

Zürcher Hochschule
für Angewandte Wissenschaften



**School of
Engineering**

IDP Institut für Datenanalyse
und Prozessdesign

Ammoniakimmissionsmessungen: Vergleich von Zürcher- und Radiello-Passivsammlern

René Locher

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

IDP Environmetrics, Nr. 4 (2013)

Ammoniakimmissionsmessungen: Vergleich von Zürcher- und Radiello-Passivsammlern

René Locher

Herausgeber

Institut für Datenanalyse und Prozessdesign
Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

IDP Environmetrics 4 (2013)
ISBN: 978-3-905745-73-3

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU),
Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien, 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, 12. Dezember 2013

Kontakt

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

Management Summary

Ammoniak ist ein Gas, das hauptsächlich durch die landwirtschaftliche Tierproduktion und die Düngerverwendung in die Umwelt gelangt. Dieser Luftfremdstoff spielt auch eine Rolle bei der Anreicherung von Ammoniumsalz im Feinstaub und wirkt auf diesem Weg und durch direkte Deposition des Ammoniaks als versauernde und eutrophierende Substanz im Boden und den Gewässern. Deshalb ist Ammoniak auch Bestandteil der UNECE-Konvention von Genf über die weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung.

Immissionsmessungen von Ammoniak sind ein wichtiges Instrument der Erfolgskontrolle bei der Umsetzung der Massnahmen zur Reduktion der Ammoniak-Emissionen im Rahmen der aktuellen Agrarpolitik in der Schweiz. Mit Inkraftsetzung des Göteborger Protokolls für die Schweiz am 13. Dezember 2005 wird auch das Monitoring gemäss Art. 8 und die regelmässige Berichterstattung gemäss Art. 6, Abs. 2 verlangt.

Seit Mitte 1999 werden deshalb in der Schweiz vom BAFU und den Kantonen finanzierte Ammoniak-Messungen vorgenommen. Zu Beginn der Messungen wurden dafür die so genannten Zürcher-Passivsammler verwendet, welche um das Jahr 2004 durch Radiello-Passivsammler ersetzt wurden. Die Bauweise der Zürcher- und Radiello-Passivsammler unterscheidet sich in deren Geometrie und der Zusammensetzung des Materials, welches der Absorption des gasförmigen Ammoniaks im Passivsammler dient. Diese Unterschiede führen grundsätzlich zu unterschiedlichem Ansprechen auf schnell variierende Ammoniakbelastungen und sich ändernde meteorologische Bedingungen wie Windgeschwindigkeit oder Lufttemperatur.

Um historische Daten, welche mit dem Zürcher-Passivsammler erfasst wurden, mit den aktuell mit Radiello-Passivsammlern gemessenen Daten in Trendanalysen verwenden zu können, müssen die Zeitreihen homogenisiert werden. Dazu wurden die Messungen an acht Standorten während ein bis vier Jahren parallel mit beiden Verfahren durchgeführt und mittels einfacher linearer Regression ineinander umgerechnet (= einfache Homogenisierung mittels FUB-Modell). Bei Analysen der mittlerweile langjährigen Messreihen wurde jedoch festgestellt, dass trotz dieser Homogenisierung an einzelnen Standorten Konzentrations sprünge zu den Zeitpunkten auftraten, an welchen von der alten zur neuen Messmethode gewechselt wurde.

In diesem Projekt sollte ein besseres Homogenisierungsverfahren gesucht werden, in welchem die Radiello-Werte aus den Zürcher-Werten unter Zuhilfenahme von weiteren erklärenden Grössen berechnet werden. Dazu wurde ein entsprechendes Modell (IDP-Modell) entwickelt, welches wie weiter unten erläutert wird, aus praktischen Gründen nicht eingesetzt werden kann. Obwohl das ursprüngliche Ziel nicht erreicht wurde, konnten einige sehr wertvolle Erkenntnisse über die unterschiedlichen Verfahren zur Messung der Ammoniakbelastung gewonnen werden, welche in zukünftigen Auswertungen und bei neuen Messkampagnen nützlich sind.

Die Abweichungen der Messwerte des Radiello-Passivsammlers von denjenigen des hier als Referenzsystem betrachteten Minideneders sind deutlich geringer als diejenigen des Zürcher-Passivsammlers. Für Immissionsmessungen ist deshalb der Radiello-Passivsammler dem Zürcher-Passivsammler vorzuziehen.

Da kein genügend genaues, standortunabhängiges Homogenisierungsverfahren für den Zürcher-Passivsammler gefunden wurde, können bei Trendanalysen die Messserien erst ab

dem Zeitpunkt verwendet werden, an welchem die Messungen mit dem Radiello-Passivsammeler oder Minidenuder erfolgten. Vorzugsweise wird über die ganze Zeitdauer der Messungen an einem bestimmten Standort das gleiche Messverfahren angewandt. An verschiedenen Standorten können jedoch unterschiedliche Messsysteme zum Einsatz gelangen.

Technical Summary

Erste Analysen der gemäss FUB-Modell homogenisierten Werte zeigten, dass je nach Standort andere systematische Abweichungen zu den tatsächlich gemessenen Konzentrationen auftraten und dass die Abweichungen auch von der Expositionsdauer der Passivsammler abzuhängen schienen.

Um dieses Phänomen besser zu verstehen, wurden deshalb die Werte, welche die Passivsammler lieferten, mit den Minidenuder-Messungen verglichen: Das statistische Modell, welches die Radiello-Messwerte mit den Minidenuder-Messwerten vergleicht, wird Radiello-Minidenuder-Modell genannt. Analog vergleicht das Zürcher-Minidenuder-Modell die Zürcher-Messwerte mit den Minidenuder-Messwerten. Der Minidenuder wird in dieser Arbeit als Referenzsystem für die Bestimmung der Ammoniakbelastung betrachtet, da dieser als aktiv sammelndes Messsystem viel weniger empfindlich auf unterschiedliche Witterungsbedingungen und schnelle Schwankungen der Immissionskonzentrationen reagieren sollte als ein Passivsammler. Durch die Serienschaltung von zwei Adsorptionskammern, welche im Labor separat analysiert werden, kann beim Minidenuder zusätzlich kontrolliert werden, ob dieser bis zum Expositionsende das Ammoniak quantitativ absorbiert hat.

Die mit einem bestimmten Gerät gemessenen Konzentrationen können durch unterschiedlichste Phänomene verzerrt werden. In der Regel versucht man, diese Phänomene mittels weiterer Messgrößen quantitativ zu erfassen, sodass man die gemessenen Konzentrationen entzerren kann. Wenn die Phänomene (z.B. Art der kurzfristigen Ammoniakschwankungen) quantitativ nicht oder nicht genügend gut erfasst werden können aber mit einer weiteren Eigenschaft korrelieren, so wird die Messung von einer Eigenschaft abhängig, welche physikalisch direkt nichts mit der Messung zu tun hat. Korrelieren diese Phänomene mit dem Standort der Messung, so sprechen wir von einem Standorteffekt. In unserem Fall handelt es sich dabei um einen Faktor, mit welchem man bei identischen Bedingungen einen Messwert, welchen man am Standort A erhalten hat, multiplizieren muss, um den vom Messgerät am Standort B angezeigten Wert zu erhalten.

In keinem der untersuchten Modelle konnte eine Abhängigkeit von folgenden Meteogrößen gefunden werden: Windgeschwindigkeit, Temperatur, Taupunkt, relative Luftfeuchte, Wasserdampfpartialdruck und Temperatur minus Taupunkt. Aufgrund des unterschiedlichen Konstruktionsprinzips der beiden Passivsammler ist trotzdem davon auszugehen, dass mit grösster Wahrscheinlichkeit die Sammeleigenschaften der Passivsammler durch die spezifischen Windverhältnisse und Temperaturverläufe beeinflusst wird.

Sowohl der Zürcher- als auch der Radiello-Passivsammler wiesen jedoch einen Standorteffekt aus, welcher mit zwei physikalischen Effekten erklärt wurde. 1.) *Standortspezifische* (schnelle) Konzentrationsschwankungen können von den Passivsammlern nicht quantitativ erfasst werden. 2.) Nichtmultiplikative Zusammenhänge zwischen den Ammoniakkonzentrationen und der *standortspezifisch* variierenden Windgeschwindigkeit auf der Sekunden- bis Stundenskala können nicht direkt mit den Ammoniakkonzentrationen in Beziehung gesetzt werden, da die Konzentrationen nur auf einer (Mehr)wochenskala zur Verfügung stehen.

Grösse des Expositions- und Standorteffekte

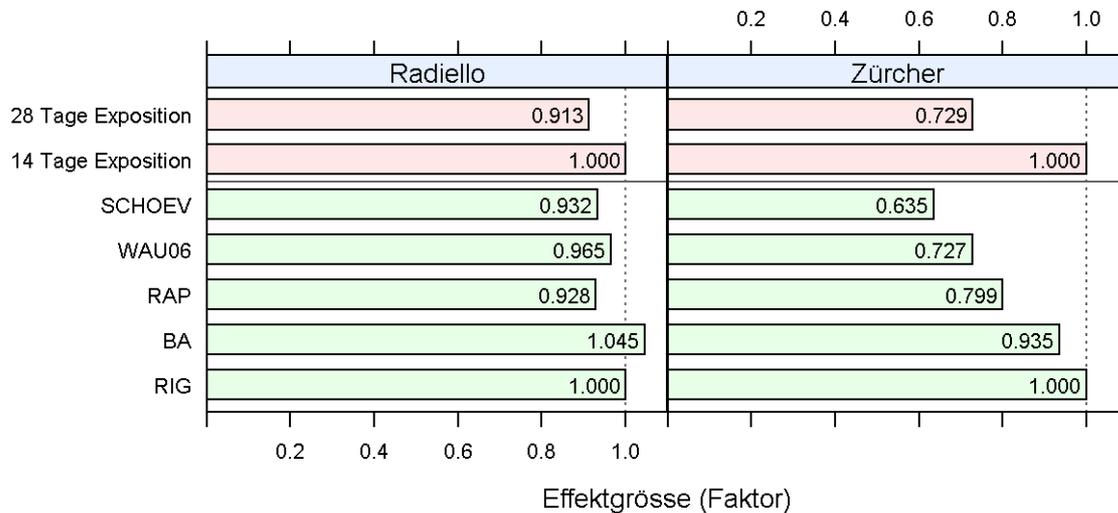


Abbildung 1: Expositions- und Standorteffekte des Radiello- und Zürcher Passivsammlers
 Radiello \approx Minidenuder \cdot Expositionsfaktor \cdot Standortfaktor (linke Grafik)
 Zürcher \approx Minidenuder \cdot Expositionsfaktor \cdot Standortfaktor (rechte Grafik)

Die Standorteffekte sind nach aufsteigender Mediankonzentration geordnet, welche an den entsprechenden Standorten gemessen wurden. Die linke (rechte) Grafik ist wie folgt zu lesen: Der Mittelwert, welcher nach Exposition von zwei Radiello- (Zürcher-) Passivsammlern über 2 mal 14 Tage in Serie erhalten wurde, muss mit dem Faktor 0.913 (0.729) multipliziert werden, um den Wert eines Radiello- (Zürcher-) Passivsammlers zu erhalten, welcher an diesem Standort gleichzeitig über die ganze Dauer der 28 Tage exponiert wurde. Implizit gilt dabei die Annahme, dass die Minidenuder den wahren Wert der Ammoniakkonzentrationen messen. Umgekehrt gilt bei konstanter Expositionsdauer, dass die Faktoren, mit welchen die Werte des Minidenuders multipliziert werden müssen, um die Radiello- (Zürcher-) Werte zu erhalten, vom Standort abhängen. In Schönenbuch (SCHOEVE) muss der Umrechnungsfaktor, welcher auf der Rigi (RIG) gilt, zusätzlich mit 0.932 (0.635) multipliziert werden. Der Unterschied, welcher auf eine Expositionsdauer von 28 statt 14 Tagen zurückzuführen ist (9% bzw. 27%), entspricht ungefähr dem Unterschied zwischen einem stärker und einem schwach belasteten Standort. Beim Radiello- bzw. Zürcher- Passivsammler betrug der Unterschied zwischen den extremsten Standorten 12% bzw. 37%.

Der Unterschied aufgrund des Standorteffektes zwischen den beiden extremsten Standorten fiel beim Radiello-Passivsammler (Abbildung 1, hellgrüne Balken in linker Grafik, $1.045 - 0.928 \approx 12\%$) rund drei mal kleiner aus als beim Zürcher-Passivsammler (Abbildung 1, hellgrüne Balken in rechter Grafik, $1.000 - 0.635 \approx 37\%$). Dass der Radiello-Passivsammler deutlich geringere Standorteffekte aufweist, wurde auf die deutlich höhere Sammelrate und die besseren Anströmmöglichkeiten des Ammoniak absorbierenden Materials zurückgeführt. Damit erfasst der Radiello-Passivsammler auch sich schneller ändernde Konzentrationen, welche dem Zürcher Passivsammler entgehen.

Ferner wurde beobachtet, dass die Radiello-Passivsammler auf die Verdoppelung der Expositionsdauer von 14 auf 28 Tage mit einem Minderbefund von 9% reagierten (Abbildung 1, rosa Balken in linker Grafik, $1.000 - 0.913 \approx 9\%$), wenn die Minidenudermessungen als von der Expositionsdauer unabhängige Referenz betrachtet werden. Die Abhängigkeit von der Expositionsdauer fiel für die Zürcher-Passivsammler (Abbildung 1, rosa Balken in rechter Grafik, $1.000 - 0.729 \approx 27\%$) rund drei mal stärker aus. Der Effekt aufgrund unterschiedlicher Expositionsdauer liegt beim Radiello-Passivsammler im Bereich der in der Luftthygiene im allgemeinen geforderten Messunsicherheit von 10% und ist nur knapp signifikant ($P=0.041$).

Grösse des Expositions- und Standorteffekts für IDP-Modell

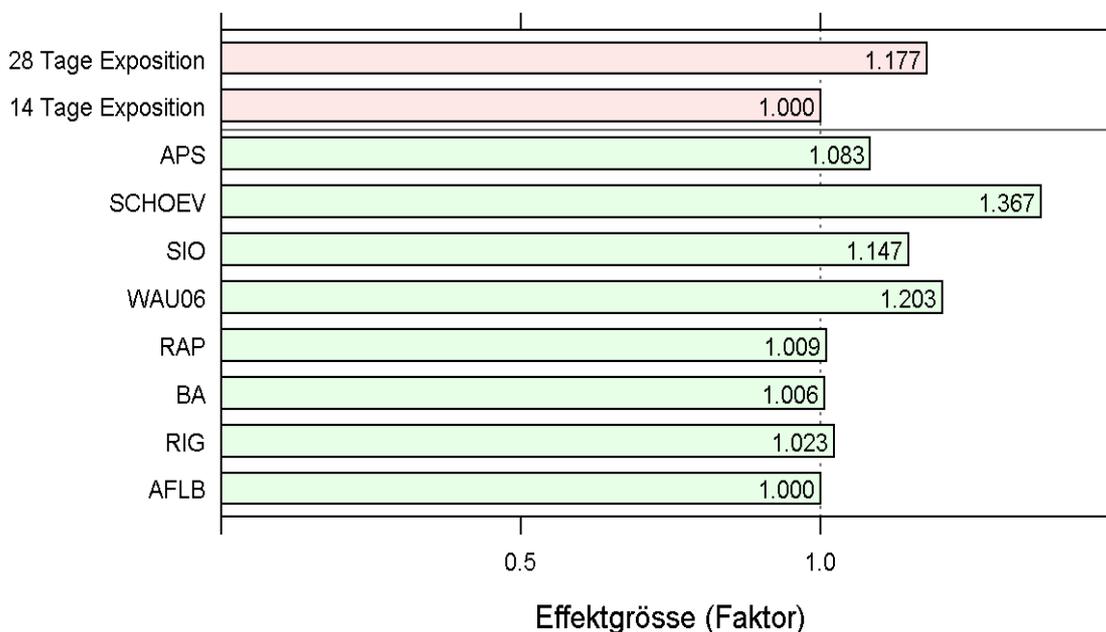


Abbildung 2: Expositions- und Standorteffekte im IDP-Modell
 $\text{Radiello} \approx \text{Zürcher} \cdot \text{Expositionsfaktor} \cdot \text{Standortfaktor}$

Diese Grafik ist wie folgt zu lesen: Wenn an einem bestimmten Standort die Passivsammler 28 Tage statt nur 14 exponiert werden, so müssen die Zürcher-Werte zusätzlich zu den übrigen Korrekturen mit dem Faktor 1.179 multipliziert werden, um den gemessenen Radiello-Wert vorherzusagen. Wenn umgekehrt die Expositionsdauer auf der Alp Flix (AFLB) und in Schönenbuch (SCHOEV) identisch sind, so muss der Korrekturfaktor, mit welchem der Wert des Zürcher Passivsammlers auf der Alp Flix multipliziert werden muss, um den Radiello-Wert zu erhalten, zusätzlich mit 1.381 multipliziert werden, um den Zürcher Wert in Schönenbuch auf den entsprechenden Zürcher-Wert umzurechnen.

Er entspricht ungefähr der Unsicherheit, welche maximal aufgrund von Standortunterschieden auftreten können. Bei der Planung der Vergleichsmessungen, welcher dieser Auswertung zu Grunde liegen, wurde ein allfälliger Effekt aufgrund der Expositionsdauer nicht in Betracht gezogen. Damit waren die zur Verfügung stehenden Messungen zur Klärung dieser Frage auch nicht optimal ausgelegt. Die Abhängigkeit der Messergebnisse von der Expositionsdauer bedarf deshalb noch einer vertieften Klärung, welcher in eigens dafür designten Versuchen nachgegangen werden soll. Bis restlos klar ist, ob eine längere Expositionsdauer zu einem tatsächlichen Minderbefund von Ammoniak führt oder es sich nur um ein Artefakt im z.Z. vorliegenden Datensatz handelt, ist es von Vorteil, die Expositionsdauer an einem bestimmten Standort möglichst konstant zu halten. Sobald die Frage definitiv geklärt ist, können allerdings allfällige Effekte aufgrund der Expositionsdauer nachträglich aus den Messungen herausgerechnet werden, sodass das Konstant-Halten der Expositionsdauer nicht zwingend ist.

