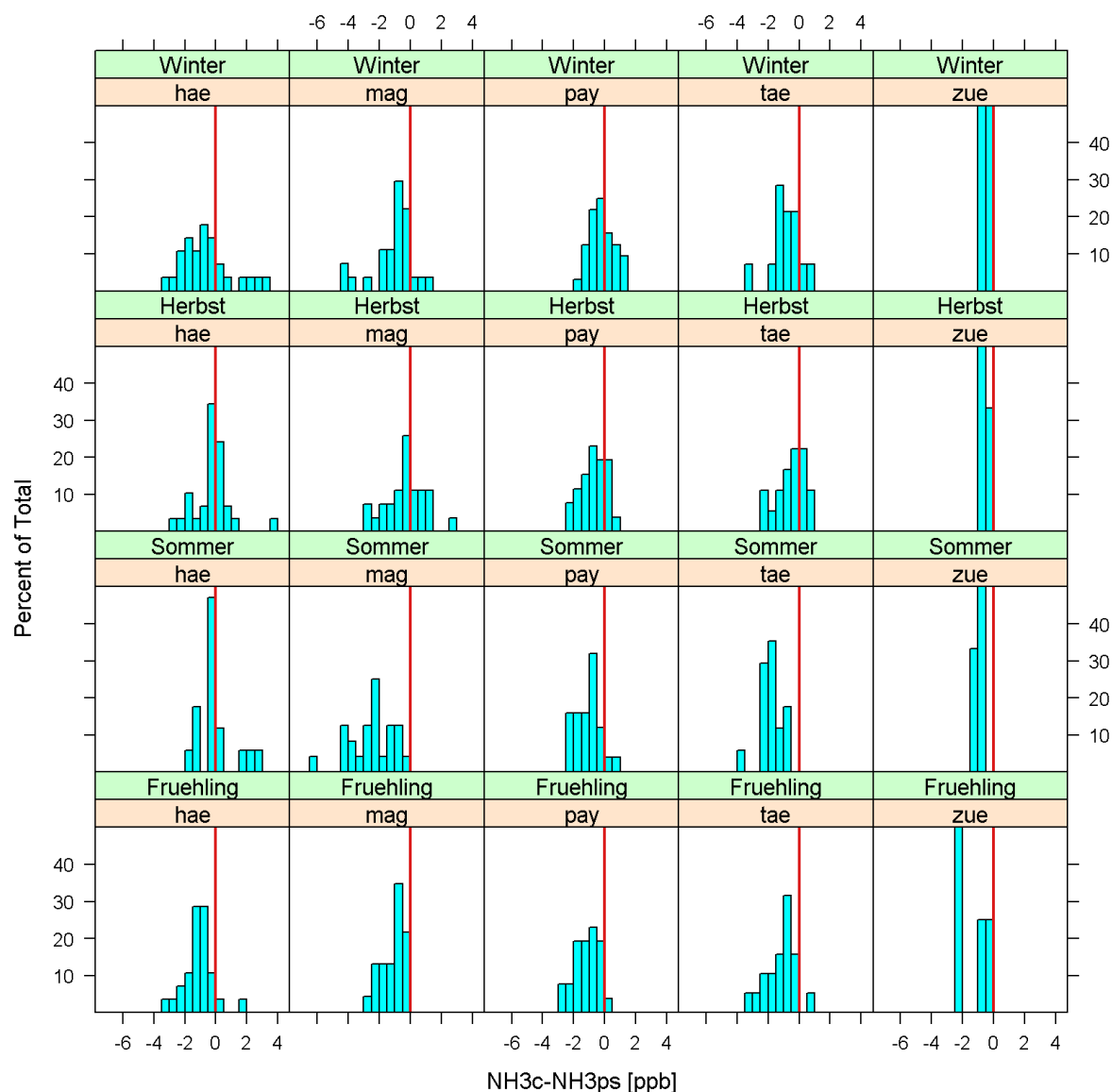


Abbildung 13.2: Vergleich der kontinuierlichen NH_3 - mit den PS-Messungen als Funktion von Ort und Saison. Fruehling = März bis Mai, Sommer = Juni bis August, Herbst = September bis November, Winter = Dezember bis Februar

