

**Einfluss erhöhter NH<sub>3</sub>-Konzentrationen auf die  
Partikelmassebildung PM<sub>10</sub> – Vergleich von NH<sub>3</sub>-Messverfahren  
an drei Standorten mit unterschiedlichen  
Spurengaskonzentrationen in Niedersachsen und Sachsen  
(AMMONISAX)**

von

*G. Spindler, E. Brüggemann, T. Gnauk, A. Grüner, E. Renner, R. Wolke  
und H. Herrmann*



Auftraggeber: Land Niedersachsen, vertreten durch das Staatliche Gewerbeaufsichtsamt  
Hildesheim, Hindenburgplatz 20, 31134 Hildesheim (GAA)

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. (IfT), Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

---

Leipzig, den 18. Juli 2007



# INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<b>1. Aufgabenstellung</b>	<b>7</b>
<b>2. Probenahmestandorte, Mess- und Analyseverfahren, Labortests, Transact</b>	<b>12</b>
2.1 Messverfahren	12
2.1.1. Photoakustische NH <sub>3</sub> -Messung	12
2.1.2. Modifiziertes Chemolumineszenz-Verfahren (NH <sub>3</sub> )	15
2.1.3. Kontinuierliche nasschemische NH <sub>3</sub> -Messung	16
2.1.4. Messung von SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , Ozon und PM im Messnetz	18
2.1.5. Passivsammler NO <sub>2</sub> und NH <sub>3</sub>	18
2.1.6. Partikelsammler und PM-Analyse	20
2.2. Probenahmestandorte	22
2.2.1. Melpitz	22
2.2.2. Hannover	23
2.2.3. Bösel	24
2.2.4. Transact	25
2.3. Laboruntersuchungen	26
2.3.1. Inbetriebnahme und Tests TGA310	26
2.3.2. Entwicklung der Kalibrierstrategie	30
2.3.3. Überprüfung des NO <sub>2</sub> - und NH <sub>3</sub> -Transferstandards	39
<b>3. Messergebnisse</b>	<b>44</b>
3.1. Vergleich NH <sub>3</sub> -Messungen in Melpitz	44
3.2. Vergleich NH <sub>3</sub> -Messungen in Bösel	55
3.3. Vergleich NH <sub>3</sub> -Messungen in Hannover	67
3.4. Vergleiche für NO <sub>2</sub> - und NH <sub>3</sub> -Passivsammler	75
3.5. Feinstaub-Messungen	79
<b>4. Beurteilung der Messverfahren</b>	<b>87</b>
4.1. Bewertungskriterien	87
4.2. Beurteilungsergebnis	87
4.2.1. Photoakustik (TGA310)	87
4.2.2. Modifizierte Chemilumineszenz (TE42)	88
4.2.3. Nasschemisches Verfahren (AiRRmonia®)	89
4.2.4. Passivsammler	90
4.2.5. Zusammenfassende Bewertung hinsichtlich des Einsatzes im Messnetz	90



<b>5.</b>	<b>Modellierung</b>	<b>91</b>
5.1.	Zielsetzung	91
5.2.	Modellbeschreibung	92
5.2.1.	Meteorologiemodell LM	92
5.2.2.	Chemie-Transport-Modell MUSCAT	92
5.2.3.	Aerosolmodell	94
5.2.4.	LM-MUSCAT-Kopplung	96
5.2.5	Landnutzung	98
5.3.	Emissionen	99
5.3.1.	Anthropogene Emissionen	99
5.3.2.	Biogene Emissionen	102
5.4.	Simulationsergebnisse	102
5.4.1.	Meteorologische Situation	102
5.4.2.	Immissionssituation	106
5.4.2.1.	N1-Gebiet „Europa“	106
5.4.2.2.	N2-Gebiet „Norddeutschland“	111
5.4.2.3.	Episode Januar 2006	126
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>130</b>
<b>7.</b>	<b>Literatur</b>	<b>135</b>



## 1. Aufgabenstellung

Vor dem Hintergrund vergleichsweise hoher Belastungen durch die Luftschadstoffe  $\text{NH}_3$  und  $\text{PM}_{10}$  in vor allem ländlichen und durch Viehzucht geprägten Gebieten in Niedersachsen, waren Voraussetzungen zu schaffen, um die Ammoniak-Belastung zuverlässig auch über längere Zeitspannen automatisiert erfassen zu können. Darüber hinaus ergab sich die Frage in wie weit die Emissionen von Ammoniak für die erhöhte Feinstaubbelastung ursächlich ist.

Zur Bearbeitung dieses Themas, wurde zwischen dem Land Niedersachsen, vertreten durch das Staatliche Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim (LÜN) und dem Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. Leipzig, eine komplexe Forschungsaufgabe bearbeitet. Dabei wurden sowohl experimentelle Aufgaben zum Vergleich vorhandener Messverfahren für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  und zur möglichen Einführung eines neuen physikalischen  $\text{NH}_3$ -Messverfahrens ins Messnetz bearbeitet als auch mit Hilfe der Anwendung eines Chemie-Transport-Modells Fragen zum Anteil der sekundär aus Vorläufergasen gebildeten Partikelmasse an der Gesamtbelastung durch Feinstaub in Niedersachsen beantwortet.

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ist neben einigen Aminen, die in um Größenordnungen geringeren Konzentrationen in der Atmosphäre gefunden werden, das wichtigste basische Spurengas in der unteren Troposphäre und wird hauptsächlich durch landwirtschaftliche Prozesse (Misselbrook et al., 2000), aber auch aus Industrieprozessen und anderen Quellen (Sutton et al. 2000), darunter Wildtiere (Blackall et al. 2007) aber auch Kraftfahrzeugen mit Dreiwegekatalysatoren (Perrino et al. 2002; Kean und Harley, 2000; Fraser und Cass 1998, Kirchner 2005), emittiert. Eine zusätzliche  $\text{NH}_3$ -Emission wird von Dieselfahrzeugen als Nebenprodukt der Harnstoffverwendung, z.B. beim AdBlue®-Verfahren, erwartet (Ciardelli et al. 2007; Aral 2007).

Die Verweilzeit von Ammoniak in der Atmosphäre liegt im Bereich von Stunden. Damit wirkt  $\text{NH}_3$  hauptsächlich in der Nähe von Emittenten. Ammoniak wird einerseits von Pflanzen und von Böden emittiert und andererseits schnell an feuchten sauren Oberflächen deponiert. Es zeigt einen bidirektionalen Fluss (Bytnerowicz und Fenn, 1996; Spindler et al. 2001a, Walker et al. 2007). Die verstärkte Deposition von Ammoniak führt zur Versauerung und zur Nährstoffanreicherung in Ökosystemen (Eutrophierung). Die Depositionseinträge von reduziertem Stickstoff sind in landwirtschaftlich genutzten Gebieten heutzutage höher als die des oxidierten Stickstoffs (Erisman et al. 2001).

Durch Neutralisation von sauren Komponenten wie Salpetersäure (Entstehung durch Oxidation von  $\text{NO}_2$ ) und Schwefelsäure (Entstehung durch Oxidation von  $\text{SO}_2$ ) kann es zur sekundären Bildung von Partikelmasse (hauptsächlich als Ammoniumsulfat und -nitrat) beitragen (Seinfeld und Pandis 1998; Erisman und Schaap 2004; Bael et al. 2004; Walker et al. 2004; Held et al. 2002). Ammoniumnitrat in der Atmosphäre steht im thermischen Gleichgewicht mit Ammoniak und Salpetersäure (Hildemann et al. 1984; Tang und Munkelwitz 1993, Trebs et al. 2005). Die Ammoniumsalze können in Partikeln als Ammoniumsulfat oder abhängig von Temperatur und Feuchte als Ammoniumnitrat über weite Strecken transportiert und dann trocken deponiert oder mit dem Regen ausgewaschen werden (Böhlmann et al. 2005, Plessow et al. 2005). Ammoniak wird auch im Zusammenhang mit der atmosphärischen Nukleation diskutiert (Korhonen 1999, Berndt et al. 2005).

Seit 1999 sind in der Europäischen Union Grenzwerte für  $\text{SO}_2$ , Stickoxide und Partikelmasse  $\text{PM}_{10}$  festgelegt. Der Grenzwert für die mittlere tägliche Partikelmassenkonzentration von  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wird dabei nicht nur in städtischen Ballungsräumen überschritten (EU-Commission

1999), es treten bei bestimmten Wettersituationen auch großflächige Überschreitungen auf (UBA 2004). Das zulässige Jahresmittel der PM<sub>10</sub>-Belastung beträgt 40 µg/m<sup>3</sup> (EU-Commission 1999)]. Mehrere Untersuchungen der Feinstaubbelastung in Deutschland haben gezeigt, dass der Beitrag großräumiger Quellen zur Feinstaubbelastung im Mittel ungefähr 20 µg/m<sup>3</sup> betragen kann (UBA 2001, Fisseha et al. 2006). Ab 2010 ist, falls nicht durch wesentliche Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen des Verkehrs die NO<sub>2</sub>-Immissionen gesenkt werden können, auch mit einer Überschreitung des dann verbindlichen Jahresmittelwertes für NO<sub>2</sub> von 40 µg/m<sup>3</sup> (EU-Commission 1999) in Straßen mit hoher Verkehrsbelastung zu rechnen. Unabhängig von der absoluten NO<sub>x</sub>-Konzentration wird eine Erhöhung des NO<sub>2</sub>/NO-Verhältnisses zumindest an verkehrsreichen Standorten erwartet (Rabl und Scholz 2005). NO<sub>x</sub>-Flächenemission, bedingt durch intensive landwirtschaftliche Nutzung, tragen ebenfalls zur NO<sub>x</sub>-Immission bei (Holtermann und Hartel 2001). Treten lokal höhere Belastungen auf, so müssen die Quellen für die wichtigen Vorläufersubstanzen Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), aber gegebenenfalls auch organischer Gase (VOC) im näheren und weiteren Umfeld gesucht werden. Um den Anteil der sekundär gebildeten Partikelmasse an der summarisch gemessenen Partikelmassekonzentration PM<sub>10</sub> oder PM<sub>2.5</sub> mit Hilfe eines Chemie-Transport-Modells abschätzen zu können, ist es notwendig, die chemische Zusammensetzung dieser Partikel möglichst genau zu analysieren und die Konzentrationsfelder der beitragenden Gase zu kennen.

Im Gegensatz zu etablierten Messverfahren für NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> ist die Konzentrationsmessung von Ammoniak in der Troposphäre immer noch schwierig. Es treten sehr variable Konzentrationen auf und auf Grund seiner hohen Wasserlöslichkeit deponiert NH<sub>3</sub> sehr schnell an Oberflächen des Messsystems. Zusätzlich erschwert wird die Quantifizierung durch die unbedingt notwendige Trennung gasförmigen NH<sub>3</sub> von troposphärischen Partikeln, die ihrerseits Ammoniumsalze enthalten können. Durch die natürliche meteorologische Variation von Feuchte und Temperatur stehen diese Ammoniumsalze in ständiger Wechselwirkung mit gasförmigem NH<sub>3</sub> (Hildemann et al. 1984). Es gibt inzwischen unterschiedliche Möglichkeiten, die Ammoniakkonzentration in der Troposphäre zu bestimmen, z.B. mit Passivsammlern, die das basische Ammoniak nach Diffusion an sauren Oberflächen absorbieren (Spindler et al. 1989, Dämgen et al. 1992; Hansen et al. 1999; Spindler et al. 2005). Passivsammler sind kostengünstig, erlauben aber nur die Bestimmung eines Konzentrationsmittelwertes über minimal einige Tage als Mittelwert. Im anstehenden Vorhaben sollen Passivsammler für NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> mit Mittelwerten aus der Anwendung kontinuierlicher Messverfahren verglichen werden. Für die kontinuierliche Messung von Ammoniak ist ein relativ aufwendiges nasschemisches Verfahren verbreitet. Es handelt sich hier um die Anwendung rotierender, laminar durchströmter, nasser Ringspaltdenuder (Keuken et al. 1988). Das gasförmige NH<sub>3</sub> wird durch Absorption in einer sauren Natriumhydrogensulphatlösung oder Wasser von der Partikelphase, die den Denuder nach Aufnahme des gasförmigen NH<sub>3</sub> verlässt, abgetrennt. Die Detektion erfolgt nach basischer Verdrängung des NH<sub>3</sub>. Das gasförmige NH<sub>3</sub> diffundiert durch eine Membran in hochreines Wasser und wird als NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konduktometrisch detektiert. Dieses Messprinzip wurde realisiert im Ringspaltdenudersystem AMANDA (Wyers et al. 1993). In der AiRRmonia® (Erisman et al. 2001a; Emmenegger et al. 2005) wurde das beschriebene nasschemische Verfahren stark miniaturisiert realisiert. Erfahrungen für eine kontinuierliche NH<sub>3</sub>-Konzentrationsmessung mit der AiRRmonia liegen beim Anbieter vor. Das Gerät wurde deshalb in den Messverfahrensvergleich einbezogen (vgl. Abschnitt 2.1.3).

In jüngster Zeit sind unterschiedliche physikalische und spektroskopische NH<sub>3</sub>-Messverfahren verfügbar geworden. Ammoniak kann nach Oxidation zu NO und NO<sub>2</sub> mit Hilfe eines modifizierten Chemilumineszenzdetektors quantifiziert werden. Das Verfahren wird von

Mitarbeitern des Gewerbeaufsichtsamtes Hildesheim angewandt (Helmholz et al. 2007). Es wurde deshalb im beschriebenen Vorhaben mit eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Eine optische Detektion mit einem DOAS-System (Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie) ist möglich. Oftmals sind aber die Nachweisgrenzen dieser Methoden zu hoch, um die meist geringen Konzentrationen von  $\text{NH}_3$  in der Troposphäre zu erfassen oder es müssen integrierte Messwerte, die entlang einer Strecke (optischer Weg des DOAS) gelten, mit Messungen an einem Punkt verglichen werden. Inzwischen werden neue physikalische Detektionsmethoden mit Hilfe von durchstimmbaren Diodenlasern (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS, (Famulari et al. 2004), einem Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (Myles et al. 2006) oder der Photoakustik (Pushkarsky et al. 2003) erfolgreich angewendet (Scotoni et al. 2006). Das TDLAS Verfahren ist gegenwärtig noch extrem kostenintensiv. Es wurde erstmals in diesem Vorhaben deshalb ein Gerät zur photoakustischen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationsmessung in der Troposphäre getestet (vgl. Abschnitt 2.1.1).

Die Untersuchungen innerhalb dieses Vorhabens wurden an drei unterschiedlich mit  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  und Partikeln (PM) belasteten Standorten ausgeführt. Es handelt sich dabei um Bösel (intensive Landwirtschaft, Station im Messnetz des LÜN), Hannover (Innenstadt, Göttinger Straße, Station im Messnetz des LÜN) und Melpitz (urbane Hintergrundkonzentration, Forschungsstation des IfT und EMEP-Station des UBA). Alle drei Standorte weisen eine unterschiedliche klimatische Prägung auf, d.h. von West nach Ost nimmt der maritime Einfluss ab und niederschlagsärmere, kontinental geprägte Wetterlagen treten häufiger auf. Die Standorte sind sowohl hinsichtlich der sie umgebenden Quellen (Quellenart und Quellstärke), der zu erwartenden Konzentrationen und der Konzentrationsverhältnisse der zu messenden Komponenten untereinander verschieden. So wies Bösel sehr hohe mittlere  $\text{NH}_3$ - und  $\text{PM}_{10}$ -Konzentrationen auf, an der Innenstadtstation Hannover, Göttinger Straße, waren verkehrsbedingt hohe Konzentrationen für  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{PM}_{10}$  zu erwarten und die Station Melpitz liegt im Bereich des urbanen Hintergrundes, der stark mit der Hauptanströmung variiert (Ferntransport). Zwei der Stationen (Bösel und Hannover) liegen im Bundesland Niedersachsen (vgl. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, 2. und 5. Materialband). Die Station Melpitz (Spindler et al. 2003) befindet sich im Bundesland Sachsen.

In enger Zusammenarbeit mit dem Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim wurden an den drei klimatisch unterschiedlichen Standorten mit unterschiedlicher  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Belastung in Niedersachsen (Bösel, Hannover Göttingerstraße) und in Sachsen (Melpitz) im Verlauf eines Jahres  $\text{NH}_3$  wie auch  $\text{NO}_2$  mit Passivsammlern (Diffusionssammler nach FERM für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$ ) wie auch mit kontinuierlichen Verfahren (nasschemisch,  $\text{NH}_3$ , Chemilumineszenz,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$ , Photoakustische Infrarotspektroskopie,  $\text{NH}_3$ ) gemessen. Die Ergebnisse für den Vergleich der kontinuierlichen  $\text{NH}_3$ -Messverfahren untereinander an allen drei Standorten wurden hinsichtlich klimatischer Einflüsse, insbesondere Luftfeuchte, oder möglicher Querempfindlichkeiten für weitere Spurenstoffe kritisch bewertet. Ergebnisse der Passivsammler für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  werden mit Mittelwerten kontinuierlicher Messverfahren und weiteren, freiwillig vom Umweltbundesamt<sup>1</sup> und der Forschungsstelle für Umweltbeobachtungen (FUB), Rapperswil, Schweiz<sup>2</sup> beprobten Sammlern, verglichen. Die Ergebnisse des „neuen“ photoakustischen Verfahrens der  $\text{NH}_3$ -Immissions-Messung wurden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit im Messnetz geprüft.

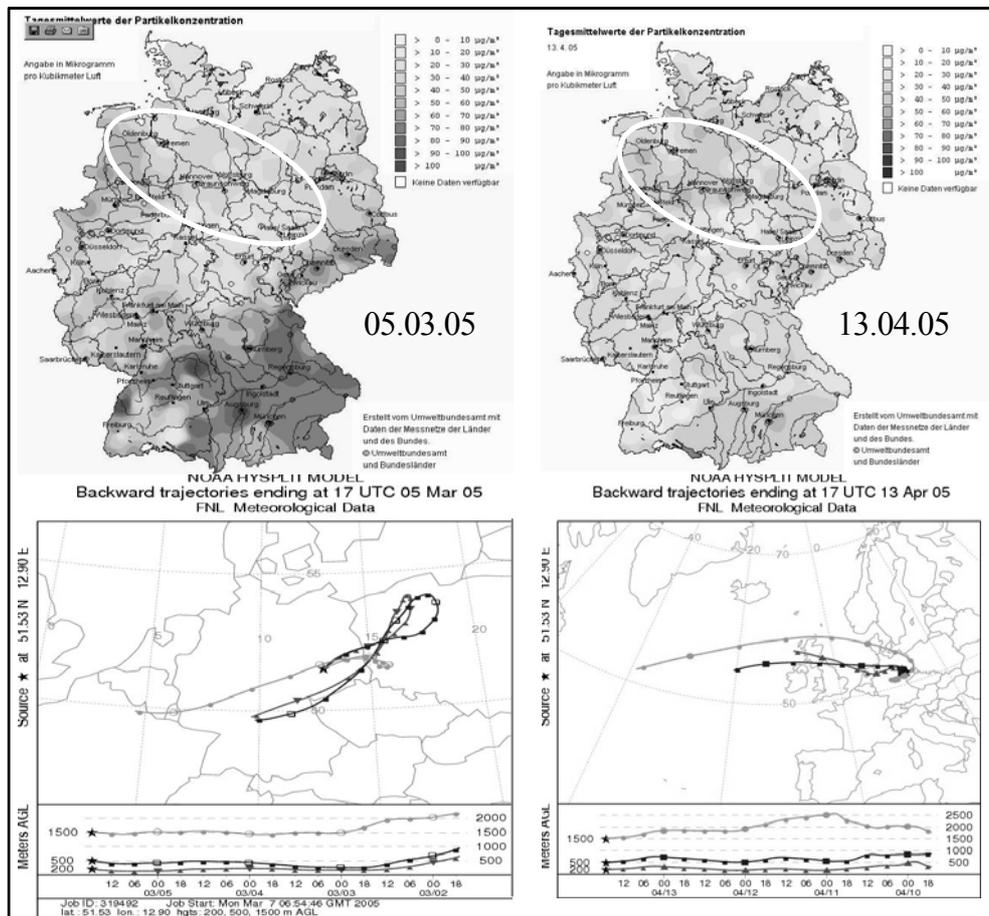
Die drei Standorte liegen in einem Gebiet Deutschlands, wo zeitweise durch landwirtschaftliche Aktivitäten bedingt größere flächenhafte  $\text{NH}_3$ -Emissionen vorkommen. In Verbindung mit Wetterlagen, die den Transport niederschlagsfreier trockener kontinentaler Luftmassen begünstigen, die bereits beträchtliche Mengen saurer Gase enthalten, könnte es

---

<sup>1</sup> Wir danken Herrn Markus Wallasch für die Bereitstellung der aktiv durchströmten Minidener.

<sup>2</sup> Wir danken Frau Lotti Thöni für die Bereitstellung von Passivsammlern nach Radiello.

zur großflächigen sekundären Partikelmassebildung, bei einem ohnehin hohen PM-Ausgangsniveau kommen. Abbildung 1.1 zeigt als Beispiel zwei Tage aus dem Frühjahr 2005. Am 05.03. strömte die Luftmasse lange über dem Kontinent (Deutschland, Tschechien und Polen), am 13.04. kommt die Luftmasse zwar vom Atlantik überströmte aber längere Zeit Deutschland. Beide Tage lassen sekundäre Partikelmassebildung im geplanten Untersuchungsgebiet vermuten.



**Abbildung 1.1:** Zwei Tage aus dem Jahr 2005 und die zugehörigen 96h-Rückwärtstrajektorien für jeweils 18:00 Uhr MEZ, die sekundäre Partikelmassebildung im Untersuchungsgebiet vermuten lassen. Quellen: PM<sub>10</sub>-Karten: Umweltbundesamt, Rückwärtstrajektorien: (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.htm>).

Die Anwendung eines Chemie-Transport-Modells erlaubt die Abschätzung der aus Vorläufergasen gebildeten sekundären Partikelmasse. Aus dem Emissionskataster werden Konzentrationsfeldern für SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub> berechnet. Mit Hilfe des am IfT vorhandenen Chemie-Transport-Modells LM-MUSCAT (LM, Lokalmodell des DWD, MUSCAT, Multi-Scale Atmospheric Transport Model, Wolke 2004a; Renner 2005), das eine on-line-Kopplung zum Lokalmodell des Deutschen Wetterdienstes (DWD) enthält, ist es möglich, die sekundäre Partikelmassebildung großflächig über die drei Standorte zu berechnen.

Es ergeben sich somit drei wesentliche Hauptaufgaben für die Untersuchungen an den drei Standorten innerhalb dieses Forschungsvorhabens:

1. Konzentrationsmessung für Partikelmasse mit Inhaltsstoffen (wasserlösliche Ionen) mittels High-Volume-Filtersammlern und für Vorläufergase ( $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$ ) mit kontinuierlichen Verfahren und Passivsammlern.
2. Vergleich der Messergebnisse von vorhandenen mit „neuen“ kontinuierlich arbeitenden  $\text{NH}_3$ -Messverfahren und Vergleich der Konzentrationsmessung für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  mittels Passivsammler mit den Mittelwerten anderer kontinuierlicher Verfahren.
3. Modellierung des Anteils sekundär gebildeter Partikelmasse aus den Vorläufergasen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_2$  für jeweils eine Frühjahrs- und Herbstepisode über den Raum der drei Standorte. Vergleich der berechneten und gemessenen Schadstoffkonzentrationen und Simulation des Einflusses veränderter  $\text{NH}_3$ -Emissionen auf die sekundäre Partikelmassebildung.

Bei der Projektdurchführung gab es keine wesentlichen technischen Probleme.

Durch verzögerte Lieferungen und einen technischen Ausfall des Kühlers beim TGA310 wurden die Experimente entgegen der ursprünglichen Planung nicht zum 31.12.2006 sondern erst im Februar 2007 abgeschlossen. Im Projektzeitraum wurden alle Investitionen für das Projekt getätigt und die geplanten Messungen und Tests vollständig durchgeführt. Vorgehensweise und Probleme bei der Projektdurchführung wurden bei entsprechenden Arbeitstreffen an den Beprobungsorten Hannover, Bösel und Melpitz sowie am IfT in Leipzig besprochen.

Die Vorstellung erster experimenteller und Modellierungs-Ergebnisse des Vorhabens erfolgte beim nationalen  $\text{NH}_3$ -Diskussionstreffen an der Forschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Braunschweig im November 2006.

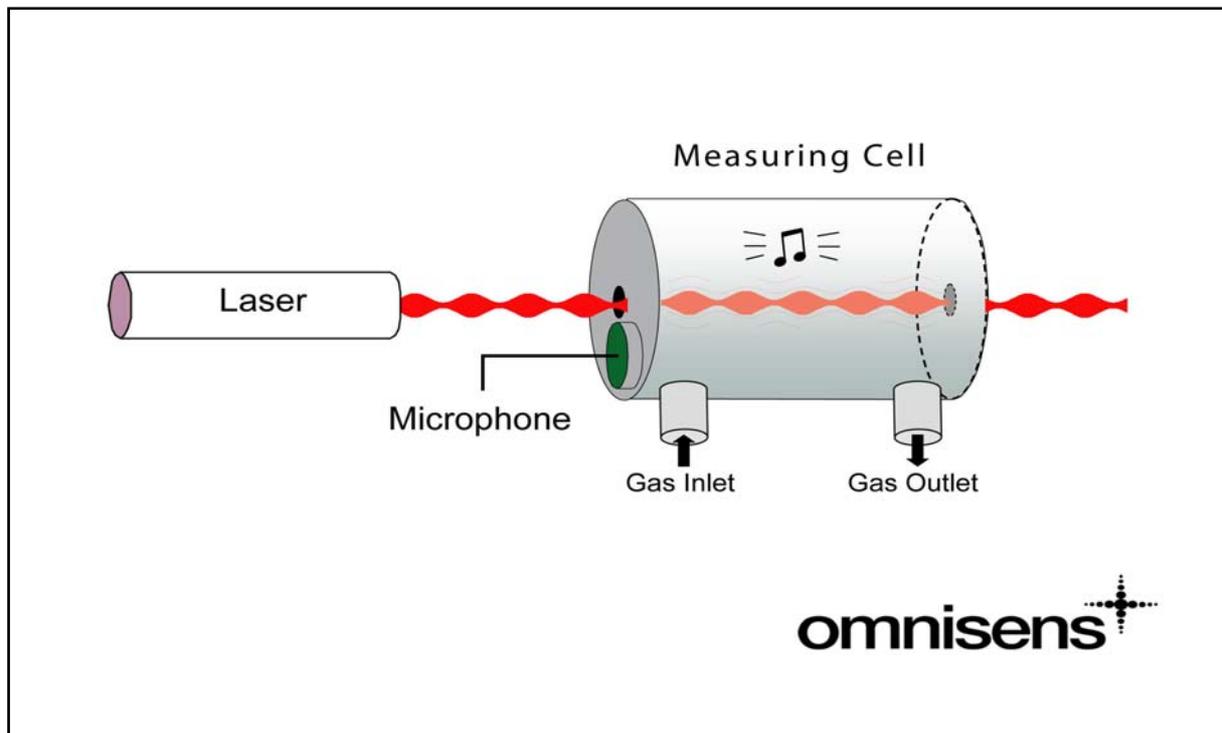
## 2. Probenahmestandorte, Mess- und Analyseverfahren, Labortests, Transact

### 2.2 Messverfahren

#### 2.1.1 Photoakustische NH<sub>3</sub>-Messung

Die Funktionsweise des TGA310 ist im Bedienhandbuch der Firma Omnisens, Morges, CH (OMNISENS 1999-2005) ausführlich erläutert und wird deshalb hier nur kurz zusammengefasst. Ein Anwendungsüberblick wird in Schilt et al. 2004 gegeben.

Ammoniak und Wasser werden mit Hilfe eines gepulsten CO<sub>2</sub>-Isotopenlasers photoakustisch quantifiziert (Pushkarsky et al., 2003, Pushkarsky et al., 2002). Dieses Messverfahren ist nach Herstellerangaben hochstabil. Die Empfindlichkeit der Messung wird durch ein spezielles Design der photoakustischen Messzelle wesentlich gesteigert. Die Zelle fungiert als akustischer Resonator. Dafür wird die Modulationsfrequenz des Lasers so adjustiert dass durch eine Mehrfachreflektion der Schallwellen an den Wänden der Zelle eine akustische Resonanz entsteht. Damit wird eine Signalverstärkung um den Faktor 500 erreicht. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Funktion der Messzelle.

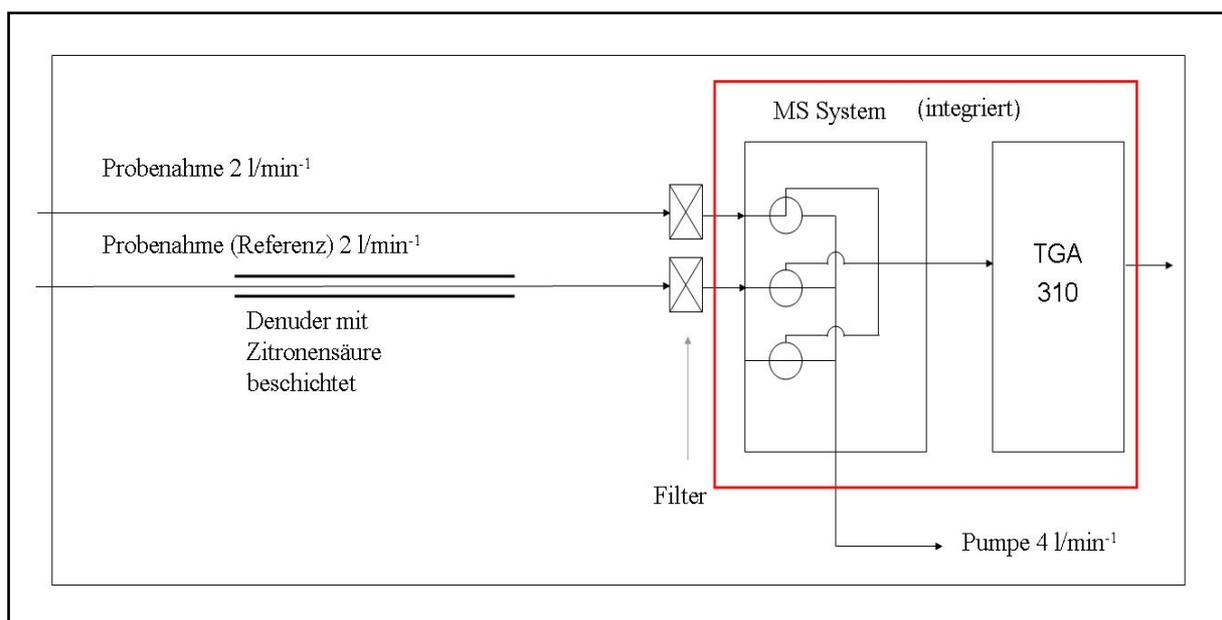


**Abbildung 2.1:** Funktion der Messzelle. Die Amplitude des Schalls ist direkt proportional der Konzentration.. Die Abbildung wurde nach einer Vorlage der Firma Omnisens gestaltet.

Die eigentliche Messeinheit wird kalibriert mit Zertifikat geliefert. Der Laser ist nach maximal einem Jahr Betriebszeit auszutauschen (Regeneration in der Herstellerfirma). Die Kalibration erfolgte beim Hersteller mit ammoniakfreier Luft und mit 50 ppm Ethylen, entsprechend 1001,1 ppb Ammoniak. Dieser Wert ist für eine Messung in der Umwelt eigentlich zu hoch, weshalb für dieses Vorhaben eine eigene Kalibrierstrategie mit NH<sub>3</sub> aus einer Permeation entwickelt wurde (vgl. Abschnitt 2.3).

Eine Ammoniakmessung in der Troposphäre ist nur möglich, wenn die Messung über zwei Kanäle erfolgt, da auch Wasser photoakustisch detektiert wird. Ein Kanal bietet ständig die zu messende Luft an (idealer Fluss 2 l/min). Über einen zweiten Kanal wird die zu messende

Luft parallel über einen mit Zitronensäure beschichteten Ringspaltendenuder (Feboe et al. 1989) geleitet, der so dimensioniert ist, dass ein Fluss von 2 l/min) laminar durchgeleitet wird, um enthaltenes Ammoniak durch Diffusion an die mit Zitronensäure beschichteten Wände zu entfernen („Ammoniak-Scrubber“). Atmosphärische Partikel werden durch die vor der Messzelle vorhandenen Filter zurückgehalten. Normalerweise können solche Filter in einem Ansaugkanal einen Memory-Effekt durch unkontrolliertes „Abdampfen“ von sich ansammelndem thermisch flüchtigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  verursachen ( $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$ ). Durch die kontinuierliche Probenahme in den beiden Kanälen verändern sich beide Filter nahezu gleichmäßig, so dass dieser Effekt durch die Differenzbildung weitestgehend ausgeglichen wird. Das Funktionsprinzip der Probenahme veranschaulicht Abbildung 2.2. Wasserdampf beeinflusst zusätzlich das gemessene  $\text{NH}_3$ -Signal, es wird deshalb eine eventuelle Änderung der Feuchte im Messzyklus mit einem Präzisionshygrometer registriert und das  $\text{NH}_3$ -Signal intern korrigiert. Der für diese Korrektur verbleibende Fehler wird vom Hersteller im Kalibrierprotokoll für das Hygrometer angegeben.



**Abbildung 2.2:** Veranschaulichung der alternierenden Probenahme ohne und mit einem zitronensäurebeschichteten Denuder zur Entfernung von  $\text{NH}_3$ . Für die Entfernung atmosphärischer Partikel dienen die vorgeschalteten Teflonfilter.

Die Software des Gerätes bietet die Möglichkeit, die Schaltzeiten auszuwählen und den Verlauf der Messung einmal über den Denuder und einmal direkt zu verfolgen. Abbildung 2.3 zeigt diesen „Diagnostik-Bildschirm“. Es werden im angewandten Messzyklus jeweils vier 30-Sekundenmittel (grüne Punkte) und vier 30-Sekundenmittel (blaue Punkte) von  $\text{NH}_3$  und Feuchte bzw. nur der Feuchte im Hintergrund (nach Abscheidung von  $\text{NH}_3$  im Denuder) gemessen. Die rot bzw. pink gekennzeichneten Messpunkte liegen in der „Übergangszeit“ und werden bei der Messwertberechnung nicht berücksichtigt.

Ein Messzyklus dauert im gezeigten Beispiel 20 mal 30 Sekunden. Davon erfolgt die direkte Messung vier mal 30 Sekunden und die über den Denuder ebenfalls vier mal 30 Sekunden. Aus diesen Messungen wird ein quasi 10-Minutenmittel der  $\text{NH}_3$ -Konzentration berechnet. Für den gesamten Testbetrieb im Projektzeitraum wurde dieses Zeitregime nicht verändert. Irreführend und nicht exakt ist die Beschriftung der y-Achse in Abbildung 2.3. Hier müsste anstelle von „ $\text{NH}_3$ “ z.B. „ $\text{NH}_3$ -Äquivalente“ stehen, da ja auch Wasser und eventuell weitere Spezies im Messkanal mit quantifiziert werden. Die umfassende Steuerungssoftware erlaubt die online-Anzeige der in Archiven abgelegten Daten. Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf einer Messreihe.

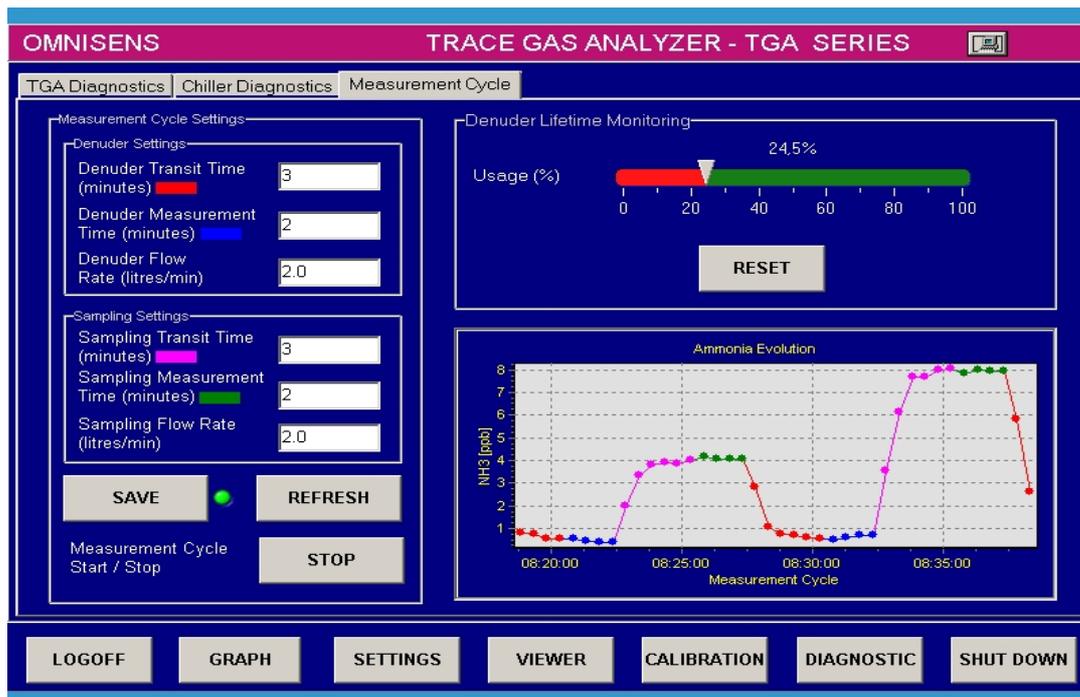


Abbildung 2.3: Diagnostik-Bildschirm während einer Messung am IfT am 29.03.2006.



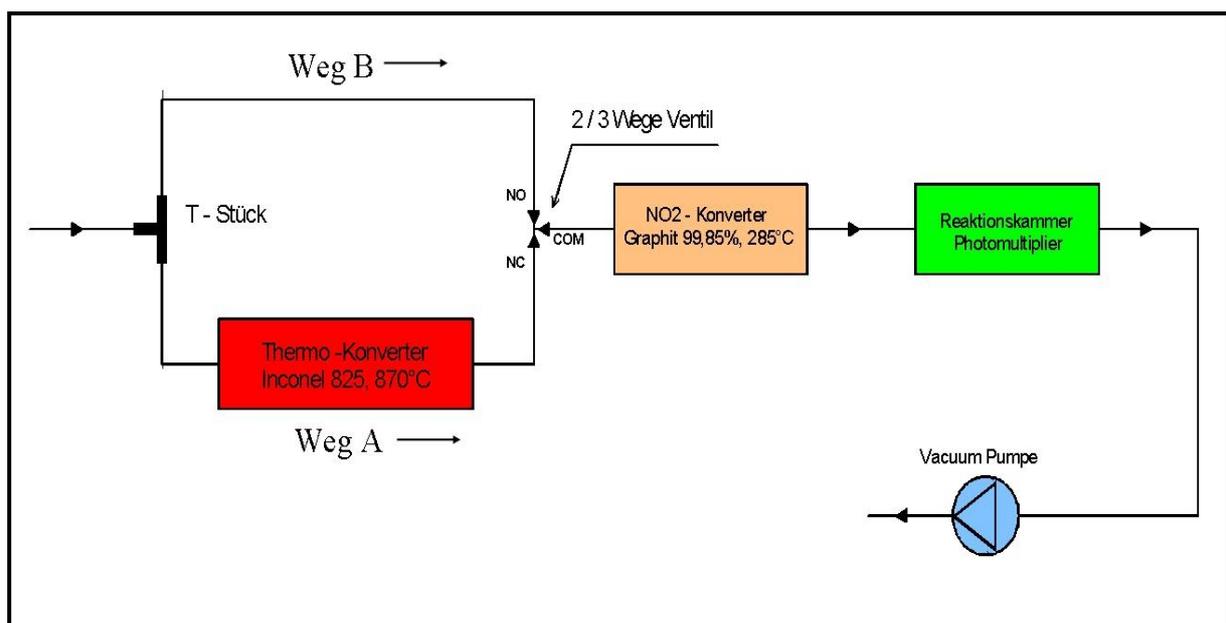
Abbildung 2.4: Verlauf einer Außenluftmessung am IfT am 24.03.2006.

Die abgespeicherten Daten können sehr komfortabel als Excelfiles exportiert werden. Es ist der Export einer ausführlichen Datentabelle aller 30-Sekundenmittel mit den Probenahmezuständen (Denudermessung, Messung oder Übergangszeit) bzw. einer Kurzform, die nur die Messwerte enthält, möglich. Vom Auftragnehmer wurden beide Dateien in der Form ddmmjjjj\_ddmmjjjj.xls bzw. für die Kurzform ddmmjjjj\_ddmmjjjj\_kurz.xls als Wochendateien abgelegt. Leider werden von der Software noch zusätzliche Meldungen über die jeweils aktuelle Datenablage direkt in der Zeittabelle abgelegt, wodurch die Zeit nicht synchron zur Spaltenzahl der entstehenden Tabelle verläuft. Es müssen deshalb die Datei ddmmjjjj\_ddmmjjjj\_kurz.xls mit Hilfe einer Excel-Filterfunktion relativ aufwändig davon

befreit und zurückgespeichert werden. Die Datei ddmmjjjj\_ddmmjjjj.xls erhielt nach dem Filtern den Namen ddmmjjjj\_ddmmjjjj\_ohnearchiv.xls und wurde jeweils separat abgespeichert. Vom Auftragnehmer wurde eine zusätzliche Exceldatei zur vollständigen Visualisierung aller wichtigen Messgrößen entwickelt (ddmmjjjj\_ddmmjjjj\_kurz\_bearbeitet.xls), da die Standardsoftware nicht die Darstellung zusätzlicher Messgrößen bzw. der Funktion des Diagnostik-Bildschirms erlaubt. Der Auftragnehmer hielt eine Kontrolle dieser Daten, zumindest bei den Testläufen in der Troposphäre, zur Beurteilung der Datenqualität für unbedingt notwendig. Die in Abbildung 2.3 erkennbare Denuderverbrauchsanzeige funktionierte nur unzuverlässig, da sie wahrscheinlich nur das Produkt aus Ammoniakkonzentration und Zeit verfolgt, der reale „Denuderverbrauch“ (Umsatz von Zitronensäure mit  $\text{NH}_3$ ) aber zusätzlich von der Feuchte abhängt.

### 2.1.2 Modifiziertes Chemilumineszenz-Verfahren ( $\text{NH}_3$ )

Dieses Messgerät ist eine Modifikation eines  $\text{NO}_x$  Monitors Typ TE42 (Thermo Environmental Instruments Inc., USA), die durch den Auftraggeber ausgeführt wurde. Das Prinzip besteht darin, Ammoniak möglichst quantitativ zu  $\text{NO}_x$  zu oxidieren. Die Oxidation erfolgt in einem zusätzlichen Thermo-Konverter, der mit dem Kontakt „Inconel 825“ gefüllt ist und bei einer Temperatur von  $870^\circ\text{C}$  betrieben wird. Dieser Thermo-Konverter befindet sich in einem Bypass zum nachgeschalteten Graphit-Konverter zur Reduktion von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$ . Es wird dem System alternierend Luft zugeführt ohne eine Oxidation von  $\text{NH}_3$  oder das in der Luft enthaltene Ammoniak wird zusätzlich über den Thermo-Konverter zu  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ) oxidiert.  $\text{NO}$  wird nach dem Prinzip der Chemilumineszenz gemessen. Es reagiert ein  $\text{NO}$ -Molekül mit Ozon zu Sauerstoff und energetisch angeregtem  $\text{NO}_2$ . Dieses angeregte  $\text{NO}_2$  geht sofort unter Abgabe von Lichtquanten, die mit einem Photomultiplier gemessen werden, in den Grundzustand zurück. Die Lichtausbeute ist ein Maß für die  $\text{NO}$ -Konzentration. Abbildung 2.5 veranschaulicht das Messprinzip. Die  $\text{NH}_3$ -Konzentration ist proportional der Differenz zweier  $\text{NO}$ -Konzentrationen: Die der Luft und des darin enthaltenen im Graphit-Konverter zu  $\text{NO}$  umgesetzten  $\text{NO}_2$  und des zusätzlich aus  $\text{NH}_3$  entstehenden  $\text{NO}_x$  (Weg A) minus der  $\text{NO}$ -Konzentration aus der Luft ( $\text{NO}$  und zu  $\text{NO}$  umgesetztes  $\text{NO}_2$  ohne  $\text{NH}_3$ -Oxidation, Weg B).



**Abbildung 2.5:** Messprinzip des modifizierten TE42 zur  $\text{NH}_3$ -Konzentrationsmessung als Differenz zweier  $\text{NO}$ -Konzentrationen (Messung über Chemilumineszenz). Zeichnung E. Helmholz und H. Rienecker, GAA Hildesheim.

### 2.1.3 Kontinuierliche nasschemische NH<sub>3</sub>-Messung

Für die kontinuierliche Messung von Ammoniak ist ein relativ aufwendiges nasschemisches Verfahren verbreitet. Es sind dies rotierende, laminar durchströmte, nasse Ringspaltdenuder (Keuken et al. 1988). Durch Absorption in einer sauren Natriumhydrogensulphatlösung oder Wasser wird gasförmiges Ammoniak aus dem troposphärischen Aerosol abgetrennt und Partikel passieren den Denuder. Es erfolgt eine basische Verdrängung des in der Absorptionslösung abgeschiedenen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> als gasförmiges Ammoniak, das durch eine Membran in hochreines Wasser diffundiert. In dieser wässrigen Lösung wird das erneut entstehende NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konduktometrisch detektiert. Dieses Prinzip wurde erstmalig kommerziell realisiert im Ringspaltdenudersystem AMANDA (Wyers et al. 1993). Von diesem System gibt es eine Variante zur Gradientenmessung, die drei Denuder mit einem Detektor kombiniert. Die drei Denuder können in unterschiedlichen Höhen über Grund installiert werden, um in Kombination mit mikrometeorologischen Daten nach der Gradientenmethode Flüsse von NH<sub>3</sub> berechnen zu können (Spindler et al. 2001a). Weit verbreitet ist die Variante mit einem Denuder zur NH<sub>3</sub>-Konzentrationsmessung. Der Auftragnehmer hat in den Jahren vor 2003 ein AMANDA-Gradienten-System an der Forschungsstation in Melpitz betrieben (Spindler et al. 2001b). Dieses System wird wegen hohen Verbrauchs an Absorptionslösung und Verschleiß jetzt nicht mehr eingesetzt. Abbildung 2.6 zeigt das System.

Dieses nasschemische Verfahren wurde prinzipiell in der AiRRmonia®, (Mechatronics, Horn, The Netherlands) stark miniaturisiert realisiert (Erisman et al. 2001; Emmenegger et al. 2005). Der Ringspaltdenuder und der bisherige Detektor wurden durch eine zur Membran hin

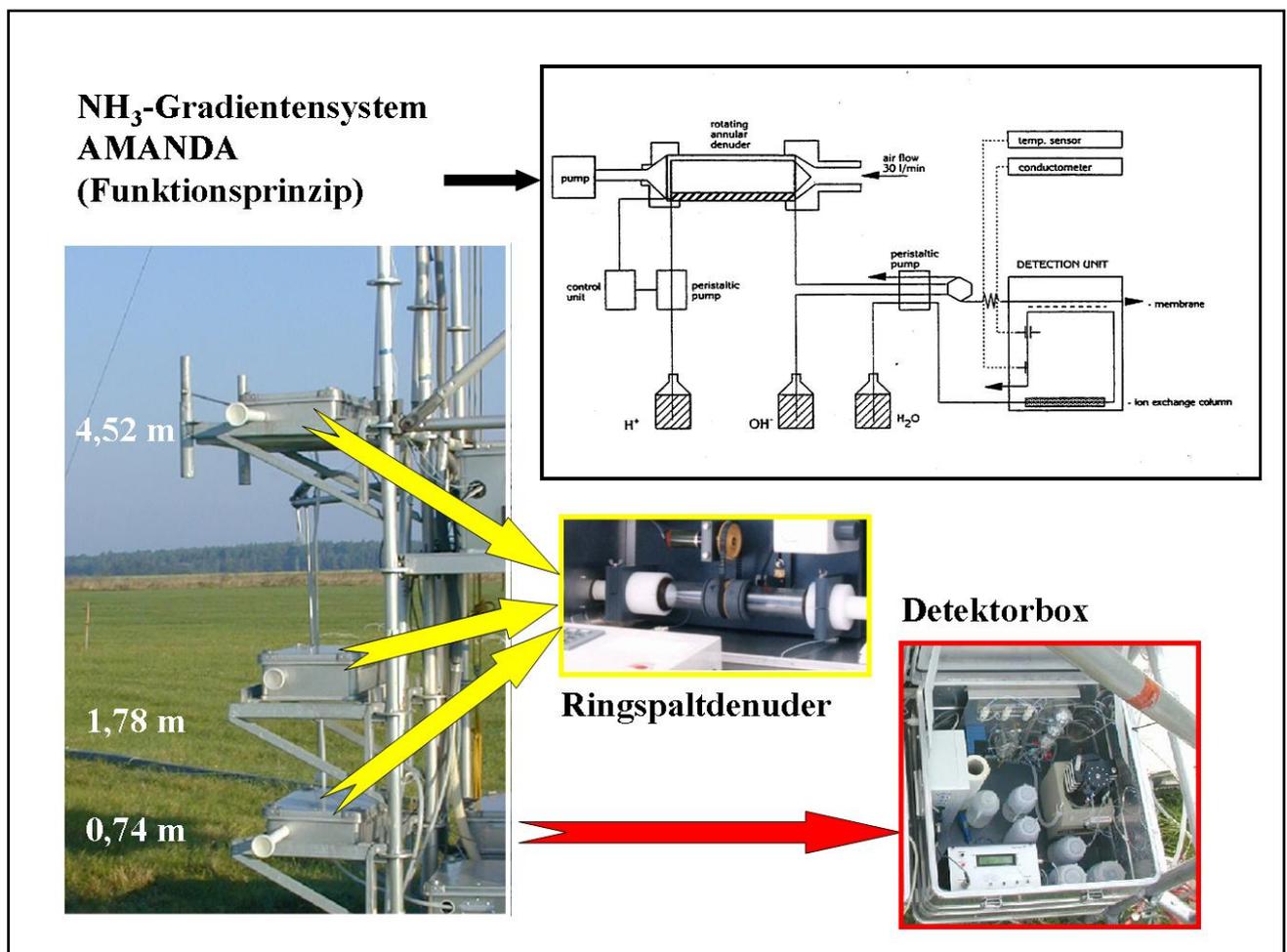


Abbildung 2.6: AMANDA-System in Melpitz, Funktionsprinzip (nach ECN, Petten, The Netherlands, Gradientensystem, Ringspaltdenuder und Detektorbox.

offenen Kapillare ersetzt, die laminar durchströmt wird. Dabei geht  $\text{NH}_3$  über die Membran in die Absorptionslösung. Die Detektion erfolgt über die zweite Membran nach basischer Verdrängung von  $\text{NH}_4^+$  als gasförmiges  $\text{NH}_3$  und erneuter Aufnahme in hochreinem Wasser mit anschließender konduktometrischer Detektion (als  $\text{NH}_4^+$ ). Abbildung 2.7 zeigt schematisch die Realisierung der Ammoniakmessung in der AiRRmonia®. Erfahrungen für eine kontinuierliche  $\text{NH}_3$ -Konzentrationsmessung mit der AiRRmonia® liegen beim Auftragnehmer vor. Aufgrund seines gegenüber den anderen untersuchten Verfahren grundsätzlich verschiedenen Messprinzips wurde dieses Gerät in den Messverfahrensvergleich einbezogen (vgl. Abschnitt 2.1.3).

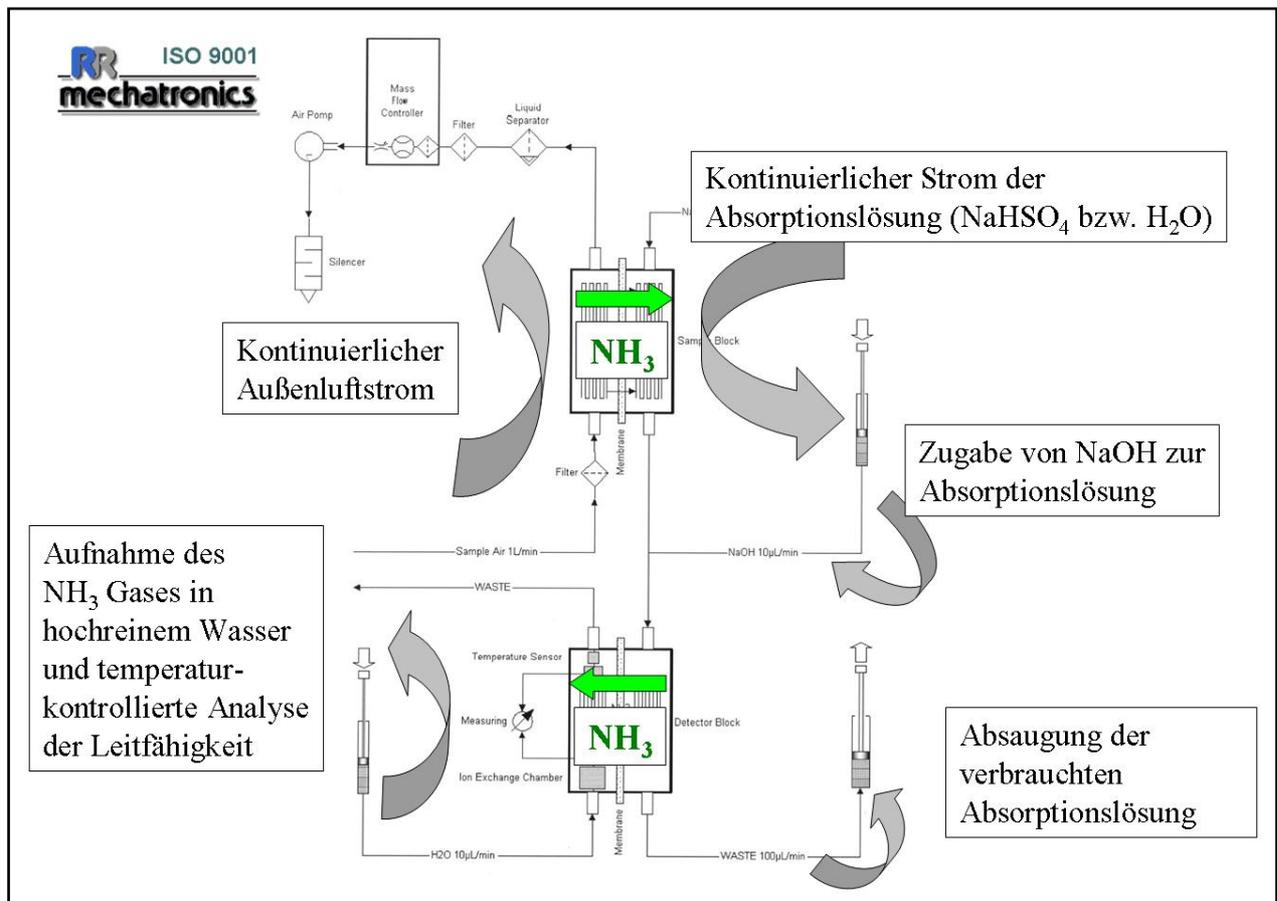


Abbildung 2.7: Realisierung der  $\text{NH}_3$ -Messung in der AiRRmonia® (schematisch)



Abbildung 2.8: Ammoniakmesssystem AiRRmonia®, links Spritzenpumpe, rechts zur Teflonmembran offenes Kapillar-Kanalsystem (Denuder) zur Abscheidung von  $\text{NH}_3$  aus der Probenluft.

#### 2.1.4 Messung von SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Ozon und PM im Messnetz

Neben der Messung meteorologischer Parameter erfolgt die Messung der Spurengase SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und Ozon im Niedersächsischen Messnetz und an der Forschungsstation des IfT in Melpitz nach den physikalischen Standardverfahren, für die kommerziell Gasmonitore zur Verfügung stehen. Die zugrunde liegenden Messprinzipien sind für SO<sub>2</sub> die gepulste UV-Fluoreszenz, für NO<sub>x</sub> (NO und NO<sub>2</sub>) die Chemilumineszenz von angeregtem NO<sub>2</sub> (Reaktion mit Ozon, NO<sub>2</sub> wird vorher zu NO reduziert). Die Messung von Ozon erfolgt mit Hilfe der UV-Absorption. Partikel PM<sub>10</sub> werden im Messnetz hauptsächlich mit Beta-Staubmetern als gleitendes 24 Stundenmittel registriert. Für die Bestimmung der Partikelmassenkonzentration und der Konzentration wasserlöslicher Ionen standen in diesem Vorhaben an den drei Probenahmestandorten Bösel, Hannover und Melpitz DIGITEL-Filtersammler DAH-80 (Riemer Messtechnik) zur Verfügung.

#### 2.1.5 Passivsammler NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>

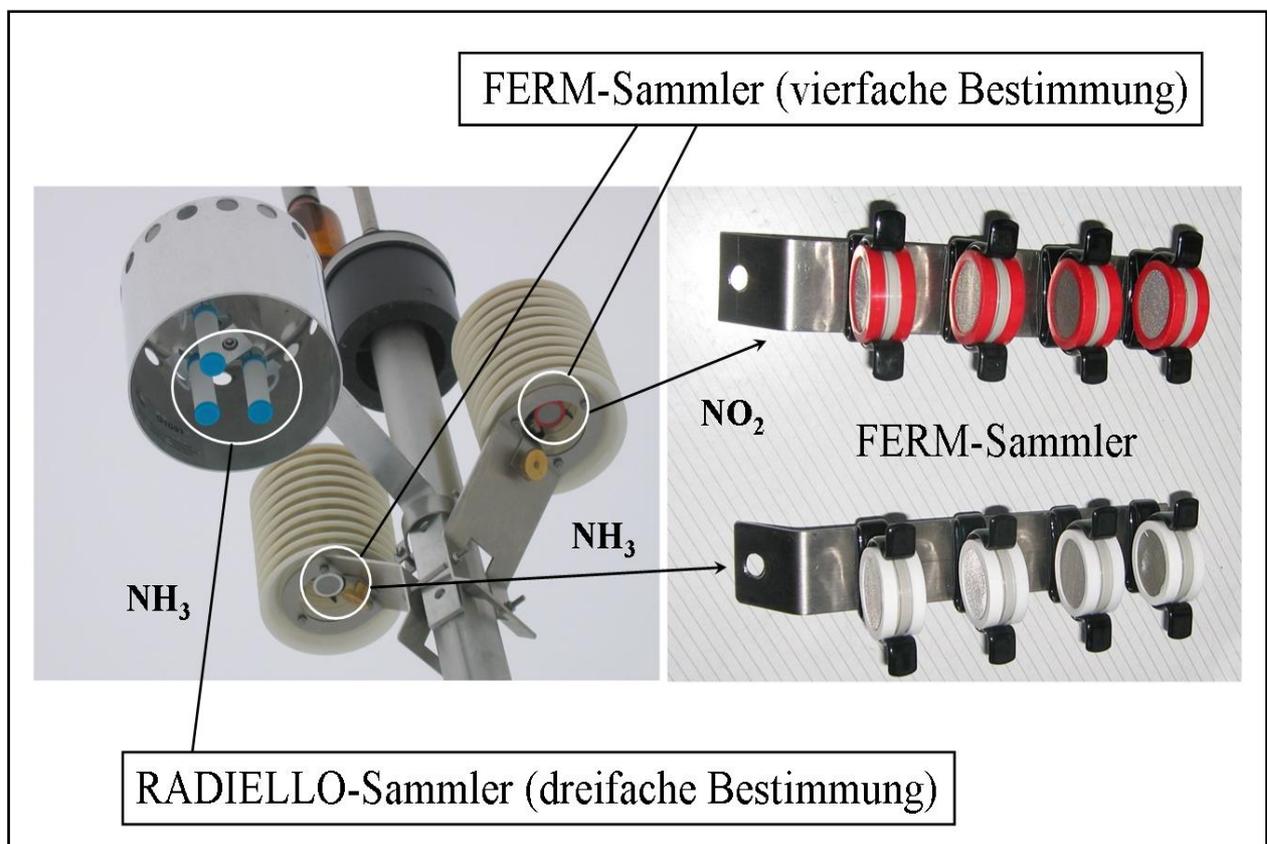
Es wurden für NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> Passivsammler des Typs FERM verwendet (Ferm 2005, Kirchner et al. 2002 und 2005). Es erfolgte eine jeweils monatliche Beprobung dieser Passivsammler in Melpitz, Hannover (Göttinger Straße) und in Bösel. Die Sammler wurden direkt bei M. Ferm (Swedish Environmental Research Institute Ltd., IVL, Göteborg, Schweden) bestellt und nach der Beprobung dorthin zurück zur Analyse geschickt. Der Versand zur Analyse erfolgte jeweils direkt nach Abschluss der monatlichen Probenahme. Zum Schutz vor Sonneneinstrahlung und Niederschlag wurden die jeweils vier parallel zu beprobenden Diffusionssammler nach Ferm als Wetter- und Strahlungsschutz in ein Gehäuse der Firma Thies GmbH, Deutschland, eingehängt. Die zentralsymmetrische Geometrie der Beprobungsgehäuse lässt eine gleichberechtigte Anströmung aus allen Richtungen während der integrierenden Probenahme zu. Um an allen drei Stationen für NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> gleiche Bedingungen zu haben, wurden sechs Gehäuse durch den Auftraggeber so umgebaut, dass sie jeweils vier Sammler zur parallelen Beprobung aufnehmen konnten. Abbildung 2.9 zeigt zwei dieser Beprobungsgehäuse.



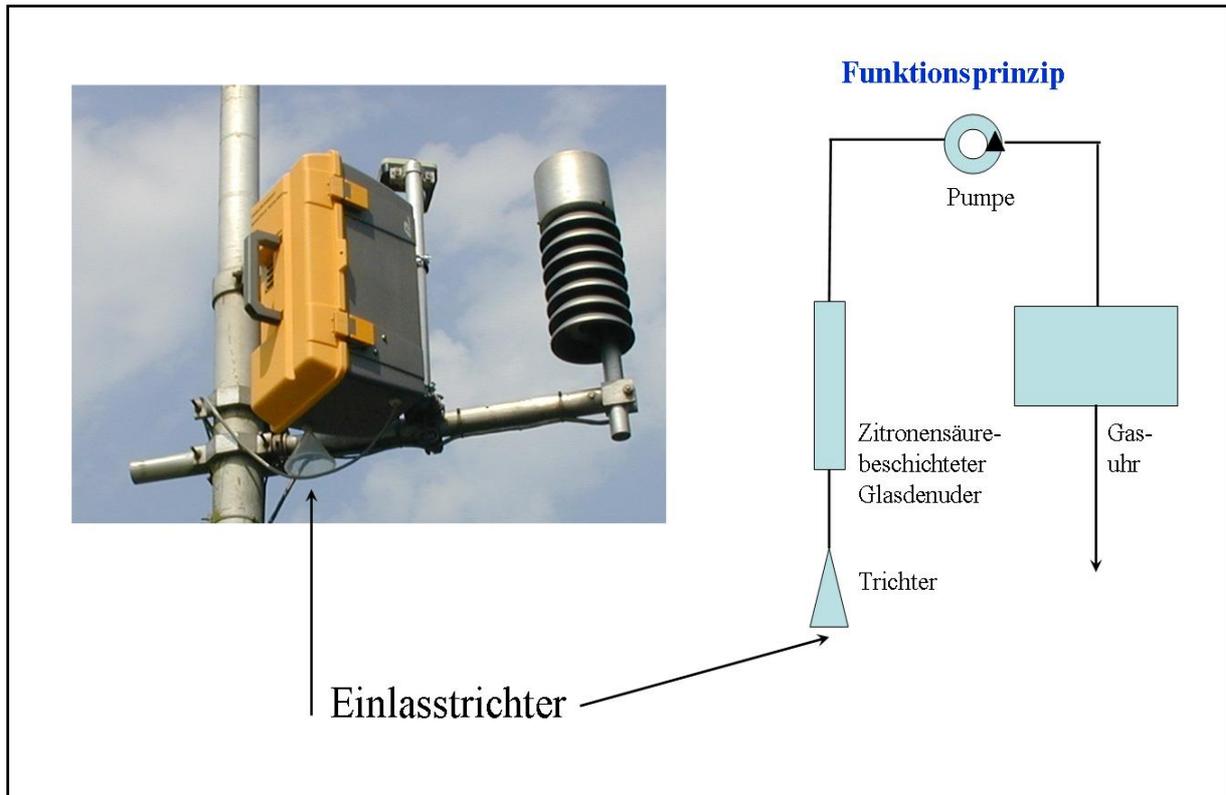
**Abbildung 2.9:** Beprobungsgehäuse für die Aufnahme von bis zu vier Diffusionssammlern nach FERM.

Zusätzlich konnten in die Vergleichsmessungen für  $\text{NH}_3$  auf freiwilliger Basis der jeweiligen Betreiber noch ein Passivsammlersystem nach Radiello (Fondazione Salvatori Maugeri), betrieben durch Frau L. Thöni, Forschungsstelle für Umweltbeobachtung, Rapperswil, Schweiz, einbezogen werden (Thöni und Seitler 2002 und 2006). Dafür wurden die drei zur parallelen Beprobung an jeder Station vorgesehenen Sammler jeweils zugeschickt und unmittelbar nach der Beprobung zur Analyse zurückgeschickt. Diese Sammler konnten in Melpitz für 13 Monate, in Hannover für 6 Monate und in Bösel für 7 Monate in den Vergleich einbezogen werden und waren jeweils mit dem TGA 310 zusammen verfügbar (vgl. auch Abschnitt 3.4). Die Anordnung der Passivsammler in Melpitz zeigt Abbildung 2.10 .

Ein weiteres System, ein integrierend sammelnder Minidenuder, wurde für den Vergleich mit dem TGA310 durch das Umweltbundesamt zur Verfügung gestellt (Erisman et al. 2001b). Hier wird  $\text{NH}_3$  in einem mit Zitronensäure beschichteten einfachen Glasrohr gesammelt. Zur Bestimmung des beprobten Luftvolumens dient eine Gasuhr. Die präparierten Minidenuder wurden zur Verfügung gestellt und nach der Beprobung zur Analyse versandt. Den Aufbau des einfachen Sammelsystems und die Funktionsweise zeigt Abbildung 2.11 .



**Abbildung 2.10:** Passivsammler des Typs FERM und RADIELLO an der Forschungsstation Melpitz. Das rechte Bild zeigt die Vorrichtung für die Aufnahme der FERM-Sammler für  $\text{NO}_2$  (roter Ring) und  $\text{NH}_3$  (weißer Ring). Die drei Radiello-Sammler befinden sich in einer speziellen Halterung mit Wetterchutz (linkes Bild).



**Abbildung 2.11:** Der UBA-Minidenuder ist in einer Kunststoffwerkzeugkiste, die als Wetterschutz dient, untergebracht. Am unteren Ende ist der Ansaugtrichter zu sehen.

### 2.1.6 Partikelsammler und PM-Analyse

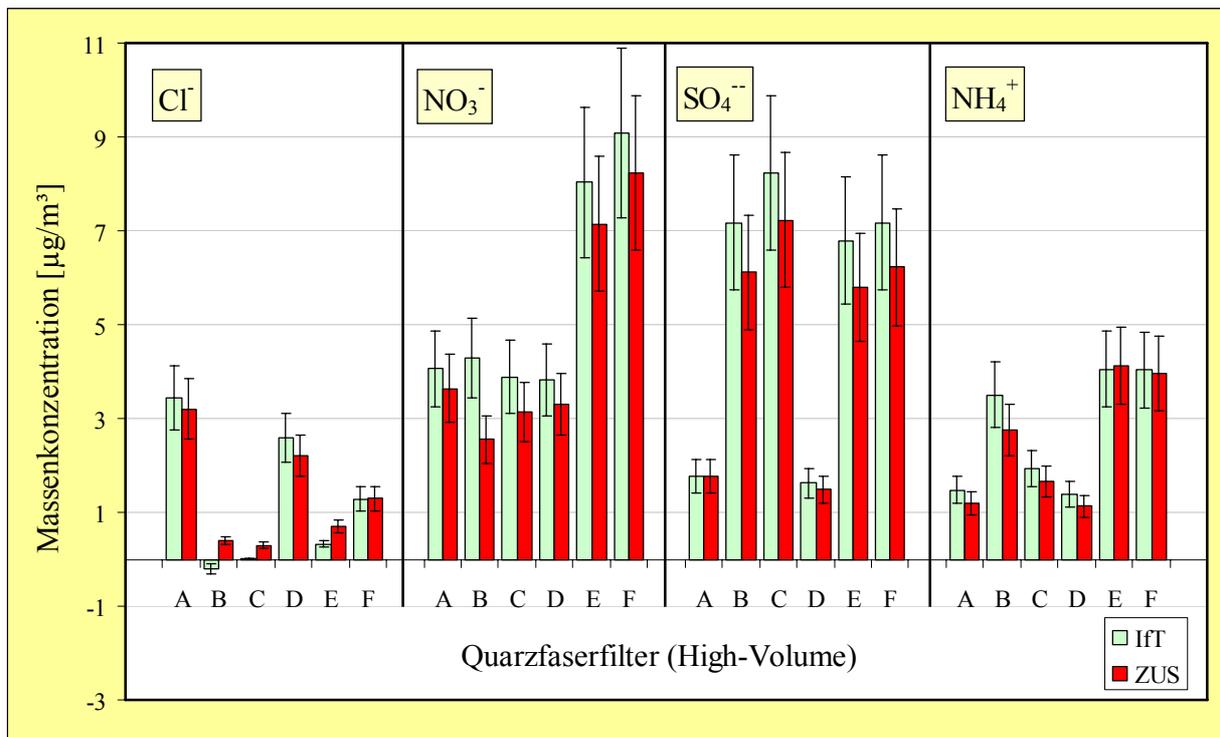
Partikel wurden mit Hilfe von High-Volume Sammlern DHA-80 (DIGITEL-Sammler, Riemer Messtechnik) gesammelt. Solche Sammler für  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  in Melpitz zeigt Abbildung 2.12. Die Filtersammler haben einen Luftdurchsatz von  $30 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ . Die verwendeten Filter sind in Melpitz Quarzfaserfilter (Munktell, Schweden, Typ MK 360) und in Bösel und Hannover Quarzfaserfilter (Schleicher & Schuell, Deutschland). Die Massebestimmung erfolgt für Melpitz am IfT in Leipzig und für Bösel und Hannover am GAH. Die Anionen- und Kationengehalte werden nach zweistündiger Extraktion in Reinstwasser mittels Ionenchromatographie (Metrohm) durch Leitfähigkeitsdetektion für alle anfallenden Filter am IfT quantifiziert. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Ionenanalytik auch zu weiteren Stationen im Niedersächsischen Messnetz beurteilen zu können, wurden Teile zufällig ausgesuchter Filterproben sowohl am IfT als auch am GAH ionenchromatographisch analysiert. Am GAH erfolgt die Extraktion mit Wasser für 15 Minuten mit anschließender Zentrifugation, die IC-Analyse erfolgt mit einem photometrischen Detektor (Dionex). Abbildung 2.13 zeigt, dass die beiden etwas unterschiedlichen und etablierten Analyseverfahren von GAH und IfT, innerhalb der Fehlertoleranz von  $\pm 20\%$ , zu gut vergleichbaren Ergebnissen führen. Generell scheinen die Ergebnisse für das IfT etwas über denen des GAH zu liegen. Hier könnte die etwa 8 mal längere Extraktionszeit eine Rolle spielen.

Die Probenahme erfolgte für  $PM_{10}$  und  $PM_{2.5}$  jeden zweiten Tag und für  $PM_1$  alle 6 Tage (nur in Melpitz) mit dem 1. Januar 2006 beginnend für 13 Monate. In Bösel und Melpitz wurden  $PM_{10}$  und  $PM_{2.5}$  täglich gemessen, zusätzlich sind Proben für  $PM_1$  mindestens an jedem 6. Tag verfügbar (beginnend mit dem 1. Januar 2006, in zwei spezielle Beprobungszeiträume, Juni 2006 und 8. Januar bis 31. Januar 2007, tägliche  $PM_1$ -Proben). In Hannover erfolgten die

PM<sub>10</sub>-Messungen in der Göttinger Straße (Verkehrstation, diese Messungen mussten mit dem 9. Mai 2007 zugunsten der Fortführung der Messungen für PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> in Bösel eingestellt werden) und auf dem Dach des ehemaligen „Hanomag“-Gebäudes oberhalb der Göttinger Straße.



**Abbildung 2.12:** Drei DIGITEL-Filter Sammler DHA80 an der IfT-Forschungsstation Melpitz  
Links hinten der Sammler für PM<sub>10</sub>, in der Mitte für PM<sub>2.5</sub> und im Vordergrund rechts der Sammler für PM<sub>1</sub>.



**Abbildung 2.13:** Vergleich der ionenchromatographischen Analyse zwischen IfT und GA (ZUS) für Chlorid, Nitrat, Sulfat und Ammonium, jeweils für 6 unterschiedliche Proben (A-F). Es wurde die 20 % Fehlertoleranz angegeben.

## 2.2 Probenahmestandorte

### 2.2.1 Melpitz

Die Messungen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$  (Passivsammler und zeitlich hochauflösende Verfahren) und die Sammlung von Partikeln  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  und  $\text{PM}_1$  wurden an der Forschungsstation Melpitz ( $12^\circ 55' 40''$  OL,  $51^\circ 31' 32''$  NB, 86 m über NN) des IFT ausgeführt. Die Forschungsstation liegt, ca. 50 km in nordöstlicher Richtung von Leipzig, bei Torgau auf einer Weide im Urstromtal der Elbe (Abbildung 2.14). Die Forschungsstation ist in Zusammenarbeit des Umweltbundesamtes mit dem IFT EMEP Station für spezielle Messaufgaben (Level 3) und integriert in das EU-Projekt EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research, vgl. Flossmann et al. 2006). Der Standort wurde in unterschiedlichen Forschungsvorhaben des IFT seit 1992 meteorologisch, spurengaschemisch und hinsichtlich der Partikelimmission charakterisiert und mit anderen europäischen Standorten verglichen. (z.B. Spindler et al. 1996; Brüggemann und Spindler, 1999; Erisman, et al. 2001b; Stratmann et al. 2003; Arnold et al. 2003; Gnauk et al., 1997; Spindler et al., 2001a; Spindler, et al. 1999; Spindler et al. 2004; Putaud et al. 2004, Herrmann et al. 2006). Der Standort eignet sich für die vorgesehenen Messungen, da er über die notwendige Infrastruktur verfügt. Melpitz erreichen mit der Hauptwindrichtung Südwest atlantische Luftmassen, die große Teile des Bundesgebietes überströmt haben und dessen Emissionen in sich tragen. Bei der zweithäufigsten Windrichtung Ost werden in meist trockenen Hochdruckwetterlagen stark anthropogen verunreinigte Luftmassen direkt grenzüberschreitend aus Gebieten Osteuropas herantransportiert. Der Standort liegt für Mitteleuropa relativ weit entfernt von großen Emittenten und ist repräsentativ für die Messung von Hintergrundkonzentrationen. Im Vergleich zu den anderen beiden Standorten (Bösel und Hannover) zeigt Melpitz kontinentales Klima mit heißen trockenen Sommern und relativ kalten Wintern.

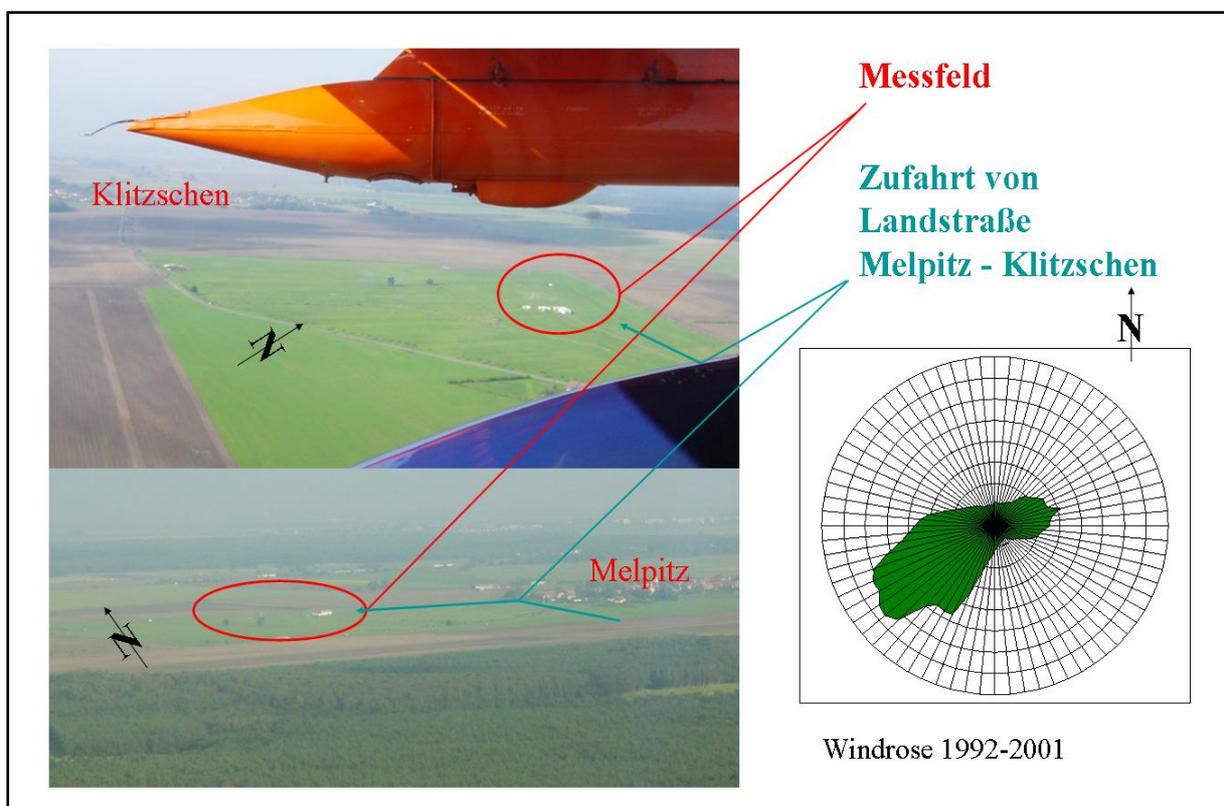


Abbildung 2.14: Luftbilder der Forschungsstation Melpitz und Windrose (Fotos Bange 2001).

## 2.2.2

## Hannover

Für Hannover sind zwei Standorte zu beachten. Zum einen die Station des Lufthygienischen Überwachungssystems Niedersachsen (LÜN), die sich auf dem Dach des Gebäudes des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie 32 m über der Göttinger Straße befindet (vgl. Abbildung 2.15) und zum zweiten die Verkehrsstation unmittelbar in der viel befahrenen Göttinger Straße (vgl. Abbildung 2.16). Beide Probenahmestandorte liegen auf  $09^{\circ} 43' 01''$  OL und  $52^{\circ} 21' 38''$  NB, das Niveau der Göttingerstraße befindet sich auf 54 m über NN.