Beim direkten Vergleich der Radiello-Messwerten mit den Zürcher-Messwerten (IDP-Modell), spielen die Standorteffekte *beider* Passivsammlertypen eine Rolle. Dies führte dazu, dass das IDP-Modell für zwei extrem unterschiedliche Standorte wie Schönenbuch und Rigi zwar einen ungefähr gleich grossen Unterschied im Standorteffekt aufwies wie das Zürcher-Minidenuder-Modell, dass aber der generelle Zusammenhang zwischen der Höhe des Korrekturfaktors für den Standort und der Mediankonzentration, welche an diesem Standort

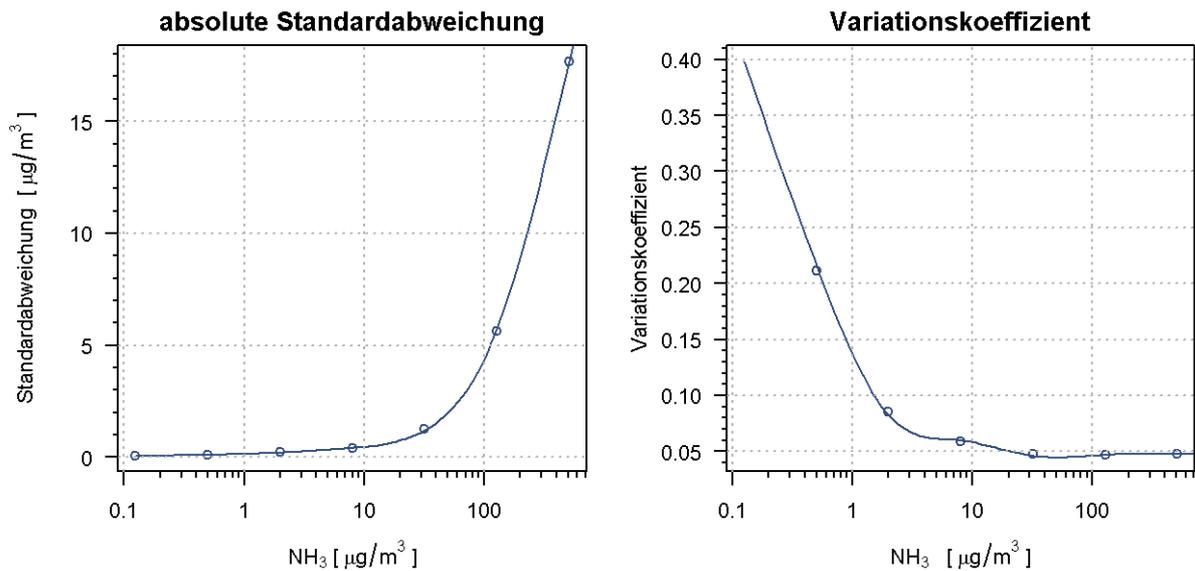


Abbildung 3: Standardabweichung und Variationskoeffizient (relative Standardabweichung) bei Mehrfachbestimmungen mittels Radiello-Passivsammlern. Man beachte die logarithmierte x-Achse.

gemessen wurde, verwischt wurde (Abbildung 2). Der Standorteffekt für einen Ort ohne durchgeführte Parallelmessungen kann in der Folge nicht abgeschätzt werden. Der (systematische) Standorteffekt von bis zu 37% erhöht die zufällige, messbedingte Unsicherheit und macht damit die Homogenisierung für praktische Fälle unbrauchbar.

Zur detaillierten Diskussion des IDP-Modells wurden die Standardabweichung und der Variationskoeffizient von Mehrfachbestimmungen mittels Radiello-Passivsammler in Abhängigkeit von der gemessenen Konzentration bestimmt. Die daraus abgeleiteten Kurven (Abbildung 3) wurden in dieser Form in der Literatur noch nirgends präsentiert, sind aber generell von grosser Hilfe bei der Interpretation von Ammoniakwerten, welche mittels Radiello-Passivsammler gemessen werden.

Inhaltsverzeichnis

	Management Summary.....	i
	Technical Summary.....	iii
1	Einleitung.....	1
2	Ziel der Arbeit.....	2
3	Einige konzeptionelle Bemerkungen.....	3
4	Beschreibung der Standorte.....	5
	4.1 Alp Flix (AFLB, GR), 1980 m ü. M.....	5
	4.2 Rigi Seebodenalp (RIG, SZ), 1031 m ü. M.....	6
	4.3 Bachtel (BA, ZH), 930 m ü. M.....	6
	4.4 Rapperswil (RAP, SG), 430 m ü. M.....	6
	4.5 Wauwiler Moos (WAU06, LU), 500 m ü. M.....	6
	4.6 Sion Aeroport (SIO, VS), 483 m ü. M.....	6
	4.7 Schönenbuch (SCHOEV, BL), 380 m ü. M.....	7
	4.8 Appenzell Steinegg (APS, AI), 820 m ü. M.....	7
5	Übersicht über ausgewertete Parallelmessungen.....	8
6	Aufbereitung der Meteodaten für das statistische Modell.....	10
7	Umlegung der Meteogrößen auf die Passivsammlerperioden.....	13
8	Standardabweichung und Variationskoeffizient für Radiello-Messungen...14	
9	Beschreibung der statistischen Modelle.....	16
	9.1 Vergleich der Radiello- und Zürcher-Passivsammler.....	16
	9.2 Vergleich der Passivsammler mit dem Minidenuder.....	21
10	Fazit.....	25
11	Danksagung.....	27
12	Literatur.....	28
13	Anhang.....	29
	13.1 Zuordnung von Meteostationen zu Standorten.....	29
	13.2 Weitere Meteogrößen.....	29
	13.3 Koeffizienten für die diskutierten statistischen Modelle.....	33
	13.4 Tuckey-Anscombe-Plots für Radiello- und Zürcher-Modell.....	35
	13.5 Ausführliche Tabelle der Standorte mit Parallelmessungen.....	37

1 Einleitung

Ammoniak ist ein Gas, das hauptsächlich durch die landwirtschaftliche Tierproduktion und die Düngerverwendung in die Umwelt gelangt. Dieser Luftfremdstoff spielt auch eine Rolle bei der Anreicherung von Ammoniumsalz im Feinstaub und wirkt auch auf diesem Weg und durch direkte Deposition des Ammoniaks als versauernde und eutrophierende Substanz im Boden und den Gewässern. Deshalb ist Ammoniak auch Bestandteil der UNECE-Konvention von Genf über die weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung.

Immissionsmessungen von Ammoniak sind ein wichtiges Instrument der Erfolgskontrolle bei der Umsetzung der Reduktion der Ammoniak-Emissionen im Rahmen der aktuellen Agrarpolitik in der Schweiz. Mit Inkraftsetzung des Göteborger Protokolls für die Schweiz am 13. Dezember 2005 wird auch das Monitoring gemäss Art. 8 und die regelmässige Berichterstattung gemäss Art. 6 Abs. 2 verlangt.

Seit Mitte 1999 werden in der Schweiz vom BAFU und den Kantonen finanzierte Ammoniak-Messungen vorgenommen. Zu Beginn der Messungen wurden dafür die so genannten Zürcher-Passivsammler verwendet, welche um das Jahr 2004 durch Radiello-Passivsammler ersetzt wurden. Die Radiello-Passivsammler erwiesen sich als das qualitativ bessere System mit deutlich höherer Sammelrate, grösserem Sammelbereich, weniger Ausfällen, tieferer Standardabweichung und Bestimmungsgrenze, kleinerem Vertrauensbereich und besserer Richtigkeit als die Zürcher-Passivsammler [1]. Die Bauweise der Zürcher- und Radiello-Passivsammler unterscheidet sich in deren Geometrie und der Zusammensetzung des Materials, welches der Absorption des gasförmigen Ammoniaks im Passivsammler dient. Diese Unterschiede könnten grundsätzlich zu unterschiedlichem Ansprechen auf schnell variierende Ammoniakbelastungen und variierende meteorologische Bedingungen führen wie Windgeschwindigkeit oder Lufttemperatur.

Um historische Daten, welche mit dem Zürcher-Passivsammler erfasst wurden, mit den aktuell mit Radiello-Passivsammlern gemessenen Daten in Trendanalysen verwenden zu können, müssen die Zeitreihen homogenisiert werden. Dazu wurden die Messungen an acht Standorten während ein bis vier Jahren parallel mit beiden Verfahren durchgeführt und mittels einfacher linearer Regression ineinander umgerechnet (einfache Homogenisierung mittels FUB-Modell). Bei Analysen der mittlerweile langjährigen Messreihen wurde jedoch festgestellt, dass trotz dieser Homogenisierung an einzelnen Standorten Konzentrationssprünge zu den Zeitpunkten auftraten, an welchen von der alten zur neuen Messmethode gewechselt wurde.

2 Ziel der Arbeit

Es soll ein statistisches Verfahren zur Anpassung der Ammoniakmessungen mit dem Zürcher-Passivsammler an die Messungen mit dem Radiello-Passivsammler erarbeitet werden (Homogenisierung). Dabei sollen das unterschiedliche Verhalten der Passivsammler bei verschiedenen hohen Ammoniakbelastungen und meteorologische Einflüsse berücksichtigt werden.

Sofern das neue Homogenisierungsverfahren deutlich besser als das alte ist, soll überprüft werden, ob die Trendanalyse der Ammoniakkonzentrationen, welche mit dieser neuen Methode homogenisiert wurden, keinen Trendbruch mehr im Bereich der Jahre 2003 / 2004 zeigt.

3 Einige konzeptionelle Bemerkungen

Die Bauweise der Zürcher- und Radiello-Passivsammler unterscheidet sich in deren Geometrie und der Zusammensetzung des Materials, welches der Absorption des gasförmigen Ammoniaks im Passivsammler dient [1]. Diese Unterschiede könnten grundsätzlich zu unterschiedlichem Ansprechen auf schnell variierende Ammoniakbelastungen oder variierende meteorologische Bedingungen führen wie Windgeschwindigkeit oder Lufttemperatur: Turbulenzen auf der Diffusionsstrecke erhöhen z.B. die Transportgeschwindigkeit des Ammoniaks von der Aussenluft bis zum absorbierenden Material im Passivsammler-Röhrchen und damit die momentane Sammelrate des Passivsammlers. Damit würde der Passivsammler die Konzentrationen überschätzen. Umgekehrt kann der Luftaustausch ausserhalb der eigentlichen Diffusionsstrecke aber noch innerhalb des Gehäuses des Passivsammlers zu langsam erfolgen, sodass der Passivsammler kurzzeitige Konzentrationsspitzen nicht vollständig erfassen kann. Weiter könnte die Umgebungstemperatur die chemisch-physikalischen Eigenschaften des absorbierenden Materials verändern. Die Luftfeuchte ist voraussichtlich von untergeordneter Bedeutung, wird aber sicherheitshalber bei der Evaluation der statistischen Modelle mitberücksichtigt.

Alle diese Prozesse laufen auf einer Zeitskala von Sekunden bis Stunden ab, während die Effekte selbst in Form von Ammoniakmittelwerten nur auf einer Zeitskala von 1 bis 4 Wochen gemessen werden. Da die meteorologischen Grössen sich innerhalb von Stunden dramatisch ändern können, können die meteorologischen Zusammenhänge nur dann richtig abgebildet werden, wenn die verschiedenen Effekte auf die (transformierte) Zielvariable im wesentlichen additiver¹ Natur sind und keine² Interaktionen zwischen verschiedenen Grössen bestehen. Wenn also der Zusammenhang zwischen der (transformierten) Zielvariable und den erklärenden Variablen nicht linear ist, so wird möglicherweise ein zu kleiner oder gar kein Einfluss für eine bestimmte meteorologische Grösse geschätzt und / oder die Differenzen zwischen den beiden Messmethoden werden (scheinbar) abhängig vom Standort, an welchem diese Parallelmessungen durchgeführt werden. Begründung: Der zeitliche Verlauf der meteorologischen Grössen auf der Minuten- oder Stundenskala (= Mikroklima) ist von der Umgebung abhängig. Man denke z.B. an die typischen Berg-Tal-Windsysteme oder auch nur an die unterschiedlichen Windverhältnisse in Abhängigkeit von der Distanz der Messung zum gewachsenen Boden und Hindernissen. Da diese Effekte mit dem statistischen Modell nur im Spezialfall eines linearen Zusammenhangs korrekt abgebildet werden können³, wird dann der Vergleich der beiden Messmethoden scheinbar vom Standort abhängig (→ Confounding Variable). Analog ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von den Distanzen zu den verschiedenen Quellen, deren zeitlicher Aktivität und damit indirekt auch vom Standort abhängig. Beides kann, wie oben erläutert, einen Einfluss auf die Ammoniakammelrate haben. Wir sprechen in diesem Zusammenhang im Folgenden vom Standorteffekt des Passivsammlers.

An den Standorten, an welchen die Passivsammler-Messungen durchgeführt werden, liegen in der Regel keine Meteomessungen vor. Man ist deshalb gezwungen, die notwendigen Meteorgrössen aus Werten von möglichst nah gelegenen Meteostationen zu schätzen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Meteostationen und Standorte der Passivsammler möglichst auf der

¹ Im IDP-Modell wird die logarithmierte Konzentration als Zielvariable verwendet. Additive Effekte in Bezug auf diese Zielvariable wirken in der Folge multiplikativ auf die untransformierte Konzentration. Rein additive Phänomene in Bezug auf die Konzentration machen physikalisch wenig Sinn.

² Interaktionen wirken sich gleich wie nichtlineare Effekte aus.

³ Die über mehrere Tage integrierten *nichtlinearen* Effekte sind keine lineare Funktion der über den gleichen Zeitraum integrierten erklärenden Variablen.

gleichen Höhe über Meer liegen und die Werte zusätzlich einer Höhenkorrektur unterzogen werden. Trotz dieser Vorsichtsmassnahmen können immer noch systematische Differenzen für die geschätzten Werte auftreten. Man denke nur z.B. an die Windgeschwindigkeit, welche sehr stark von der Rauigkeit des Geländes in unmittelbarer Umgebung abhängig ist. Auch dieser Effekt würde dann zu einer scheinbaren Abhängigkeit vom Standort führen.

Basis einer guten Homogenisierung ist die möglichst gute Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den Werten, welche mit der neuen Methode (= Zielvariable), und den Werten, welche mit der alten Methode gemessen wurden (erklärende Variable). Zusätzlich können weitere erklärende Variablen den Zusammenhang präzisieren. Dieser wird in der Regel mittels desjenigen Regressionsmodells dargestellt, welches die Zielvariable im statistischen Sinne am besten erklärt. Zur Identifikation des besten Modells werden hier GAMs⁴ verwendet, da diese auch die Modellierung von nichtlinearen, glatten Zusammenhängen erlauben. Die verwendeten Algorithmen des R-Package *mgcv* finden automatisch die optimale Glättung der einzelnen im Modell enthaltenen erklärenden Variablen. Die optimale Glättung wird dabei im Vergleich zum geschätzten Standardfehler der Residuen⁵ bestimmt. Dieses Verfahren setzt somit voraus, dass der Standardfehler entweder unabhängig vom geschätzten Modellwert konstant ist oder dass dieser aus unabhängigen Analysen bekannt ist.

Bei Messungen *über* einer bestimmten Mindestkonzentration erwartet man in der Regel einen konstanten relativen Fehler, d.h. einen konstanten Variationskoeffizienten⁶. Bei *sehr tiefen* Konzentrationen gerät man hingegen in den Bereich der Nachweisgrenze des Messverfahrens. In diesem Bereich dominiert der absolute Fehler, welcher vor allem durch die Nachweisgrenze beeinflusst wird. Wenn die Messwerte über eine grosse Konzentrationsskala variieren, ist deshalb weder mit konstanter Standardabweichung noch mit konstantem Variationskoeffizienten zu rechnen. Man muss also die erwartete Standardabweichung als Funktion der Konzentration schätzen.

Aus den oben erläuterten Gründen wurde die Erarbeitung der Homogenisierung in die folgenden Teilschritte gegliedert:

- Beschreibung der Standorte
- Aufbereitung der Meteodaten für das statistische Modell
- Umlegung der Meteogrößen auf die Passivsammlerperioden
- Standardabweichung und Variationskoeffizient für Radiello-Messungen
- Beschreibung der statistischen Modelle

⁴ GAM = General Additive Model. GAMs sind Regressionsmodelle, deren Parameter wie in der gewöhnlichen linearen Regression linear geschätzt werden, aber welche erlauben, auch nicht lineare, glatte Zusammenhänge zu schätzen.

⁵ Als Residuen werden die Differenzen der beobachteten Werte minus die berechneten Modellwerte (= Erwartungswerte) bezeichnet.

⁶ Den Variationskoeffizienten könnte man auch als relative Standardabweichung bezeichnen.

4 Beschreibung der Standorte

Chemisch-physikalische Überlegungen führen zum Schluss, dass der Zürcher- und der Radiello-Passivsammler auf meteorologische Bedingungen und schnell variierende Ammoniakbelastungen unterschiedlich reagieren können. Damit besteht die Gefahr, dass die „Kalibration“ des Radiello-Passivsammlers mittels Zürcher-Passivsammler auch vom Standort abhängig wird (Kapitel 3). Um allfällige Abhängigkeiten vom Standort u.U. interpretieren zu können, werden deshalb im Folgenden die Standorte beschrieben. Sie sind nach aufsteigender Mediankonzentration über die Zeit der jeweiligen Parallelmessung aufgelistet (vgl. Tabelle 4.1). Im Anhang befindet sich Tabelle 13.5, welche zusätzlich die Koordinaten und die den NH₃-Messorten zugeordneten Meteostandorte auflistet.

Standort	Kürzel	Höhe ü. Meer [m]	Höhe ü. Boden PS [m]	Höhe ü. Bod. Minidenuder [m]	Median NH ₃ [µg/m ³]
Alp Flix	AFLB	1980	1.7	-	0.6
Rigi Seebodenalp	RIG	1031	2.0	1.5	1.4
Bachtel	BA	930	1.4	1.4	1.5
Rapperswil	RAP	430	12.0	12.0	3.9
Wauwil	WAU06	500	1.5	1.5	4.2
Sion-Aeroport	SIO	483	3.5	-	4.3
Schönenbuch	SCHOEV	380	1.0	1.0	4.7
Appenzell Steinegg	APS	820	1.7	-	8.4

Tabelle 4.1: Messhöhe über Boden der Passivsammler (PS) und Ammoniakkonzentrationen (NH₃). Die angegebenen Ammoniakkonzentrationen entsprechen dem Median der Radiellowerte über die Dauer der Parallelmessungen. Die Koordinaten der Standorte und Details zu den zugeordneten Meteomessungen finden sich im Anhang in Tabelle 13.5.