In den Lattice-Grafiken konnten keine eindeutige Systematik identifiziert werden (Abbildung 13.1 und 13.2). Modelliert man hingegen die Differenzen zwischen kontinuierlichen und PS-Messungen in [ppb] mittels GAM als Funktion der PS-Werte ($\text{NH}_3\text{.ps}$), der Jahreszeit (mon = Monat des Jahres), des Standortes (site) und dem Zeitpunkt der Messung (tim), findet man interessante Tendenzen (Abbildung 13.3, Formel 13.2): Mit zunehmenden PS-Werten wird die Differenz negativer, d.h. je grösser die Konzentration an NH_3 ist, desto eher wird mit dem kontinuierlichen Messsystem eine kleinere Konzentration gemessen als mit dem PS. Durch zusätzliche, nach Standorten getrennte Auswertungen konnte gezeigt werden, dass dieses Verhalten überall auftritt. Dieses Verhalten kann ebenfalls mit dem systematischen Minderbefund der kontinuierlichen Messungen erklärt werden, welcher auf Seite 27 beschrieben wird.

Im Herbst ist die Differenz tendenziell am positivsten. Über die Jahre wurde die Differenz im Mittel negativer, wobei dieser langjährige Trend ab Mitte 2009 umkehrt. Diesem Trend ist ein

Quasizyklus überlagert, welcher vermutlich mit dem Verschmutzungsgrad der Zuleitungen in einer komplexen Weise zusammenhängt. Auf Grund der nach Standorten getrennten Auswertungen konnte gezeigt werden, dass dieser Quasizyklus an allen Standorten mit einer approximativen Periode von einem Jahr auftritt. In der gemeinsamen Auswertung scheint die Periode des Quasizyklus verkürzt, da die Effekte an den verschiedenen Standorten zu unterschiedlichen Zeitpunkten auftreten.

Unter Berücksichtigung der übrigen Einflussgrößen, waren die Differenzen in Magadino, Payerne und Zürich deutlich negativer als in Härkingen und Tänikon. Letztere waren gleichzeitig diejenigen, welche die höchsten Jahresmittelwerte für NH_3 aufwiesen.