Die Vergleichsmessungen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$  (Passivsammler und zeitlich hochauflösende Verfahren) erfolgten unmittelbar an der Verkehrsstation Göttinger Straße. Die Sammlung von Partikeln  $\text{PM}_{10}$  für die chemische Analyse erfolgte für alle 13 Monate auf dem Dach des Gebäudes 32 m über der Göttinger Straße. Bis zum 9. Mai 2006 wurde auch  $\text{PM}_{10}$  an der Verkehrstation in der Göttinger Straße gesammelt und innerhalb dieses Vorhabens analysiert. Die Göttinger Straße in Hannover verläuft von Süd nach Nord-Nordwest. Die Umgebung in Hauptanströmungsrichtung (westlich) ist geprägt durch das ehemalige Hanomag-Industriegelände (jetzt Firma Kamatsu-Hanomag AG), in östlicher Richtung befindet sich 4-6 stöckige städtische Bebauung. Teile der Industriegebäude wurden zurückgebaut und das Gelände wird durch Baumärkte und Speditionen mit großen Frei- und Parkplatzflächen geprägt (vgl. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie 2004).



**Abbildung 2.15:** Lufthygienisches Überwachungssystem Niedersachsen (LÜN), Station auf dem Dach des Gebäudes des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, 32 m über der Göttinger Straße.



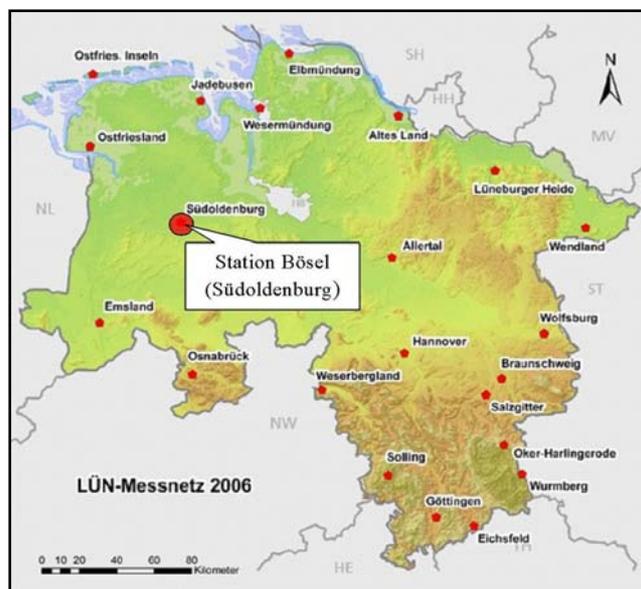
**Abbildung 2.16:** Lufthygienisches Überwachungssystem Niedersachsen (LÜN), Verkehrsstation in der Göttinger Straße (Blick in Fahrtrichtung Deisterplatz).

### 2.2.3

### Bösel

Die Station des Lufthygienischen Überwachungssystems Niedersachsen (LÜN) befindet sich in Randlage der Kleinstadt Bösel. Bösel liegt im Landkreis Cloppenburg nördlich von Cloppenburg und südwestlich von Oldenburg. Die Stadt hat etwa 7500 Einwohner. Der Landkreis Cloppenburg ist durch intensive Tierhaltung gekennzeichnet. Die Station liegt 34 m über NN, bei  $07^{\circ} 56' 37''$  OL und  $52^{\circ} 52' 59''$  NB am Rande der Gemeinde Bösel auf einem freien Platz in Nähe eines Wohnhauses. Die nächsten landwirtschaftlichen Anwesen sind ca. 200 bis 300 m entfernt (nach: Niedersächsisches Landesamt für Ökologie 2004, vgl. Abbildung 2.17).

Die Vergleichsmessungen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$  (Passivsammler und zeitlich hochauflösende Verfahren) erfolgten unmittelbar an der Verkehrsstation Göttinger Straße. Die Sammlung von Partikeln  $\text{PM}_{10}$  und  $\text{PM}_{2.5}$  für die chemische Analyse erfolgte an dieser Station für alle 13 Monate. Den Container der Station zeigt Abbildung 2.18.



**Abbildung 2.17:**  
Die Station Bösel (Südoldenburg) im LÜN.



**Abbildung 2.18:** Station Bösel August 2006, Blick aus nordwestlicher Richtung. Es sind die Einlässe für die DIGITEL-Filternsammler DHA-80 und die „Werkzeugkiste“ mit dem UBA-Minidenuder zu erkennen.

## 2.2.4

### Transact

Unter dem Begriff „Transact“ wird eine Strecke bezeichnet, an der entlang die drei Messstationen Melpitz, Hannover und Bösel innerhalb des Projektes AMMONISAX angesiedelt sind. Dieser Transact liegt vollständig innerhalb des Modellierungsgebietes mit der höchsten Auflösung (N2-Gebiet, vgl. Abbildung 5.3 und Abschnitt 5.4.2.2).

Die Stationen wurden so ausgewählt, dass sich entlang des Transacts unterschiedliche klimatische Bedingungen ergeben. So herrscht im Mittel im meeresnahen Bösel ein feuchteres Klima mit ausgeglicheneren Temperaturen zwischen Sommer und Winter als im mehr kontinental geprägten Melpitz, wo der zu erwartende Unterschied zwischen Sommer- und Wintertemperaturen höher ist und weniger Niederschläge fallen als in Bösel. An den drei Standorten sind unterschiedliche  $\text{NO}_2$ -, Ammoniak- und Partikelimmissionen zu erwarten. Die  $\text{NH}_3$ -Konzentration in Bösel wird z.B. geprägt durch Emissionen aus intensiver Tierhaltung in der unmittelbaren Umgebung. Melpitz liegt im urbanen Hintergrund quellenfern von anthropogenen Emissionen. Es sind deshalb geringere  $\text{NO}_2$ -, Ammoniak- und Partikelmassekonzentrationen zu erwarten. Am Standort Hannover, Göttinger Straße, kommen zusätzlich die typischen verkehrsbedingten Emissionen für  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Partikel hinzu. Mit dem zu charakterisierenden TGA310 wurden an allen drei Standorten kontinuierliche Vergleichsmessungen für jeweils etwa drei Monate durchgeführt, um das Gerät bei unterschiedlich hohen  $\text{NH}_3$ -Immissionen und unter unterschiedlichen klimatischen Bedingungen zu testen. Der Zeitraum von etwa 10 Monaten, der dafür im Projekt verfügbar war, machte den Kompromiss notwendig, diese kontinuierlichen Testmessungen zu unterschiedlichen Jahreszeiten auszuführen. Abbildung 2.19 zeigt die Lage der ausgewählten und zuvor beschriebenen Messstationen entlang des Transacts.



**Abbildung 2.19:**

Lage der drei Stationen Bösel und Hannover (LÜN-Stationen) und Melpitz (Forschungsstation des IfT) entlang eines Transacts. Die Inbetriebnahme und Tests mit dem TGA310 erfolgten am IfT in Leipzig.

## 2.3

### 2.3.1

## Laboruntersuchungen

### Inbetriebnahme und Tests TGA310

Im Folgenden wird anhand einiger Beispiele beschrieben, wie das TGA310 nach seiner Auslieferung an das IfT bei verschiedenen Messungen von realen Luftproben und bereitgestellten Luftproben mit bekannten  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen reagierte. Dabei wurde insbesondere geprüft, ob das Verfahren die Messung unterschiedlicher  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen in der Umwelt erlaubt und ob das alternierende Verfahren in der Lage ist, die realen Messwerte zu reproduzieren. Für die Labortests wurde angesaugte Außenluft etwa 2 bis 5 °C über die Umgebungstemperatur erwärmt. Standortspezifische Effekte werden im Abschnitt 3. erörtert.

Die Software des Gerätes bietet die Möglichkeit, den Schaltzyklus auszuwählen und den Verlauf der Messung einmal über den Denuder und einmal direkt zu verfolgen. Die Differenz sollte der Konzentration von  $\text{NH}_3$  in der Luft entsprechen. Um die Anzahl der variierenden Parameter überschaubar zu halten, wurde für dieses Projekt ein fester Schaltzyklus gewählt, der es erlaubt, jeweils den 10-Minuten-Mittelwert der  $\text{NH}_3$ -Konzentration zu berechnen. Es erfolgt die direkte Messung von  $\text{NH}_3$ , Wasser und eventuell anderer Spezies für vier mal 30 Sekunden. Dann wird der Gasstrom auf den Denuder umgeschaltet und nach einer Übergangszeit mit Messungen von sechs mal 30 Sekunden erfolgt die Registrierung der Messung von Wasser und eventuell anderen Spezies für 4 mal 30 Sekunden ( $\text{NH}_3$ -bleibt im Denuder zurück). Danach wird erneut zur direkten Messung umgeschaltet und nach einer Übergangszeit mit 6 Messungen für 30 Sekunden beginnt der Zyklus von vorn (vgl. Abbildung 2.3).

Abbildung 2.20 zeigt eine Außenluftmessung bei extrem geringen und relativ konstanten  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen. Gut erkennbar sind die alternierenden 30-Sekundenmittel für die Messung über den Denuder (rote Punkte) bzw. die direkte Messung (grüne Punkte). Blaue Punkte sind Mittelwerte innerhalb der Übergangszeiten. Die gelben Punkte sind die resultierenden 10-Minutenmittel der  $\text{NH}_3$ -Konzentration. Die Zelltemperatur liegt konstant bei 28 °C und auch die relative Feuchte variiert nur geringfügig.

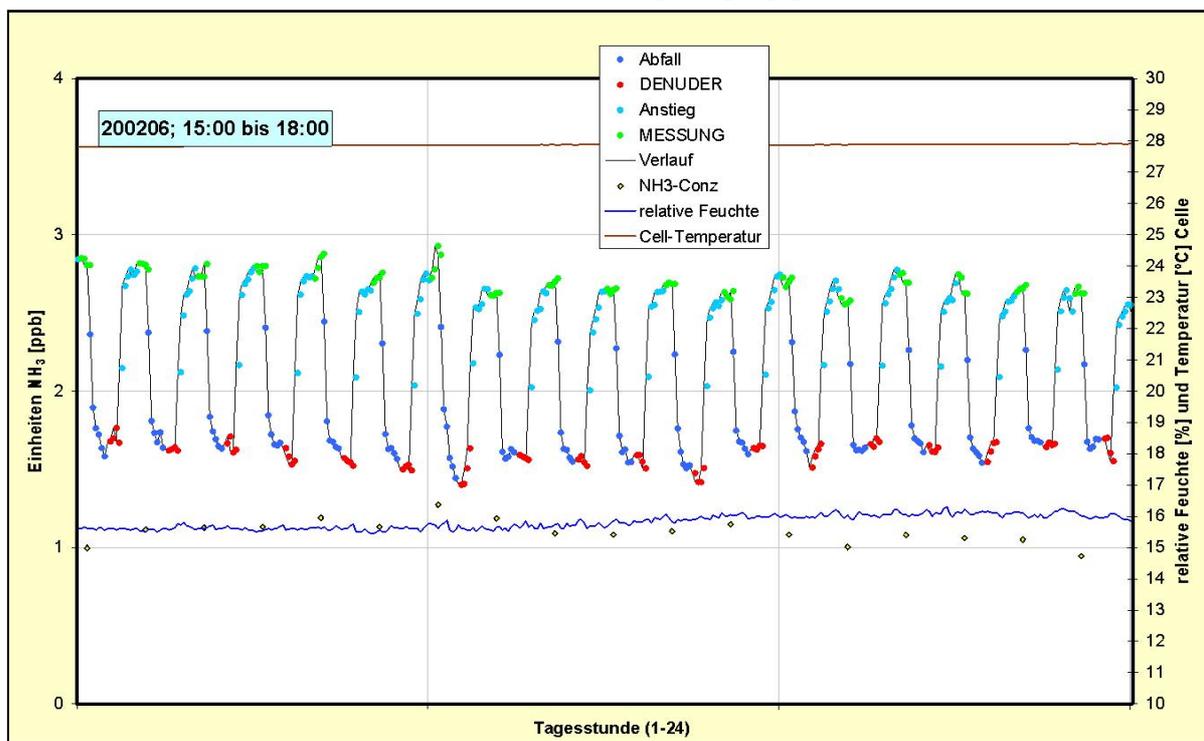


Abbildung 2.20: Verlauf einer Außenluftmessung am IfT (20.02.2006).

Abbildung 2.21 zeigt einen Test, bei dem bei einer Innenraumluftmessung spontan ca. 5700 ppb NH<sub>3</sub> aus Ammoniakwasser freigesetzt wurden (auch die relative Feuchte stieg dabei spontan an). Die Ammoniakkonzentration fällt relativ schnell ab. Allerdings wird in einer solchen Extremsituation (kann bei Außenluftmessungen nur unter extremen Bedingungen vorkommen vgl. Abschnitt 3.2) der Denuder „kontaminiert“ und gibt dann selbst Ammoniak ab. Rechnerisch resultieren daraus „negative“ NH<sub>3</sub>-Konzentrationen. Der zwischenzeitliche Einsatz eines unverbrauchten Denuders löst das Problem. Zum Ende der dargestellten Messreihe wurde nochmals der kontaminierte Denuder verwendet. Es resultieren erneut „negative“ NH<sub>3</sub>-Konzentrationen. Nähere Informationen zur Konstruktion, Kapazität und Beschichtung von Denudern finden sich in Febo et al., 1989 und Perrino and Gherardi, 1999. In Abbildung 2.22 ist eine Messreihe (Innenraumluft) dargestellt. Während dieser Zeit wurde ein im Labor des Auftragnehmers neu beschichteter Denuder eingebaut. Der Wechsel erfolgte gegen 11:05 Uhr und ist an einem kleinen Peak in der relativen Feuchte und einem großen Peak in der direkten Konzentrationsmessung zu erkennen. Im Vergleich zu vorangehenden und folgenden Messwerten ist kein Einfluss erkennbar. Dies bestätigt die Möglichkeit, die Denuder selbst beschichten zu können. Die Rezeptur für die Denuderbeschichtung wurde von der EMPA (Hueglin, 2005a,b) übernommen und wird im Folgenden kurz angegeben:

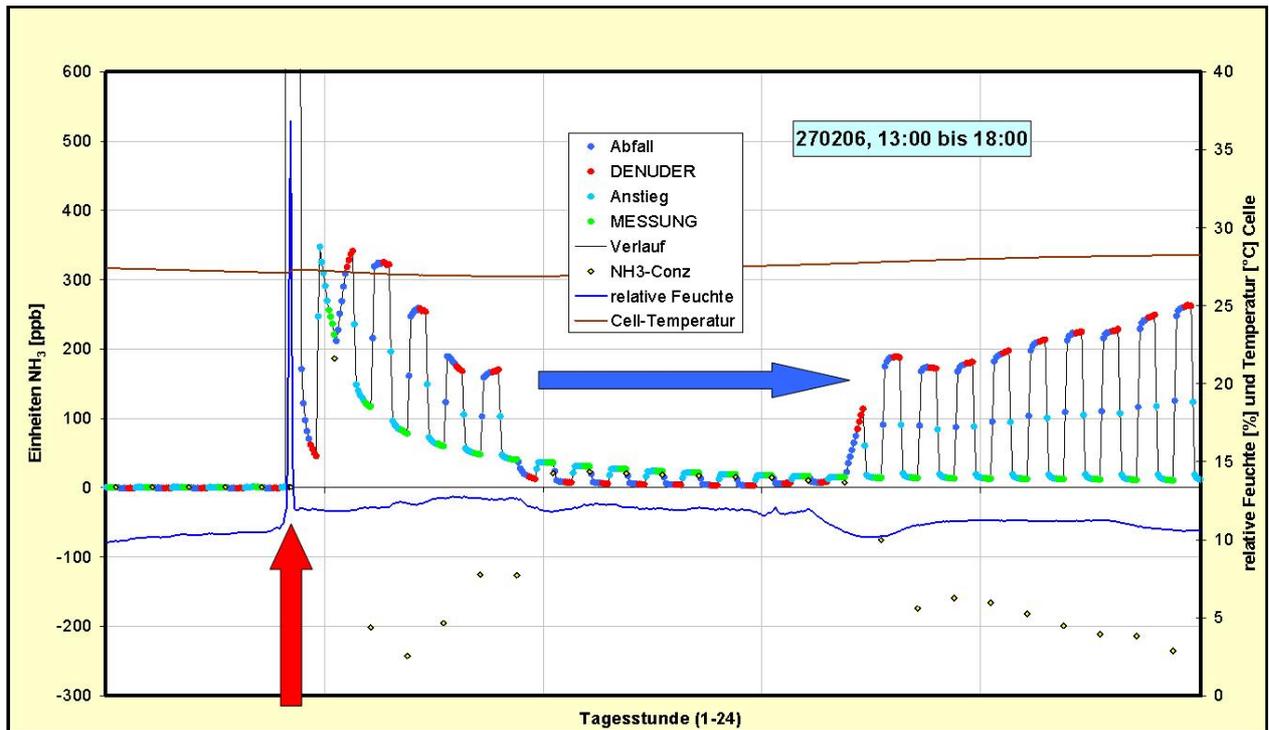
**Beschichtung des Denuders:**

*Die Beschichtungslösung besteht aus Methanol, in dem 2 % wasserfreie Zitronensäure gelöst sind. Das Rohr und die Anschlussstücke des Denuders werden gründlich mit Reinst-Wasser gespült. Danach wird das Rohr mit 20 ml Reinigungslösung (2,8 % KOH in Ethanol) versetzt und danach so lange mit Reinst-Wasser gespült, bis das Spülwasser laugenfrei ist. Nun werden das Rohr und die Anschlussstücke mit Ethanol (94 %) gespült und das Rohr zum Trocknen mit ca. 3 l/min NH<sub>3</sub>-freier Luft oder reinem N<sub>2</sub> für ca. 5 Minuten durchströmt. Jetzt wird das Rohr mit einer Kappe verschlossen und es werden 12 ml Beschichtungslösung eingefüllt. Das Denuderrohr wird mit der zweiten Kappe vollständig verschlossen und die Lösung durch Schütteln und Drehen auf die Wände verteilt. Die restliche Lösung wird ausgegossen und man lässt das Denuderrohr abtropfen. Zur restlosen Entfernung des Lösungsmittels Methanol wird das Denuderrohr zum Trocknen für mindestens drei Stunden mit ca. 3 l/min NH<sub>3</sub>-freier Luft oder reinem N<sub>2</sub> für mindestens 3 Stunden durchströmt. Das Denuderrohr ist bis zum Einsatz gasdicht zu verschließen.*

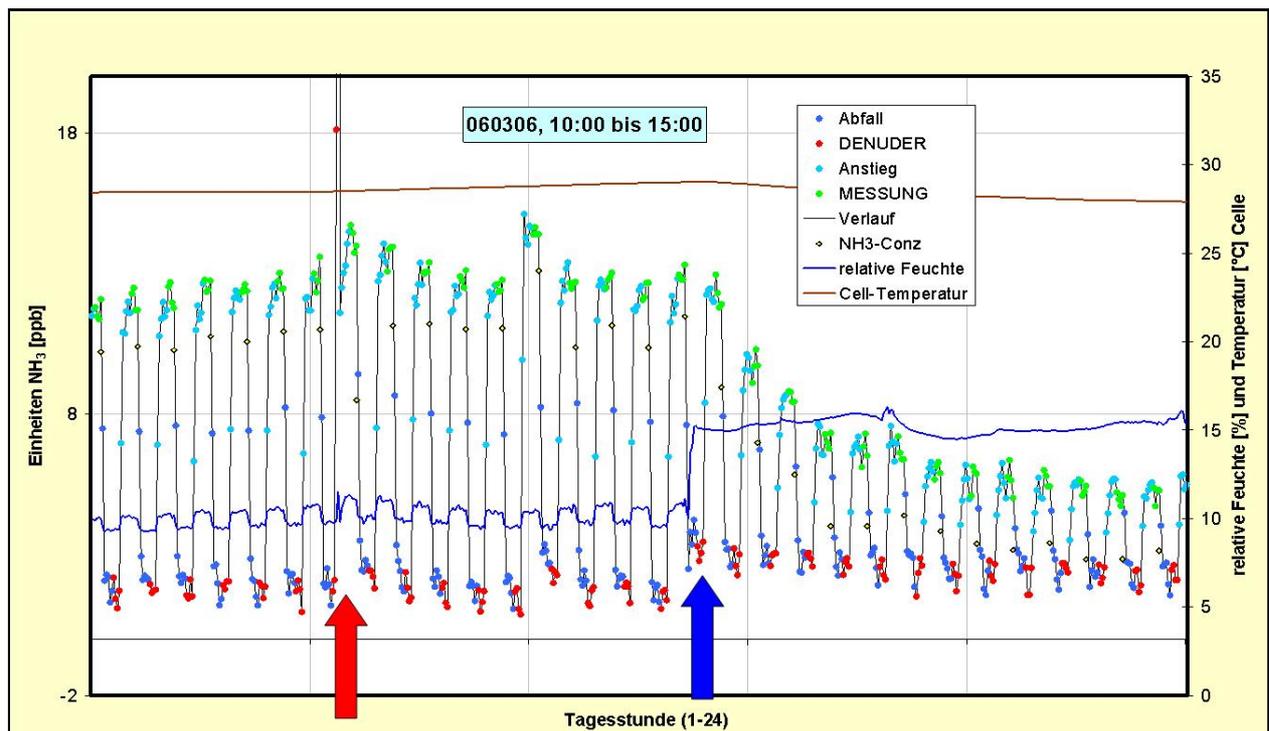
Ab 12:45 Uhr wurde Außenluft gemessen. Es ist erkennbar, dass der Denuder selbst etwas die relative Feuchte variieren kann, hier um ca. 2 %. Dieser Effekt kann Einfluss auf den Messwert haben und tritt bei sehr geringen relativen Feuchten auf. Bei Außenluftmessungen spielt er eher keine Rolle. Eine mögliche Ursache dafür kann ein Austrocknen der Zitronensäurebeschichtung sein, die dann „hygroskopisch reagiert“. Nach dem Umschalten auf Außenluftmessung gegen 12:45 Uhr ist der Effekt nicht mehr nachweisbar (vgl. Abbildung 2.22). Abbildung 2.23 zeigt eine Außenluftmessung bei sehr niedrigen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen. Während der Messung wurde der mit dem TGA310 gelieferte Ansaugschlauch (PTFE ¼“) um etwa 1 m von 4 auf 3 m verkürzt. Deutlich ist der NH<sub>3</sub>-Konzentrationsanstieg durch beim Kürzen des Schlauches eintretende Innenraumluft gegen 16:30 Uhr (roter Pfeil) erkennbar. Nach dem Abklingen dieser „Konzentrationsspitze“ ist kein Einfluss der kürzeren Schlauchlänge auf den Messwert erkennbar.

Es wird hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass stärkere Variationen der Feuchte im Takt der Schaltung zwischen direkter Messung und Messung über den Denuder auf eine Undichtheit in Teilen des Ansaugsystems hindeuten können. Solche Undichtheiten traten tatsächlich auf und führten beim Testlauf in Melpitz zu Datenausfällen (vgl. dazu Abschnitt 3.1 Vergleich NH<sub>3</sub>-Messungen in Melpitz).

Ergebnisse zur kontrollierten Prüfgasaufgabe im Labor werden im folgenden Abschnitt 2.3.2 Entwicklung der Kalibrierstrategie dargestellt.

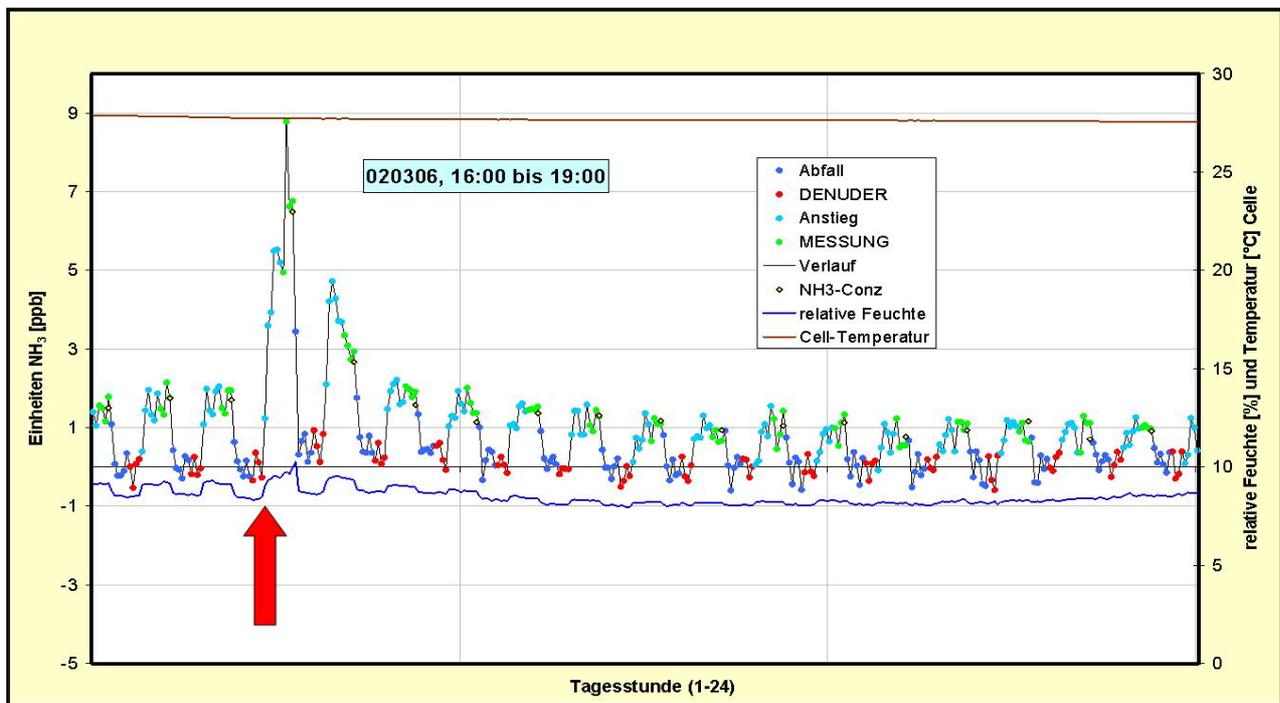


**Abbildung 2.21:** Innenraumluftmessung mit spontaner Freisetzung von 5700 ppb  $\text{NH}_3$  (roter Pfeil), der Denuder wurde kontaminiert. Ein frischer Denuder ergibt eine verwertbare Messung (Bereich blauer Pfeil).



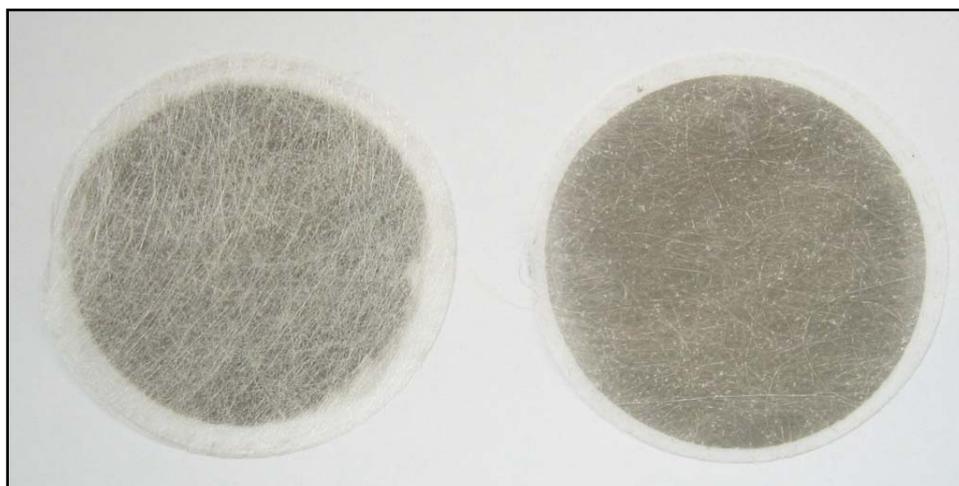
**Abbildung 2.22:** Innenluftmessung mit Austausch eines original gelieferten gegen einen selbst beschichteten Denuder (gegen 11:05 Uhr, roter Pfeil). Umschalten auf Außenluftmessung (gegen 12:45 Uhr, blauer Pfeil).

Die beiden Einlassfilter Filter des TGA310 (47 mm Membranfilter TE 38, PTFE, mit Stützgewebe, Schleicher & Schuell, Deutschland) im Messgasstrom (Sample) und im Denuderstrom (Denuder) wurden (vgl. Abbildung 2.2) von der Firma Quality Control, Karlsfeld in Deutschland nicht mit ausgeliefert, obwohl das TGA310 für Messungen in der Troposphäre konfiguriert ist.



**Abbildung 2.23:** Test des Einflusses einer Ansaugschlauchverkürzung (Außenluftmessung) gegen 16:30 Uhr (roter Pfeil).

Es erfolgte eine sofortige Nachrüstung durch den Auftragnehmer um damit unvermeidliche Schäden an der Lasereinheit durch den Eintrag von Partikeln zu vermeiden. Die für den Zeitraum des Labortests verwendeten Filter (03.02. bis 03.04.2006) zeigen ein etwas unterschiedliches Aussehen (Abbildung 2.24). Der Filter für den Luftstrom über den Denuder ist etwas heller. Wahrscheinlich treten sehr kleine, oft auch stark kohlenstoffhaltige Partikel mit dem Denuder in Wechselwirkung und werden entgegen der Theorie an dessen Oberfläche zurückgehalten. Dieser Effekt dürfte jedoch weitestgehend analytisch vernachlässigbar sein, da die Denuder ohnehin nur als NH<sub>3</sub>-Scrubber betrieben werden. Dennoch ist theoretisch ein Messfehler durch Zurückhalten geringster Mengen Ammoniumnitrat im Denuder, die zu einem späteren Zeitpunkt wieder NH<sub>3</sub> freisetzen, konstruierbar. Es würde sich daraus ein negatives Artefakt ergeben. Eine Installation des Filters vor dem Denuder ist nicht zu empfehlen, da der Filter hinter dem Denuder zusätzlich vor dem Eintrag geringster Mengen, eventuell aus dem Denuder ausgetragener, partikulärer Zitronensäure beim Durchgang extrem trockener Luft schützt.



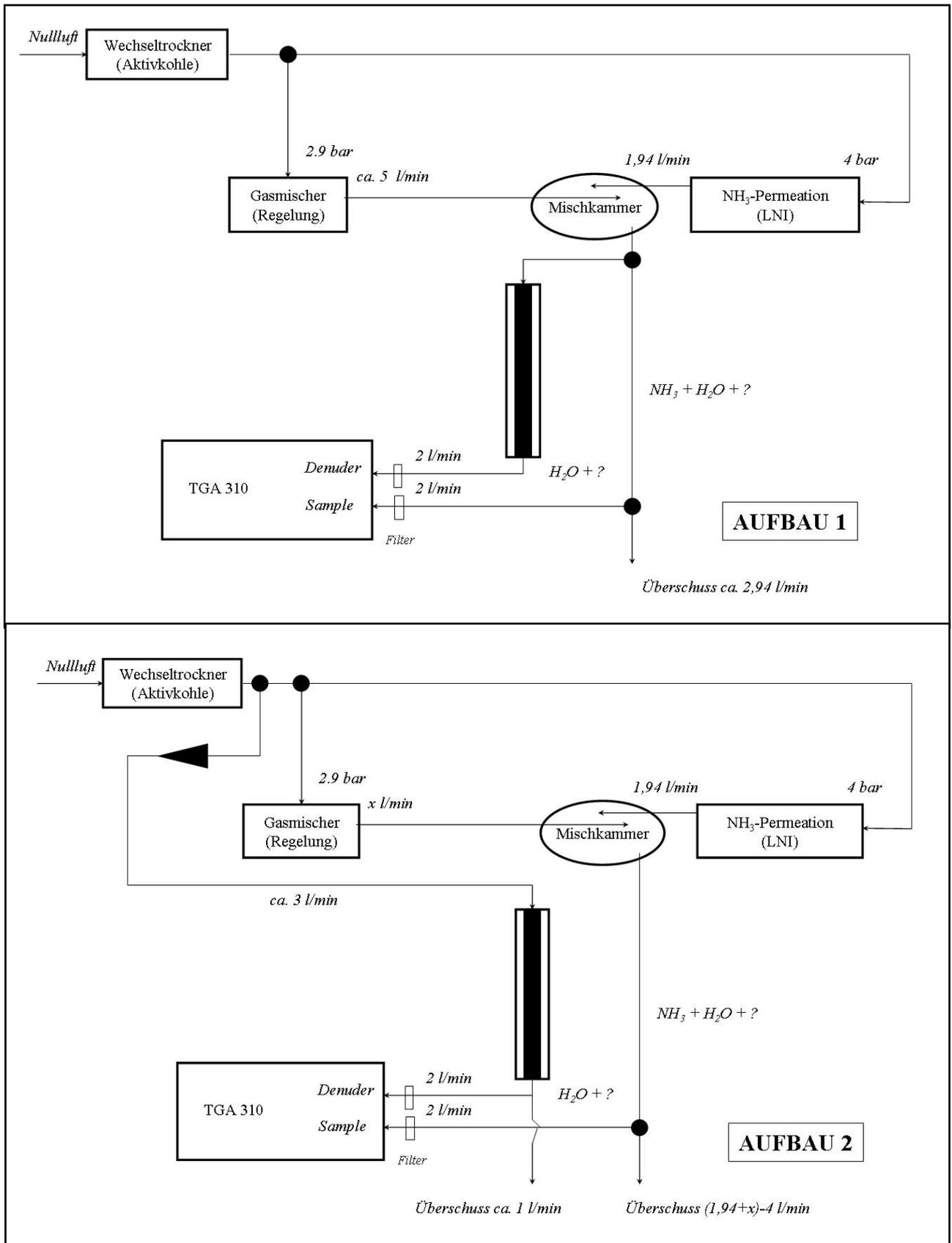
**Abbildung 2.24:** Quarzfaserfilter nach 7 Wochen Testlauf des Gerätes (Innen- und Außenluft) (links aus Denuderstrecke, rechts direkter Messgaseingang, Sample).

### 2.3.2 Entwicklung der Kalibrierstrategie

Das TGA310 wurde von Omnisens kalibriert und über die Firma Quality Control, Karlsfeld geliefert. Für die Kalibration kam Ethylen 99.95% (50 ppm in Sauerstoff und Stickstoff > 99.9999%, Hersteller Carbagaz Schweiz) zum Einsatz. Eine Kalibration mit Ethylen ist auf Grund einer Querempfindlichkeit möglich. Diese Querempfindlichkeit ist 1/49,943. Damit können wesentlich höhere Konzentrationen eingesetzt werden. Ethylen bietet darüber hinaus den Vorteil, dass es sich besser als Ammoniak handhaben lässt, da es nicht so eine ausgeprägte Löslichkeit in Wasser besitzt. Allerdings entspricht die bei Omnisens verwendete Ethylenkonzentration immer noch 1001,1 ppb NH<sub>3</sub>. Da aber Messwerte im Bereich von 1 bis 30 ppb erwartet wurden, lag diese Konzentration für die geplanten Messungen um ein Vielfaches zu hoch. Der Auftragnehmer hat sich daraufhin entschlossen, das Gerät erneut mit NH<sub>3</sub> aus einer Permeationsquelle, zu prüfen.

Dafür war es notwendig, eine Strategie zu entwickeln, die eine spektroskopische Prüfung der Permeationsquelle zu Beginn und zum Ende der Vergleichsmessungen an den drei Standorten am IfT ermöglichte (vgl. Abschnitt 2.3.3). Die Permeationsquelle war darüber hinaus mit eigener Nullluftquelle so auszulegen, dass sie an den Standorten der Vergleichsmessungen für eine Überprüfung des Messwertes als Transferstandardgeeignet ist. Diese Permeationsquelle muss einen Luftstrom von mehr als 4 l/min bereitstellen können, da das TGA310 bei einem Luftstrom von 2 l/min (parallel in beiden Kanälen (vgl. Abbildung 2.2) betrieben wurde. Es wurde eine solche Permeationsquelle als Zweikammergerät innerhalb dieses Vorhabens angeschafft, um auch NO<sub>2</sub> verfügbar zu haben.

Der für das Vorhaben beschaffte Permeationskalibrator mit interner Nullluftversorgung ist ein speziell konfigurierter SONIMIX 3014 von LN INDUSTRIES SA, Genf, Schweiz. Leider kam es bei der Beschaffung durch eine entgegen der Bestellung fehlerhaften Konfiguration zu erheblichen Verzögerungen und der Kalibrator musste zum Umbau an die Herstellerfirma zurückgeschickt werden. Nur dadurch, dass uns der Auftraggeber freundlicherweise seinen frisch am GAA nasschemisch kalibrierten Prüfgasgenerator (Permeation) SONIMIX 3014 (LNI, Schweiz) zur Verfügung gestellt hat, war es möglich, die Tests mit kontrollierten Prüfgasaufgaben für NH<sub>3</sub> unter Laborbedingungen rechtzeitig zu beginnen. Dieser ausgeliehene Prüfgasgenerator ist in der Lage, ca. 2 l/min (exakt 1,935) mit 51 ppb NH<sub>3</sub> zur Verfügung zu stellen. Er benötigt dafür externe „Nullluft“. Dafür wurde synthetische Luft aus der IfT-Hausversorgung, die zusätzlich über einen Wechselrockner und einen Atemluftaufbereiter getrocknet und gereinigt wurde, verwendet. Damit erfüllte dieser Permeator hinsichtlich des Prüfgasstromes von mehr als 4 l/min und einer für Überprüfungen im Feld notwendigen integrierten internen Nullluftversorgung nicht die gestellten Anforderungen. Es musste deshalb improvisiert werden und es wurden zwei prinzipielle Aufbauten zur Prüfgasversorgung im Labor realisiert (Abbildung 2.25). Einmal werden beide Kanäle (Denuder, 2 l/min und Sample, 2 l/min) des TGA310 mit Prüfgas versorgt, das mit ca. 5 l/min „Nullluft“ verdünnt wurde, um mehr als die notwendigen 4 l/min Strömung bereitzustellen (Abbildung 2.25, Aufbau 1). Bei der zweiten Aufbauvariante (Abbildung 2.25, Aufbau 2) wird der Denuder permanent mit „Nullluft“ durchströmt und es werden unterschiedliche Verdünnungen des Gasstromes aus dem Kalibrator für den Messgaseingang (Sample) realisiert. Die exakten „Nullluft“-Ströme wurden über einen Gasmischer (EnviroNics 2000, USA) realisiert. Die Vermessung des exakten Volumenstroms erfolgte mit einem Flusskalibrator „Drycal (DC 2 Flow Calibrator) der Firma Bios, USA. Für Aufbau 1 wurde nur eine „Nullluft“-Zugabe von  $x \approx 5$  l/min verwendet (Überschuss  $\approx 1$  l/min). Für Aufbau 2 konnten „Nullluft“-Zugaben von  $x$  und die daraus resultierenden Konzentrationen verwendet werden. Abbildung 2.26 zeigt die miniaturisierten Gasmischer (Mischkammern), die verwendet wurden, um Nullluft und NH<sub>3</sub>-Prüfgasstrom turbulent zu mischen. Es handelt sich dabei um einen IfT-Eigenbau.



**Abbildung 2.25:** Laboraufbauten zur Prüfgasversorgung  
 Aufbau 1, Prüfgas auf Denuder und Sample  
 Aufbau 2, „Nullluft“ auf Denuder, Prüfgas auf Sample.



**Abbildung 2.26:** Miniaturisierter Gasmischer für Nullluft und Prüfgas (Mischkammer), Eigenbau IfT.

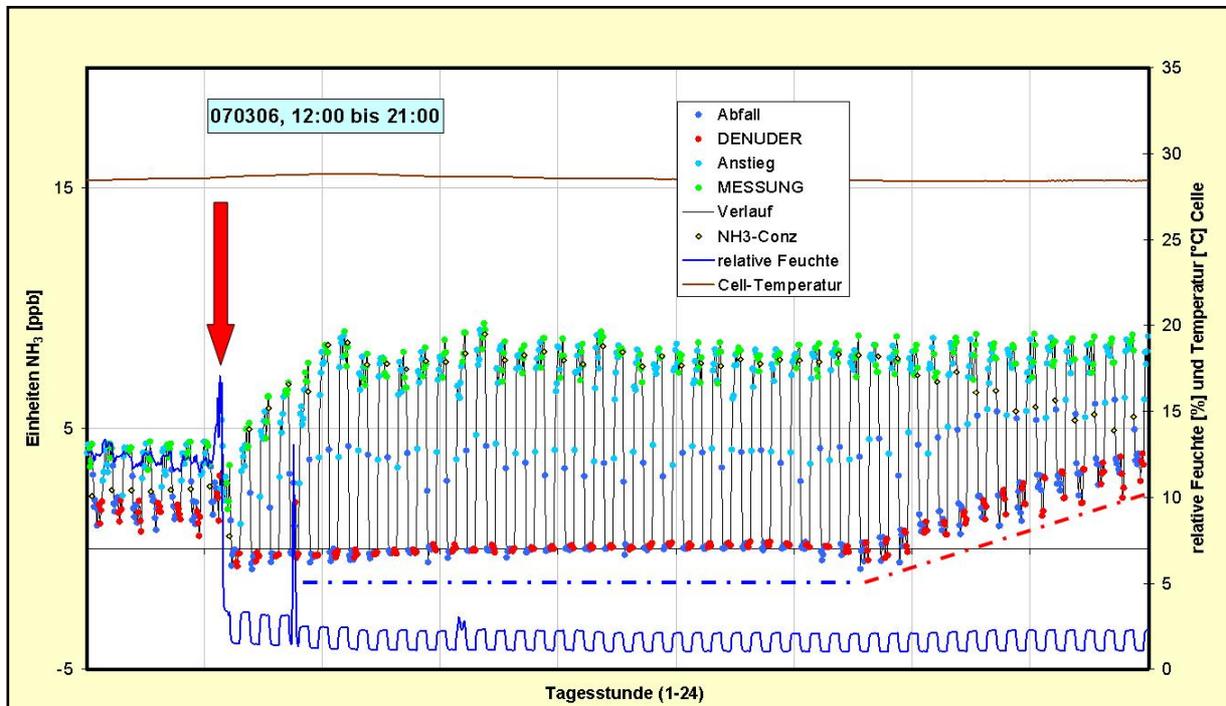
Ein besonderes Problem bei der Überprüfung des TGA310 im Feld stellt die Qualität der „Nullluft“ hinsichtlich ihres Gehaltes an Wasser dar (ein vernachlässigbar geringer  $\text{NH}_3$ -Gehalt wird vorausgesetzt), wenn mit „Nullluft“ unterschiedlicher Feuchte über Denuder bzw. Sample gemessen wird. Deshalb wurde für die Kalibration im Feld der Kalibrator mit interner „Nullluft“-Bereitung vorgesehen, der einen Gasstrom von  $\approx 5$  l/min abgibt und damit in der Lage ist, Denuder und Sample gleichzeitig in Anlehnung an Aufbau 1 (Abbildung 17) zu versorgen (in Summe 4 l/min). Der vom Auftraggeber geliehene Kalibrator, der hier verwendet wurde, ist dazu nicht in der Lage und benötigt auf jeden Fall eine externe Nullluftversorgung, die aufgrund des zu geringen Kalibriergasstromes nur den Denuder direkt versorgen kann (Aufbau 2 in Abbildung 17).

Abbildung 2.27 zeigt den zeitlichen Verlauf der Parameter des TGA310 bei der Zugabe von Prüfgas nach Aufbau 1, Gasfluss (1,935 + 5,456) l/min nach erfolgter Außenluftmessung. Der Übergang von Außenluftmessung auf Kalibriergas ist deutlich an der abnehmenden relativen Feuchte von 12 auf etwa 2 % in der Messzelle erkennbar. Die Messzellentemperatur wird dabei exakt auf 27 °C gehalten. Nach etwa einer Stunde hat sich ein konstanter  $\text{NH}_3$ -Konzentrationswert für das Prüfgas eingestellt (blaue Strich-Punkt-Linie). Dieser Wert liegt unter dem zu erwartenden von 13,4 ppb. Nach etwa 4,5 Stunden dringt Ammoniak durch den Denuder (rote Strich-Punkt-Linie) und es wird damit ein geringerer „unrealistischer“  $\text{NH}_3$ -Konzentrationswert berechnet. Es handelt sich bei diesem Effekt um ein „Durchschlagen“ des Denuders, das aber nicht auf den totalen Verbrauch von Zitronensäure zurückzuführen ist. Vielmehr ist die Aufnahme von  $\text{NH}_3$  aus sehr trockener Luft im Denuder stark behindert (vgl. auch Hueglin, 2005b). Bei erneuter Beaufschlagung mit feuchter Außenluft war dieser Denuder wieder verwendbar.

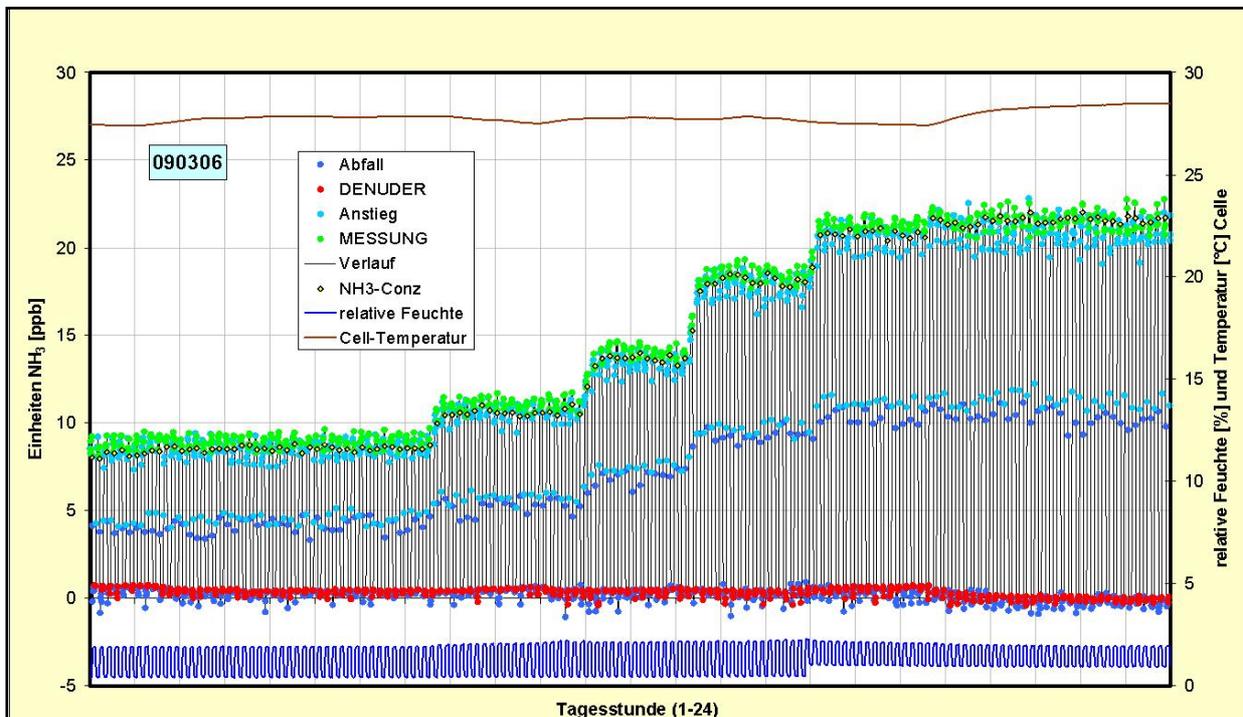
Auch in diesem Beispiel zeigt sich, dass der Denuder den Feuchtegehalt der Probenluft um etwa 1,5 % relative Feuchte senkt. Eine Tatsache, die beim vorhandenen Messprinzip theoretisch zu einer Erhöhung der durch Differenzbildung berechneten  $\text{NH}_3$ -Konzentration führt. Allerdings dürfte dieser Unterschied bei der mittleren Feuchte der Außenluft vernachlässigbar sein bzw. durch Feuchtesättigung des Denuders erst gar nicht auftreten.

Diese Gefahr des „Durchschlagens“ des Denuders durch Austrocknung lässt spätere Einpunktkalibrationen im Feld mit dem Kalibrator mit interner „Nullluft“-Aufbereitung nur für einen begrenzten Zeitraum zu. Durch die vollständige Datenaufzeichnung dürfte der Zeitpunkt eines „Durchschlags“ in den Daten nach umfassender Visualisierung erkennbar sein. Dies gilt auch für einen wirklich verbrauchten Denuder während einer Aussenluftmessung. Die dafür in das Messgerät integrierte Anzeige (vgl. Abbildung 2.3) ist

dafür total unbrauchbar, da ein „Durchschlagen“ des Denuders nicht nur vom Integral aus Zeit und Konzentration von Ammoniak sondern mindestens auch von der Luftfeuchtigkeit abhängt. Nachfolgend wurden unter Verwendung von Aufbau 2 unterschiedliche Prüfgaskonzentrationen dem TGA310 aufgegeben. Der Denuder wurde dabei ausschließlich mit der „Nullluft“ durchströmt, die auch den Kalibrator speiste. Abbildung 2.28 zeigt dafür ein Beispiel.

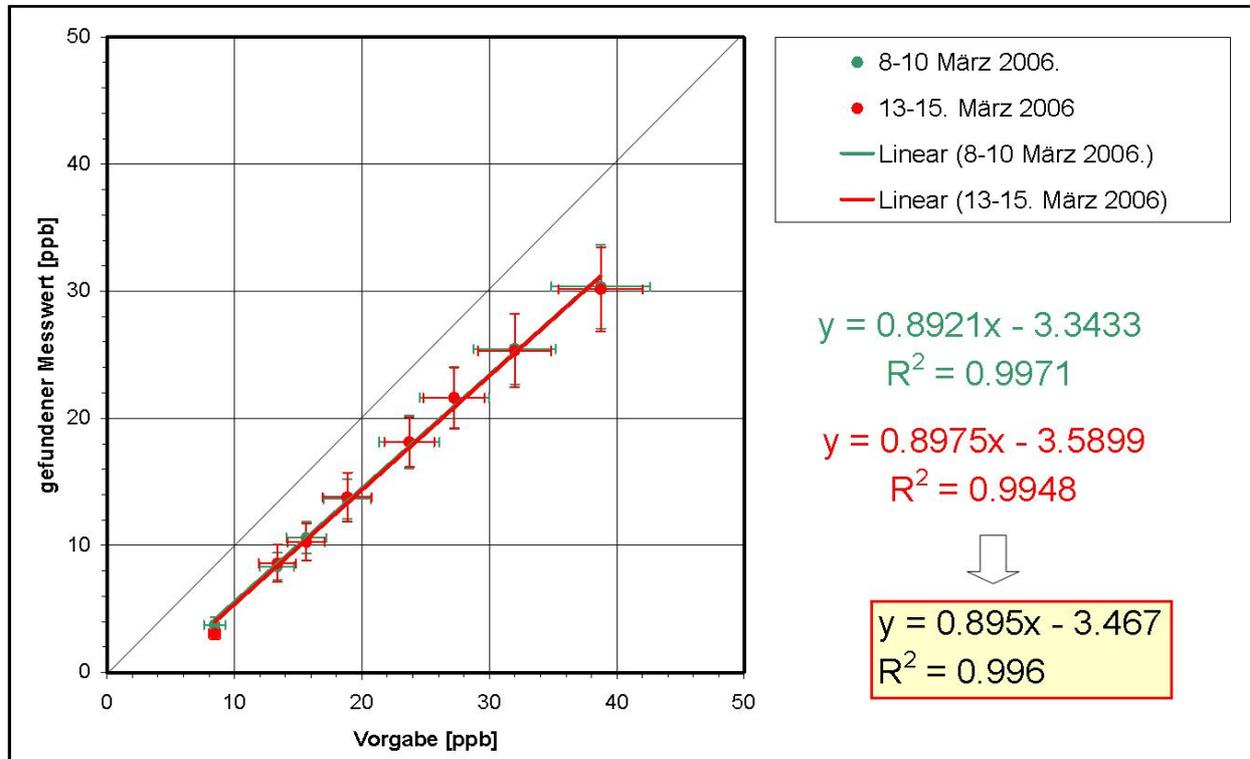


**Abbildung 2.27:** Aufgabe von Kalibriergas (13,4 ppb) nach Außenluftmessung (roter Pfeil), Vermessung des Kalibriergases (blaue Strich-Punkt-Linie), Beginnender „Durchbruch“ des Denuders (rote Strich-Punkt-Linie).



**Abbildung 2.28:** Stufenweise Aufgabe von Kalibriergas (16,6, 18,8, 23,7 und 27,2 ppb).

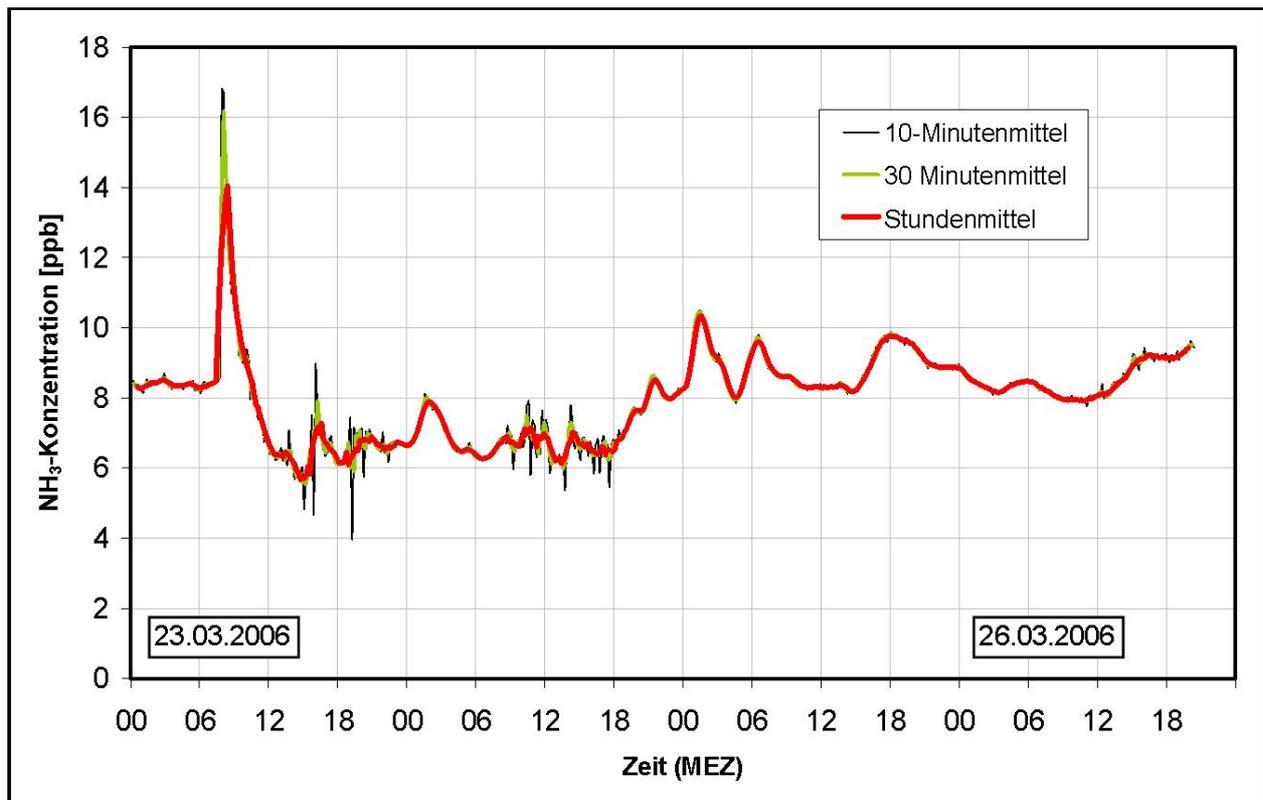
Die Vermessung des unterschiedlich konzentrierten, exakt eingestellten Kalibriergases zeigte, dass das TGA310 konsequent etwas niedrigere Werte anzeigt. Abbildung 2.29 zeigt das aus den Messungen resultierende xy-Diagramm. Es wurden zwei Messreihen, zwischen denen eine Woche lag, ausgewertet. Es ist eine sehr gute Linearität und Reproduzierbarkeit zu erkennen.



**Abbildung 2.29:** Vorgabe und Messwert für das TGA310, die Fehlerbalken für die Vorgabe entsprechen 10 %, die Fehlerbalken des gefundenen Messwertes 10 % plus Standardabweichung.

Da die gefundene Abweichung linear und zeitlich reproduzierbar ist, wurde auf eine neue Kalibration nach Eintreffen des umgebauten SONIMIX 3014 in Absprache mit dem Auftraggeber verzichtet, dieser aber vor Einsatz an den drei Stationen mit den Vergleichsmessungen spektroskopisch geprüft (vgl. Abschnitt 2.3.3). Alle Messungen in diesem Vorhaben wurden entsprechend dieses Ergebnisses korrigiert (Formel im gelben Kasten, Abbildung 2.29). Auf Grund der gegebenen Linearität der Kalibrierkurve konnte das TGA 310 unter Feldbedingungen mit Hilfe einer Einpunktkalibration geprüft werden. Am Ende der Messungen wurde der Kalibrator erneut spektroskopisch geprüft (vgl. Abschnitt 2.3.3) und Prüfgas mit dem TGA 310 vermessen (Beschreibung erfolgt weiter unten). Über die Ursachen für die von der gelieferten Kalibration abweichenden Messwerte kann vorerst nur spekuliert werden. Offensichtlich ist für den interessierenden kleinen Größenbereich der  $\text{NH}_3$ -Konzentration eine Zweipunktkalibration bei vermeintlich 0 und 1001,1 ppb (entsprechend 50 ppm Ethylen) ungeeignet. Ein weiteres Problem stellt der Denuder dar. Er wird zwar als  $\text{NH}_3$ -Scrubber verwendet, kann aber je nach Konzentration einer vorangegangenen Messung und Konzentrationsdifferenz zwischen zwei Messungen Ammoniak abgeben. Bei sehr niedrigen absoluten  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen kann es dann zur Berechnung „negativer“  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen kommen. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass die Gerade in Abbildung 2.29 nicht durch den 0-Punkt geht und sehr kleine Konzentrationen von Ammoniak mit dem angewandten linearen Ansatz zu stark „korrigiert“ werden.

Abbildung 2.30 zeigt eine Außenluftmessung mit dem TGA310 am IfT. Deutlich sind größere unrealistische Schwankungen, bedingt durch die Differenzbildung bei einer quasikontinuierlichen Messung. Erkennbar. Aber schon das Halbstundenmittel und das Stundenmittel zeigen einen „glatten“ Verlauf der Messung.

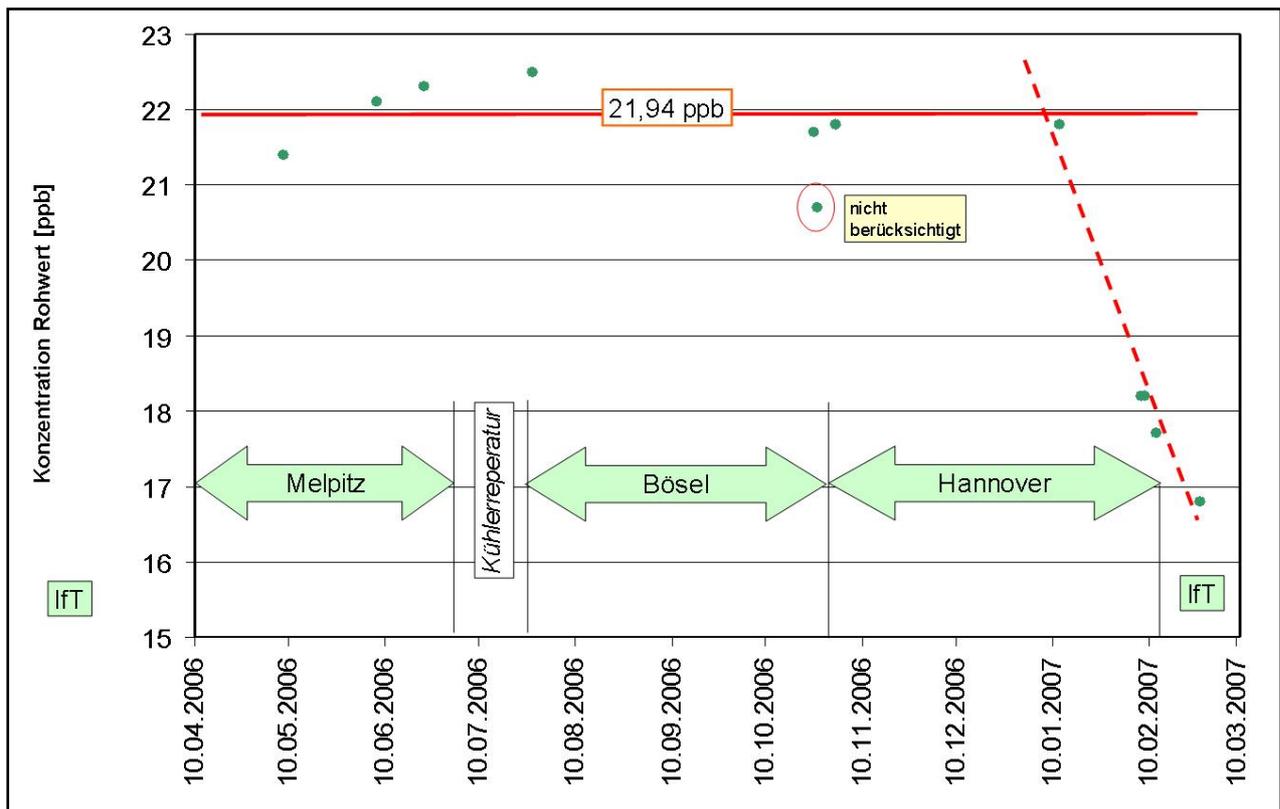


**Abbildung 2.30:** Verlauf der  $\text{NH}_3$ -Konzentration (korrigiert nach Abbildung 2.29) am IfT, gemessen mit TGA310. 30-Minutenmittel und Stundenmittel wurden zeitlich zentriert berechnet.

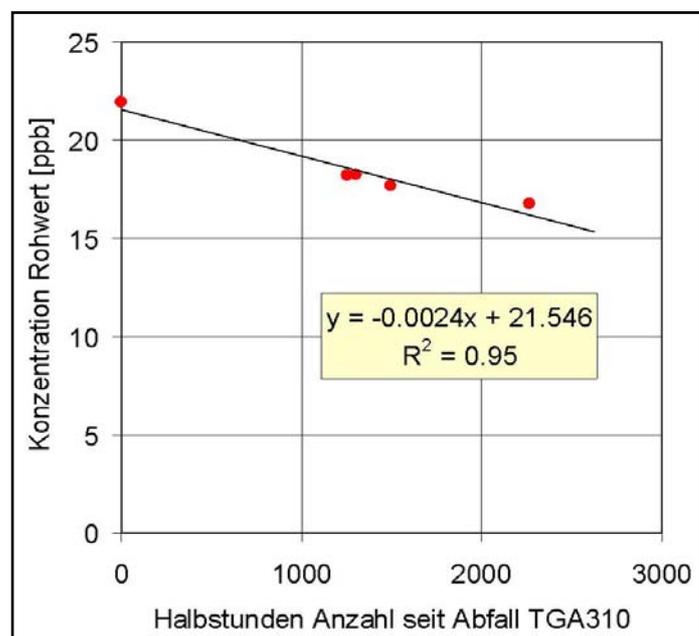
Mit Beginn der Vergleichsmessungen in Melpitz stand auch der Permeationskalibrator SONIMIX 3014 mit interner Nullluftaufbereitung und einem ausreichend großen Kalibriergasstrom zur Verfügung und wurde nach spektroskopischer Prüfung für die Überprüfung der  $\text{NH}_3$ -Messung des TGA310 sowohl in Melpitz, Bösel und Hannover eingesetzt. Beispiele für einzelne Prüfgasaufgaben werden im Abschnitt 3 für die einzelnen Standorte diskutiert. Abbildung 2.31 zeigt die Ergebnisse der Überprüfungen. Während der gesamten Zeit des Testlaufes an den drei Stationen bleibt das TGA310 stabil. Am 12. Januar 2007 wird letztmalig bei den Messungen in Hannover der stabile Kalibrierwert von etwa 21.9 ppb  $\text{NH}_3$  erreicht. Danach kommt es zu einem Abfall der Intensität des Lasers. Geht man davon aus, dass das Gerät bereits vor seiner Lieferung am 2. Februar 2006 einige Tage zu Testzwecken betrieben wurde und die Messungen für etwa 10 Tage Anfang Juli unterbrochen werden mussten (Kühlerreparatur), blieb die Laserintensität im Dauerbetrieb für etwa 11½ Monate stabil. Dies entspricht knapp dem Ziel von einem Jahr. Um die Messungen nach dem 12. Januar 2007 noch korrigieren zu können und am Ende der Messungen die Rückkalibration ausführen zu können, wurde für den etwa linearen mit der Zeit verlaufenden Intensitätsabfall eine linearer Korrekturfunktion berechnet (Abbildung 2.32).

Das Ergebnis der Rückkalibration des SONIMIX 3014 mit interner Nullluftbereitung und höheren Kalibriergasstrom vom 26. und 27. Februar 2007 zeigt Abbildung 2.33. Es ergibt sich ein innerhalb der Fehlergrenzen gut vergleichbarer Verlauf zur Anfangskalibration in Abbildung 2.29. Damit war die Anwendung der ermittelten Korrektur für die Kalibration gerechtfertigt. Die verglichenen Konzentrationen weichen auf Grund der in unterschiedlichen Grenzen wählbaren Gasströme der notwendigerweise verwendeten beiden unterschiedlichen

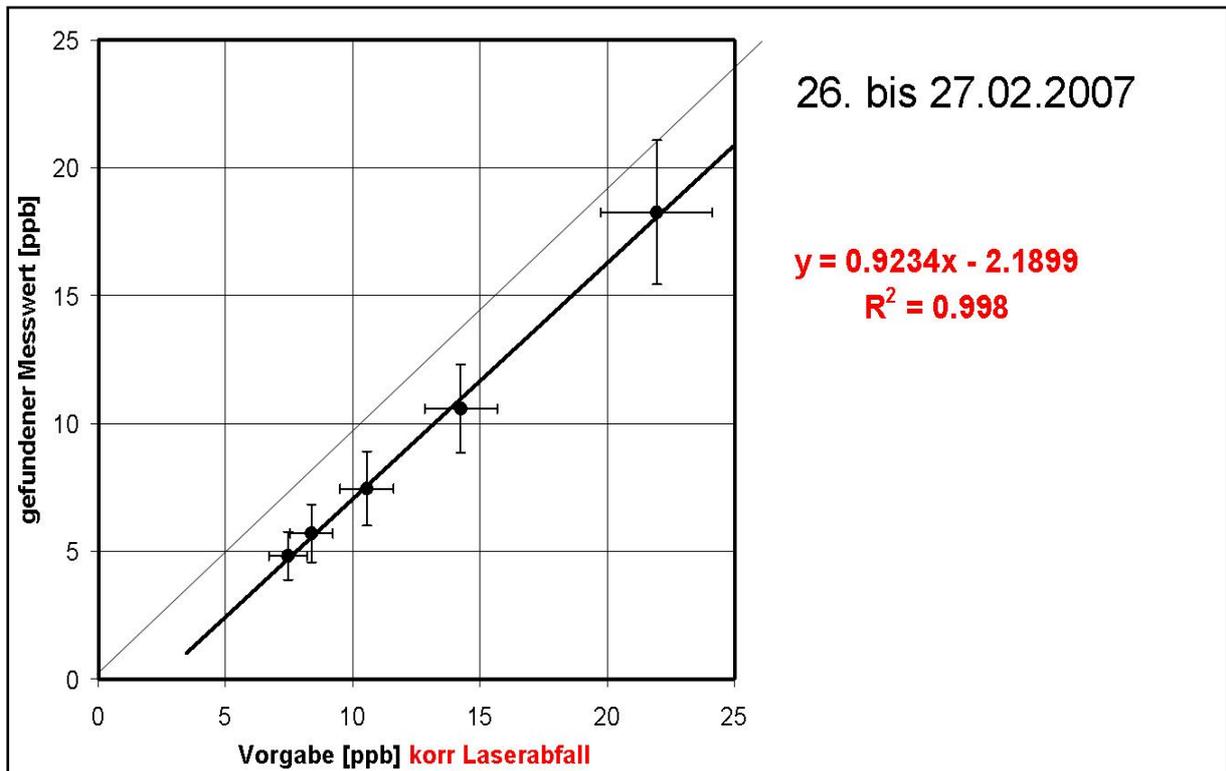
Kalibratoren etwas ab. Auch die Qualität der Nullluft, zum einen externe Laboraufbereitung und zum anderen Bereitstellung aus dem Kalibrator (eine Beaufschlagung des Kalibrator mit externer Nullluft war nicht möglich), dürfte einen Einfluss haben. Hinzu kommt noch die unvermeidliche Unsicherheit durch die bereits abfallende Laserintensität während der Rückkalibration. Das Ergebnis der spektroskopischen Rückprüfung des SONIMIX 3014 (vgl. Abschnitt 2.3.3) zeigt im Bereich der Fehlergrenzen leicht höhere  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen im Vergleich zur Anfangsprüfung. Dieses Ergebnis deutet in Richtung der etwas geringeren Abweichung der vorgegebenen Konzentrationswerte von den gefundenen Messwerten bei der Rückkalibration in Abbildung 2.33 hin.



**Abbildung 2.31:** Verlauf der Kalibrationen entlang einer Geraden bis etwa zum 12. Januar 2007, danach Abfall der Laserintensität (jeweils vor und nach den Feldmessungen befand sich das Gerät im Labor des IfT).

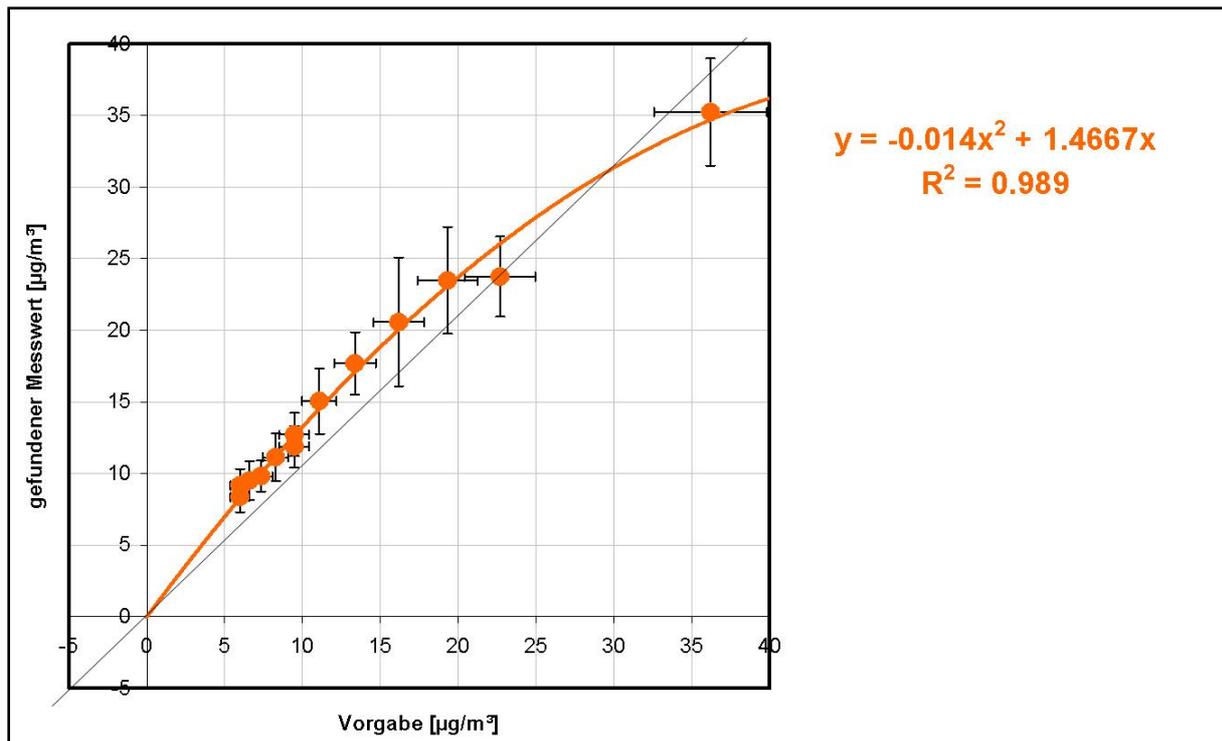


**Abbildung 2.32:** Ermittlung einer Korrektur für den beginnenden Abfall der Laserintensität. Alle Messwerte nach dem 12. Januar 2007 wurden korrigiert.

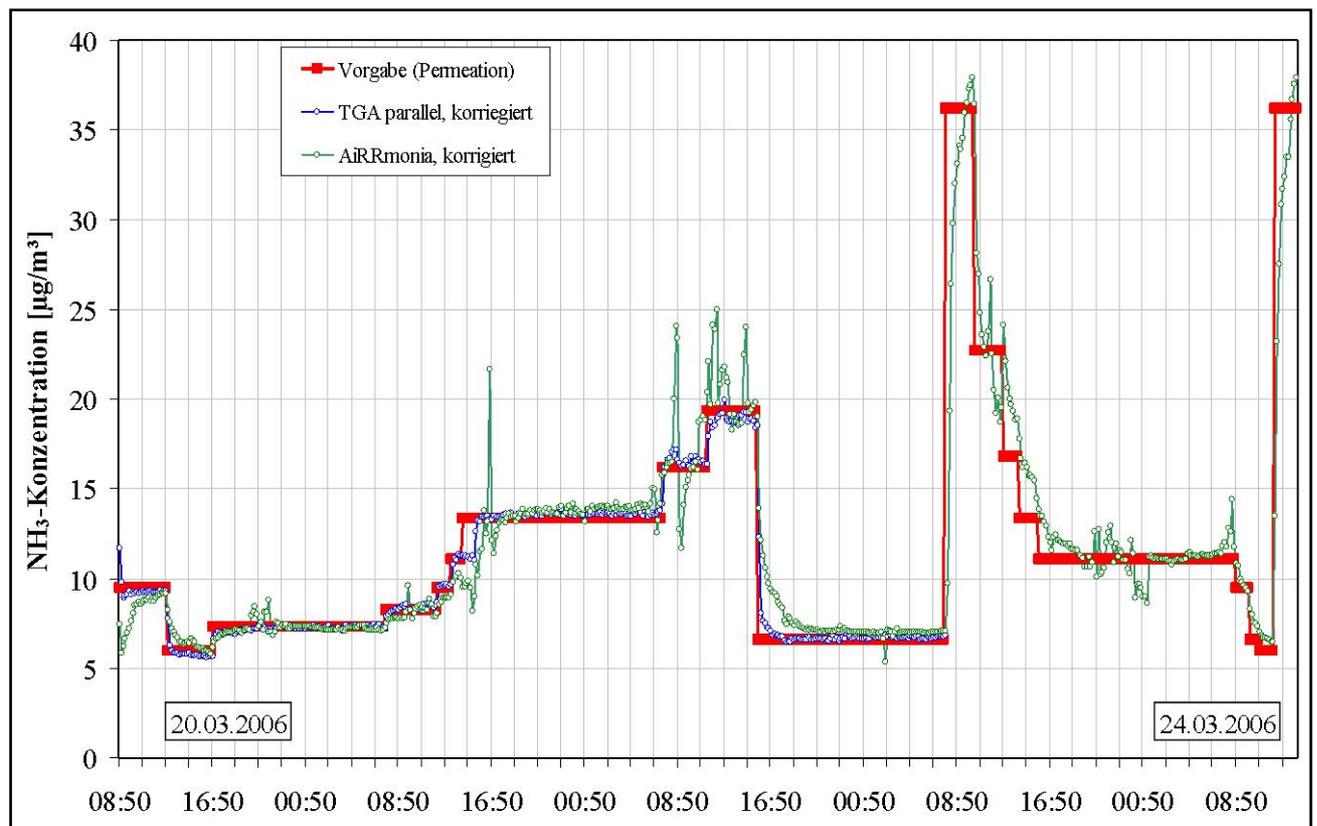


**Abbildung 2.33:** Rückkalibration des TGA 310, die Fehlerbalken für die Vorgabe entsprechen 10 %, die Fehlerbalken des gefundenen Messwertes 10 % plus Standardabweichung. Die Vorgabewerte wurden um den Betrag des Abfalls der Laserintensität korrigiert.

Mit Hilfe von Aufbau 2 (Abbildung 2.25) wurde auch das beim Auftragnehmer betriebene nasschemische  $\text{NH}_3$ -Messverfahren (AiRRmonia®) zusätzlich geprüft. Das Ergebnis zeigt Abbildung 2.34. Der exakte Ausgleich kann hier nicht durch eine lineare Funktion beschrieben werden, da bei diesem Verfahren keine negativen Werte durch eine Differenzbildung errechnet werden können. Es wurde deshalb eine quadratische Funktion, die durch den Ursprung geht, gewählt. Abbildung 2.34 zeigt, dass es beim nasschemischen Verfahren bei kleinen Messwerten zu geringfügigen Abweichungen von der Linearität kommen kann. In Abbildung 2.35 ist der parallele korrigierte Messwerteverlauf des TGA310 und der AiRRmonia® gegenüber der Kalibriergasvorgabe dargestellt. Die Werte stimmen gut überein und folgen der Kalibriergasvorgabe. Das photoakustische Messverfahren stellt sich schneller auf den aktuellen Messwert ein als das nasschemische. Darüber hinaus treten beim nasschemischen Verfahren immer wieder kurzzeitige positive oder negative Abweichungen auf, die offensichtlich keinen realen Hintergrund im vorgegebenen Messwert haben. Während der Vergleichsmessungen an den Standorten Melpitz, Bösel und Hannover wurde die interne automatische Kalibration mit drei Kalibrier-Flüssigkeiten, die einmal keine und zweimal Ammoniumionen in verschiedener Konzentration enthalten, genutzt.



**Abbildung 2.34:** Vorgabe und Messwert für das TGA310, die Fehlerbalken für die Vorgabe entsprechen 10 %, die Fehlerbalken des gefundenen Messwertes 10 % plus Standardabweichung.