4.1 Alp Flix (AFLB, GR), 1980 m ü. M

Der Standort der ART Reckenholz befand sich auf der Weide eines Milchschaftbauern 70 m von und 10 m über der Alpsiedlung mit Melkstand und Übernachtungsplatz für ca. 200 Schafe. Im Mai und September weideten die Schafe während 1-2 Wochen in unmittelbarer Nähe des Messortes, während sie vom Juni bis August den Tag auf höher gelegenen Weiden verbrachten. Im Sommer wurden sämtliche landwirtschaftliche Flächen auf der Alp als Heuwiesen genutzt, sodass typischerweise Mitte Mai und teilweise im September Mist und selten Gülle ausgebracht wurde. Als typischer Standort auf einer Alp in grosser Höhe, war die Belastung besonders in den Wintermonaten tief, in welchen der Standort häufig oberhalb der Inversionsgrenze lag und keine landwirtschaftliche Aktivität statt fand.

4.2 Rigi Seebodenalp (RIG, SZ), 1031 m ü. M

Der Standort des NABEL lag am Rand des flachen Teils der Alp, 80 m von und 30 m über dem Waldrand. Er befand sich rund 300 m südwestlich der Bergstation der Seebodenalpbahn und rund 350 m vom nächsten landwirtschaftlichen Betrieb entfernt. Aufgrund der Höhe über Meer wurden auch hier wie auf der Alp Flix tiefe Konzentrationen gemessen.

4.3 Bachtel (BA, ZH), 930 m ü. M

Der Standort der Ostluft befand sich auf einer Wiese ca. 200 m horizontal und 25 m vertikal über einem Laufstall mit 17 Grossvieheinheiten entfernt. Dadurch ist die Belastung massgeblich durch die Ausbringung von Gülle beeinflusst, zumal sich der Standort inmitten der bewirtschafteten Wiese befindet.

4.4 Rapperswil (RAP, SG), 430 m ü. M

Der Standort der FUB⁷ befand sich 12 m ü. Boden auf einer Dachterasse mitten im Siedlungsgebiet, 8 m horizontal von der nächsten Strasse mit einem DTV von 24'000 entfernt. Der Standort war damit praktisch ausschliesslich von Strassenverkehr und weit entfernten landwirtschaftlichen Quellen dominiert.

4.5 Wauwiler Moos (WAU06, LU), 500 m ü. M

Der Standort des Kantons Luzern befand sich am Rand eines flachen Feuchtgebiets, dessen Umgebung eine hohe Grundbelastung aufwies. Die Passivsammler waren auf 1.5 Meter Höhe über Boden mitten im Schilf und unter Bäumen montiert. Das nächste normal bewirtschaftete Feld lag 100 m östlich der Messstelle, der nächste Bauernhof 750 m in ostnordöstlicher Richtung hinter einem Wäldchen.

4.6 Sion Aeroport (SIO, VS), 483 m ü. M

Der Standort des NABEL lag am Rand des Geländes des Flugplatzes von Sion, rund 2 km südwestlich des Stadtzentrums, 30 m von der Autobahn (DTV 30'000) entfernt. Hinter der Autobahn befanden sich Obstkulturen, sodass sich keine grösseren stationäre oder mobile landwirtschaftliche Quellen in unmittelbarer Nähe des Standortes vorhanden sein sollten. Dieser Standort unterschied sich von allen andern vor allem dadurch, dass die Ammoniakkonzentrationen im Winter ein Maximum aufwiesen, während an allen andern Standorten die höheren Werte jeweils während der Vegetationsperiode gemessen wurden. Woher die Hauptquellen für die Ammoniakimmissionen stammten, war z.Z. der Erstellung des Berichts noch unklar.

⁷ Forschungsstelle für Umweltbeobachtung, Alte Jonastrasse 83, 8640 Rapperswil

4.7 Schönenbuch (SCHOEV, BL), 380 m ü. M

Der Standort SCHOEV des Instituts für Angewandte Pflanzenbiologie⁸ lag nur ca. 5 m vom Standort SCHOE entfernt, dessen Messungen in der regulären FUB-Datenbank abgespeichert sind. Beide Standorte befanden sich unmittelbar am Rand einer Obstkultur mit hauptsächlich Nieder- und vereinzelt Hochstämmen. Die Passivsammler waren nur 1 m über Boden montiert und wurden von Obststräuchern in unmittelbarer Nähe überragt. Rund 60 m südlich davon befanden sich grössere landwirtschaftlichen Bauten, 100 m nördlich stand die letzte Reihe eines Einfamilienhausquartiers. In den Stallungen befanden sich dauernd 40 Rinder und zeitweise zusätzlich bis zu 50 Schweine. Im Umkreis von 300 m wurde periodisch gegüllt. Periodisch weideten auch Rinder auf der an die Messstation angrenzenden Parzelle. Die Messungen von SCHOE, welche in der regulären Datenbank der FUB gespeichert sind, erfolgten 5 m über Boden. Obwohl die beiden Messstellen horizontal nur 5 m auseinander lagen, wurde vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Exposition über Boden und wegen der Bepflanzung bei SCHOEV in gewissen Perioden bis zu 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tiefere Werte gemessen.

4.8 Appenzell Steinegg (APS, AI), 820 m ü. M

Der Standort der Ostluft befand sich im Vorgarten eines Einfamilienhauses in einer leichten Senke in rund 200 m Distanz zu zwei grösseren stationären Quellen, einem Schweine- und einem Geflügelstall. In der Umgebung wird die Landwirtschaft sehr intensiv betrieben.

⁸ IAP, Sandgrubenstrasse 25/27, 4124 Schönenbuch

5 Übersicht über ausgewertete Parallelmessungen

Abbildung 5.1 gibt einen Überblick über alle für die Homogenisierung zur Verfügung stehenden Ammoniakmessungen. Die Messungen wurden an insgesamt acht recht unterschiedlichen Standorten durchgeführt (vgl. Kapitel 4).

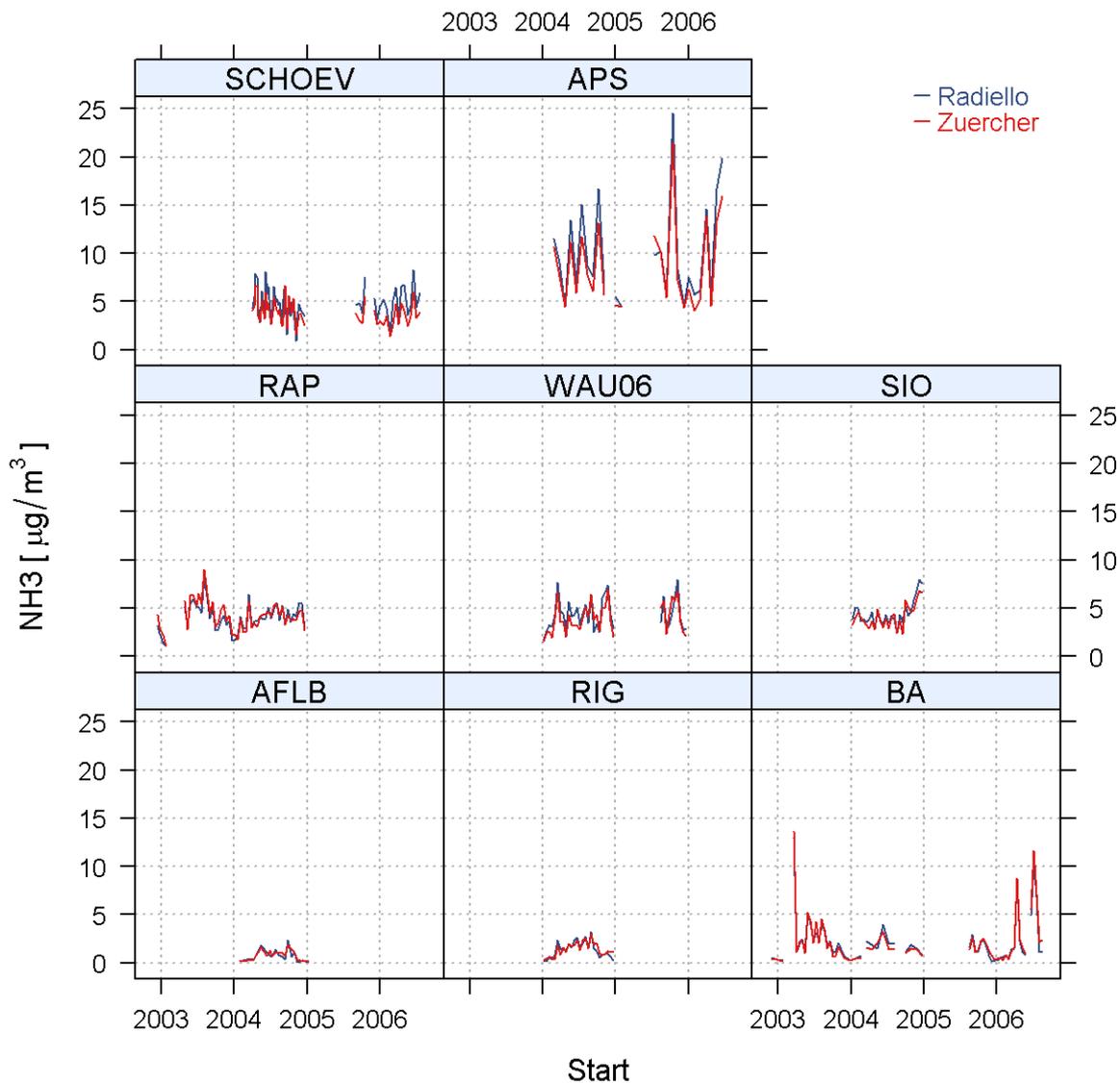


Abbildung 5.1: Übersicht über Parallelmessungen an den acht Messstandorten (vgl. Tabellen 4.1 und 13.5). Die Standorte sind nach aufsteigendem Median über die Messperiode von links unten nach rechts oben geordnet. Die Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden können durch Darstellung der Differenzen (vgl. Abbildung 5.2) besser erfasst werden.

In Abbildung 5.1 sind die Standorte nach aufsteigendem Median über die Periode der Parallelmessungen von links unten nach rechts oben geordnet. Ein schneller Blick auf die Abbildung zeigt, dass der Radiello-Passivsammler während Konzentrationsspitzen öfters deutlich grössere Werte misst als der Zürcher-Passivsammler. Bei der Betrachtung der Differenzen (Abbildung 5.2) können noch detailliertere, zeitliche Strukturen beobachtet werden: In Schönenbuch (SCHOEV) wird z.B. mit Ausnahme der zweiten Hälfte von 2004 mit dem Radiello-

Passivsammler immer zwischen 0.5 und $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mehr gemessen als mit dem Zürcher-Passivsammler. In der zweiten Hälfte 2004 sind jedoch die Radiello-Werte zu einem grossen Teil bis zu $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tiefer als die Zürcher-Werte. Ein analoges Phänomen wurde auch in Rapperswil (RAP) beobachtet. Dort bewegte sich am Ende des Jahres 2003 die mittlere Abweichung der Radiello- von den Zürcher-Werten sprunghaft um $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Da der Sprung am Jahresende erfolgte und die Messstelle sich direkt auf dem Dach des Gebäudes der FUB befand und damit die Datengrundlage besonders detailliert bekannt war, war es nahe liegend, diese Änderung mit Änderungen am Passivsammler (z.B. neue Charge für eingesetzte Membranen, Veränderung des Standortes) oder Änderungen in der Laboranalytik (z.B. Wechsel von Stammlösungen oder eingesetzten Geräten) zu suchen. Gemäss Auskünften der FUB wurden aber zum fraglichen Zeitpunkt keine solche Änderungen vorgenommen, sodass der Grund für diese und die andern systematischen Strukturen offen bleiben muss.

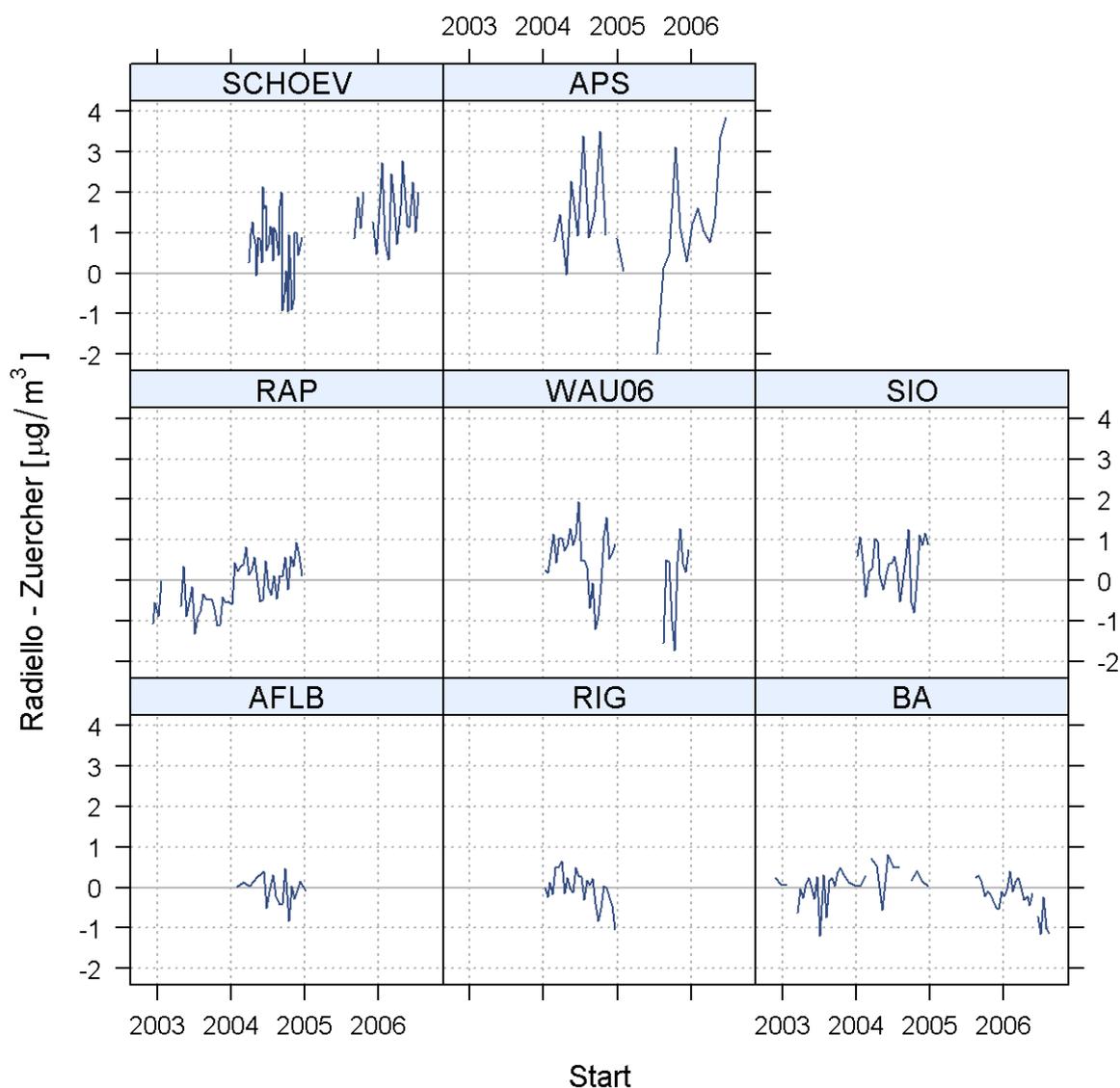


Abbildung 5.2: Differenzen *Radiello - Zuercher* der Passivsammlerwerte, aufgeschlüsselt nach den acht Messorten. Man beachte die systematischen Strukturen in den Zeitreihen von Schönenbuch (SCHOEV) und Rapperswil (RAP).

6 Aufbereitung der Meteodaten für das statistische Modell

Da am Standort der Ammoniakmessungen nur in Ausnahmefällen Meteodaten erfasst wurden, die spezifischen Witterungsbedingungen aber potentiell die mit den Passivsammlern erfassten Werte beeinflussten (vgl. Kapitel 3), mussten die meteorologischen Grössen an den Standorten der Passivsammlermessungen geschätzt werden. Dazu wurden Messwerte verwendet, welche Meteo Schweiz in einigen Kilometern Distanz zu den Passivsammlerstandorten erfasst hatte. Die Daten der Meteostationen sollten dabei möglichst lückenlos vorhanden sein, damit für die Homogenisierung alle Zeitpunkte der Parallelmessungen berücksichtigt werden konnten. Es wurde dabei absichtlich ein Verfahren entwickelt, welches generell auf beliebige Standorte in der Schweiz angewandt werden kann, um Synergien für ein Folgeprojekt zu generieren, in welchem die Meteogrössen statt an den acht Standorten der Parallelmessungen an 219 Standorten verwendet werden müssen.

In einem ersten Schritt wurden dazu alle Messstationen von MeteoSchweiz gesichtet und die für Projekte in der Lufthygiene relevanten Messgrössen identifiziert (Tabelle 6.1). Aufgrund der Anzahl der existierenden Messreihen nach 1999 wurden die mit Sternen (* bzw. **) gekennzeichneten Messgrössen zur weiteren Bearbeitung ausgewählt.

Messgrösse	Kürzel	Einheit	Start der frühesten Messung	Anzahl Messreihen nach 1999
relative Luftfeuchte*	Hrel	%	1864	49
Niederschlag**	ppt	mm	1981	31
Wasserdampfdruck*	pw	hPa	1931	71
Globalstrahlung	rad	W/m ²	1981	41
Temperatur auf Boden	T0	°C	2005	70
Temperatur 2 m über Boden**	T	°C	1864	26
Taupunkt (Frostpunkt) 2 m über Boden*	Td	°C	1958	67
skalare Windgeschwindigkeit**	wss	m/s	1993	100
vektorielle Windgeschwindigkeit	wsv	m/s	1864	28

Tabelle 6.1: Übersicht über Messungen von MeteoSchweiz. Die mit * bzw. ** gekennzeichneten Messgrössen wurden an genügend vielen Messstationen erfasst, sodass diese in die nachfolgenden Auswertungen einfließen konnten.

Diese Vorselektion der Messgrössen diente anschliessend zur Identifikation aller Messstationen, bei welchen ab 1999 alle mit ** markierten Messgrössen vorhanden waren. Von den drei mit * markierten Grössen „relative Luftfeuchte“, „Wasserdampfdruck“ und „Taupunkt“ musste jeweils nur eine vorhanden sein. Die andern beiden wurden bei Bedarf aus der Temperatur und der vorhandenen Grösse berechnet. Es wurden dazu die von der WMO empfohlenen Formeln ohne (die für unsere Zwecke vernachlässigbare) Korrektur für den atmosphärischen Druck verwendet [4].