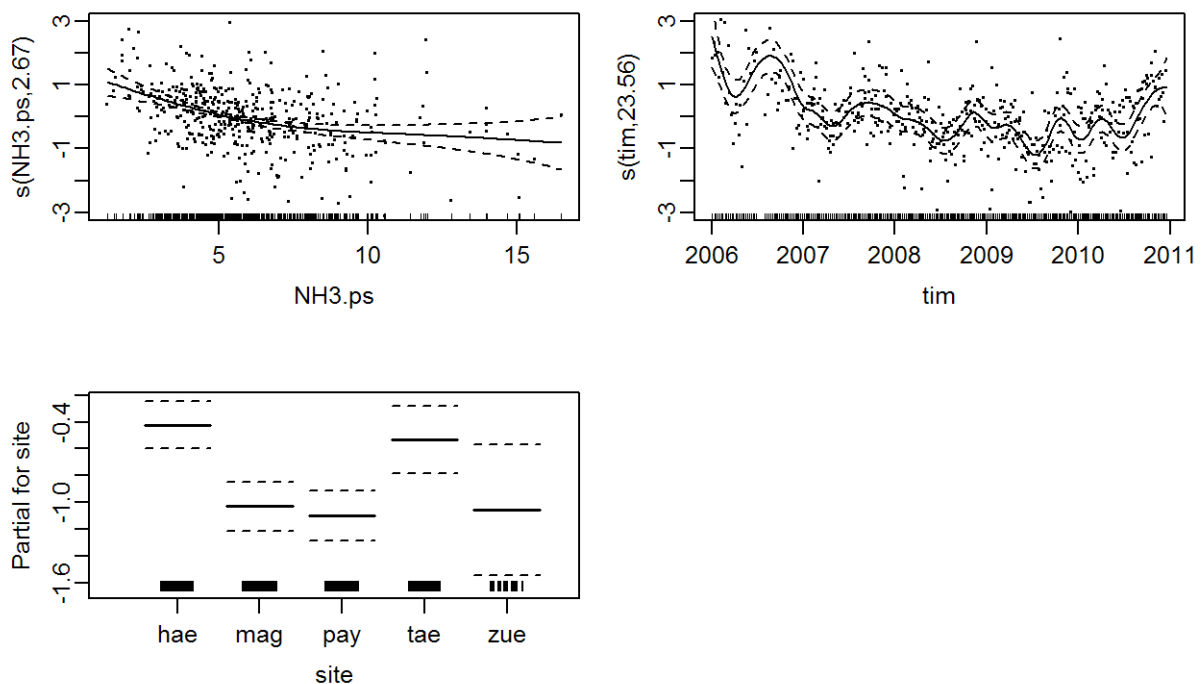


Abbildung 13.3: Partielle Residuen des Modells für Differenzen [ppb] zwischen kontinuierlichen NH_3 - und PS-Messungen, vgl. mit Formel 13.2

$$\delta_{t_i,s} = f(c_{t_i}) + g(t_i) + S_s + \epsilon_{t_i,s}$$

mit

f, g = glatte Funktionen

$\delta_{t_i,s}$ = Konzentration(kontinuierliche Messungen) - Konzentration(PS-Messungen)
zum Zeitpunkt t_i am Standort s

c_{t_i} = Konzentration(PS-Messungen) zum Zeitpunkt t_i

S_s = Standort als Faktorvariable

$\epsilon_{t_i,s}$ = Fehlerterm zum Zeitpunkt t_i am Standort s

Formel 13.2: Modell zur Beschreibung der Differenzen zwischen kontinuierlichen Messungen und PS-Messungen

13.2 Analyse von Zeitabschnitten mit erhöhter Variabilität

Da Zeitabschnitte mit atypisch hoher Variabilität der Messungen beobachtet wurden, wurde die Variabilität als Funktion der Saison näher untersucht. Als Mass für die Variabilität wurde dabei das 80%-Quantil der relativen Differenzen zweier angrenzender Werte x definiert, wobei die relativen Differenzen definiert wurden als

$$\frac{|x_{t_{i+1}} - x_{t_i}|}{\max(x_{t_{i+1}}, x_{t_i}, 0.01\text{ppb})}$$

Anstelle des Medians wurde das 80%-Perzentil der relativen Differenzen gewählt, da während der 20-min-Messzyklen jeweils zwei aufeinanderfolgende Werte identisch waren und somit der Median der Differenzen während diesen Zeitabschnitten systematisch zu tief ausfallen würde. Mit diesem Verfahren konnte gezeigt werden, dass die Variabilität während der Sommermonate an allen Messstationen deutlich erhöht ausfiel (vgl. Abbildung 13.4). Die geringste Saisonalität wurde in Payerne festgestellt. Welcher Anteil der Variabilität auf Messartefakte und welcher auf die erhöhte Turbulenz der sommerlichen Atmosphäre zurückzuführen ist, kann mit dieser Auswertung nicht gesagt werden.