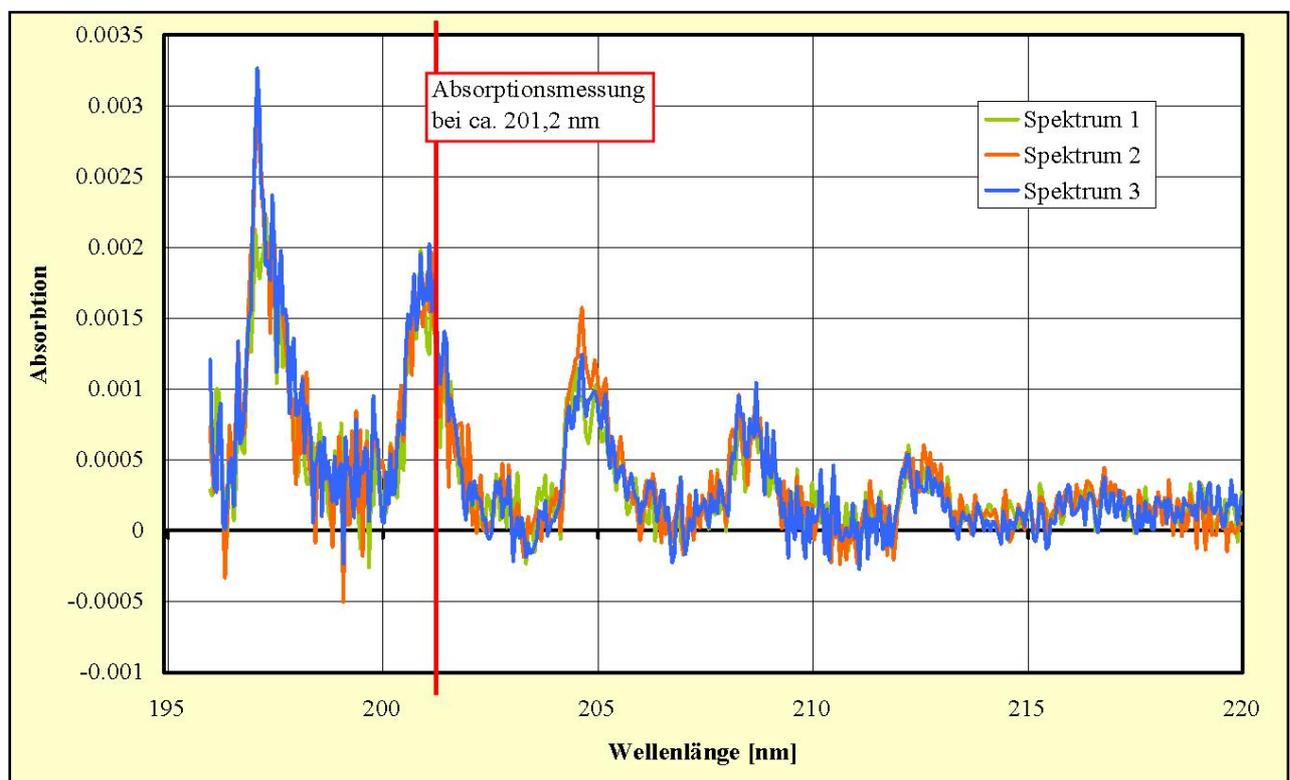
**Abbildung 2.35:** Paralleler korrigierter Messwerteverlauf für AiRRmonia® und TGA310 gegenüber Prüfgasvorgabe.

### 2.3.3 Überprüfung des NO<sub>2</sub>- und NH<sub>3</sub>-Transferstandards

Die Prüfung der Transferstandards erfolgte am IfT für NH<sub>3</sub> UV-spektroskopisch und für NO<sub>2</sub> mit Hilfe der Infrarotspektroskopie. Es wurden sowohl das bereits vorhandene und leihweise eingesetzte SONIMIX 3014 des Auftraggebers (Einkanalgerät für NH<sub>3</sub> mit externer Nullluftversorgung) als auch das im Projekt beschaffte Zweikanalgerät für NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> mit ausschließlich interner Nullluftversorgung (Transferstandard für die Feldmessungen) geprüft. Beim angeschafften Transferstandard erfolgte zusätzlich eine Kalibrierung des unterschiedlich stark einstellbaren Gasflusses.

Der vom GAA ausgeliehene Prüfgasgenerator war in der Lage, ca. 2 l/min (exakt 1,935) mit 51 ppb NH<sub>3</sub> zur Verfügung zu stellen. Dieser Prüfgasgenerator benötigt externe „Nullluft“. Dafür wurde synthetische Luft aus der IFT-Hausversorgung, die zusätzlich über einen Wechseltrockner und einen Atemluftaufbereiter getrocknet und gereinigt wurde, verwendet.

Es wurden insgesamt über einen Zeitraum von 12 Stunden drei Spektren aufgenommen, die in Abbildung 2.36 zu sehen sind. Es kam ein Spektrometer Lambda 800 von Perkin Elmer, USA zum Einsatz. Die Spaltbreite betrug 0,2 nm bei einer Auflösung von 0,05 nm (Gaszelle: innenliegendes Spiegelsystem, Spiegel mit Beschichtung aus spezieller Al-Legierung, Weglänge: 211 cm). Es wurden ein Untergrundspektrum ohne NH<sub>3</sub> und das Messspektrum mit NH<sub>3</sub> registriert. Die Absorptionsmessung erfolgte bei ca. 201,2 nm (Mittlung der Datenpunkte im Maximum, cross section (Lambert-Beer, base 10) bei 201,2 nm =  $6,3 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> (Suto and Lee, 1983). Für die drei aufgenommenen Spektren ergibt sich eine NH<sub>3</sub>-Konzentration im Bereich von 48 bis 52 ppb. Damit wurde der zuvor nasschemisch am GAA ermittelte Wert innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut reproduziert.



**Abbildung 2.36:** UV-Spektren von Ammoniak (Gasmischung aus Permeationskalibrator SONIMIX 3014 des GAA, Vorgabe aus nasschemischer Analyse etwa 51 ppb)

Nach Eintreffen des für das Projektvorhaben vorgesehenen Gaspermeators SONIMIX 3014, der wegen Fehlbestückung zurückgesandt und umgebaut werden musste, wurde dieser für NH<sub>3</sub> ebenso wie das für die Labortests vom Auftraggeber geliehene Gerät, am IFT UV-spektroskopisch überprüft. Zusätzlich wurde die NO<sub>2</sub>-Abgabe infrarotspektroskopisch geprüft.

Die hier verwendete NH<sub>3</sub>-Permeationspatrone DYNACAL® Typ 40F3 hat eine Permeationsrate von 82 ng/min bei 40 °C (± 25 %). Für einen Volumenstrom von 3000 ml bei einer Ofentemperatur von 45 °C wurden die UV-Spektren über insgesamt 10 Stunden aufgenommen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 2.37. Es kam ebenfalls das Spektrometer Lambda 800 von Perkin Elmer, USA, mit den oben beschriebenen Parametern zum Einsatz. Es wurde der Mittelwert der nach 8 und 10 Stunden ermittelten Spektren von etwa 47 ppb als Grundlage für Kalibrationen verwendet.

Abbildung 2.38 zeigt den Volumenfluss des SONIMIX in Abhängigkeit der Konzentrationseinstellung am Kanal NH<sub>3</sub> in ppb. Die Überprüfung des Volumenstroms erfolgte mit einem Gasstromtrockenkalibrator (DryCal, DC-2 Flow Calibrator, BIOS, USA). Bei den Abzissenwerten in Abbildung 2.38 handelt es sich nur um einen fiktiven Wert, dem ein exakter umzurechnender Wert der NH<sub>3</sub>-Konzentration, basierend auf der spektroskopischen Messung, entspricht. Speziell für die Prüfung des TGA310 ist ein Volumenstrom größer 4 l/min notwendig (2 l/min für „Sample“ und 2 l/min für „Denuder“). Es wurde deshalb ein möglicher Volumenfluss von 5 l/min geplant. Der existierende SONIMIX-Permeationskalibrator liefert auch nach Umbau nur einen maximalen Ausgangsstrom von 4527 ml/min, was für die Anwendung am TGA310 jedoch noch ausreichend ist und etwa einer NH<sub>3</sub>-Konzentration von 21,6 µg/m<sup>3</sup> (30,4 ppb) entspricht (Einstellung des fiktiven NH<sub>3</sub>-Wertes am SONIMIX auf 52,4 ppb), vgl. Abbildung 2.38.

Die NO<sub>2</sub>-Permeationspatrone DYNACAL® Typ 90F3 hat eine Permeationsrate von 105 ng/min bei 40 °C (± 25 %). Für einen Volumenstrom von 2500 ml bei einer Ofentemperatur von 45 °C wurde die NO<sub>2</sub>-Konzentration IR-spektroskopisch ermittelt. Es kam ein FT-IR-Spektrometer (Nicolet MAGNA 750) mit einer Weglänge in der Gaszelle von 10 m zum Einsatz. Die Auflösung betrug 8 cm<sup>-1</sup>. Die Cross Section ist bei NO<sub>2</sub> bei 1628 cm<sup>-1</sup> 5,825x10<sup>-19</sup> pro cm<sup>-2</sup> (Hanst und Hanst, 1993). Abbildung 2.39 zeigt das IR-Spektrum und Abbildung 2.40 den Volumenfluss des SONIMIX in Abhängigkeit von der Konzentrationseinstellung (fiktiver Abzissenwert) am Kanal NO<sub>2</sub> in ppb. Die Überprüfung dieses Volumenflusses erfolgte ebenfalls mit dem Gasstromtrockenkalibrator. Die NO<sub>2</sub>-Konzentration wurde bei 2500 ml/min Volumenfluss IR-spektroskopisch zu 25,1 bis 26,6 ppb ermittelt (Einstellung des fiktiven NO<sub>2</sub>-Wertes am SONIMIX auf etwa 61 ppb), vgl. Abbildung 2.40.

Die Prüfgasabgabe wurde an einem mit NO-Prüfgas über Gasphasentitration kalibrierten Chemilunineszenzgeräten vermessen und betrug an einem Horiba APN A360 etwa 23 ppb und an einem TE49 etwa 24,9 ppb und liegt damit innerhalb der Fehlergrenzen.

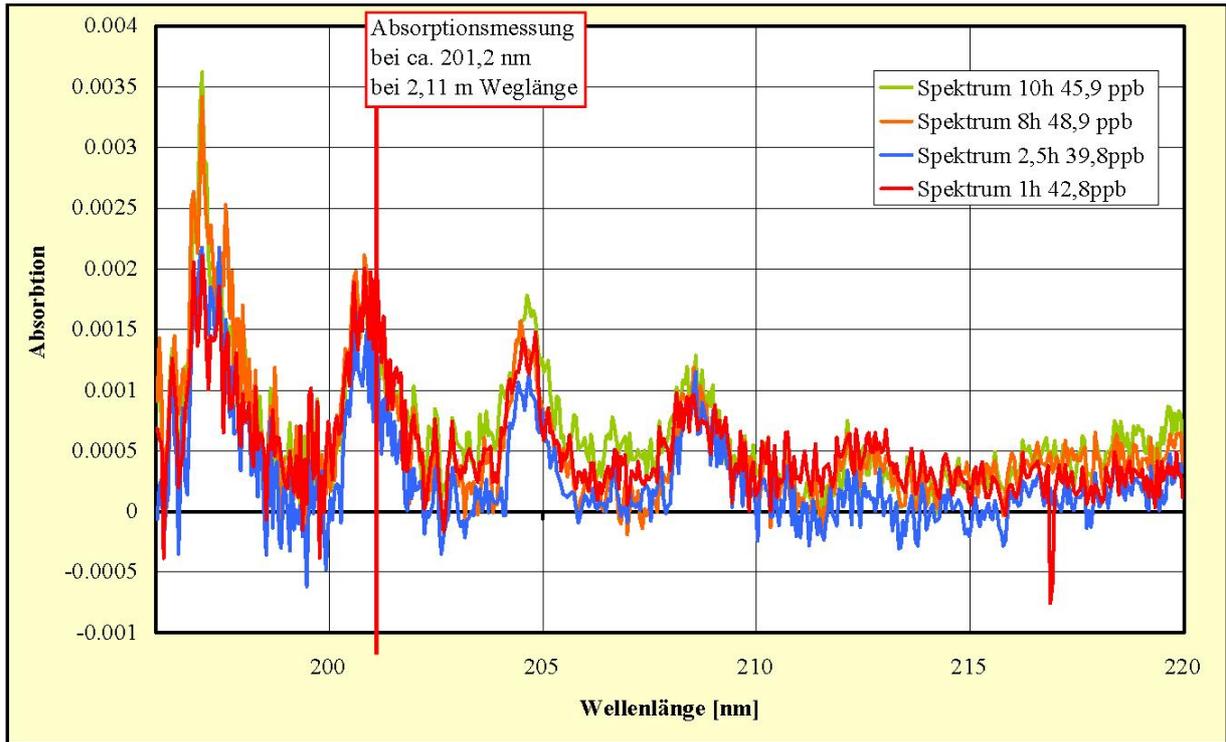


Abbildung 2.37: UV-Spektren von Ammoniak (Gasmischung aus Kalibrator Juli 2006, fiktive Vorgabe 52 ppb).

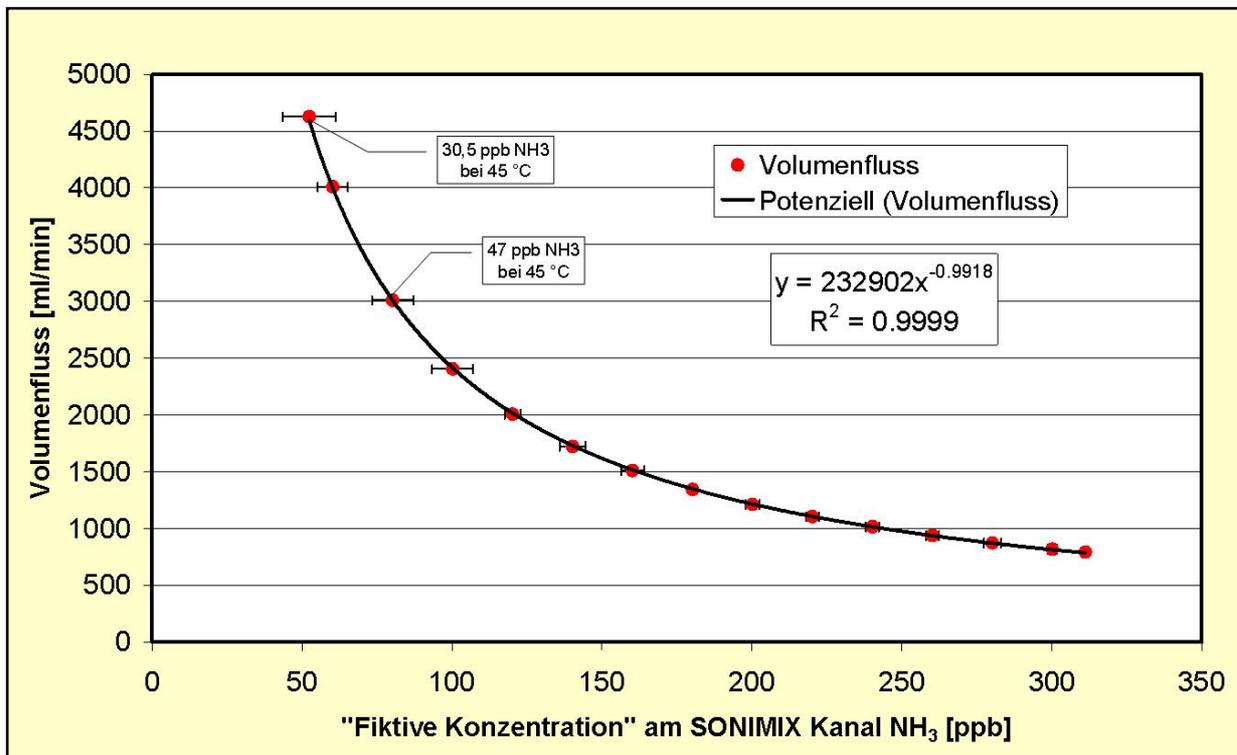
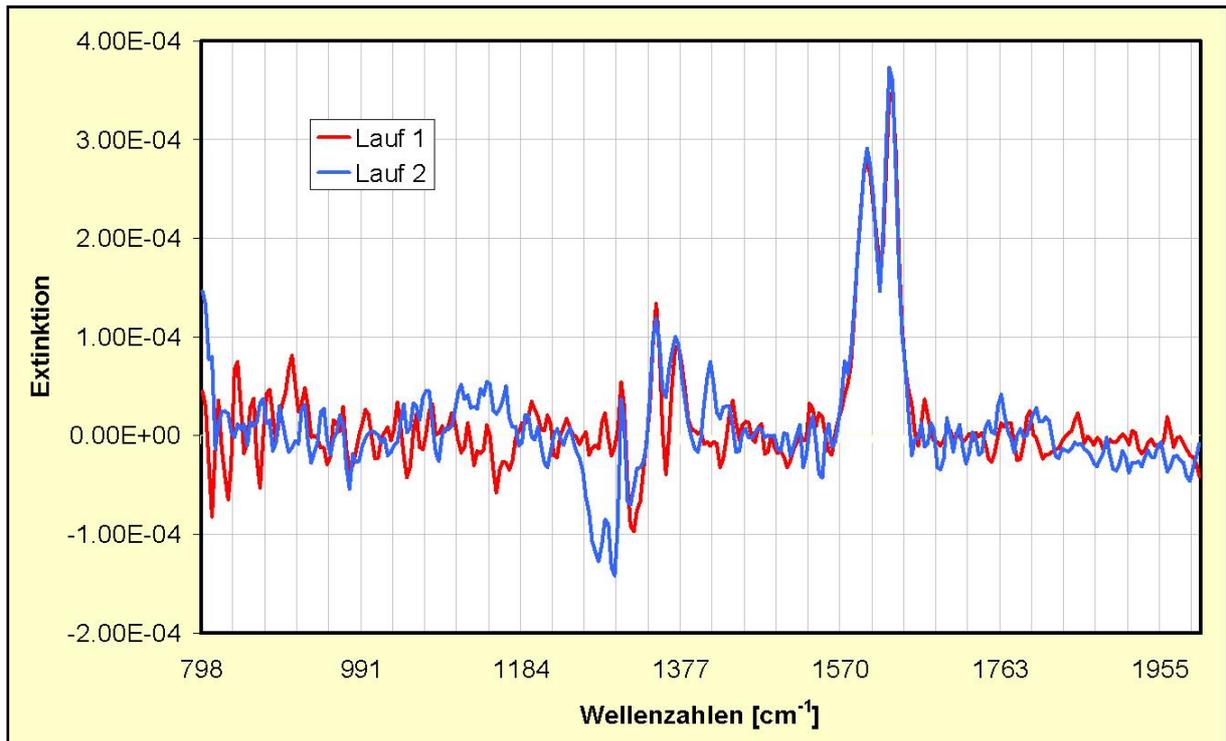
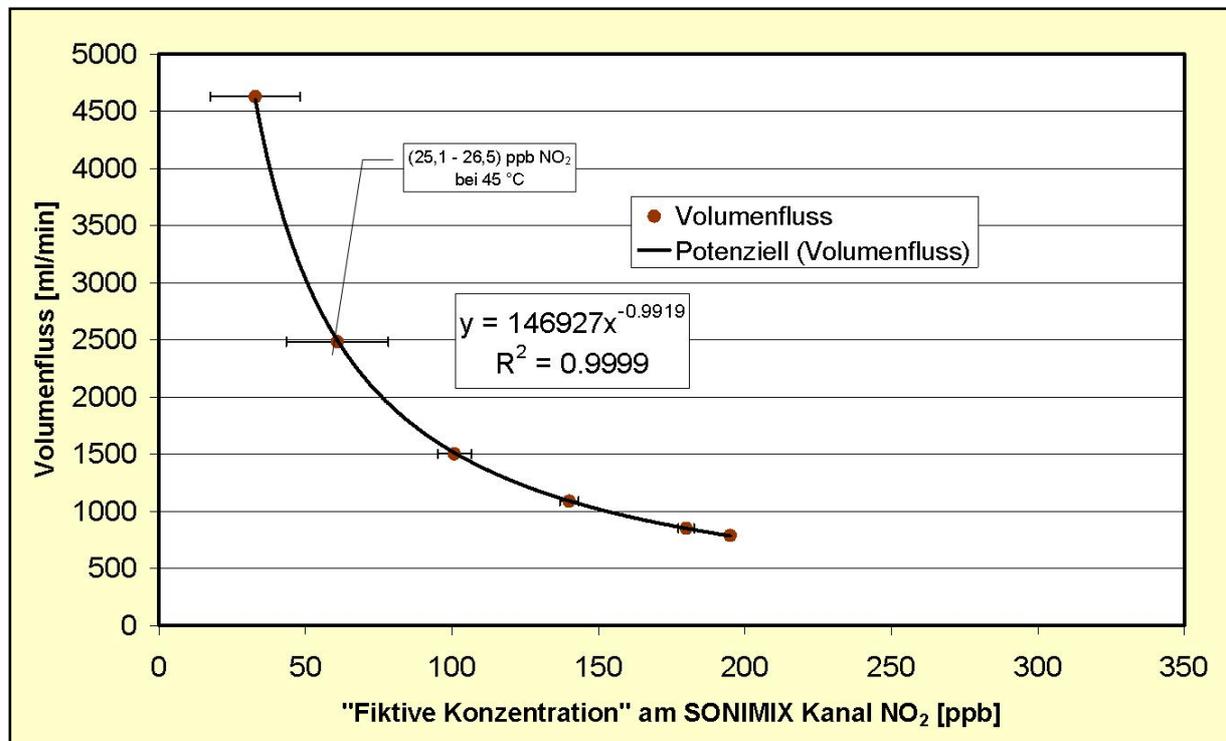


Abbildung 2.38: Tatsächlicher Volumenfluss des SONIMIX gegenüber fiktiver Konzentrationseinstellung am Kanal „NH<sub>3</sub>“.

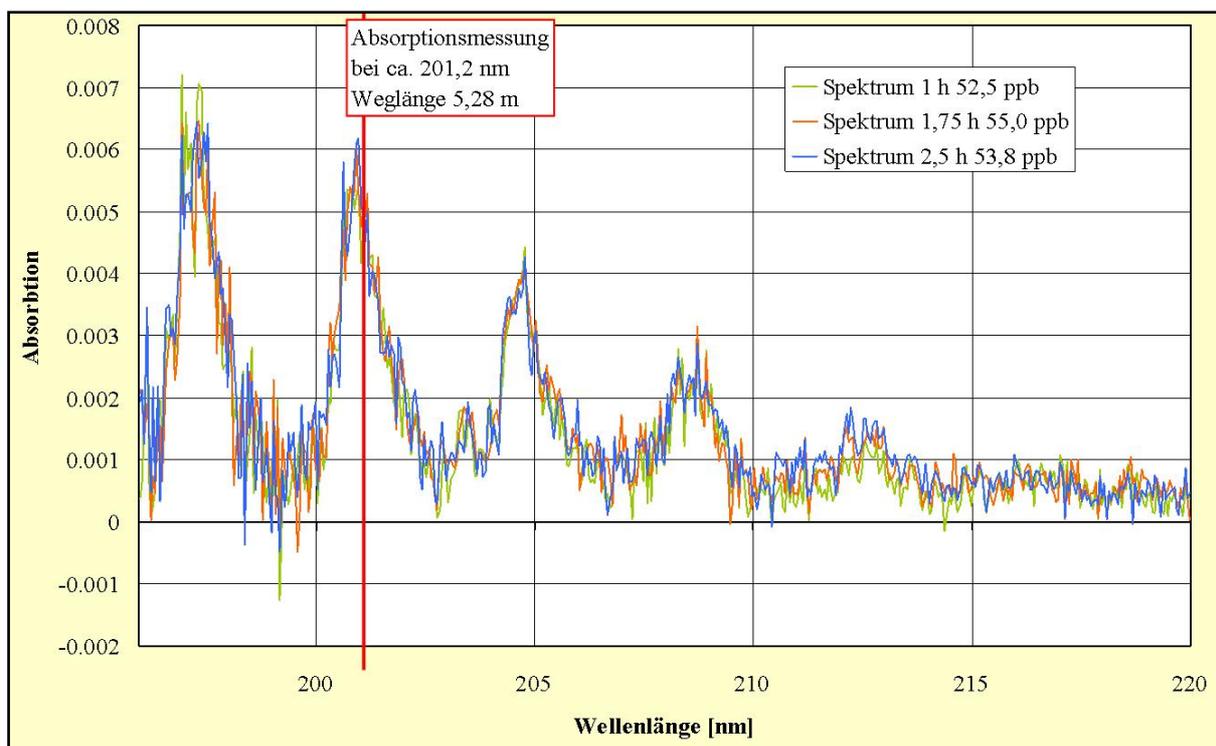


**Abbildung 2.39:** IR-Spektrum vom NO<sub>2</sub>-Kalibriergas aus dem Diffusionsgasmischer SONIMIX 3014 (fiktive Vorgabe 61 ppb, Juli 2006). Die Extinktion bei Wellenzahl 1629 wurde zu 0,00036 bzw 0,00038 ent-sprechend 6,18 bzw 6,52 x 10<sup>11</sup> Molekülen NO<sub>2</sub> bestimmt. Entsprechend 25,1 bzw. 26,5 ppb.



**Abbildung 2.40:** Tatsächlicher Volumenfluss des SONIMIX 3014 gegenüber fiktiver Konzentrationseinstellung am Kanal „NO<sub>2</sub>“.

Im Februar 2007 erfolgte nach Abschluss der Messungen an den drei Standorten Melpitz, Bösel und Hannover die Rückkalibration (erneuten Aufnahme der Spektren) des SONOMIX für NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub>. Das UV-Spektrum für NH<sub>3</sub> zeigt Abbildung 2.41. Die Aufnahme dieser Spektren erfolgte am gleichen Gerät, jedoch mit doppelter Weglänge, da das Spektrometer zwischenzeitlich anderen Aufgaben angepasst wurde (UV-Spektrum bgl. Abbildung 2.41). Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Messwerte, die etwas höher aber im Bereich der Fehlergrenzen liegen. Die möglichen Ursachen wurden bereits unter Punkt 2.3.2 diskutiert



**Abbildung 2.41:** UV-Spektren von Ammoniak (Gasmischung aus Kalibrator im Februar 2007, fiktive Vorgabe 52 ppb).

Der Versuch der erneuten Aufnahme eines IR-Spektrums für das NO<sub>2</sub> aus dem SONIMIX gelang nicht. Eine offensichtliche Ursache ist die nun schlechte Qualität der Null-Luft. D.h. die interne Nullluftaufbereitung hat nur eine sehr geringe Kapazität. Der Auftragsnehmer entschloss sich daraufhin den Permeator vor der Übergabe an den Auftraggeber hinsichtlich der Null-Luftaufbereitung bei der Hersteller-Firma LN INDUSTRIES SA, Genf, Schweiz sanieren zu lassen.

Für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren danke ich meinem Kollegen Dr. Torten Berndt Institut für Troposphärenforschung e.V., Leipzig.

### 3. Messergebnisse

#### 3.1 Vergleich NH<sub>3</sub>-Messungen in Melpitz

Nach umfangreichen Labortests mit dem TGA310 beim Auftragnehmer in den Monaten Februar und März wurde das Gerät nach Melpitz umgesetzt. Dafür wurde das Gerät fest in einen klimatisierten Container eingebaut. Die Zuführung der Außenluft erfolgte über eine zwangsbelüftete Glassonde. In der 14. Kalenderwoche (03.04. bis 09.04.2006) wurde festgestellt, dass der Laserkühler P305-14577 der Firma TERMOTEK AG eine Leckage aufwies. Dies erklärt die beobachteten vorerst geringfügigen Wasserverluste bei den Labortestmessungen. Ein zeitweiser Ersatz dieses Kühlers durch einen Kryostaten war nicht möglich, da der Kühler in die Softwaresteuerung des TGA integriert ist. Ein Austauschgerät war nicht zu beschaffen. In Rücksprache mit der Lieferfirma „Quality Control“ wurde die Undichtigkeit vorerst mit Hilfe von Dichtmasse direkt in Melpitz notdürftig beseitigt und es konnte mit den Feldmessungen am 10. April begonnen werden. Nach einem relativ kalten und langen Winter wurden so die geplanten Messungen im Zeitraum der zu erwartenden höheren NH<sub>3</sub>-Konzentrationen im Frühjahr in Melpitz möglich. Die Messungen dauerten bis zum 03. Juli 2006 in Melpitz an. Dabei zeigte das TGA310 eine hohe Zuverlässigkeit und Stabilität bei der NH<sub>3</sub>-Messung unter Umweltbedingungen. Am 04.07.06 wurde der Kühler zur Garantie-Reparatur zur Firma TERMOTEK versandt. Die notwendige Kühlerreparatur führte zusammen mit der verspäteten Auslieferung des TGA zu einer weiteren zeitlichen Verzögerung im Projektablauf. Nach den hier als Beispiel sehr umfangreich beschriebenen Melpitzer Messungen folgten dann Vergleichsmessungen in Bösel (vgl. Abschnitt 3.2).

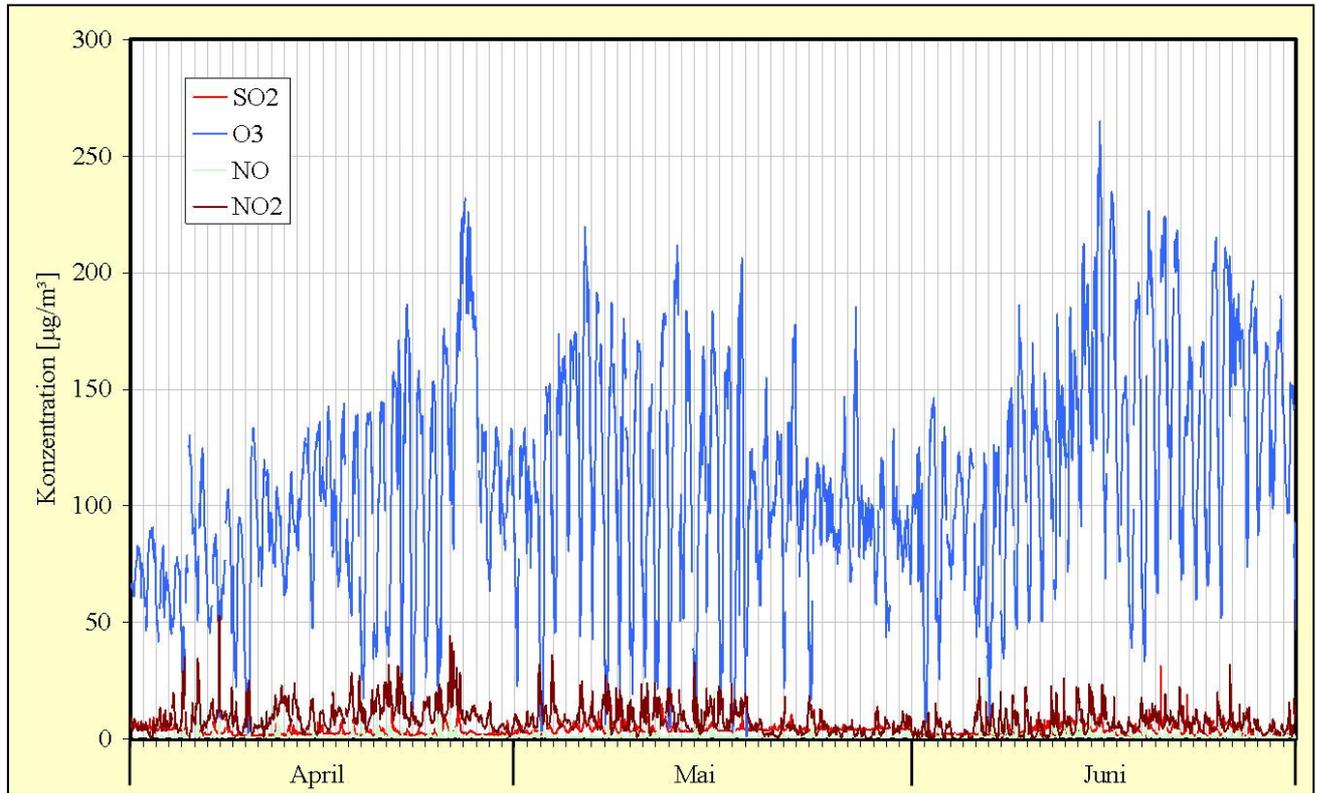
Zum Vergleich erfolgten in den Monate April, Mai und Juni planmäßig parallele zeitlich höchauflösende NH<sub>3</sub>-Messungen mit dem TE49 des Auftraggebers und der AiRRmonia® des Auftragnehmers in Melpitz.

Halbstundenmittelwerte für die Spurengase NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und Ozon und die meteorologischen Parameter (Windrichtung und -geschwindigkeit, Niederschlagsmenge, Luftdruck, Globalstrahlung, relative Luftfeuchte und Temperatur) wurden in Melpitz registriert.

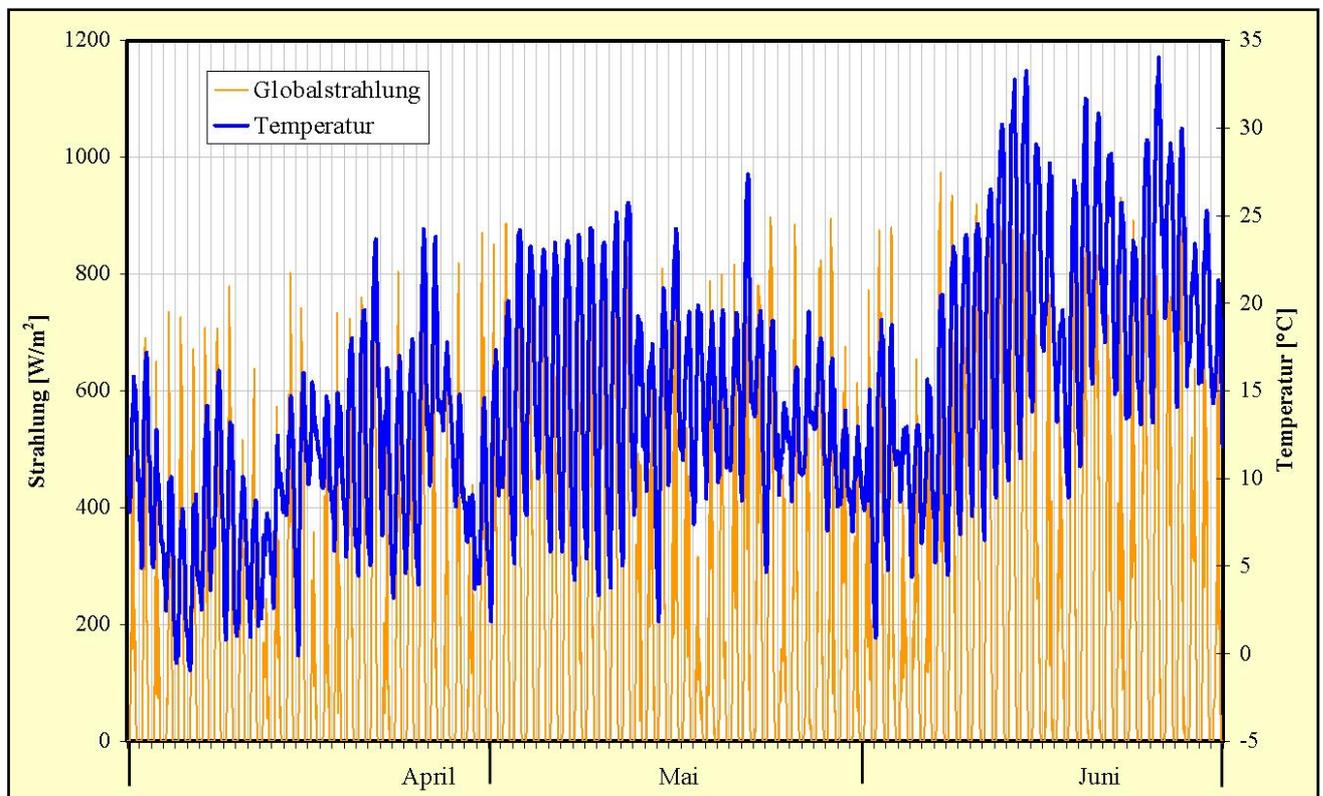
Der April war relativ kühl mit hohen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen bedingt durch die landwirtschaftliche Aktivität im Umfeld der Forschungsstation. Die erste Hälfte des Mai war durch eine strahlungsreiche Hochdruckwetterlage mit relativ hohen Feinstaub-Konzentrationen (Ostanströmung) gekennzeichnet (vgl. Abschnitt 3.5). Kalte Nächte standen im Wechsel mit warmen trockenen Tagen. Ab Mitte Mai folgte eine kühle Witterungsphase mit westlicher Anströmung, hohen Windgeschwindigkeiten und geringen Spurenstoffkonzentrationen. Der Juni war durch ungewöhnlich warmes Wetter, teilweise gepaart mit feuchter Hitze (Zeiten hoher relativer Feuchte), gekennzeichnet.

Einen Überblick über die spurengaschemische und meteorologische Situation an der Forschungsstation Melpitz während der Testmessungen mit dem TGA310 geben die Abbildungen 3.1 bis 3.3 .

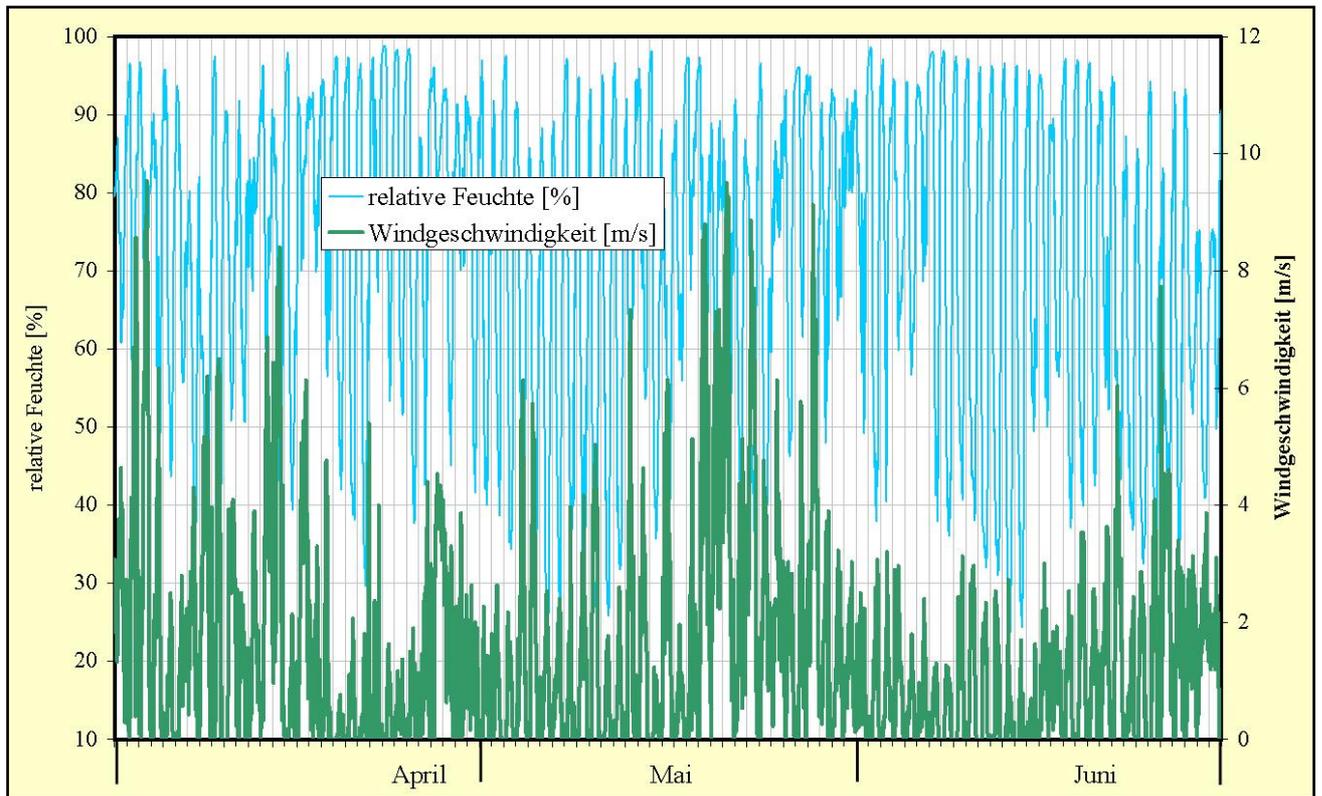
Das Gesamtergebnis der Melpitzer Messungen zeigen Abbildung 3.4 mit dem Verlauf der halbstündlichen Messwerte und des gleitenden Tagesmittels und Abbildung 3.5 mit der Häufigkeitsverteilung der halbstündigen Messwerte. Die Rohwerte wurden nach Ergebnissen der Prüfgasaufgabe aus einem Permeationskalibrator (vgl. Abschnitt 2.3.2 und Abbildung 2.29) offline umgerechnet.



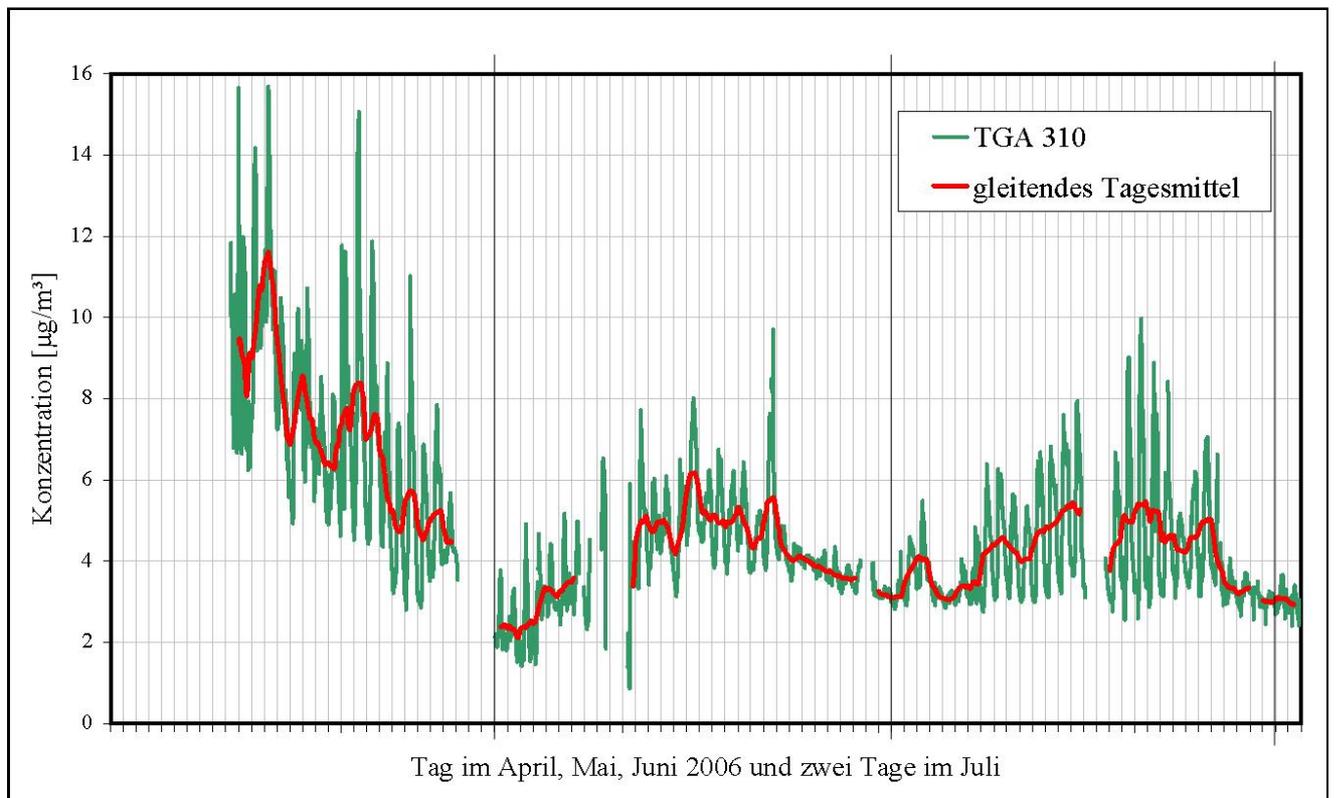
**Abbildung 3.1:** Halbstündige Spurengaskonzentrationen an der Forschungsstation Melpitz im April, Mai und Juni 2006.



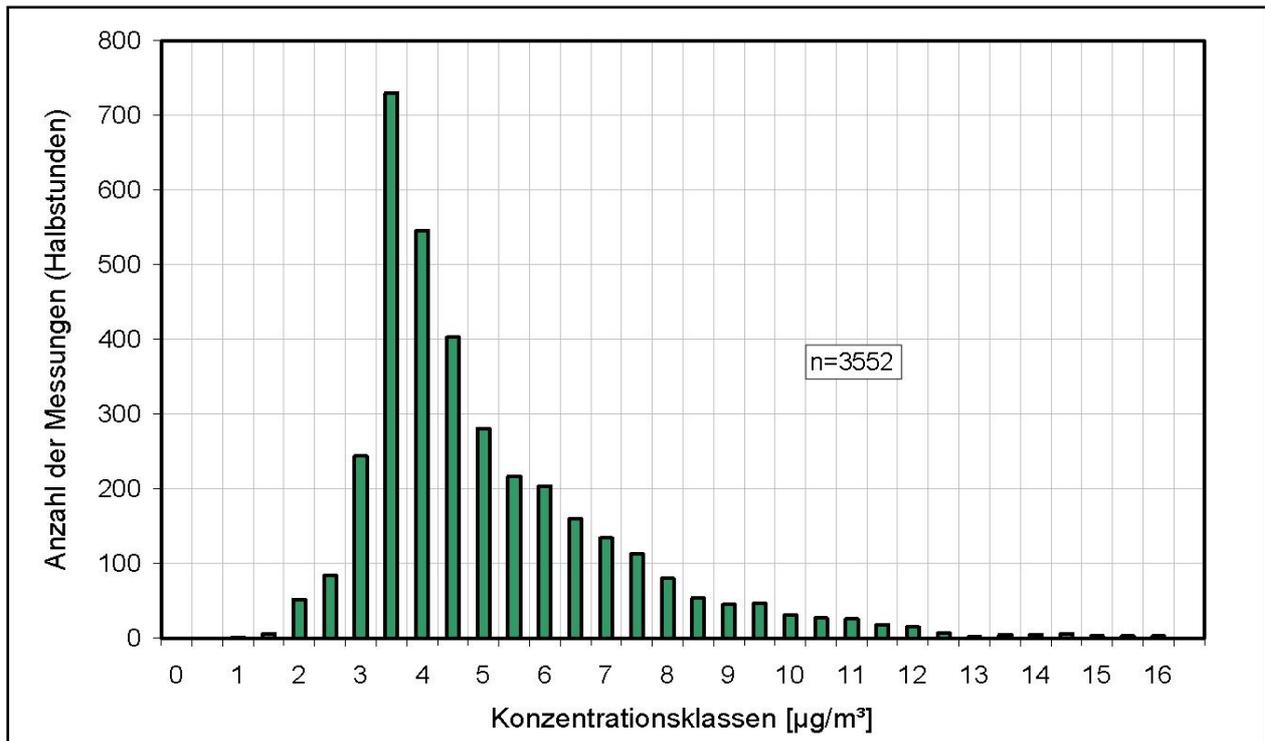
**Abbildung 3.2:** Halbstündige Messwerte von Globalstrahlung und Temperatur an der Forschungsstation Melpitz im April, Mai und Juni 2006.



**Abbildung 3.3:** Halbstündliche Messwerte von relativer Feuchte und Windgeschwindigkeit an der Forschungsstation Melpitz im April, Mai und Juni 2006.



**Abbildung 3.4:** Halbstundenmittel der photoakustischen  $\text{NH}_3$ -Messung in Melpitz im April, Mai und Juni 2006.



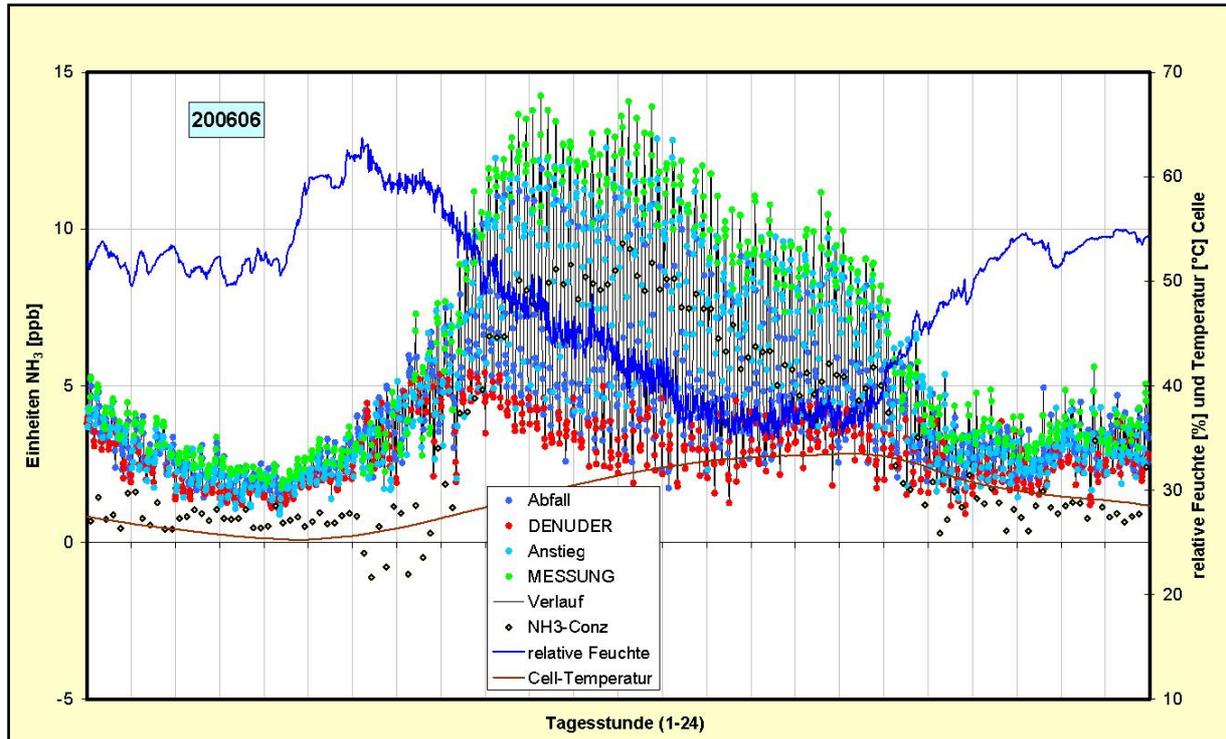
**Abbildung 3.5:** Häufigkeitsverteilung der Halbstundenmesswerte aus Abbildung 3.4 .

In Melpitz traten  $\text{NH}_3$ -Halbstundenmittel-Konzentrationen zwischen etwa 16 und weniger als  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  auf. Die höheren Konzentrationen wurden im April bedingt durch starke lokale landwirtschaftliche Aktivitäten gemessen. Nach relativ niedrigen Konzentrationen Ende April und Anfang Mai steigen diese zur Mitte des Mai bei sonnigem und trockenem Witterungsverlauf an. In der zweiten Maihälfte sinken die Konzentrationen bedingt durch kühles feuchtes Wetter mit atlantischer Anströmung leicht. Der Juni ist durch sonnige warme bis heiße Tage gekennzeichnet. Es prägen sich typische Tagesgänge der  $\text{NH}_3$ -Konzentration mit hohen Werten am Tage und niedrigen in der Nacht aus. Die Häufigkeitsverteilung zeigt, dass hohe Konzentrationen relativ selten und Konzentrationen unter  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  praktisch nicht auftreten. Die am häufigsten gemessene Konzentration liegt zwischen  $3,5$  und  $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Abbildung 3.6 zeigt einen typischen Verlauf der aufgezeichneten Rohwerte an einem trockenen sonnigen Tag (30s-Mittel und 10-Minutenmittel der berechneten  $\text{NH}_3$ -Konzentration).

Abbildung 3.6 zeigt deutlich die geringen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen am Morgen und zum Abend. Durch den Temperaturanstieg am Tage sinkt die relative Feuchte bei gleichzeitigem Anstieg der  $\text{NH}_3$ -Konzentration, zu sehen in einer deutlichen Vergrößerung der gemessenen Konzentrationsdifferenz zwischen direkter Messung und Messung nach Durchgang durch den Denuder ( $\text{NH}_3$ -Scrubber). In Abbildung 3.6 ist gut zu erkennen, dass sowohl die Messungen ohne als auch nach Durchgang durch den Denuder bei einer Messung im Feld deutliche Streuungen gegenüber einer simulierten Messung im Labor aufweisen. Diese Streuung sollte bedingt durch hohe Turbulenz in der Atmosphäre real vorhanden sein.

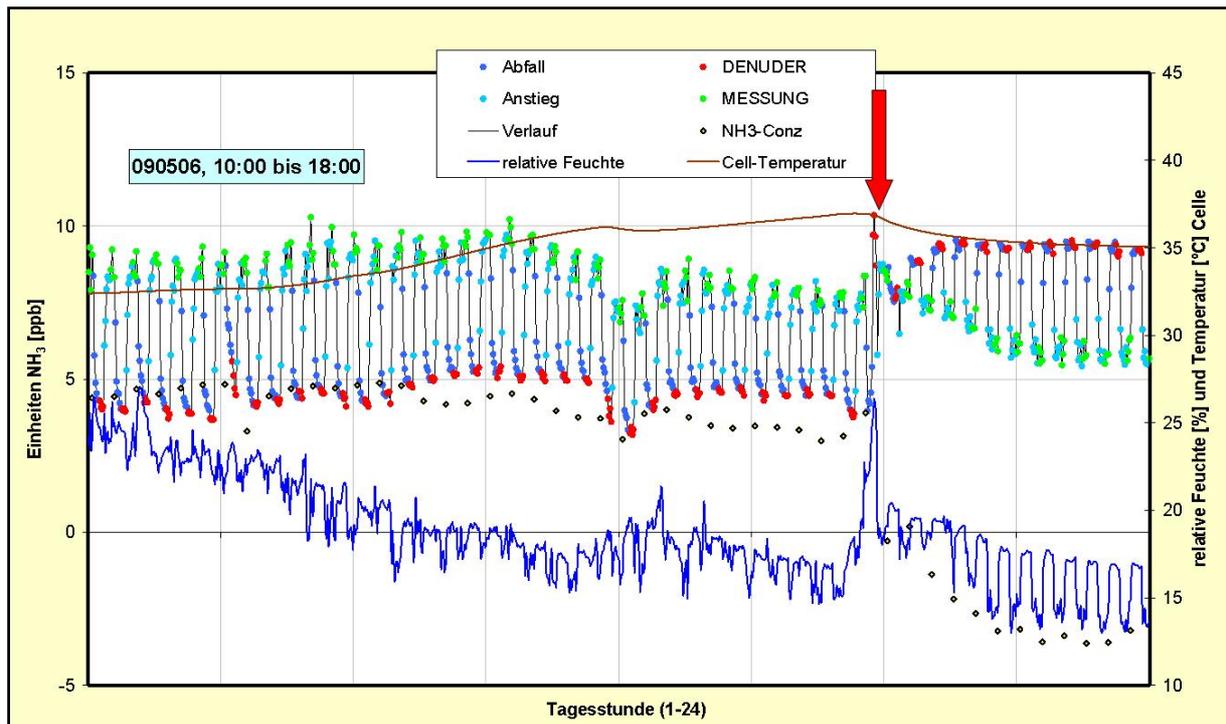
Die Datenverfügbarkeit wurde durch Zeiträume von Kalibriergasaufgabe im Feld (Dauer ca. 3 Stunden) und durch technische Probleme in der Geräteperipherie eingeschränkt. Diese technischen Probleme resultieren daraus, dass es bisher keine Erfahrungen unter Bedingungen einer realen Umweltmessung gibt. So deutete sich bereits beim Labortest eine Leckage des Laserkühlers der Firma TERMOTEK AG, Deutschland an. Beim Umsetzen des Gerätes wurde diese offensichtlich und durch Leerlaufen des Kühlkreislaufes kam es zur Überhitzung des Lasers (Datenausfälle zwischen 4. und 9. April). Weiterhin stellte sich heraus, dass die Teflon - Verschraubungen



**Abbildung 3.6:** Tagesverlauf von relativer Feuchte und Temperatur in der Messzelle und Verlauf der  $\text{NH}_3$ -Konzentrationsmessung ohne Denuder und mit Denuder. Die jeweiligen Übergänge sind als Abfall oder Anstieg gekennzeichnet (0,5-Minutenmittel). Die gelben Punkte zeigen den berechneten Rohwert der  $\text{NH}_3$ -Konzentration (10-Minutenmittel).

des gelieferten Denuders zeitweise undicht sein können, was zu fehlerhaften Messungen durch Eindringen von Raumluft führen kann. Solche Undichtigkeiten können sich bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten in der Umwelt und der Raumluft in Schwankungen der gemessenen relativen Luftfeuchte in der Messzelle (Hinweis Firma OMNISENS) oder im Extremfall in höheren Messwerten nach Durchgang durch den Denuder gegenüber der direkten Messung zeigen und waren die Ursache für unbrauchbare Messwerte (Datenausfälle) am 28. bis 30. April und um den 10. Mai. Alle gelieferten Denuder wurden von der mechanischen Werkstatt des IFT überarbeitet und sind jetzt für den zu erwartenden Unterdruckbereich gasdicht. In diesen Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass auch durch undichte Filterhalter für die 47 mm Membranfilter (TE 38, PTFE, mit Stützgewebe, Schleicher & Schuell, Deutschland) im Messgasstrom (Sample) und im Denuderstrom (Denuder) ein solcher Effekt auftreten kann. Es empfiehlt sich deshalb, von Zeit zu Zeit auf Dichtheit durch Verschluss der Ansaugleitung zu prüfen (Abfallen des Messgasstromes idealerweise auf 0). Abbildung 3.7 zeigt die Auswirkungen einer Undichtigkeit des Systems nach Denuderwechsel am 9. Mai 2006. Ein weiterer kurzer Datenausfall trat durch Überhitzung um den 15. Juni auf. Hier zeigte sich, dass die Abführung der erwärmten Luft vom Einbauort des Gerätes nicht ausreichend gegeben war. Das Anbringen zusätzlicher Lüfter konnte hier Abhilfe schaffen.

In Bezug auf die Funktion des Lasers gab es keinerlei Probleme, damit war die eigentliche Messeinheit zu 100 % verfügbar. Das heißt, die eigentliche photoakustische Messeinheit erwies sich als sehr zuverlässig und robust.



**Abbildung 3.7:** Austausch eines Denuders während einer Messung am 09.05.2006 (roter Pfeil). Die berechneten negativen  $\text{NH}_3$ -Messwerte nach diesem Austausch (Messwert „Sample“ kleiner als „Denuder“) und die in „Rechteckimpulsen“ mit der Umschaltung zwischen Sample und Denuder schwankende relative Feuchte deuten auf eine Undichtigkeit des Ansaugsystems hin.

Es erfolgten drei Überprüfungen der zu messenden  $\text{NH}_3$ -Gaskonzentration im Feld. Die  $\text{NH}_3$ -Prüfgasvorgabe aus dem SONIMIX 3014 erfolgte mit 30,5 ppb bei 4527 ml/min (vgl. Abschnitt 2.3.2 zur spektroskopischen Überprüfung).

Es wurden gemessen am 08. Mai ein Rohwert von 21,4 ppb, am 07. Juni ein Rohwert von 22,1 ppb und am 22. Juni ein Rohwert von 22,3 ppb. Dies entspricht einer realen  $\text{NH}_3$ -Konzentration von jeweils 27,8; 28,6 bzw. 28,8 ppb. Damit werden die Vorgaben innerhalb des Fehlerbereichs reproduziert. Das TGA310 zeigt keinerlei Tendenzen zur Drift.

Ein Beispiel für eine Überprüfung mit dem SONIMIX zeigt Abbildung 3.8. Bei der Verwendung des SONIMIX ist darauf zu achten, dass die Kontrollmessung innerhalb von etwa 2 bis 3 Stunden abgeschlossen wird, um ein „Durchbrechen“ des Denuders d.h. eine relative Sättigung der Zitronensäurebeschichtung durch  $\text{NH}_3$  bei sehr geringer Feuchte des Prüfgases zu verhindern (vgl. Abbildung 2.29).

Eine Prüfung des Gesamt-Systems auf den Nullpunkt ist nur schwer möglich, da im Feld keine so aufwendige Nullluftanlage wie bei den Labortests zur Verfügung steht. Ein weiteres Problem kann ein „Memoryeffekt“ des Denuders sein, wenn Nullluft auf den Messeingang gegeben wird und danach alternierend über „Sample“ und über den „Denuder“ strömt. Den Verlauf einer Nullgasaufgabe zeigt Abbildung 3.9. Der Zeitpunkt der Nullgasaufgabe aus dem SONIMIX ist am starken Abfall der relativen Feuchte zu erkennen. Synchron fallen die „Messwerte“ für „Sample“ stark ab und das Signal für „Sample“ und „Denuder“ zeigt keine Differenz mehr. Nach etwa 3 Stunden liegt der Messwert für „Denuder“ etwas über dem Signal von „Sample“, was möglicherweise auf den genannten Memoryeffekt zurückzuführen ist. Für die  $\text{NH}_3$ -Messungen in Melpitz in den Monaten April, Mai und Juni lassen sich Korrelationen zu meteorologischen Parametern darstellen. Bei der Betrachtung der gemessenen halbstündigen  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Zusammenhang mit den halbstündigen Messwerten von relativer Feuchte, Temperatur, Windgeschwindigkeit und Windrichtung (Abbildungen 3.10 und 3.11) wird offensichtlich, dass keiner dieser Parameter direkt mit der

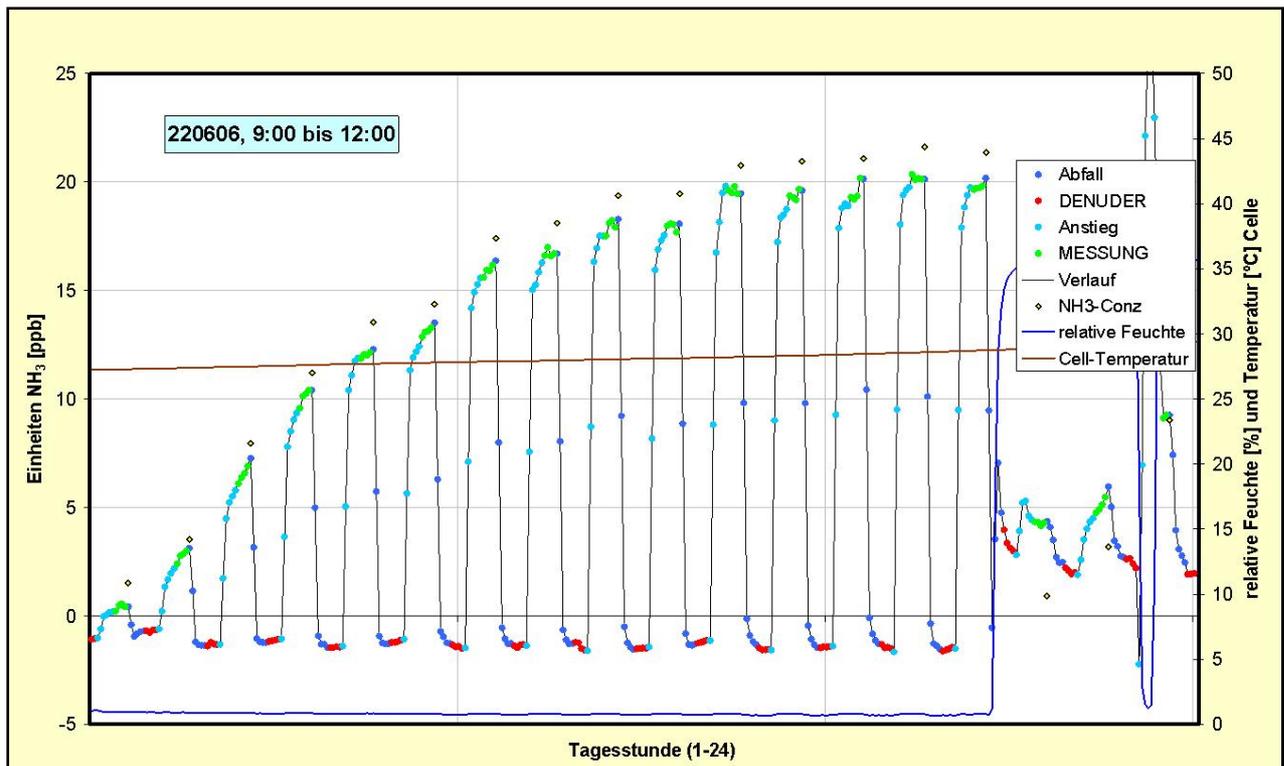


Abbildung 3.8: Prüfgasaufgabe am 22. Juni.

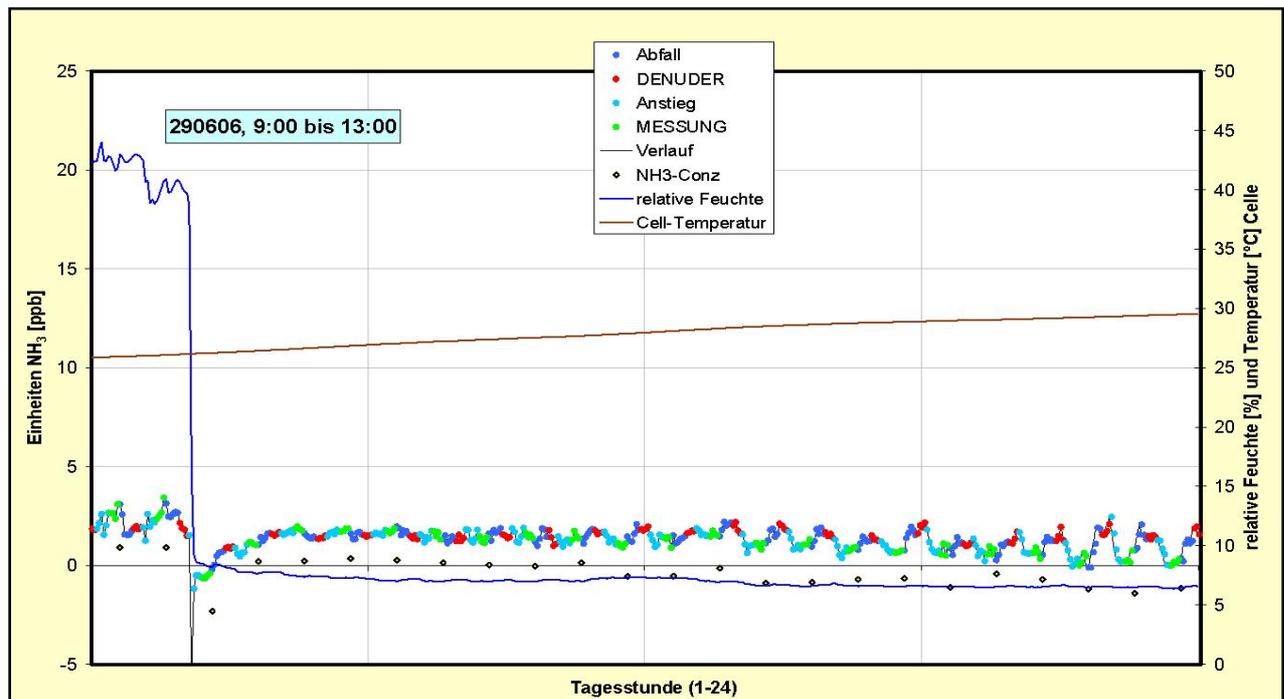
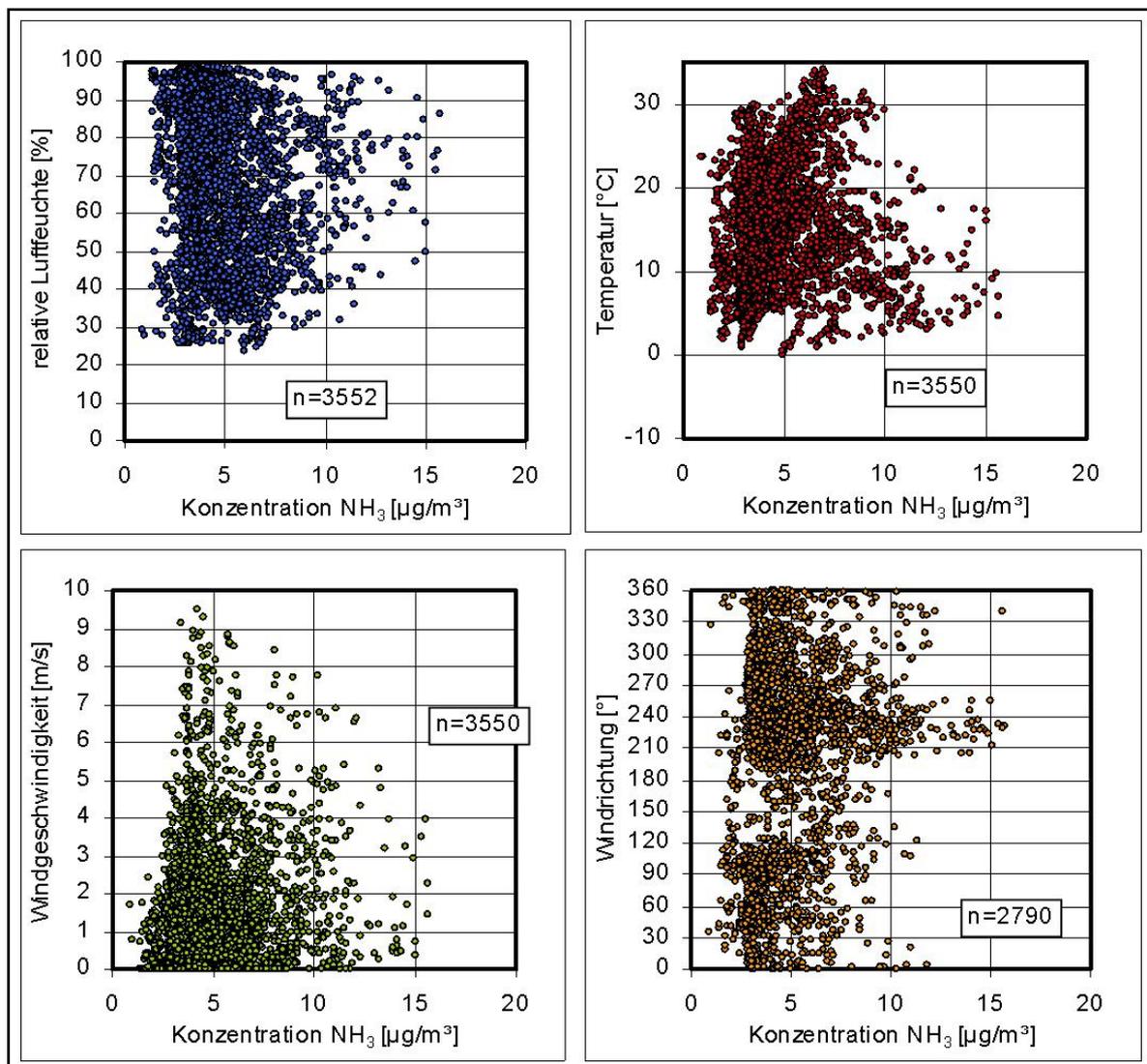


Abbildung 3.9: Aufgabe von „Nullgas“ aus dem SONIMIX 3014.

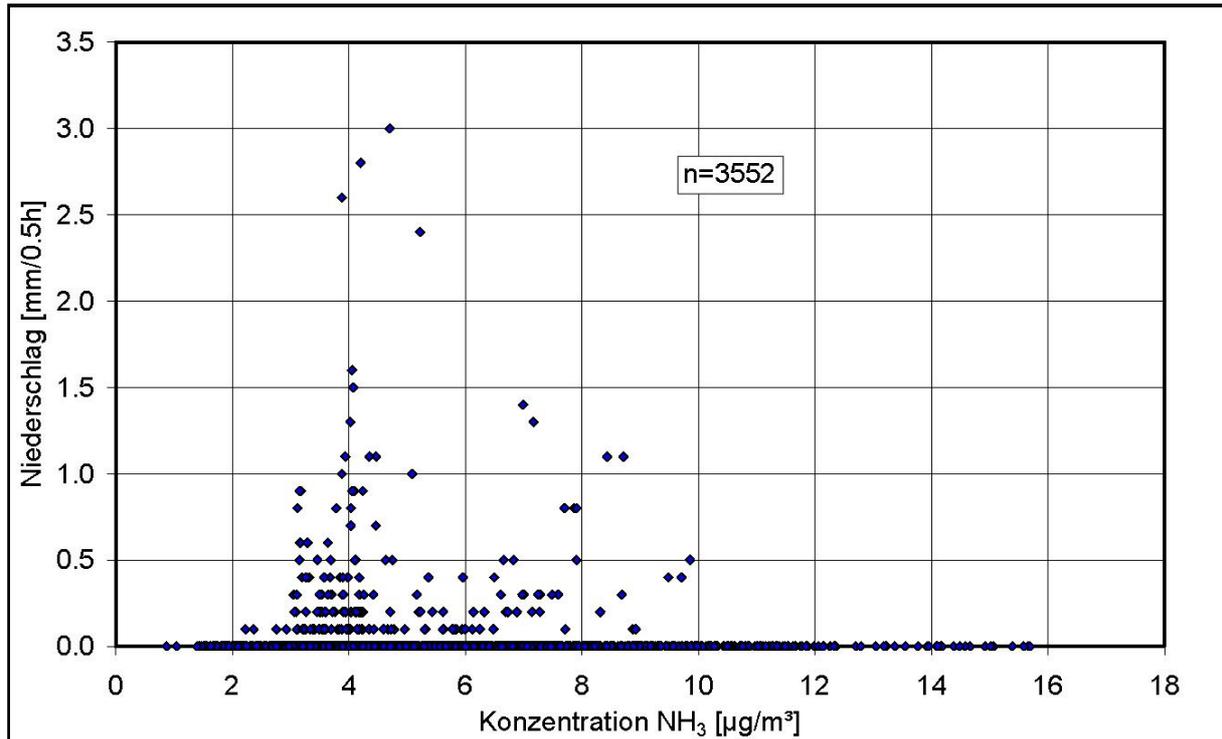
NH<sub>3</sub>-Immission wechselwirkt. Vielmehr zeigen die Abbildung 3.10 und 3.11 einen eher komplexen Zusammenhang. So treten die höchsten gemessenen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen nicht unbedingt bei den geringsten relativen Feuchten auf, sondern eher in einem Bereich von 50 bis 90 % relativer Feuchte. Die höchsten NH<sub>3</sub>-Konzentrationen finden sich im mittleren Temperaturbereich. Bei einer Windgeschwindigkeit von mehr als 9 m/s lässt sich eine Hintergrundkonzentration von etwa 4,5 µg/m<sup>3</sup> für Ammoniak in Melpitz abschätzen (Abbildung 3.10). Höhere Ammoniakkonzentrationen wurden auch bei geringen Windgeschwindigkeiten gefunden. Die Quellen dafür müssen sich in der unmittelbaren Umgebung befinden. Im Vergleich mit der Windrichtung zeigen sich Anhäufungen der

Messwerte bei den beiden Hauptwindrichtungen Südwest und Ost. Mit der westlichen Anströmung werden im Mittel höhere Konzentrationen gemessen. Die hohen Messwerte bei etwa 350° bis 10°, 270° bis 210° und um die 120° können auf lokale Quellen, wohl hauptsächlich aus der Landwirtschaft deuten. Für die Quelle im Norden kommt auch die stark befahrene Bundesstraße B 87 (1,5 km entfernt) in Frage.

Abbildung 3.11 zeigt den Zusammenhang zwischen der halbstündigen Niederschlagssumme und der in dieser Zeit gemessenen Ammoniakkonzentration. Es ist keinesfalls so, dass ausreichende Niederschlagsmengen gasförmiges NH<sub>3</sub> vollständig aus der Luft „auswaschen“. Dass die niedrigsten NH<sub>3</sub>-Konzentrationen in niederschlagslosen Zeiträumen auftreten, kann im untersuchten Zeitraum auf Situationen ohne lokalen Transport bei stabiler Schichtung der Atmosphäre zurückgeführt werden. Ammoniakkonzentrationen über 10 µg/m<sup>3</sup> treten nur in Zeiträumen ohne Niederschlag auf. Im untersuchten Zeitraum trat in Melpitz kein Niederschlag in Form von Schnee auf.



**Abbildungen 3.10:** Halbstündlich mit dem TGA310 gemessene NH<sub>3</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit der meteorologischen Parameter relative Feuchte, Temperatur, Windgeschwindigkeit und -richtung für Melpitz in den Monaten April, Mai und Juni 2006.

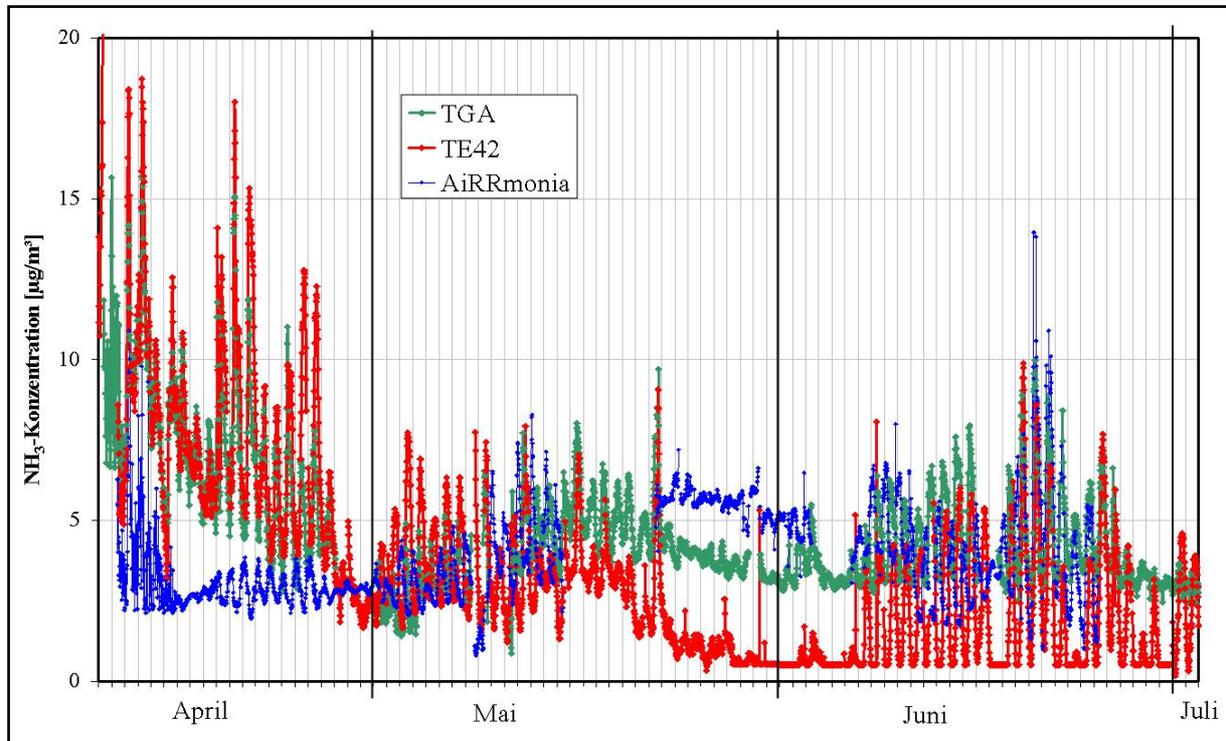


**Abbildung 3.11:** Halbstundenmittel der  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Zusammenhang mit der gefallenen Niederschlagsmenge.