Allen Standorten der Passivsammler, welche bis Ende 2011 in der Schweiz beprobt wurden, wurde nun automatisch die nächste der vorselektierten Meteomesstationen zugeordnet. Die Distanz in drei Dimensionen wurde dabei mit 100-facher Gewichtung der Höhe berechnet,

Messgrösse	Kürzel	Einheit
Minimaler Stundenwert an einem bestimmten Tag	TN	°C
Maximaler Stundenwert an einem bestimmten Tag	TX	°C
Logarithmierte skalare Windgeschwindigkeit	lwss	log(m/s)

Tabelle 6.2: Sekundäre Meteogrössen

sodass etwas weiter entfernte Meteostandorte ausgewählt wurden, wenn diese von der Höhe her betrachtet besser zum Standort der Passivsammlermessung passten als die näher gelegenen Standorte. Damit wurde berücksichtigt, dass die Temperatur aber auch die Windgeschwindigkeit stark höhenabhängig sein können.

Die automatische Zuordnung wurde anschliessend manuell darauf hin überprüft, ob die zugeordneten Meteostandorte in der gleichen Witterungsregion lagen und ob mit kleinen Anpassungen die Anzahl der benötigten Meteostandorte verkleinert werden könnte. Insgesamt mussten nur sechs von 219 Standorten manuell angepasst werden.

$$\text{Distanz} = \sqrt{E^2 + N^2 + 100H^2}$$

mit E : Distanz in West-Ost-Richtung in [m]

N : Distanz in Süd-Nord-Richtung in [m]

H : Distanz in vertikale Richtung in [m]

Formel 6.1: Berechnung des Distanzmasses für die automatische Zuordnung der Meteostationen zu den Standorten der Passivsammler

Für die Höheninterpolation der Meteowerte (vgl. Kap. 7) wurde jedem Passivsammlerstandort zusätzlich ein Höhenstandort zwischen 1000 und 1700 m zugeordnet. Die vier⁹ Höhenstandorte Chaumont, Napf, Hörnli und Cimetta wurden so ausgewählt, dass sie in der Schweiz einigermassen gleichmässig verteilt waren. Zudem sollten die Zeitreihen der uns interessierenden Messgrössen seit 1999 gemessen werden und möglichst kleine Ausfallraten aufweisen. In Tabelle 13.5 findet sich eine Übersicht über die Standorte der Parallelmessungen und deren zugeordnete Meteostationen.

Der Meteostandort Hörnli war für die Parallelmessungen hinter dem Bachtel und als östlichster Höhenstandort sehr zentral. Leider fehlten an diesem Standort 50% der täglichen Niederschlagssummen. Die gemessenen Niederschlagssummen auf dem Hörnli wurden deshalb gegen diejenigen im 13.5 km entfernten Tänikon aufgetragen. Mittels einfacher linearer Regression wurden anschliessend die fehlenden Werte auf dem Hörnli imputiert (vgl. Abbildung 6.1). Möglicherweise hätte mit grösserem Aufwand unter Einbezug von weiteren Meteomessungen in ungefähr der gleichen Höhe wie das Hörnli, noch eine etwas bessere Imputation gefunden werden können. Dafür zeigt die Gegenüberstellung dieser beiden Messstationen sehr eindrücklich, wie verschieden Meteodaten an nicht weit von einander entfernten Messorten sein können. Man beachte z.B. den einzelnen Punkt oberhalb der Legende. An diesem Tag wurde auf dem Hörnli eine Niederschlagssumme von über 150 mm gemessen, während diese im 12 km entfernten Tänikon etwas weniger als 40 mm betrug! Dies bedeutet, dass trotz beträchtlichen Aufwands die Schätzung der meteorologischen Bedin-

⁹ An vielen Höhenstandorten werden erst seit weniger als 10 Jahren alle uns interessierende Messgrössen erfasst.

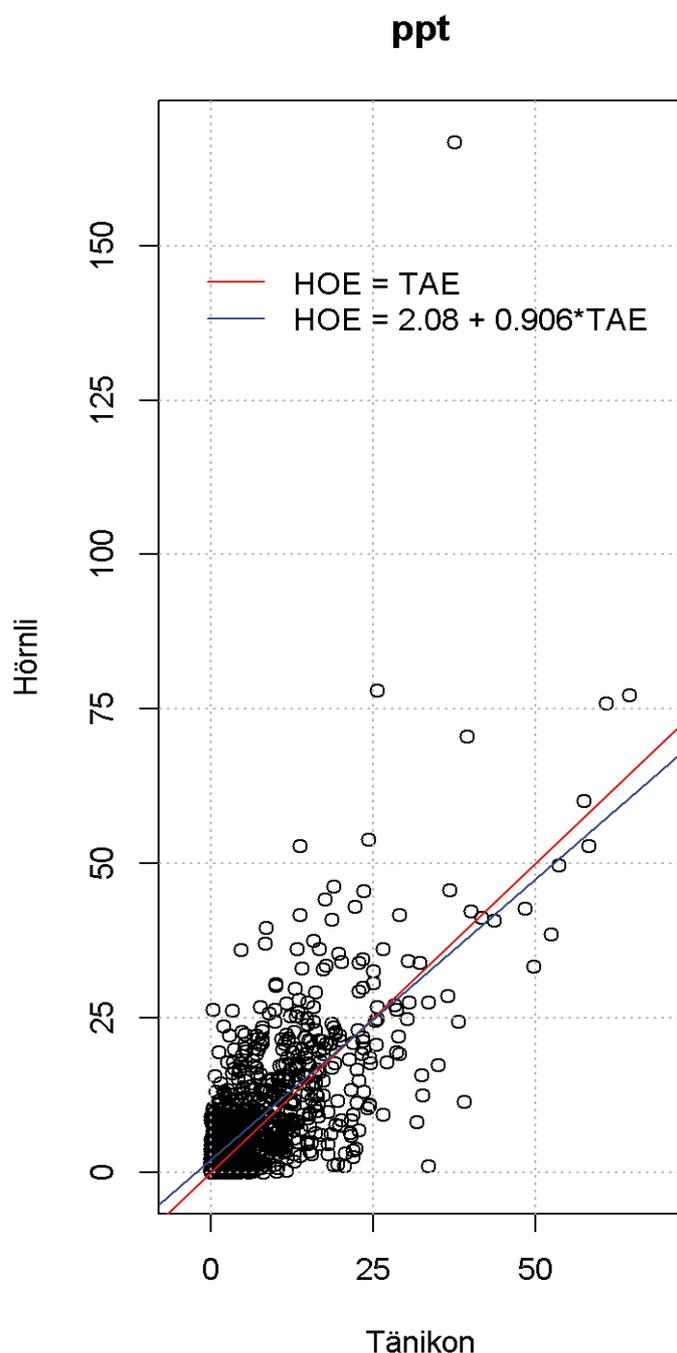


Abbildung 6.1: Vergleich der täglichen Niederschlagssummen auf dem Hörnli und in Tänikon

Messgrößen, welche in Tabelle 6.1 beschrieben werden, wurde der saisonale Verlauf auch für davon abgeleitete Größen berechnet (Tabelle 6.2). Vgl. auch Kommentare im Anhang in den Kapiteln 13.1 und 13.2.

gungen an den Orten der Ammoniakmessungen mit einem grossen zufälligen und u.U. auch systematischen Fehler behaftet sein kann (vgl. Kapitel 3).

An den übrigen Meteostandorten lagen die Ausfälle unter 5%. Diese fehlenden Werte wurden mit dem langjährigen Erwartungswert für den entsprechenden Tag des Jahres imputiert. Möglicherweise hätte bei kurzen Datenlücken von 2 bis 3 Tagen die Imputation durch Interpolation zwischen den Messungen vor und nach der Datenlücke noch etwas verbessert werden können. Um den Aufwand für die Aufbereitung der Daten in Grenzen zu halten, wurde jedoch darauf verzichtet.

Der saisonalen Verlauf der Erwartungswerte der Meteogrößen könnte prinzipiell durch Mittelung über alle Messwerte erhalten werden, welche am gleichen Tag des Jahres gemessen wurden. Die 13 zur Verfügung stehenden Messjahre reichten jedoch nicht aus, um mit dieser Methode einen genügend glatten saisonalen Verlauf zu generieren¹⁰. Deshalb wurde hier zusätzlich die Erkenntnis ausgenutzt, dass benachbarte Tage im langjährigen Mittel sehr ähnliche Werte aufweisen: Der saisonale Verlauf der einzelnen Meteogrößen wurde mit einem GAM geschätzt, dessen einzige erklärende Variable den Tag des Jahres beinhaltete. Nebst den primären

¹⁰ In der Klimatologie verwendet man u.a. deshalb Mittelwerte über 30 Jahre.

7 Umlegung der Meteogrößen auf die Passivsammlerperioden

Nach Imputation und Auswertung der Meteodaten an den ursprünglichen Messorten (Kapitel 6) wurden die Tageswerte der Meteogrößen für die Standorte der Passivsammler gemäss Formel 7.1 interpoliert. Ausgenommen davon war die Schätzung der Bodenzustände (gefrorener bzw. trockender Boden, vgl. Kapitel 13.1), welche jeweils aus den interpolierten primären Meteogrößen berechnet wurden. Die Interpolationsformel ist besonders gut geeignet für die Berechnung der Temperatur in einer gut durchmischten Atmosphäre bis in 1700 m Höhe, da die Temperatur hauptsächlich von der Höhe über Meer abhängt. Aber auch bei der Anwendung auf andere meteorologische Größen sollte die Formel immer noch Vorteile gegenüber der simplen Übernahme der Meteogrößen von der nächst gelegenen Messtation bieten. Wenn innerhalb des Höhenbereichs, welcher durch die Standorte P , M_a und M_b aufgespannt wird, eine oder mehrere Inversionsgrenzen liegen, ist die Interpolationsformel 7.1 suboptimal. Um den Aufwand in Grenzen zu halten, musste darauf verzichtet werden, für diese Wettersituationen eine bessere Formel zu entwickeln.

Im letzten Schritt der Meteodatenaufbereitung wurden die für den Standort der Passivsammler interpolierten Tageswerte zur Berechnung der Bodenzustände verwendet und anschliessend alle Größen über die individuellen Passivsammler-Perioden gemittelt.

$$X_{P,t_i} = X_{M_a,t_i} + \frac{X_{M_b,t_i} - X_{M_a,t_i}}{H_{M_b} - H_{M_a}} \cdot (H_P - H_{M_a})$$

mit

X_{P,t_i} : Meteogrösse X am Standort P des Passivsammlers
zum Zeitpunkt t_i der Messung

X_{M_a,t_i} : Meteogrösse X am Standort M_a
in ungefähr gleicher Höhe wie der Standort P
zum Zeitpunkt t_i der Messung

X_{M_b,t_i} : Meteogrösse X am Standort M_b
der Meteomessung in 1000 bis 1700 m Höhe
zum Zeitpunkt t_i der Messung

H : Höhe über Meer für entsprechende Standorte

Formel 7.1: Berechnung der Meteogrößen am Standort des Passivsammlers

8 Standardabweichung und Variationskoeffizient für Radiello-Messungen

Für die Identifikation des besten statistischen Modells war die Kenntnis des mit der Konzentration variierenden Standardfehlers der Residuen notwendig (vgl. Kap. 3). Dieser Standardfehler wurde unter Zuhilfenahme der Standardabweichung der Radiello-Werte geschätzt. Die Ermittlung einer stabilen Standardabweichung benötigt viel mehr Beobachtungen als die Bestimmung eines Mittelwertes. Zwei gleichzeitig exponierte Passivsammlerröhrchen reichen gerade, um technisch überhaupt eine Standardabweichung schätzen zu können. Aber auch drei Röhrchen sind viel zu wenig, um dies verlässlich zu tun. Insgesamt lagen 12886 Doppel- und Dreifachbestimmungen mittels Radiello-Passivsammler vor. Für die Bestimmung der Standardabweichung wurden jeweils alle Messwerte einer Mehrfachbestimmung verwendet, sofern keine „harten“ Fakten wie z.B. extreme Verschmutzung eines Röhrchen dagegen sprachen und die Konzentration über $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lag. Insbesondere wurden auch die Messwerte unabhängig davon ausgewertet, ob der von FUB angewandte modifizierte Gruppstest [3] bestanden wurde oder nicht. Mehrfachbestimmungen unter $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ waren in zu kleiner Anzahl vorhanden und wiesen eine extrem hohe Variabilität auf.

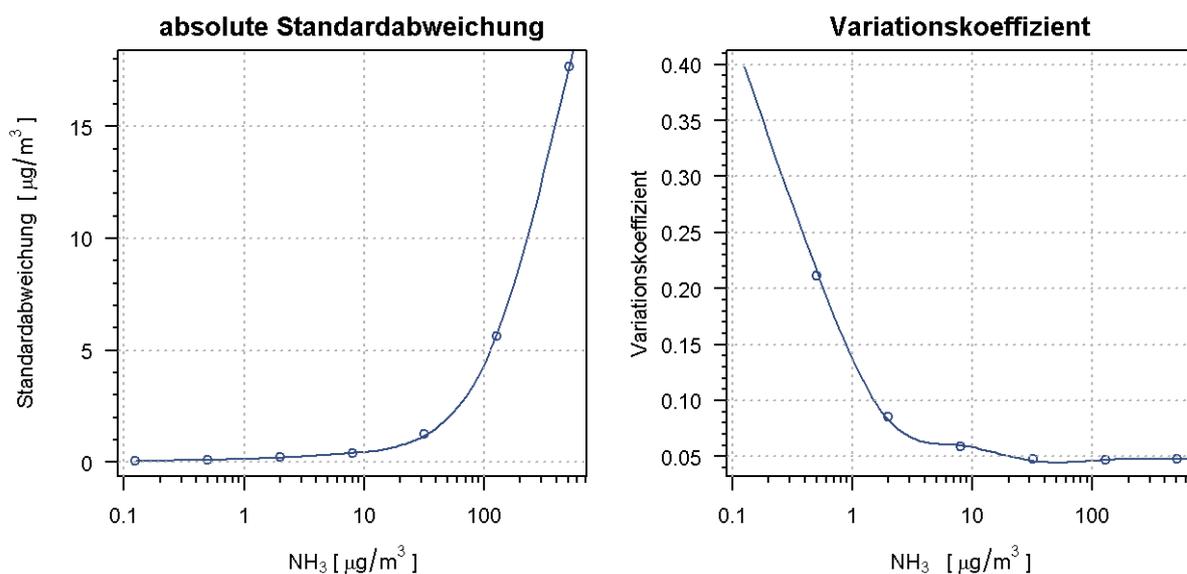


Abbildung 8.1: Standardabweichung und Variationskoeffizient (relative Standardabweichung) bei Mehrfachbestimmungen mittels Radiello-Passivsammler. Man beachte die logarithmierte x-Achse.

Für die Bestimmung der Standardabweichungen als Funktion der Ammoniakkonzentration wurde wie folgt vorgegangen: Die Messungen wurden gemäss der Mittelwerte der Mehrfachbestimmungen geordnet und anschliessend in sieben unterschiedliche Konzentrationsbereiche à zwei Gruppen mit unterschiedlicher Expositionsdauer (rund 14 Tage und rund 28 Tage) eingeteilt. In den einzelnen Konzentrationsbereichen wurden anschliessend pro Expositions-kategorie die Varianzen gepoolt¹¹ und daraus die Standardabweichung berechnet (vgl. Punkte in linker Grafik in Abbildung 8.1). Da die unterschiedliche Expositionsdauer praktisch keinen Einfluss auf die so bestimmten Standardabweichungen hatte, wurden in der definitiven

¹¹ Man beachte, dass das Mitteln der Standardabweichungen im Gegensatz zum Pooling der Varianzen der einzelnen Mehrfachbestimmungen keine erwartungstreue Schätzung des Standardfehlers liefert!

Auswertung die Messungen nicht mehr nach der Expositionsdauer sondern nur noch in Konzentrationsbereiche unterteilt.

Der Variationskoeffizient wurde analog als Standardabweichung der logarithmierten Einzelwerte berechnet (vgl. Punkte in rechter Grafik in Abbildung 8.1), welcher anschliessend mit der folgenden Formel in den nicht logarithmierten Bereich zurücktransformiert wurde (vgl. Stahel, p. 137 [2]). Die einzelnen berechneten Punkte wurden mit einem Spline¹² verbunden.

$$vc = \sqrt{e^{\sigma_l^2} - 1}$$

mit vc : Variationskoeffizient von NH_3

σ_l : Standardabweichung von $\log_e(\text{NH}_3)$

Formel 8.1: Berechnung des Variationskoeffizienten

Wie erwartet (vgl. Kap. 3) nahmen die Standardabweichungen mit *abnehmender* Konzentration stetig *ab*. Unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kann mit einer konstanten Standardabweichung von $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gerechnet werden, was ungefähr der Standardabweichung der Blindproben beim Radiello-Passivsammler mit einer Expositionsdauer von 14 Tagen gemäss FUB entspricht ([1] p.10). Die Variationskoeffizienten nahmen wie erwartet umgekehrt mit *zunehmender* Konzentration *ab*. Über $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kann mit einem konstanten Variationskoeffizienten von 5% gerechnet werden.

¹² Splines werden dazu verwendet, glatte Kurven exakt durch die vorgegebenen Punkte zu legen.

9 Beschreibung der statistischen Modelle

9.1 Vergleich der Radiello- und Zürcher-Passivsammler

Detaillierte Auswertungen zeigten, dass die Werte des Radiello-Passivsammler nicht vollständig mit den Werten des Zürcher-Passivsammlers beschrieben werden können. Es ist sowohl ein Standorteffekt (vgl. Kapitel 3) als auch ein Effekt aufgrund der Expositionsdauer zu beobachten. Diese Erkenntnisse werden anhand der Abbildungen 9.2 bis 9.4 näher erläutert. Alle drei Abbildungen sind in acht Panels unterteilt, welche die Auswertungen der Parallelmessungen getrennt nach Standort zeigen. Im Panelbalken steht jeweils die Abkürzung des entsprechenden Standortes (vgl. Tabelle 4.1). Die Panels sind dabei in allen Grafiken von links unten nach rechts oben nach aufsteigendem Median der gemessenen Konzentrationen geordnet.

$$\log_e(\text{Radiello}_{s,t_i}) = \beta_1 \cdot \log_e(\text{Zuercher}_{s,t_i}) + \text{Standort}_s + \beta_2 \cdot \text{Exposition}_{s,t_i} + \epsilon_{s,t_i}$$

mit

Radiello, Zuercher : NH₃-Konzentrationen in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

s, t_i : Standort und Zeitpunkt der Messungen

Exposition : Expositionsdauer in Tagen

Standort_s : y-Achsenabschnitt für Standort *s* der Parallelmessung

β_1, β_2 : Koeffizienten

ϵ_{s,t_i} : Fehler am Standort *s* zum Zeitpunkt *t_i*

Formel 9.1: IDP-Modell zur Homogenisierung der Ammoniakmessungen. Es wurde kein signifikanter Einfluss von Meteogrößen auf die Homogenisierung gefunden. Koeffizienten und weitere Angaben zur Auswertung vgl. Tabelle 13.2 im Anhang.