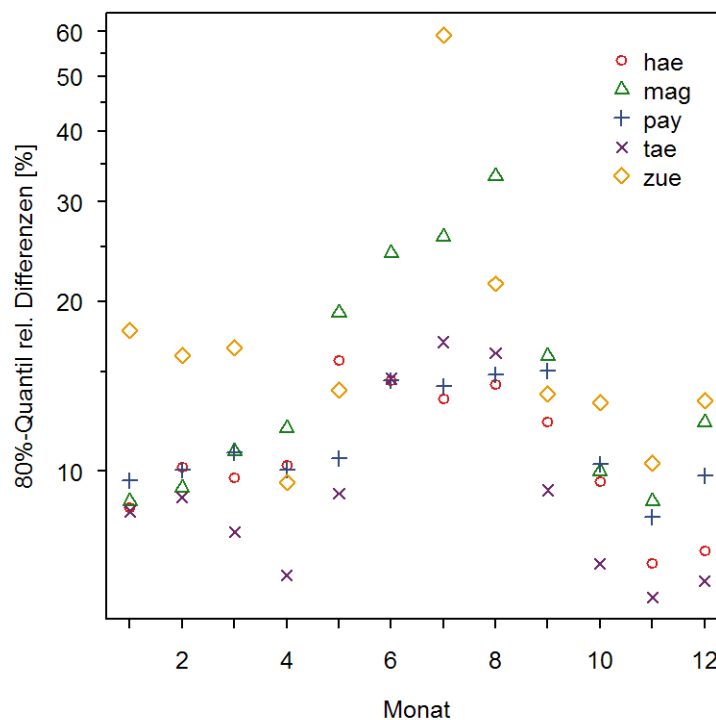


Abbildung 13.4: Saisonale Variabilität der Messwerte

Eine Regel zum Auffinden der Zeitabschnitte mit erhöhter Variabilität lautet wie folgt: Es werden alle Zeitabschnitte gesucht, in welchen jeweils mindestens eine relative Differenz innerhalb von 2 h grösser als 75% und deren absolute Differenz gleichzeitig grösser als 1.5 ppb ist. Abbildung 13.5 illustriert einen solchen Zeitabschnitt. Zeitabschnitt mit erhöhter Variabilität von mindestens 12 h Dauer wurden nur in Magadino und Zürich gefunden. Hochgerechnet auf ein vollständiges Messjahr wurden in Magadino 43 und in Zürich 59 h erhöhter Variabilität von mindestens 12 h Dauer gefunden. Diese erhöhten Variabilitäten wurden ausschliesslich während des Sommers von Juni bis August registriert!