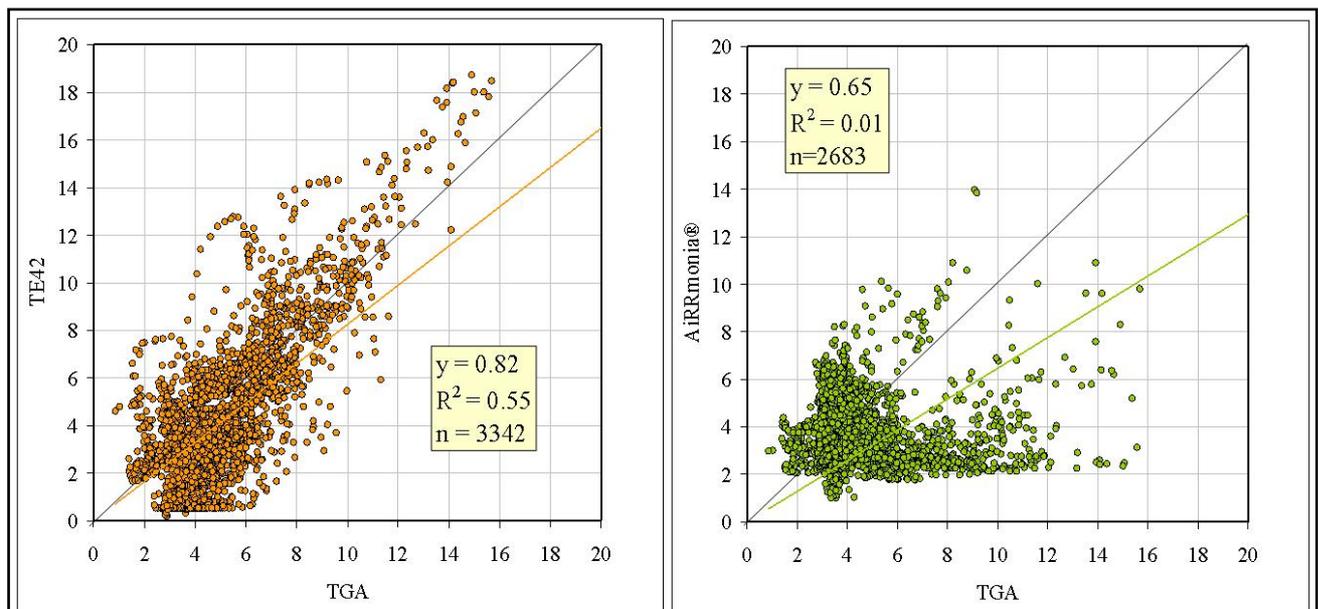
Im Zeitraum April, Mai, Juni 2006 wurden zwei weitere kontinuierlich arbeitende Messverfahren für  $\text{NH}_3$  mit dem TGA310 verglichen, die nasschemisch arbeitende AiRRmonia® (2.1.3) und das modifizierte Chemilumineszenzverfahren (Abschnitt 1.2.1) des Auftraggebers. Die Messungen wurden auf der Basis von Halbstundenmittelwerten verglichen. Alle drei hochauflösenden Verfahren bezogen ihre Luft über eine gemeinsame Einlasssonde im klimatisierten Container. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.12 und 3.13 dargestellt. Tabelle 3.1 vergleicht jeweils die Monatsmittel. Hier wurden die beiden Passivsammler mit einbezogen und es zeigt sich, dass das photoakustische Verfahren TGA310 die Werte der Passivsammler gut reproduziert. Beim direkten Vergleich der zeitlich hochauflösenden Verfahren zeigen sich zeitweise beträchtliche Abweichungen zwischen den einzelnen Methoden, deren Ursachen sehr mannigfaltig sind. Für das TGA310 wurde ein „stabiles“ Verhalten durch manuelle Kontrollen mit dem spektroskopisch geprüften  $\text{NH}_3$ -Gemisch bekannter Konzentration nachgewiesen. Die AiRRmonia® nutzt eine interne automatische Kalibration mit Kalibrierlösungen unterschiedlicher Ammoniumkonzentration. Das TE42 wurde jeden dritten Tag intern mit  $\text{NH}_3$ -Prüfgas automatisch beaufschlagt. Denkbare Ursachen für die Abweichungen können sein: Beim TGA310 Undichtheiten in der Zuführung von „Denuder“ und „Sample“, diese wurden jedoch zwischenzeitlich nachhaltig beseitigt. Ein „Memoryeffekt“ könnte nach hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen sehr schnell folgende niedrige Konzentrationen etwas zu hoch wiedergeben. Beim TE42 könnte bei den hohen Temperaturen des Inconel-Konverters (870 °C) Stickstoff aus der Luft oxidiert und mit gemessen werden. Dabei kann ein solcher Effekt je nach vorhandenen anderen Spurengasen und deren Konzentrationsverhältnis beeinflusst werden. Kritisch ist bei der „AiRRmonia®“ eine Veränderung der Teflonmembran über die Laufzeit. Dies sind nur einige mögliche Ursachen für die Abweichungen. Im April lässt sich über einen Zeitraum von knapp 700 Stunden eine gute Übereinstimmung des Verlaufs der Messungen zwischen TGA310 und TE42 feststellen. Hier scheint das Chemilumineszenzverfahren für längere Zeit optimal zu

funktionieren. Dieser Zeitraum wurde in Abbildung 3.14 vergrößert dargestellt. Die dazugehörige Korrelation zeigt Abbildung 3.15 .

Ab Ende Mai und für den gesamten Juni scheint das TE42 nicht korrekt funktioniert zu haben und fällt jeweils nachts auf die Nachweisgrenze zurück, obwohl die beiden anderen Verfahren messbare  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen registrieren.



**Abbildung 3.12:** Vergleichsmessung als Konzentrations-Zeitverlauf (Halbstundenmittel) über 83 Tage in Melpitz (10.4. bis 2.7.2007).

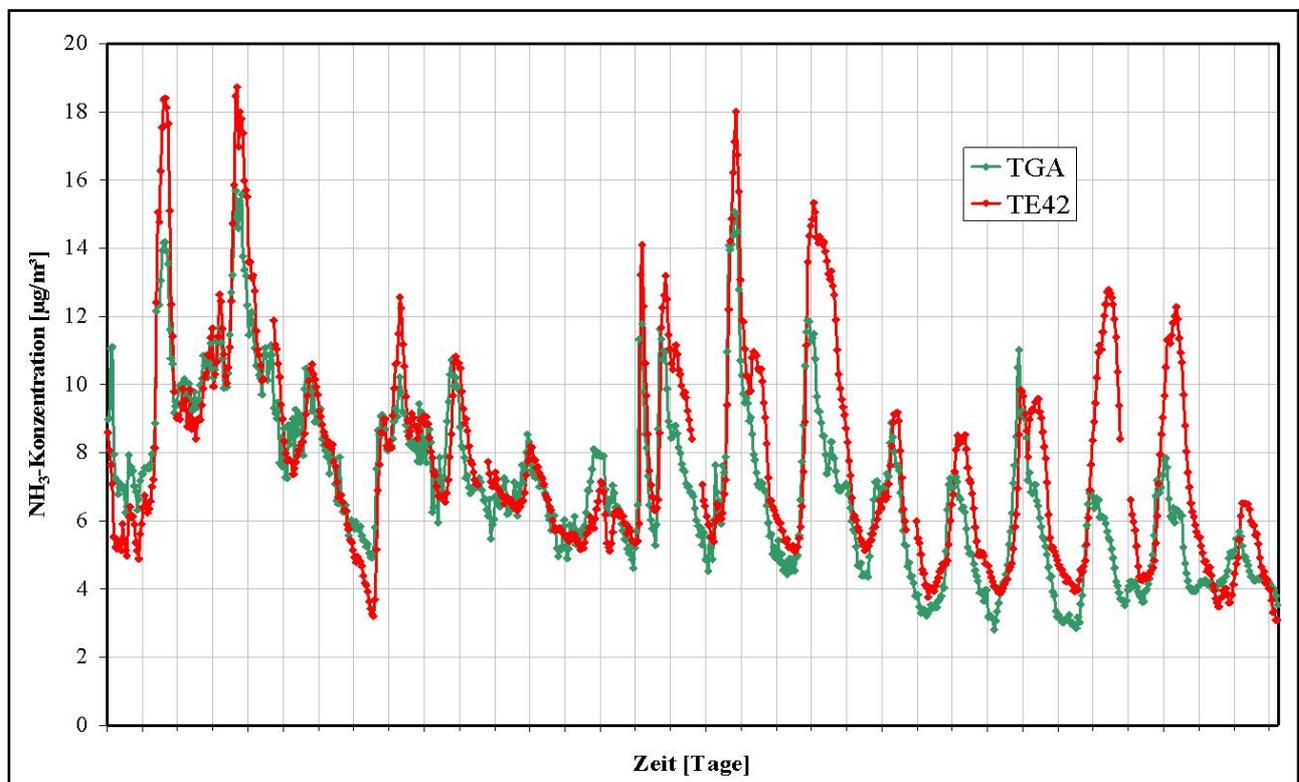


**Abbildung 3.13:** Lineare Regression (ohne Absolutglied) für TE42 und AiRRmonia® gegenüber TGA310 (Daten aus Abbildung 3.12, Angaben in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

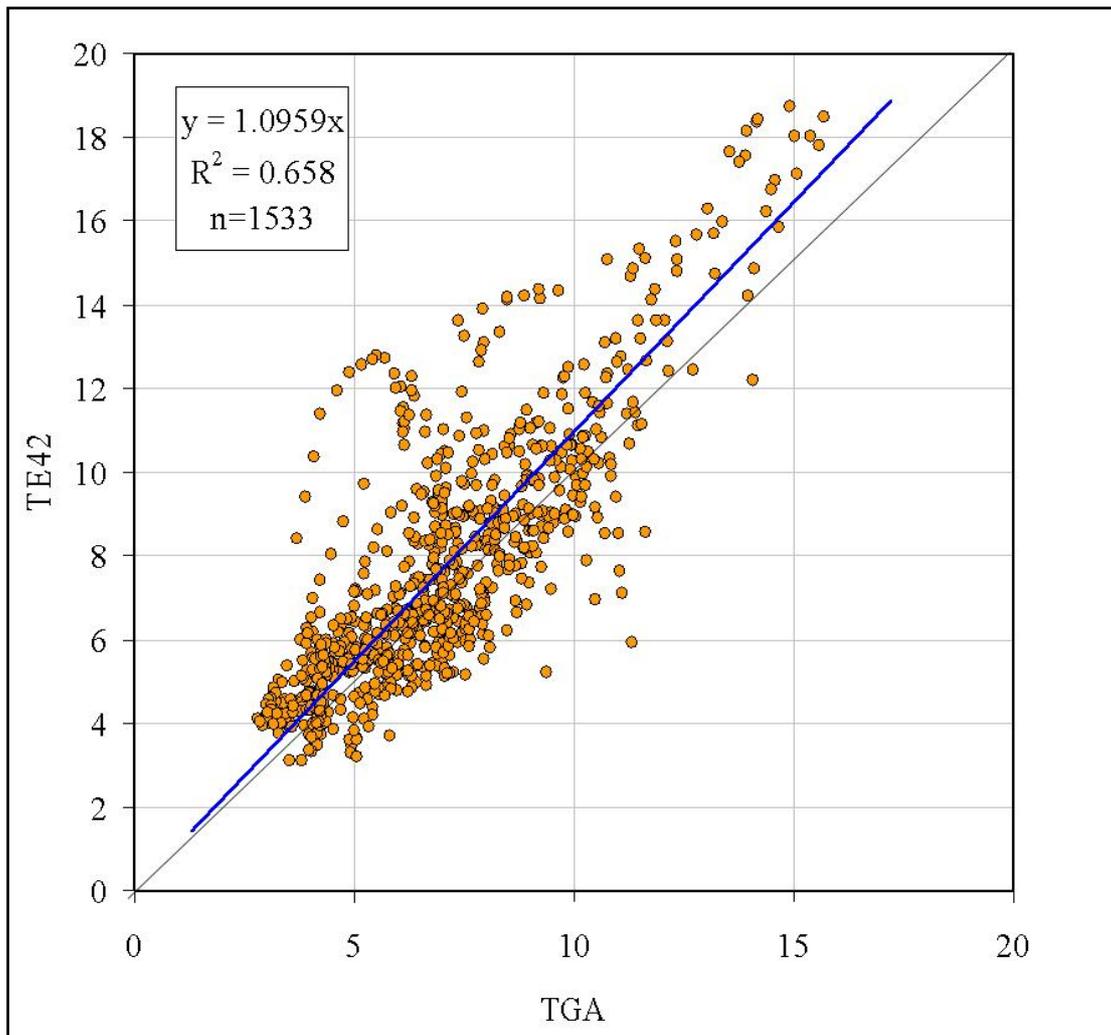
**Tabelle 3.1** Vergleich der Monatsmittel für die drei kontinuierlichen Verfahren in Melpitz mit angegeben sind die Mittelwerte der Passivsammler (Ferm und Radiello), Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Verfügbarkeit in %.

Verfahren	Parameter	APRIL 2006	MAI 2006	JUNI 2006
<b>TGA310</b>	Mittelwert	<b>7,15</b>	<b>4,97</b>	<b>4,08</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	2,56	1,33	1,46
	Verfügbarkeit	58,7	80,6	89,6
<b>TE42</b>	Mittelwert	<b>9,15</b>	<b>2,95</b>	<b>1,76</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	5,97	1,53	1,82
	Verfügbarkeit	92,5	84,5	94,6
<b>AiRRmonia®</b>	Mittelwert	<b>5,18</b>	<b>3,95</b>	<b>4,29</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	5,64	1,40	1,64
	Verfügbarkeit	85,8	71,1	65,6
<b>FERM NH<sub>3</sub></b> (Passivsammler)	Mittelwert	<b>7,82</b>	<b>3,48</b>	<b>3,08</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	0,56	0,90	0,15
	Verfügbarkeit	100	100	100
<b>Radiello NH<sub>3</sub></b> <sup>b)</sup> (Passivsammler)	Mittelwert	<b>6,80</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	<i>Keine Angabe</i>	<i>Keine Angabe</i>	<i>Keine Angabe</i>
	Verfügbarkeit	100	100	100

- a) Angegeben wurde die Standardabweichung des Stichprobenmittelwertes, bei den kontinuierlichen Verfahren ist diese ein Maß für die Variabilität der Konzentration (Halbstundenmittelwerte), beim FERM-Sammler ein Maß für die Streuung von 4 parallel ermittelten Monatsmittelwerten.  
b) Mittelwert aus 3 parallel ermittelten Monatsmittelwerten.



**Abbildung 3.14:** Vergleich TGA310 und modifiziertes TE42 in einer längeren Phase optimaler Funktion (11.04.2006 12:00 Uhr bis 28.04.2006 2:30 Uhr) in Melpitz.



**Abbildung 3.15:** Lineare Regression (ohne Absolutglied) für den Vergleich zwischen TGA310 unmodifiziertem TE42 in einer längeren Phase optimaler Funktion (11.04.2006 12:00 Uhr bis 28.04.2006 2:30 Uhr) in Melpitz (Daten aus Abbildung 3.14).

Die Verfügbarkeit der Geräte im Gesamtzeitraum der Messungen in Melpitz (10. April bis 2. Juli 2006) betrug beim TGA310 88,3 %, beim TE 42 93,5 % und bei der AiRRmonia 70,2 %.

### 3.2 Vergleich NH<sub>3</sub>-Messungen in Bösel

Nach den Vergleichsmessungen in Melpitz, bei relativ niedrigen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen, erfolgten von Ende Juli bis Ende Oktober 2006 Vergleichsmessungen an der Station Bösel (Südoldenburg) im Lufthygienischen Überwachungssystem Niedersachsen (LÜN) bei hohen NH<sub>3</sub>-Hintergrundkonzentrationen.

Ab 26. Juli konnte das TGA310, nach einer Werksreparatur des Laserkühlers am Standort Bösel für die Dauer von drei Monaten eingesetzt werden. Das Gerät wurde fest in den vorhandenen klimatisierten Messcontainer eingebaut. Die Ansaugung der Umgebungsluft erfolgte, wie auch in Melpitz, über eine zwangsbelüftete Glassonde.

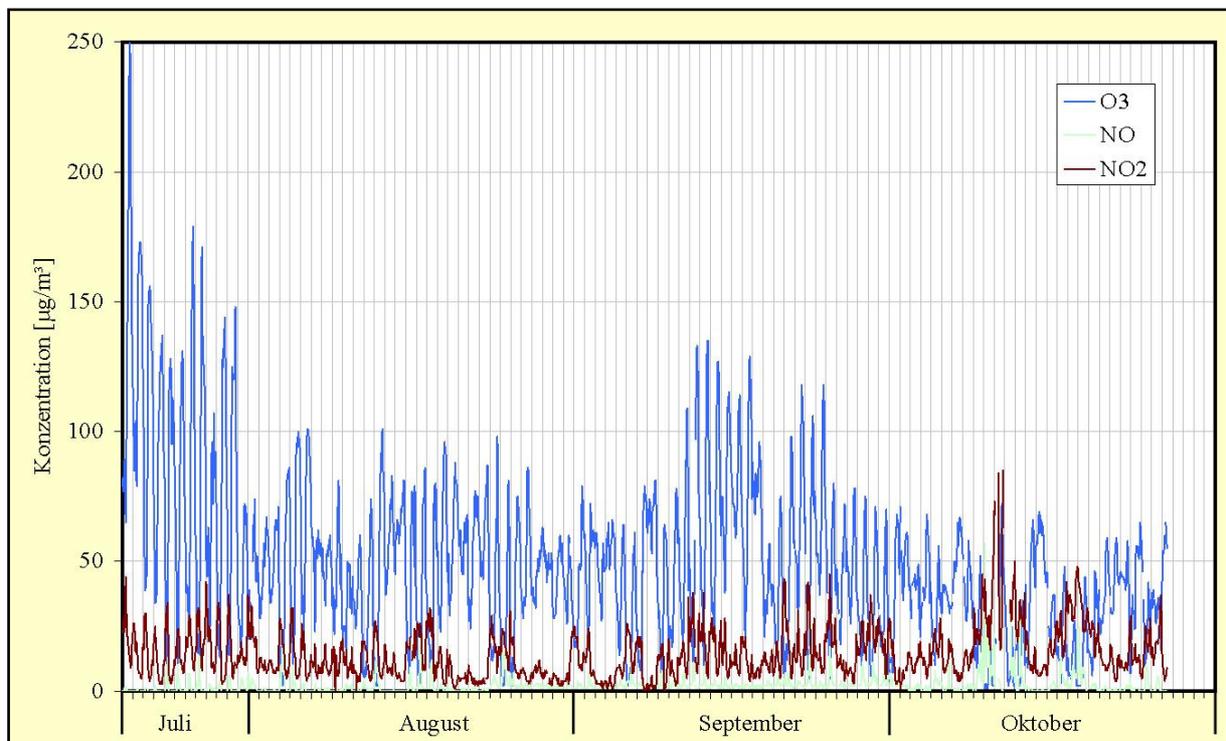
Ziel war es, das Gerät unter Feldbedingungen bei einer im Mittel wesentlich höheren NH<sub>3</sub>-Konzentration im Vergleich zu Melpitz zu testen. Hinzu kommen in Bösel kurzzeitige Spitzenkonzentrationen von NH<sub>3</sub> bedingt durch Emissionen aus Tierställen in der Umgebung.

Stundenmittelwerte für die Spurengase NO, NO<sub>2</sub>, und Ozon und die meteorologischen Parameter (Windrichtung und -geschwindigkeit, Niederschlagsmenge, Luftdruck, Globalstrahlung, relative Luftfeuchte und Temperatur) wurden in Bösel vom LÜN-Messnetz übernommen. Abbildung 3.16 zeigt den Verlauf der Spurengaskonzentrationen, Abbildung 3.17 den Verlauf der Temperatur und Abbildung 3.18 den Verlauf von Windgeschwindigkeit und relativer Feuchte während der Vergleichsmessungen in Bösel.

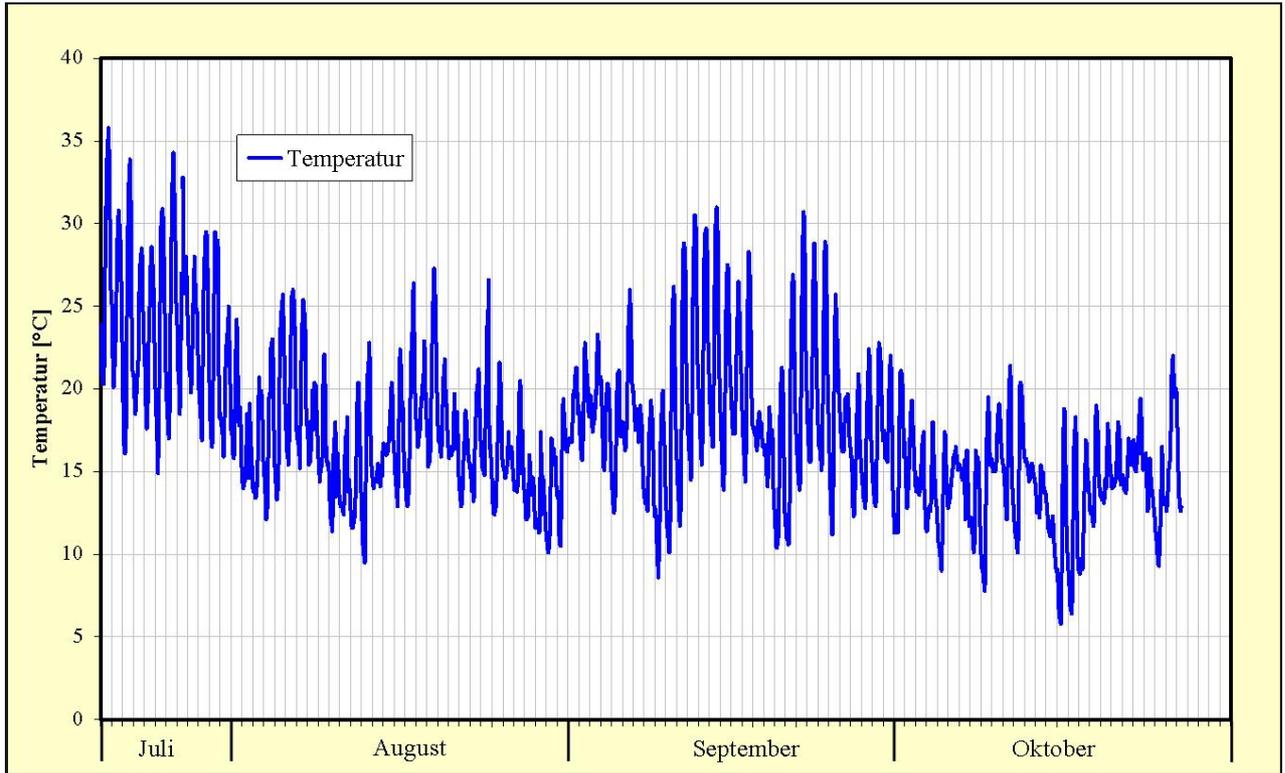
Nach dem Beginn in einem extrem heißen Juli wurden die Vergleichsmessungen kontinuierlich mit dem TGA310 während eines relativ feuchten und kühlen August ausgeführt und konnten innerhalb eines milden Herbstes im September und Oktober fortgesetzt werden. Parallel erfolgten die Messungen durch den Auftraggeber mit dem modifizierten Chemilumineszenz-Verfahren (TE 42) und durch den Auftragnehmer mit dem nasschemischen Verfahren AiRRmonia®.

Abbildung 3.19 zeigt den halbstündlichen NH<sub>3</sub>-Konzentrationsverlauf und das gleitende Tagesmittel für Bösel. Deutlich zu erkennen sind die temporären Konzentrationsspitzen. Alle Rohwerte wurden auch hier nach Ergebnissen der Laborvergleichsmessungen (vgl. Abschnitt 2.3.2 und Abbildung 2.29) offline umgerechnet. In Bösel traten NH<sub>3</sub>-Halbstundenmittel-Konzentrationen zwischen etwa 615 und weniger als 3 µg/m<sup>3</sup> auf. Die Spitzenkonzentrationen wurden als singuläre Ereignisse wahrscheinlich bedingt durch extrem starke lokale Emissionen, verursacht durch landwirtschaftliche Aktivitäten, gemessen. Über den gesamten Messzeitraum ist die mittlere NH<sub>3</sub>-Konzentration relativ hoch. Der meteorologisch relativ ausgeprägte Unterschied im Temperaturverlauf und der relativen Feuchte zwischen August und September (vgl. Abbildungen 3.17 und 3.18) scheint keinen nachweisbaren Einfluss zu haben. Mit etwa 15,5 µg/m<sup>3</sup> ist die mittlere NH<sub>3</sub>-Konzentration mehr als dreimal so hoch wie in Melpitz (4,8 µg/m<sup>3</sup>).

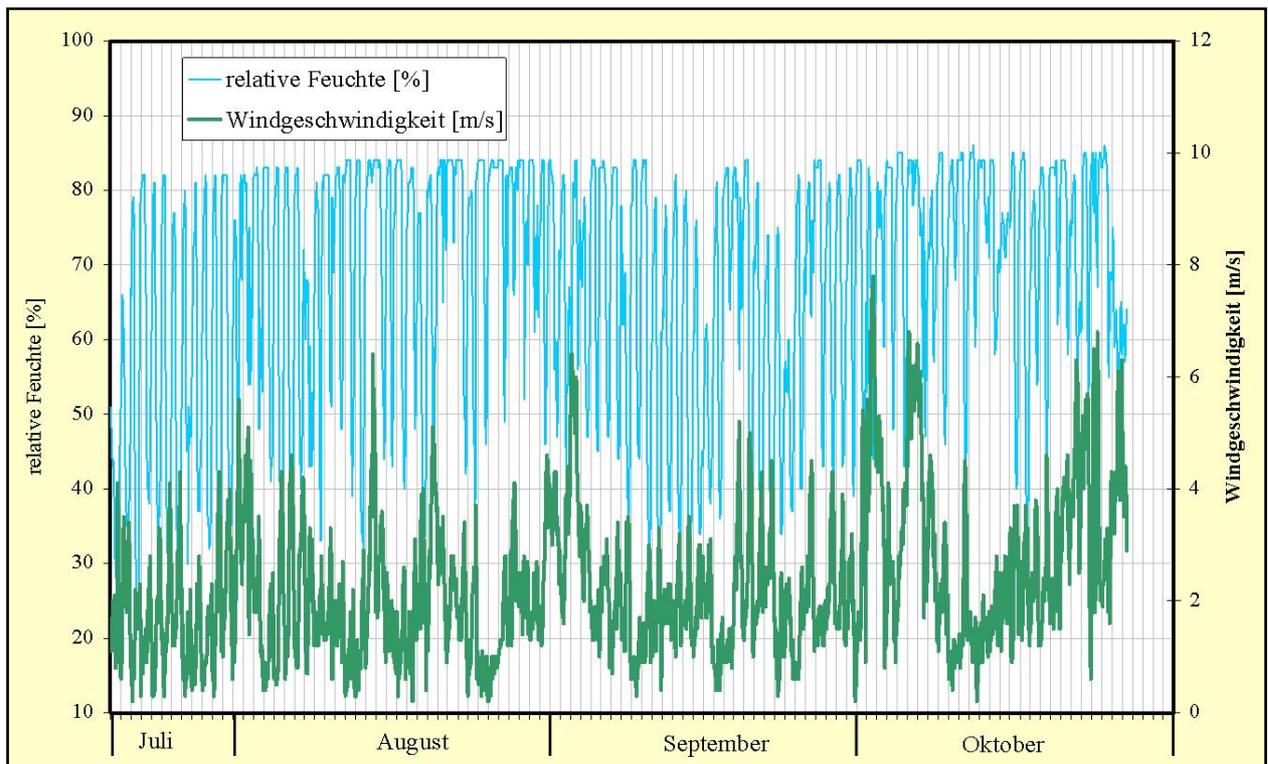
Abbildung 3.20 zeigt die absolute Häufigkeitsverteilung der Halbstundenmesswerte. Der am häufigsten gemessene Halbstundenmittelwert liegt zwischen 12 und 15 µg/m<sup>3</sup>. Oberhalb der Konzentrationsklasse 96 µg/m<sup>3</sup> liegen 9 Halbstundenmittel mit Konzentrationen > 100 µg/m<sup>3</sup>.



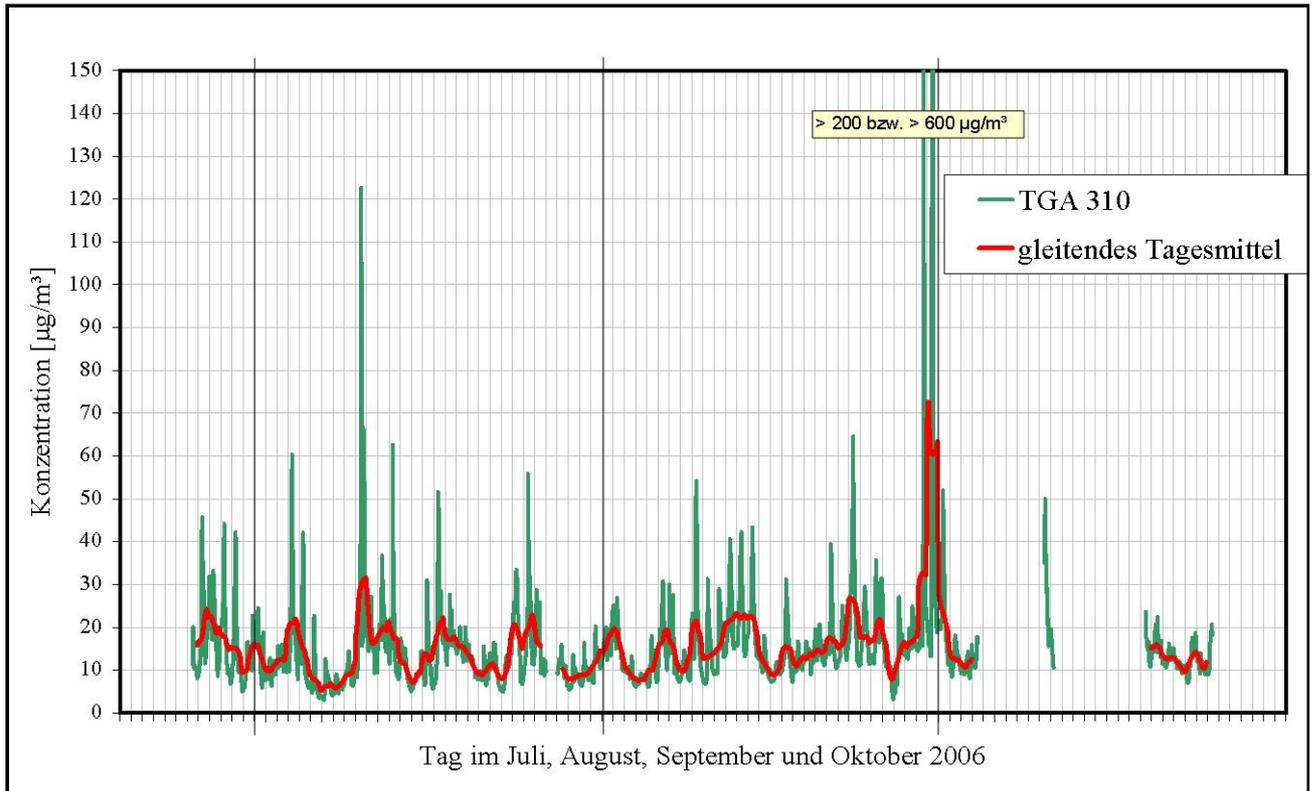
**Abbildung 3.16:** Stundenmittel der Spurengaskonzentrationen für O<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> an der Station Bösel (Süddoldenburg) im LÜN für den 20 Juli bis 27. Oktober 2006.



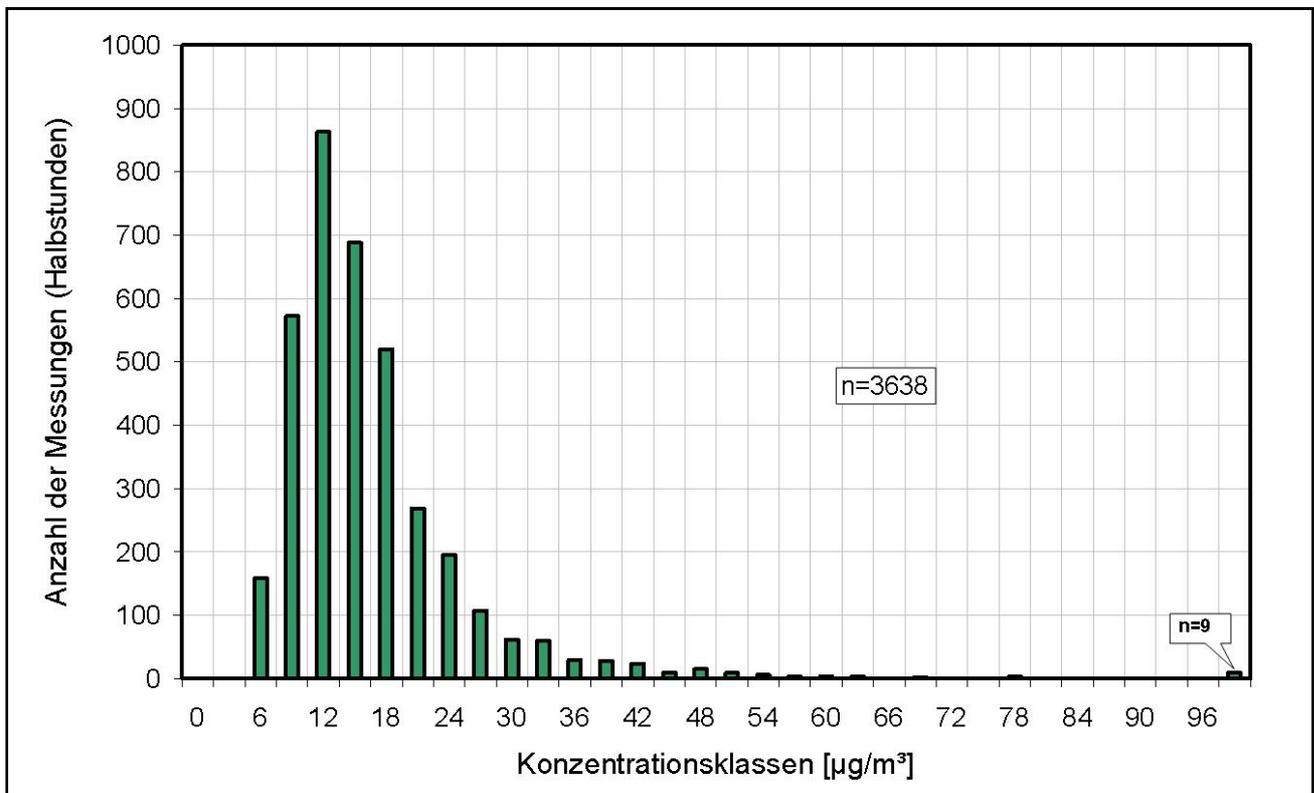
**Abbildung 3.17:** Stundenmittel der Temperatur an der Station Bösel (Süddoldenburg) im LÜN für den 20 Juli bis 27. Oktober 2006. (Globalstrahlung wurde an der Station nicht gemessen.)



**Abbildung 3.18:** Stundenmittel von relativer Feuchte und Windgeschwindigkeit an der Station Bösel (Süddoldenburg) im LÜN für den 20 Juli bis 27. Oktober 2006.

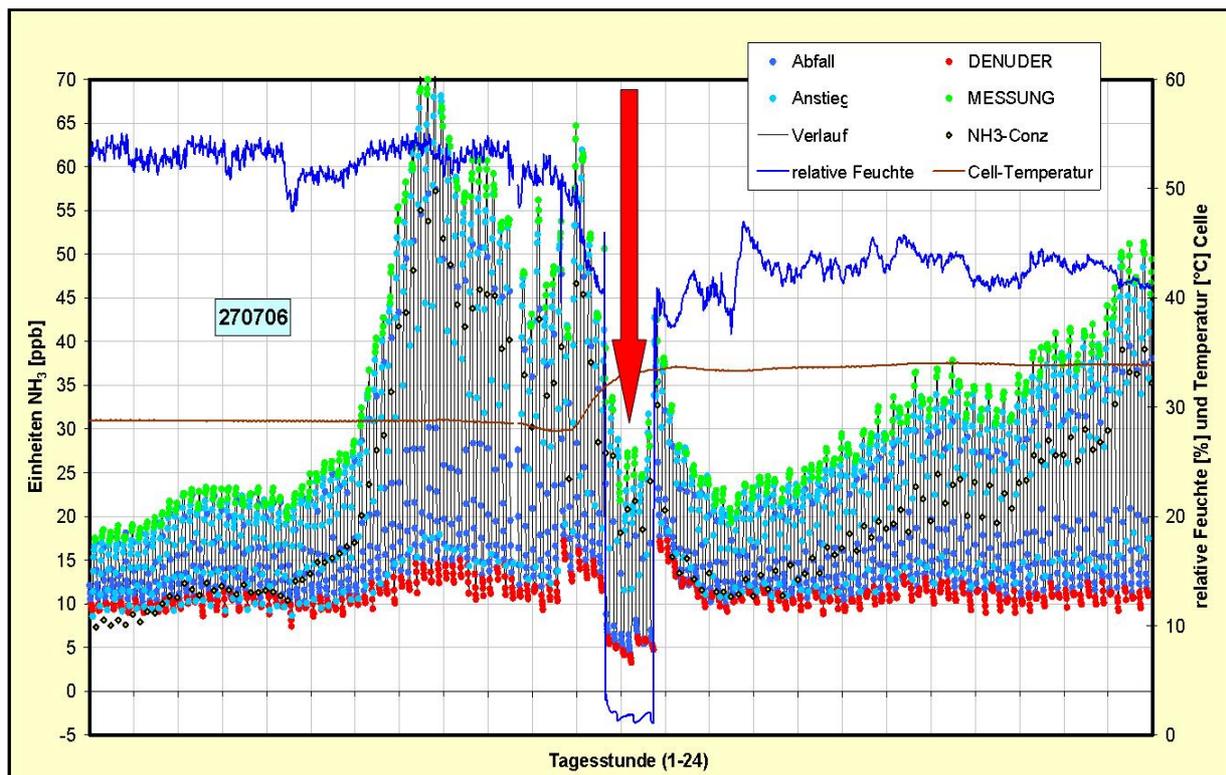


**Abbildung 3.19:** Halbstunden- und gleitendes Tagesmittel der photoakustischen NH<sub>3</sub>-Messung in Bösel, beginnend am 26. Juli für die Monate August, September und bis 25. Oktober 2006.



**Abbildung 3.20:** Häufigkeitsverteilung der Halbstundenmesswerte aus Abbildung 3.19.

Abbildung 3.21 zeigt den typischen Verlauf der aufgezeichneten Rohwerte am 27. Juli 2006 in Bösel. Das ist der erste vollständige Messtag an diesem Ort. Deutlich am Rückgang der Feuchte zu erkennen ist der Zeitabschnitt einer Prüfgasaufgabe mit dem SONIMIX 3014 (NH<sub>3</sub>-Permeation). Der Volumenstrom der NH<sub>3</sub>-Prüfgasvorgabe lag bei 4527 ml/min, sodass die parallelen Gaswege „Sample“ und „Denuder“ mit einem Überschuss durchströmt wurden. Die Abbildungen 3.22 und 3.23 zeigen diesen Zeitabschnitt und den für die Kontrolle vor dem Umsetzen nach Hannover vom 25. Oktober 2006 in vergrößerter Darstellung. Es werden mittlerer Rohwerte von 22,5 ppb bzw. 21,5 ppb gemessen. Das entspricht einem Messwert von 28,6 ppb bzw. 27,3 ppb. Damit wird die NH<sub>3</sub>-Konzentrationsvorgabe innerhalb des Fehlerbereiches reproduziert. Das TGA310 zeigt damit nach dem Standortwechsel von Melpitz nach Bösel und während des Betriebes in Bösel reproduzierbare Messwerte.



**Abbildung 3.21:** 27. Juli 2006, Bösel, Tagesverlauf von relativer Feuchte und Temperatur in der Messzelle und Verlauf der NH<sub>3</sub>-Konzentrationsmessung ohne Denuder und mit Denuder. Die jeweiligen Übergänge sind als Abfall oder Anstieg gekennzeichnet (0,5 Minutenmittel). Die gelben Punkte zeigen den berechneten Rohwert der NH<sub>3</sub>-Konzentration (10-Minutenmittel). Der Pfeil zeigt den Zeitraum der Prüfgasaufgabe mit dem SONIMIX (NH<sub>3</sub>-Permeation).

Abbildung 3.24 zeigt den Verlauf der aufgezeichneten Rohwerte mit einer Episode relativ hoher NH<sub>3</sub>-Konzentrationen am 4. August 2006 (bis über 80 ppb). Noch ausgeprägter ist die Situation am 10. August 2006 (Abbildung 3.25, Werte größer 240 ppb). Es ist gut zu erkennen, dass der Denuder in der Lage ist, diese hohen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen aufzunehmen. Abbildung 3.26 zeigt eine extreme kurzzeitige NH<sub>3</sub>-Konzentrationsspitze, die das Messsystem an die Grenzen seiner Belastbarkeit führt. Über mehr als 5 Stunden hinweg liegt die NH<sub>3</sub>-Konzentration über 300 ppb mit einem Spitzenwert über 1500 ppb. Während oder nach diesem Ereignis schlägt der Denuder durch oder gibt kurzzeitig absorbiertes NH<sub>3</sub> bei geringen Umgebungskonzentrationen wieder frei und es werden zu niedrige bzw. negative Messwerte für NH<sub>3</sub> registriert. Die hier erhaltenen Messwerte wurden bei der Betrachtung der Messungen in Bösel (Abbildungen 3.19 bis 3.20) und dem Vergleich mit der ARRmonia® bzw. dem TE 42 (Abbildung 3.29) ausgeblendet.

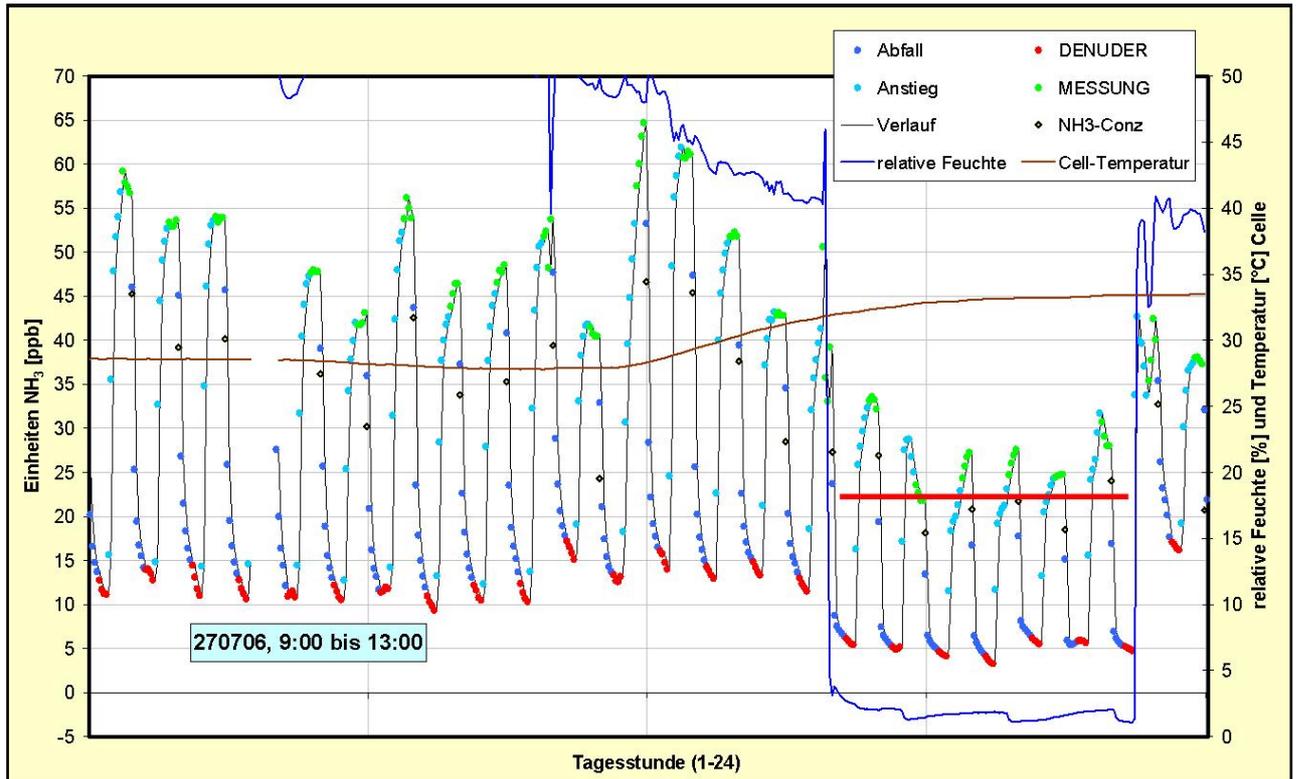


Abbildung 3.22: Ausschnitt aus Abbildung 3.21 mit dem Bereich der Prüfgasaufgabe und dem dafür ermittelten Mittelwert (rote Linie).

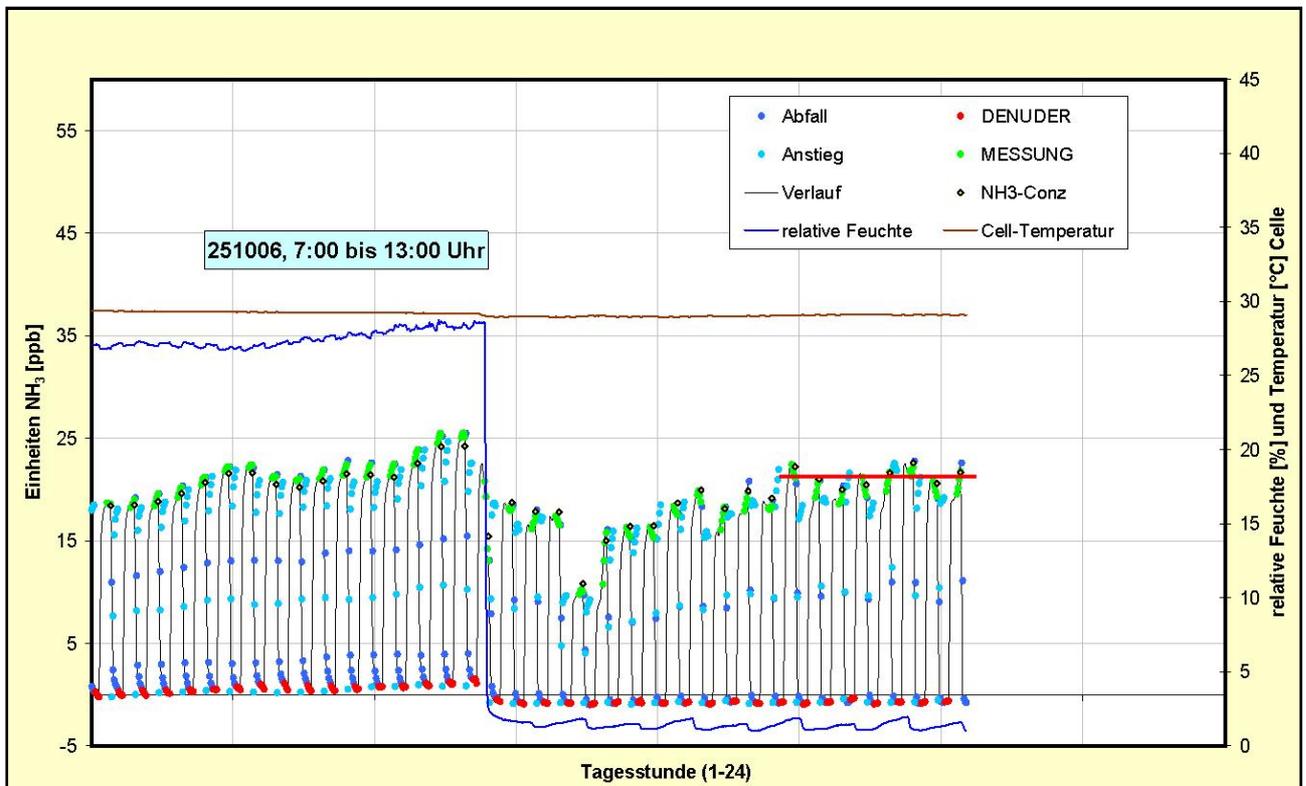


Abbildung 3.23: Prüfgasaufgabe zum Zeitpunkt des Endes der Messungen in Bösel (rote Linie).

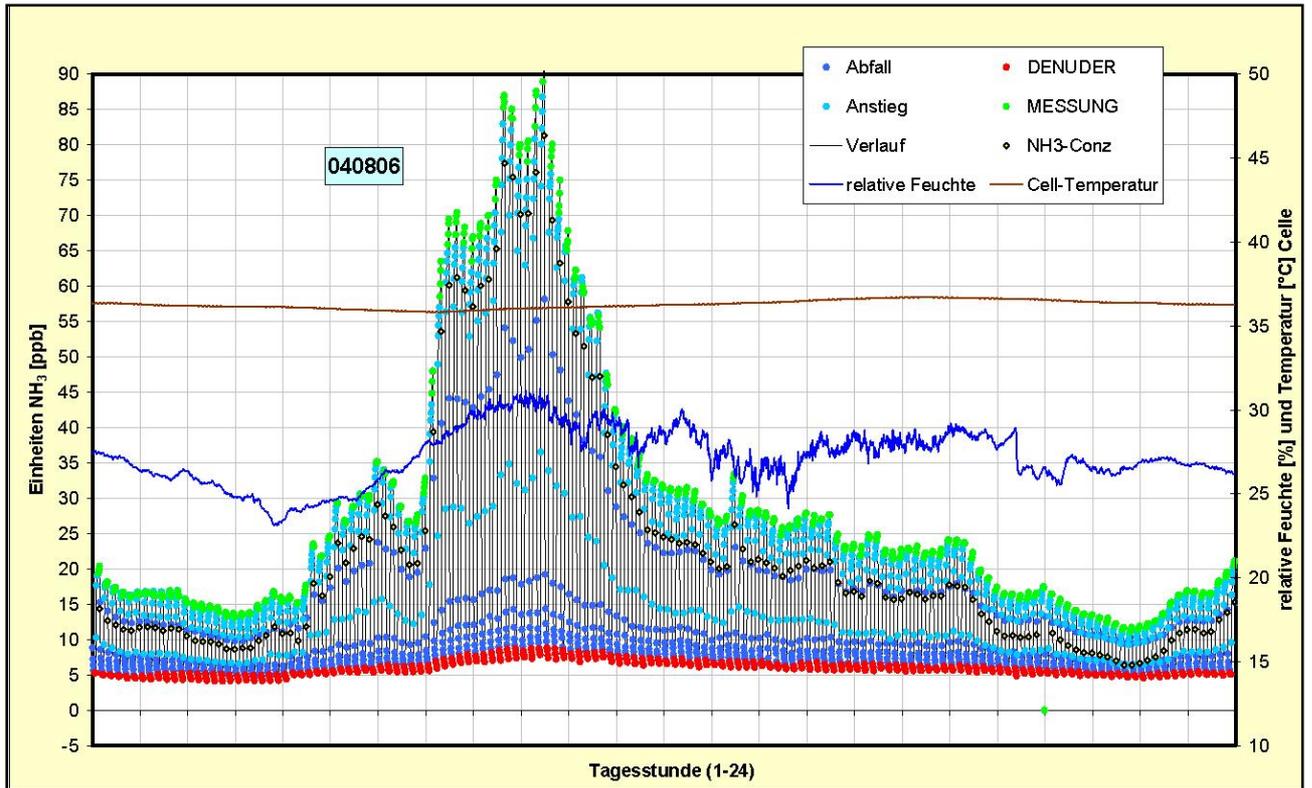


Abbildung 3.24: Verlauf der aufgezeichneten Rohwerte am 4. August 2006.

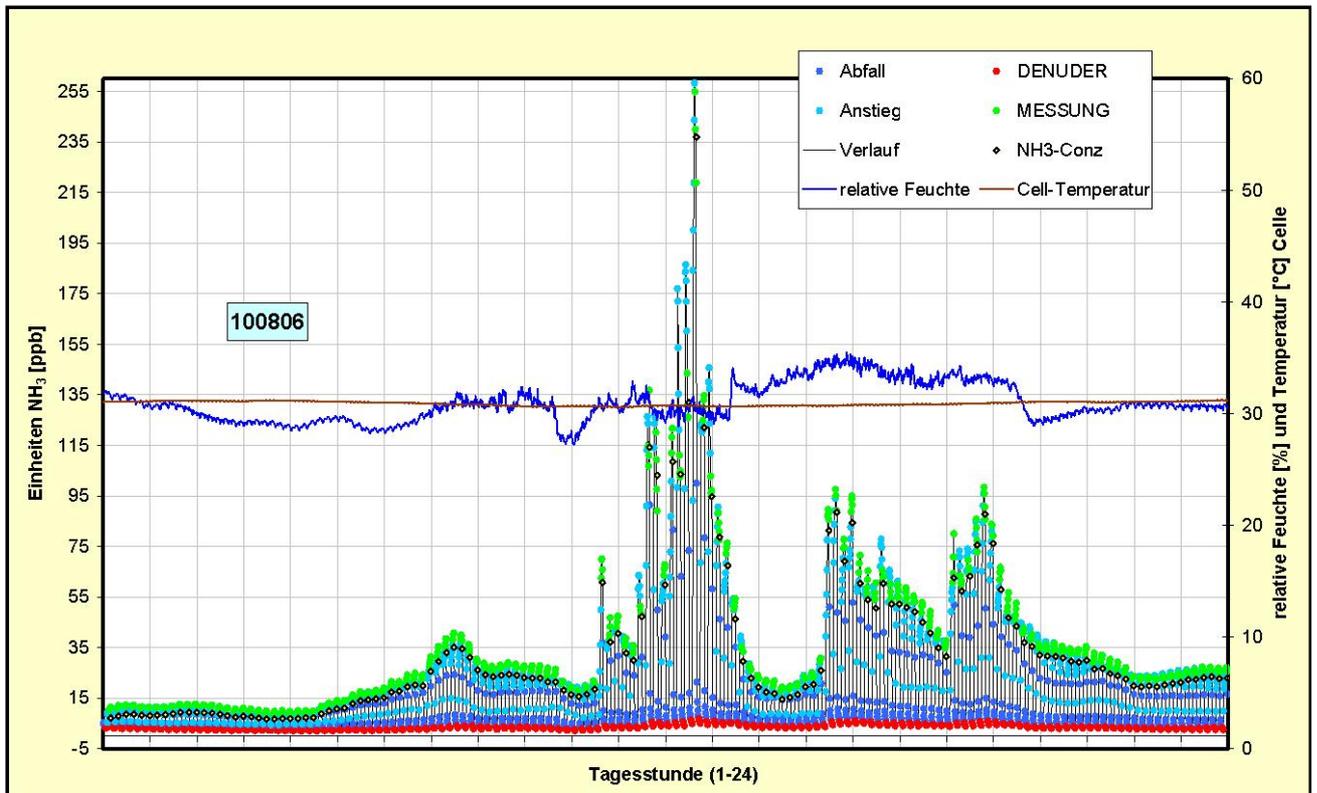
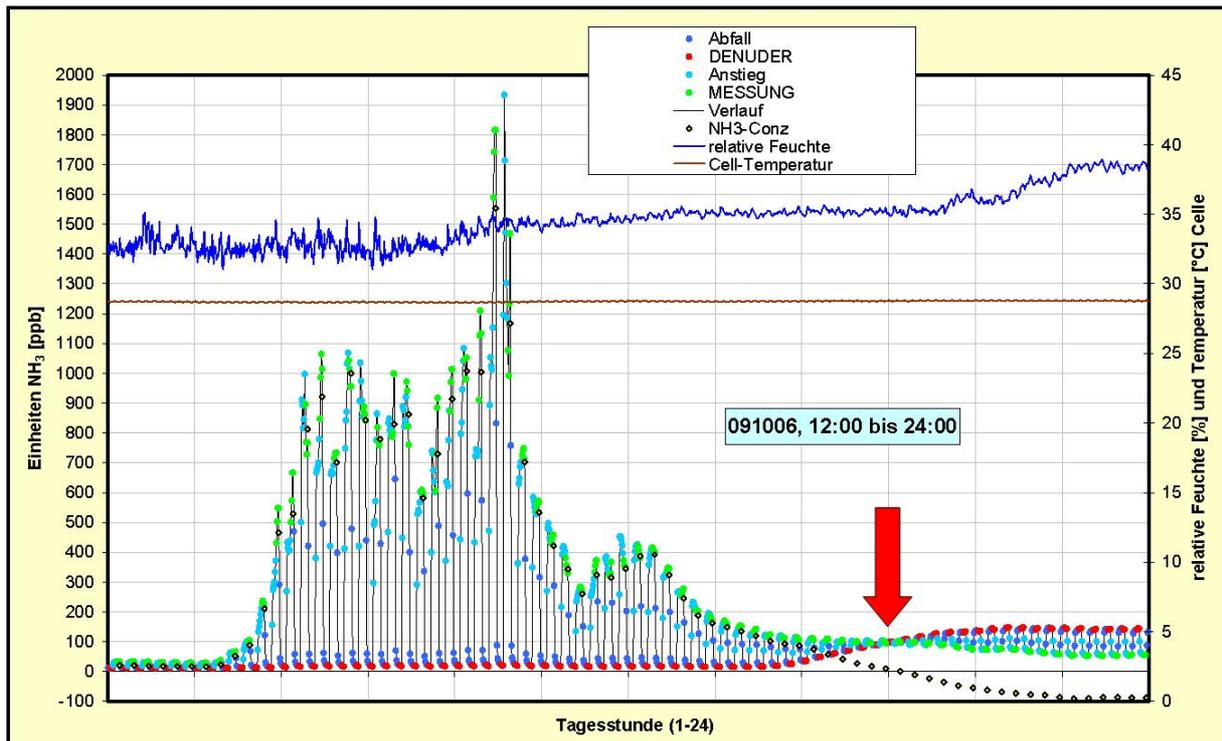


Abbildung 3.25: Verlauf der aufgezeichneten Rohwerte am 10. August 2006.



**Abbildung 3.26:** Verlauf der aufgezeichneten Rohwerte am 9. Oktober 12:00 bis 24:00 Uhr MEZ. Der Rote Pfeil zeigt das Auftreten negativer  $\text{NH}_3$ -Konzentrationswerte als offensichtliches Indiz für einen verbrauchten Denuder an.

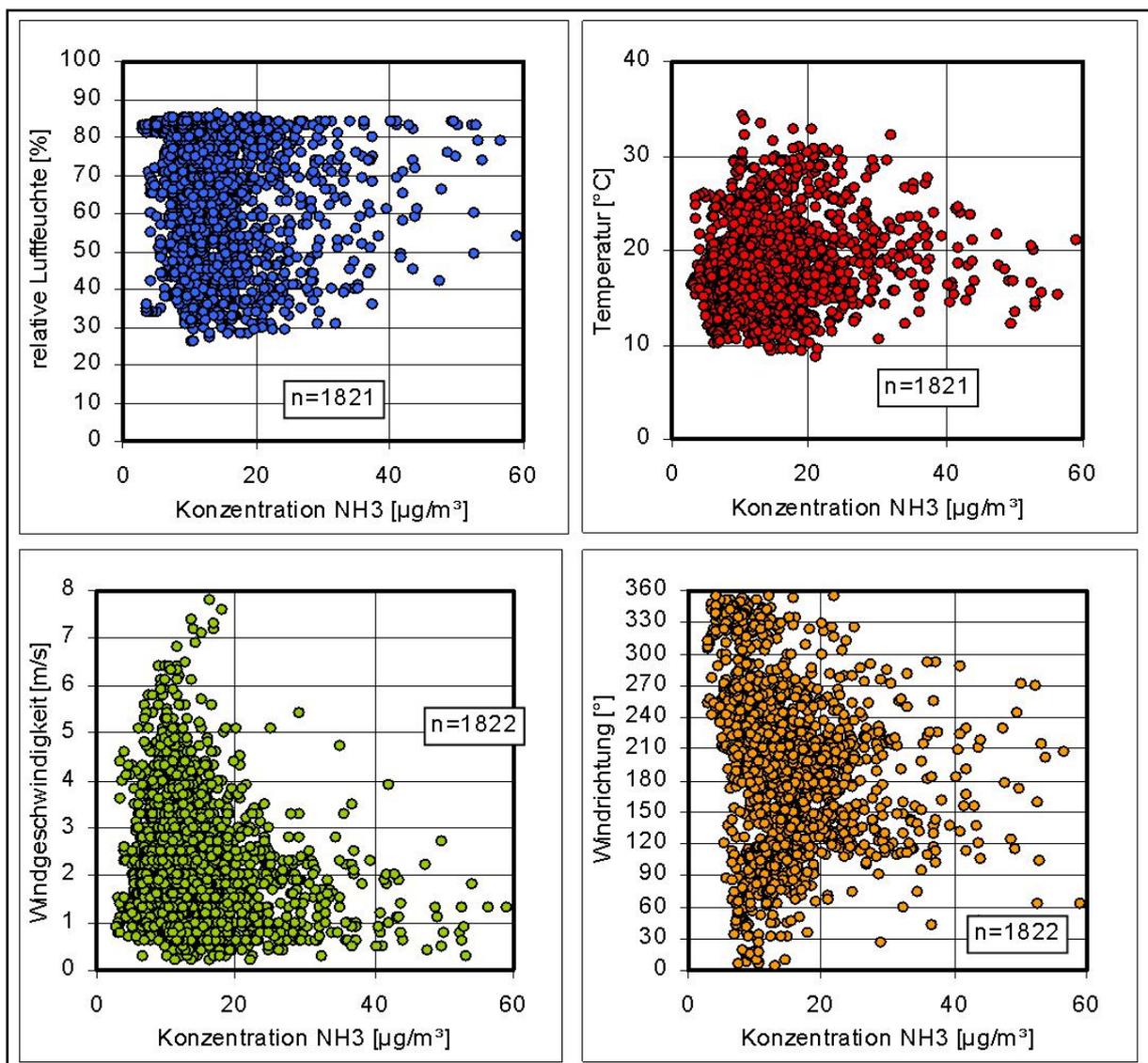
Das Beispiel zeigt, dass für eine Fernüberwachung des TGA310 die alleinige Übertragung des  $\text{NH}_3$ -Messwertes nicht ausreicht, da ein Denuder bereits durchgeschlagen sein kann und deshalb kleinere Messwerte errechnet werden bevor negative Messwerte das Durchschlagen offensichtlich machen. An den übertragenen Messwerten ist auch eine Undichtheit im Ansaugsystem des Gerätes nicht eindeutig zu identifizieren. Trotz verbesserter Dichtungen am Denuder kam es im operationellen Betrieb in Bösel nach Denuderwechsel am 10. Oktober 10:30 Uhr MEZ bis etwa zum 19. Oktober mittags (erneuter Denuderwechsel) zu einer andauernden Geräteundichtheit. In diesem Zeitraum fiel vom 10.10. bis 12.10. auch das Klimagerät im Container aus, was zeitweilig zur Überhitzung des TGA310 führte. Es wird auch für den Messnetzbetrieb mit Datenfernabfrage eine Übertragung der Excel-Files empfohlen. Die in das TGA 310 softwareseitig integrierte Denuderverbrauchsanzeige ist unter realen Umweltmessungen unbrauchbar, da es durch  $\text{NH}_3$  nicht nur zu einem „Verbrauch“ von Zitronensäure im Denuder kommt, sondern kurzzeitig auch nach Durchgang extremer Konzentrationen nur absorbiertes  $\text{NH}_3$  bei dann geringeren Umgebungskonzentrationen wieder freigesetzt werden kann und dieser Prozesse zusätzlich noch von der relativen Feuchte abhängt..

Für die  $\text{NH}_3$ -Messungen in Bösel beginnend mit dem 26. Juli 2006 in den Monaten August, September und Oktober lassen sich Korrelationen zu meteorologischen Parametern aufstellen. Allerdings liegen die meteorologischen Daten als Stundenmittel vor. Deshalb wurden für die gezeigten Korrelationen Stundenmittel der  $\text{NH}_3$ -Konzentration verwendet. Als Maß für den Niederschlag steht in Bösel die Regendauer in Minuten pro Stunde und nicht wie in Melpitz die Niederschlagsmenge zur Verfügung. Der Feuchtesensor im LÜN-Messnetz für Bösel konnte die Messwerte der relativen Feuchte größer 85 % nicht auflösen (vgl. auch Abbildung 3.18).

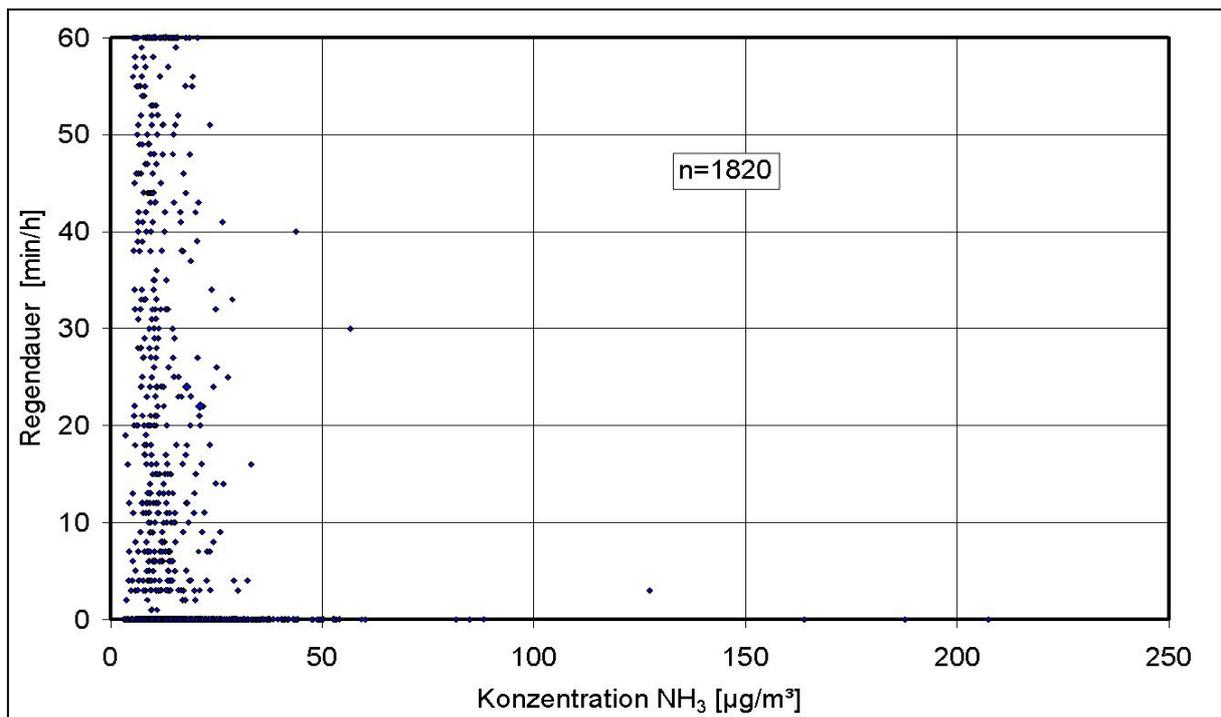
Auch in Bösel wird bei der Betrachtung der gemessenen stündlichen  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Zusammenhang mit den stündlichen Messwerten von relativer Feuchte, Temperatur,

Windgeschwindigkeit und Windrichtung (Abbildungen 3.27) offensichtlich, dass keiner dieser Parameter direkt mit der  $\text{NH}_3$ -Emission wechselwirkt. Vielmehr zeigt Abbildung 3.27 einen eher komplexen Zusammenhang. Die höchsten gemessenen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen treten nicht unbedingt bei den geringsten relativen Feuchten auf, sondern eher in einem Bereich von 50 bis 90 % relativer Feuchte. Die höchsten  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen finden sich im mittleren Temperaturbereich. Im Bereich sehr geringer Windgeschwindigkeiten erreichen die  $\text{NH}_3$ -Konzentration hohe Werte (austauscharme Wetterlagen und Emissionen im Nahfeld?).

Abbildung 3.28 zeigt den Zusammenhang zwischen der Niederschlagsdauer in der Stunde und der in dieser Zeit gemessenen Ammoniakkonzentration. Es ist keinesfalls so, dass ausreichende Niederschlagsmengen gasförmiges  $\text{NH}_3$  vollständig aus der Luft „auswaschen“.

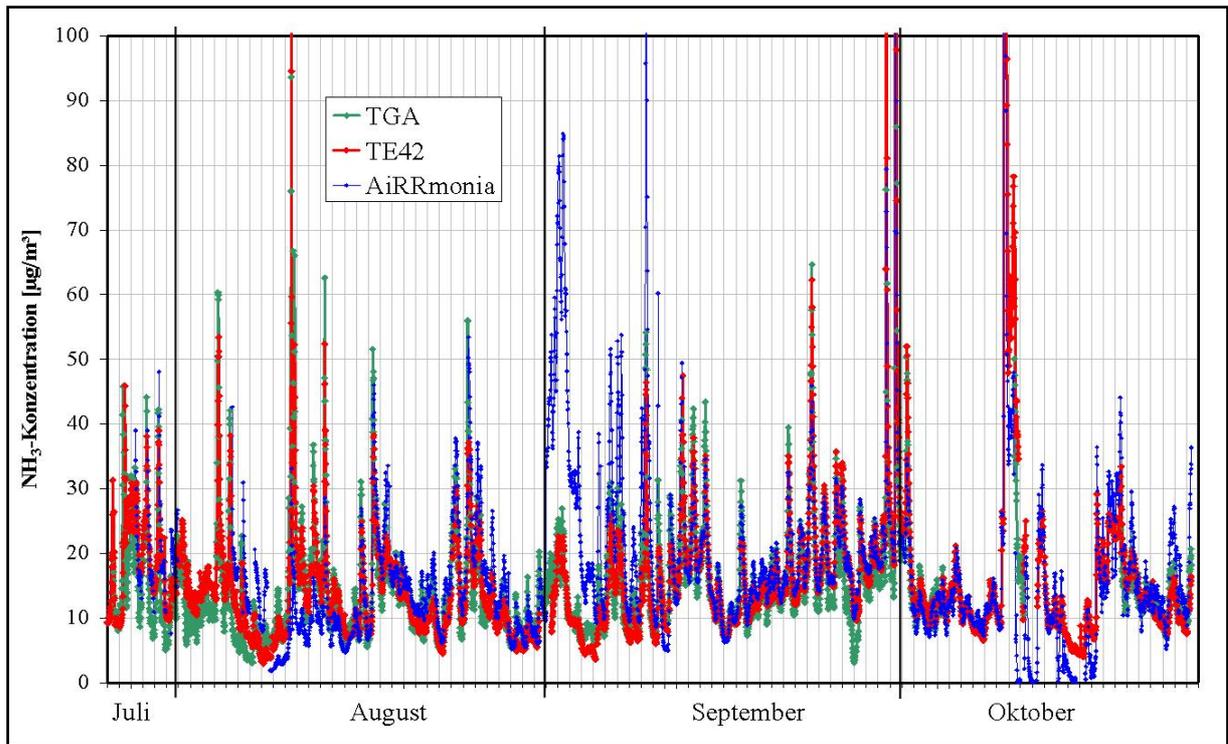


**Abbildungen 3.27:** Stundenmittel der  $\text{NH}_3$ -Konzentration mit dem TGA310 gemessene  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen in Abhängigkeit der meteorologischen Parameter relative Feuchte, Temperatur, Windgeschwindigkeit und –richtung für den Zeitraum 26. Juli bis 25. Oktober 2006.

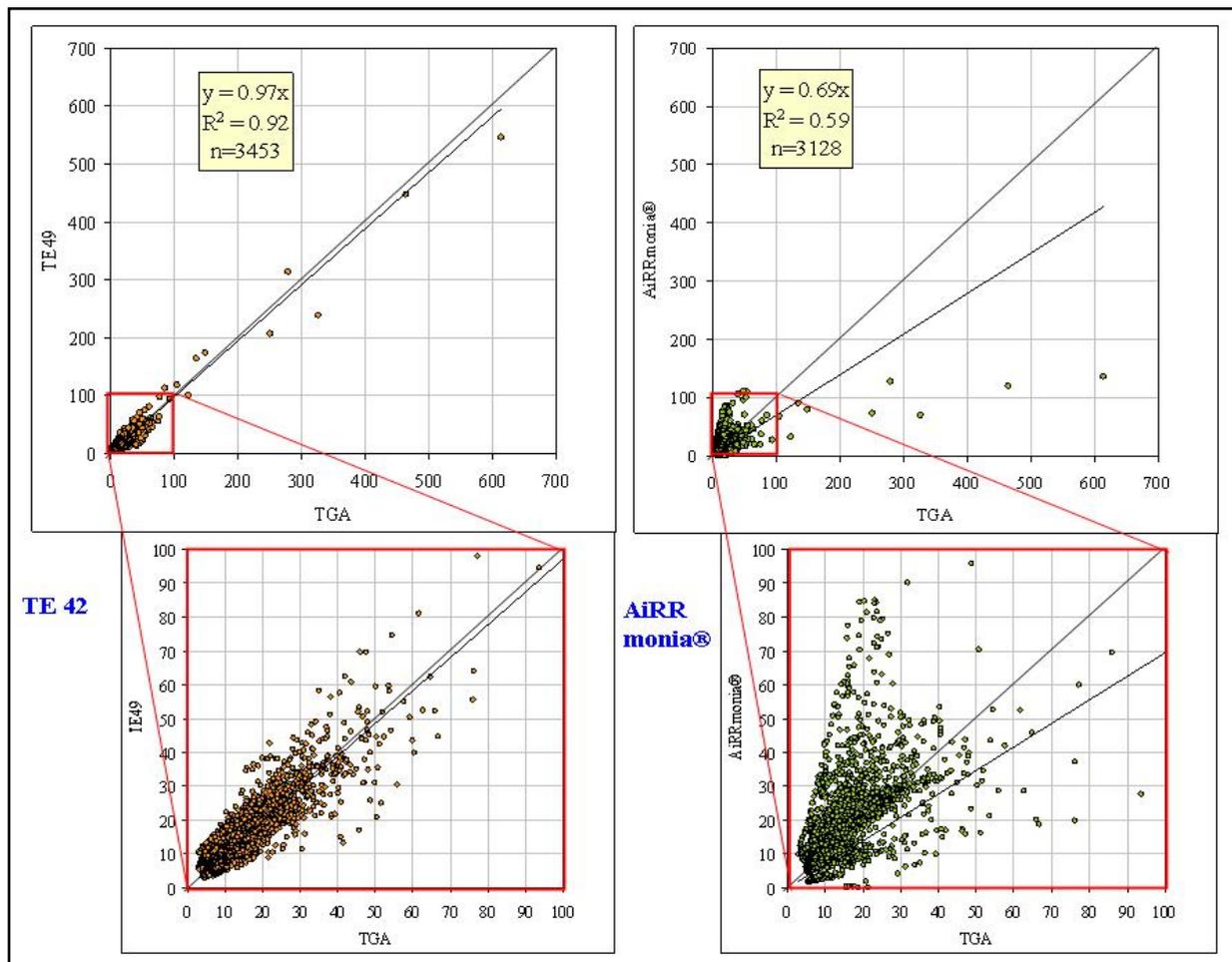


**Abbildung 3.28:** Stundenmittel der  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Zusammenhang mit der Regendauer innerhalb einer Stunde (Bösel, Zeitraum 26. Juli bis 25. Oktober 2006).

Im Zeitraum 26. Juli bis 25. Oktober 2006 wurden auch in Bösel zwei weitere kontinuierlich arbeitende Messverfahren für  $\text{NH}_3$  mit dem TGA310 verglichen, die nasschemisch arbeitende AiRRmonia® (Abschnitt 2.1.3) und das modifizierte Chemilumineszenzverfahren (Abschnitt 1.2.1) des Auftraggebers. Der Vergleich erfolgte auf der Basis von Halbstundenmittelwerten. Alle drei Messgeräte bezogen ihre Luft über eine gemeinsame Einlasssonde im klimatisierten Container. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.29 und 3.30 dargestellt. Tabelle 3.2 vergleicht jeweils die Monatsmittel. Zusätzlich wurden auch in Bösel die beiden Passivsammler mit einbezogen. Es zeigt sich auch hier, dass das photoakustische Verfahren TGA310 die Werte der Passivsammler im Rahmen der Erwartungen gut reproduziert, wobei die Passivsammler geringfügig höhere Werte liefern. Beim direkten Vergleich der zeitlich hochauflösenden Verfahren ergibt sich eine gute Übereinstimmung bei der Messung meist sehr hoher  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen in Bösel. Alle drei Geräte zeigen „ähnliche“ Konzentrationszeitverläufe. Denkbare Ursache für die Abweichungen könnte beim TGA310 ein „Memoryeffekt“ des Denuders sein. Kurzzeitig im Denuder aufgenommenes  $\text{NH}_3$  (nach kurzzeitigen extrem hohen Konzentrationen), das wieder freigesetzt wird, könnte sehr schnell die folgenden niedrigeren  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen etwas zu hoch wiedergeben. Beim TE 42 könnte bei den hohen Temperaturen des Inconel-Konverters (870 °C) Stickstoff aus der Luft mit gemessen werden. Kritisch ist bei der „AiRRmonia®“ eine Veränderung der Teflonmembran über die Laufzeit oder ein Eindringen von Luftblasen durch undichte Spritzen. Dies sind einige mögliche Ursachen für Abweichungen. Für den Zeitraum vom 26. Juli bis 25. Oktober ist die Vergleichsmessung als Konzentrationszeitverlauf über 92 Tage in Abbildung 3.29 dargestellt. Abbildung 3.30 zeigt jeweils die Korrelation zwischen TGA310 und TE 42 bzw. AiRRmonia®. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem modifizierten Chemilumineszenzverfahren (TE 42) des Auftraggebers. Der Vergleich mit der nasschemischen Methode fällt etwas schlechter aus. Die Korrelationen in Abbildung 3.30 zeigen, dass sowohl das TE 42 als auch das TGA310 in der Lage sind, kurzzeitig hohe Konzentrationen zu erfassen. Bei der AiRRmonia® tritt wahrscheinlich bedingt durch den langen Weg des absorbierten  $\text{NH}_3$  innerhalb der Flüssigkeitskapillaren und entlang der Membranen eine „Glättung“ der hohen Spitzenkonzentrationen auf.



**Abbildung 3.29:** Vergleichsmessung als Konzentrations-Zeitverlauf (Halbstundenmittel) über 92 Tage in Bösel, Zeitraum 26. Juli bis 25. Oktober 2006.



**Abbildung 3.30:** Lineare Regression (ohne Absolutglied) für den Vergleich TGA310 mit TE 42 und TGA310 mit AiRRmonia® in Bösel (Daten aus Abbildung 3.29). Die jeweils untere Grafik stellt den Bereich bis 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  vergrößert dar. Alle Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabelle 3.2** Vergleich der Monatsmittel für die drei kontinuierlichen Verfahren in Bösel. Mit angegeben sind die Mittelwerte der Passivsammler (Ferm und Radiello), Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Verfügbarkeit in %.