In Abbildung 9.1 sind die Parallelmessungen mit grauen Kreisen eingezeichnet. Das FUB-Modell (grüne Gerade in Abbildung 9.1) geht dabei von einem linearen Zusammenhang zwischen den Werten der Radiello-Passivsammler und denjenigen der Zürcher-Passivsammler aus und postuliert, dass diese Beziehung von keinen weiteren Einflussgrößen abhängig ist und durch den Nullpunkt geht. Deshalb kann das FUB-Modell in den verschiedenen Panels als Gerade mit identischer Steigung und y-Achsenabschnitt 0 dargestellt werden. Beim IDP-Modell (Formel 9.1) ist der Zusammenhang zwischen dem Wert des Radiello- und des Passivsammlers nichtlinear¹³ und zusätzlich vom Standort und von der Expositionsdauer abhängig. Schlussendlich mussten die geschätzten Werte noch mit dem Faktor $e^{(\frac{\sigma^2}{2})}$ multipliziert werden, um für die Rechtsschiefe der Lognormalverteilung zu korrigieren¹⁴. Die berechneten (homogenisierten) Werte (rote Pluszeichen) können deshalb nur punktweise eingezeichnet werden.

¹³ Allerdings ist das IDP-Modell linear in Bezug auf die logarithmierten Konzentrationen.

¹⁴ Die lognormale Verteilung der Residuen ist darauf zurückzuführen, dass die Regression mit den logarithmierten Konzentrationen durchgeführt wurde.

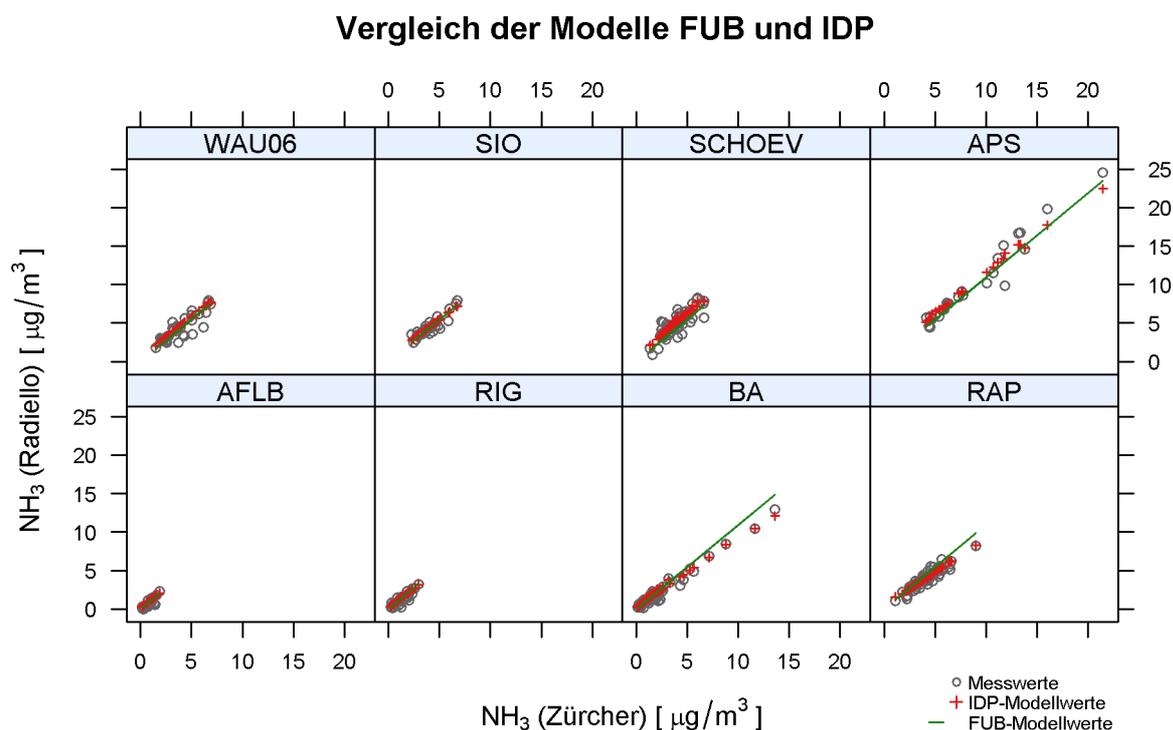


Abbildung 9.1: Vergleich von FUB- und IDP-Modell mit Messungen. Pro Panel sind in der Grafik die Mess- und Modellwerte des Standortes dargestellt, welcher im Panelbalken vermerkt ist (Abkürzungen siehe Tabelle 4.1). Das FUB-Modell geht von einem linearen Zusammenhang zwischen den Werten der Radiello-Passivsammler und denjenigen der Zürcher Passivsammler aus und postuliert, dass diese Beziehung von keinen weiteren Einflussgrößen abhängig ist. Deshalb kann das FUB-Modell in der Grafik als Gerade dargestellt werden. Beim IDP-Modell ist der Zusammenhang zwischen dem Wert des Radiello- und des Zürcher-Passivsammlers nichtlinear und zusätzlich vom Standort und von der Expositionsdauer abhängig (Formel 9.1). Die berechneten Werte können deshalb nur punktwise eingezeichnet werden.

Die grössten Unterschiede zwischen FUB- und IDP-Modell sind bei den Messdaten vom Bachtel (BA) und von Rapperswil (RAP) zu finden. Dort werden bei den hohen Konzentrationen die Radiellowerte durch das IDP-Modell praktisch perfekt vorhergesagt, während das FUB-Modell zu hohe homogenisierte Werte generiert. In Appenzell (APS) werden die Radiellowerte bei beiden Modellen unterschätzt. Ferner ist am Standort Wauwil (WAU06) deutlich eine Gruppe von Ausreissern zu erkennen, welche eine andere Beziehung zwischen Zürcher- und Radiello-Passivsammlerwerten aufweisen als die Mehrheit der Parallelmessungen an diesem und an den übrigen Standorten.

Trotz der sorgfältigen Aufbereitung (Kapitel 6) der Meteogrößen und deren Interpolation (Kapitel 7) auf die Standorte der Ammoniakimmissionsmessungen konnte keine Verbesserung des IDP-Modells mittels zusätzlichem Einbezug von Meteogrößen erreicht werden. Dies ist vermutlich auf die zwei in Kapitel 3 bereits ausführlich diskutierte Tatsachen zurückzuführen: Zum einen sind die chemisch-physikalischen Effekte, welche die Passivsammlereigenschaften beeinflussen nur auf der Minuten- oder Stundenskala sauber definiert, während die Ammoniakwerte nur als 2-Wochen- oder sogar nur als 4-Wochenmittel zur Verfügung stehen. Zum andern können die Interpolationen der Meteodaten für die Standorte der Ammoniakmessungen die lokalen Besonderheiten zu wenig gut abbilden.

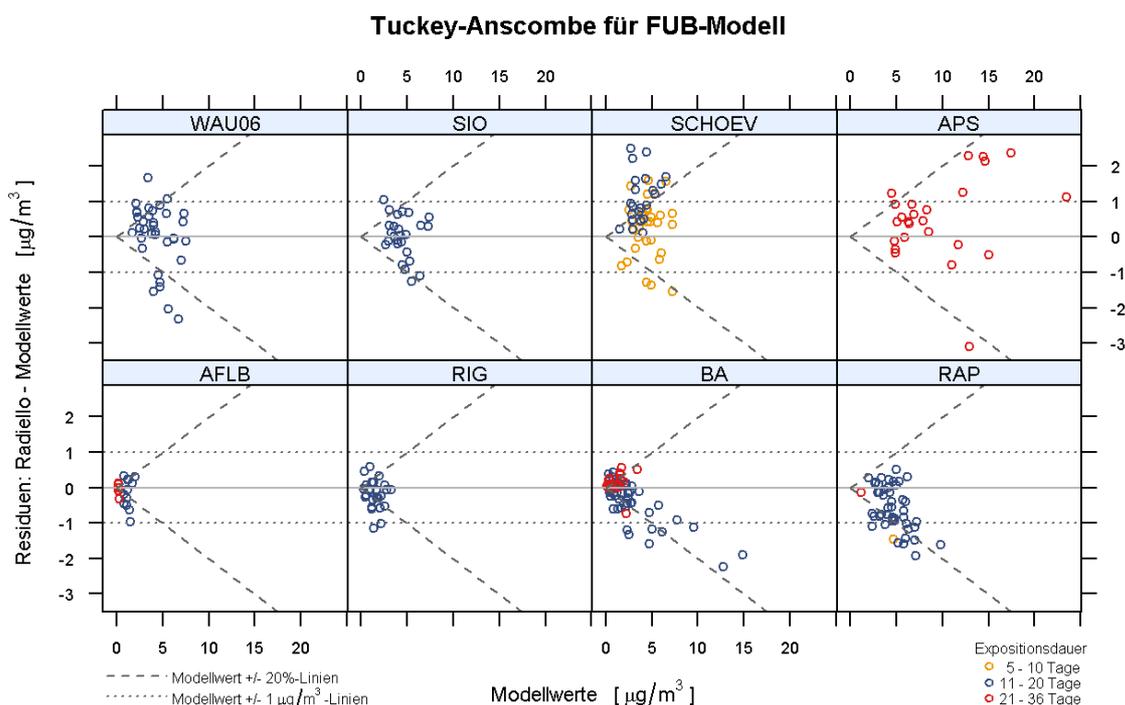


Abbildung 9.2: Modifizierter Tuckey-Anscombe-Plot für FUB-Modell. U.a. mit dieser Grafik wird die Güte eines Modells beurteilt. Pro Panel sind in der Panelbalken vermerkten Standort gehören. Im Idealfall liegen die Punkte zufällig und ungefähr symmetrisch verteilt um die beim Wert 0 grau eingezeichnete horizontale Gerade. Jedes erkennbare Muster in den Punkten deutet auf ein Modellproblem hin. Die Punkte, welche zu Messungen auf dem Bachtel (BA) und zu Rapperswil (RAP) gehören, zeigen z.B. einen ausgeprägten Trend: Die mit dem FUB-Modell vorausgesagten Werte weichen mit zunehmender Konzentration um einen immer grösser werdenden Betrag von den gemessenen Zürcher-Werten ab (vgl. Abbildung 9.1). Ferner sieht man, dass am Bachtel die Residuen der Passivsammler mit längerer Expositionsdauer (rote Punkte) praktisch alle oberhalb der Nulllinie liegen, statt ungefähr symmetrisch um die Nulllinie verteilt. Analog liegen die blauen Punkte in Schönenbuch alle über der Nulllinie statt ungefähr symmetrisch um die Nulllinie verteilt.

Im Folgenden werden die Modelle mittels modifizierten Tuckey-Anscombe-Plots diskutiert (Abbildungen 9.2 und 9.3), welche zu den sogenannten Residuenplots gehören. Residuenplots stellen die Residuen *Beobachteter Wert - Modellwert* als Funktion von unterschiedlichen Grössen dar. Diese sind grundsätzlich besser geeignet zur Diskussion von statistischen Modellen als der direkte Vergleich der geschätzten Werte mit den beobachteten. Die Abbildungen 9.2 und 9.3 zeigen die Tuckey-Anscombe-Plots für das FUB- bzw. IDP-Modell, bei denen die Residuen der Modelle gegen die berechneten Modellwerte aufgetragen werden. Wiederum wurden die Residuen getrennt nach Messort dargestellt. Zusätzlich wurden die Residuen je nach Expositionsdauer unterschiedlich eingefärbt, sodass die Residuen auch in Bezug auf diese Grösse beurteilt werden können. Modelle, welche die Beobachtungen optimal abbilden, zeigen keine auffälligen Strukturen, d.h. die Residuen zeigen keine Abhängigkeit von irgendwelchen Grössen. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der x- und y-Achsen in den beiden Abbildungen. Während beim FUB-Modell (Abbildung 9.2) die Residuen Differenzen in $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ darstellen, entsprechen die Residuen im IDP-Modell logarithmierten Quotienten¹⁵. Die IDP-Modellwerte auf der x-Achse sind ebenfalls logarithmiert. Zur

¹⁵ z.B. ein Quotient von 1 entspricht 100% auf der y-Achse, was einem perfekten Modell mit 0% Abweichung vom Modellwert entspricht. Analog stehen die Werte 80% und 120% auf der y-Achse für $\pm 20\%$ Abweichung vom Modellwert.

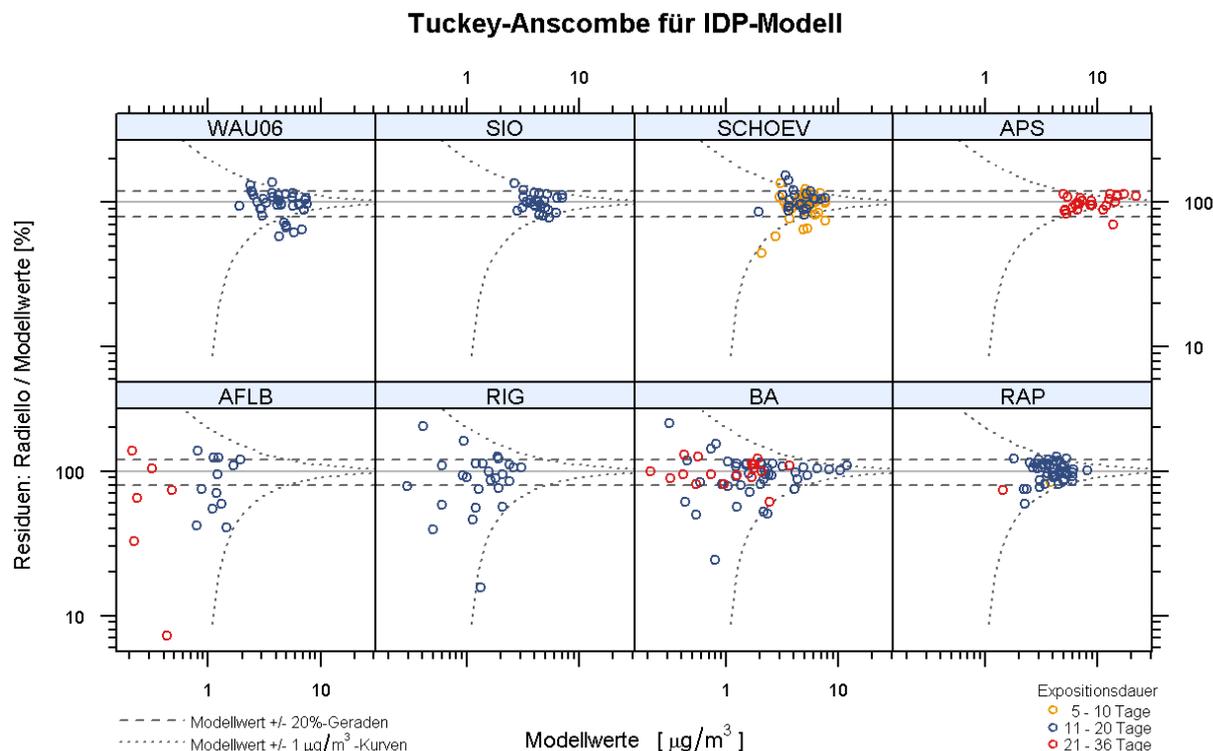


Abbildung 9.3: Modifizierter Tuckey-Anscombe-Plot für IDP-Modell. Zur Interpretation vgl. mit Legende der Abbildung 9.2. Im Unterschied zu jener Grafik, wurden hier die Werte im logarithmischen Massstab dargestellt (vgl. Achsenbeschriftungen!), da das Modell auf den logarithmierten Werten aufgebaut wurde. Um dieses Modell besser mit dem linearen FUB-Modell vergleichen zu können, wurden in beiden Grafiken die grauen Hilfslinien eingezeichnet. Die gepunkteten und die gestrichelten Linien kennzeichnen in beiden Grafiken die selben Grenzen. Punkte, welche innerhalb der beiden gestrichelten horizontalen Linien in der obigen Grafik liegen, gehören zu Messpunkten, welcher weniger als 20% vom IDP-Modell abweichen. Bei der Grafik für das FUB-Modell gehören die Punkte innerhalb des von den gestrichelten Linien aufgespannten Trichters zu Messpunkten, welche weniger als 20% vom FUB-Modell abweichen. Analog gehören beim IDP-Modell alle Punkte, welche innerhalb des mit gepunkteten Linien begrenzten Trichters liegen, zu Messwerten, welche maximal $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vom IDP-Modellwert abweichen. Bei der Grafik für das FUB-Modell gehören alle Punkte innerhalb der beiden gepunkteten horizontalen Linien zu Messpunkten, welche weniger als $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vom FUB-Modell abweichen.

besseren Lesbarkeit wurden in Abbildung 9.3 die Achsen in den nicht logarithmierten Einheiten beschriftet. Zusätzlich wurden in den Abbildungen 9.2 und 9.3 graue Hilfslinien eingezeichnet, welche die Residuen in Bezug auf einen absoluten ($0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ausgezogen bzw. $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, gepunktet) bzw. relativen Massstab (0% Abweichung, ausgezogen bzw. $\pm 20\%$ des entsprechenden Modellwertes, gestrichelt) zeigen.