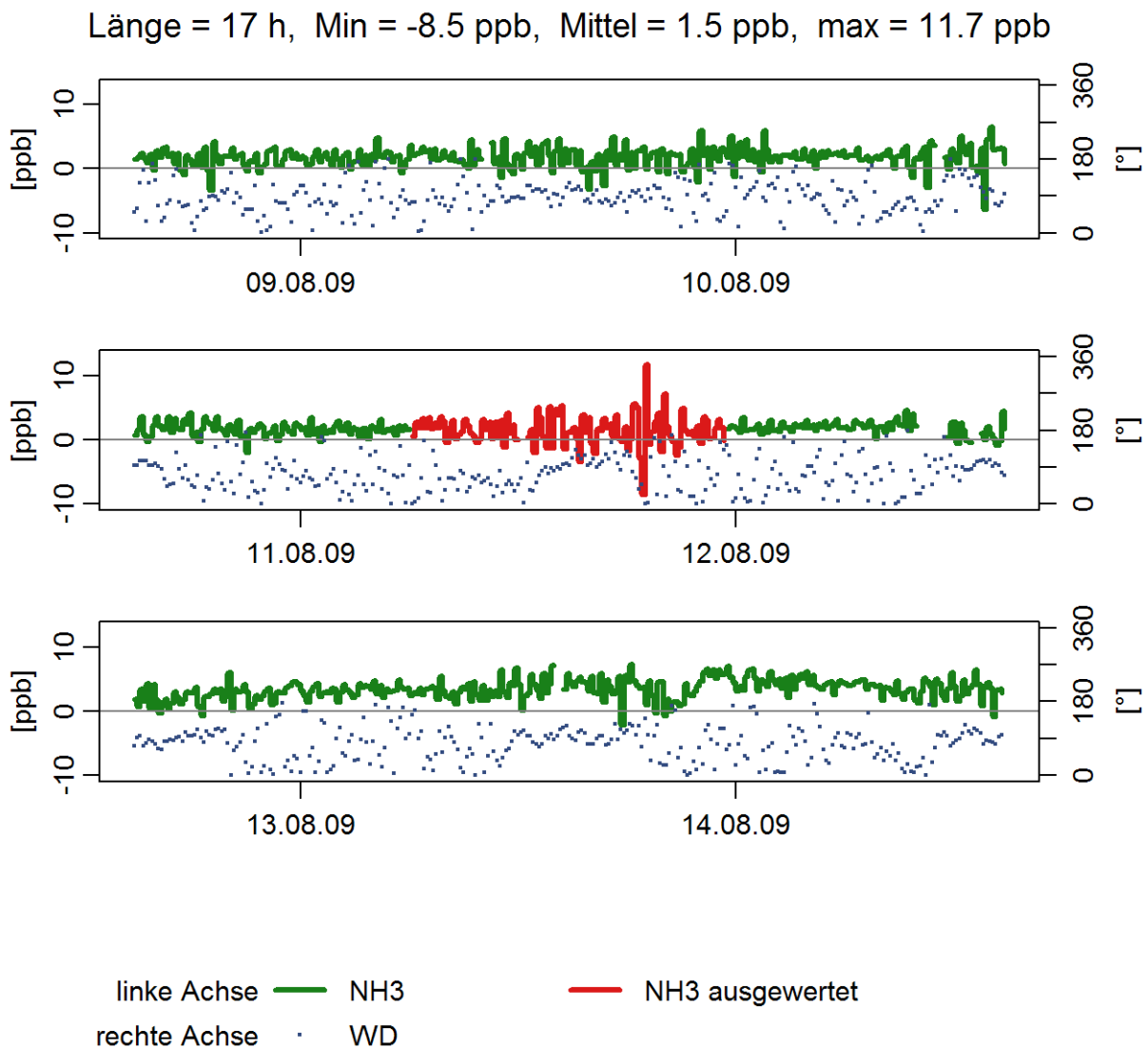


Abbildung 13.5: Zeitabschnitt mit erhöhter Variabilität in Magadino.

13.3 Analyse von Zeitabschnitten mit negativen Messwerten

Physikalisch sind negative Konzentrationen unmöglich. Trotzdem können diese bei realen Messprozessen bei Konzentrationen auftreten, welche im Bereich der Messunsicherheit liegen. Im Folgenden werden Sequenzen beschrieben, welche mindestens einen negativen Wert pro Stunde aufwiesen. In Härkingen, Zürich und Tänikon waren diese Sequenzen *maximal* 2, 5 bzw. 8 h lang. In Payerne und Magadino betrug die Länge der längsten Sequenzen 66 bzw. 84 h. Die Sequenzen mit negativen Werten traten bevorzugt im Winterhalbjahr auf. Insbesondere in Magadino wurden jedoch auch im Juni und im August Sequenzen mit negativen Werten beobachtet. Exemplarisch wird die jeweils längste Sequenz

von Payerne und Magadino gezeigt (Abbildungen 13.6 und 13.7). Die Nulllinie wurde zur Verdeutlichung in grau eingezeichnet.