Verfahren	Parameter	AUGUST 2006	SEPTEMBER 2006	OKTOBER 2006
<b>TGA310</b>	Mittelwert	<b>13,92</b>	<b>13,35</b>	<b>19,38</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	9,06	7,76	35,96
	Verfügbarkeit	97,03	100	49,48
<b>TE42</b>	Mittelwert	<b>14,61</b>	<b>15,70</b>	<b>22,87</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	8,40	24,35	57,49
	Verfügbarkeit	96,43	94,87	91,96
<b>AiRRmonia®</b>	Mittelwert	<b>14,51</b>	<b>21,73</b>	<b>16,73</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	8,30	14,50	14,92
	Verfügbarkeit	75,41	98,06	92,93
<b>FERM NH<sub>3</sub></b> (Passivsammler)	Mittelwert	<b>16,14</b>	<b>18,08</b>	<b>23,97</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	0,26	0,84	0,26
	Verfügbarkeit	100	100	100
<b>Radiello NH<sub>3</sub></b> <sup>b)</sup> (Passivsammler)	Mittelwert	<b>16,60</b>	<b>18,50</b>	<b>25,50</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	<i>Keine Angabe</i>	<i>Keine Angabe</i>	<i>Keine Angabe</i>
	Verfügbarkeit	100	100	100

a) Angegeben wurde die Standardabweichung des Stichprobenmittelwertes. Bei den kontinuierlichen Verfahren ist diese ein Maß für die Variabilität der Konzentration (Halbstundenmittelwerte), beim FERM-Sammler ein Maß für die Streuung von 4 parallel ermittelten Monatsmittelwerten.

b) Mittelwert aus 3 parallel ermittelten Monatsmittelwerten.

Die Verfügbarkeit der Geräte im Gesamtzeitraum der Messungen in Bösel (26. Juli bis 25. Oktober 2006) betrug beim TGA310 83,3 %, beim TE 42 94,0 % und bei der AiRRmonia 86,5 %.

Insgesamt bleibt die Frage offen, ob die kurzzeitig in Bösel auftretenden extrem hohen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen, die eigentlich nicht mehr einer Immissions- sondern eher einer Emissionsmessung gleich kommen, auch beim TE 42 bzw. dem TGA310 zu Problemen führen. Der Denuder des TGA310 verkraftet mehrere solcher „Konzentrationsspitzen“ hintereinander nicht. Es dürfte aber ein generelles Problem sein, einen Konzentrationsbereich von 1 bis 1000 ppb mit einem Messgerät abzudecken.

### 3.3 Vergleich NH<sub>3</sub>-Messungen in Hannover

Nach den Vergleichsmessungen am Standort Bösel mit relativ hohen mittleren NH<sub>3</sub>-Konzentrationsumfang wurde das TGA310 direkt nach Hannover an die Verkehrsstation Göttinger Straße umgesetzt. Hier erfolgten vom 26. Oktober 2006 bis zum 7. Februar 2007 die Vergleichsmessungen mit der AiRRmonia® und dem TE42 des Auftraggebers in der Luft einer verkehrsreichen Straße. In diesem Zeitabschnitt lief das Gerät bis auf wenige Kühlwasserverluste störungsfrei. Allerdings stellte sich nachträglich heraus, dass das TGA310 am 12. Januar gegen 10:00 Uhr bei einer Prüfgasaufgabe letztmalig den vorgegebenen Konzentrationswert für NH<sub>3</sub> reproduzierbar anzeigte (vgl. Abbildung 3.31).

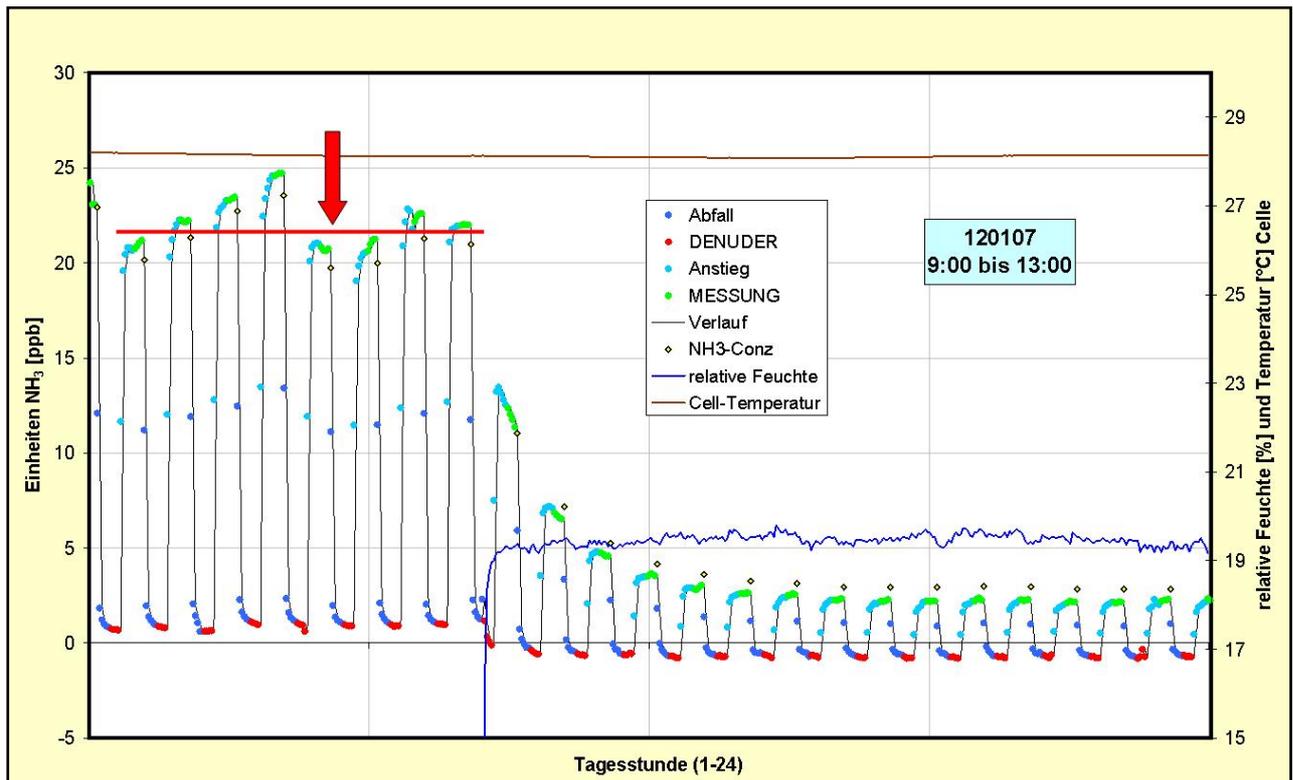
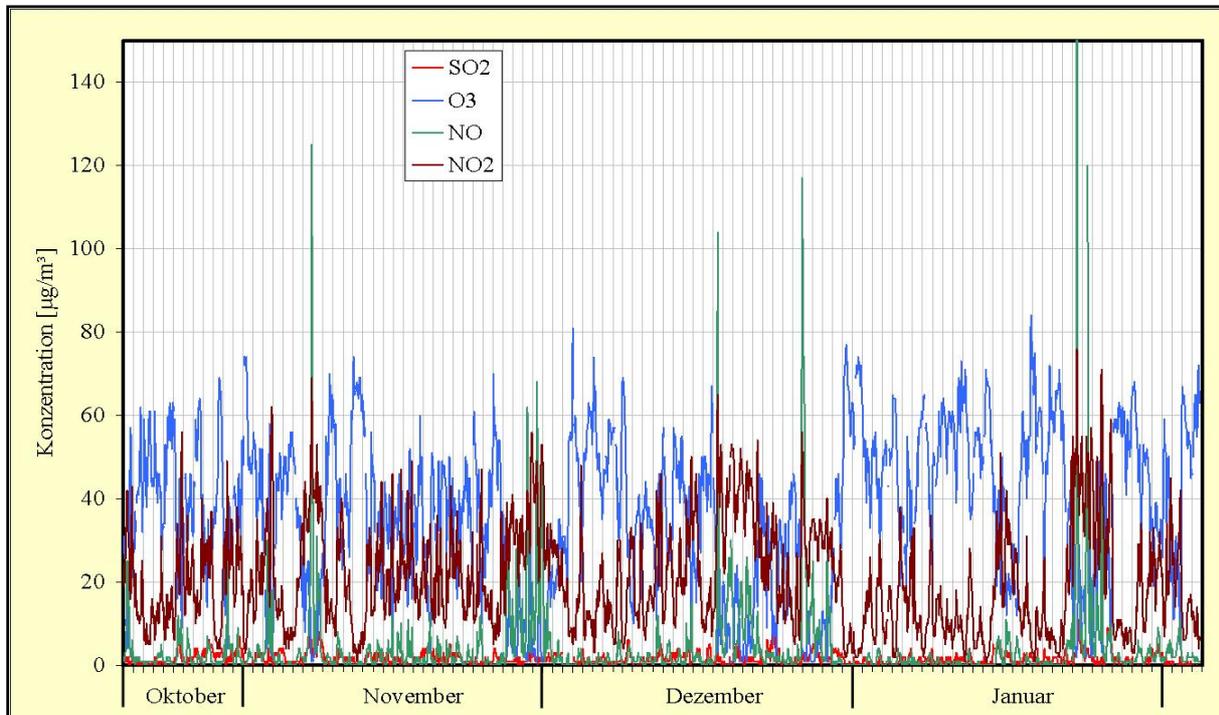


Abbildung 3.31: Prüfgasaufgabe am 12. Januar in Hannover (rote Linie und roter Pfeil).

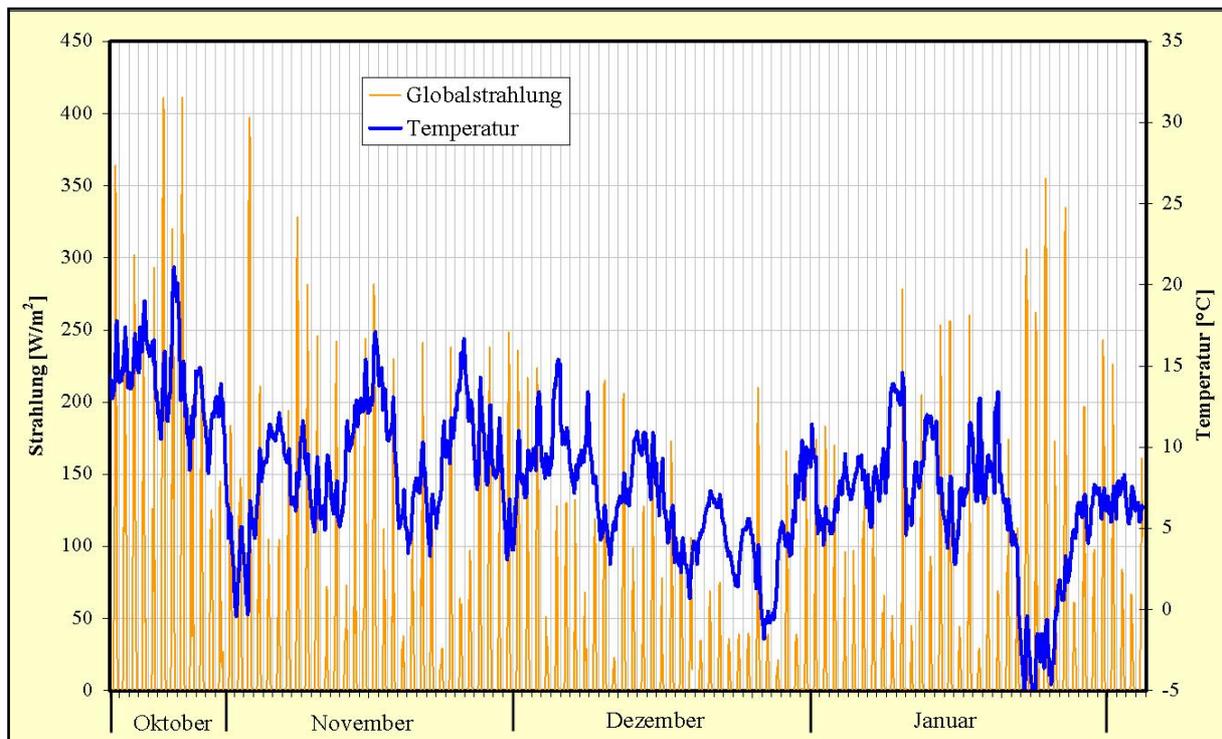
Weitere Prüfgasaufgaben zeigten vorerst „linear“ abfallende Werte (vgl. Abbildungen 2.31 und 2.32). Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der abfallenden Laserintensität. Der Laser hatte damit seine zu erwartende Lebensdauer mit knapp einem Jahr erreicht. Die Messwerte für den Zeitraum nach dem 12. Januar wurden deshalb entsprechend linear korrigiert (vgl. Abschnitt 2.3.2 und Abbildung 2.42).

Stundenmittelwerte für die Spurengase NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und Ozon und die meteorologischen Parameter (Windrichtung und -geschwindigkeit, Niederschlagsmenge, Luftdruck, Globalstrahlung, relative Luftfeuchte und Temperatur) wurden in Hannover an der LÜN-Station (Dach 32 m über der Göttinger Straße) registriert. Typisch für die verkehrsreiche Innenstadt sind die hohen NO<sub>x</sub>-Werte. Der Winter 2006/07 war sehr mild und feucht. Nur an wenigen Tagen gab es Frost. Am 18. Januar überquerte Deutschland der ungewöhnlich starke Sturm „Kyrill“. Einen Überblick über die spurengaschemische und meteorologische Situation an der Göttinger Straße während der Testmessungen mit dem TGA310 geben die Abbildungen 3.32 bis 3.34.

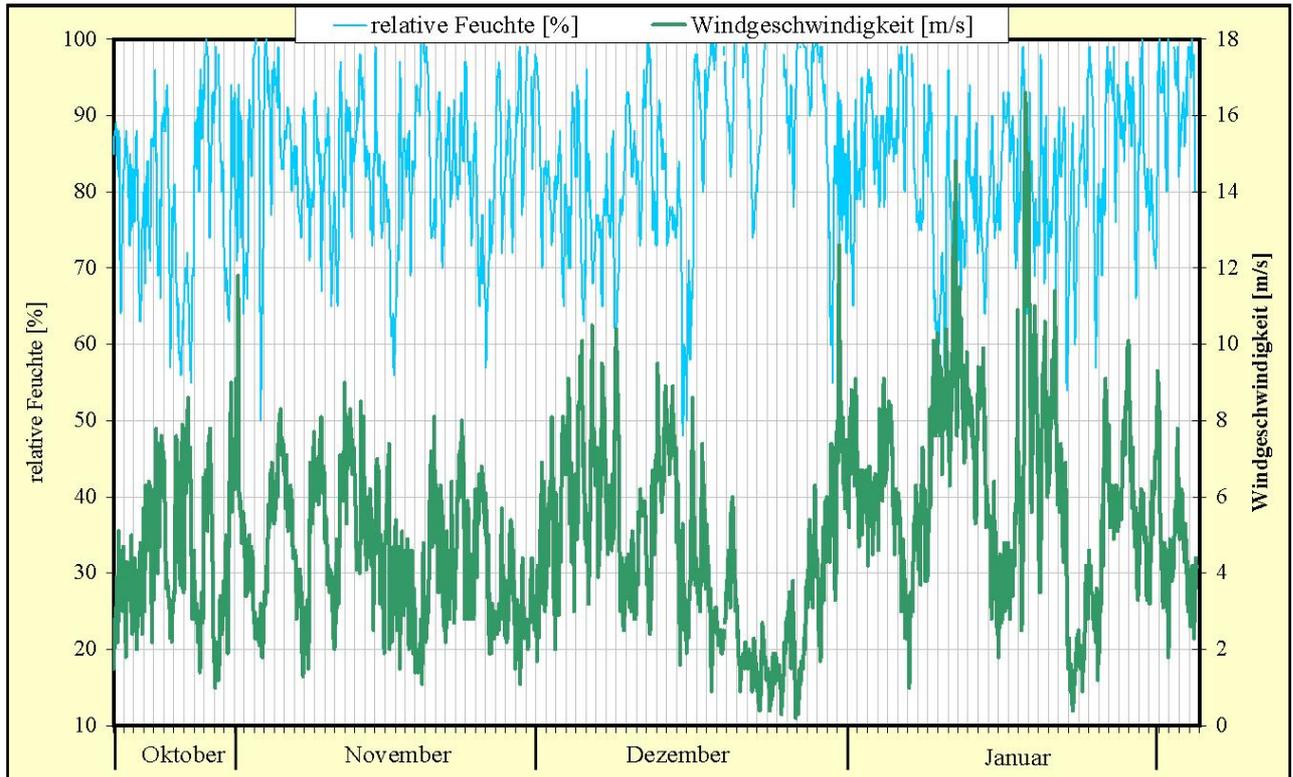
Einen Überblick über das Gesamtergebnis der Hannoveraner Messungen zeigen die Abbildung 3.35 mit dem Verlauf der halbstündlichen Messwerte und des gleitenden Tagesmittels und Abbildung 3.36 mit der Häufigkeitsverteilung der halbstündigen Messwerte. Die Rohwerte wurden auch hier nach Ergebnissen der Prüfgasaufgabe aus einem Permeationskalibrator (vgl. Abschnitt 2.3.2 und Abbildung 2.29) offline umgerechnet und zusätzlich die Messwerte nach dem 12. Januar wegen Abfall der Laserintensität korrigiert (vgl. Abschnitt 2.3.2).



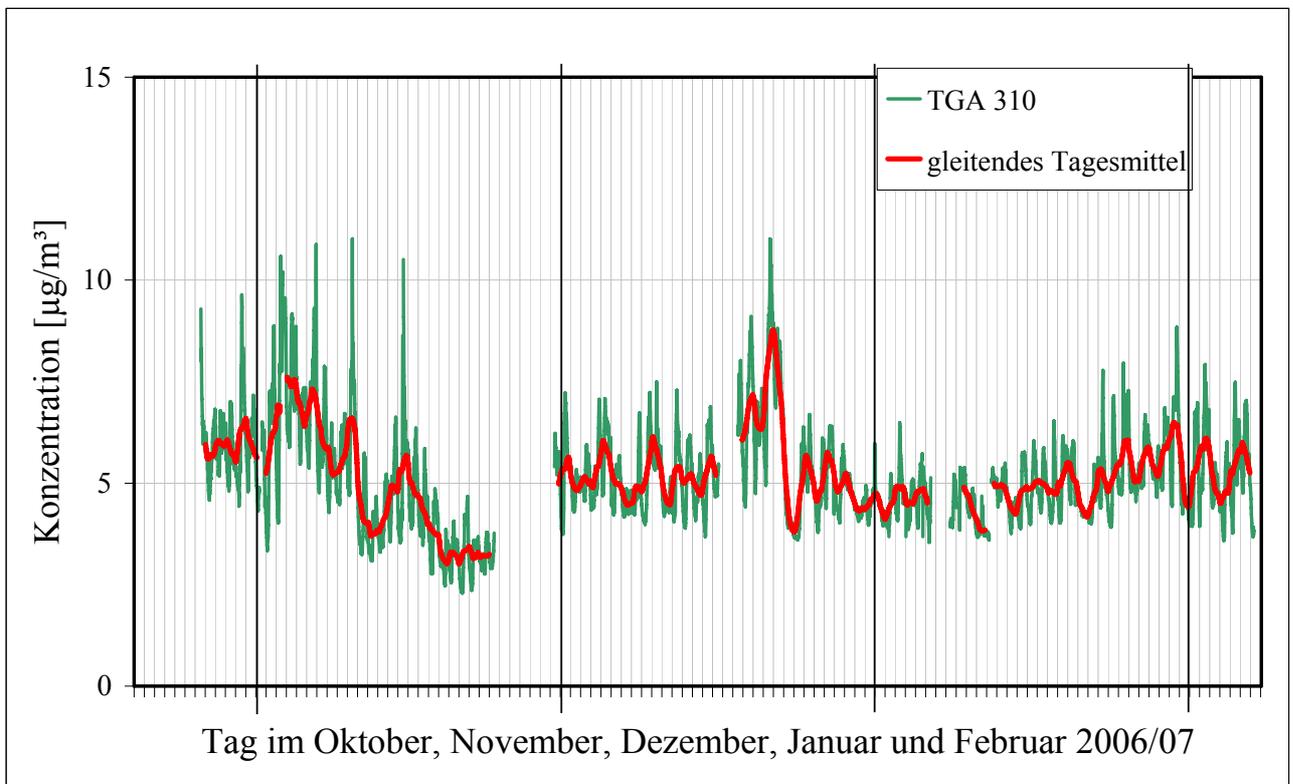
**Abbildung 3.32:** Stündliche Spurengaskonzentrationen an der LÜN-Station Hannover, Göttinger Strasse (Dach), im Oktober, November und Dezember 2006 sowie Januar und Februar 2007.



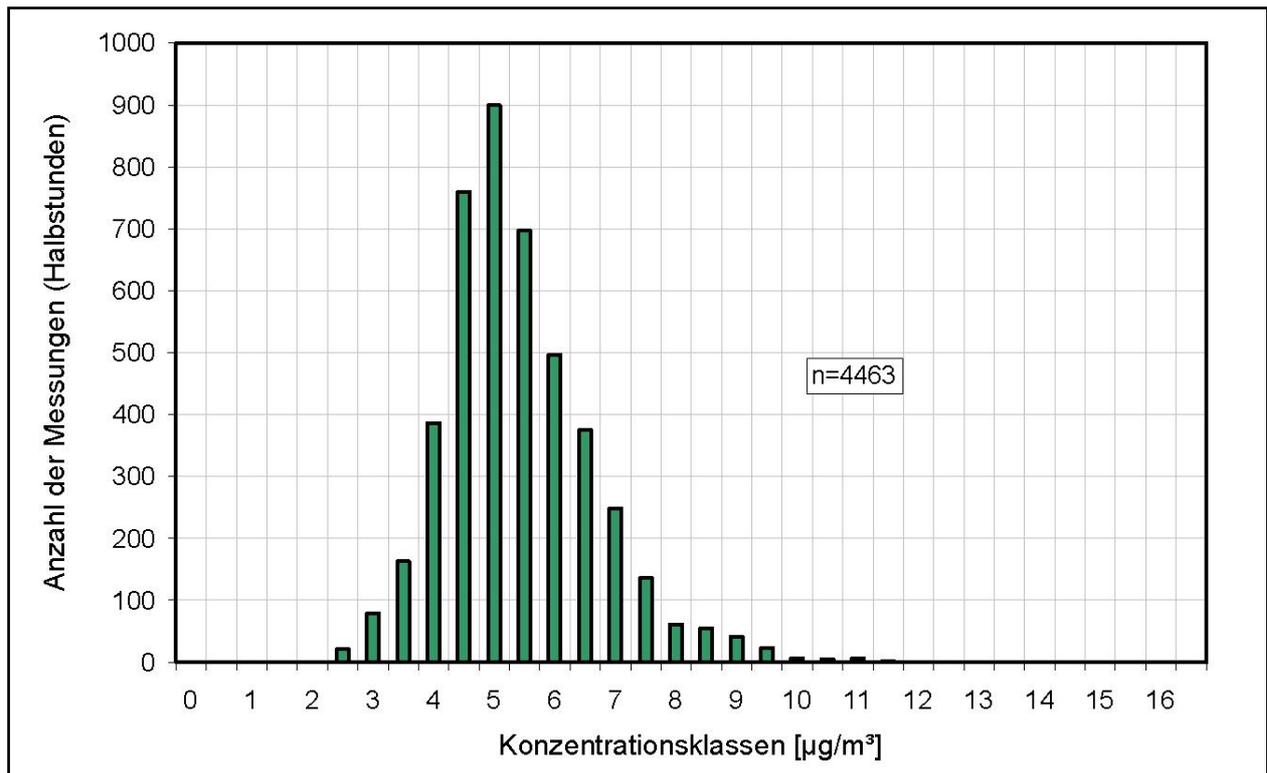
**Abbildung 3.33:** Stündliche Messwerte von Globalstrahlung und Temperatur an der LÜN-Station Hannover, Göttinger Strasse (Dach), im Oktober 2006 bis Februar 2007.



**Abbildung 3.34:** Stündliche Messwerte von relativer Feuchte und Windgeschwindigkeit an der LÜN-Station Hannover, Göttinger Strasse (Dach), im Oktober 2006 bis Februar 2007.



**Abbildung 3.35:** Halbstunden- und gleitendes Tagesmittel der photoakustischen  $\text{NH}_3$ -Messung in Hannover, beginnend am 26. Oktober 2006, endend am 7. Februar 2007, für die Monate November, Dezember 2006 sowie Januar 2007.

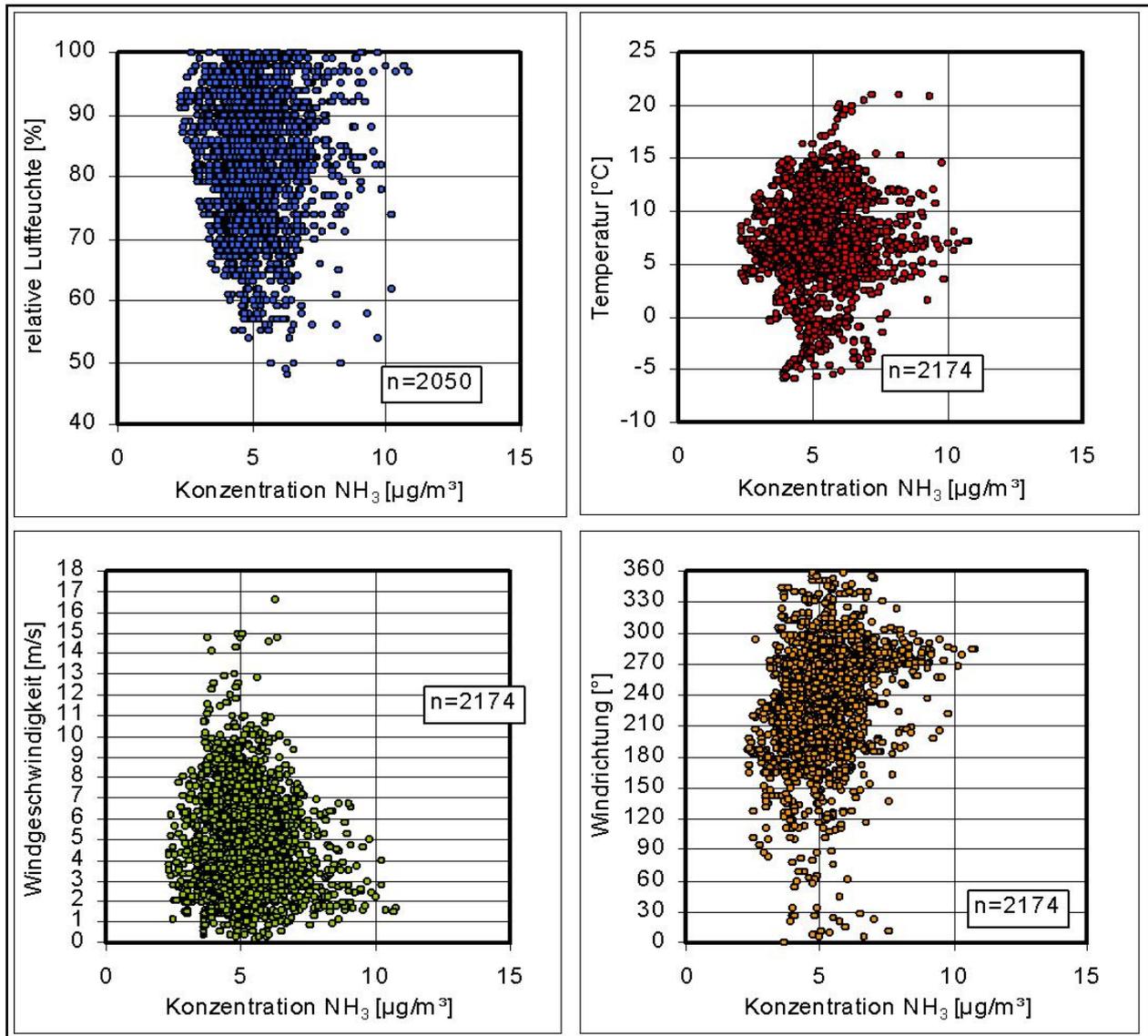


**Abbildung 3.36:** Häufigkeitsverteilung der Halbstundenmesswerte aus Abbildung 3.35.

Vergleicht man die Häufigkeitsverteilung der Messwerte für Hannover mit denen der beiden Stationen, die im ländlichen Raum liegen (Melpitz und Bösel, vgl. Abbildungen 3.5 und 3.20), zeigen diese unabhängig vom Konzentrationsniveau eine mehr zu hohen Werten ausgedehnte Verteilung. D.h. extreme Spitzenkonzentrationen relativ zum Mittelwert treten dort häufiger auf als in der Stadt Hannover. Eine Ursache für die homogenere  $\text{NH}_3$ -Konzentrationsverteilung in der Stadt liegt sicherlich in der entfernteren Lage der landwirtschaftlichen Quellen. Gut verteilte moderate  $\text{NH}_3$ -Quellen stellen in der Stadt darüber hinaus Kraftfahrzeuge mit Dreiwegekatalysator dar.

Auch für die  $\text{NH}_3$ -Messungen in Hannover vom 26. Oktober 2006 bis 07. Februar 2007 in den Monaten November und Dezember 2006 sowie im Januar 2007 lassen sich Korrelationen zu meteorologischen Parametern aufstellen. Auch für Hannover liegen die meteorologischen Daten als Stundenmittel vor. Deshalb wurden auch für die gezeigten Korrelationen Stundenmittel der  $\text{NH}_3$ -Konzentration verwendet. Als Maß für den Niederschlag war, wie in Bösel, die Regendauer in Minuten pro Stunde verfügbar.

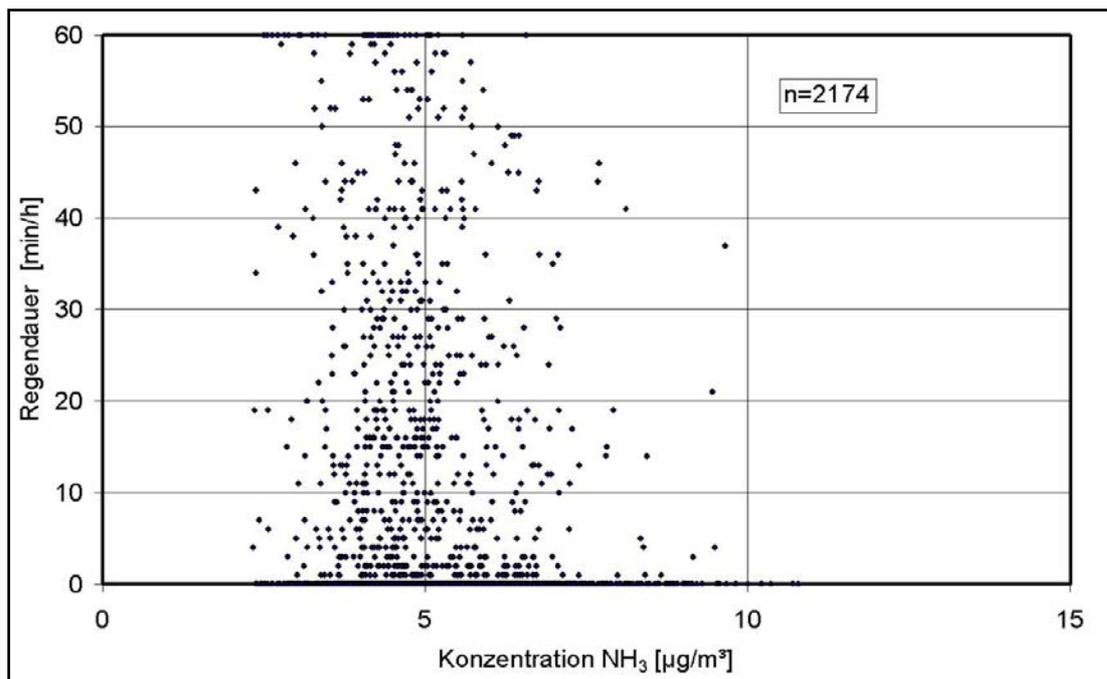
Auch für Hannover gilt, dass die stündliche  $\text{NH}_3$ -Konzentration mit keinem der meteorologischen Parameter direkt wechselwirkt und es ergibt sich auch hier ein sehr komplexer Zusammenhang (vgl. Abbildung 3.37 und 3.38).



**Abbildungen 3.37:** Stundenmittel der mit dem TGA310 gemessenen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit der meteorologischen Parameter relative Feuchte, Temperatur, Windgeschwindigkeit und -richtung für den Zeitraum 26. Oktober 2006 bis 7. Februar 2007.

Die höchsten gemessenen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen treten recht unabhängig von den relativen Feuchten auf. Die höchsten NH<sub>3</sub>-Konzentrationen finden sich im mittleren Temperaturbereich. Im Bereich geringer Windgeschwindigkeiten erreichen die NH<sub>3</sub>-Konzentration hohe Werte. Dies könnte auf austauscharme Wetterlagen oder geringe Durchmischung zurückzuführen sein. Moderate NH<sub>3</sub>-Konzentrationen (um 5 ppb) treten nahezu bei allen Windgeschwindigkeiten auf. Die geringsten NH<sub>3</sub>-Konzentrationen sind nicht an sehr hohe Windgeschwindigkeiten gekoppelt. Es zeigen sich Anhäufungen der Messwerte bei den häufiger auftretenden Windrichtungen, bei 270 bis 300° kann der Antransport aus einem Sektor relativ hoher NH<sub>3</sub>-Belastung nicht ausgeschlossen werden.

Abbildung 3.38 zeigt den Zusammenhang zwischen der Niederschlagsdauer in der Stunde und der in dieser Zeit gemessenen Ammoniakkonzentration. Ausreichende Niederschlagsmengen führen auch in der Stadt nicht dazu, dass gasförmiges NH<sub>3</sub> vollständig aus der Luft ausgewaschen wird.

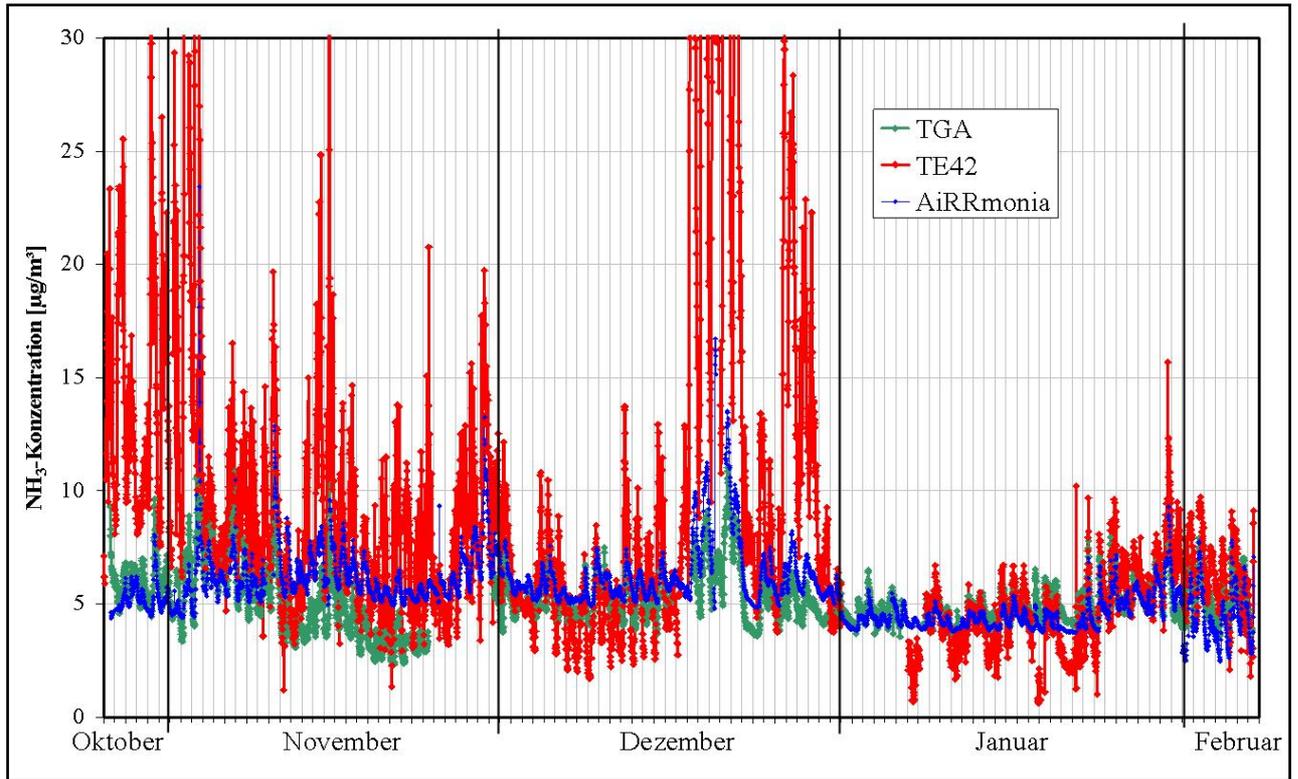


**Abbildung 3.38:** Stundenmittel der  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Zusammenhang mit der Regendauer innerhalb einer Stunde (Hannover, Zeitraum 26. Oktober 2006 bis 07. Februar 2007).

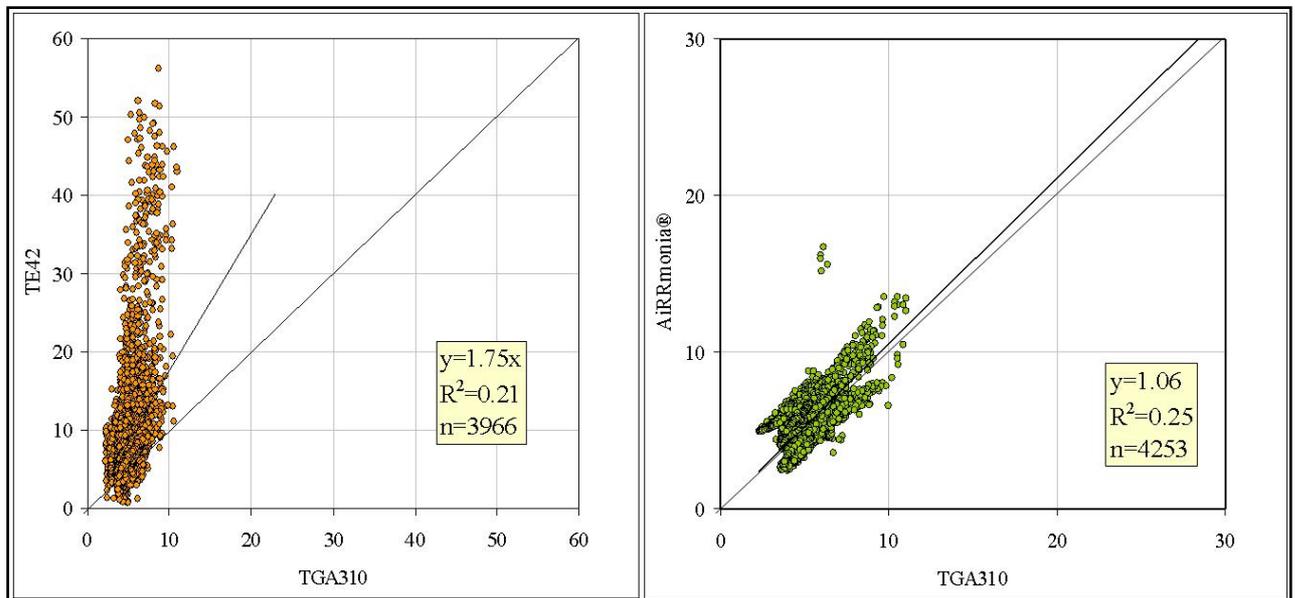
Im beschriebenen Zeitraum 26. Oktober 2006 bis 7. Februar 2007 wurden in Hannover als letzte Station zwei weitere kontinuierlich arbeitende Messverfahren für  $\text{NH}_3$  mit dem TGA310 verglichen, die nasschemisch arbeitende AiRRmonia® (Abschnitt 2.1.3) und das modifizierte Chemilumineszenzverfahren (Abschnitt 1.2.1) des Auftraggebers. Dieser Vergleich erfolgte auf der Basis von Halbstundenmittelwerten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.39 und 3.40 dargestellt. Die jeweiligen Monatsmittel wurden in Tabelle 3.3 zum Vergleich gegenübergestellt. Zusätzlich wurden auch hier die beiden Passivsammler mit einbezogen. Es zeigt sich, dass das photoakustische Verfahren TGA310 die Werte der Passivsammler gut reproduziert. Beim direkten Vergleich der zeitlich hochauflösenden Verfahren ergibt sich wenig Übereinstimmung bei der Messung in der Göttinger Straße. Am ehesten vergleichbar sind noch die Messwerte der AiRRmonia® mit denen des TGA310. Das modifizierte TE 42 des Auftraggebers zeigt, außer im Januar, durchweg zu hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen bei extrem starken Variabilitäten an. Hier bleibt die Frage offen, ob in der verkehrsreichen Straße in wechselnden Konzentrationen und Konzentrationsverhältnissen vorhanden Stickstoffverbindungen unterschiedlich stark katalytisch wirken können und zusätzliche Umsetzungen von Luftstickstoff zu  $\text{NO}$  bei den hohen Temperaturen des Inconel-Konverters ( $870\text{ °C}$ ) begünstigen. Damit wäre das modifizierte TE 42 insbesondere für den Einsatz innerhalb der Stadt ungeeignet.

Für den Zeitraum vom 26. Oktober 2006 bis 07. Februar 2007 ist die Vergleichsmessung als Konzentrationszeitverlauf über 101 Tage in Abbildung 3.39 dargestellt. Abbildung 3.40 zeigt jeweils die Korrelation zwischen TGA310 und TE 42 bzw. AiRRmonia®.

Die Korrelationen in Abbildung 3.40 zeigen, dass das TE 42 gegenüber dem TGA310 in der Göttinger Straße nicht in der Lage ist, die  $\text{NH}_3$ -Konzentration richtig zu erfassen. Auch bei der AiRRmonia® streuen die Messwerte, allerdings werden im Mittel die Konzentration vergleichbar zum TGA310 erfasst. Die Ursache für die fünf wesentlich zu hoch erfassten Halbstundenmittel ist nicht bekannt.



**Abbildung 3.39:** Vergleichsmessung als Konzentrations-Zeitverlauf (Halbstundenmittel) über 101 Tage in Hannover, Zeitraum 26. Oktober 2006 bis 07. Februar 2007.



**Abbildung 3.40:** Lineare Regression (ohne Absolutglied) für TE42 und AiRRmonia® gegenüber TGA310 (Daten aus Abbildung 3.39, Angaben in µg/m<sup>3</sup>).

**Tabelle 3.2** Vergleich der Monatsmittel für die drei kontinuierlichen Verfahren in Bösel. Mit angegeben sind die Mittelwerte der Passivsammler (Ferm und Radiello), Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Verfügbarkeit in %.

Verfahren	Parameter	NOVEMBER 2006	DEZEMBER 2006	JANUAR 2007
<b>TGA310</b>	Mittelwert	<b>5,14</b>	<b>5,45</b>	<b>4,89</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	1,65	1,22	0,78
	Verfügbarkeit	97,78	93,24	92,47
<b>TE42</b>	Mittelwert	<b>10,91</b>	<b>11,60</b>	<b>4,96</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	7,04	11,16	2,12
	Verfügbarkeit	93,33	96,43	76,72
<b>AiRRmonia®</b>	Mittelwert	<b>6,14</b>	<b>6,03</b>	<b>4,61</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	1,31	1,51	0,80
	Verfügbarkeit	95,07	94,50	96,80
<b>FERM NH<sub>3</sub></b> (Passivsammler)	Mittelwert	<b>5,92</b>	<b>5,29</b>	<b>4,68</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	0,46	0,95	0,49
	Verfügbarkeit	100	100	100
<b>Radiello NH<sub>3</sub></b> <sup>b)</sup> (Passivsammler)	Mittelwert	<b>5,10</b>	<b>4,20</b>	<b>3,90</b>
	STBWA <sup>a)</sup>	<i>Keine Angabe</i>	<i>Keine Angabe</i>	<i>Keine Angabe</i>
	Verfügbarkeit	100	100	100

a) Angegeben wurde die Standardabweichung des Stichprobenmittelwertes. Bei den kontinuierlichen Verfahren ist diese ein Maß für die Variabilität der Konzentration (Halbstundenmittelwerte), beim FERM-Sammler ein Maß für die Streuung von 4 parallel ermittelten Monatsmittelwerten.

b) Mittelwert aus 3 parallel ermittelten Monatsmittelwerten.

Die Verfügbarkeit der Geräte im Gesamtzeitraum der Messungen in Hannover (26. Oktober 2006 bis 07. Februar 2007) betrug beim TGA310 89,5 %, beim TE 42 88,5 % und bei der AiRRmonia 95,6 %.

Insgesamt stimmen bis auf das TE 42 die Werte zwischen Passivsammlern und zeitlich hochauflösenden Verfahren in den Monaten November und Dezember 2006 recht gut überein. Es bleibt darüber hinaus die Frage offen, warum das TE 42 nach zwei Monaten erheblicher Abweichung im Januar 2007 ein etwa mit den Ergebnissen der anderen Verfahren vergleichbares Monatsmittel liefert.

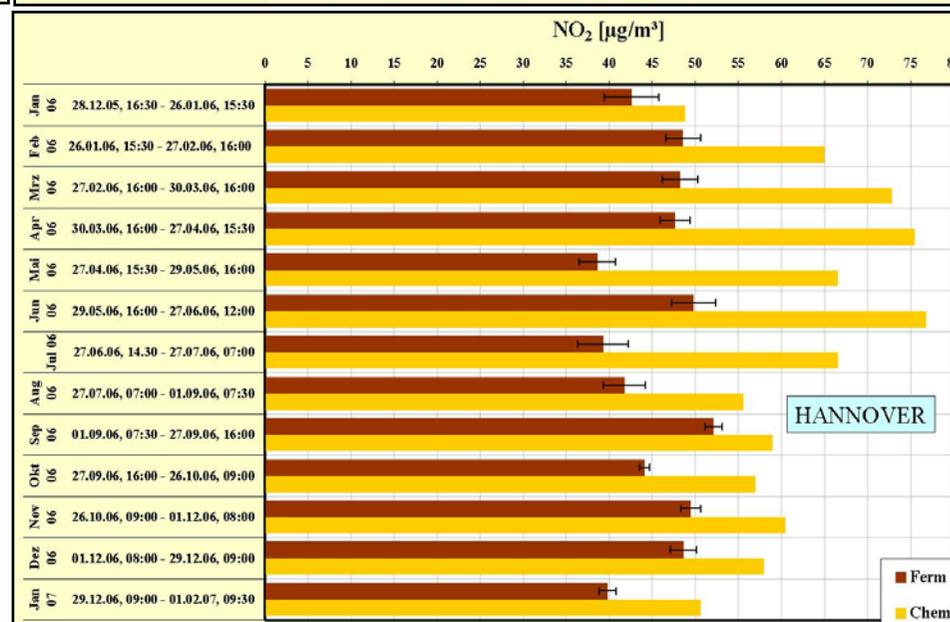
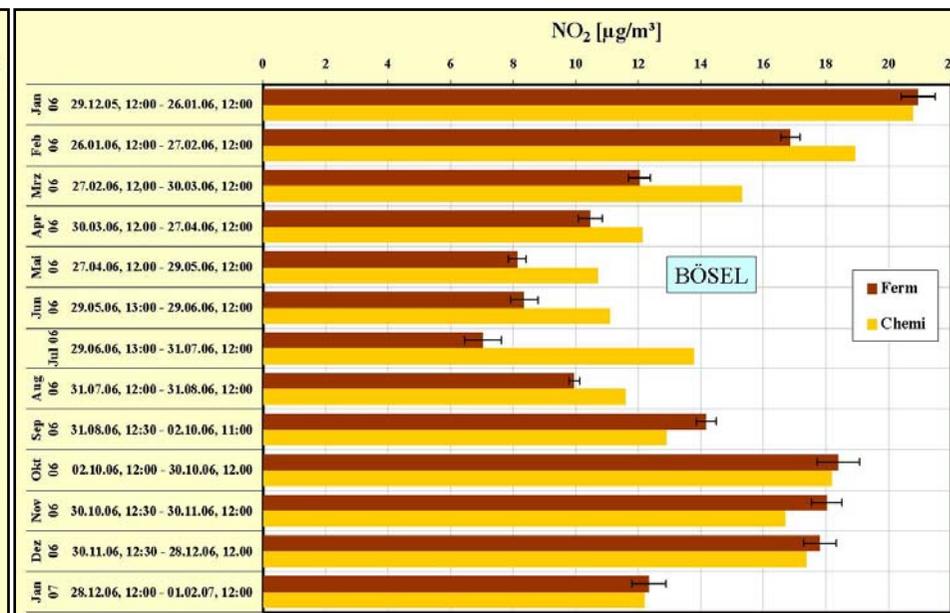
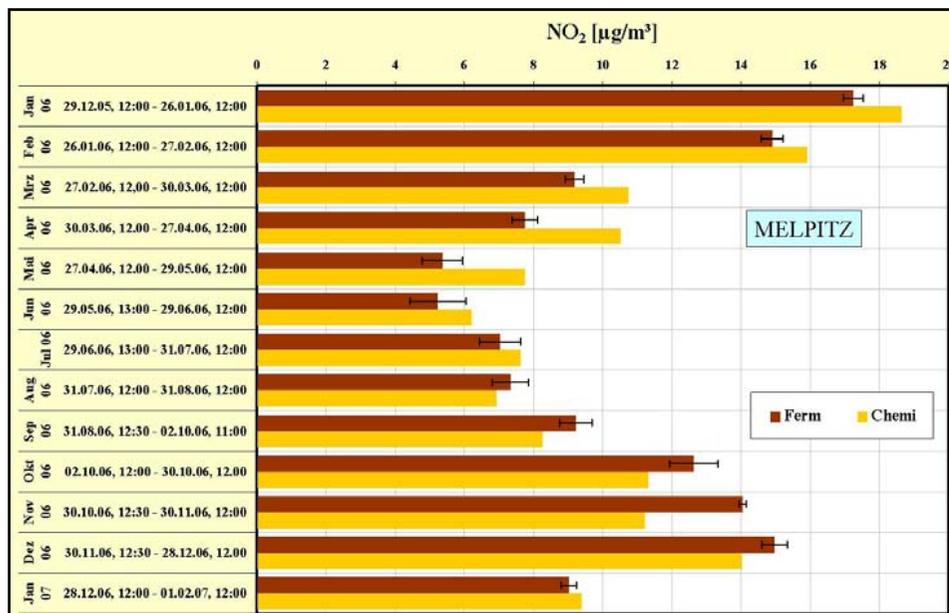
### 3.4 Vergleiche für NO<sub>2</sub>- und NH<sub>3</sub>-Passivsammler

Bei diesem Vergleich ging es darum, herauszufinden, wie gut monatliche Mittelwerte, gemessen mit Passivsammlern (vgl. Abschnitt 2.1.5), mit den monatlichen Mittelwerten zeitlich höchauflösender Verfahren übereinstimmen. Dabei kam es darauf an, diese Vergleiche für unterschiedliche Jahreszeiten an drei Standorten (Melpitz, Bösel und Hannover) mit unterschiedlich zu erwartenden Konzentrationen vorzunehmen.

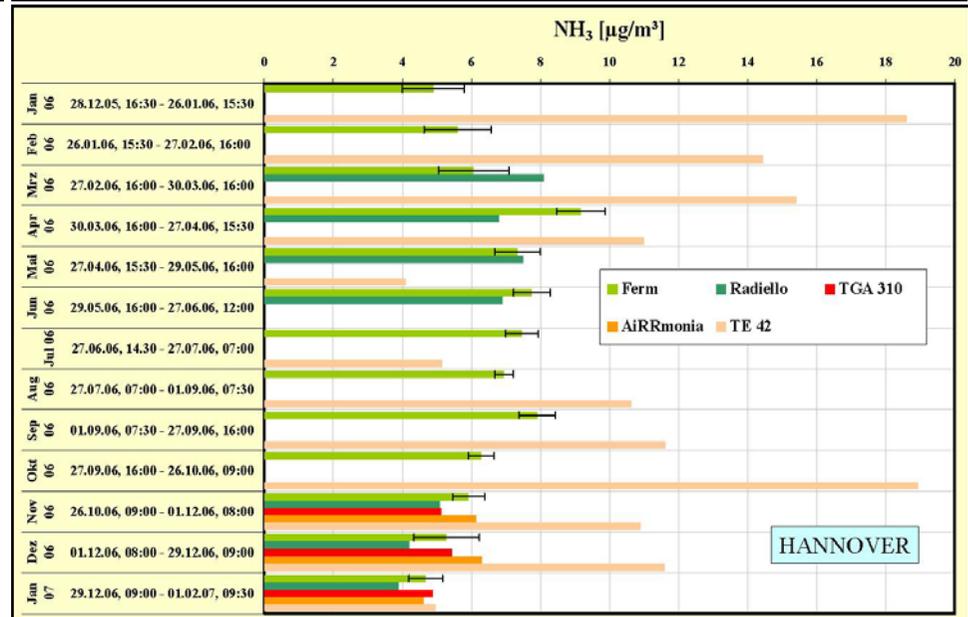
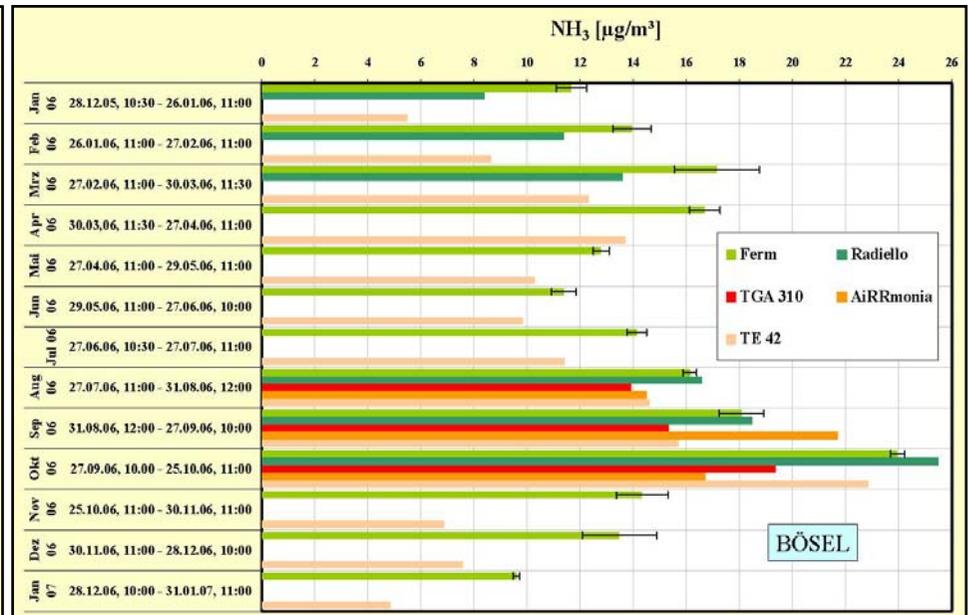
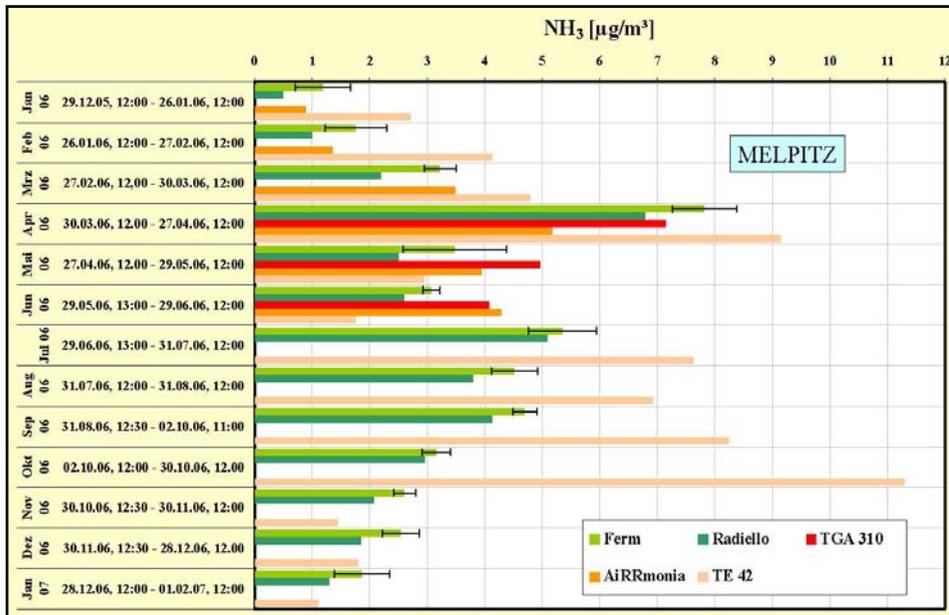
Zum Vergleich standen für NO<sub>2</sub> FERM-Sammler (13 Monatsmittel, jeweils Mittelwert aus 4 Sammlern) gegenüber hochauflösenden Messungen mit dem Chemilumineszenzverfahren (vgl. Abschnitt 2.1.4) an den Stationen Melpitz, Bösel und Hannover (Zeitraum Januar 2006 bis Januar 2007) zur Verfügung.

Für NH<sub>3</sub> waren verfügbar FERM-Sammler (13 Monatsmittel, jeweils Mittelwert aus 4 Sammlern) gegenüber hochauflösenden Messungen mit dem modifizierten Chemilumineszenzverfahren (TE 42) an den Stationen Melpitz, Bösel und Hannover (Zeitraum Januar 2006 bis Januar 2007). Zusätzlich waren in Melpitz für alle 13 Monate Messungen mit Radiello-Sammlern (13 Monatsmittel, jeweils Mittelwert aus 3 Sammlern) verfügbar. Messungen mit den Radiello-Sammlern waren auch an 7 Monaten in Bösel und 6 Monaten in Hannover verfügbar (davon jeweils 3 Monate zum Zeitpunkt der Vergleichsmessungen, vgl. Tabellen 3.1 bis 3.3). In den jeweils drei Monaten der Vergleichsmessungen in Melpitz (April, Mai, Juni 2006), Bösel (August, September, Oktober 2006) und Hannover (November, Dezember 2006 und Januar 2007) standen zusätzlich die monatlichen Mittelwerte der hochauflösenden Messverfahren AiRRmonia® und TGA310 zur Verfügung. Ein Minidenudersystem (Funktionsschema vgl. Abbildung 2.11) des Umweltbundesamtes wurde nacheinander an den drei Standorten im Vergleich zum TGA310 betrieben.

In den Abbildungen 3.41 bis 3.43 sind die Ergebnisse des monatlichen Vergleichs der NO<sub>2</sub>-Passivsammler nach FERM mit den Monatsmitteln des Chemilumineszenzverfahren an allen drei Standorten dargestellt. Für die ländlichen Stationen Melpitz und Bösel zeigt sich der typische NO<sub>2</sub>-Konzentrationsverlauf übers Jahr mit niedrigen Werten im Sommer und höheren Werten im Winter. Der Januar 2007 war sehr mild und zeigt entsprechend eine relativ geringe NO<sub>2</sub>-Konzentration. Die Passivsammler bestimmen bei moderaten NO<sub>2</sub>-Konzentrationen einen zum Mittelwert des Chemilumineszenzverfahrens vergleichbaren Wert. In Bösel bleiben in den Sommermonaten die Passivsammlerwerte etwas zurück. Der relativ kühle und feuchte August 2006 zeigt jedoch vergleichbare Werte. In der Stadt sind die mittleren NO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf Grund der Quellnähe um ein Vielfaches höher und der Jahresgang ist nicht so ausgeprägt wie an den ländlichen Stationen. An der Verkehrstation unmittelbar in der Göttinger Straße liefern die Passivsammler für NO<sub>2</sub> alle 13 Monate im Vergleich zum Mittelwert des Chemilumineszenzverfahrens zu geringe Werte. Damit scheinen diese Sammler für den unmittelbaren Einsatz an einer verkehrsreichen Straße weniger geeignet zu sein, da sie konsequent die vorhandene NO<sub>2</sub>-Konzentration unterschätzen. Eine mögliche Ursache könnte in einer Verschmutzung der Membran durch verkehrsbedingt vorhandene Partikel (direkte Emission und Reemission durch sich bewegende Kraftfahrzeuge) sein.



**Abbildungen 3.41 bis 3.43:**  
 Monatlicher Vergleich der NO<sub>2</sub>-Konzentration zwischen Passivsammler (Ferm) und Chemilumineszenzmessung (Chemi) für den Zeitraum Januar 2006 bis Januar 2007 in Melpitz, Bösel und Hannover. Der Fehlerbalken für Ferm ist die Standardabweichung aus 4 parallelen Messungen.



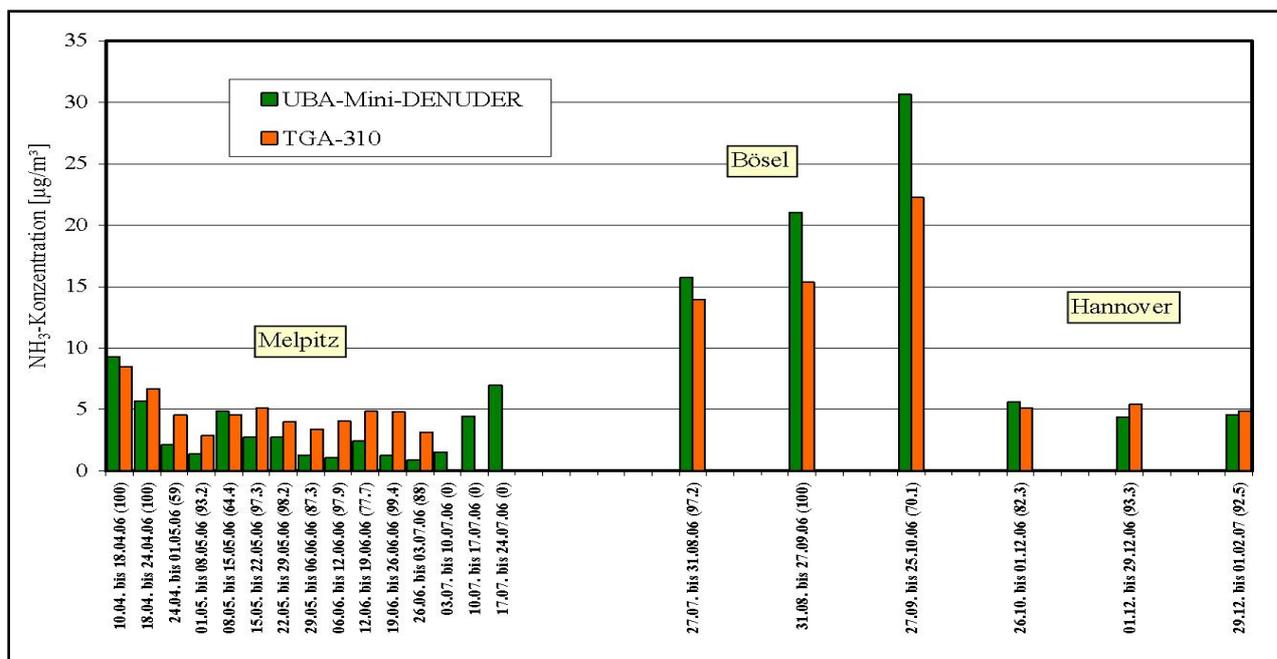
**Abbildungen 3.44 bis 3.46:**  
 Monatlicher Vergleich der NH<sub>3</sub>-Konzentration zwischen Passivsammler (Ferm), Radiello-Sammler und modifiziertem Chemilumineszenzverfahren (TE 42), AiRRmonia®, TGA310 für den Zeitraum Januar 2006 bis Januar 2007 in Melpitz, Bösel und Hannover. Der Fehlerbalken für Ferm ist die Standardabweichung aus 4 parallelen Messungen.

In den Abbildungen 3.44 bis 3.46 sind die Ergebnisse des monatlichen Vergleichs der NH<sub>3</sub>-Passivsammler nach FERM und die der Radiello-Sammler mit den Monatsmitteln des modifizierten Chemilumineszenzverfahrens (TE 42) an allen drei Standorten dargestellt. Zusätzlich sind für die drei Monate, an denen die Vergleichsmessungen stattfanden, die Monatsmittel gemessen mit der AiRRmonia® und dem TGA310 integriert.

Für die ländlichen Stationen Melpitz und Bösel zeigt sich der typische Jahreskonzentrationsverlauf für NH<sub>3</sub> mit relativ hohen Werten im Frühjahr und Spätsommer/Herbst. Die NH<sub>3</sub>-Konzentrationen an der stark landwirtschaftlich beeinflussten Station Bösel sind im Durchschnitt mehr als doppelt so hoch wie in Melpitz. An der Verkehrsstation Göttinger Straße in Hannover wurden monatliche NH<sub>3</sub>-Konzentrationen zwischen 4 und 8 µg/m<sup>3</sup> gemessen, wobei die höheren Konzentrationen in den Sommermonaten auftraten. Die Monatsmittel der Passivsammler (FERM und Radiello) stimmen unabhängig von der Jahreszeit sowohl an den ländlichen Stationen als auch an der Verkehrsstation Göttinger Straße gut überein. Für den Vergleich der Konzentrationen ermittelt mit den Passivsammlern und den Monatsmitteln des modifizierten Chemilumineszenzverfahrens zeigen sich neben Monaten mit Übereinstimmungen auch Monate mit erheblichen positiven Abweichungen (Melpitz Juli bis Oktober 2006). In der Göttinger Straße liefert das TE 42 außer im Mai 2006, Juli 2006 und Januar 2007 Monatsmittel mit erheblichen positiven Abweichungen gegenüber den Passivsammlern. Dieser Effekt tritt an der landwirtschaftlich beeinflussten Station Bösel mit hohen mittleren NH<sub>3</sub>-Konzentrationen nicht auf. Über mögliche Ursachen kann nur spekuliert werden (vgl. Abschnitt 3.2). Während der jeweils dreimonatigen Vergleichsmessungen an den drei Stationen stimmen die NH<sub>3</sub>-Monatsmittel der AiRRmonia® und das TGA310 gut mit den Monatsmittel der Passivsammler überein (vgl. auch Abschnitte 3.1, 3.2 und 3.3).

Die Ergebnisse dokumentieren die Tauglichkeit der Passivsammler (original „FERM“-Sammler und der sogenannten „Radiello“-Sammler) für die Bestimmung von Langzeitmittelwerten der Ammoniakkonzentration zu unterschiedlichen Jahreszeiten und an unterschiedlichen Standorten. Für die original „FERM“ NO<sub>2</sub>-Sammler bleibt zu beachten, dass es im Sommer in der Stadtluft zu einer Unterschätzung der Konzentration verglichen mit dem Chemilumineszenzverfahren für NO<sub>x</sub> kommen kam. Eine mögliche Ursache könnte in der Verschmutzung der Membran durch eine verkehrsbedingt höhere Partikelkonzentration liegen. Ob ein solcher Effekt auch für die NH<sub>3</sub>-Passivsammler nach FERM auftritt, kann im Vergleich mit dem TE 42 nicht sicher ausgeschlossen werden, da dieses Gerät in städtischer Umgebung nicht immer zuverlässig funktionierte. Allerdings spricht die sehr gute Übereinstimmung mit den Radiello-Sammlern, die eine andere Geometrie aufweisen, eher gegen einen solchen Effekt.

Das Ergebnis des direkten Vergleiches des integrierend sammelnden, direkt durchströmten Minidensitometers des Umweltbundesamt (vgl. Abbildung 2.11 mit dem TGA310 zeigt Abbildung 3.47). Die Vergleiche erfolgten nacheinander an den Stationen Melpitz, Bösel und Hannover zu unterschiedlichen Jahreszeiten. Das System scheint geringe NH<sub>3</sub>-Konzentrationen etwas zu über- und hohe etwas zu unterschätzen. Demgegenüber stimmen die Messwerte der gemittelten NH<sub>3</sub>-Konzentration in der Göttinger Straße in Hannover gut überein.



**Abbildung 3.47:** Vergleich der Mittelwerte, ermittelt mit dem UBA-Minidenuder und dem TGA310 (Melpitz Wochenmittel, Bösel und Hannover 4-Wochenmittel). Die Angaben nach dem Datum in der Klammer ist die Verfügbarkeit in % der Probenahmezeit für das TGA310.

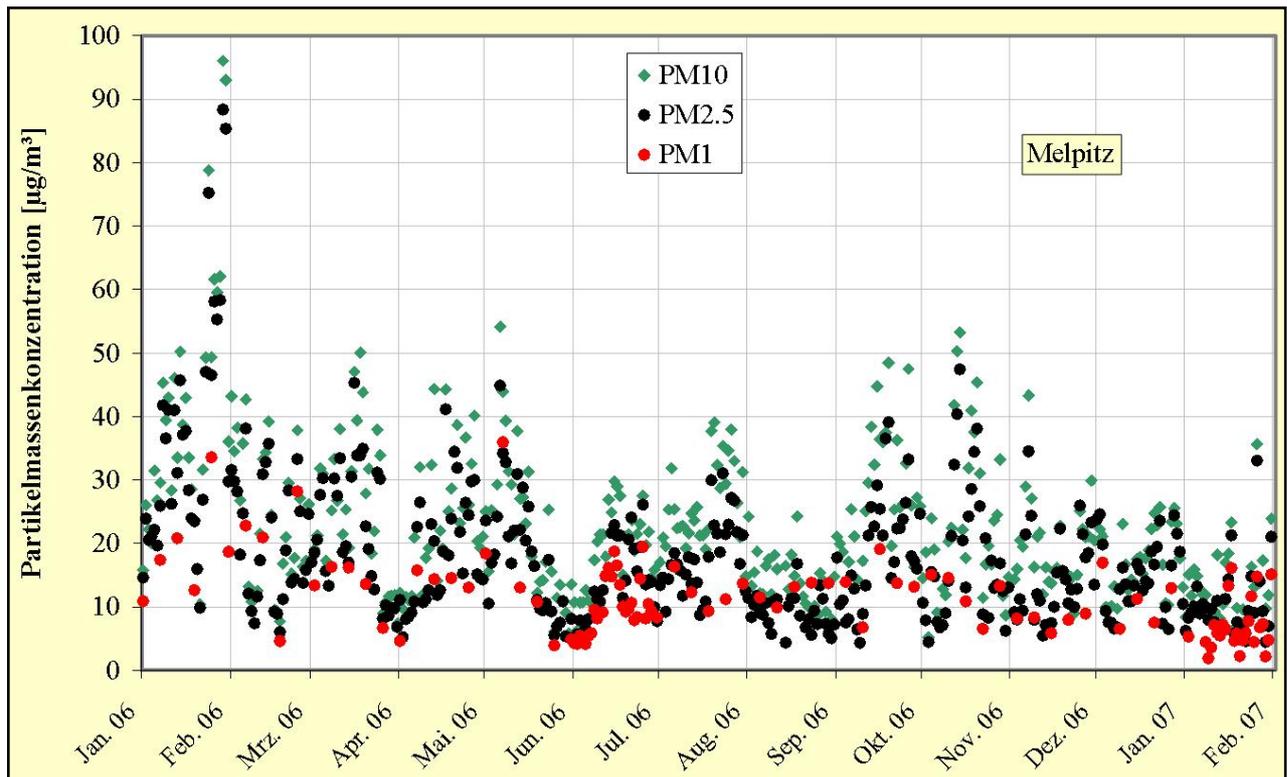
### 3.5 Feinstaub-Messungen

Zusätzlich zur Registrierung der Partikelmassenkonzentration  $PM_{10}$  mit Hilfe der Beta-Absorption im lufthygienischen Überwachungssystem Niedersachsens (LÜN-Messnetz) wurden Partikel auf Filtern mit Hilfe von High-Volume Filtersammlern abgeschieden, um die Konzentration der wasserlöslichen Ionen bestimmen zu können (DIGITEL DHA-80, vgl. Abschnitt 2.1.6). Diese Messungen dienen auch dem Vergleich mit Ergebnissen aus der Modellierung (vgl. Abschnitt 5.4.2.2).

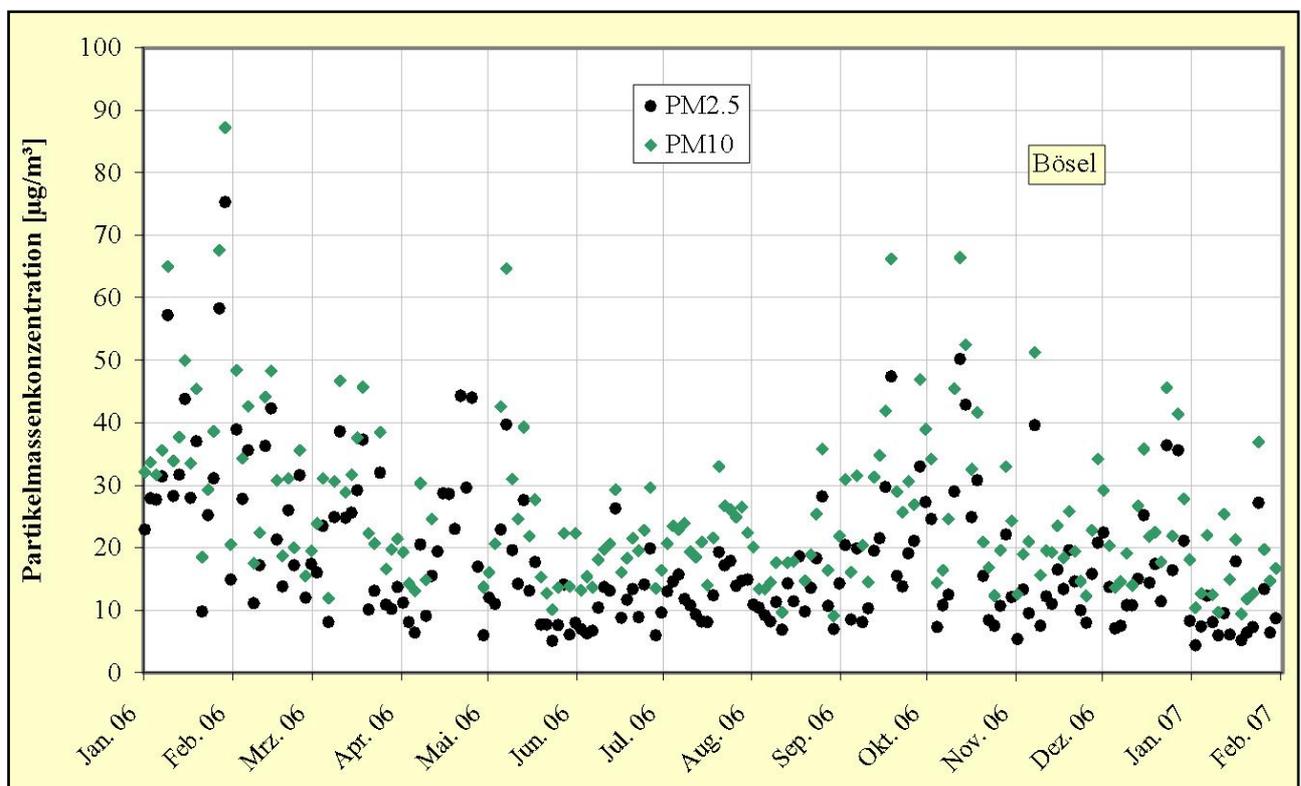
Die Beprobungen mit den High-Volume-Sammlern erfolgten für  $PM_{10}$  und  $PM_{2.5}$  jeden zweiten Tag und für  $PM_1$  alle 6 Tage mit dem 1. Januar 2006 beginnend für 13 Monate. In Bösel und Melpitz wurden  $PM_{10}$  und  $PM_{2.5}$  gemessen, in Melpitz sind zusätzlich an allen Tagen  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  und die Proben für  $PM_1$  jeden 6. Tag verfügbar (in zwei speziellen Beprobungszeiträumen, Juni 2006 und 8. bis 31. Januar 2007 tägliche  $PM_1$ -Proben). In Hannover erfolgten die  $PM_{10}$ -Messungen in der Göttinger Straße (Verkehrstation, diese Messungen mussten mit dem 9. Mai 2007 zugunsten der Fortführung der synchronen Messungen von  $PM_{10}$  und  $PM_{2.5}$  in Bösel eingestellt werden) und auf dem Dach des ehemaligen „Hanomag“-Gebäudes oberhalb der Göttinger Straße (städtischer Hintergrund).

Den Verlauf der Partikelmassenkonzentrationen im Zeitraum von 13 Monaten (Januar 2006 bis Januar 2007) in Melpitz ( $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$ ), Bösel ( $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$ ) und Hannover ( $PM_{10}$  auf dem Dach und bis Mai 2006 in der Straße) zeigen die Abbildungen 3.48, 3.49 und 3.50). Abbildung 3.51 vergleicht die Partikelmassekonzentrationsverläufe der drei Stationen. In Abbildung 3.52 und 3.53 ist der Verlauf des prozentualen Anteils von  $PM_{2.5}$  an  $PM_{10}$  für Melpitz und Bösel dargestellt. Die Abbildungen 3.54 bis 3.56 zeigen den Verlauf der zu den Partikelmassenkonzentrationen gehörenden Massenkonzentrationen der wasserlöslichen Hauptionen Chlorid, Nitrat, Sulfat und Ammonium für die drei Stationen. Der Verlauf der Partikelmassenkonzentration in Melpitz (Abbildung 3.48) zeigt episodenhaft erhöhte Werte. Besonders auffällig ist die Situation Ende Januar 2006 während einer ausgeprägten Inversionswetterlage (Bruckmann et al. 2006). Zu diesem Zeitpunkt ist auch der Anteil  $PM_{2.5}$  am  $PM_{10}$  relativ hoch. Näheres zu dieser Episode vgl. Abschnitt 5.4.2.3.