Beim FUB-Modell sind klare Strukturen erkennbar. Besonders deutlich sind diese bei den Werten sichtbar, welche auf dem Bachtel (BA) bzw. in Rapperswil (RAP) gemessen wurden. Bei beiden wird mit zunehmenden Konzentrationen ein ausgeprägter Trend zu negativen Residuen festgestellt (Abbildung 9.1). Zusätzlich ist deutlich zu erkennen, dass die rot markierten Residuen, welche zu Parallelmessungen mit verlängerter Expositionsdauer gehören, im Durchschnitt positivere Residuen aufweisen als die Parallelmessungen mit kürzerer Expositionsdauer (blaue Punkte). Analoges wird auch in Schönenbuch (SCHOEV) beobachtet. An den übrigen Standorten kann dieses Phänomen nicht beobachtet werden, da dort die Expositionsdauer praktisch aller Versuche identisch war. Den zu vielen negativen

Grösse des Expositions- und Standorteffekts für IDP-Modell

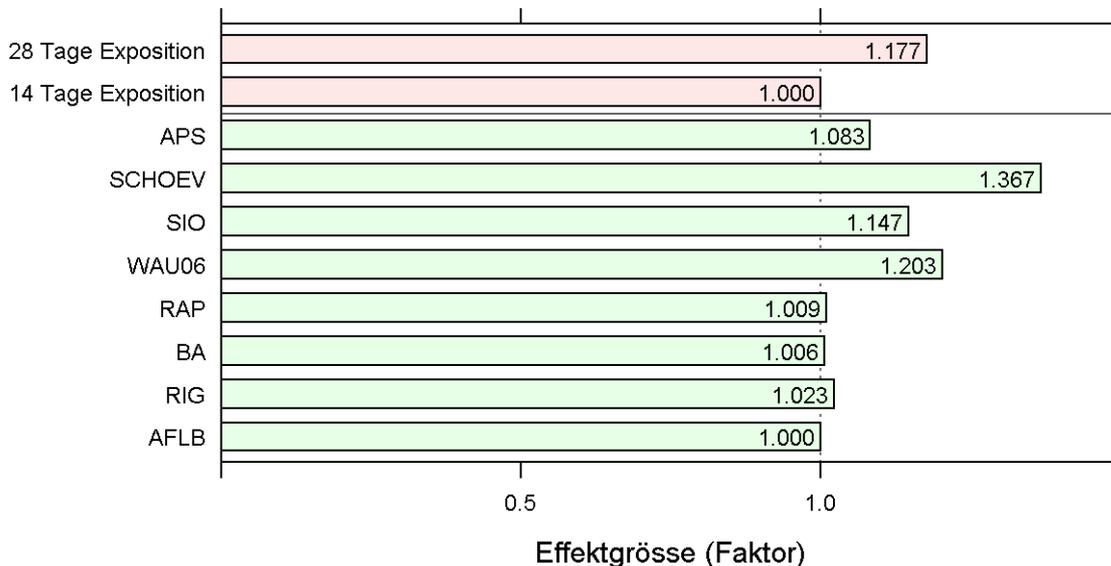


Abbildung 9.4: Expositions- und Standorteffekte im IDP-Modell

$$\text{Radiello} \approx \text{Zürcher} \cdot \text{Expositionsfaktor} \cdot \text{Standortfaktor}$$

Diese Grafik ist wie folgt zu lesen: Wenn an einem bestimmten Standort die Passivsammler 28 Tage statt nur 14 exponiert werden, so müssen die Zürcher Werte zusätzlich zu den übrigen Korrekturen mit dem Faktor 1.179 multipliziert werden, um den gemessenen Radiello-Wert vorherzusagen. Wenn umgekehrt die Expositionsdauer auf der Alp Flix (AFLB) und in Schönenbuch (SCHOEV) identisch sind, so muss der Korrekturfaktor, mit welchem der Wert des Zürcher Passivsammlers auf der Alp Flix multipliziert werden muss, um den Radiello-Wert zu erhalten, zusätzlich mit 1.381 multipliziert werden, um den Zürcher Wert in Schönenbuch auf den entsprechenden Radiello-Wert umzurechnen.

Residuen bei den Daten vom Bachtel und von Rapperswil stehen zu viele positive Residuen in Wauwil (WAU06), Schönenbuch und Appenzell (APS) gegenüber.

Beim IDP-Modell sind keine entsprechenden Strukturen zu beobachten, da für unterschiedliche Expositionsdauer und spezifische Standorteffekte korrigiert wurde. Allerdings ist wie beim FUB-Modell eine Abhängigkeit der Grösse der Residuen von den Modellwerten zu beobachten. Während die Residuen beim FUB-Modell mit zunehmendem Modellwert grösser werden, werden diese beim IDP-Modell immer kleiner (Trichterform der Residuen). Dieses unterschiedliche Verhalten kann mit der Regression der ursprünglichen Werte im FUB-Modell bzw. der Regression der logarithmierten Werte im IDP-Modell und den über den Messbereich variierenden absoluten bzw. relativen Standardabweichungen (vgl. Abbildung 8.1) erklärt werden. Für das FUB-Modell ist das Verhalten der absoluten Standardabweichung relevant, für das IDP-Modell dasjenige des Variationskoeffizienten¹⁶. Die Trichterform der Residuen ist für die hier geführte Diskussion von untergeordneter Bedeutung. Sie müsste aber mittels geeigneter Gewichtung der Beobachtungen berücksichtigt werden, wenn Aussagen zur Genauigkeit der Homogenisierung gemacht würden. Beim IDP-Modell wurde die entsprechende Korrektur berücksichtigt.

¹⁶ Man beachte, dass in Abbildung 8.1 genau genommen die Standardabweichungen der Zürcher-Passivsammler dargestellt wurden und hier die Residuen von Regressionen diskutiert werden. Der Effekt ist jedoch in beiden Fällen qualitativ gleich.

Abbildung 9.4 zeigt die Effekte der Grössen auf die Homogenisierung, welche gemäss IDP-Modell zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Der Einfluss des Standorts kann bei sonst gleichen Bedingungen bis zu $1.381-1.000 \approx 38\%$ betragen. Dies bedeutet, dass an Standorten, an denen man keine Parallelmessung mit beiden Messmethoden durchgeführt hat, - neben der allgemeinen Unsicherheit aufgrund der Regression - mit einer zusätzlichen (systematischen) Unsicherheit von 38% gerechnet werden muss. Damit ist es leider nicht möglich, eine Homogenisierung für beliebige Standorte mit einer Genauigkeit durchzuführen, welche zur Detektion von langjährigen Trends genügt.

9.2 Vergleich der Passivsammler mit dem Minidenuder

Die Messung des Ammoniaks mittels Minidenuder ist ein aktives Messverfahren, welches im Gegensatz zu den Passivsammlern weder vom Mikroklima noch von Konzentrationsschwankungen beeinflusst werden sollte. Zusätzlich wurde der Minidenuder immer mit zwei in Serie geschalteten Röhren zur Absorption des Ammoniaks betrieben, welche jeweils getrennt analysiert wurden. Damit konnte sichergestellt werden, dass eventuelle Ammoniak-Minderbefunde durch zu lange Expositionszeit entdeckt wurden. Es wurde deshalb davon ausgegangen, dass die Werte, welche mit dem Minidenuder erhalten wurden, von den drei betrachteten Messmethoden die geringsten systematischen Fehler aufwiesen. Damit bot es sich an, die beiden Passivsammlersysteme mit dem Minidenuder zu vergleichen. Von 154 der insgesamt 294 Beobachtungen waren zusätzlich zu den Radiello- und Zürcher-Werten noch Messwerte vorhanden, welche mittels Minidenuder erhalten worden waren. Leider wurden nur 5 der 8 ursprünglichen Standorte mit diesen zusätzlichen Messungen abgedeckt. Da aber die beiden extremsten Standorte in Bezug auf den Standorteffekt, Schoenenbuch und Wauwilermoos (vgl. Abbildung 9.4), auch in diesen reduzierten Datensätzen enthalten waren, konnten die mit den Minidenudern gewonnenen Ergebnisse trotzdem ohne wesentliche Einschränkung¹⁷ mit den Ergebnissen des grösseren Datensatzes verglichen werden. Analog zum IDP-Modell wurde deshalb zusätzlich der Zusammenhang zwischen den Radiello-Werten (= Radiello-Minidenuder-Modell) bzw. Zürcher-Werten (= Zürcher-Minidenuder-Modell) und den Werten des Minidenuders sowie weiterer Variablen überprüft.

Die Resultate des IDP-Modells sowie des besten Radiello-Minidenuder- und Zürcher-Minidenuder-Modells wurden im Anhang in den Tabellen 13.2 bis 13.4 aufgelistet. In keinem der drei Modelle wurde eine Abhängigkeit von Meteogrössen gefunden. Die Grösse der Standort- und Expositionseffekte kann aus den Tabellen bzw. Abbildung 9.5 gelesen werden. Die grösste Standortabhängigkeit (Faktor $e^{\max(\text{coef})-\min(\text{coef})} = e^{0+0.454} = 1.575 = 1/0.635$) wurde im Zürcher-Minidenuder-Modell gefunden, die kleinste Standortabhängigkeit (Faktor $e^{0.0437+0.0747} = 1.126 = 1.045/0.928$) im Radiello-Minidenuder-Modell. Analog ist beim Radiello-Minidenuder-Modell die Abhängigkeit von der Expositionsdauer drei Mal geringer und nur noch knapp signifikant.

Die gefundenen Effekte für Standort und Expositionsdauer bestätigten die Erwartungen aufgrund der Beurteilung im Messmethodenbericht der FUB [1]. Beim Radiello-Passivsammler befindet sich der grösste Teil des Diffusionsweges innerhalb und hinter einer

¹⁷ Man beachte, dass mit Ausnahme des Standortes Rigi Seebodenalp der Minidenuder die Luft immer auf derjenigen Höhe über Boden ansaugte, auf welcher auch die damit zu vergleichenden Passivsammler hingen. Obwohl die Ansaughöhe über Boden einen grossen Einfluss auf die gemessenen Ammoniakkonzentrationen aufweisen kann, war dieser Effekt am Standort Rigi Seebodenalp offensichtlich von untergeordneter Bedeutung. Darauf deuten die sehr ähnlichen Standorteffekte für Rigi Seebodenalp und dem ähnlich stark belasteten Standort Bachtel im Radiello-Minidenuder- und im Zürcher-Minidenuder-Modell hin.

porösen Membran, während beim Zürcher-Passivsammler der ganze Diffusionsweg gegen aussen offen ist. Der Transportweg von der unteren Mantelöffnung bis zum Absorptionsröhrchen ist beim Zürcher-Passivsammler mit 100 mm deutlich länger als im Radiello-Passivsammler mit 0 (unteres Ende des Röhrchens) bis 50 mm (oberes Ende des Röhrchens). Vertikal ist der Zürcher-Passivsammler durch seinen doppelten Mantel und die kleinere Anzahl von Lüftungslöchern am oberen Ende auch weniger gut durchlüftet als der Radiello-Passivsammler. Ferner ist die Gasaustauschfläche des Zürcher-Passivsammlers mit 63 mm² deutlich geringer als diejenige des Radiello mit 2300 mm². Damit kann der Zürcher-Passivsammler Konzentrationsänderungen weniger schnell folgen als der Radiello¹⁸ und ist tendenziell auch empfindlicher für unterschiedliche Windverhältnisse. Höhere Konzentrationen gehen tendenziell mit grösseren Konzentrationsschwankungen einher wie sich mit der folgenden Überlegung zeigen lässt: Höhere Immissionen werden in der Nähe von grösseren Emissionsquellen wie frisch gegüllte Wiesen oder Abluftfahnen von Ställen gemessen. Kleine Änderungen der Windrichtung oder der Windgeschwindigkeit können hier grössere Änderungen in den Ammoniakkonzentrationen verursachen, sofern die Messung nicht direkt an der Quelle erfolgt¹⁹ (vgl. auch mit Kapitel 3).

Mit zunehmendem Median der Ammoniakkonzentrationen, welche an einem Standort gemessen werden, und damit mit potentiell zunehmenden Konzentrationsschwankungen nehmen beim Zürcher-Minidenuder-Modell in der Tat die entsprechenden Standort-Korrekturfaktoren ab. Der Unterschied aufgrund des Standorteffektes zwischen den beiden extremsten Standorten fiel beim Radiello-Passivsammler mit 12% (hellgrüne Balken in linker Grafik der Abbildung 9.5) rund drei mal kleiner aus als beim Zürcher-Passivsammler (37%, hellgrüne Balken in rechter Grafik der Abbildung 9.5). Beim Radiello-Passivsammler konnten die Effekte *nicht* mit Eigenschaften des entsprechenden Standortes wie z.B. Höhe über Meer, mittlere Ammoniakkonzentration oder andere Umgebungscharakteristiken erklärt werden (vgl. Tabelle 4.1 und Abbildung 9.5). Die Effekte sind vermutlich auf verschiedene kleine Ursachen zurückzuführen, welche, wenn überhaupt, erst bei der Analyse von deutlich mehr unterschiedlichen Standorten erklärt werden könnten.

Beim IDP-Modell fliessen die Standorteffekte des Radiello- und des Zürcher-Passivsammlers ein. Da der Zürcher-Passivsammler viel empfindlicher auf die spezifische Standortsituation reagiert, dominieren die systematischen Abweichungen des Zürcher-Passivsammlers das IDP-Modell. Während im Zürcher-Minidenuder-Modell die Werte des Zürcher-Passivsammlers als Zielvariable eingehen, werden diese im IDP-Modell als erklärende Variable eingesetzt. Damit dreht sich das Vorzeichen des Standorteffekts im IDP-Modell im Vergleich zum Zürcher-Minidenuder-Modell. D.h. alle Faktoren sind grösser als eins, wenn wiederum der am wenigsten belastete Standort als Referenz definiert wird (Abbildung 9.4). Es zeigt sich, dass höher belastete Standorte tendenziell einen grösseren Standortfaktor aufweisen als niedriger belastete, wobei der Zusammenhang viel weniger klar ist als beim Zürcher-Minidenuder-Modell (Abbildung 9.5). Auffällig ist, dass die beiden Standorte Wauwil (WAU06) und Schönenbuch (SCHOEV) die grössten Standortfaktoren aufwiesen und das gleichzeitig diejenigen Standorte sind, welche messtechnisch fragwürdig platziert wurden: An beiden Orten wurden die Messungen nur rund 1 m über Boden durchgeführt und an beiden Standorten war der Abstand zu Bäumen und Sträuchern gering. Da dieser Befund beim Vergleich der Zürcher-Werte mit den Werten des Minidenuders nicht so augenfällig war, ist es unsicher, ob das beim IDP-Modell gefundene Muster repräsentativ ist oder zufällig gefunden wurde. Der

¹⁸ D.h. die Ammoniakmoleküle verlassen bei schnellen Konzentrationsschwankungen zusammen mit dem Luftpaket das Schutzgehäuse wieder, bevor sie über die Diffusionsstrecke zum Absorptionsmaterial gelangen konnten.

¹⁹ Letzteres wäre auch keine Immissions- sondern eine Emissionsmessung!

Standorteffekt muss deshalb bei der Homogenisierung immer dann als systematischer aber unbekannter Fehler betrachtet werden, wenn am betreffenden Ort keine Parallelmessungen zur Bestimmung des Standorteffektes vorliegen oder sich dessen Umgebung im Laufe der Zeit verändert hat.

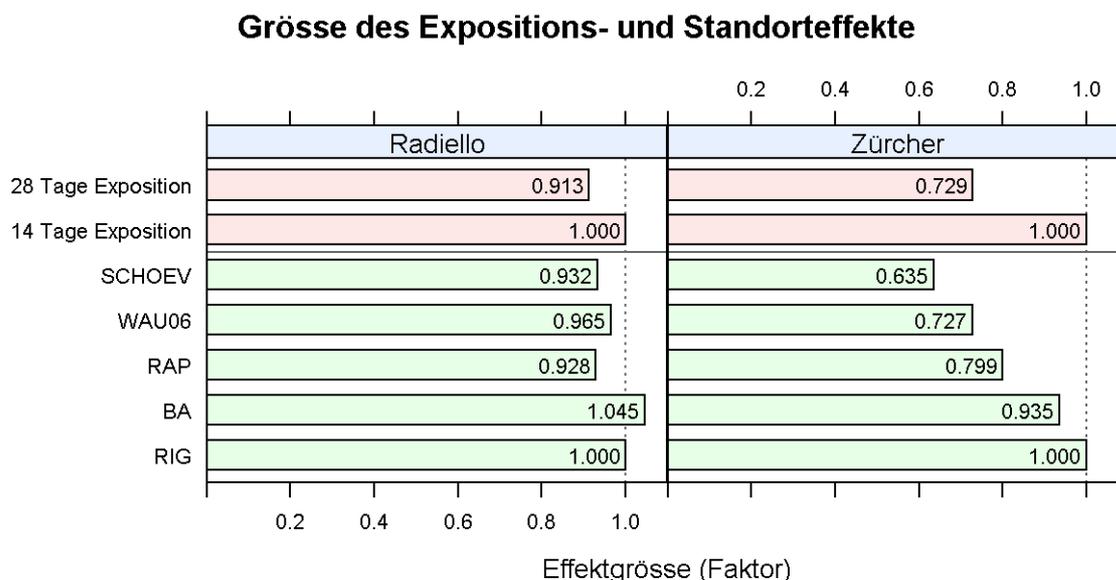


Abbildung 9.5: Expositions- und Standorteffekte des Radiello- und Zürcher-Passivsammlers

Radiello \approx Minidenuder \cdot Expositionsfaktor \cdot Standortfaktor (linke Grafik)

Zürcher \approx Minidenuder \cdot Expositionsfaktor \cdot Standortfaktor (rechte Grafik)

Die Standorteffekte sind nach aufsteigender Mediankonzentration geordnet, welche an den entsprechenden Standorten gemessen wurden. Die linke (rechte) Grafik ist wie folgt zu lesen: Der Mittelwert, welcher nach Exposition von zwei Radiello- (Zürcher-) Passivsammlern über je 14 Tage in Serie erhalten wurde, muss mit dem Faktor 0.913 (0.729) multipliziert werden, um den Wert eines Radiello- (Zürcher-) Passivsammlers zu erhalten, welcher an diesem Standort gleichzeitig über die ganze Dauer von 28 Tagen exponiert wurde. Implizit gilt dabei die Annahme, dass die Minidenuder den wahren Wert der Ammoniakkonzentrationen messen. Umgekehrt gilt bei konstanter Expositionsdauer, dass die Faktoren, mit welchen die Werte des Minidenuders multipliziert werden müssen, um die Radiello- (Zürcher-) Werte zu erhalten, vom Standort abhängen. In Schönenbuch (SCHOEV) muss der Umrechnungsfaktor, welcher auf der Rigi (RIG) gilt, zusätzlich mit 0.932 (0.635) multipliziert werden. Expositionseffekte entsprechen ungefähr dem Unterschied zwischen einem stärker und einem schwach belasteten Standort. Beim Radiello- (Zürcher-) Passivsammler lagen die Unterschiede zwischen den extremsten Standorten bei 12% (37%).