Payerne: Länge = 66 h, Min = -1.1 ppb, Mittel = -0.4 ppb, max = 0.3 ppb

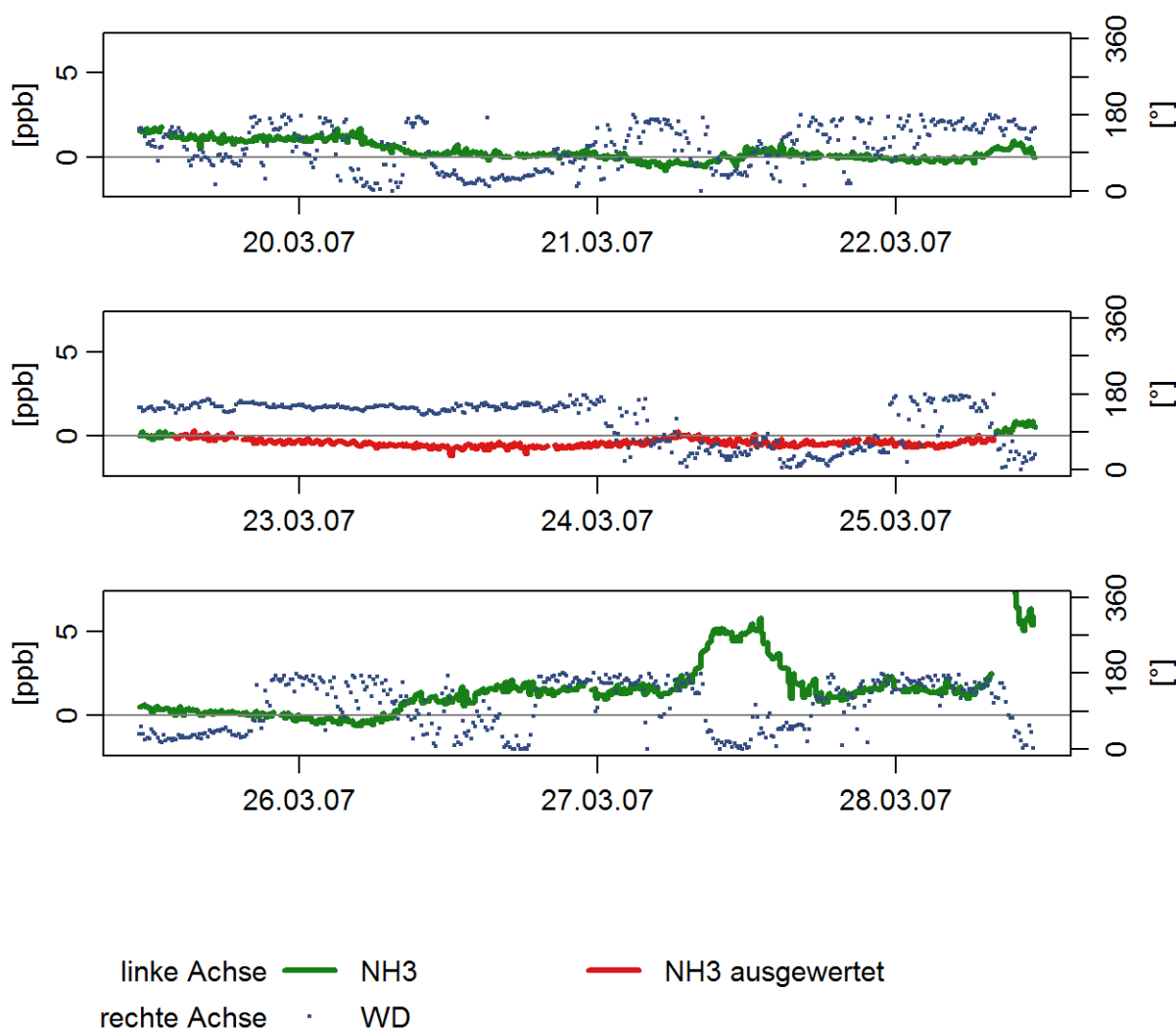


Abbildung 13.6: Längste Sequenz mit negativen Werten, welche in Payerne gemessen wurde. Auf den Achsen wurde jeweils der Beginn des Tages markiert.

Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei den negativen Werten um Denuder-Effekte, d.h. bei geringen relativen Feuchten kann der Denuder im Referenzkanal NH_3 wieder abgeben. Ist gleichzeitig die NH_3 -Konzentration in der Aussenluft klein, ergeben sich negative Werte.