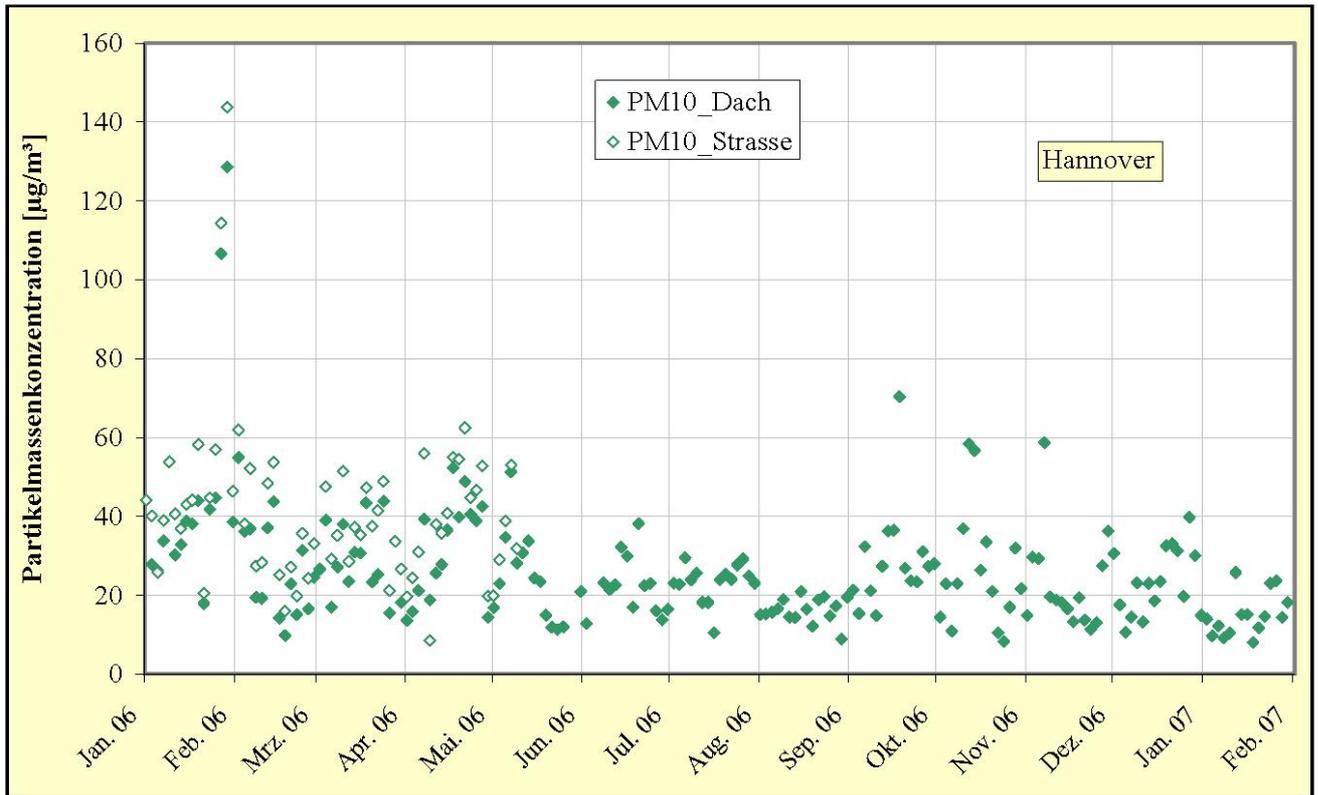
Im weiteren Jahresverlauf sind die relativ geringen Partikelmassenkonzentrationen im kühlen und feuchten August 2006 deutlich zu erkennen.



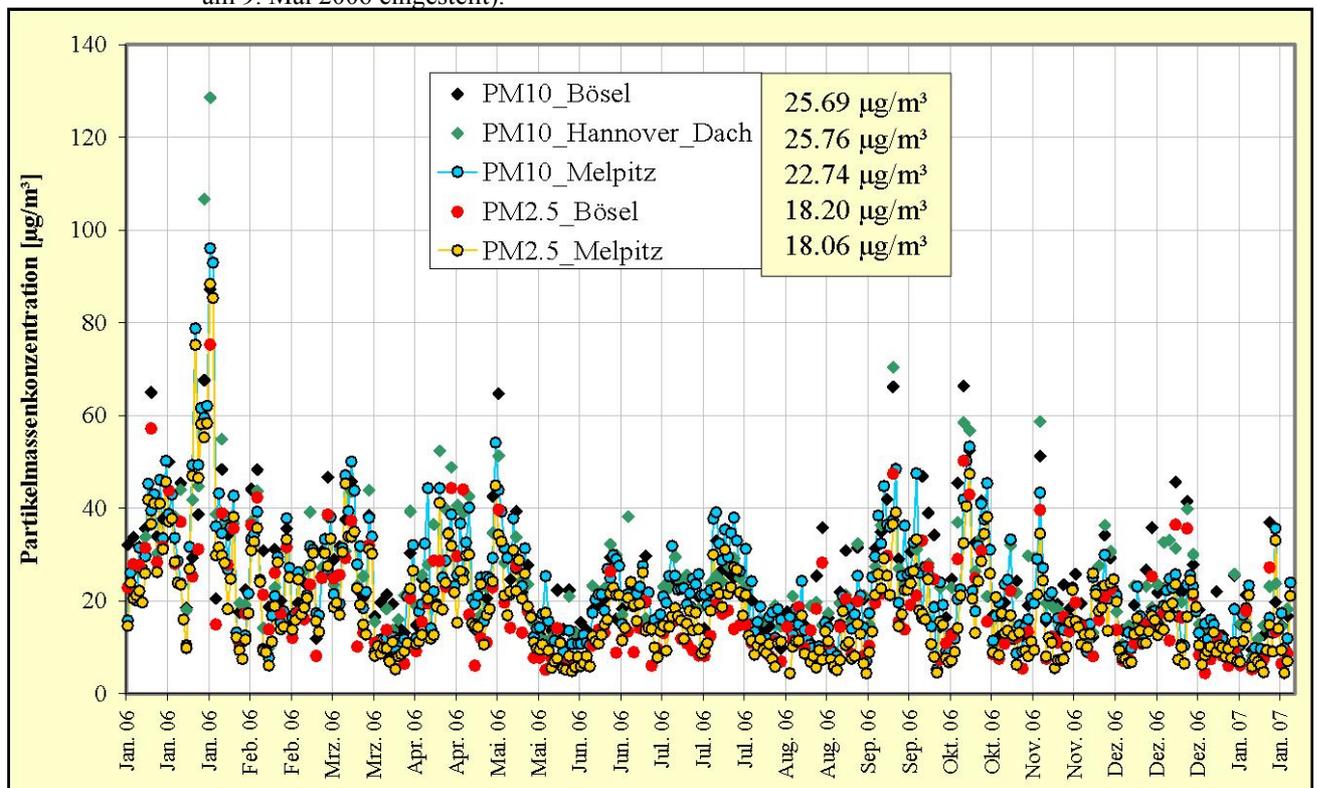
**Abbildung 3.48:** Verlauf der täglichen Partikelmassenkonzentrationen  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$  und  $PM_1$  (jeden sechsten Tag und in den Zeiträumen Juni 2006 und 8. bis 31. Januar 2007 täglich) für 13 Monate (Januar 2006 bis Januar 2007) in Melpitz



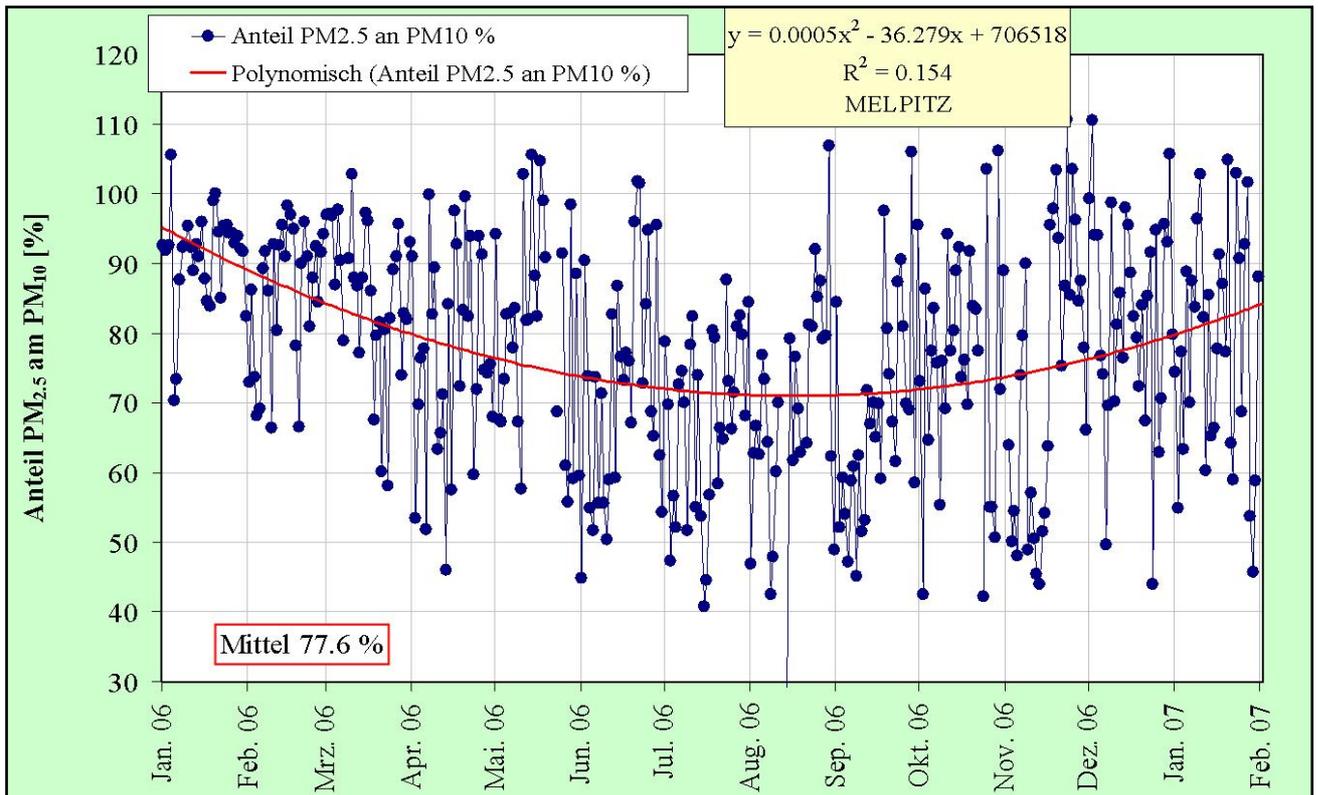
**Abbildung 3.49:** Verlauf der jeden zweiten Tag gemessenen täglichen Partikelmassenkonzentrationen  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$  für 13 Monate (Januar 2006 bis Januar 2007) in Bösel



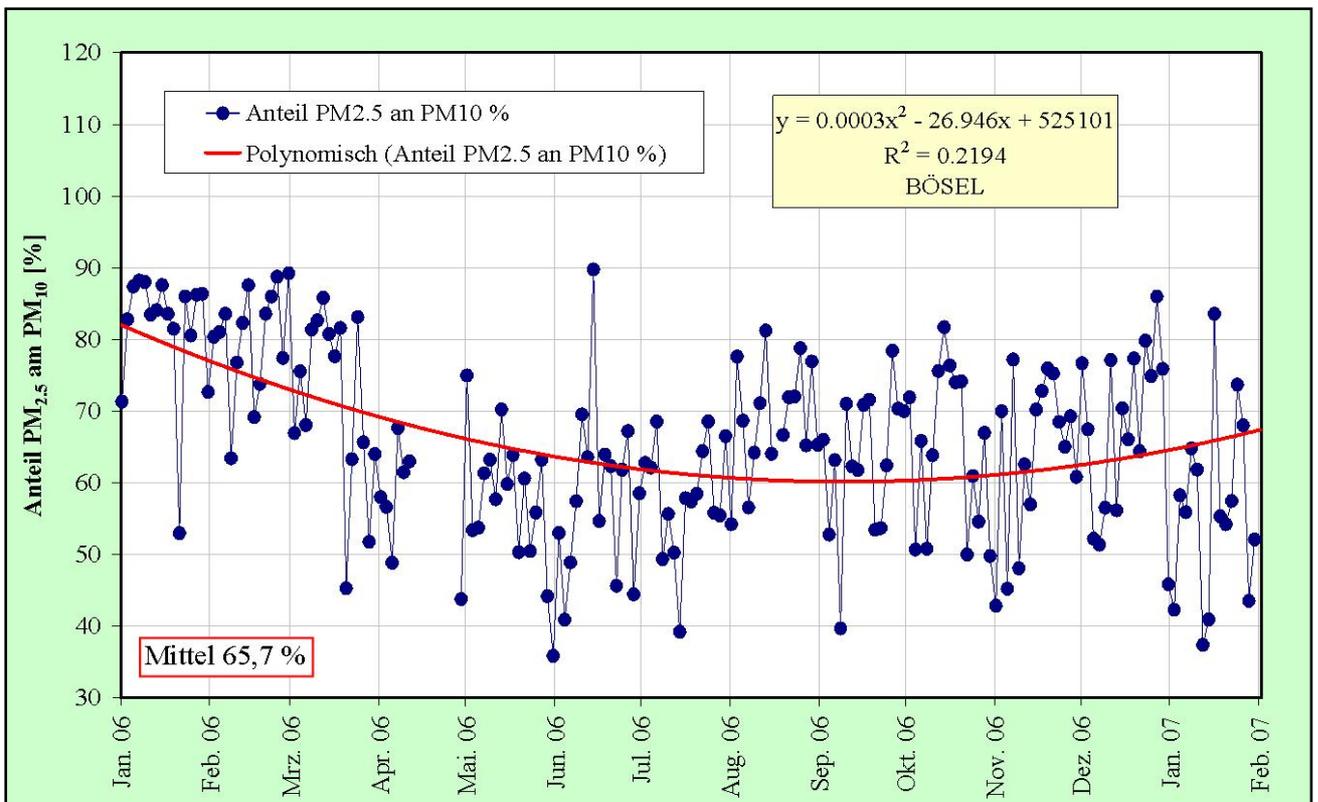
**Abbildung 3.50:** Verlauf der jeden zweiten Tag gemessenen täglichen Partikelmassenkonzentrationen  $PM_{10}$  für 13 Monate (Januar 2006 bis Januar 2007) in Hannover (die Messungen auf dem Dach wurden am 9. Mai 2006 eingestellt).



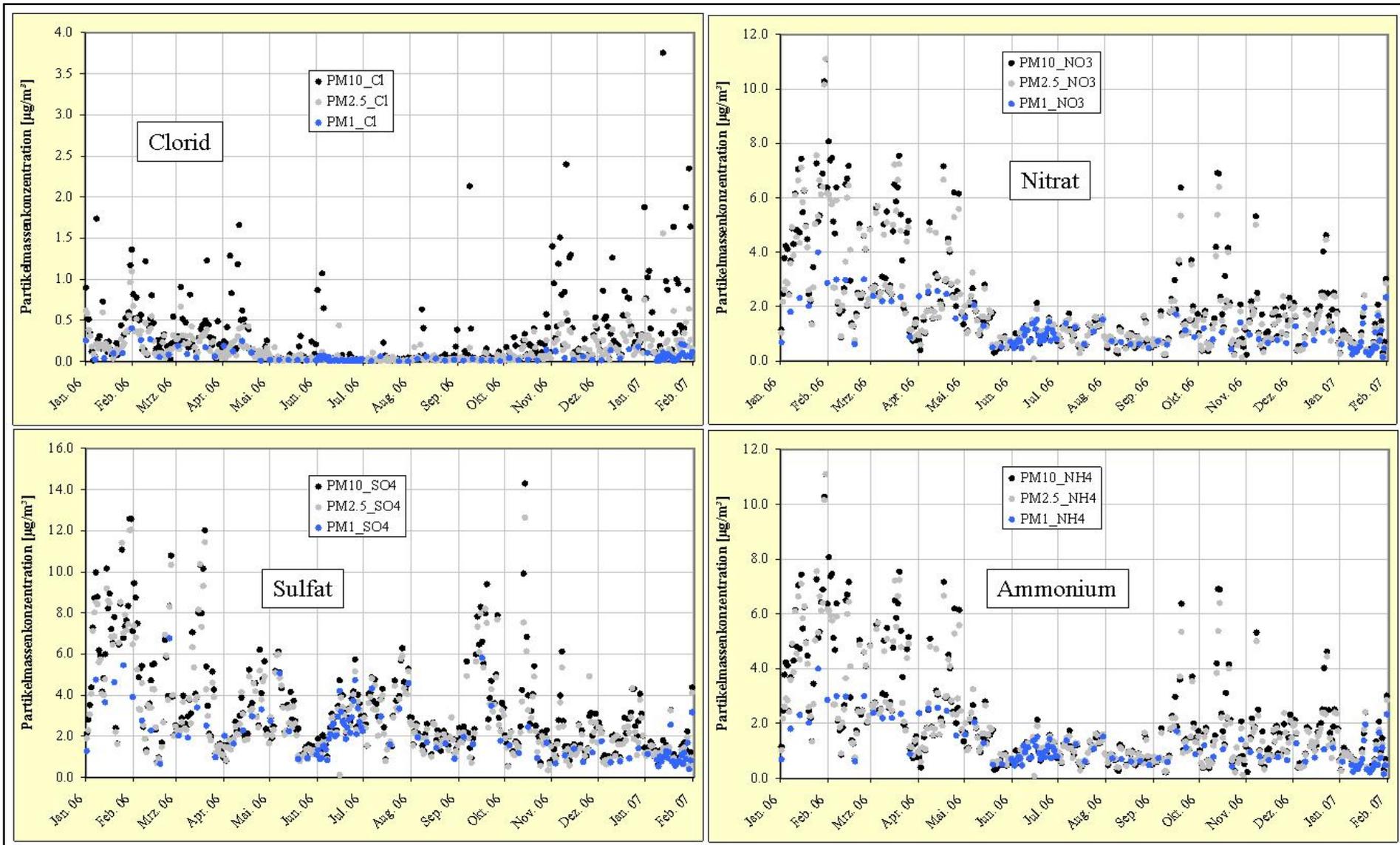
**Abbildung 3.51:** Verlauf der Partikelmassenkonzentrationen  $PM_{10}$  und  $PM_{2.5}$  an allen drei Stationen zum Vergleich (ohne  $PM_1$  für Melpitz und  $PM_{10}$  Hannover Straße). Angegeben sind die Mittelwerte der Partikelmassenkonzentrationen über 13 Monate.



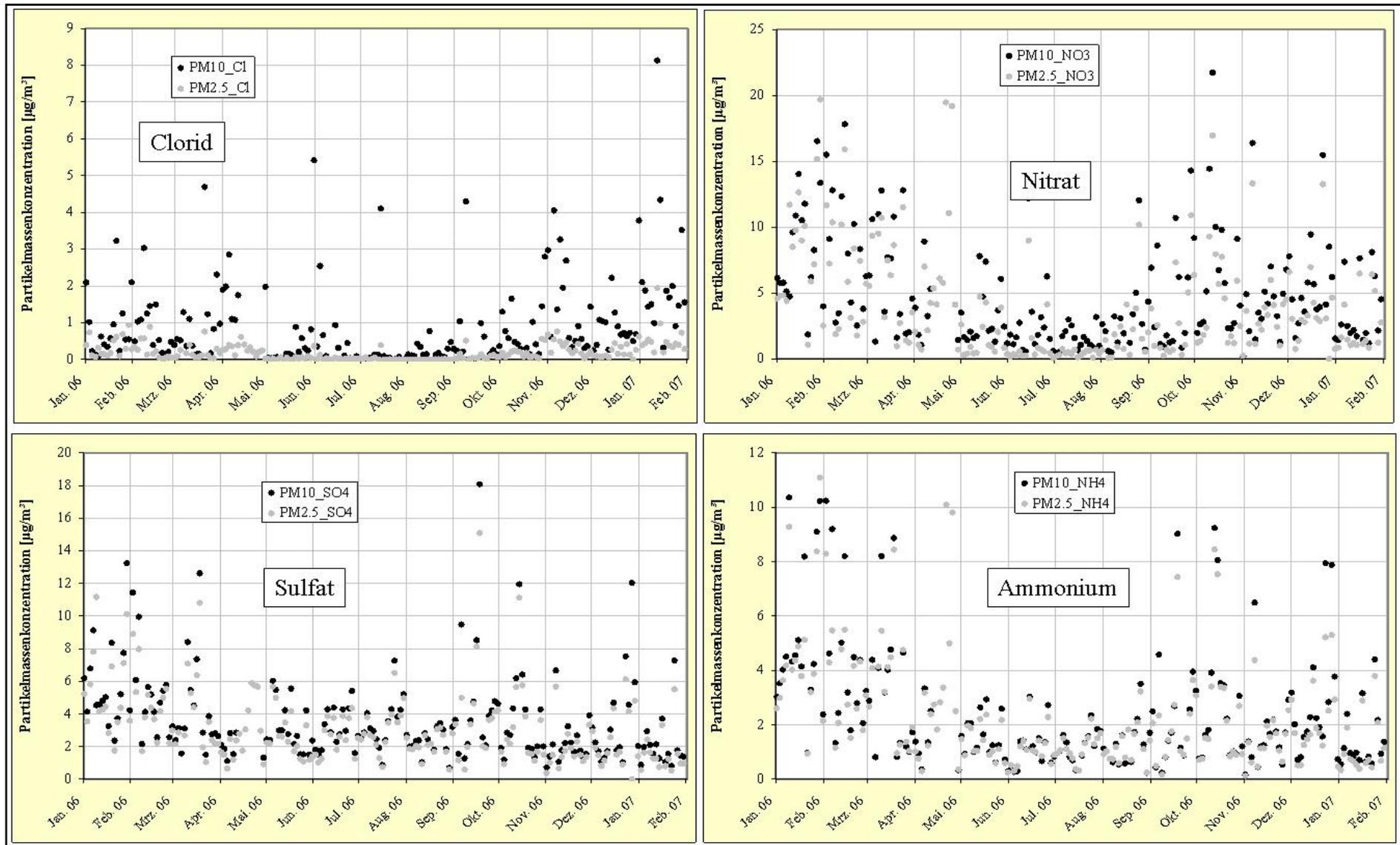
**Abbildung 3.52:**Verlauf des prozentualen Partikelmassenkonzentrationsanteils PM<sub>2.5</sub> am PM<sub>10</sub> in Melpitz (Tagesmittelwerte) über 13 Monate (Messwerte waren täglich verfügbar). Das Polynom kennzeichnet den mittleren zeitlichen Verlauf.



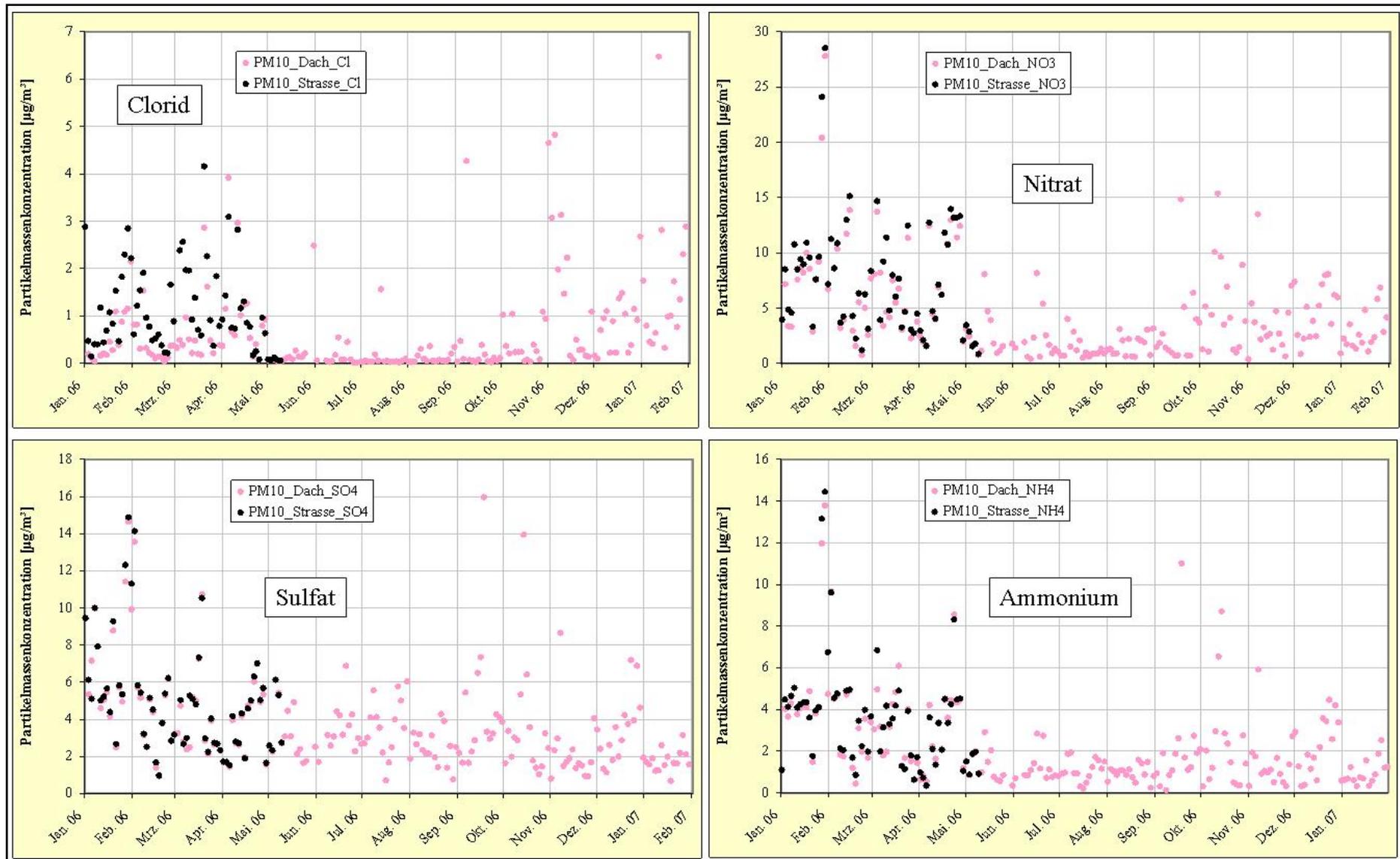
**Abbildung 3.53:**Verlauf des prozentualen Partikelmassenkonzentrationsanteils PM<sub>2.5</sub> am PM<sub>10</sub> in Bösel (Tagesmittelwerte) über 13 Monate (Messwerte waren jeden 2. Tag verfügbar). Das Polynom kennzeichnet den mittleren zeitlichen Verlauf.



**Abbildung 3.54:** Verlauf der Tagesmittelwerte der Massenkonzentration der Hauptionen in Melpitz für  $\text{PM}_{10}$  und  $\text{PM}_{2.5}$  und  $\text{PM}_1$  (Tagesmittelwerte jeden 6. Tag, Juni 2006 und 8. bis 31. Januar 2007 täglich).



**Abbildung 3.55:** Verlauf der Tagesmittelwerte der Massenkonzentration der Hauptionen in Bösel für  $\text{PM}_{10}$  und  $\text{PM}_{2.5}$  (Beprobung jeden zweiten Tag) und  $\text{PM}_1$  (Tagesmittelwerte jeden 6. Tag, Juni 2006 und 8. bis 31. Januar 2007 täglich).



**Abbildung 3.56:** Verlauf der Tagesmittelwerte der Massenkonzentration der Hauptionen in Hannover für  $\text{PM}_{10}$  (Dach) und  $\text{PM}_{10}$  (Straße) (Beprobung jeden zweiten Tag).

Im Vergleich dazu sind diese Konzentrationen im heißen und trockenen Juni und Juli und im trockenen und sonnenscheinreichen Herbst (September, Oktober und Anfang November 2006) erhöht. Der milde Winter 2006/07 brachte nicht wie der kühle, schneereiche Winter 2005/06, bis Januar 2007 eine Episoden mit ausgeprägten Inversionswetterlagen. Schaut man auf den Verlauf der Partikelmassenkonzentration in Bösel, so zeigt sich für diese beiden weit auseinanderliegenden ländlichen Stationen eine gewisse Ähnlichkeit im Konzentrationsverlauf über das Jahr (vgl. Abbildung 3.49). Die Episode mit hohen Partikelmassekonzentrationen im Januar war großflächig ausgeprägt. Deutlich zeichnet sie sich auch in den Messungen aus Hannover (vgl. Abbildung 3.50) ab. Die Messwerte liegen deutlich über denen der ländlichen Stationen, was auf zusätzliche Quellen in der Stadt schließen lässt. Eine mögliche Ursache sind Grobstaubreemissionen von Kraftfahrzeugen, was auch erklärt, warum die  $PM_{10}$  Konzentrationen in Hannover in der Straße höher sind als auf dem Dach (Abbildung 3.50). Eine verstärkte sekundäre Partikelmassebildung (vgl. Ionenmassen in Hannover Abbildung 3.56) spielt ebenso eine Rolle. Diese sekundäre Partikelmassebildung kann auch eine Ursache für insgesamt höhere Partikelmassenkonzentrationen in Bösel im Vergleich zu Melpitz sein. Abbildung 3.55 zeigt für Bösel im Mittel höhere Ionenmassenkonzentrationen als für Melpitz.

Vergleicht man alle drei Stationen, so zeigt sich ein ähnlicher Konzentrationszeitverlauf und damit ein Indiz dafür, dass die Partikelmassenkonzentration zu einem erheblichen Anteil über Ferntransport determiniert ist (vgl. Abbildung 3.51). Im Jahresmittel ähneln sich die ländlichen Stationen Bösel und Melpitz bezüglich der mittleren  $PM_{2,5}$ -Konzentrationen (typisch für Ferntransport) vom  $18,20 \mu\text{g m}^{-3}$  und  $18,06 \mu\text{g m}^{-3}$ . Die mehr lokal bedingte Differenz zum  $PM_{10}$  Wert ist in Melpitz geringer als in Bösel und Hannover. Das zeigt, dass Melpitz als „Hintergrundstation“ weniger durch lokale Quellen für die Fraktion ( $PM_{10}-PM_{2,5}$ ) beeinflusst ist. Schaut man sich den Verlauf des prozentualen Anteils  $PM_{2,5}$  am  $PM_{10}$  für Melpitz im Vergleich zu Bösel an (Abbildungen 3.52 und 3.53), so wird an Hand des mittleren Zeit-Verlaufes, gekennzeichnet durch die polynomischen Kurven, deutlich, dass dieser Anteil im Sommer an beiden Stationen geringer als im Winter ist und im Mittel der Anteil  $PM_{2,5}$  am  $PM_{10}$  mit 77,6 % in Melpitz höher liegt als mit 65,7 % in Bösel. Der geringere Anteil von lokal verursachten Partikelemissionen ( $PM_{10}-PM_{2,5}$ ) erklärt den um etwa  $3 \mu\text{g m}^{-3}$  geringeren  $PM_{10}$ -Mittelwert für die gemessenen 13 Monate in Melpitz ( $22,74 \mu\text{g m}^{-3}$  im Vergleich zu Bösel ( $25,69 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und Hannover ( $25,76 \mu\text{g m}^{-3}$ ) bei vergleichbaren  $PM_{2,5}$ -Mittelwerten. Die Jahresverläufe der Ionenmassenkonzentrationen an den drei Standorten (Abbildungen 3.54 bis 3.56) zeigen deutlich die thermische Flüchtigkeit von Ammoniumnitrat. Für Nitrat ist dieser Verlauf relativ stark ausgeprägt. Im Sulfat zeigt er sich nicht, da Ammoniumsulfat nicht deliquiszent ist, d.h. keine Flüchtigkeit bei höheren Temperaturen und geringen relativen Luftfeuchten aufweist. Im Konzentrationsverlauf vom Ammonium ist dieser Effekt deshalb gegenüber Nitrat gedämpft. Für eine ausführliche Erklärung vgl. auch Kapitel 5.2.3. Während der kalten Periode mit Inversionswetterlage im Januar 2006 sind die Konzentrationen für Sulfat, Nitrat und Ammonium stark erhöht

Der Jahresgang der Chloridmassenkonzentration zeigt im Winter höhere Werte als im Sommer. Dafür zeichnen mehrere Ursachen: Chlorid entstammt dem Seesalz und findet sich dann in der ( $PM_{10}-PM_{2,5}$ )-Fraktion. Ein gewisser Anteil wird bei Kohleverbrennung freigesetzt ( $PM_{2,5}$ -Fraktion). Chlorid wird im Winter auch durch Aufwirbelung von getrocknetem Tausalz ( $MgCl_2$ -Lauge) durch fahrende Kraftfahrzeuge aufgewirbelt. Bevorzugt im Sommer wird das Seesalzchlorid beim Chlorid-Nitrat-Austausch durch Salpetersäure als Salzsäure verdrängt (Dasgupta et al. 2007).

Partikelkonzentrationen weisen auch in anderen Regionen eine starke Variabilität zwischen verschiedenen Orten und zu unterschiedlichen Jahreszeiten auf (z.B. Hueglin et al. 2005, Fuller and Green 2006).

## **4 Beurteilung der Messverfahren**

### **4.1 Bewertungskriterien**

Nachfolgend sollen die drei getesteten Messverfahren zur kontinuierlichen NH<sub>3</sub>-Messung (modifizierte Chemilumineszenz TE42, nasschemisches Verfahren AiRRmonia® und photoakustisches Verfahren TGA 310) und die getesteten Passivsammelverfahren für NH<sub>3</sub> (FERM und Radiello) und NO<sub>2</sub> (FERM) zusammenfassend bewertet werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Tests der kontinuierlichen NH<sub>3</sub>-Meßverfahren an drei unterschiedlichen Standorten erfolgte bereits in den Abschnitten 3.1 bis 3.3, dort finden sich auch die Tabellen 3.1 bis 3.3 mit Angaben zum monatlichen Mittelwert der Standardabweichung hier aber als Maß der Variabilität des Messwertes und zur erzielten Datenverfügbarkeit. Eine ausführliche Ergebnisdarstellung für die Passivsammler findet sich in Abschnitt 3.4 .

Die Bewertung der Verfahren erfolgt hinsichtlich Kosten des Verfahrens, Handhabbarkeit, Zuverlässigkeit und der Möglichkeit, das gleiche Verfahren an unterschiedlichen Standorten einsetzen zu können. Für die kontinuierlichen Verfahren werden Datenverfügbarkeit, Variabilität und Stabilität des Messwertes zusätzlich berücksichtigt. Die kontinuierlichen Verfahren wurden ausschließlich auf der Basis von Halbstundenmittelwerten beurteilt.

Die Beurteilung der Passivsammler erfolgt ausschließlich für Sammler mit Präparation und Analyse beim Lieferanten, d.h. diese Sammler wurden innerhalb dieses Vorhabens nicht selbst hergestellt oder für die Probenahme vorbereitet. Nach der Beprobung wurden diese zur Analyse an den Lieferanten zurückgeschickt.

### **4.2 Beurteilungsergebnis**

#### **4.2.1 Photoakustik (TGA 310)**

Dieses Messgerät basiert auf einer rein physikalischen Messung der NH<sub>3</sub>-Konzentration mit einem CO<sub>2</sub>-Isotopenlaser. Ammoniak muss als Differenz zwischen Ammoniak und Wasser quasikontinuierlich gemessen werden. Ein Ringspalt-denuder sorgt für die quantitative NH<sub>3</sub>-Abscheidung. Damit ist es möglich, einmal troposphärische Luft mit Wasserdampf und mit NH<sub>3</sub> und einmal ohne NH<sub>3</sub> zu messen. Das Verfahren arbeitete stabil und der hier verwendete Laser erreichte eine Standzeit von etwa einem Jahr (vgl. Abbildung 2.31). Für den Dauerbetrieb fallen jährlich Kosten für die Regeneration des Lasers an, die mit ca. 4.400 € brutto bei der Herstellerfirma Omnisens, Ch nicht unerheblich sind. Stellt man die hohe Zuverlässigkeit des Systems entgegen, relativiert sich dieser Preis. Kosten dieser Größenordnung liegen im Rahmen des für den Betrieb automatischer Messgeräte in Messnetzen Üblichen. Unter normalen Immissionsbedingungen ist der Denuder nach 4 Wochen auszutauschen und neu zu beschichten. Wenn diese Arbeiten im eigenen Labor ausgeführt werden (vgl. Anleitung zur Denuderbeschichtung auf Seite 27) sind die anfallenden Kosten marginal.

Die vom Hersteller mit Ethylen ausgeführte Kalibration konnte bei der Überprüfung mit einem Gasstrom bekannter Ammoniakkonzentration nicht ganz bestätigt werden (vgl. Abbildung 2.29). Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da diese Kalibrierkurve bei 0 und bei etwa 1001 ppb (entsprechend) NH<sub>3</sub> „gestützt“ wird. Die zu erwartenden Messwerte sollten dann bei etwa 700 bis 800 ppb liegen. In Wirklichkeit liegen sie um mehr als einen Faktor 100 darunter (nur in Bösel treten sehr hohe Konzentrationen als Spitzenwerte auf). Das unter bestimmten Umständen leicht negative NH<sub>3</sub>-Konzentrationen aus den alternierenden Messungen ermittelt wurden, lässt sich nur über einen Memoryeffekt des Denuders erklären. D.h. der Denuder kann in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und deren Veränderung

geringe Mengen  $\text{NH}_3$ , die nur adsorbiert wurden, erneut abgeben, wenn Luft mit einer geringeren  $\text{NH}_3$ -Konzentration den Denuder passiert. Nur damit lässt sich erklären, dass die Gerade in Abbildung 2.29 nicht durch den Nullpunkt geht.

Die monatliche Datenverfügbarkeit innerhalb von 6 Monaten Testmessungen ohne betriebstechnische Störungen lag auf der Basis von Halbstundenmittelwerten zwischen 89,6 und 97,8 %. Drei Monate mit betriebstechnischen Störungen waren der April und Mai 2006 (häufigen Undichtheiten des Systems) und der Oktober 2006 (extrem hohe Ammoniakkonzentrationen in Bösel machten den Denuder unwirksam). Realistischerweise ist eine monatliche Datenverfügbarkeit von 90 bis 95 % erreichbar.

Offen ist die Frage nach einer schnellen Kontrolle der Laserintensität. Diese könnte durch eine automatisierte Prüfgasaufgabe vor Ort erfolgen. Die Datenerfassung lässt sich auf Bayern-Hessen-Protokoll einstellen. Das TGA 310 ist nach den Testergebnissen dieses Vorhabens für einen Messnetzbetrieb geeignet, sofern folgende Aspekte bei der Weiterentwicklung des Systems berücksichtigt werden:

- Eventuell Einbau einer internen Prüfgasquelle für Funktionsprüfungen, sofern keine externe des Betreibers vorhanden ist.
- Zusätzliche grafische Überwachung wesentlicher Betriebsparameter, wie Laserkontrollanzeige und Denuderverbrauch, dafür muss diese Anzeige allerdings verlässlich sein, siehe auch Abschnitte 2.1.1 und 2.3.2, durch die Gerätesoftware.
- Selbständiger Wiederanlauf des Gerätes nach Spannungsausfall (ist mit dem gelieferten Rechner nicht möglich!).
- Frostsicherheit des Kühlkreislaufes (dafür wurde die Pumpe im Laserkühler gegen eine frostsichere nachträglich ausgetauscht).

#### **4.2.2 Modifizierte Chemilumineszenz (TE42)**

Dieses Messverfahren erfüllt prinzipiell am besten die Kriterien für den Betrieb im Messnetz, da es auf einer Modifikation eines messnetztauglichen Gerätes basiert, liefert jedoch vor allem am städtischen Standort im Vergleich zu den anderen Verfahren zu hohe, schwer erklärbare Messwerte. Näheres zum Verfahren findet sich in Abschnitt 2.1.2.

Die Betriebskosten basieren auf denen für die  $\text{NO}_x$ -Messung zusätzlich der Kosten für den Austausch des Thermokonverters nach etwa zwei Jahren, die sich in der Größenordnung von 500 € bewegen.

Messungen an den drei Standorten zeigten, dass das TE42 zeitweise erheblich höhere  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen misst als die beiden anderen Verfahren. Dieser Effekt ist in der Göttinger Straße in Hannover mit hohem Verkehrsaufkommen am größten (vgl. Abschnitt 3.3).

Die monatliche Datenverfügbarkeit innerhalb von 7 Monaten Testmessungen ohne betriebstechnische Einschränkungen lag auf der Basis von Halbstundenmittelwerten zwischen 92 und 97,8 %. Zwei Monate mit betriebstechnischen Störungen waren der Mai 2006 in Melpitz mit Ausfällen der Containerklimaanlage und der Januar 2007 in Hannover mit zeitweiligen Messausfällen durch zusätzliche Untersuchungen. Realistischerweise ist eine monatliche Datenverfügbarkeit von 95 bis 100 % durchaus erreichbar.

### 4.2.3 Nasschemisches Verfahren (AiRRmonia®)

Dieses Verfahren liefert im Rahmen wissenschaftlicher Messungen in Kampagnen sehr gute Ergebnisse, wobei in kürzeren Zeitabständen manuelle Kontrollen erforderlich sind. Wegen ihres komplizierten mechanischen Aufbaus und der Veränderlichkeit der verwendeten Membranen erscheint die AiRRmonia® für den Messnetzbetrieb nicht geeignet. Näheres zum Verfahren findet sich in Abschnitt 2.1.3 .

Neben dem hohen Personalaufwand beim Betrieb dieses Gerätes ist ein erheblicher Materialeinsatz notwendig. So ist etwa vierteljährlich ein Wechsel der Präzisionspritzen in der Spritzenpumpe erforderlich. Die Kosten betragen ca. 600 Euro. Der Zeitabstand für die Membranwechsel im Analyse- und im Detektorblock liegt im Mittel bei 4 Monaten und ist mit einem zweitägigen Messausfall verbunden. Etwa nach dieser Zeit sollte auch der Ionenaustauscher gewechselt werden. Die Material-Kosten für Membranwechsel, Chemikalien und Ionenaustauscher sind gering.

Messungen an den drei Standorten zeigten, dass die AiRRmonia® sowohl im ländlichen Gebiet als auch in der Stadt eingesetzt werden kann. Allerdings wurden sehr hohe NH<sub>3</sub>-Konzentrationspitzen in Bösel im Vergleich zum TGA 310 nicht richtig erfasst (vgl. Abbildung 3.30). Das bedeutet, die AiRRmonia® ist auf Grund ihrer Bauweise (Lösungen strömen durch Kapillaren) nicht in der Lage kurzzeitig hohe Konzentrationspitzen zu erfassen. Allerdings ist die AiRRmonia® laut Herstellerangabe auch nur bis zu einer NH<sub>3</sub>-Konzentration in der Luft von 300 µg/m<sup>3</sup> geeignet (vgl. Tabelle 4.1).

Die monatliche Datenverfügbarkeit innerhalb von 9 Monaten Testmessungen lag auf der Basis von Halbstundenmittelwerten zwischen 65,6 und 96,8 %. Realistischerweise ist eine monatliche Datenverfügbarkeit von 90 bis 95 % bei täglicher (!) Kontrolle durchaus erreichbar. Zwischen den internen Kalibrationen läuft das Verfahren dann stabil, wenn mechanische Störungen ausbleiben.

Die AiRRmonia® ist für wissenschaftliche Messungen gebaut und geeignet. Ein Einsatz im Messnetz ist auf Grund des hohen Betreuungsaufwandes kaum möglich. Der Einsatz eines nasschemischen Verfahrens an Frosttagen ist kritisch.

### 4.2.4 Passivsammler

Die Anwendung von Passivsammlern ist gegenüber den kontinuierlichen Verfahren kostengünstiger. Allerdings liefern Passivsammler immer nur einen Langzeitmittelwert. Die in diesem Vorhaben auf der Basis Monatsmittel getesteten Passivsammler für NH<sub>3</sub> (FERM und Radiello) stimmten gut überein und konnten die an allen drei Standorten mit dem photoakustischen TGA 310 aus Halbstundenmittelwerten errechneten Monatsmittel gut reproduzieren (vgl. Abbildungen 3.44 bis 3.46). Die FERM-Sammler für NO<sub>2</sub> lieferten für die Standorte Melpitz und Bösel mit den Monatsmitteln, berechnet aus halbstündlichen Werten des Chemilumineszenzverfahrens, vergleichbare Werte. In der Göttinger Straße in Hannover wurden durchweg kleinere Konzentrationswerte gemessen, was die Anwendbarkeit von Passivsammlern für NO<sub>2</sub> an verkehrsnahen Standorten zumindest in Frage stellt (vgl. Abbildungen 3.41 und 3.43).

Für die FERM-Sammler konnten die Standardabweichungen aus 4 parallel erhobenen monatlichen Einzelmessungen (vgl. Abbildung 2.10) ermittelt werden. Diese sind alle relativ klein. Damit wird eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen mit den FERM-

Passivsammler für NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> bestätigt (vgl auch Fehlerbalken in Abbildungen 3.41 bis 3.46).

Wenn auch die Ergebnisse zwischen FERM- und Radiello-Sammler hier gut übereinstimmen, soll noch auf das Problem der Verwendung unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten (Angaben für 25 °C und 1014 hPa) für die Berechnung der NH<sub>3</sub>-Konzentration aufmerksam gemacht werden, dass diskutiert wird (Lumpp 2007). Demnach werden für FERM-Sammler unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für die Berechnung der NH<sub>3</sub>-Konzentration verwendet (0,254 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> nach DIN EN 13528-3 bzw. 0,2 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> nach Massmann 1998). Martin Ferm teilte jedoch im Mai 2007 persönlich mit, dass er einen Diffusionskoeffizienten von 0,236 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> für die hier diskutierten Ergebnisse verwendet hat (FERM, 2007).

Frau Lotti Thöni teilte für die Radiello Sammler mit, dass sich aufgrund der zylindrischen Form der Membran keine feste Diffusionsstrecke angeben lässt, vgl. Fondazione Salvatori Maugeri. Sie schätzt den Diffusionskoeffizienten für die Radiello Sammler zu 0,247 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> ab (Thöni, 2007).

#### 4.2.5 Zusammenfassende Bewertung hinsichtlich des Einsatzes im Messnetz

Die vergleichende Bewertung der drei untersuchten kontinuierlichen Messverfahren wurde in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

**Tabelle 4.1:** Vergleichende Bewertung der drei kontinuierlichen Messverfahren für NH<sub>3</sub>

<b>Bewertungskriterium</b>	<b>TGA 310</b>	<b>TE42</b>	<b>AiRRmonia®</b>
Messbereich	0,1 bis > 6000 ppb bezogen auf NH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	0 bis 1000 ppb bezogen auf NO	0,05 bis > 300 µg/m <sup>3</sup>
Nachweisgrenze	0,1 ppb <sup>b)</sup>	0,5 ppb bezogen auf NO	0,05 µg/m <sup>3</sup>
Driften	(0,06 ± 0.04) ppb <sup>c)</sup>	0,5 ppb am Tag	keine Angabe
Verfügbarkeit	90 % - 95 %	95 % - 100 %	65 % - 97 %
Wartungsaufwand	normal	normal	hoch <sup>d)</sup> (Personalkosten)
Betriebskosten	normal	normal	normal
Automatische Funktionsprüfung	extern (möglich)	extern	intern
Plausibilität d. Ergebnisse	sehr gut	teilweise unbefriedigend	gut
Eignung Messnetz	geeignet	bedingt geeignet	nicht geeignet (Kontrollaufwand) <sup>d)</sup>

a) Variabler Messbereich keine Festeinstellung möglich, das Gerät wird aber mit einer Ethylenkonzentration kalibriert geliefert, die etwa 1001,2 ppb NH<sub>3</sub> entspricht.

b) Herstellerangabe, hängt auch vom Zustand des Denuders ab und kann durch einen Memoryeffekt (Abgabe von nicht umgesetztem NH<sub>3</sub> aus dem Denuder ansteigen).

c) Angabe als Nullpunktstabilität vom Hersteller unter Verwendung der Standardabweichung

d) Hersteller gibt 6 Tage für einen unkontrollierten Betrieb an

## 5. Modellierung

### 5.1 Zielsetzung

Nachdem Schwefeldioxid, Ozon und Grobstaub als Luftschadstoffe weitgehend beherrschbar geworden sind, tritt zunehmend die Feinstaub-Belastung in den Vordergrund der Umweltpolitik. Das hat seine Ursachen einerseits im Erkennen der epidemiologischen Gesundheitsgefährdung durch Feinstaub und andererseits im nach wie vor hohen Emissionspotential von Verkehr und Industrie. Als primäre Hauptquellen von Feinstaub gelten dieselgetriebene Kraftfahrzeuge und Kohlekraftwerke. Darüber hinaus spielt jedoch u. U. auch die Bildung sekundärer Partikelmasse aus gasförmigen Vorläufersubstanzen eine bedeutende Rolle.

Die in nationales Recht umgesetzte EU-Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie schreibt seit 01.01.2005 u. a. für Partikel ( $PM_{10}$ ) Grenzwerte der Immission sowie Aktionspläne bei Überschreitung vor (siehe Rahmenrichtlinie 96/62/EG). Die Einhaltung dieser Grenzwerte ist jedoch nur möglich und ökonomisch sinnvoll, wenn die Verursacher lokalisiert und in ihren Auswirkungen quantifiziert sind. In Vorbereitung auf akut notwendig werdende umweltpolitische Maßnahmen bedarf es daher einer bilanzmäßigen Aufbereitung der Feinstaub-Problematik und einer Klärung der Verursacher- und Prozesskette.

Als sekundäres anorganisches Aerosol wird im Allgemeinen Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat betrachtet. Es ist deshalb zu vermuten, dass in Regionen mit hohen Ammoniakemissionen auch hohe Anteile anorganischen Aerosols gefunden werden. Deshalb sollte in diesem Projekt der Anteil der sekundären anorganischen Partikelmasse an der Gesamtbelastung durch Feinstaub in Niedersachsen, einem Gebiet intensiver Tierhaltung und Landwirtschaft und daraus resultierenden hohen Ammoniakemissionen, mittels eines Ausbreitungsmodells untersucht werden.

Für die Modellierung der komplexen Vorgänge wurde ein Modellsystem angewendet, das die meteorologischen Prozesse, die Ausbreitung der gas- und partikelförmigen Luftschadstoffe sowie ihre physikalisch-chemische Veränderung in online-gekoppelter Form miteinander verbindet. Als meteorologisches Vorhersage-Modell steht das mesoskalige Lokalmodell des Deutschen Wetterdienstes (LM) zur Verfügung, das sich mittels großskaliger Antriebs- und Reanalyse-Daten hervorragend zur realitätsnahen Simulation der atmosphärischen Grenzschicht auch für zurückliegende Zeiträume eignet. Die Gesamtheit der Chemie- und Transport-Berechnungen wird von dem angekoppelten Modell MUSCAT getragen, das wiederum eigenständige Modelle für die Emissionen und für die aerosolspezifischen Bildungs-, Wachstums- und Umwandlungsprozesse enthält.

Um dem zeitlichen und räumlichen Ausmaß typischer Wetterlagen und Ausbreitungsszenarien gerecht zu werden, wird das Modellsystem in einer zweistufigen Modell-Nestung angewendet. Dabei werden die Daten einer erdumspannenden meteorologischen Globalmodell-Rechnung in grober räumlicher Auflösung zur Steuerung einer episodien-orientierten Simulation für Mitteleuropa mit höherer Auflösung genutzt, die ihrerseits die endgültigen, hochaufgelösten Simulationen im Untersuchungsgebiet Niedersachsen für diese Episoden steuert.

## 5.2 Modellbeschreibung

### 5.2.1 Meteorologie-Modell LM

Primärer Bestandteil des angewendeten Modellsystems ist das operationelle Vorhersagemodell LM (Lokal-Modell, siehe Doms und Schättler, 1999) des Deutschen Wetterdienstes. Es beschreibt die den meteorologischen Abläufen in der Troposphäre zu Grunde liegenden Prozesse und Erhaltungsgesetze, beispielsweise hinsichtlich der Dynamik der Luftmassen, der bodennahen Austauschbedingungen für Impuls, Temperatur und Feuchte, der Strahlungsbilanz und der Wolkenbildung. Je nach gewählter räumlicher Auflösung beherrscht das nicht-hydrostatische und orographiefolgende Gitterpunktsmodell Phänomene unterschiedlichster Größenordnung im Ausmaß von Hoch- und Tiefdruck-Gebieten (Meso- $\alpha$ -Skala: Gitterweite 100 km) bis zu lokalen Windsystemen (Mikro- $\alpha$ -Skala: Gitterweite 100 m). Die vertikale Gitterauflösung des Modells beruht auf einer Einteilung der Atmosphäre in ungefähr 50 orographiefolgende Schichten, wobei die unterste Schicht eine Höhe von ungefähr 65 m aufweist. Damit ist das LM in der Lage, insbesondere auch die Eigenschaften der bodennahen Grenz- und Mischungsschicht differenziert nachzubilden.

Das nicht-hydrostatische, kompressible und assimilationsfähige Modell ist auf ein räumlich begrenztes (mesoskaliges) Modellgebiet anwendbar und benötigt zur Steuerung seiner Randwerte das auf erdumspannender Skala operierende Global-Modell GME des Deutschen Wetterdienstes. In umgekehrter Richtung ist das LM zur Selbst-Nestung fähig, d. h. es eignet sich für eine schrittweise Verkleinerung des Modellgebietes, verbunden mit entsprechend erhöhter Auflösung und der Erzeugung der steuernden Randwerte. So können in einer abgestuften Anwendungskette global oder großskalig kontrollierte Simulationen bis hinab zu einer Auflösung von 1 km durchgeführt werden. Wenn entsprechende Reanalysedaten (verifizierte Wetterabläufe) bereit stehen, lassen sich zurückliegende Episoden sehr realitätsnah modellieren. Auf Grund seiner umfassenden Modellphysik, kleinskaligen Orientierung und datenmäßigen Absicherung übernimmt das LM in zunehmendem Maße die Rolle des meteorologischen Treibers in unterschiedlichsten mesoskaligen Anwendungen.

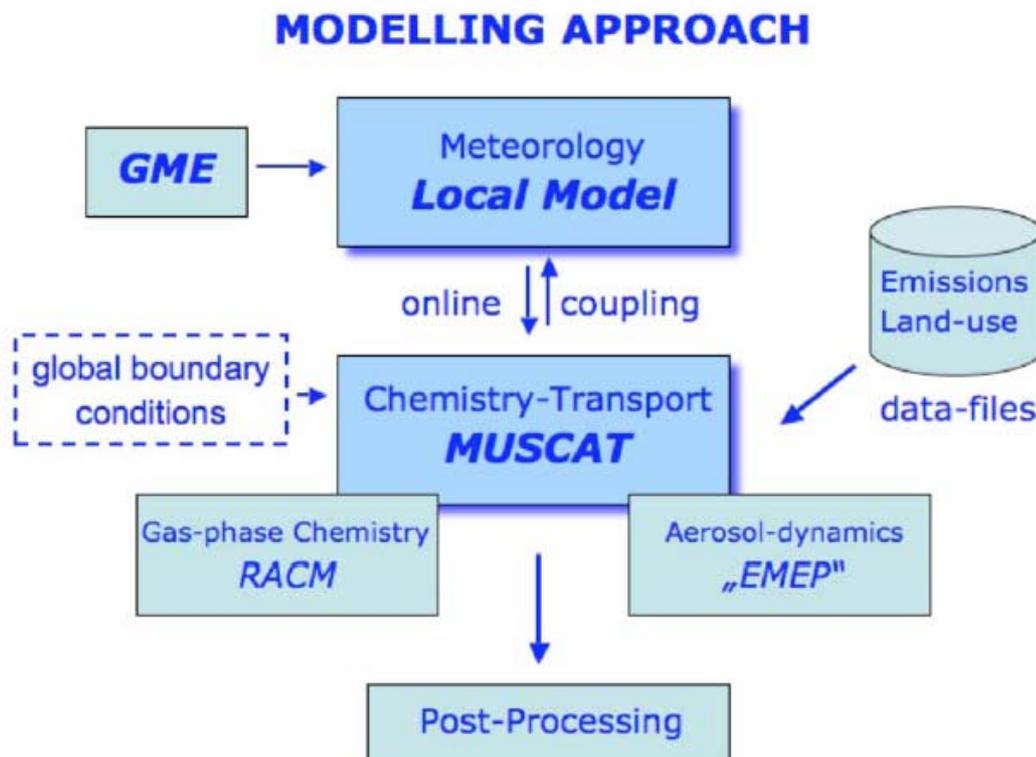
### 5.2.2 Chemie-Transport-Modell MUSCAT

Die Berechnung des Transports und der chemischen Umwandlungen für definierte Spurenstoffe in der Atmosphäre erfolgt im Chemie-Transport-Modell MUSCAT (Multi-Scale Atmospheric Transport Model: Wolke und Knoth, 2000; Knoth und Wolke, 1998a). Zu den modellierten dreidimensionalen Transport-Prozessen zählen Advektion und turbulente Diffusion ebenso wie Sedimentation und trockene und nasse Deposition. Die dafür erforderlichen transportierenden Flüsse, Diffusionskoeffizienten und anderen Parameter bezieht das Modell aus dem meteorologischen Treibermodell LM, mit dem es online gekoppelt ist. Bezüglich der physikalisch-chemischen Reaktions- und Emissionsmechanismen ist MUSCAT prinzipiell uneingeschränkt, und auch in der Zahl der zu betrachtenden gas- oder partikelförmigen Spurenstoffe setzt das Modell keine Grenzen. Zum standardmäßigen und auch hier genutzten Bestandteil des Modells gehören je ein Chemie- und Aerosolmodul zur Beschreibung der luftchemischen bzw. aerosoldynamischen Prozesse sowie ein komplexes Emissionsmodul (vgl. Abb. 5.1).

Das verwendete Gasphasenchemie-Modul RACM (Stockwell et al., 1997) betrachtet 76 reaktive Spurengase in insgesamt 239 Reaktionen. Zu den anorganischen Spezies

gehören u. a.  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$ ; die organische Gasphase wird durch eine Vielzahl umweltrelevanter Kohlenwasserstoffe charakterisiert. Der Mechanismus schließt 22 photolytische Reaktionen in Abhängigkeit von Sonnenstand und Bewölkung ein, wobei die aus dem Meteorologie-Modell übernommene Bewölkungssituation in Abschattungsverhältnisse umgewandelt wird. Auch andere meteorologische Größen wie beispielsweise Dichte, Temperatur und Feuchte, die Einfluss auf Reaktionsmechanismen haben, werden vom Modell LM geliefert. Das Aerosolmodell ist ein massebasierter Mechanismus, der vor allem die Kondensation von sekundärem anorganischen Material auf vorhandenen Aerosolpartikeln beschreibt. Die physikalisch-chemische Bildung und Veränderung der Partikel wird in direkter Wechselwirkung mit der gesamten Gasphasenchemie modelliert. Auf Grund der Online-Kopplung mit dem Meteorologie-Modell LM laufen die Transport- und Reaktionsvorgänge unter aktuell berechneten Mischungs- und Ausbreitungsbedingungen der Atmosphäre ab.

Das Emissionsmodul von MUSCAT berücksichtigt die anthropogenen Emissionen in Form von Punkt- und Flächenquellen. Die notwendige zeitliche Differenzierung von Jahres-Emissionswerten erfolgt mittels der aktuellen emittentenspezifischen saisonalen und diurnalen Verteilungsfunktionen, so dass die jahres-, wochentags- und tageszeitlichen Schwankungen beschrieben werden können (siehe: CORINAIR; Fath, 2002). Punktquellen werden zusätzlich mit entsprechenden Überhöhungswerten ihrer Emissions-Austrittshöhe versehen. Die biogenen Emissionen werden in Abhängigkeit von Bewuchs, Temperatur und Tageszeit im Modell generiert.



**Abbildung 5.1:** Das Modellsystem LM-MUSCAT

Das Modellsystem LM-MUSCAT wurde in dem europäischen Modellvergleich CITY-DELTA validiert, bei dem 19 unterschiedliche Modelle in eine Langzeitsimulation zur Ozon- und PM<sub>10</sub>-Ausbreitung einbezogen waren. Die Gesamtauswertung des Vergleichs zwischen allen Modellergebnissen und den herangezogenen Messreihen erwies die Brauchbarkeit des Modellsystems LM-MUSCAT (Cuvelier et al., 2007).

### 5.2.3 Aerosolmodell

Im Blickpunkt der Untersuchungen stehen Aerosole mit einem Durchmesser kleiner 10 µm (PM<sub>10</sub>), da deren Konzentration vom Gesetzgeber aus zu überwachen ist. Eine Zunahme an Aerosolmasse erfolgt vorwiegend durch heterogene Kondensation von Vorläufergasen auf vorhandenen, kleinen Partikeln. Deshalb wird bei den Simulationen eine zweite Partikelklasse mit einem Durchmesser < 2,5 µm (PM<sub>2,5</sub>) eingeführt. Die Beschreibung der aerosolchemischen Wachstumsprozesse bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit. Dem Ziel des Projekts folgend, stand die Bildung von Ammoniumsulfat und –nitrat im Vordergrund.

Durch verschiedene Bildungspfade ist die Aerosolphase unmittelbar mit der Gasphasenchemie gekoppelt. Aus primären Luftschadstoffen entstehen beispielsweise Schwefel- und Salpetersäure, die zur Entstehung von Sulfat- und Nitrataerosolen in fester bzw. flüssiger Phase führen. Im Einzelnen wirken an der Bildung und dem Abbau der Aerosole folgende, im Modell berücksichtigte Prozesse mit (siehe z. B.: Ackermann, 1997; Ebel et al., 1997):

#### 1) *Primäre Aerosolemission:*

Die Emission von primärem Feinstaub der Größe < 10 µm (PPM<sub>10</sub>) ergibt sich aus den Staub-Emissionsflüssen der Punkt- und Flächenquellen. Dabei wird eine größenmäßige Aufteilung von PPM<sub>10</sub> auf die Intervalle 0 ... 2,5 µm (PPM<sub>2,5</sub>) und 2,5 ... 10 µm (PPM<sub>grob</sub>) mit entsprechender Auswirkung auf die Sedimentationsgeschwindigkeiten vorgenommen.

#### 2) *Bildung von Sulfataerosol:*

Die Sulfatbildung setzt die Entstehung von Schwefelsäure bzw. Sulfationen voraus. Im Modell werden sowohl die Reaktion von Schwefeldioxid mit Hydroxylradikalen in der Gasphase als auch eine Flüssigphasenreaktion, die in stark vereinfachter Form die Oxidation von Schwefeldioxid in Wolken abbildet, berücksichtigt.

Die Gasphasenreaktion wird in folgender Weise formuliert:



Diese von Druck, Temperatur und Feuchte abhängige Reaktion steht in enger Wechselwirkung mit der strahlungsbedingten Photooxidantienchemie, die für freie OH-Radikale sorgt.

Die Flüssigphasenreaktion wird als Reaktion erster Ordnung mit einer Reaktionskonstante R<sub>k</sub> beschrieben, die als Funktion der relativen Feuchte (in %) und dem Grad der Wolkenbedeckung (ε) berechnet wird:

$$R_k = 8,3e-5(1+2\varepsilon)(\text{min}^{-1})$$

Für RH < 90 %



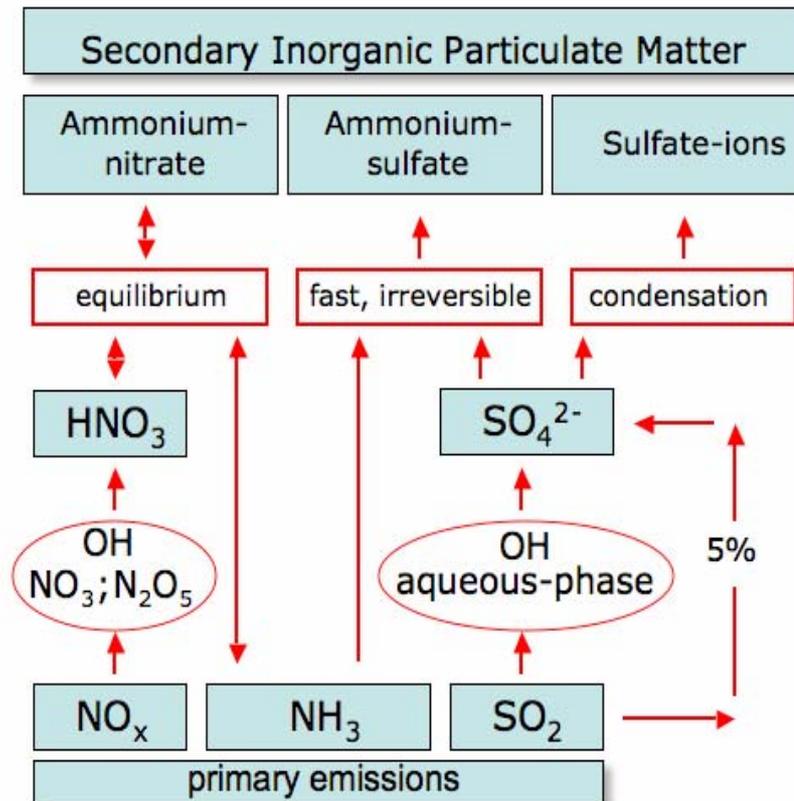


Abbildung 5.2: Bildungspfade des sekundären anorganischen Aerosols

#### 4) Aerosolsenken:

Die nicht chemisch bedingten Verluste (Senken) für die Gas- und Aerosolspezies sind durch trockene Deposition, Auswaschung durch Niederschlag sowie gravitatives Absinken (Sedimentation) gegeben. Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird in Abhängigkeit von der Partikelgröße berechnet, wobei alle sekundären Partikel der Größe  $\text{PM}_{2.5}$  zugeordnet werden. Die trockene Deposition wird über ein Widerstandsmodell aus dem atmosphärischen Turbulenzzustand, der kinetischen Viskosität und der Sedimentationsgeschwindigkeit hergeleitet.

### 5.2.4 LM-MUSCAT-Kopplung

Die vom Chemie-Transport-Modell MUSCAT benötigten meteorologischen Größen werden durch das Meteorologie-Modell LM über Online-Kopplung bereitgestellt. Im Unterschied zu vielen anderen Chemie-Transport-Modellen (z. B.: Ebel et al., 1997; Andreani-Aksoyoglu, 2004), die den Zustand der Atmosphäre nur in bestimmten Zeitabständen (z. B. stündlich) aus einer abgespeicherten Datenbasis vermittelt erhalten, stehen bei LM-MUSCAT die meteorologischen Daten zu jedem Zeit- und in jedem Gitterpunkt zur Verfügung, so dass die Umwandlungs- und Transportvorgänge stets unter aktuellen Bedingungen ablaufen.

Effiziente Transport-Prozeduren nutzen eine eigene Schrittweitensteuerung für die Integrationszeit (IMEX, implizit-explicit Zeitintegrationsschema: Knoth und Wolke, 1998b) und sind auch unabhängig von der horizontalen Auflösung des meteorologischen Modells. Das Windfeld wird divergenzfrei reproduziert und ebenso

wie die anderen skalaren Größen in zeit- und ortsinterpolierter Form zur Lösung der Gleichungen für die Spurenstoffe herangezogen. Alle chemischen bzw. aerosoldynamischen Umwandlungen werden implizit und gemeinsam mit den vertikalen Advektions-, Diffusions- und Depositionsvorgängen berechnet, während der horizontale Transport in expliziter Weise einbezogen wird. Anders als in den meisten Chemie-Transport-Modellen werden somit die MUSCAT-Strukturen den hochgradig nichtlinear gekoppelten Gleichungen und den unterschiedlichen Zeitskalen der verschiedenartigen Prozesse gerecht (Anwendungen siehe in: Wolke, et al., 2004a; Wolke, et al., 2004b).

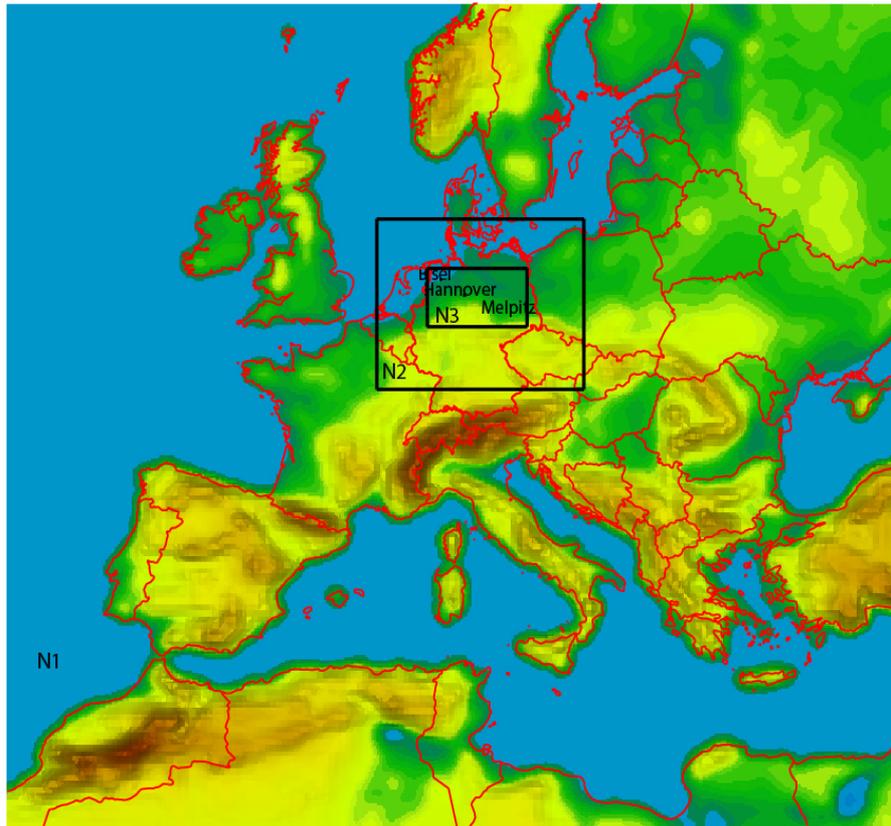
Die unabhängigen Modellprozeduren eröffnen die Möglichkeit, in MUSCAT ein eigenes, variabel untergliedertes horizontales Gitter zu wählen (Multiblock-Gittertechnik: Knoth und Wolke, 1998b), womit die räumliche Auflösung der Simulationen (einschließlich Orographie und Topographie) unabhängig von der des meteorologischen Modells LM gebietsweise erhöht werden kann. Darüber hinaus besteht eine gewisse Unabhängigkeit zwischen MUSCAT und LM auch in deren Randwert-Steuerung, d. h. die Konzentrations-Verteilungen und die meteorologischen Größen müssen nicht von derselben übergeordneten Nestungsstufe stammen. Bis in eine festzulegende Höhe weit oberhalb der atmosphärischen Grenz- bzw. Mischungsschicht wird von MUSCAT das vertikale Gitter des Modells LM übernommen (einschließlich der entsprechenden meteorologischen Felder).

Gemeinsam mit LM liegt MUSCAT in parallelisierter Form vor und kann auf mehreren Prozessoren betrieben werden. Diese Rechenzeit sparende Programmausführung findet blockweise (auf das horizontale Modellgebiet bezogen) statt, wobei beide Modellteile separat auf eine vordefinierte Anzahl von Prozessoren verteilt werden. Die dafür erforderliche Blockeinteilung des Modellgebietes wird von einem speziellen Zerlegungsverfahren erzeugt. Die Simulationen können in Abhängigkeit von der Komplexität des Szenarios auf einer unterschiedlichen Anzahl von Prozessoren ausgeführt werden.

In Anbetracht der Größenunterschiede zwischen dem auszuwertenden Zielgebiet und dem zu erfassenden Einflussbereich wird das Modellsystem LM-MUSCAT genestet mit unterschiedlicher räumlicher Auflösung angewendet.

Im Gegensatz zur ursprünglichen Planung wurde diese nicht in drei Stufen, ausgehend von „Europa“ (N1) über „Mitteleuropa“ (N2) bis zum Zielgebiet „Niedersachsen/Nord-Ostdeutschland“ (N3) durchgeführt (vgl. Abbildung), sondern erfasste nur die Gebiete N1 und N2, diese aber in einer verfeinerten Auflösung von 15 x 15 km für N1 und 7,5 x 7,5 km für N2.

Es gibt dafür zwei Gründe. Zum einen zeigen die Simulationen, dass die großräumigen Effekte bei der Bildung der sekundären Partikelmasse eine große Rolle spielen, so dass für das Gebiet N3 kein weiterer Erkenntnisgewinn zu erwarten war. Zum anderen konnte auf ein Emissionskataster von UBA/TNO zurückgegriffen werden, das in einer Auflösung von 15 x 15 km vorliegt und so von Anfang an eine höhere Auflösung ermöglicht.



**Abbildung 5.3:** Modellierungsgebiete

Für die N1-Simulationen standen die großräumigen GME-Reanalysedaten vom DWD als Rand- und Anfangswerte für das LM zur Verfügung. Für die N1-MUSCAT-Simulationen wurden als Rand- und Anfangswerte für die Konzentrationsfelder in durchaus üblicher Weise saisonale Mittelwerte eingesetzt.

### 5.2.5 Landnutzung

Die für die Modellanwendung notwendigen topographischen Basisdaten wie beispielsweise die Orographie und Landnutzungstypen sind Bestandteile des peripheren Umfeldes der entsprechenden Modelle GME, LM und MUSCAT. Die in Abbildung 5.4 dargestellte Gliederung des Untersuchungsgebietes nach Landnutzungstypen dient als Basis für alle meteorologischen und Chemie-Transport-Berechnungen hinsichtlich der Einflüsse des Untergrundes, z.B. über die aerodynamische Rauigkeit, Albedo, Wärmekapazität, Bodenfeuchte, Depositionsgeschwindigkeit, biogene Emission usw.

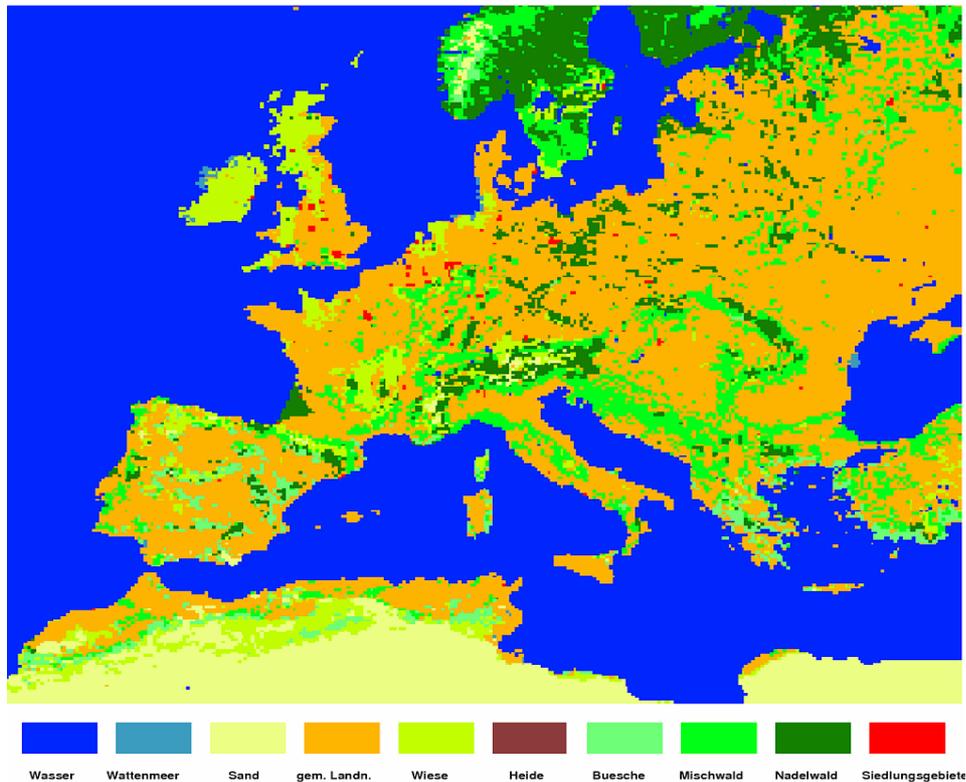


Abbildung 5.4: Landnutzung im 15-km-Raster

## 5.3 Emissionen

### 5.3.1 Anthropogene Emissionen

Wie schon erwähnt, stand für die Simulationen ein Emissionskataster von UBA/TNO in einer Auflösung von 15 x 15 km zur Verfügung.

Das Kataster enthält für Punkt- und Flächenquellen Jahresemissionssummen für die hauptsächlichsten Abluftkomponenten SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, Methan, andere Kohlenwasserstoffe sowie die primären Partikelemissionen PPM<sub>2.5</sub> und PPM<sub>10</sub>.

Diese sind nach Verursachergruppen auf die international üblichen SNAP-Klassen (siehe: CORINAIR) aufgeteilt.

Tabelle 5.1: SNAP-Klassen und Zuordnung der Verursachergruppen

SNAP	Emissionstyp
1	Verbrennungsanlagen in Energie- und Rohstoffindustrie (Kraftwerke)
2	Nicht-industrielle Verbrennungsanlagen (Heizung)
3	Verbrennungsanlagen in der verarbeitenden Industrie
4	Industrielle Produktionsprozesse ohne Verbrennung
5	Förderung und Verteilung fossiler Brennstoffe, geotherm. Anlagen
6	Freisetzung von Lösungsmitteln (Chemieindustrie)
7	Straßenverkehr
8	Schiene-, Schiffs- und Luftverkehr
9	Abfallwirtschaft, Deponien
10	Landwirtschaft

Die NO<sub>x</sub>-Emissionswerte werden, wie allgemein üblich, auf ein NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis von 10 %, aufgeteilt.

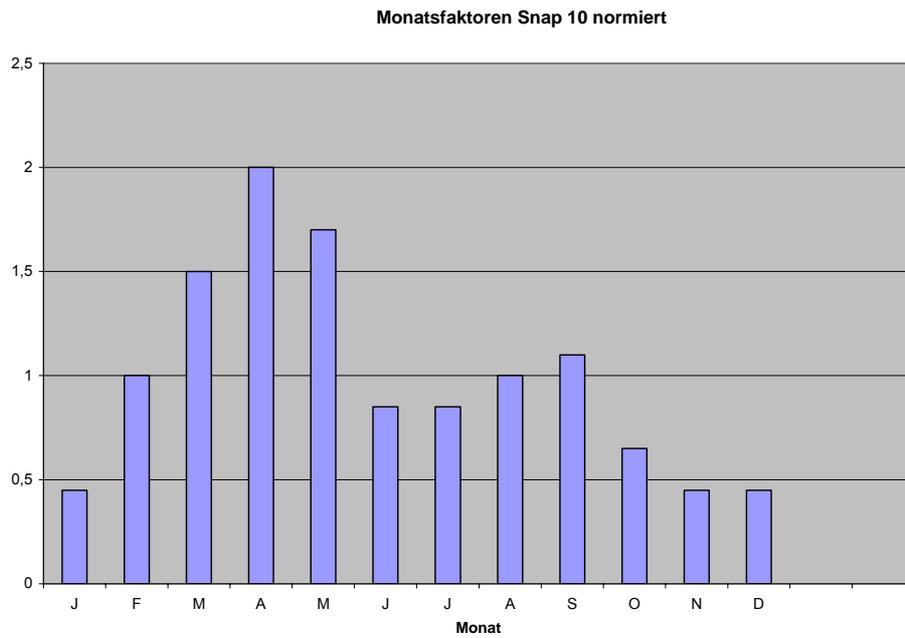
Die Differenzierung der in den Emissionskatastern angegebenen Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe erfolgt mit Hilfe des VOC-Splits von Winiwarter und Züger (1996), der die spezifischen Eigenschaften der SNAP-Klassen berücksichtigt. Die Emissionswerte von 32 VOC-Spezies werden auf diese Weise in Anpassung an das Chemiemodell RACM generiert.

Die als Jahreswerte gegebenen anthropogenen Emissionen lassen über den Mittelwert hinaus keine Aussagen zum tatsächlichen zeitlichen Verhalten zu, auch wenn sie in Verursacher- oder SNAP-Klassen getrennt vorliegen. Für die mesoskalige Modellierung ist es jedoch unentbehrlich, die Emissionen in ihrem täglichen, wöchentlichen und jahreszeitlichen Zyklus zu erfassen. Deshalb sind normierte Funktionen der zeitlichen Variation in diesen Zyklen für jede SNAP-Klasse getrennt entwickelt worden (Winiwarter und Züger, 1996), mit denen die Jahresemissionswerte zu multiplizieren sind. So schwanken beispielsweise Heizungs- und Landwirtschaftsemissionen im täglichen und jahreszeitlichen Rhythmus besonders stark, während industrielle Prozesse nahezu gleichbleibende Aktivität entfalten. In diesem Projekt wurden die für Europa aktuell geltenden Funktionen verwendet (Fath, 2002). Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über diese Faktoren zu ausgewählten Zeitpunkten. Die Faktoren der verschiedenen Zeitzyklen sind jeweils auf 1 normiert.