Das Mikroklima und damit auch die Windverhältnisse sind extrem von der unmittelbaren Umgebung des Standortes und der Positionierung des Passivsammlers abhängig und variieren auf der Sekunden- bis Stundenskala. Andererseits liegen die Ammoniakkonzentrationen nur als Mehrwochenmittel vor. Offensichtlich ist der Zusammenhang zwischen den meteorologischen Grössen und den Messwerten so stark nichtlinear, dass kein direkter Zusammenhang zwischen Wind und Messergebnissen gefunden werden konnte. In der Folge manifestierten sich die meteorologischen und die quellenbezogenen Effekte in der Standortabhängigkeit der Passivsammler.

Der Radiello-Passivsammler weist wegen der grösseren Gasaustauschfläche im Vergleich zum Zürcher-Passivsammler eine 27-fach grössere Sammelrate auf, was den Radiello-Passivsammler empfindlicher macht. Ferner weist der Radiello-Passivsammler die 1.6-fache

theoretische Sammelkapazität auf, was die Erfassung grösserer Mengen von Ammoniak erlaubt, bevor ein Sättigungseffekt eintritt. Damit sollte der Radiello-Passivsammler insgesamt weniger von der Expositionsdauer abhängig sein als der Zürcher-Passivsammler, was in Übereinstimmung mit dem drei Mal geringeren und nur noch knapp signifikanten Expositionseffekt beim Radiello-Passivsammler steht. Bei der Planung der Vergleichsmessungen, welcher dieser Auswertung zu Grunde liegen, wurde ein allfälliger Effekt aufgrund der Expositionsdauer nicht in Betracht gezogen. Damit waren die zur Auswertung zur Verfügung stehenden Versuche zur Klärung dieser Frage auch nicht optimal ausgelegt. Die Abhängigkeit der Messergebnisse beim Radiello-Passivsammler von der Expositionsdauer bedarf deshalb noch einer vertieften Klärung, welcher in eigens dafür designten Versuchen nachgegangen werden soll.

Dass die Messwerte des Radiello-Passivsammler näher an den Werten liegen, welche mit dem Minidenuder gemessen werden, zeigen auch die Tuckey-Anscombe-Plots im Anhang (Abbildungen 13.3 und 13.4). Die Residuen des Radiello-Minidenuder-Modells weisen mit Ausnahme des Standortes Rapperswil (RAP) deutlich weniger Ausreisser auf als das Zürcher-Minidenuder-Modell.

10 Fazit

Als Referenzsystem für die Bestimmung der Ammoniakbelastung wird in dieser Arbeit der Minidenuder betrachtet, da dieser als aktiv sammelndes Messsystem viel weniger empfindlich auf unterschiedliche Witterungsbedingungen und schnelle Schwankungen der Immissionskonzentrationen reagieren sollte als ein Passivsammler. Durch die Serieschaltung von zwei Adsorptionskammern, welche im Labor separat analysiert werden, kann beim Minidenuder zusätzlich kontrolliert werden, ob dieser bis zum Expositionsende das Ammoniak quantitativ absorbiert hat. Diesem Referenzsystem kommt der Radiello-Passivsammler in der Tat näher als der Zürcher-Passivsammler. Für Immissionsmessungen ist deshalb der Radiello-Passivsammler dem Zürcher-Passivsammler vorzuziehen.

Sowohl der Zürcher- als auch der Radiello-Passivsammler weisen einen Standorteffekt aus, welcher auf zwei physikalische Effekte zurückgeführt wurde. 1.) *Standortspezifische* (schnelle) Konzentrationsschwankungen, welche vom Radiello-Passivsammler vollständiger erfasst werden können als vom langsameren Zürcher-Passivsammler. 2.) Nichtmultiplikative Zusammenhänge zwischen den Ammoniakkonzentrationen und der *standortspezifischen* variierenden Windgeschwindigkeit auf der Sekunden- bis Stundenskala können nicht direkt mit den Ammoniakkonzentrationen in Beziehung gesetzt werden, da die Konzentrationen nur auf einer (Mehr)wochenskala zur Verfügung stehen.

Der Unterschied aufgrund des Standorteffektes zwischen den beiden extremsten Standorten fiel beim Radiello-Passivsammler mit 12% (hellgrüne Balken in linker Grafik der Abbildung 9.5) rund drei mal kleiner aus als beim Zürcher-Passivsammler (37%, hellgrüne Balken in rechter Grafik der Abbildung 9.5). Die unterschiedlich grossen Standorteffekte bei den beiden Passivsammler-Typen wurden mit der unterschiedlichen Bauart der Passivsammler erklärt. Während beim Zürcher-Passivsammler die Höhe des Effekts mit der Mediankonzentration des Standortes korrelierte, war für den Radiello-Passivsammler kein solcher Zusammenhang beobachtbar.

Auch im IDP-Modell, welches den Zusammenhang zwischen den Radiello- und Zürcher-Messwerten beschreibt, wurde kein genügend stringenter Zusammenhang zwischen dem Standorteffekt und Eigenschaften des entsprechenden Standortes gefunden (vgl. Abbildung 9.4) gefunden, sodass der Standorteffekt für einen Standort ohne durchgeführte Parallelmessungen als unbekannt angesehen werden muss und der (systematische) Standorteffekt damit die (zufällige) Messunsicherheit entsprechend erhöht. In der Folge konnte kein genügend genaues, standortunabhängiges Homogenisierungsverfahren für den Zürcher-Passivsammler entwickelt werden. Es wird deshalb empfohlen, bei Trendanalysen die Messserien erst ab dem Zeitpunkt zu verwenden, an welchem die Messungen mit dem Radiello-Passivsammler oder Minidenuder erfolgten. Vorzugsweise wird über die ganze Zeitdauer der Messungen an einem bestimmten Standort das gleiche Messverfahren angewandt. An verschiedenen Standorten können jedoch grundsätzlich unterschiedliche Messsysteme zum Einsatz gelangen.

Ferner wurde gezeigt, dass die Unterschiede zwischen den Messwerten, welche mit den verschiedenen Messmethoden erhalten wurden, unabhängig von folgenden Meteogrößen sind: Windgeschwindigkeit, Temperatur, Taupunkt, relative Luftfeuchte, Wasserdampfpartialdruck und Temperatur minus Taupunkt. Aufgrund des unterschiedlichen Konstruktionsprinzips der beiden Passivsammler ist trotzdem davon auszugehen, dass mit grösster Wahrscheinlichkeit die Sammeleigenschaften der Passivsammler durch die spezifischen Windverhältnisse beeinflusst werden. Diese scheinbare Diskrepanz wurde mit dem nichtlinearen Zusammen-

hang zwischen Ammoniakwerten und Meteowerten auf der Sekunden bis Stundenskala und den Ammoniakwerten erklärt, welche nur als (Mehr)wochenmittel vorlagen.

Ferner wurde beobachtet, dass die Radiello-Passivsammler auf die Verdoppelung der Expositionsdauer von 14 auf 28 Tage mit einem Minderbefund von 9% reagierte (Abbildung 9.5, rosa Balken in linker Grafik, $1.000-0.913 \approx 9\%$), wenn die Minidenudermessungen als von der Expositionsdauer unabhängige Referenz betrachtet werden. Allerdings war dieser Effekt nur knapp signifikant ($P=0.041$). Die Abhängigkeit von der Expositionsdauer fiel für die Zürcher-Passivsammler (Abbildung 9.5, rosa Balken in rechter Grafik, $1.000-0.729 \approx 27\%$) rund drei mal stärker aus. Der Effekt aufgrund unterschiedlicher Expositionsdauer liegt beim Radiello-Passivsammler im Bereich der in der Lufthygiene im allgemeinen geforderten Messunsicherheit von 10%. Er entspricht ungefähr der Unsicherheit, welche maximal aufgrund von Standortunterschieden auftreten kann. Bei der Planung der Vergleichsmessungen, welcher dieser Auswertung zu Grunde liegen, wurde ein allfälliger Effekt aufgrund der Expositionsdauer nicht in Betracht gezogen. Damit waren die zur Auswertung zur Verfügung stehenden Versuche zur Klärung dieser Frage auch nicht optimal ausgelegt. Die Abhängigkeit der Messergebnisse von der Expositionsdauer bedarf deshalb noch einer vertieften Abklärung, welcher in eigens dafür designten Versuchen nachgegangen wird. Bis es restlos klar ist, ob eine längere Expositionsdauer zu einem tatsächlichen Minderbefund von Ammoniak beim Radiello-Passivsammler führt oder es sich nur um ein Artefakt im z.Z. vorliegenden Datensatz handelt, ist es von Vorteil, die Expositionsdauer an einem bestimmten Standort möglichst konstant zu halten. Sobald die Frage definitiv geklärt ist, können allfällige Effekte aufgrund der Expositionsdauer nachträglich aus den Messungen herausgerechnet werden, sodass das Konstant-Halten der Expositionsdauer nicht zwingend ist.

Zur detaillierten Diskussion des IDP-Modells wurden die Standardabweichung und der Variationskoeffizient von Mehrfachbestimmungen mittels Zürcher-Passivsammler in Abhängigkeit von der gemessenen Konzentration bestimmt. Die daraus abgeleiteten Kurven (Abbildung 8.1) wurden in dieser Form in der Literatur noch nirgends präsentiert, sind aber generell von grosser Hilfe bei der Interpretation von Ammoniakkonzentrationen, welche mittels Zürcher-Passivsammler gemessen werden.

11 Danksagung

Die für diese Arbeit verwendeten Meteodaten wurden uns freundlicherweise von MeteoSchweiz, dem Bundesamt für Meteorologie und Klimatologie, zur Verfügung gestellt. Ferner bedanken wir uns herzlich bei der FUB für die Lieferung der Messdaten und Metainformationen sowie beim Bundesamt für Umwelt für die Finanzierung und die interessierte Begleitung der Arbeit.

12 Literatur

- [1] Eva Seitler, Lotti Thöni; Ammoniakimmissionsmessungen in der Schweiz – Sammel- und Messmethoden; Im Auftrag des BAFU, der Ostluft und der Kantone Luzern, Freiburg, Zug, Bern und Thurgau; FUB; 2009
- [2] Werner A. Stahel; Statistische Datenanalyse – Eine Einführung für Naturwissenschaftler; Vieweg; Zürich; 1995
- [3] Eva Seitler, Lotti Thöni; Datenausfälle bei drei respektive 2 Passivsammlern; FUB; Vortrag vom 9. Mai 2012
- [4] Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation; WMO-No. 8; Seventh edition, WMO; 2008, 1.4-29 Annex 4.B
- [5] Michel Philipp, René Locher; Trendanalyse der Ammoniakimmissionen in der Schweiz - Eine Analyse der PS-Messungen 2000 – 2009; IDP Environmetrics, Nr. 1 (2010); Institut für Datenanalyse und Prozessdesign, Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften; Winterthur, 2010
- [6] Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL); Bundesamt für Umwelt, EMPA; 2010

13 Anhang

13.1 Zuordnung von Meteostationen zu Standorten

Die Zuordnung der Meteostationen zu den einzelnen Standorten wurde automatisch durchgeführt (Kapitel 6). Anschliessend wurde manuell überprüft, ob die zugeordneten Meteostandorte in der gleichen Witterungsregion lagen und ob mit kleinen Anpassungen die Anzahl der benötigten Meteostandorte verkleinert werden könnte. Insgesamt mussten nur sechs von 219 Standorten manuell angepasst werden.

148 von 151 Standorten, welche unterhalb von 600 lagen, konnten einer Meteostation in weniger als 21 km Entfernung zugeordnet werden. Bis auf einen Standort betrug die Höhendifferenz weniger als 150 m. 107 dieser 147 Standorte lagen tiefer als die Meteostation.

Bei 55 von 68 der höher gelegenen Passivsammlerstandorte war die zugeordnete Meteostation ebenfalls näher als 21 km. An 50 dieser Standorte betrug die Höhendifferenz zur Meteostation ebenfalls weniger als 150 m.

13.2 Weitere Meteogrössen

Mit Ausnahme der Grössen in Tabelle 13.1 wurde das Vorgehen für die Aufbereitung der Messdaten in den Kapiteln 6 und 7 beschrieben. Die Motivation für die beiden Meteogrössen der Tabelle 13.1 sowie deren genaue Definition wird im Folgenden beschrieben.

Messgrösse	Kürzel	Einheit
Wahrscheinlichkeit für gefrorenen Boden	frozen	[%]
Wahrscheinlichkeit für trockenen Boden	dry	[%]

Tabelle 13.1: Weitere Meteogrössen, welche zur Interpretation der Immissionen hilfreich sein könnten.

Grundsätzlich beeinflusst die Bodenbeschaffenheit, insbesondere seine Feuchtigkeit, die Emissionsfaktoren von Gülle auf Boden. Zudem darf bei gefrorenem oder sehr trockenem Boden bzw. bei zu starkem Wind keine Gülle ausgebracht werden. Diese sekundären Meteogrössen beeinflussen nur die Höhe der gemessenen Ammoniakimmissionen, nicht jedoch die Art und Weise wie der Ammoniak von den Passivsammlern aufgenommen wird. Somit sind sie für die Homogenisierung der Ammoniakmessungen irrelevant, könnten aber für die Interpretation der Höhe der gemessenen Immissionen von Bedeutung sein. Der Zusammenhang zwischen Lufttemperatur, Niederschlag und dem Bodenzustand ist komplex und insbesondere von der Bodeneigenschaften abhängig, welche nicht zur Verfügung standen. Die Implementation des gefrorenen bzw. trockenen Bodens erfolgte deshalb sehr pragmatisch.

Gefrorener Boden wurde angenommen, wenn die Lufttemperatur während des aktuellen Tages im Mittel unter 0 °C lag, oder wenn die Temperatur in den 7 Tagen davor im Mittel

höchstens 0°C betrug. Nach Glättung der Daten mit einem GAM für binomial²⁰ verteilte Grössen erhielt man für die Wahrscheinlichkeit von gefrorenem Boden einen sehr schönen saisonalen Verlauf, welcher von der Höhe über Meer abhängig ist. Man könnte diese Sekundärgrösse auch als Approximation der Vegetationsperiode verwenden.

Aus einer früheren Arbeit [5] ist bekannt, dass die Anzahl Tage ohne Regen einen Einfluss auf die Höhe der Immissionen hat. In der aktuellen Arbeit wurde eine leicht modifizierte Variable, „trockener“ Boden, eingeführt. „Trocken“ wurde in diesem Zusammenhang sehr progressiv definiert und ist eher als nicht zu nasser Boden während der Vegetationszeit zu interpretieren. Es wurden dabei alle Zeitpunkte als trocken erachtet, an denen während der letzten vier Tage der Niederschlag insgesamt kleiner als 0.1 mm und der Boden gemäss obiger Definition nicht gefroren war. Auch diese Variable ergab nach Glättung mittels eines GAM für binomiale Zielvariablen einen saisonalen Verlauf der Wahrscheinlichkeit für „trockenen“ Boden, wobei der Übergang von der Vegetationsperiode zur Winterruhe und umgekehrt weniger scharf erfolgte als bei der Wahrscheinlichkeit für gefrorenen Boden.

Analog wurde versucht, einen saisonalen Verlauf für Starkwinde zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass Starkwinde nur an vereinzelt Tagen im Jahr auftreten und diese häufig auch lokaler Natur sind (Föhn in den Alpentälern), sodass auf eine detaillierte Auswertung dieser Grösse verzichtet wurde.

Für den Höhenstandort Chaumont und den für das Schweizer Mittelland typischen Standort Härkingen werden in den Abbildungen 13.1 und 13.2 ausgewählte Meteogrössen inklusive zugehörigen Glättern abgebildet. Man beachte, dass die Temperaturen und die absolute Feuchte am Höhenstandort generell tiefer und die Windgeschwindigkeiten höher liegen als im Schweizer Mittelland. Analog ist die Vegetationszeit (kein „gefrorener“ Boden) am Höhenstandort kürzer als am tiefer gelegenen Mittellandstandort.

²⁰ Die Zielvariable dieses GAM lautet „Anzahl Tage mit gefrorenem Boden“. In unserem Fall wird die Anzahl Tage mit gefrorenem Boden über die letzten 13 Jahre berechnet, d.h. die Zielvariable muss zwischen 0 und 13 liegen. Die effektiv erhaltene Zahl ist dabei binomial verteilt mit einem Erwartungswert, welcher sich aus der Wahrscheinlichkeit ergibt, dass an diesem Tag ein gefrorener Boden auftritt.