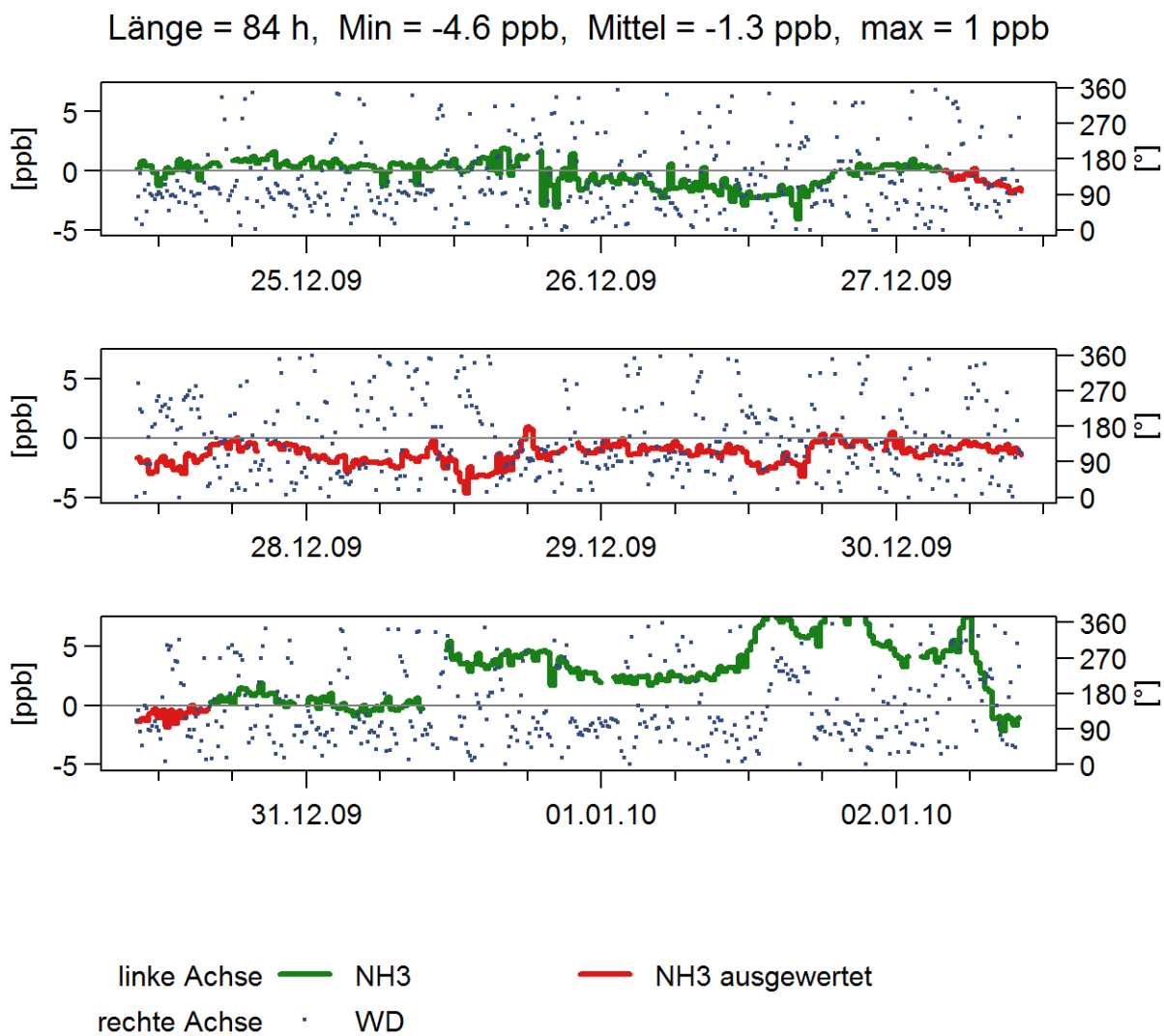


Abbildung 13.7: Längste Sequenz mit negativen Werten, welche in Magadino gemessen wurde. Auf den Achsen wurde jeweils der Beginn des Tages markiert.