**Tabelle 5.2:** Faktoren zur zeitlichen Differenzierung von Jahresemissionen

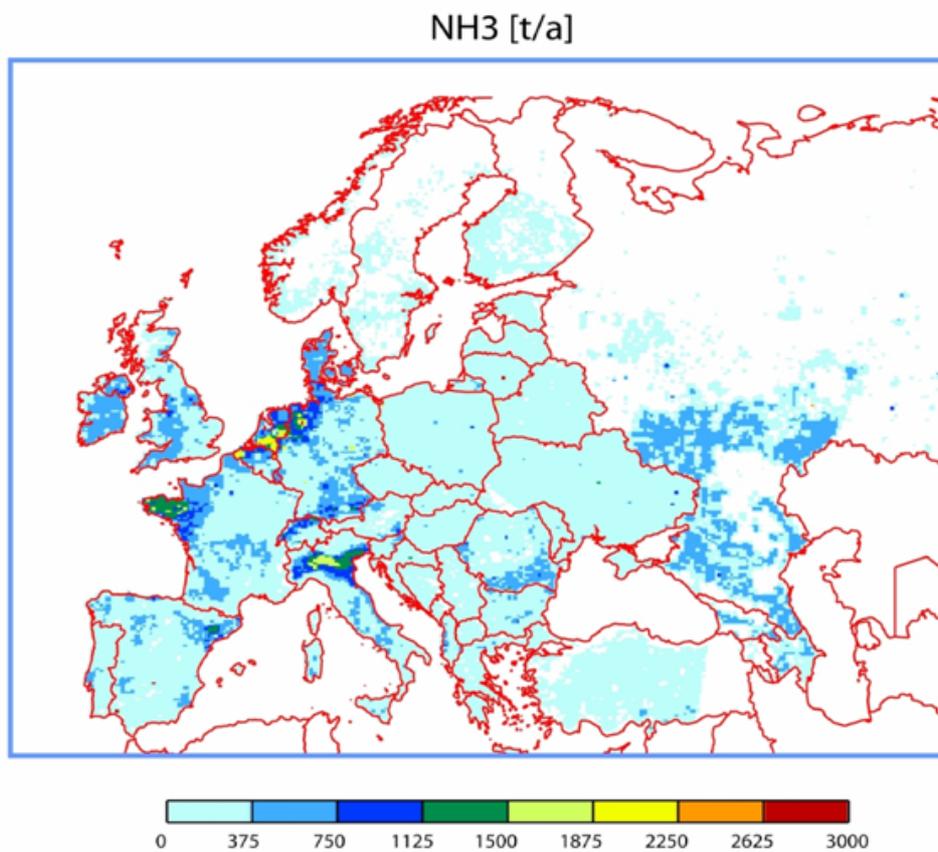
SNAP	Monatsfaktor				Faktor für Wochentag und Stunde								
					Montag-Freitag				Sonnabend/Sonntag				
	Aug.	Sept.	Nov.	Dez.	Nacht	Morg.	Mitt.	Abend	Nacht	Morg.	Mitt.	Abend	
<b>GFA</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>1</b>	0,88	0,95	1,08	1,15	0,8	1,3	1,2	1,1	0,7	1,0	1,0	0,9	0,9
<b>2</b>	0,40	0,70	1,40	1,65	0,4	1,7	1,1	1,6	0,3	1,3	0,8	1,2	1,2
<b>3</b>	0,95	0,97	1,03	1,05	0,8	1,1	1,4	1,1	0,6	0,8	1,0	0,8	0,8
<b>4</b>	0,88	1,01	1,01	0,87	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>5</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>6</b>	1,01	1,04	1,01	0,91	0,2	1,6	1,8	1,6	0,1	0,7	0,8	0,7	0,7
<b>7</b>	1,02	1,06	1,01	0,93	0,2	2,0	1,3	2,2	0,1	1,5	1,0	1,7	1,7
<b>8</b>	1,02	1,06	1,01	0,93	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>9</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>10</b>	1,00	1,10	0,45	0,45	0,6	1,0	1,8	1,0	0,6	1,0	1,8	1,0	1,0

Wegen der besonderen Bedeutung der Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft ist deren verwendete monatliche Aufspaltung in der folgenden Abbildung dargestellt. Die hohen Emissionen in den Frühjahrsmonaten resultieren in erster Linie aus der in dieser Jahreszeit üblichen Gülleausbringung.



**Abbildung 5.5:** Relative monatliche Aufteilung der Ammoniakemissionen

Beispielhaft ist in Abbildung 5.6 die räumliche Aufteilung der Jahresemissionen für Ammoniak im N1-Gebiet zu sehen.



**Abbildung 5.6:** Ammoniakemissionen in Europa

### 5.3.2 Biogene Emissionen

Die Einbeziehung der biogenen NO- und VOC-Emission erfolgt als vertikal nach oben gerichtete Flussrate durch den unteren Modellrand (Renner und Münzenberg, 2003), separat für jeden Modellzeitschritt und jede untere Modellzelle. Die Flussrate für NO-Emission ist in Abhängigkeit von Vegetationstyp und Oberflächentemperatur und die für VOC-Emission in zusätzlicher Abhängigkeit vom Sonnenstand modelliert. Diese Berechnung führt zwangsläufig zu einer zeitlichen und räumlichen Differenzierung entsprechend den meteorologischen Bedingungen und der Untergrundstruktur im Modellgitter. Im Einzelnen bestimmt sich die Flussrate aus einem Standardwert  $F_0$ , der von der Spezies und der Vegetationsart abhängt, und zwei Korrekturfaktoren, die die Abhängigkeiten von Sonnenstand ( $c_L$ ) und Temperatur ( $c_T$ ) berücksichtigen:

$$F_{\text{bio}} = F_0 * c_L * c_T \quad (5.8)$$

mit den in Tabelle 5.3 spezifizierten Größen.

**Tabelle 5.3:** Parameter der biogenen Emission

Parameter/Funktion		Emission von		
		NO <sup>1)</sup>	Isopren <sup>2)</sup>	Terpen <sup>2)</sup>
$F_0$ [ng/m <sup>2</sup> s]	Feld (Mai-Aug)	15,9		
	Feld (Sept-April)	1,2		
	Wiese	1,5		
	Heide	0,9		
	Buschwerk	0,9	584	103
	Laubwald	0,12	584	103
	Nadelwald	0,12	207	380
	Stadt	0,12		
$c_L$ <sup>3)</sup>		1	$\cos \alpha / \cos \alpha_0$	1
$c_T$ <sup>4)</sup>		$\exp[0,071 T_s]$	$\log_{10}(c_T) = -0,796$ $+ 1,2 / \{1 + \exp[-0,4 (T_s - T_1)]\}$	$\exp[0,1 (T_s - T_2)]$

<sup>1)</sup> Williams et al., 1992; Stohl et al., 1996

<sup>2)</sup> Pierce et al., 1990; Veldt, 1991; Günther et al., 1993

<sup>3)</sup>  $\alpha$ ,  $\alpha_0$ : aktueller und Zenit-Sonnenstandswinkel

<sup>4)</sup>  $T_s$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ : Bodentemperatur und Referenztemperaturen 28,3 bzw. 30 (jeweils °C)

## 5.4 Simulationsergebnisse

### 5.4.1 Meteorologische Situation

Der notwendige hohe zeitliche Aufwand für die Simulationen verlangte von Anfang an eine Beschränkung auf ausgewählte Episoden. Die Kriterien für die Auswahl waren die Jahreszeit, die meteorologische Situation und die Verfügbarkeit von Messergebnissen zur Validierung der Simulationsergebnisse. Nach Beurteilung dieser Faktoren wurden zwei „Hauptepisoden“ ausgewählt. Zum einen der Mai 2006 und zum anderen eine Zeit

vom 20. August bis 30. September. Beide Episoden zeichnen sich dadurch aus, dass sich jeweils längere Abschnitte mit recht stabilen Hochdruckwetterlagen, verbunden mit moderaten Winden aus östlicher Richtung, mit Abschnitten mit westlichen Winden abwechselten. Man hatte also einmal eine Strömung von Melpitz über Hannover bis Südoldenburg (die drei Stationen, an denen  $\text{NH}_3$  gemessen wurde) und zum anderen die Luftbewegung in entgegengesetzter Richtung.

In den folgenden Abbildungen sind die gemessenen und simulierten Windrichtungen an den Messorten Melpitz, Hannover und Südoldenburg dargestellt. Die recht gute Übereinstimmung zeigt, dass das meteorologische Modell LM die Strömungsverhältnisse gut beschreibt.

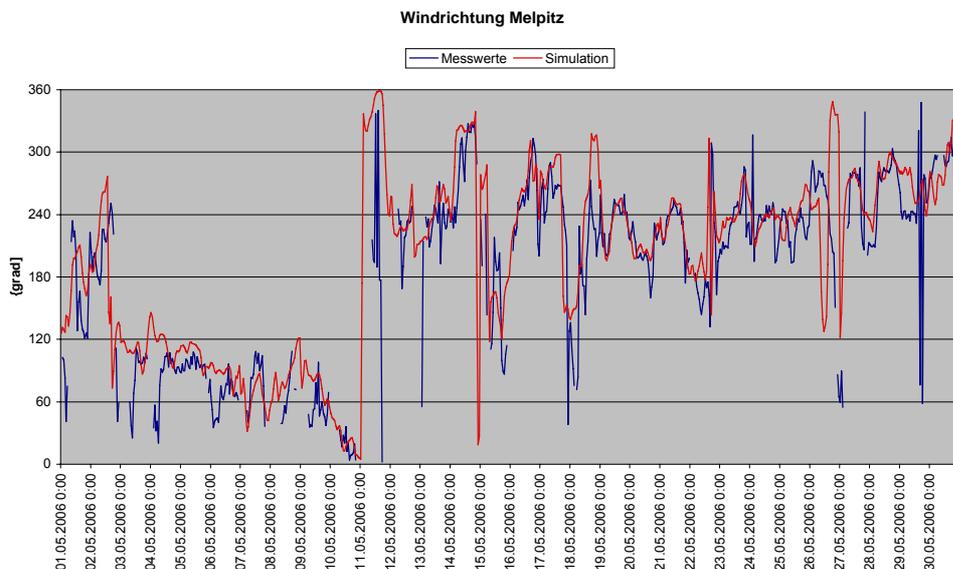
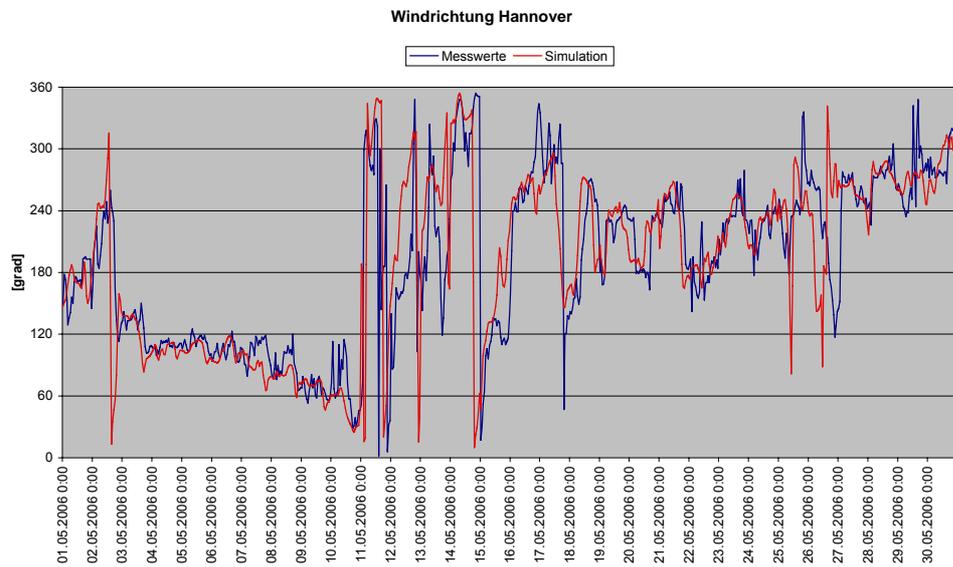
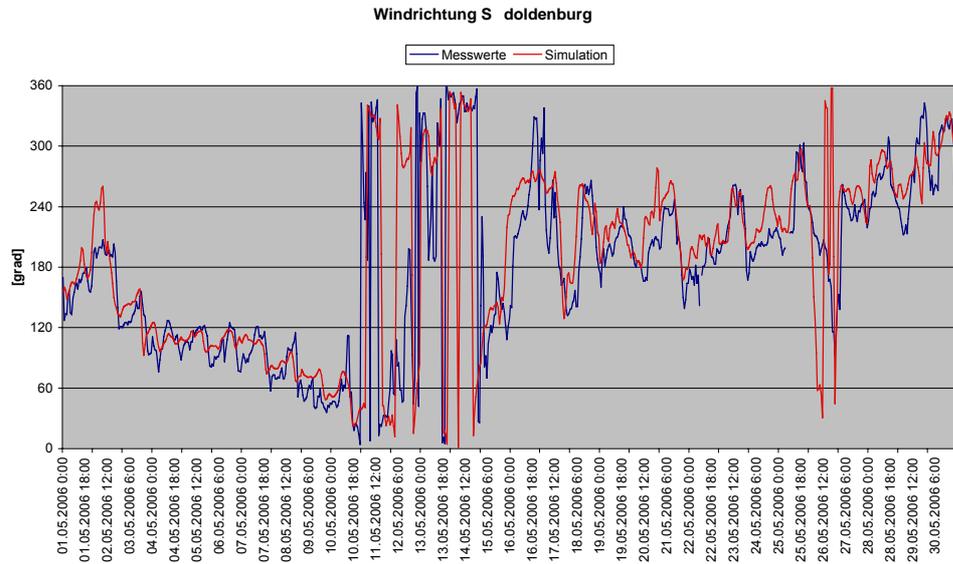
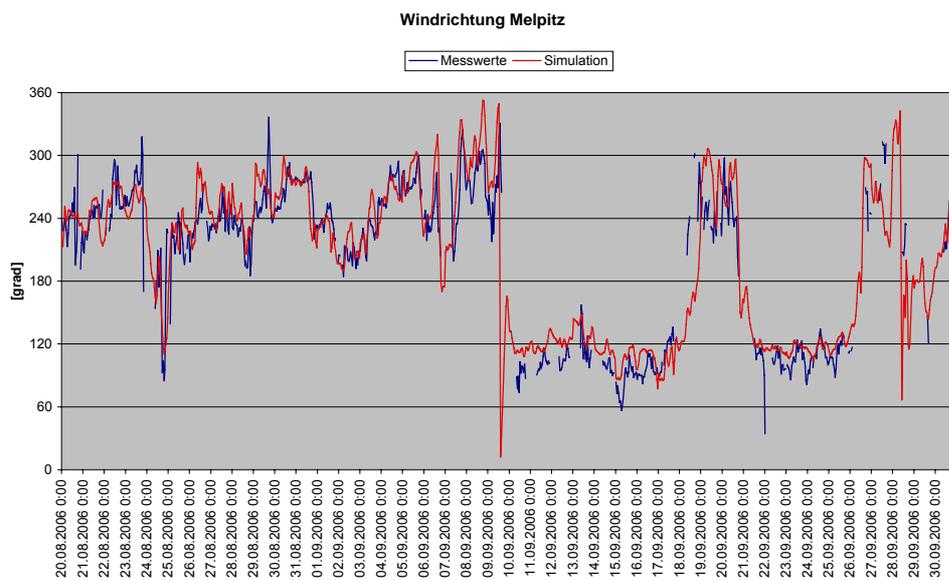
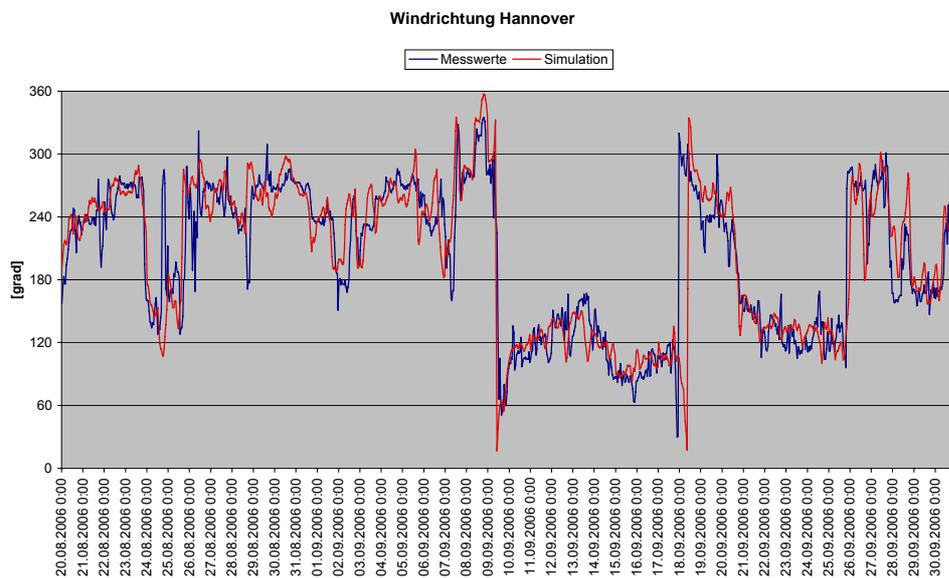
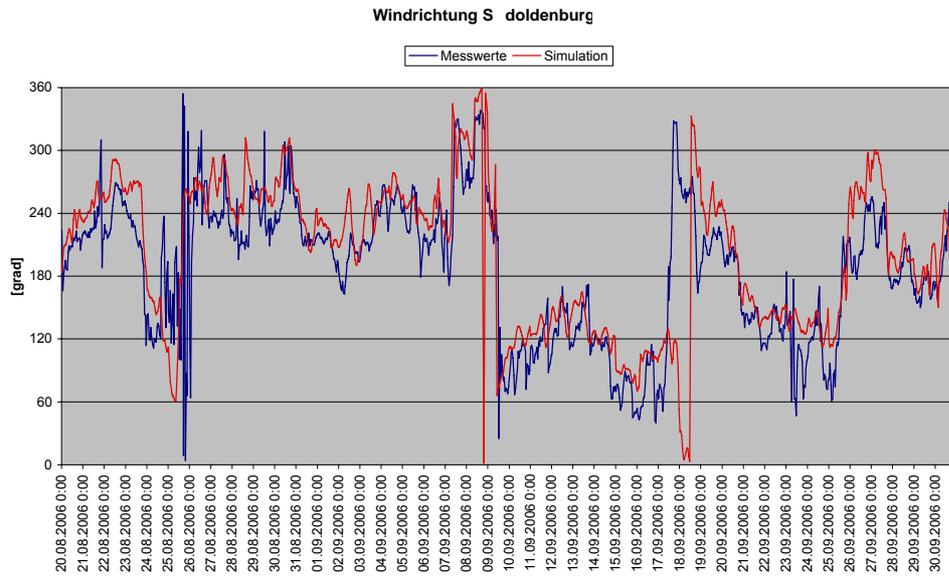


Abbildung 5.7: Windrichtung, gemessen und simuliert, Mai 2006



**Abbildung 5.8:** Windrichtung, gemessen und simuliert, Aug./Sept. 2006

## 5.4.2 Immissionssituation

### 5.4.2.1 N1-Gebiet „Europa“

Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Strömungsverhältnisse werden im Folgenden einige großräumige Konzentrationsfelder für zwei Tage im Mai (07.05. und 26.05.) und einen Tag im August (28.08.) sowie einen Tag im September (23.09.) dargestellt.

Zu sehen sind die Konzentrationen der Vorläufergase  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_3$  sowie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und  $\text{PM}_{10}$  im Gebiet N1. Zum weiteren Verständnis werden zusätzlich die dabei vorherrschende relative Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur gezeigt.

Die Abbildungen für den 7. Mai zeigen im gesamten Untersuchungsgebiet Niedersachsen, Sachsen-Anhalt und Sachsen moderate Konzentrationen für  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$ , während die  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen in Sachsen-Anhalt und Sachsen gering sind und nur in Niedersachsen und den Benelux-Ländern höhere Konzentrationen von ca.  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zu sehen sind.

Für  $\text{PM}_{10}$  werden im Untersuchungsgebiet ca.  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  berechnet. Der Anteil sekundären Ammoniumsulfats ist dabei ca.  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , während im gesamten Gebiet zu diesem Zeitpunkt praktisch kein Ammoniumnitrat gebildet wird. Letzteres ist zu verstehen, wenn man sieht, dass im Untersuchungsgebiet zu diesem Zeitpunkt extrem trockene und warme Luft zu finden ist. Bei diesen Bedingungen ist das Gleichgewicht zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und den Vorläufergasen  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  zur Gasphase hin verschoben.

Die Abbildungen für den 26. Mai mit den westlichen Winden zeigen insbesondere hinsichtlich des Ammoniumnitrats ein deutlich verändertes Bild. Während die  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Untersuchungsgebiet vergleichbar denen Anfang Mai sind, sind die Konzentrationen für  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_3$  im westlichen Niedersachsen und den Benelux-Ländern etwas höher.

Der Anteil sekundären Ammoniumsulfats ist mit Werten um  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  vergleichbar, während zu diesem Zeitpunkt die Ammoniumnitrat-Konzentrationen bis zu  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  betragen. Der Grund dafür sind vor allem die unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen im Untersuchungsgebiet mit zu diesem Zeitpunkt feuchterer und kühlerer Luft als Anfang Mai. Bei diesen Bedingungen ist das Gleichgewicht zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und den Vorläufergasen  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  zur Partikelphase hin verschoben. In der Folge findet man in dieser Region  $\text{PM}_{10}$ -Konzentrationen von ca.  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Die ausgewählten Situationen im Spätsommer (28. August mit Ostanströmung und 23. September mit westlicher Strömung) zeigen prinzipiell die gleichen Verhältnisse und bedürfen keiner weiteren Diskussion.

Nächste Seiten:

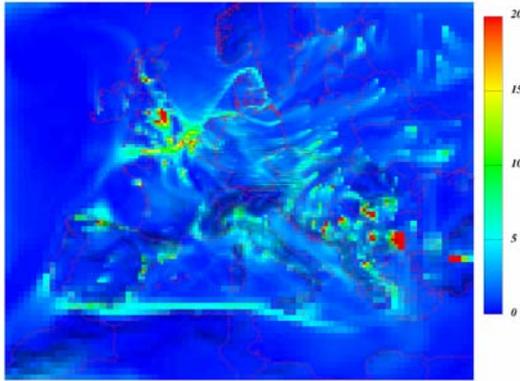
**Abbildung 5.9:** Konzentrationen, relative Feuchte und Temperatur am 7. Mai

**Abbildung 5.10:** Konzentrationen, relative Feuchte und Temperatur am 26. Mai

**Abbildung 5.11:** Konzentrationen, relative Feuchte und Temperatur am 28. August

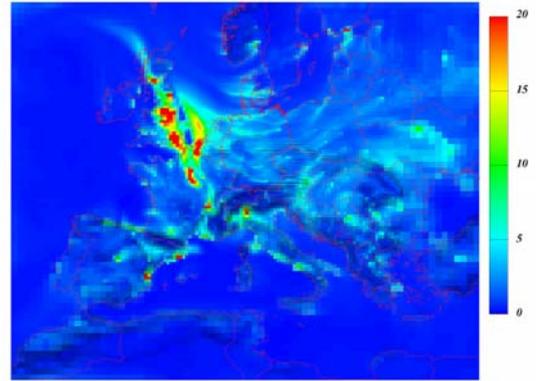
**Abbildung 5.12:** Konzentrationen, relative Feuchte und Temperatur am 23. September

SO2 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



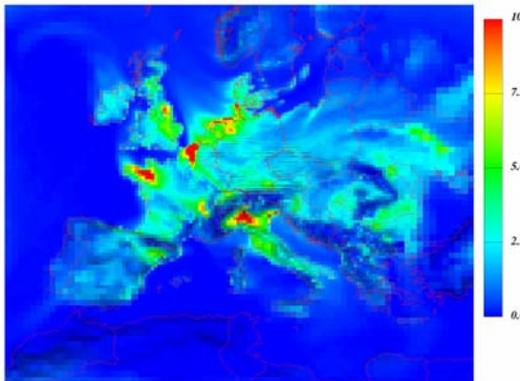
Sun May 7 13:00 2006

NO2 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



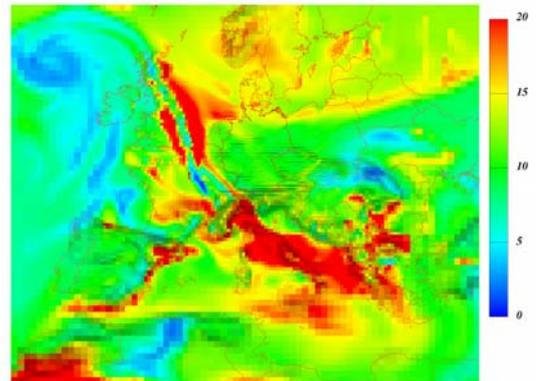
Sun May 7 13:00 2006

NH3 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



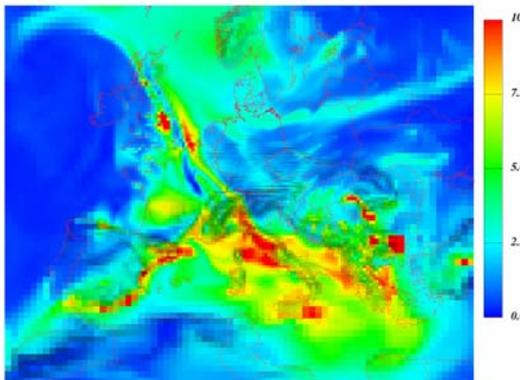
Sun May 7 13:00 2006

PM10 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



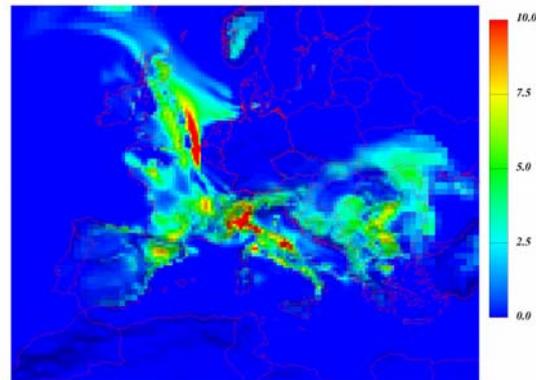
Sun May 7 13:00 2006

AmmSulf [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



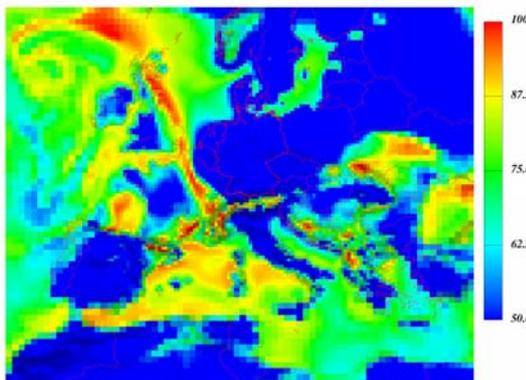
Sun May 7 13:00 2006

AmmNitr [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



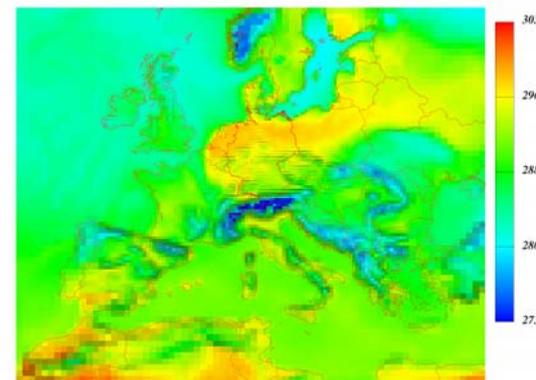
Sun May 7 13:00 2006

RH [%]



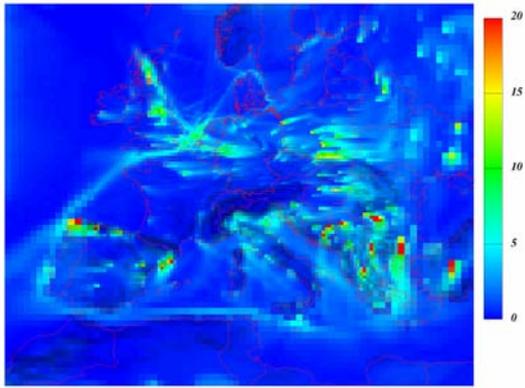
Sun May 7 13:00 2006

TEMP [K]



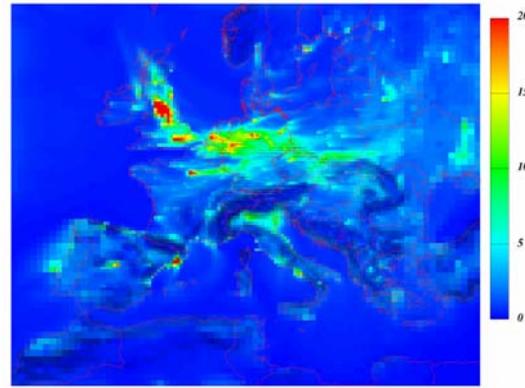
Sun May 7 13:00 2006

SO2 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



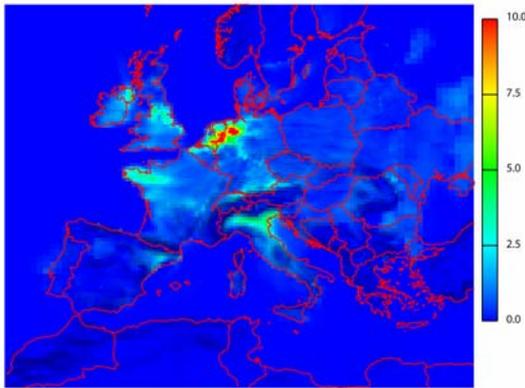
Fri May 26 13:00 2006

NO2 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



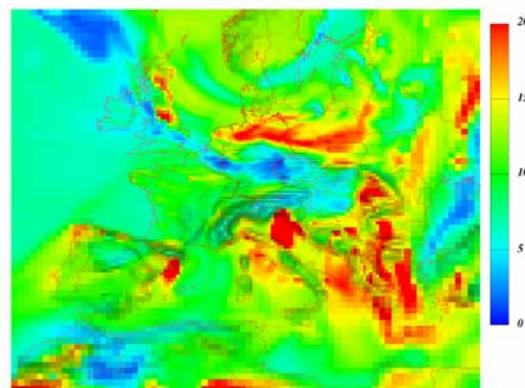
Fri May 26 13:00 2006

NH3 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



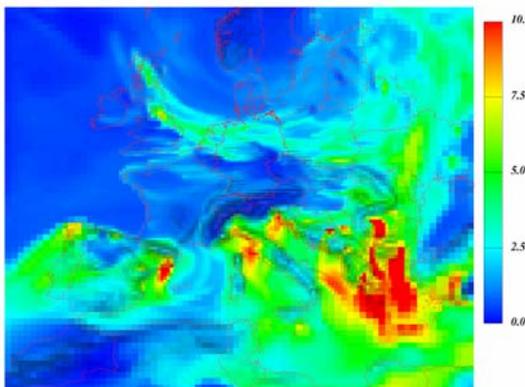
Fri May 26 13:00:00 2006

PM10 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



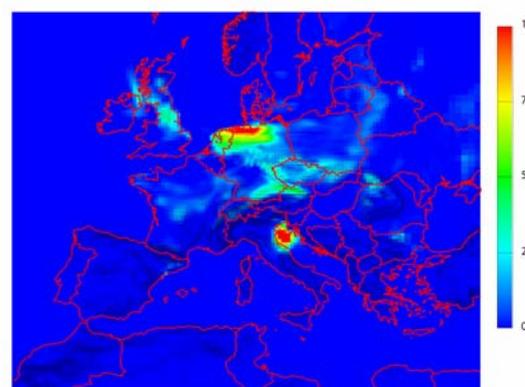
Fri May 26 13:00 2006

AmmSulf [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



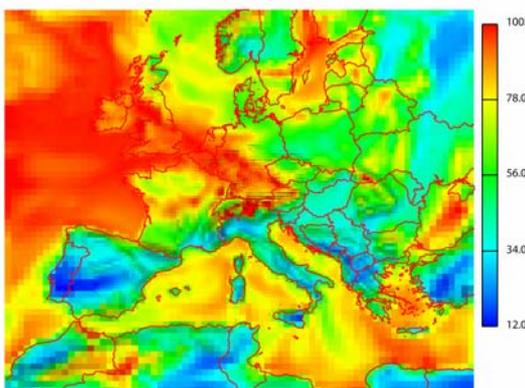
Fri May 26 13:00 2006

AmmNitr [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



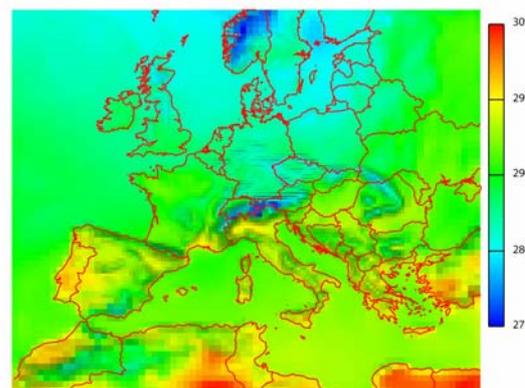
Fri May 26 13:00:00 2006

RF1 [%]



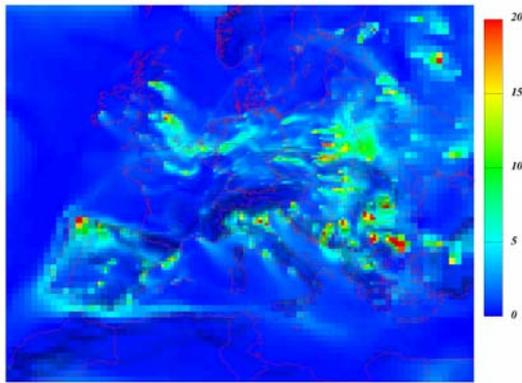
Fri May 26 13:00:00 2006

TEMP [K]



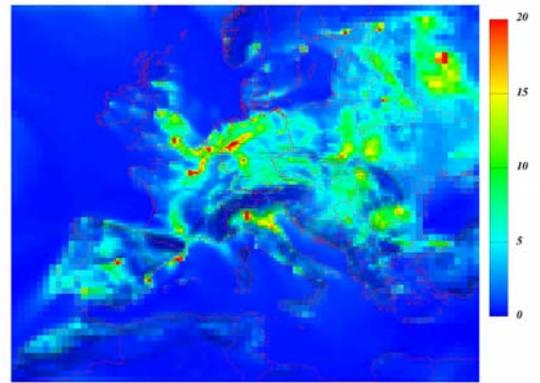
Fri May 26 13:00:00 2006

SO2 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



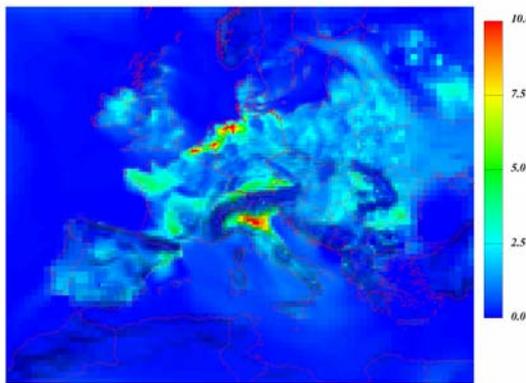
Mon Aug 28 13:00 2006

NO2 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



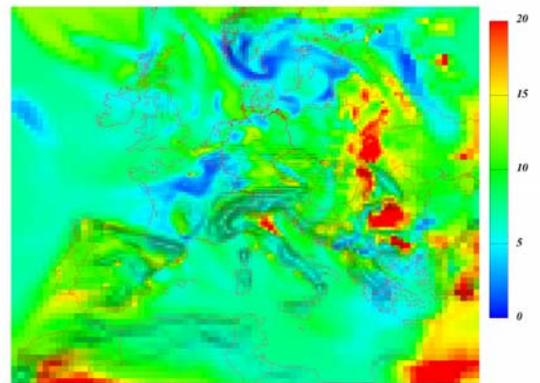
Mon Aug 28 13:00 2006

NH3 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



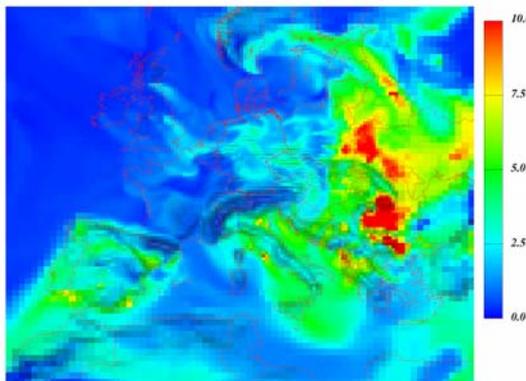
Mon Aug 28 13:00 2006

PM10 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



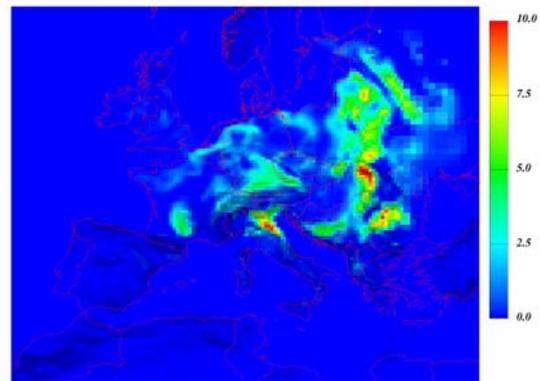
Mon Aug 28 13:00 2006

AmmSulf [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



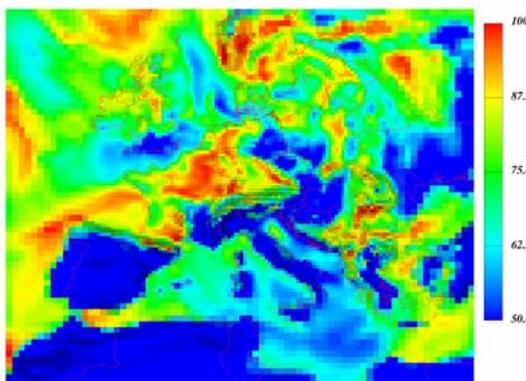
Mon Aug 28 13:00 2006

AmmNitr [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



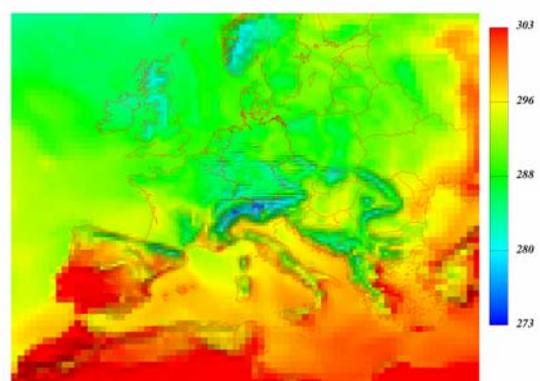
Mon Aug 28 13:00 2006

RH [%]



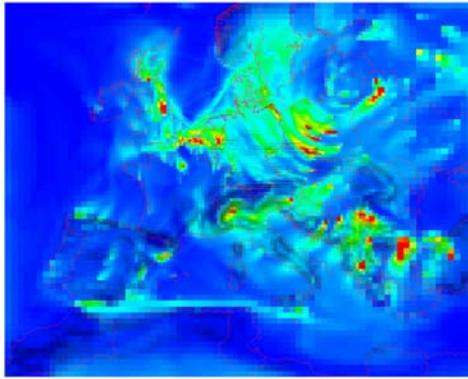
Mon Aug 28 13:00 2006

TEMP [K]



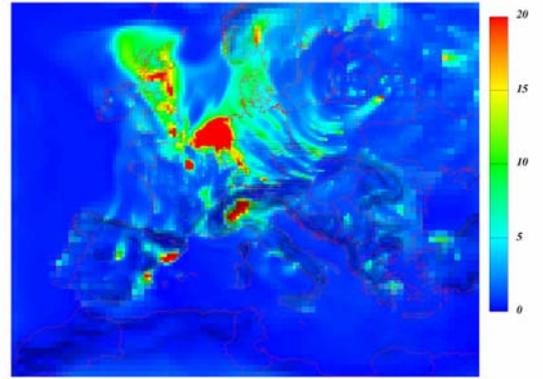
Mon Aug 28 13:00 2006

SO2 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



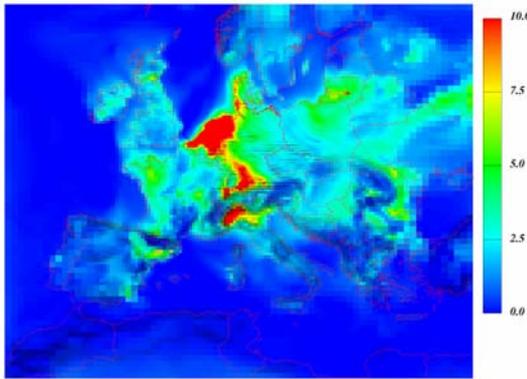
Sat Sep 23 13:00 2006

NO2 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



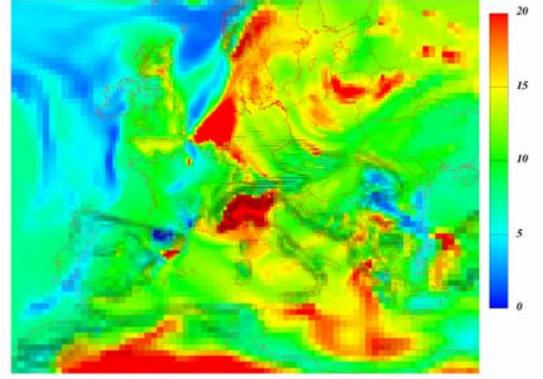
Sat Sep 23 13:00 2006

NH3 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



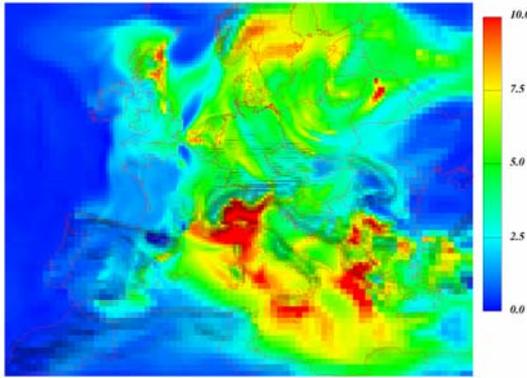
Sat Sep 23 13:00 2006

PM10 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



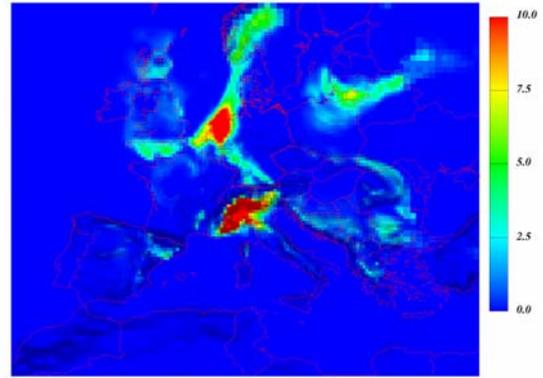
Sat Sep 23 13:00 2006

AmmSulf [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



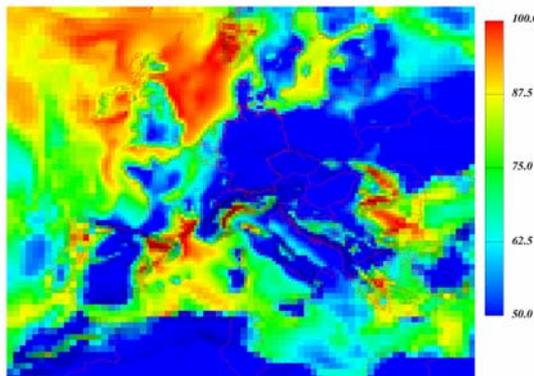
Sat Sep 23 13:00 2006

AmmNitr [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]



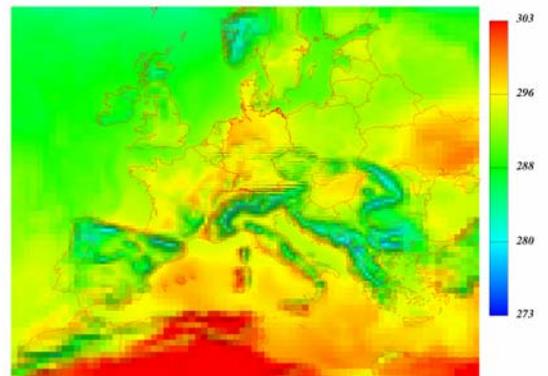
Sat Sep 23 13:00 2006

RH [%]



Sat Sep 23 13:00 2006

TEMP [K]



Sat Sep 23 13:00 2006

Die Simulationen im Gebiet N1 „Europa“ zeigen insgesamt vernünftige und verständliche Ergebnisse. Insbesondere das von den meteorologischen Bedingungen beeinflusste Gleichgewichtsverhalten zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und dessen gasförmigen Vorläufersubstanzen werden gut wiedergegeben. Zum direkten Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messwerten werden im Folgenden die höher aufgelösten N2-Rechnungen herangezogen.

#### **5.4.2.2 N2-Gebiet „Norddeutschland“**

Zunächst werden die simulierten PM<sub>10</sub>- und NH<sub>3</sub>-Konzentrationen mit den gemessenen Werten für den Monat Mai verglichen.

Der PM<sub>10</sub>-Vergleich zeigt, dass in der zweiten Monatshälfte bei den westlichen Winden die PM<sub>10</sub>-Konzentrationen zufrieden stellend getroffen werden, während am Monatsanfang bei der ausgeprägten Hochdruckwetterlage mit den Winden aus östlicher Richtung die gemessenen Konzentrationen nicht annähernd erreicht werden.

Eine Erklärung dafür liegt nach einer Aussage eines Kollegen aus Finnland (Sofiev, persönliche Mitteilung) darin, dass Anfang Mai in ganz Westrussland ausgedehnte Busch- und Grasfeuer erhebliche Rußemissionen erzeugten, die etwa in der Zeit vom 6. bis 9. Mai in Mitteleuropa die hohe PM<sub>10</sub>-Belastung verursachten.

Nicht zufrieden stellend sind die Simulationsergebnisse für die NH<sub>3</sub>-Konzentrationen, wie die folgenden Abbildungen zeigen. Während die Größenordnung der simulierten Konzentrationen meistens noch akzeptiert werden können, werden vor allem an den ländlich geprägten Stationen die Tagesgänge der gemessenen Konzentrationen nicht reproduziert. Dies weist auf erhebliche Probleme bei der Emissionsmodellierung für Ammoniak hin, wobei offensichtlich vor allem lokale Effekte nicht erfasst werden. Zukünftige Untersuchungen müssen darauf gerichtet sein, das für Ammoniak komplizierte Verhältnis zwischen Emission und Deposition für Böden und landwirtschaftlich genutzte Flächen besser zu beschreiben. Dies ist aber eine Fragestellung, die den Rahmen dieses Projektes sprengt.

Anschließend werden die simulierten PM<sub>10</sub>- und NH<sub>3</sub>-Konzentrationen mit den gemessenen Werten für den Zeitraum August/September verglichen.

Der PM<sub>10</sub>-Vergleich zeigt wieder, dass bei den westlichen Winden Ende August die PM<sub>10</sub>-Konzentrationen zufrieden stellend getroffen werden, während Anfang September bei der ausgeprägten Hochdruckwetterlage mit den Winden aus östlicher Richtung die gemessenen Konzentrationen nicht annähernd erreicht werden. Es scheint also so zu sein, dass unabhängig von der Ausnahmesituation im Mai die primären PM-Emissionen aus Osteuropa generell unterschätzt werden.

Für die Simulationsergebnisse der NH<sub>3</sub>-Konzentrationen gilt das Gleiche wie im Monat Mai. Die Größenordnung der simulierten Konzentrationen wird hier vor allem in Süddoldenburg sehr gut getroffen. Die Tagesgänge der gemessenen Konzentrationen werden dagegen nicht so gut reproduziert. Für Hannover lagen in diesem Zeitraum keine Messwerte vor.

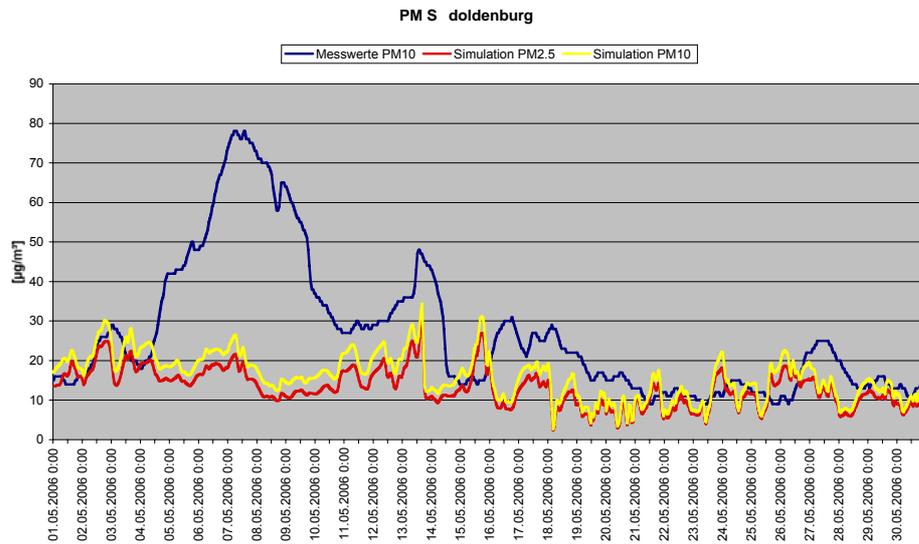


Abbildung 5.13: PM<sub>2,5</sub>; PM<sub>10</sub>; Mai; Südoldenburg

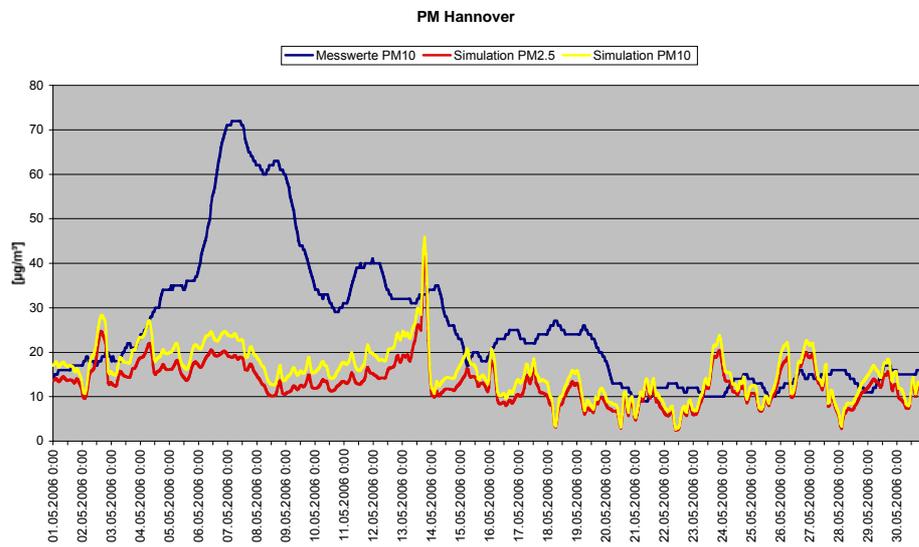


Abbildung 5.14: PM<sub>2,5</sub>; PM<sub>10</sub>; Mai; Hannover

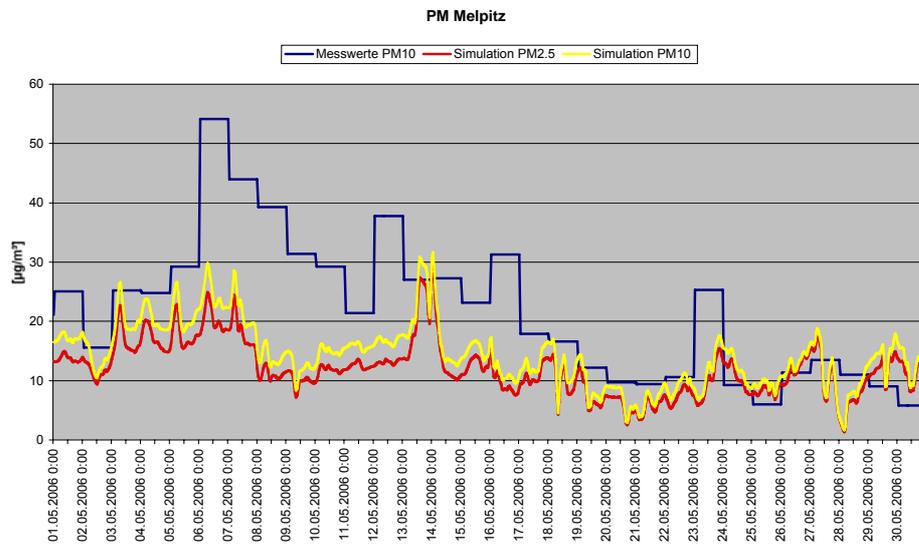


Abbildung 5.15: PM<sub>2,5</sub>; PM<sub>10</sub>; Mai; Melpitz

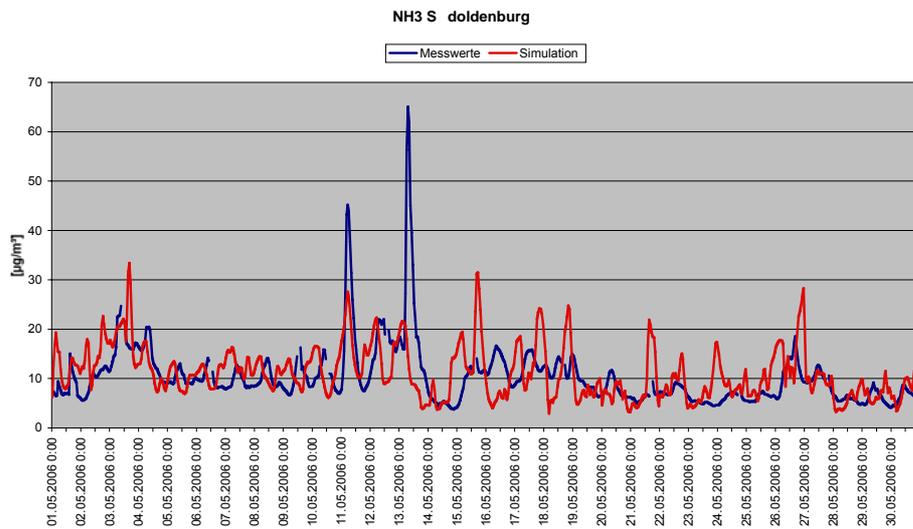


Abbildung 5.16: NH<sub>3</sub>; Mai; Südoldenburg

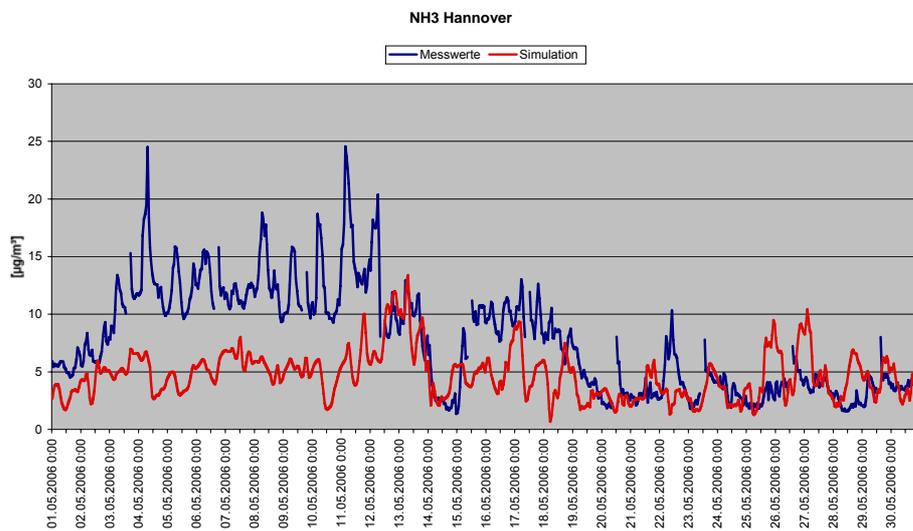


Abbildung 5.17: NH<sub>3</sub>; Mai; Hannover

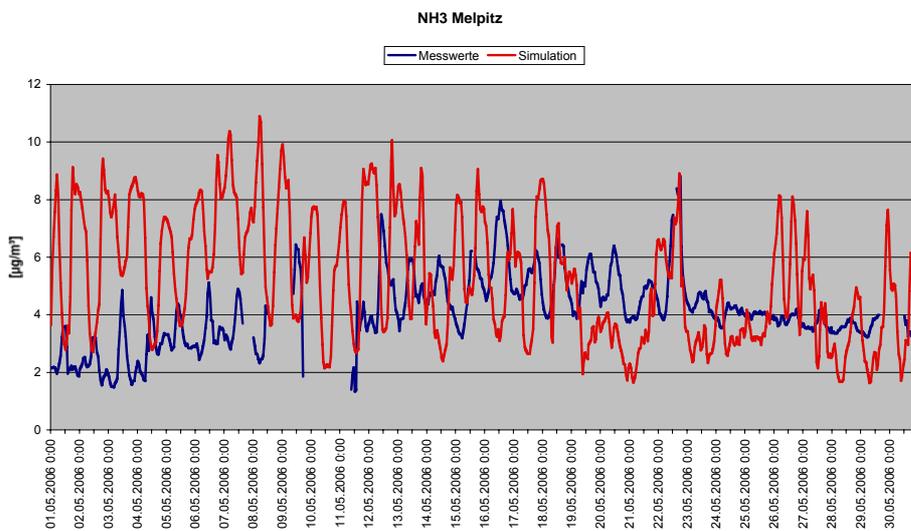


Abbildung 5.18: NH<sub>3</sub>; Mai; Melpitz

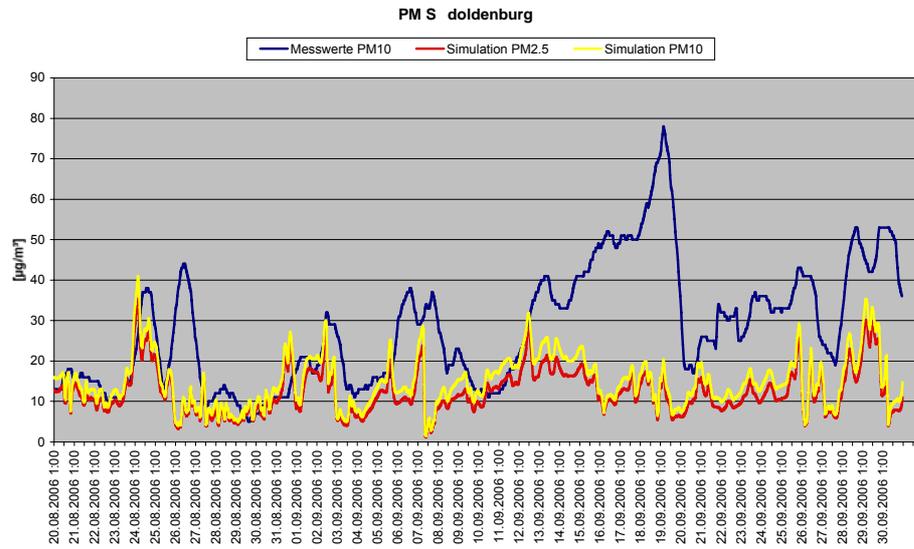


Abbildung 5.19: PM<sub>2,5</sub>; PM<sub>10</sub>; Aug. / Sept.; Südoldenburg

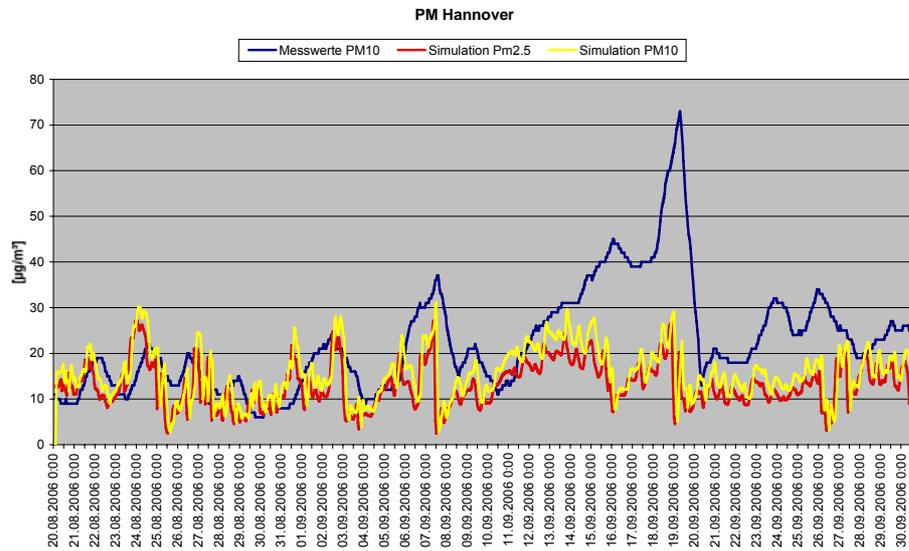


Abbildung 5.20: PM<sub>2,5</sub>; PM<sub>10</sub>; Aug. / Sept.; Hannover

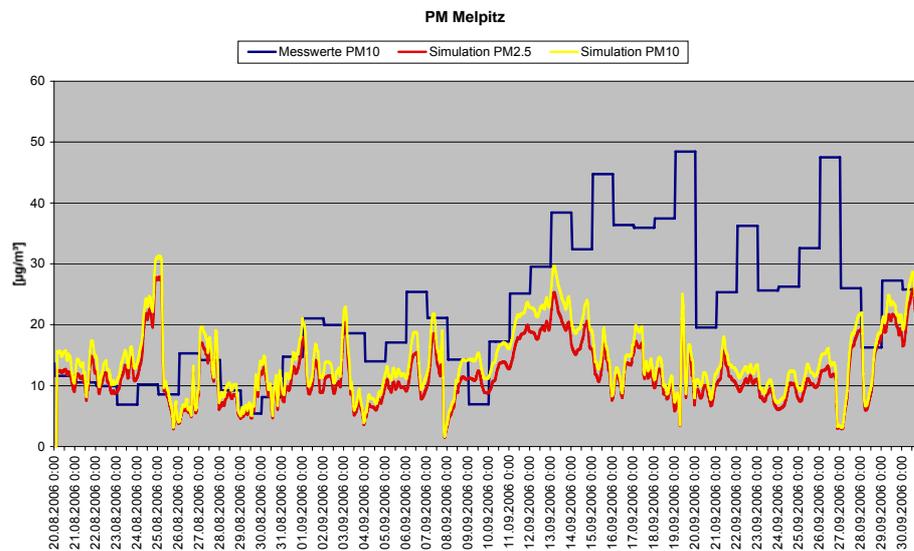


Abbildung 5.21: PM<sub>2,5</sub>; PM<sub>10</sub>; Aug. / Sept.; Melpitz

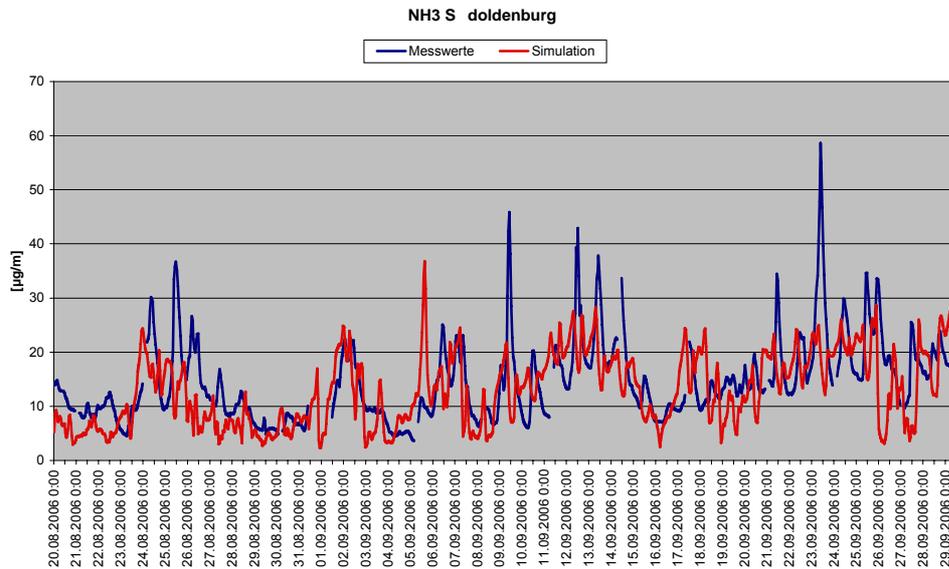


Abbildung 5.22: NH<sub>3</sub>; Aug. / Sept.; Südoldenburg

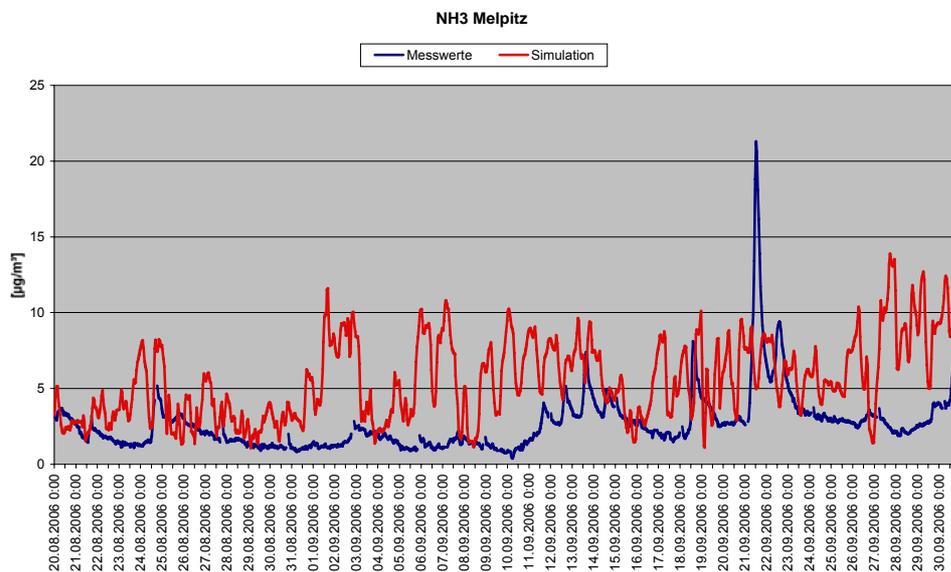


Abbildung 5.23: NH<sub>3</sub>; Aug. / Sept.; Melpitz

Da das Potenzial für die Ammoniumsulfat- und Ammoniumnitratbildung im Untersuchungsgebiet der eigentliche Gegenstand der Betrachtungen war, wird in den Abb. 5.24 bis 5.26 exemplarisch für den Monat Mai zunächst gezeigt, dass die simulierten Ammoniumsulfat- und Ammoniumnitratkonzentrationen befriedigend die Größenordnung der gemessenen Konzentrationen dieser Spezies widerspiegelt.

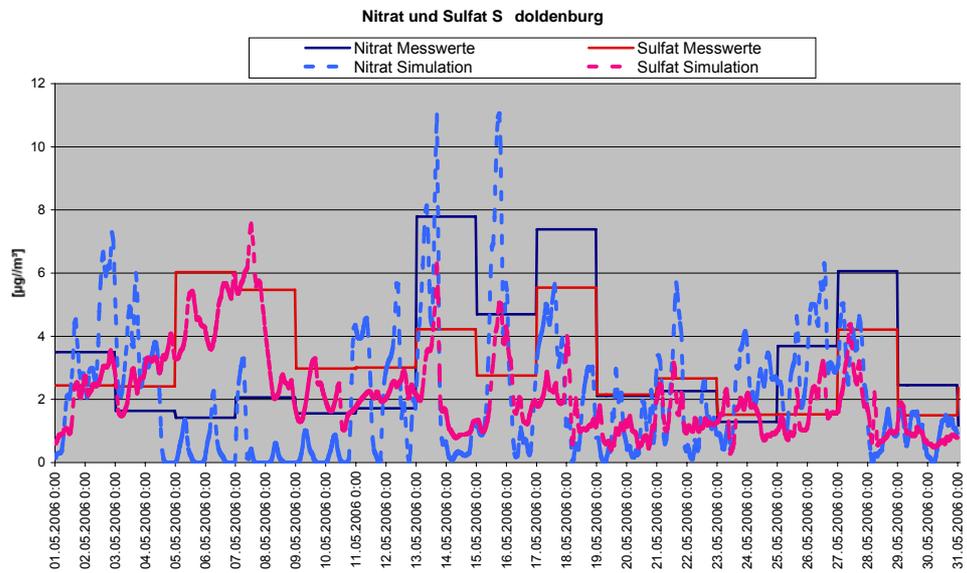


Abbildung 5.24: Ammoniumnitrat, -sulfat; Mai; Südoldenburg

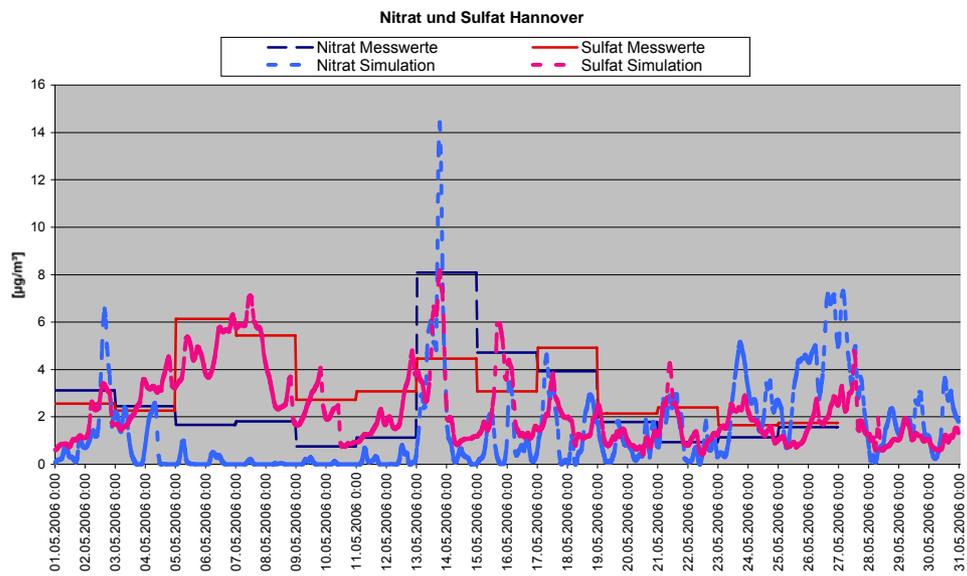


Abbildung 5.25: Ammoniumnitrat, -sulfat; Mai; Hannover

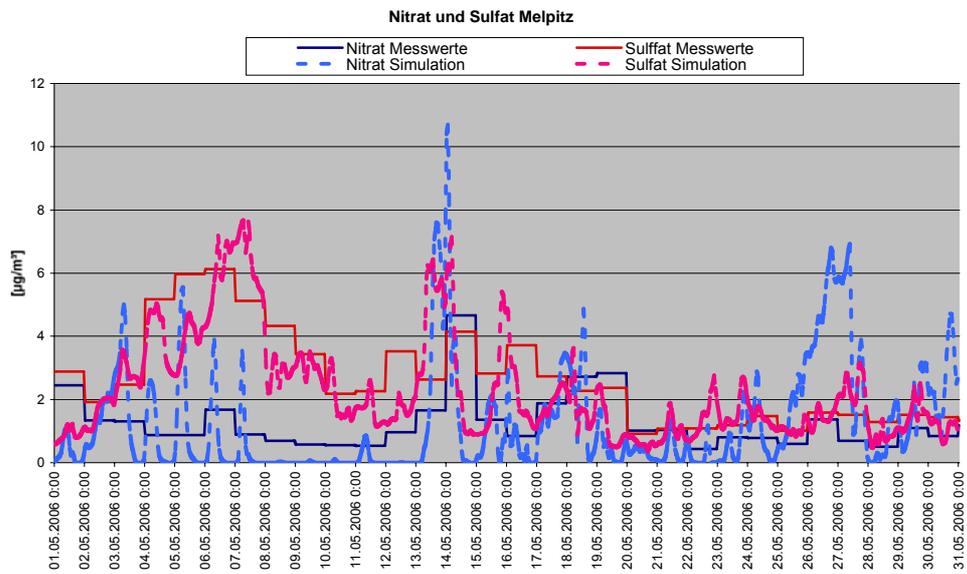


Abbildung 5.26: Ammoniumnitrat, -sulfat; Mai; Melpitz

Im Folgenden werden die Verhältnisse im Untersuchungsgebiet, simuliert im genesteten N2-Gebiet mit der höheren Auflösung von 7,5 x 7,5 km, noch einmal detaillierter dargestellt und diskutiert. Prinzipiell unterscheiden sich die Konzentrationsverteilungen erwartungsgemäß nicht von denen im N1-Gebiet. Änderungen im Detail (Verteilung und Absolutwerte betreffend) sind natürlich zu erwarten und sollten zu einer „Verbesserung“ der Simulationsergebnisse führen, d. h. zu einer besseren Übereinstimmung von Mess- und Simulationsergebnissen.

Zu sehen sind die Simulationsergebnisse der Konzentrationen der Vorläufergase SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> sowie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und PM<sub>10</sub> für ausgewählte Tage im Monat Mai und den Monat August und September.

Die Abbildungen für den 7. Mai zeigen im gesamten Untersuchungsgebiet südlich der „Achse“ Südoldenburg, Hannover, Melpitz moderate Konzentrationen für SO<sub>2</sub> zwischen 5 und 10 µg/m<sup>3</sup> und für NO<sub>2</sub> von 10 bis 15 µg/m<sup>3</sup>. Die NH<sub>3</sub>-Konzentrationen sind in Sachsen-Anhalt und Sachsen gering, haben aber in Niedersachsen und den Benelux-Ländern höhere Konzentrationen von ca. 10 µg/m<sup>3</sup>.

Für PM<sub>10</sub> werden im gesamten Untersuchungsgebiet ca. 20 µg/m<sup>3</sup> berechnet. Der Anteil sekundären Ammoniumsulfats beträgt dabei ca. 10 µg/m<sup>3</sup>, während im gesamten Gebiet zu diesem Zeitpunkt praktisch kein Ammoniumnitrat gebildet wird. Es wurde schon diskutiert, dass im Untersuchungsgebiet zu diesem Zeitpunkt extrem trockenes und warmes Wetter vorherrschte. Bei diesen Bedingungen ist das Gleichgewicht zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und den Vorläufergasen NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> zur Gasphase hin verschoben.

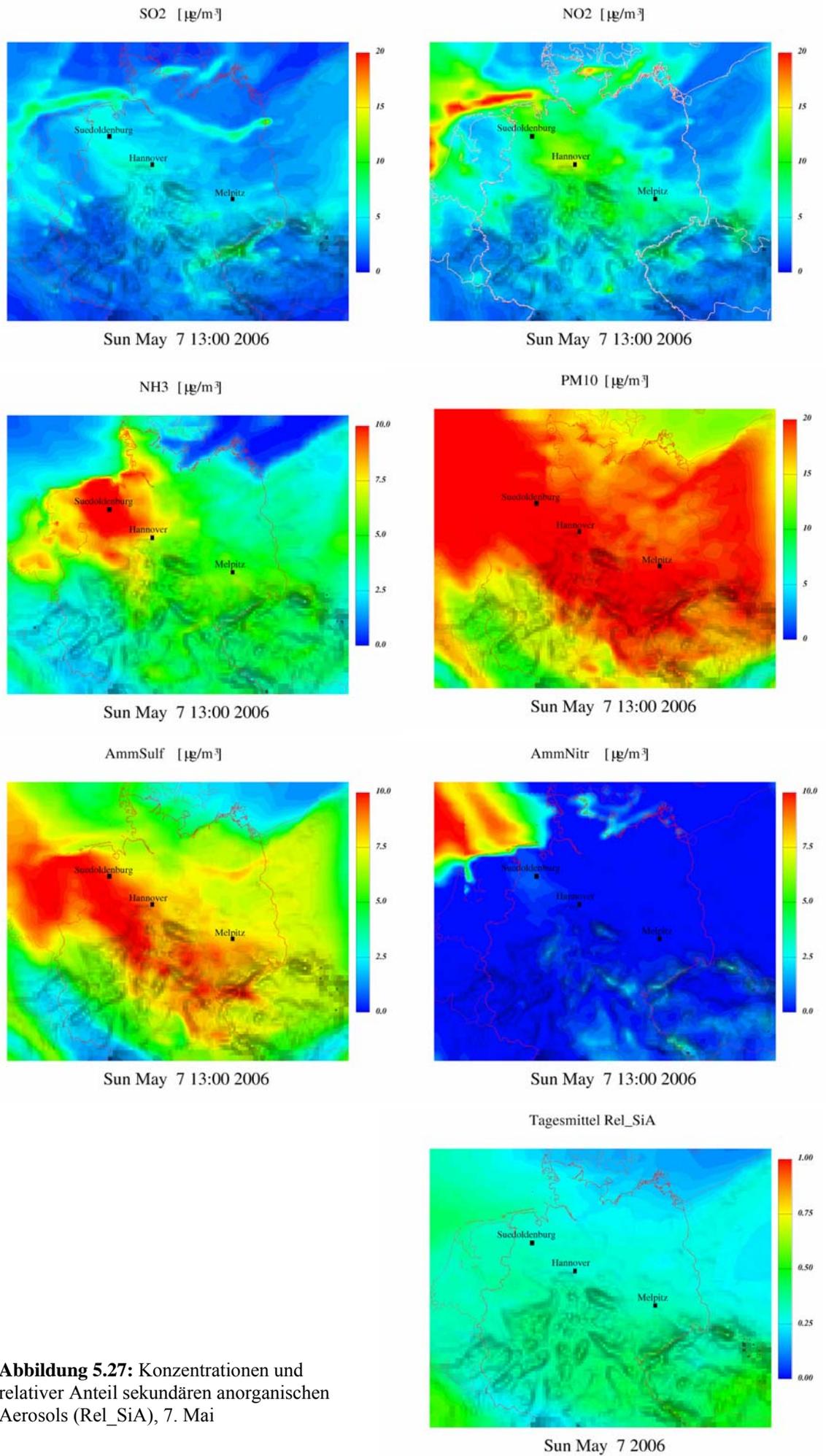
Die Abbildungen für den 26. Mai mit den westlichen Winden zeigen insbesondere hinsichtlich des Ammoniumnitrats ein deutlich verändertes Bild. Während die SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet geringer sind und deutlich unter 5 µg/m<sup>3</sup> bleiben, sind die Konzentrationen für NO<sub>2</sub> mit Werten zwischen 10 und 15 µg/m<sup>3</sup> vergleichbar. Die NH<sub>3</sub>-Konzentrationen sind ebenfalls vom Betrag her vergleichbar, die Verteilung ist lediglich etwas strukturierter.