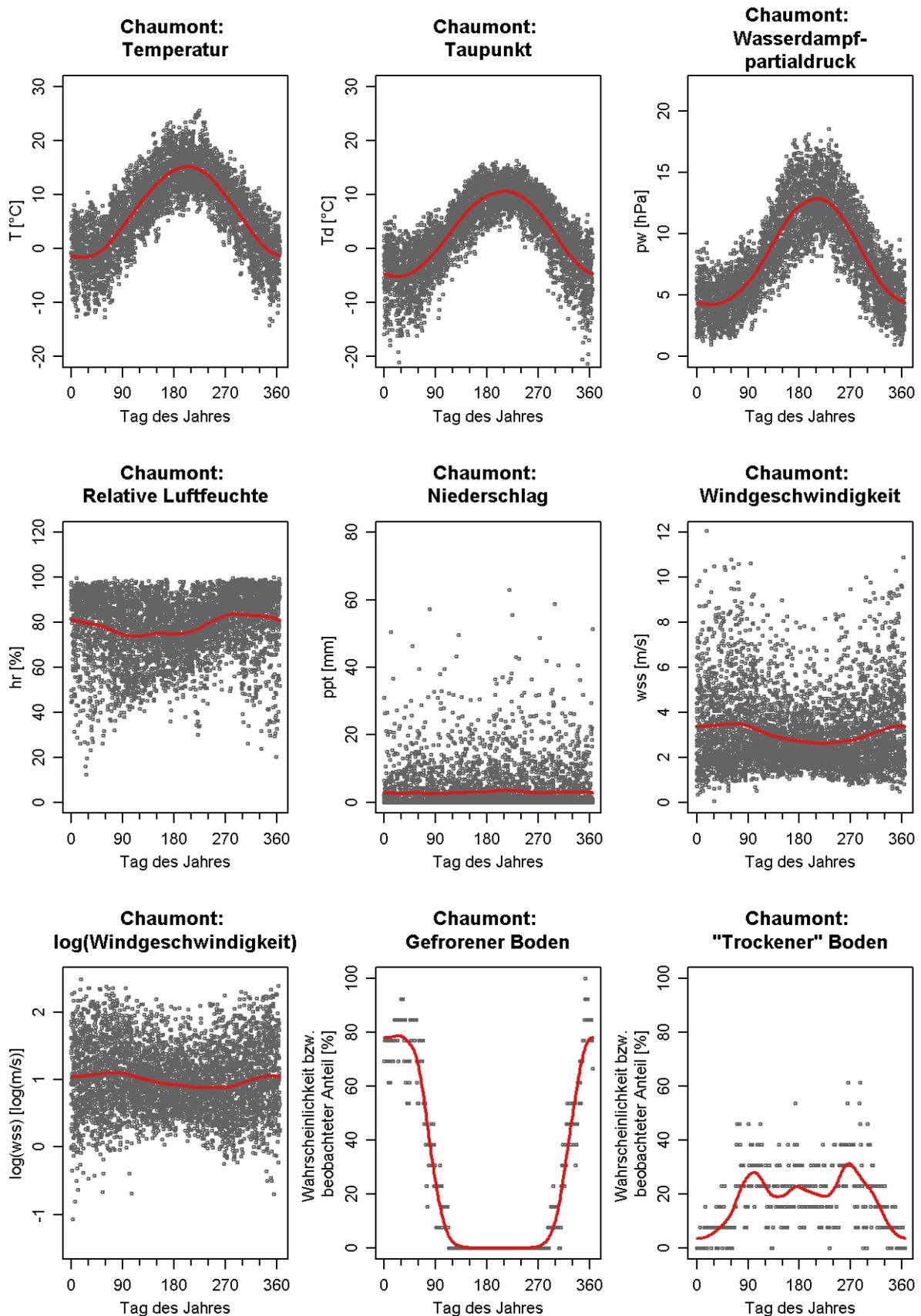


Abbildung 13.1: Ausgewählte Meteogrößen am Höhenstandort Chaumont. Die Figuren zeigen alle Messwerte, welche zwischen dem 1. Januar 1999 und dem 31. Dezember 2011 für die entsprechende Größe gemessen wurden, und die dazugehörigen saisonalen Glätter

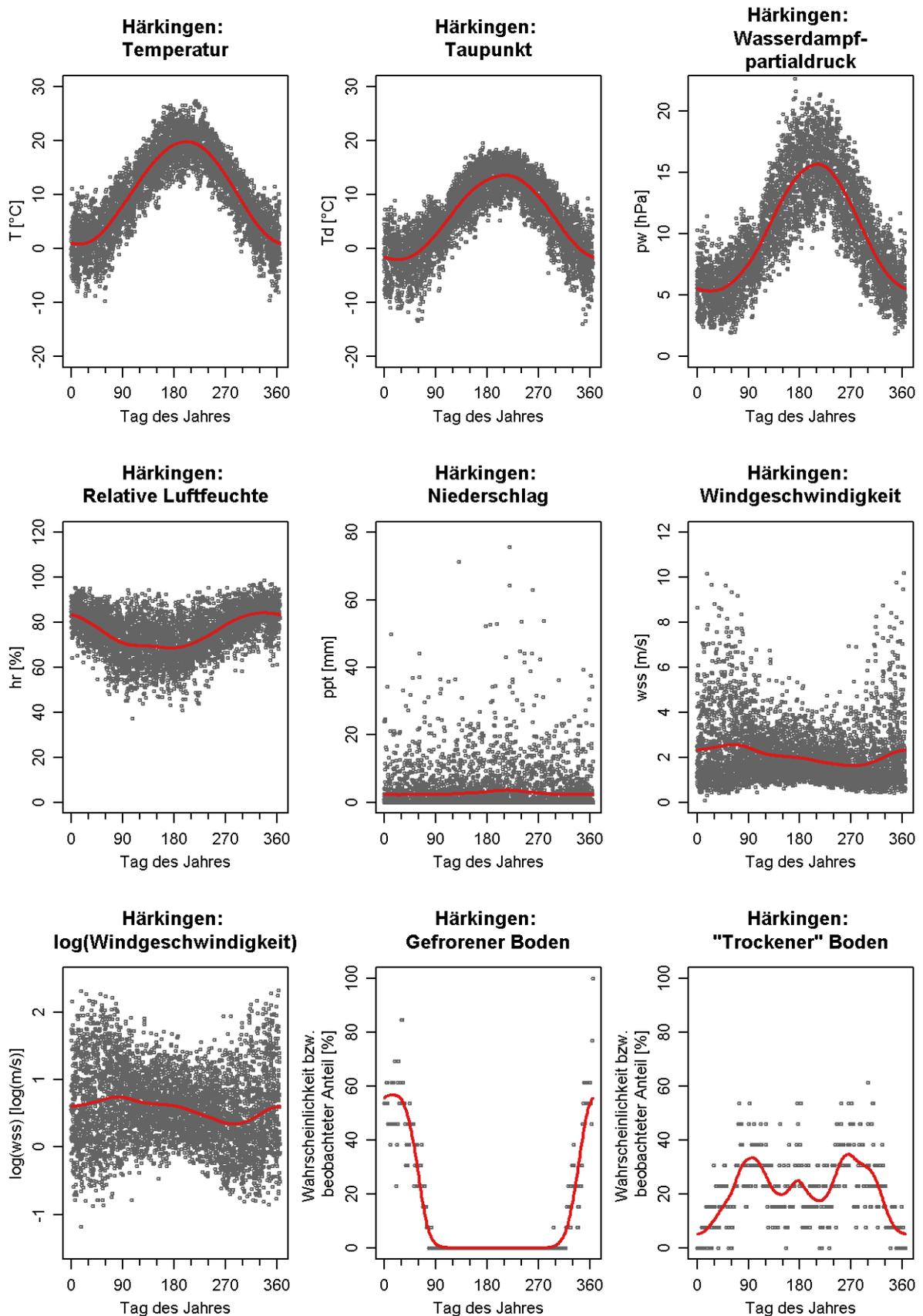


Abbildung 13.2: Ausgewählte Meteogrößen am Mittellandstandort Härkingen. Die Figuren zeigen alle Messwerte, welche zwischen dem 1. Januar 1999 und dem 31. Dezember 2011 für die entsprechende Größe gemessen wurden, und die dazugehörigen saisonalen Glätter

13.3 Koeffizienten für die diskutierten statistischen Modelle

Variable	Value	Std. Error	t Value
Intercept	-0.1011	0.0999	-1.01
log(Zuercher)	0.9241	0.0232	39.78
exposure	0.0116	0.0033	3.54
AFLB	0	--	--
RIG	0.0221	0.0975	0.23
BA	0.0058	0.0900	0.06
RAP	0.0080	0.0909	0.09
WAU06	0.1850	0.0910	2.03
SIO	0.1361	0.0926	1.47
SCHOEV	0.3117	0.0905	3.44
APS	0.0787	0.1104	0.71

Tabelle 13.2: Koeffizienten für IDP-Modell gemäss Formel 9.1.: $\log(\text{Radiello}) \sim \log(\text{Zürcher}) + \text{Exposition} + \text{Standort}$. Die Koeffizienten wurden mittels robuster linearer Regression bestimmt. Dazu wurde die Funktion `rlm()` im R-Package MASS verwendet. Der MAD der Residuen betrug 0.1739 mit 284 Freiheitsgraden bei 294 Beobachtungen.

Variable	Value	Std. Error	t Value
Intercept	0.1989	0.0948	2.10
log(Minidenuder)	0.9125	0.0256	35.66
Exposition	-0.0065	0.0036	-1.81
RIG	0	--	--
BA	0.0437	0.0845	0.52
RAP	-0.0747	0.0869	-0.86
WAU06	-0.0360	0.0878	-0.41
SCHOEV	-0.0700	0.0875	-0.80

Tabelle 13.3: Koeffizienten für Modell $\log(\text{Radiello}) \sim \log(\text{Miniden}) + \text{Exposition} + \text{Standort}$. Die Koeffizienten wurden mittels robuster linearer Regression analog zu den Resultaten in Tabelle 13.4 bestimmt. Der MAD der Residuen betrug 0.1699 bei 147 Freiheitsgraden und 154 Beobachtungen.

Variable	Value	Std. Error	t value
Intercept	0.5753	0.1262	4.56
log(Minidenuder)	0.8951	0.0341	26.28
Exposition	-0.0226	0.0048	-4.73
RIG	0	--	--
BA	-0.0673	0.1124	-0.60
RAP	-0.2240	0.1157	-1.94
WAU06	-0.3187	0.1169	-2.73
SCHOEV	-0.4540	0.1165	-3.90

Tabelle 13.4: Koeffizienten für Modell $\log(\text{Zürcher}) \sim \log(\text{Miniden}) + \text{Exposition} + \text{Standort}$. Die Koeffizienten wurden mittels robuster linearer Regression analog zu den Resultaten in Tabelle 13.2 bestimmt. Da aber nicht von allen Standorten und nicht über die ganze Zeitspanne Minidenuder-Messungen vorhanden waren, bestand der Datensatz nur noch aus 154 Beobachtungen und 5 statt 8 Standorten. Der MAD der Residuen betrug 0.1733 bei 147 Freiheitsgraden.

13.4 Tuckey-Anscombe-Plots für Radiello- und Zürcher-Modell

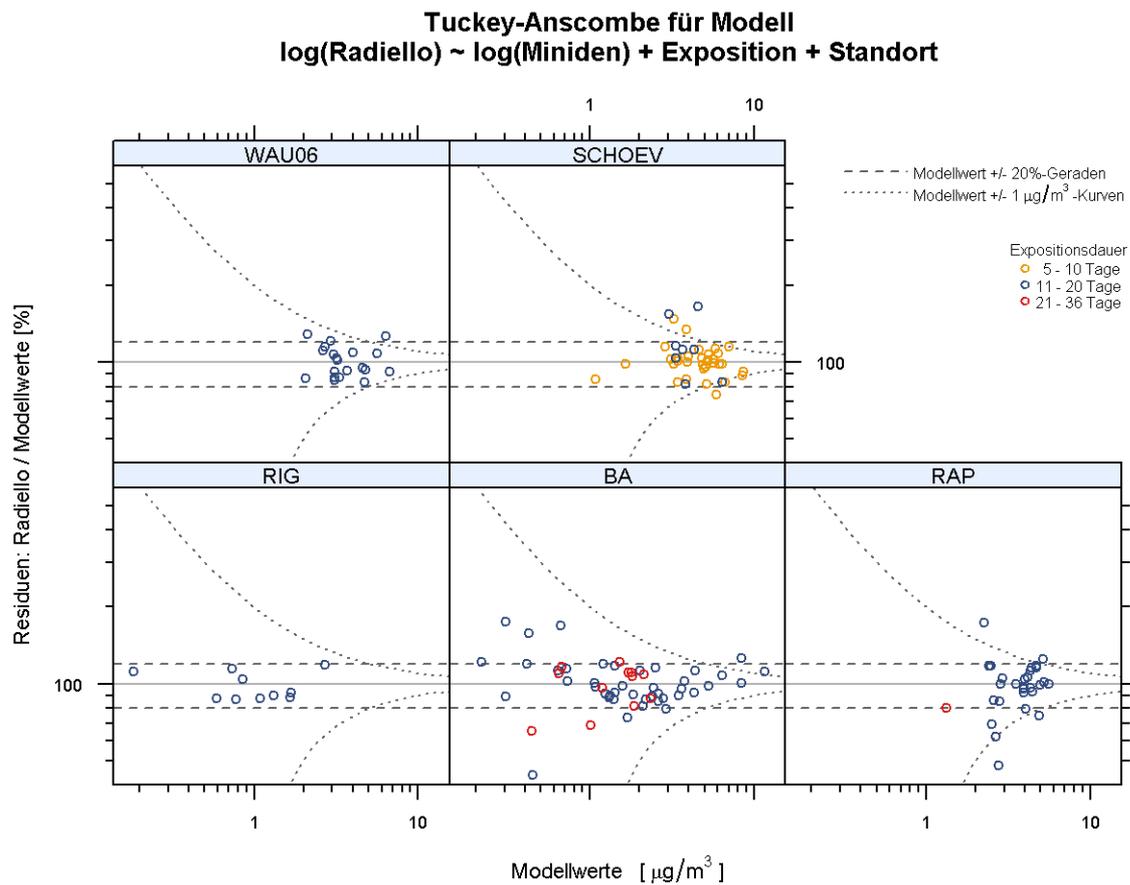


Abbildung 13.3: Tuckey-Anscombe-Plot für Radiello-Minidenuder-Modell. Residuenplot für Modell, welches in Tabelle 13.3 beschrieben wird. Man beachte, dass mit Ausnahme des Standorts Rapperswil in den Residuen deutlich weniger Ausreisser ausserhalb der $\pm 20\%$ -Geraden vorhanden sind als im Zürcher-Minidenuder-Modell in Abbildung 13.4. Vgl. Kapitel 9.

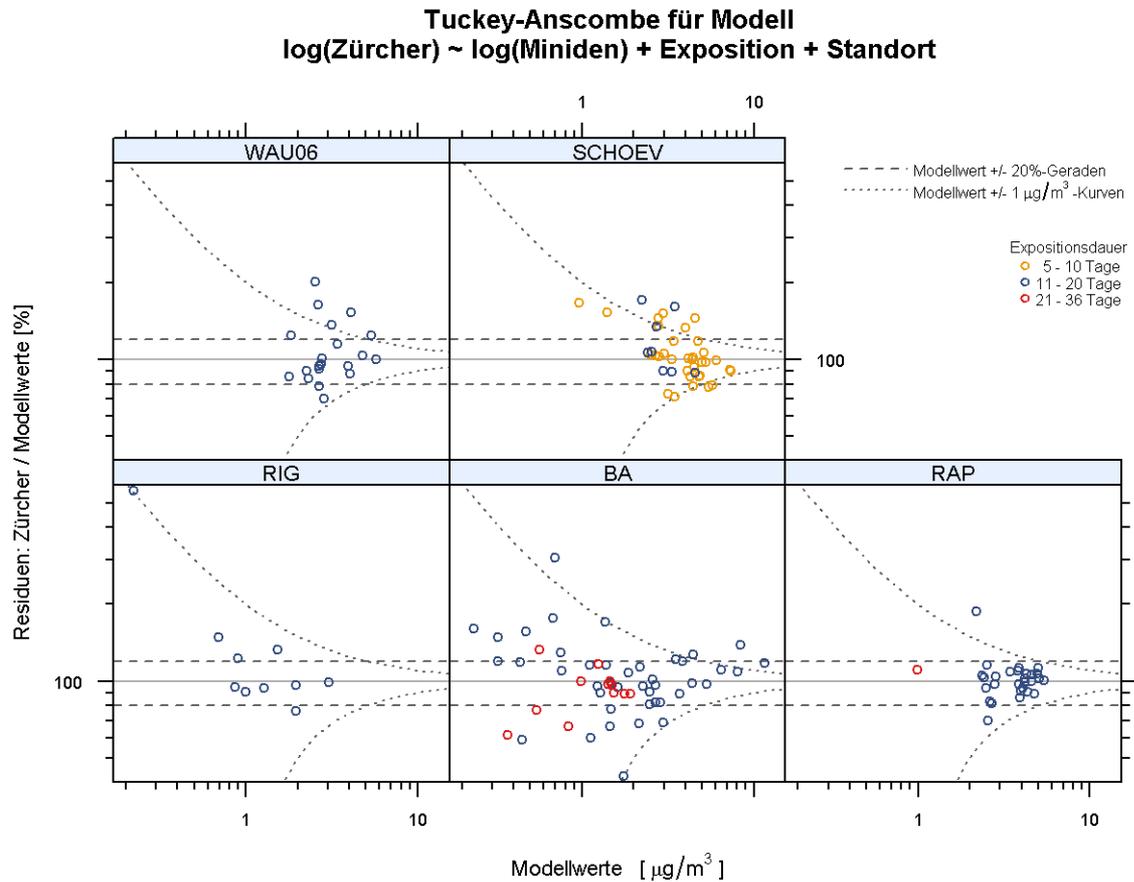


Abbildung 13.4: Tuckey-Anscombe-Plot für Zürcher-Minidenuder-Modell. Residuenplot für Modell, welches in Tabelle 13.4 beschrieben wird. Man beachte, dass mit Ausnahme des Standorts Rapperswil in den Residuen deutlich mehr Ausreisser ausserhalb der $\pm 20\%$ -Geraden vorhanden sind als im Radiello-Minidenuder-Modell in Abbildung 13.3.

13.5 Ausführliche Tabelle der Standorte mit Parallelmessungen

Standort NH ₃	Kürzel NH ₃	E	N	H ü. Meer	Standort Meteo	Kürzel Meteo	E Meteo1	N Meteo1	H Meteo1	Standort Meteo2	Kürzel Meteo2	E Meteo2	N Meteo2	H Meteo2
Alp Flix	AFLB	769.770	155.660	1980	Arosa	ARO	770.730	183.280	1840	Hörnli	HOE	716.515	247.755	1132
Rigi See- bodenalp	RIG	677.845	213.462	1031	Rigi See- bodenalp	RIG	677.845	213.462	1031	NAPF	NAP	638.133	206.079	1404
Bachtel	BA	710.350	239.600	930	Hörnli	HOE	716.515	247.755	1132	Hörnli	HOE	716.515	247.755	1132
Rappers- wil	RAP	704.500	231.520	430	Wädenswil	WAE	693.849	230.708	485	Hörnli	HOE	716.515	247.755	1132
Wauwil	WAU06	644.285	224.635	500	Wynau	WYN	626.400	233.850	422	NAPF	NAP	638.133	206.079	1404
Sion- Aeroport	SIO	592.540	118.755	483	Sion	SIO	591.630	118.575	482	Chau- mont	cha	565.090	211.040	1137
Schönen- buch	SCHOEV	604.800	264.700	380	Basel Binningen	BAS	610.890	265.605	317	NAPF	NAP	638.133	206.079	1404
Appenzel Steinegg	APS	750.830	243.700	820	St.Gallen	STG	747.861	254.586	776	Hörnli	HOE	716.515	247.755	1132

Tabelle 13.5: Standorte der Parallelmessungen mit zugeordneten Meteostandorten, geordnet nach zunehmender Mediankonzentration über die Zeit der Parallelmessungen. „Meteo1“ entspricht dem Standort einer Messtation von Meteo Schweiz (Kürzel mit Grossbuchstaben) bzw. einer NABEL-Messtation (Kürzel in Kleinbuchstaben). Dieser Standort musste seit Mitte 1999 über alle benötigten Meteogrößen verfügen und gleichzeitig horizontal und vertikal möglichst nahe am Standort der NH₃-Messung liegen (vgl. Kapitel 6). „Meteo2“ ist der zugeordnete Meteostandort in einer Höhe von über 1000 m ü. Meer. Vgl. auch mit Kapitel 4.