Der Anteil sekundären Ammoniumsulfats ist wegen des geringeren SO<sub>2</sub>-Angebots mit Werten zwischen 2,5 und 5 µg/m<sup>3</sup> deutlich geringer. Die zu diesem Zeitpunkt feuchtere und kühlere Luft als Anfang Mai führt zu Ammoniumnitrat-Konzentrationen von bis zu 10 µg/m<sup>3</sup>. Wie schon erwähnt, ist bei diesen Bedingungen das Gleichgewicht zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und den Vorläufergasen NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> zur Partikelphase hin verschoben.

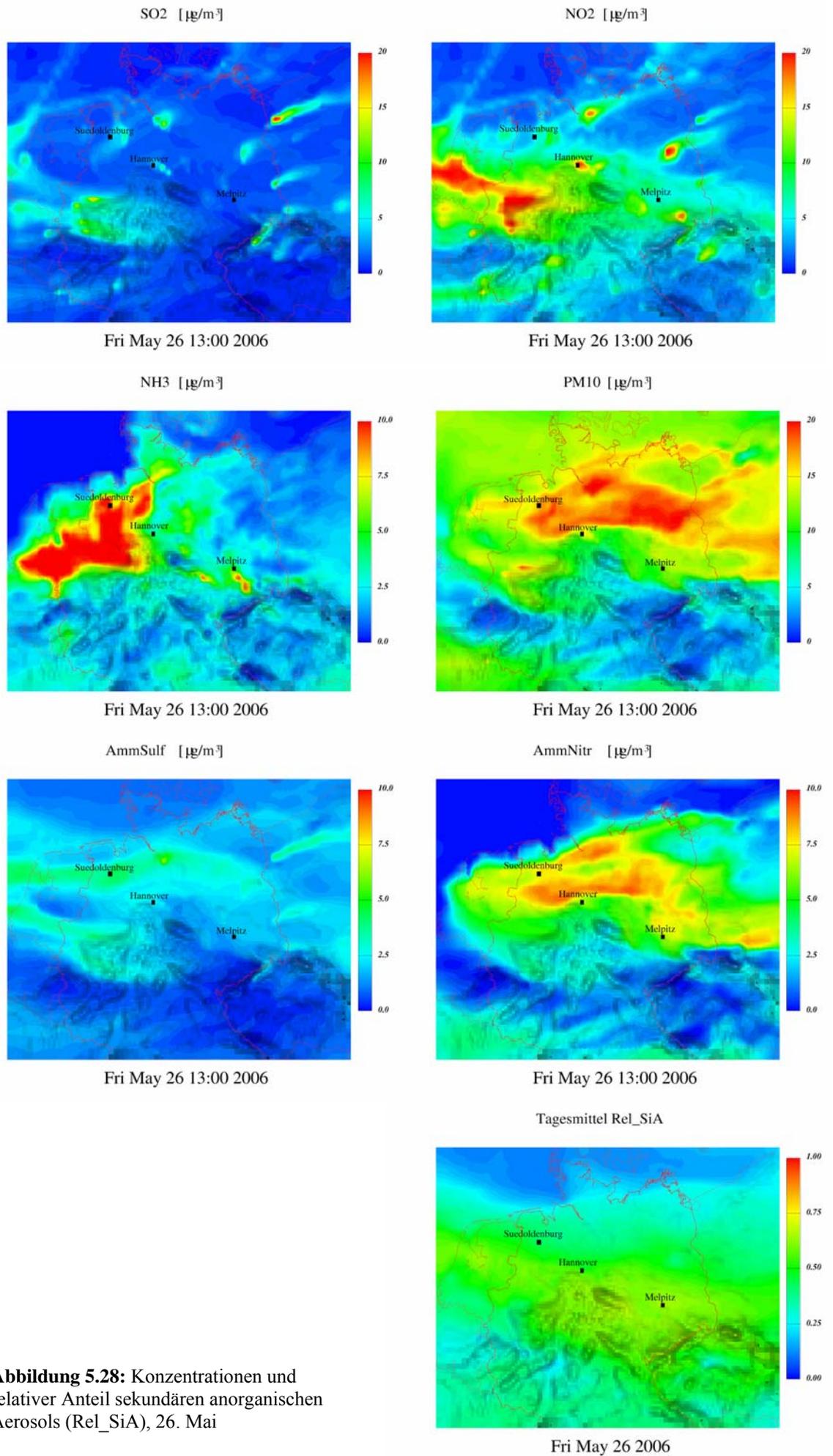
Die PM<sub>10</sub>-Konzentrationen sind im Gesamtgebiet deutlich geringer und erreichen nur in wenigen Regionen knapp 20 µg/m<sup>3</sup>.

Die Situation am 28. August ist wieder durch eine Westwindwetterlage geprägt und die Resultate sind ähnlich denen am 26. Mai mit etwas niedrigeren Konzentrationen, insbesondere von NH<sub>3</sub>, Ammoniumnitrat und PM<sub>10</sub>.

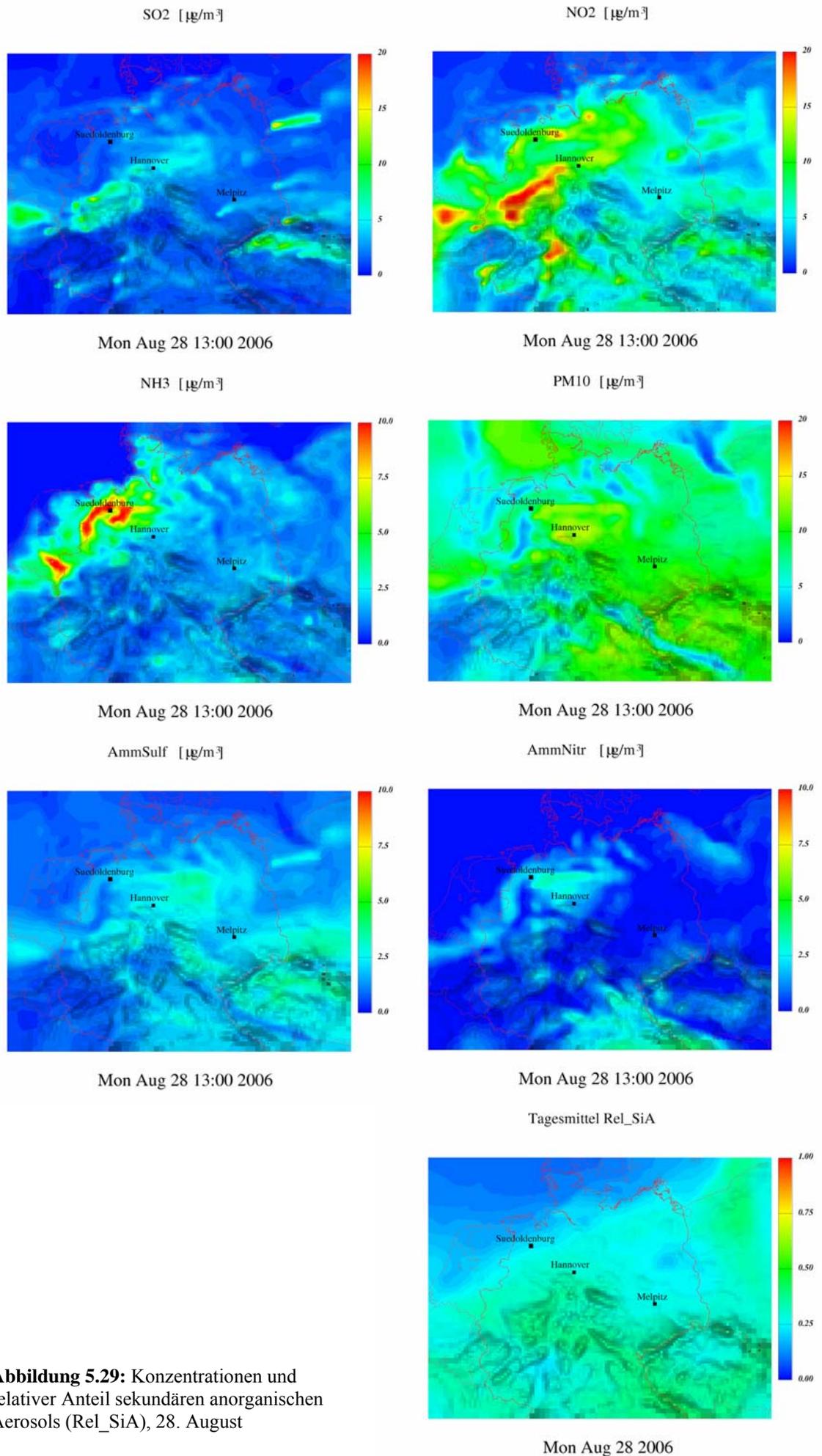
Am 23. September, bei Ostanströmung, sehen wir insgesamt die höchste Belastung bei NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Ammoniumnitrat und PM<sub>10</sub>. Die hohen Konzentrationen liegen aber alle mehr oder weniger jenseits der Grenzen in den Benelux-Ländern.



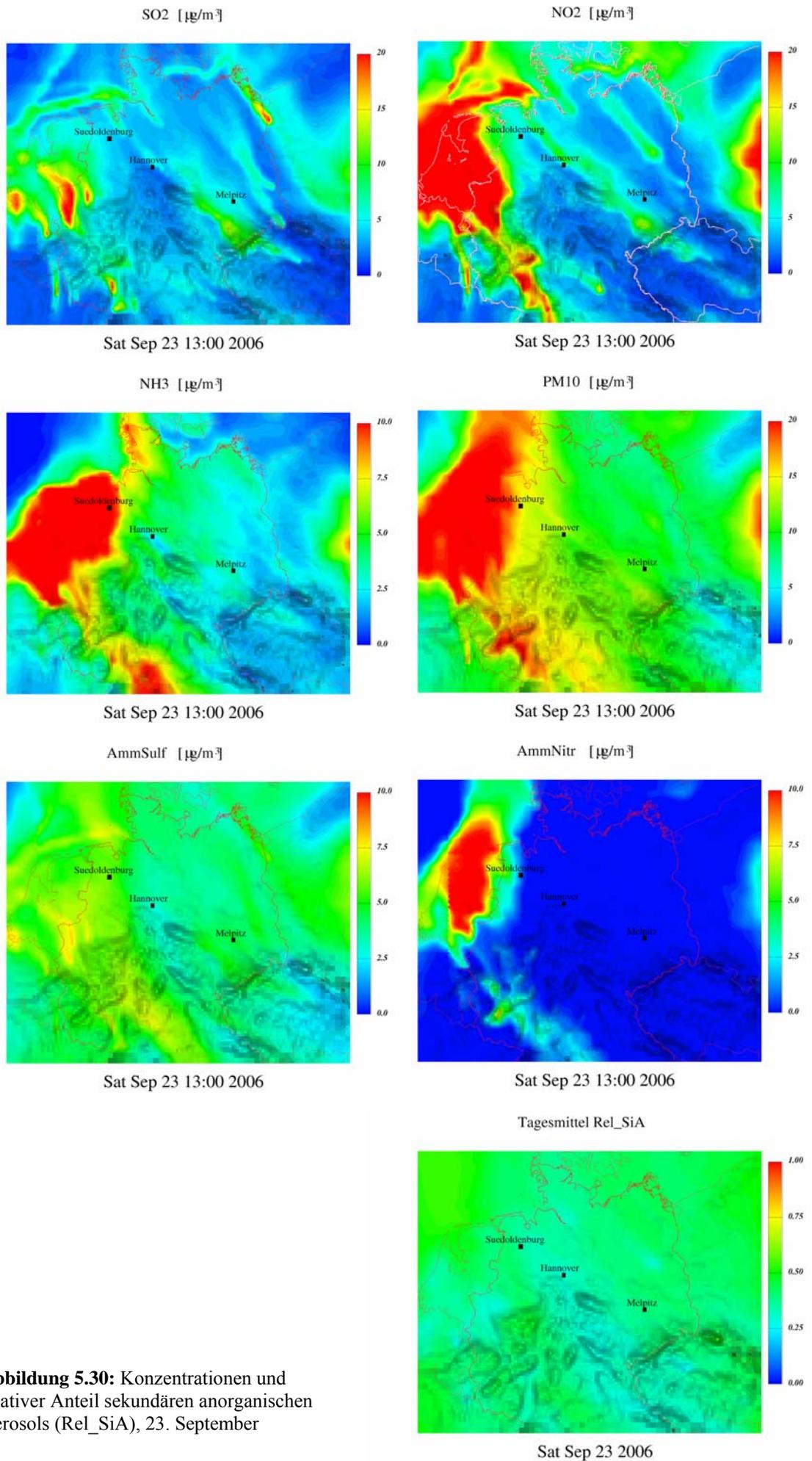
**Abbildung 5.27:** Konzentrationen und relativer Anteil sekundären anorganischen Aerosols (Rel\_SiA), 7. Mai



**Abbildung 5.28:** Konzentrationen und relativer Anteil sekundären anorganischen Aerosols (Rel\_SiA), 26. Mai



**Abbildung 5.29:** Konzentrationen und relativer Anteil sekundären anorganischen Aerosols (Rel\_SiA), 28. August



**Abbildung 5.30:** Konzentrationen und relativer Anteil sekundären anorganischen Aerosols (Rel\_SiA), 23. September

Zur Beurteilung des Bildungspotenzials für die sekundären anorganischen Aerosolanteile Ammoniumsulfat und -nitrat wurde der relative Anteil des sekundären anorganischen Aerosols (Rel\_SiA) gebildet. Dazu wurde die Summe aus Ammoniumsulfat plus Ammoniumnitrat durch die Summe aus Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat plus primär emittiertem PM<sub>10</sub> (PPM<sub>10</sub>) geteilt. Der relative Anteil bewegt sich somit zwischen null und eins. Dargestellt ist jeweils der Tagesmittelwert.

Es ist festzustellen, dass bei den östlichen Winden am 7. Mai bei einer hohen PM<sub>10</sub>-Gesamtbelastung der relative sekundäre Anteil zwischen 0,3 und 0,5 (also zwischen 30 und 50 %) liegt. Der größte Teil der PM<sub>10</sub> wurde also primär emittiert.

Bei der westlichen Strömung am 26. Mai ist bei geringerer PM<sub>10</sub>-Belastung der relative Anteil zwischen 0,5 und 0,7. Das ist nicht überraschend, wenn man berücksichtigt, dass sich hohe Ammoniumnitratwerte gebildet haben und von der Nordsee generell „sauberere“ Luftmassen mit geringerer Partikelbelastung nach Europa strömen.

Am 28. August und am 23. September bewegte sich der relative sekundäre Anteil bei einer generell geringeren PM<sub>10</sub>-Belastung ebenfalls nur zwischen 30 und 50 %.

Wenn man berücksichtigt, dass das Modell auf Grund offensichtlich unterschätzter Emissionen bei Ostanströmung die hohen PM<sub>10</sub>-Belastungen nicht realistisch nachbildet (die simulierten Werte sind zu niedrig!), wird also der relative Anteil sekundär gebildeten Aerosols bei diesen Bedingungen noch deutlich niedriger anzusetzen sein.

Es kann damit festgestellt werden, dass bei den untersuchten meteorologischen Bedingungen mit den angenommenen Emissionsbedingungen im Untersuchungsgebiet sowohl sekundäres Ammoniumsulfat als auch Ammoniumnitrat in beachtenswertem Umfang gebildet werden können. In der Summe können diese aber keine hohe Gesamtpartikelbelastung verursachen!

In Situationen, bei denen bestehende Grenzwerte für PM<sub>10</sub> überschritten werden, wird also der Anteil des sekundär gebildeten anorganischen Aerosols gering sein und nicht mehr als 10 bis 20 % betragen.

In einer Sensitivitätsstudie wurde zusätzlich untersucht, welchen Anteil die  $\text{NH}_3$ -Emissionen Niedersachsens selbst an der Sekundärpartikelmassebildung haben. Dazu wurden im Gebiet Niedersachsen die Ammoniakemissionen der Landwirtschaft pauschal zum einen halbiert und zum anderen verdoppelt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.31 bis 5.36 beispielhaft für die Episode 21. bis 28. Mai dargestellt.

Wie zu erwarten, haben sich an allen drei Stationen die  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen in etwa proportional zu den Änderungen der Emissionen verhalten.

Die Ammoniumnitratkonzentrationen haben sich nur unerheblich geändert, während sich die Ammoniumsulfatkonzentrationen überhaupt nicht geändert haben (blaue Linie in den Abbildungen 5.34 bis 5.36). Letzteres war so nicht unbedingt zu erwarten. Es ist also zu schlussfolgern, dass die Ammoniumsulfatbildung durch die geringe Verfügbarkeit von  $\text{SO}_2$  limitiert ist. Die halbe Menge emittierten Ammoniaks reicht dabei immer noch aus, um das gebildete Sulfat durch Ammoniumsulfatbildung zu „neutralisieren“. Erwartungsgemäß kann dann die doppelte Menge Ammoniak auch nicht zu mehr Ammoniumsulfatbildung führen.

Der einmal weniger und einmal mehr „überschüssige“ Ammoniak führt anschließend zu der etwas geringeren beziehungsweise etwas erhöhten Ammoniumnitratbildung.

Als Fazit kann man deshalb festhalten, dass der in Niedersachsen durch die Landwirtschaft emittierte Ammoniak in Emissionsnähe als Schadgas einer Überwachung bedarf. Sein Einfluss auf die großräumige Partikelmassezunahme ist aber begrenzt!

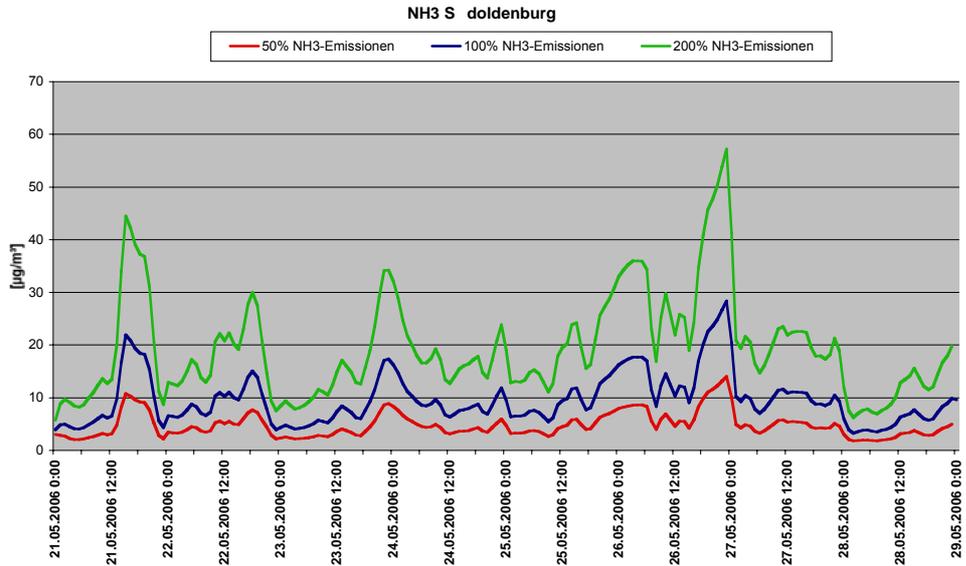


Abbildung 5.31: NH<sub>3</sub>-Konzentration, Südoldenburg

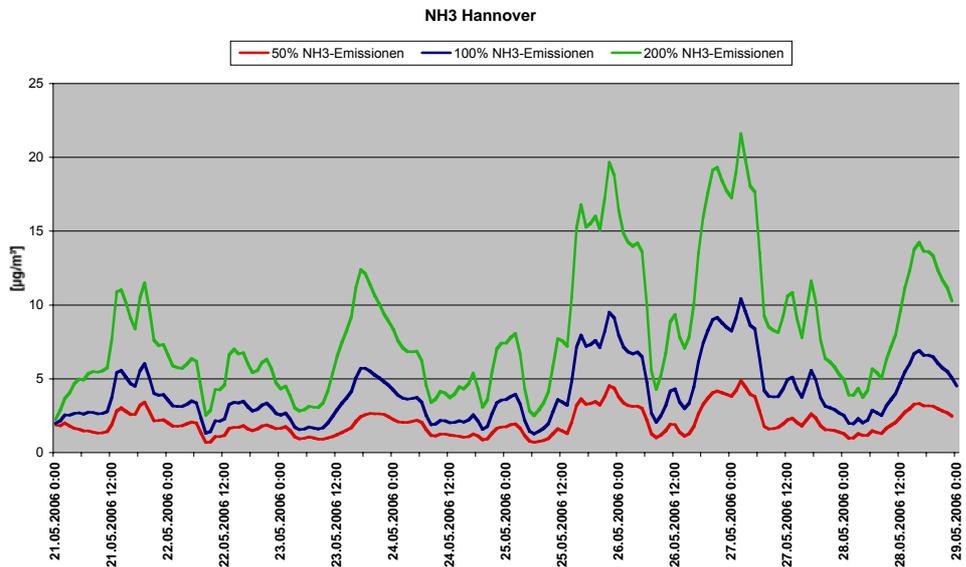


Abbildung 5.32: NH<sub>3</sub>-Konzentration, Hannover

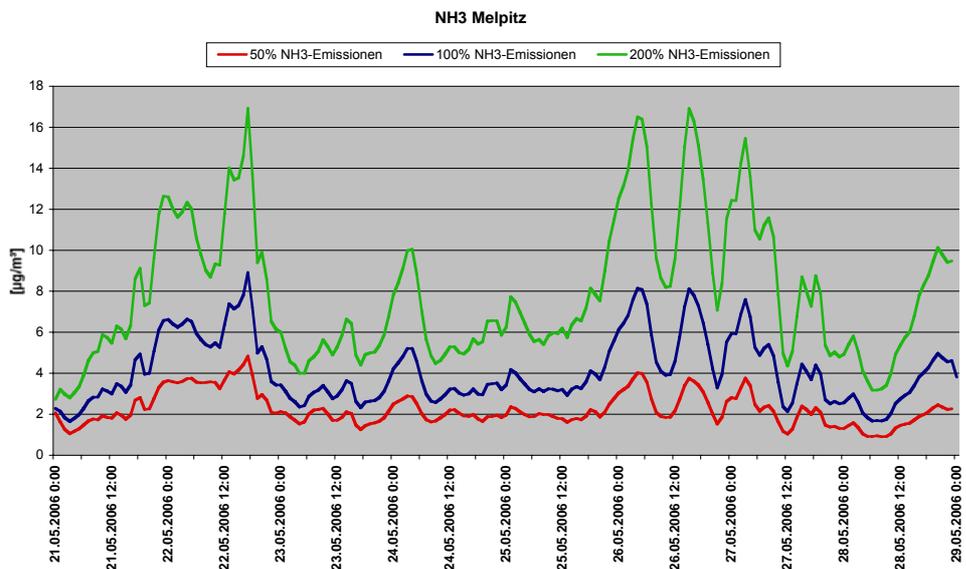
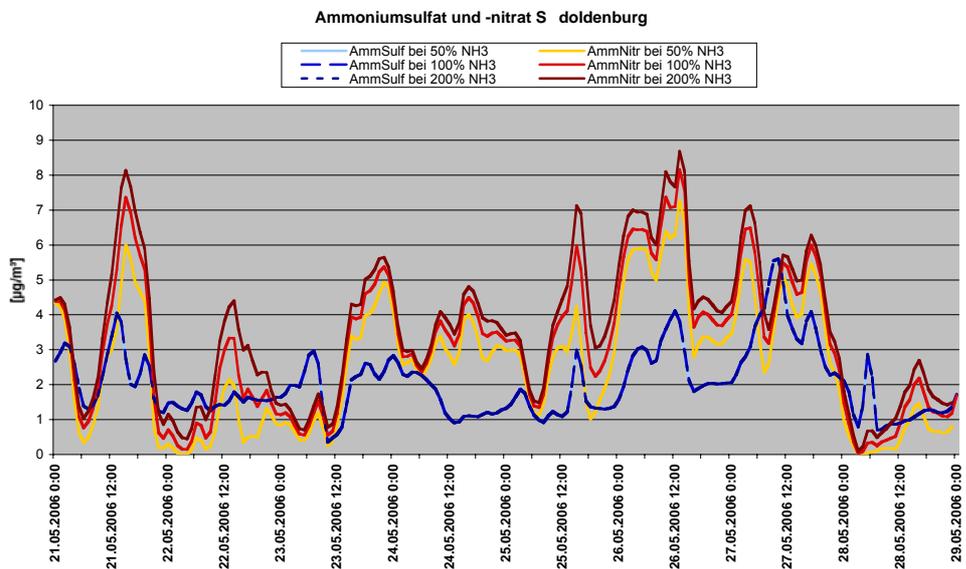
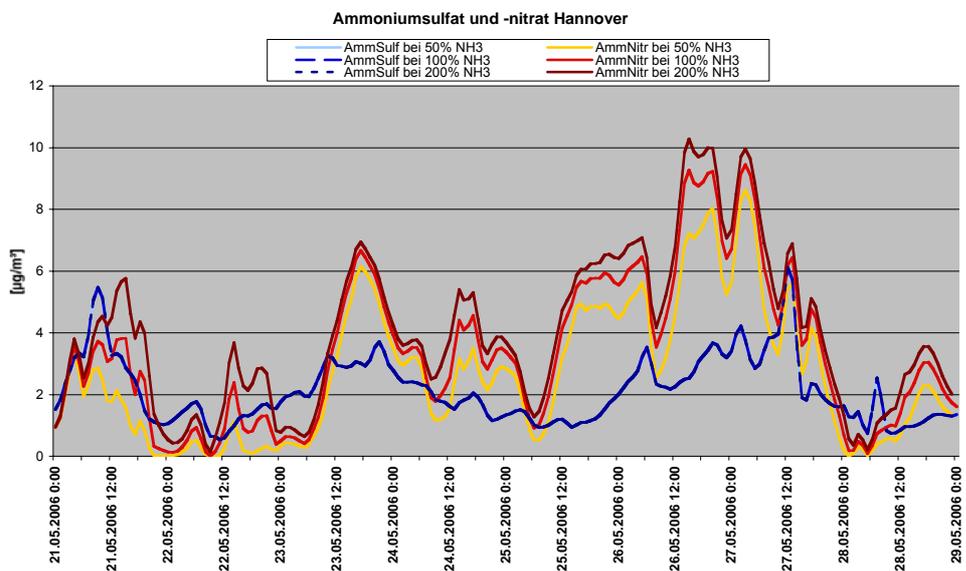


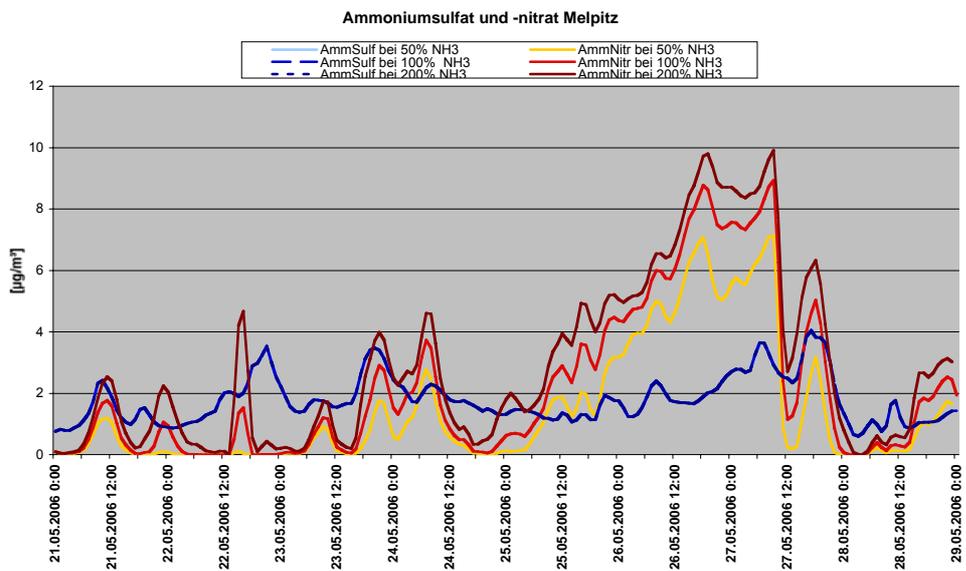
Abbildung 5.33: NH<sub>3</sub>-Konzentration, Melpitz



**Abbildung 5.34:** Ammoniumsulfat-, Ammoniumnitrat-Konzentration, Südoldenburg



**Abbildung 5.35** Ammoniumsulfat-, Ammoniumnitrat-Konzentration, Hannover



**Abbildung 5.36:** Ammoniumsulfat-, Ammoniumnitrat-Konzentration, Melpitz

### 5.4.2.3 Episode Januar 2006

Von Mitte Januar bis Anfang Februar 2006 kam es in weiten Teilen Europas und auch Deutschlands zu einer Episode sehr hoher  $PM_{10}$ -Konzentrationen. Dies führte zu zahlreichen Überschreitungen der europaweit gültigen Grenzwerte für  $PM_{10}$ . Grund dafür war eine für die letzten Jahre eher außergewöhnliche Wettersituation, geprägt durch eine stabile, austauscharme Wetterlage in der es bei Dauerfrost kalt, trocken und schwachwindig war. Die höchsten Konzentrationen in Ost- und Norddeutschland traten etwa zwischen dem 26.01 und 01.02 auf. An diesen Tagen wurden durch Radiosondenaufstiege Inversionsschichten von mehreren hundert Metern gemessen, deren Untergrenzen meistens unter 200 m lagen.

Auf Wunsch des Auftraggebers haben wir als „Zusatzaufgabe“ versucht, diese Periode modellmäßig zu beschreiben und, soweit möglich, zu interpretieren.

Der erste „Versuch“, die N1-Simulationen mit den zur Verfügung stehenden Jahresemissionswerten für Europa, multipliziert mit dem standardmäßigen Zeitfaktor für den Monat Januar durchzuführen, ergab Konzentrationen im Untersuchungsgebiet, die nicht annähernd die gemessenen Konzentrationen wiedergeben.

Davon ausgehend, dass bei diesem kalten Winterwetter sicher ein höherer Energie- und Heizungsbedarf besteht, wurden als erstes die Emissionen im Energiesektor (SNAP 1, 2 und 3) um den Faktor drei erhöht. Das gleiche wurde für die Fahrzeugemissionen (SNAP 7 und 8) gemacht, da bei diesem kalten Winterwetter sicher auch die Fahrzeugemissionen (längere Kaltstartphase u.ä.) höher sein werden, als bei milderem Wetter. Diese Maßnahme umfasst alle berücksichtigten Emissionen gleichermaßen, also die gasförmigen wie  $SO_2$  und  $NO_x$  genauso wie die primären Partikelemissionen. In der Abbildung 5.37 wird am Beispiel des  $SO_2$  gezeigt, dass man durch diese (willkürliche), nur am Ergebnis orientierter Maßnahme, die Größenordnung der gemessenen Werte der gasförmigen Komponenten erreicht. Da damit aber die simulierten  $PM_{10}$ -Konzentrationen immer noch weit von den gemessenen Werten entfernt waren, wurden die primären Partikelemissionen ( $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$ ) noch einmal verdoppelt, das für alle Verursachergruppen. Damit wurden nun, wie in Abbildung 5.38 am Beispiel Melpitz zu sehen, annähernd die großräumigen Hintergrundkonzentrationen für  $PM_{10}$  erreicht (gelbe Kurve).

Dies trifft aber nicht für das urbane Ballungsgebiet Hannover zu. Dort erreichen die simulierten  $PM_{10}$ -Konzentrationen nur ca. 50% der gemessenen Konzentrationen. Es müssen also zusätzlich zu der großräumigen Belastung lokale Quellen Ursache für die außergewöhnlich hohen Konzentrationen sein.

In einer Arbeit von Bruckmann et al. (2006) wurde die gleiche Episode hoher Staubkonzentration in Nordrhein-Westfalen ausführlich untersucht. Dabei wurde auch festgestellt, dass in dieser Episode sehr hoher Partikelbelastung der Anteil der  $PM_{2.5}$ -Fraktion an der  $PM_{10}$ -Werten im Mittel 67,4% betrug. Das ist deutlich weniger als etwa in Melpitz. Dort war der Anteil mehr als 90%, ein Wert, der in etwa dem europäischen Hintergrund entspricht.

Um den erhöhten „Grobanteil“ am  $PM_{10}$  auch in den Simulationen zu erreichen, wurden die Primäremissionen im Größenbereich zwischen  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  noch einmal mit dem Faktor 5 multipliziert. Das Resultat ist in der Abbildung 5.38 dargestellt.

In den Abbildungen stellen die roten Kurven die Messwerte als Tagesmittel dar. Die blauen und gelben Kurven sind die simulierten  $PM_{2.5}$ - und  $PM_{10}$ -Konzentrationen für den „N1-Hintergrund“. Die grünen Kurven sind die simulierten  $PM_{10}$ -Konzentrationen mit dem erhöhten „Grobanteil“ an Partikelemissionen. Die dazugehörigen  $PM_{2.5}$ -Konzentrationen wurden nicht dargestellt, weil sie mehr oder weniger identisch mit den blauen Kurven sind.

Wenn man die Ergebnisse für die drei ausgewählten Standorte bewertet, kann man feststellen, dass man die gemessenen Spitzenwerte vor allem in Hannover recht gut reproduziert. Mit dem Ergebnis in Südoldenburg kann man auch noch zufrieden sein. In Melpitz sind die simulierten Werte eher etwas zu hoch, was vernünftig ist, wenn man Melpitz dem Hintergrund zuordnet. Beim Vergleich der grünen mit den blauen Kurven, kann man den Anteil der PM<sub>2,5</sub>-Fraktion an der PM<sub>10</sub>-Gesamtbelastung abschätzen. In Hannover ist man dabei durchaus im Bereich der in Nordrhein-Westfalen beobachtet Werte (vergleiche Bruckmann et al., 2006). In Melpitz sollte man dazu eher die gelbe und die blaue Kurve betrachten. Dort wäre der PM<sub>2,5</sub>-Anteil (auch wie beobachtet) deutlich höher. Man kann die Ergebnisse so interpretieren, dass letzteres dem Ferntransport zugeordnet werden kann, während im Ballungsraum Hannover zusätzliche lokale Quellen die Luftbelastung erhöhen.

Im Bezug zu dem Gesamtbericht soll hier erwähnt werden, dass im Untersuchungszeitraum die gemessenen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen in Südoldenburg, Hannover (Dach) und Melpitz fast ausschließlich kleiner als 5µgm<sup>-3</sup> waren und die simulierten Werte im gleichen Bereich lagen. Im Zusammenhang mit der diskutierten PM<sub>10</sub>- Belastung das Ammoniak also keine Rolle spielte.

Zusammenfassend muss man feststellen, dass man mit dem Modellsystem LM/MUSCAT offensichtlich nicht in der Lage ist, ohne Eingriff in das System, die beschriebenen extremen Wettersituationen mit den dazugehörigen Ausbreitungsbedingungen zu simulieren! Diese Ausbreitungsbedingungen waren vor allem auch dadurch charakterisiert, dass in der untersuchten Episode mächtige Inversionsschichten von mehreren Hundert Metern Dicke mit Inversionsuntergrenzen teilweise deutlich unter 200m existierten. Das es nicht gelingt, diese Situation befriedigend zu beschreiben kann zwei wesentliche Gründe haben.

Zum einen haben die meteorologischen Strömungsmodelle (nicht nur das LM!) generell Probleme, schon wegen ihrer vertikalen räumlichen Diskretisierung, solch extreme Grenzschichtverhältnisse zu reproduzieren. Zum anderen sind offensichtlich die verfügbaren Emissionskataster, die naturgemäß mittlere jährliche Bedingungen wiedergeben, nicht geeignet, die in dieser Situation tatsächlich existierenden Bedingungen zu beschreiben. Mit beiden zusammen ist man nicht in der Lage, die extreme Akkumulation von Schadstoffen in der Grenzschicht, die zu diesen Perioden hoher Luftbelastung führt, befriedigend zu simulieren!

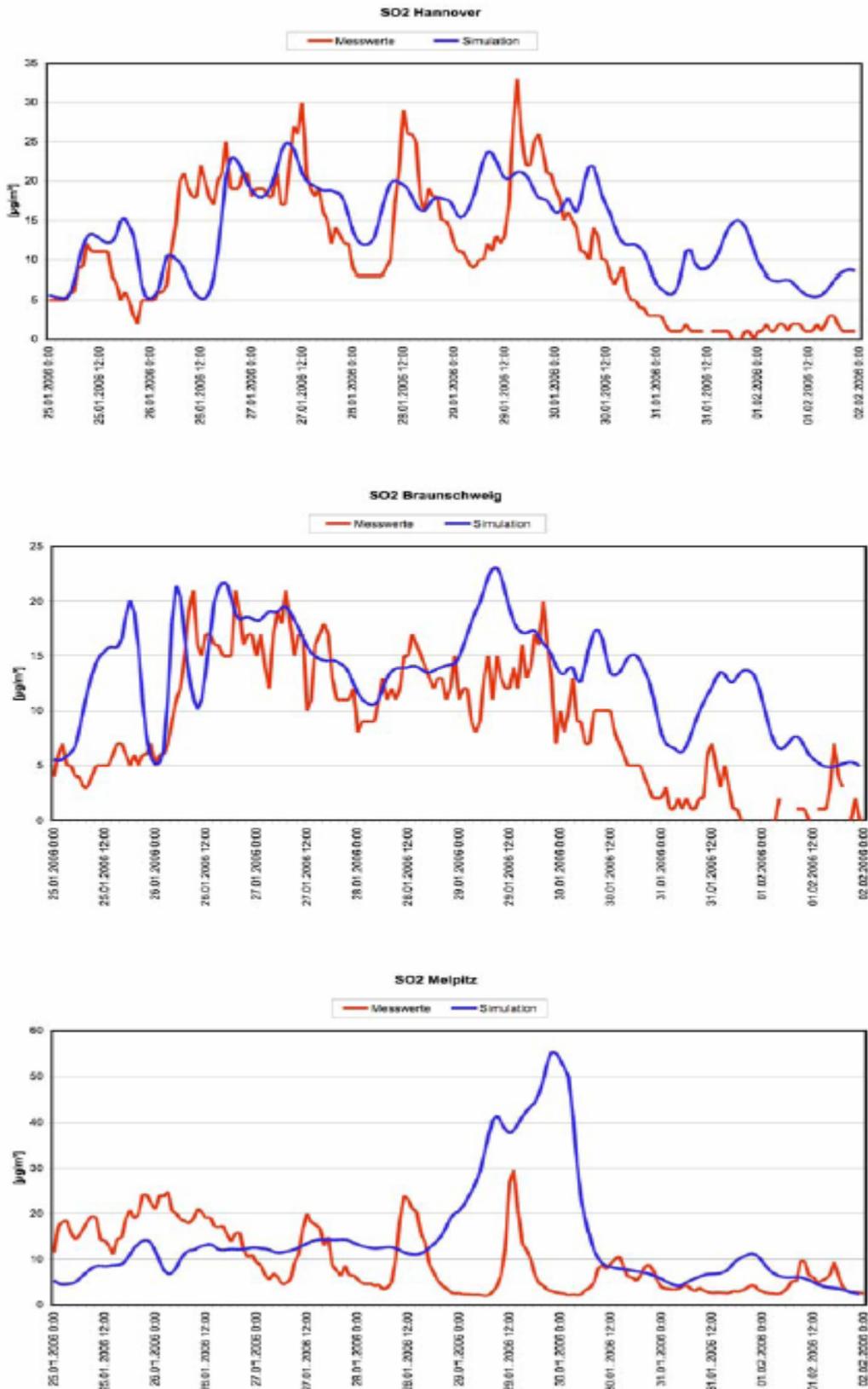
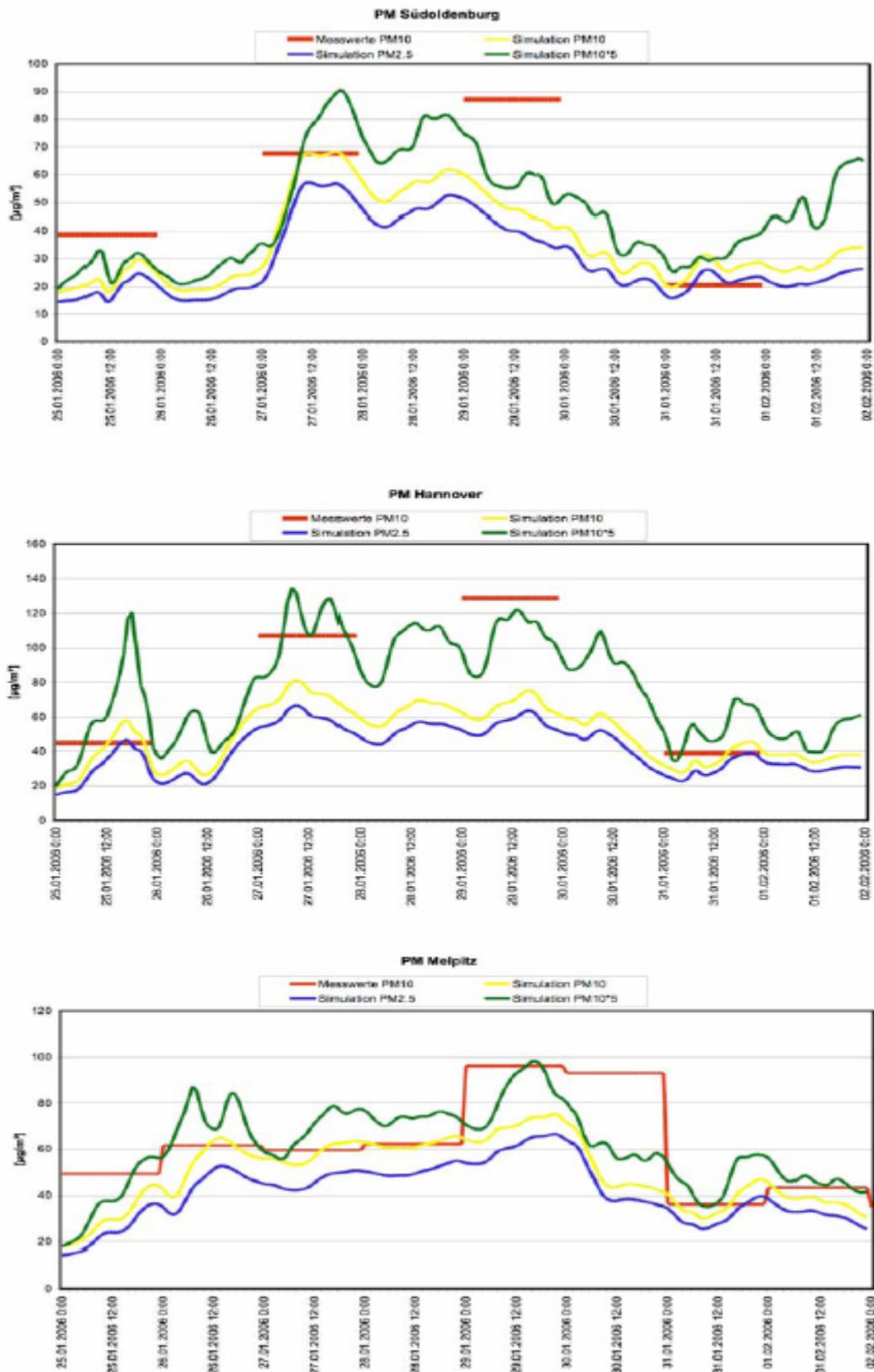


Abbildung 5.37: SO<sub>2</sub>, gemessen und simuliert im N1-Gebiet



**Abbildung 5.38:**  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$  gemessen und simuliert; blau, gelb N1-Gebiet, grün N2-Gebiet mit erhöhter „Grobfraktion“-Emission; Für Südoldenburg und Hannover stehen nur Messwerte für jeden zweiten Tag zur Verfügung.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Durch das Projekt AMMONISAX wurden vor allem zwei Zielsetzungen verfolgt:

Im experimentellen Teil sollten die Ergebnisse zeitlich hoch auflösender Messverfahren für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$ , darunter ein neues photoakustisches Verfahren für  $\text{NH}_3$ , mit den Ergebnissen von Passivsammlern verglichen werden. Die zeitlich hoch auflösenden Messverfahren waren hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in einem automatisierten Messnetz zu erproben.

Durch den Vergleich dieser Messverfahren unter praxisnahen Bedingungen waren Daten zu ermitteln, die eine Aussage über die Leistungsmerkmale und insbesondere die Vergleichbarkeit ihrer Messergebnisse untereinander zulassen. Denn die Vergleichbarkeit der Messwerte bei Einsatz verschiedener Messverfahren ist eine Grundvoraussetzung für die Beurteilung der Luftqualität und deren Einflussfaktoren. Nur wenn Messverfahren mit ausreichenden Leistungsmerkmalen zur Verfügung stehen, können verlässliche Daten zur Vorbelastung, die in Genehmigungsverfahren dringend benötigt werden, gewonnen werden. Vor dem Hintergrund dieser Fragestellungen wurden an den Standorten Melpitz, Bösel und Hannover mit unterschiedlichen zu erwartenden Ammoniak- und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen für 13 Monate Messungen mittels Passivsammlern durchgeführt. Zusätzlich wurden zum Vergleich der Messverfahren untereinander je Messort über einen Zeitraum von mindestens drei Monaten mit allen Verfahren zeitgleiche Messungen durchgeführt.

In einem zweiten Teil sollte in diesem Projekt mittels eines Ausbreitungsmodells, das wiederum anhand der gewonnenen Messdaten validiert werden konnte, der Anteil der sekundären anorganischen Partikelmasse an der Gesamtbelastung durch Feinstaub in einem niedersächsischen Gebiet intensiver Tierhaltung und Landwirtschaft und daraus resultierenden hohen Ammoniakemissionen, untersucht werden. Ist ein solches Modell validiert und damit hinsichtlich seiner Qualität einschätzbar, so besteht auch die Möglichkeit, die Wirksamkeit von Emissionsminderungsmaßnahmen in Bezug auf die Feinstaubbelastung zu untersuchen.

Der zeitliche Ablauf des Projektes wurde im Wesentlichen eingehalten und erste Ergebnisse konnten bereits innerhalb der Projektlaufzeit im Rahmen der vereinbarten Zwischenberichte vorgestellt werden. Einzelne im Rahmen eines solchen Projektes unvermeidliche zeitliche Verzögerungen hatten keinen wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse.

Im Rahmen der Projektplanung gelang es, zusätzlich Teilnehmer für die Vergleichsmessungen mit Passivsammlern für  $\text{NH}_3$  kostenneutral einzubinden. Die Ergebnisse wurden dankenswerterweise für die Auswertungen in diesem Bericht mit zur Verfügung gestellt. Das Umweltbundesamt (UBA), Dessau ließ parallel aktiv besaagte Minidener und die Forschungsstelle für Umweltbeobachtungen (FUB), Rapperswil, Schweiz ihre „Radiello“-Sammler testen. Die zusätzlichen Parallelmessungen erfolgten an allen drei Beprobungsorten. Die somit breitere Basis für den messtechnischen Vergleich sichert die Ergebnisse der Studie zusätzlich ab.

Im Einzelnen lassen sich folgende wesentliche Ergebnisse für das AMMONISAX-Projekt zusammenfassen:

#### Ergebnisse der experimentellen Arbeiten

Das neue photoakustische Messverfahren TGA310 für NH<sub>3</sub> ist für einen Einsatz in einem automatischen Messnetz an Standorten, die immissionsmeteorologisch mit den untersuchten vergleichbar sind, hinsichtlich Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und Verfügbarkeit geeignet. Das Verfahren arbeitet quasikontinuierlich. Das Gerät kann sowohl in ländlichen Gebieten mit hoher NH<sub>3</sub>-Konzentration und Gebieten mit niedriger Konzentration als auch in städtischen Ballungsräumen zuverlässig betrieben werden

Hinsichtlich der notwendigen Kontrolle interner Parameter ist das photoakustische Messverfahren für ein Messnetz bedingt geeignet. Es sollten dafür geeignete Parameter über das Bayern-Hessen-Protokoll oder über das integrierte LAN übertragen werden. Diese Netzwerkübertragung ermöglicht es, zur Kontrolle Excel-Files auszulesen. Entsprechende Modifikationen wurden dem Hersteller vorgeschlagen und im Wesentlichen bereits umgesetzt.

Das nach einem nasschemischen Verfahren arbeitende AiRRmonia®-Gerät liefert mit dem photoakustischen Messverfahren TGA310 vergleichbare NH<sub>3</sub>-Werte. Das AiRRmonia®-Gerät ist jedoch stör anfällig und deshalb für einen Messnetzbetrieb nur mit einem sehr hohen Personalaufwand einsetzbar.

Die Messergebnisse des modifizierten TE 42 stimmen zeitweise nicht mit den anderen NH<sub>3</sub>-Messungen überein. Diese Abweichung ist im städtischen Ballungsraum besonders stark ausgeprägt und noch nicht vollständig erklärbar. Eine Ursache könnte in der Oxidation von Stickstoff im beheizten INCONEL®-Konverter zu suchen sein, deren Intensität auch von der Anwesenheit und dem Mischungsverhältnis anderer Spurenstoffe abhängt. Das Gerät erfüllt prinzipiell die betriebstechnischen Voraussetzungen für den flächendeckenden Einsatz in einem Messnetz.

Passivsammler („FERM“, „Radiello“) für NH<sub>3</sub> liefern mit den kontinuierlichen Verfahren TGA310 und AiRRmonia® gut übereinstimmende Mittelwerte. Der getestete aktiv durchströmte Minidensimeter des Umweltbundesamtes scheint geringe NH<sub>3</sub>-Konzentrationen etwas zu über- und hohe etwas zu unterschätzen.

Sowohl die untersuchten Passivsammler als auch das neue photoakustische Messverfahren für NH<sub>3</sub> eignen sich für die Messung in Ballungsräumen, wo zukünftig, z.B. durch eine stärkere Verbreitung des Adblue® Verfahrens zur Stickoxidreduzierung in Dieselabgasen, mit zusätzlichen NH<sub>3</sub>-Emissionen zu denen von Kraftfahrzeugen mit Dreiwegekatalysatoren zu rechnen ist (Perrino et al. 2002, Kean et al. 2000).

Passivsammler (FERM) für NO<sub>2</sub> liefern mit kontinuierlichen Verfahren gut übereinstimmende Messergebnisse. Für den Einsatz unmittelbar an einer verkehrsreichen Straße scheinen diese Passivsammler für längere Integrationszeiten (im Test 4 Wochen) ungeeignet zu sein und die NO<sub>2</sub>-Konzentration gegenüber dem kontinuierlichen Messverfahren (Chemilumineszenz) zu unterschätzen. Längerfristig kann besonders in Ballungsräumen ein Ansteigen des NO<sub>2</sub>/NO-Verhältnisses erwartet werden, da der Anteil des primär emittierten NO<sub>2</sub> bei modernen Dieselfahrzeugen mit Oxidationskatalysatoren höher ist (Scholz, 2005).

Die Partikelmassenkonzentration für  $PM_{10}$  in Bösel und Hannover war im Durchschnitt um  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  höher als in Melpitz. Ursachen dafür können regionale Einflüsse aus der Umgebung sein. Für  $PM_{2.5}$  ergibt sich zwischen Melpitz und Bösel kein Unterschied. Der Anteil  $PM_{2.5}$  am  $PM_{10}$  ist in Melpitz damit höher. Ursache könnte die höhere Verweildauer von  $PM_{2.5}$  im Vergleich zu den größeren Partikeln ( $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$ ) in der Atmosphäre sein, die Ferntransporte ermöglicht, und zu einer gleichmäßigeren Verteilung führt. In allen Partikelmassenkonzentrationsmessungen und Inhaltsstoffanalysen zeigen sich deutlich die Flüchtigkeit von Ammoniumnitrat und der Einfluss des Seesalz-Nitrat-Austausches besonders im Sommer.

Die experimentellen Ergebnisse dokumentieren die Tauglichkeit von Passivsammlern (originalen „FERM“-Sammlern oder der sogenannten „Radiello“-Sammler) für die Bestimmung von Langzeitmittelwerten von Ammoniakkonzentrationen zu unterschiedlichen Jahreszeiten und an unterschiedlichen Standorten.

Mit dem TGA310 steht ein physikalisches Messsystem für  $NH_3$  zur Verfügung, das in automatisierte Messnetze eingebunden werden kann und qualitätsgesicherte zeitlich hoch auflösende Messungen (10 Minutenmittel) ermöglicht. Die Firma Omnisens (Morges, Schweiz) erwies sich als zuverlässiger Partner bei Fragen zur technischen Verbesserung und zur Anbindung an das Messnetz.

Nach Abschluss der Untersuchungen stehen das photoakustische Messgerät TGA 310 und der zugehörige  $NH_3$ -Transferstandard dem Auftraggeber zur Verfügung.

#### Simulationsergebnisse des Chemie-Transport-Modells

Generell ist festzustellen, dass die Simulationsergebnisse für die  $PM_{10}$ -Konzentrationen bei westlichen Winden im Vergleich zu den Messergebnissen zufrieden stellend sind, während bei ausgeprägten Hochdruckwetterlagen mit Winden aus östlicher Richtung die gemessenen Konzentrationen nicht annähernd erreicht werden. Der wahrscheinlichste Grund dafür ist, dass unabhängig von der Ausnahmesituation im Mai, als in ganz Westrussland ausgedehnte Busch- und Grasfeuer erhebliche Partikelemissionen erzeugten, die primären PM-Emissionen aus Osteuropa in den verfügbaren Emissionskatastern generell unterschätzt werden.

Nur teilweise zufrieden stellend sind die Simulationsergebnisse für die  $NH_3$ -Konzentrationen. Während die Größenordnung der simulierten Konzentrationen meistens noch akzeptiert werden können, werden vor allem an den ländlich geprägten Stationen die Tagesgänge der gemessenen Konzentrationen nicht reproduziert. Dies weist auf erhebliche Probleme bei der Emissionsmodellierung für Ammoniak hin, wobei offensichtlich vor allem lokale Effekte nicht erfasst werden.

Die simulierten Ammoniumsulfat- und Ammoniumnitratkonzentrationen stimmen befriedigend in der Größenordnung mit den gemessenen Konzentrationen überein.

Zur Beurteilung des Bildungspotenzials für die sekundären anorganischen Aerosolanteile Ammoniumsulfat und -nitrat wurde der relative Anteil des sekundären anorganischen Aerosols (Rel\_SiA) gebildet.

Es ist festzustellen, dass bei östlichen Winden bei höherer PM<sub>10</sub>-Gesamtbelastung der simulierte relative sekundäre Anteil zwischen 30 und 50 % liegt. Der größte Teil des PM<sub>10</sub> wurde also primär emittiert.

Wenn man berücksichtigt, dass das Modell auf Grund offensichtlich unterschätzter Emissionen bei Ostanströmung die hohen PM<sub>10</sub>-Belastungen nicht realistisch nachbildet (die simulierten Werte sind zu niedrig!), wird also der relative Anteil sekundär gebildeten Aerosols bei diesen Bedingungen noch deutlich niedriger anzusetzen sein.

Bei westlicher Strömung kann bei generell geringerer PM<sub>10</sub>-Belastung der simulierte relative Anteil zwischen 50 und 70 % liegen. Der Grund sind höhere Ammoniumnitratwerte und von der Nordsee kommende „sauberere“ Luftmassen mit geringerer primärer Partikelbelastung.

In einer Sensitivitätsstudie wurde zusätzlich untersucht, welchen Anteil die NH<sub>3</sub>-Emissionen Niedersachsens selbst an der Sekundärpartikelmassebildung haben. Dazu wurden im Gebiet Niedersachsens die Ammoniakemissionen der Landwirtschaft pauschal zum einen halbiert und zum anderen verdoppelt.

Wie zu erwarten, haben sich an allen drei Stationen die NH<sub>3</sub>-Konzentrationen in etwa proportional zu den Änderungen der Emissionen verhalten.

Die Ammoniumnitratkonzentrationen haben sich nur unerheblich geändert, während sich die Ammoniumsulfatkonzentrationen unerwartet überhaupt nicht geändert haben. Die Ammoniumsulfatbildung ist durch die geringe Verfügbarkeit von SO<sub>2</sub> offensichtlich limitiert.

Das einmal weniger und einmal mehr „überschüssige“ Ammoniak führt anschließend zu der etwas geringeren beziehungsweise etwas erhöhten Ammoniumnitratbildung.

Es kann zusammengefasst werden, dass bei den untersuchten typischen meteorologischen Bedingungen mit den angenommenen Emissionsbedingungen im Untersuchungsgebiet sowohl sekundäres Ammoniumsulfat als auch Ammoniumnitrat in beachtenswertem Umfang gebildet werden können. In der Summe können diese aber keine hohen Gesamtpartikelbelastung verursachen. In Situationen, in denen bestehende Grenzwerte für PM<sub>10</sub> bei östlicher Anströmung überschritten werden, wird also der Anteil des sekundär gebildeten anorganischen Aerosols gering sein und nicht mehr als 10 bis 20 % betragen.

Als Fazit der Modellierung kann man festhalten, dass unabhängig von der Eigenschaft des Ammoniaks als Luftschadstoff und seines erheblichen Anteils an Eutrophierung und Versauerung der Einfluss auf die großräumige Partikelmassenbelastung begrenzt ist. Offensichtlich führen aufgrund des erheblichen Ammoniak-Angebotes (direkt emittiert, Emission aus gedüngten Böden, und Rückbildung aus Ammoniumnitrat u. U. nach Ferntransport) selbst drastische Veränderungen der NH<sub>3</sub>-Emissionen (untersucht wurden + 100 % / - 50 %) nicht zu einer wesentlichen Änderung des Partikelmasseanteils durch Ammoniumnitrat und -sulfat.

## Zukünftiger Untersuchungsbedarf:

- Das photoakustische Messverfahren sollte auf der Grundlage der gewonnenen Ergebnisse an vorhandene Messnetze weiter angepasst werden und an wichtigen Messpunkten zur zeitlich aufgelösten Dokumentation (Halbstundenmittel) des Verlaufes der  $\text{NH}_3$ -Konzentration eingesetzt werden.
- Messergebnisse von Passivsammlern, die in der Untersuchung gute Ergebnisse lieferten und die aufgrund der geringeren Kosten auch für die Überwachung z. B. der Hintergrundkonzentration auf größeren Flächen geeignet sind, können anhand von Parallelmessungen mit dem kontinuierlichen Messverfahren abgesichert werden. Informationen über die Hintergrundbelastung durch  $\text{NH}_3$  besitzen eine hohe Relevanz für Genehmigungsverfahren im landwirtschaftlichen Bereich.
- Das oben Gesagte gilt gleichfalls für durch Passivsammler-Messungen gewonnene Datensätze, die der Validierung von Ausbreitungsrechnungen im Nahbereich von Tierhaltungsanlagen dienen können.
- Aufgrund der hohen Bedeutung des Stickstoffeintrags in Böden sollten zukünftige Untersuchungen darauf gerichtet sein, das für Ammoniak komplizierte Verhältnis zwischen Emission und Deposition für Böden und landwirtschaftlich genutzte Flächen besser zu beschreiben. Wie sich u. a. in der vorliegenden Untersuchung gezeigt hat, sind dafür zeitlich hochauflösende Messverfahren unabdingbar.
- Die quellnahe Emission und Ausbreitung von Partikeln, insbesondere in der Umgebung von Tierhaltungsanlagen, sollte messtechnisch punktuell erfasst und dann simuliert werden. Hier sind die größten Beeinträchtigungen der Luftqualität vorhanden und es ergibt sich eine hohe Relevanz für die Durchführung und Absicherung von Genehmigungsverfahren.
- Die Entwicklung der  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen in Ballungsräumen durch Freisetzung aus Kraftfahrzeugen, besonders in Ballungsräumen, sollte beobachtet werden, da damit zu rechnen ist, dass sich diese Belastung aufgrund der Einführung neuer Technologien zur Abgasreinigung von Fahrzeugen (Adblue®) zukünftig weiter erhöht.

## 7. Literatur

Ackermann, I. (1997) MADE: Entwicklung und Anwendung eines Aerosol-Dynamikmodells für dreidimensionale Chemie-Transport-Simulationen in der Troposphäre. Mitteilungen Inst. f. Geophys. u. Meteorol. Univ. Köln, Heft 115, 1-153.

Andreani-Aksoyoglu, S., Prévôt, S. H., Baltensperger, U., Keller, J., Dommen, J. (2004) Modeling of formation and distribution of secondary aerosols in the Milan area (Italy). *Journal of Geophysical Research* **109**, D05306.

Aral (2007)

<http://www.aral.de/aral/sectiongenericarticle.do?categoryId=9011608&contentId=7021972>

Arnold, K., Ziemann, A., Raabe, A., Spindler, G. (2003) Acoustic Tomography and Conventional Meteorological Measurements over Heterogeneous Surfaces. *Meteorology and Atmospheric Physics* **85**, 175-186.

Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q. (2004) Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution* **129**, 89-98.

Basin: how relevant are mineral cations and soluble organic acids? *Journal of Geophysical Research* **110**, D07303.

Berndt, T., Böge, O., Stratmann, F., Heintzenberg, J., Kulmala, M. (2005) Rapid Formation of Sulfuric Acid Particles at Near-Atmospheric Conditions. *Science* **307**, 698-700.

Blackall, T.D., Wilson, L.J., Theobald, M.R., Milford, C., Nemitz, E., Bull, J., Bacon, B.J., Hamer, K.C., Wanless, S., Sutton, M.A. (2007) Ammonia emissions from seabird colonies. *Geophysical Research Letters*, Vol. **34**, L10801, doi:10.1029/2006GL028928.

Böhlmann, N., Meissner, R., Bernsdorf, S., Böhme, F., Russow, R., Wegener, U. (2005) Studies of atmospheric Nitrogen Deposition in a mire of the German National Park Hochharz Mountains using two different methods. *Water, Air, and Soil Pollution* **168**, 17-32.

Brüggemann, E., Spindler, G. (1999) Wet and Dry Deposition of Sulphur at the Site Melpitz in East Germany. *Water, Air, and Soil Pollut.* **109**, 81-99.

Bruckmann, P., Wurzler, S., Mildenerger, K. (2006) Die Episode hoher Staubkonzentrationen im Januar und Februar 2006. *Immissionschutz*, 11 Heft 2, 64-72.

Bytnerowicz, A., Fenn, M. A. (1996) Nitrogen deposition in California Forests: A review. *Environmental Pollution* **92**, 127-146.

Ciardelli, C., Nova, I., Tranconi, E., Chatterjee, D., Bandl-Konrad, B., Weibel, M., Krutzsch, B. (2007) Reactivity of NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO<sub>2</sub> feed content. *Applied Catalysis B-Environmental* **70**, 80-90.

CORINAIR (CO-ordinated INFORMATION on the Environment in the European Community – AIR). Web-Adresse: <http://reports.eea.eu.int/EMEP/CORINAIR3/en>.

Cuvelier, C., Thunis, P., Vautard, R., Amann, M., Bessagnet, B., Bedogni, M., Berkowicz, R., Brandt, J., Brocheton, F., Builtjes, P., Carnevale, C., Coppalle, A., Denby, B., Douros, J., Graf, A., Hellmuth, O., Hodzic, A., Honoré, C., Jonson, J., Kerschbaumer, A., de Leeuw, F., Minguzzi, E., Moussiopoulos, N., Pertot, C., Peuch, V. H., Pirovano, G., Rouil, L., Sauter, F.,

Dämmgen, U., Grünhagen, L., Küsters, A., Zimmerling, R., Jäger, H.J. (1992) Konzentration und Flüsse reaktiver Stickstoff-Spezies in der bodennahen Atmosphäre – Messungen über landwirtschaftlichen Nutzflächen im Raume Braunschweig. Braunschw. Naturkd. Schr. 4, 181-197.

Dasgupta, P.K., Campbell, S.W., Al-Horr, R.S., Rahmat Ullah, S.M., Li, J., Amalfitano, C.,m Poor, N.D. (2007) Conversion of sea salt aerosol to NaNO<sub>3</sub> and the production of HCl: Analysis of temporal behaviour of aerosol chloride/nitrate and gaseous HCl/HNO<sub>3</sub> concentrations with AIM. Atmos. Environ. **41**, 4242-4257.

DIN EN 13528-3: (2004) Außenluftqualität – Passivsammler zur Bestimmung der Konzentration von Gasen und Dämpfen – Teil 3: Anleitung zur Auswahl, anwendung und Handhabung. Berlin: Beuth Verlag.

Doms, G. und Schättler, U. (1999) The Nonhydrostatic Limited-Area Model LM (Lokal-Modell) of DWD: Part I: Scientific Documentation (Version LM-F90 1.35). Deutscher Wetterdienst, Offenbach.

Ebel, A., Elbern, H., Feldmann, H., Jakobs, H. J., Kessler, C., Memmesheimer, M., Oberreuter, A., Piekorz, G. (1997) Air pollution studies with the EURAD model system (3): EURAD – European air pollution dispersion model system. Mitteilungen Inst. f. Geophys. u. Meteorol. Univ. Köln, Heft 120, 1-172.

EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe). Web-Adresse: <http://www.EMEP.int>.

Emmenegger, Mohn, J., Sigrist, M., Marinov, d., Steinemann, U., Zumsteg, F., Meier, M. (2004) Measurement of ammonia emissions using various techniques in a comparative tunnel study. Int. J. Environment and Pollution **22**, 326-340.

Erismann, J.W., Hensen, a., Fowler, d., Flechard, C.R., Grüner, A., Spindler, G., Duyzer, J.H., Westrate, H., Römer, F., Vonk, A.W., Jaarsveld, H.V. (2001b) Dry Deposition Monitoring in Europe. Water, Air, and Soil Pollution: Focus **1**: 17-27.

Erismann, J.W., Schaap, M. (2004) The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reduction in Europe. Environmental Pollution **129**, 159-163.

Erismann, J. W., Otjes, R., Hensen, A., Jongejan, P., van den Bulk, P., Khlystov, A., Mols, H., Slanina, S. (2001a) Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. Atmos. Environ. **35**, 1913-1922.

EU-Commission, 1999. Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. Official Journal of the European Communities **L 163**, 41-60.

- Famulari, D., Fowler, D., Hargreaves, K., Milford, C., Nemitz, E., Sutton, M.A., Weston, K. (2004) Measuring eddy covariance fluxes of ammonia using tunable diode laser absorption spectroscopy. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* **4**, 151-158.
- Fath, J. (2002) Freie Universität Berlin, Institut für Meteorologie, persönliche Mitteilung.
- Febo, A., De Santis, F., Perrino, C., Giusto, M. (1989) Evaluation of Laboratory and Field Performance of Denuder Tubes: A Theoretical Approach. *Atmospheric Environment* **23**, 1517-1530.
- Ferm, M (2007) persönliche Mitteilung.
- Ferm, M., Marcinkowski, T., Kieronczyk, M., Pietrzak, S. (2005) Measurements of ammonia emissions from manure storing and spreading stages in Polish commercial farms. *Atmos. Environ.* **39**, 7106-7113.
- Fisseha, R., Dommen, J., Gutzwiller, L., Weingartner E., Gysel, M., Emmenegger, C., Kalberer, M., Baltensperger, U. (2006) Seasonal and diurnal characteristics of water soluble inorganic compounds in the gas and aerosol phase in the Zurich area. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 1895-1904
- Flossmann, A., Laj, P., the EUSAAR Partners (2006) European Supersites for Atmospheric Aerosol Research (EUSAAR): a new FP6 Integrated Infrastructure Initiative. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 8, 02357.
- Fraser, M.P., Cass, G.R. (1998) Detection of Excess Ammonia Emissions from In-Use Vehicles and the Implication for Fine Particle Control. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1053-1059.
- Fondazione Salvatori Maugeri, Radiello® Patent bei Fondazione Salvatori Maugeri-IRCCS Centro di Ricerche Ambientali - via Svizzera, 16 - 35127 PADOVA, Vertrieb über SUPELCO 595 North Harrison Road, Bellefonte, PA 16823 USA, [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com).
- Fuller, G.W., Green, D. (2006) Evidence for increasing concentrations of primary PM<sub>10</sub> in London. *Atmos. Environ.* **40**, 6134-6145.
- Gnauk, Th., Rolle, W., Spindler, G. (1997) Diurnal Variations of Atmospheric Hydrogen Peroxide Concentrations in Saxony (Germany). *Journal of Atmospheric Chemistry* **27**, 79-103.
- Günther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C. (1993) Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluations and Sensitivity Analyses. *J. Geophys. Res.*, **98**, 12609-12617.
- Hansen, B., Wyers, G.P., Nørnberg, P., Nemitz, E., Sutton, M.A. (1999) Intercalibration of a passiv wind-vane flux sampler against a continuous-flow denuder for the measurements of atmospheric ammonia concentrations and surface exchange fluxes. *Atmos. Environ.* **33**, 4379-4388.
- Hanst, Ph.L., Hanst, St.T. (1993) Infrared spectra for quantitative analysis of gases. Infrared Analysis Inc. 1334 N Knoltwood circle, Anaheim, CA 92801.

- Held, A., Wrzesinsky, T., Mangold, A., Gerchau, J., Klemm, O. (2002) Atmospheric phase distribution of oxidized and reduced nitrogen at a forest ecosystem research site. *Chemosphere* **48**, 697-706.
- Helmholz, E., Köster, M., Rienecker, H. (2007) Vergleich des Verhaltens zweier physikalischer, automatisierter Messverfahren für NH<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. Vortrag auf dem 42. Messtechnischen Kolloquium (MTK), Langenargen, Bodensee 14. bis 16. Mai 2007.
- Herrmann, H., Brüggemann, E., Frank, U., Gnauk, T., Löschau, G., Müller, K., Plewka, A., Spindler, G. (2006) A Source study of PM in Saxony by size-segregated Characterisation. *Journal of Atmospheric Chemistry* **55**, 103-130.
- Hildemann, L.M., Russel, a.G., Cass, G.R. (1984) Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experiment vs. Theory. *Atmos. Environ.* **18**, 1737-1750.
- Holtermann, C., Hartel, E. (2001) Nitrogen in agriculture as affected by mineral and compost fertilizers. I. A transportable system for the on-line-measurement of NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>) emissions from soil. *Phyton-Annales Rei. Botanicae* **41**, 95-106.
- Hueglin, Ch, Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, Ch., Vonmont (2005) Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.* **39**, 637-651.
- Kirchner, M, Jakobi, G., Feicht, E., Bernhardt, M., Fischer, A. (2005) Elevated NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> air concentrations and nitrogen deposition rates in the vicinity of a highway in Southern Bavaria. *Atmos. Environ.* **39**, 4531-4542.
- Hueglin, Ch., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, Ch., Vonmont (2005) Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.* **39**, 637-651.
- Kirchner, M, Braeutigam, S., Feicht, E.A., Kettrup, A. Krysl, S. (2002) Durchführung von Immissions- und Depositionsmessungen im Rahmen der Errichtung einer Anlage zur Junghennenaufzucht in Všeruby im Gebiet Eschlkam (Ldkr. Cham) Ermittlung der Amminiakimmissionskonzentration und der Ammonium- Nitratdeposition. Herausgeber GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH, Institut für Ökologische Chemie (in Zusammenarbeit mit Hygenisches Labor des Distriktes Klatovy) GSF-FE-Nr.: 76150, 58 Seiten.
- Kean, A.J., Harley, R.A. (2000) On-Road Measurement of Ammonia and Other Motor Vehicle Exhaust Emissions. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3535-3539.
- Keuken, M.P., Schoonebeck, C.A.M., van Wensveen-Louter, A., Slanina, S. (1988) Simultaneous sampling of NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ambient air by a wet annular denuder system. *Atmos. Environ.* **22**, 2541-2548.
- Knoth, O. und Wolke, R. (1998a) An explicit-implicit numerical approach for atmospheric chemistry-transport modelling. *Atmos. Env.*, **32**, 1785-1797.

- Knoth, O. und Wolke, R. (1998b) Implicit-explicit Runge-Kutta methods for computing atmospheric reactive flows. *Applied Numerical Mathematics*, **28**, 327-341.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., MCGraw, R. and Seinfeld, J. H. (1999) Ternary nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **D104**, 26,349 – 26,353.
- Lumpp, R. (2007) Messverfahren für Ammoniak in der Außenluft – Validierung von Langzeitdenudern und Passivsammlern. Vortrag auf dem 42. Messtechnischen Kolloquium, 14. bis 16. Mai 2007, Langenargen/Bodensee.
- Massmann, W.J. (1998) A Review of the molecular diffusivities of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO and NO<sub>2</sub> in air, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> near STP. *Atmos. Env.* **32**, 1111-1127.
- Misselbrook, T.H., Van der Weerden, T.J., Pain, B.F., Jarvis, S.C., Chambers, B.J., Smith, K.A., Phillips, V.R., Monin, A.S., Obukhov, A.M. (2000) Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmos. Environ.* **34**, 871-880.
- Myles, L, Meyers, T.,P., Robinson, L. (2006) Atmospheric ammonia measurements with an ion mobility spectrometer. *Atmospheric Environment*, **40**, 5745-5752.
- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, „LÜN: Untersuchungen zur Feinstaubbelastung PM<sub>10</sub>“, 5. Materialband für Maßnahmepläne nach der EU-Richtlinie zur Luftqualität
- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (2004) Aerosolbudget in einem landwirtschaftlich geprägten Gebiet in Niedersachsen (Kurzbericht). *Nachhaltiges Niedersachsen Heft 28* (ISSN: 0949-8265, 17 Seiten)
- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (2004) MODMESS Modellgestützte Analyse der PM- und Ozonbelastungen an den Stationen Bösel und Hannover, 2. Materialband für Maßnahmepläne nach der EU-Richtlinie zur Luftqualität. *Nachhaltiges Niedersachsen, Heft 27* (ISSN: 0949-8265) 79 Seiten.
- OMNISENS SA (1999-2005) Riond Bosson 3, CH-1110 Morges, User Manual TGA-GUI Version 5, 2006.01.25.
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., Allegroni, I. (2002) Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmos. Environ.* **36**, 5385-5394.
- Perrino, C., Gherardi, M. (1999) Optimization of the coating layer for the measurement of ammonia by diffusion denuders. *Atmospheric Environment* **33**, 4579-4587.
- Pierce, T. E., Lamb, B. K., Van Meter, A. R. (1990) Development of a biogenic emissions inventory system for regional scale air pollution models. 83th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, Pittsburgh, P.A., paper 90-94.3.
- Plessow, K., Spindler, G., Zimmermann, F., Matschullat, J. (2005) Seasonal variations and interactions of N-containing gases and particles over a coniferous forest, Saxony, Germany. *Atmos. Environ.* **39**, 6995-7007.

- Pushkarsky, M.B., Webber, M.E., Patel, C.K.N. (2003) Ultrasensitive ambient ammonia detection using CO<sub>2</sub>-laser-based photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics* **B77**, 381-385.
- Pushkarsky, M.B., Webber, Baghdassarian, O., Narasimhan, L.R., M.E., Patel, C.K.N. (2003) Laser-based photoacoustic ammonia sensors for industrial applications. *Applied Physics* **B75**, 391-396.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A. (2004) A European aerosol phenomenology – 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* **38**, 2579-2595.
- Rabl, B., Scholz, W. (2005) Wechselbeziehungen zwischen Stickstoffoxid- und Ozon-Immissionen. *Immissionsschutz*, **10**, 21-25.
- Rahmenrichtlinie 96/62/EG des Rates der Europäischen Union vom 27.9.1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität sowie Tochterrichtlinie 1999/30/EG vom 22.4.1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft.
- Renner, E., Hinneburg, D., Heinrich, B., Schröder, W., Theiss, D., Wolke, R. (2005) Modellierung der Sekundärpartikelbildung und -ausbreitung von Großfeuerungsanlagen in Sachsen. Abschlussbericht zum FuE-Vorhaben. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (LfUG) Dresden und Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. Leipzig, 1-71.
- Renner, E. und Münzenberg, A. (2003) Impact of Biogenic Terpene Emissions from *Brassica napus* on Tropospheric Ozone over Saxony (Germany). *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **10**, 147-153.
- Scotoni, M., Rossi, A., Bassi, d., Buffa, R., Iannotta, S., Boschetti, A. (2006) Simultaneous detection of ammonia, methane and ethylene at 1.63  $\mu$ m with diode laser photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B-Laser and optics* **82**, 495-500.
- Schaap, M., Stern, R., Tarrason, L., Vignati, E., Volta, M., White, L., Wind, P. and Zuber, A. (2007) CityDelta: A model intercomparison study to explore the impact of emission reductions in European cities in 2010. *Atmos. Environ.*, **41**, 189-207.
- Schaap, M., van Loon, M. ten Brink, H. M., Dentener, F. J., Builtjes, P. J. H. (2004) Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 857-874.
- Schilt, s., Thévenaz, L., Niklés, M., Emmenegger, L., Hüglin, Ch. (2004) Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications. *Spectrochimica Acta Pat A* **60**, 3259-3268.
- Seinfeld. J. H., Pandis, S., N.: Atmospheric chemistry and physics. New York: John Wiley and Sons Inc. 1998, 1326 S

Simpson, D., Fagerli, H., Jonson, J. E., Tsyro, S., Wind P. (2003) Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe. PART I, Unified EMEP Model Description. EMEP/MS-CHEM: EMEP Status Report 2003, ISSN 0806-4520.

Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S. (1997) A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.*, **102**, 25847-25879.

Stohl, A., Williams, E., Wotawa, G., Kromp-Kolb, H., (1996) A European inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone. *Atmos. Environ.* **30**, 3741-3755.

Stratmann, E., Siebert, H., Spindler, G., Wehner, B., Althausen, D., Heintzenberg, J., Hellmuth, O., Rinke, R., Schmieder, U., Seidel, C., Tuch, T., Uner, U., Wiedensohler, A., Wandinger, U., Wendisch, M., Schell, D., Stohl, A. (2003) New-particle formation events in a continental boundary layer: First results from the SATURN experiment. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **3**, 1445-1459.

Spindler, G., Müller, K., Brüggemann, E., Gnauk, T., Herrmann, H. (2004) Long-term size-segregated characterization of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> at the IfT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany). *Atmos. Environ.* **38**, 5333-5347

Spindler, G., Teichmann, U., Sutton, M.A. (2001a) Ammonia dry deposition over grassland – Micrometeorological flux-gradient measurements and bi-directional flux calculations using an Inferential Modell. *Q.J.R.Meteorol.Soc.* **127**, 795-814.

Spindler, G., Brüggemann, E., Grüner, A., Herrmann, H. (2001b) Bestimmung des trockenen NH<sub>3</sub>-Eintrages mit Hilfe von Passivsammlern, Projekt: VASKO (Verfahren Ammoniak sammelnder Windfahnen im Vergleich zu einer konventionellen Gradiententechnik). UBA-Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 298 42 290, 55 Seiten.

Spindler, G., Müller, H., Herrmann (1999) Main particulate matter components in Saxony (Germany) - Trends and sampling aspects. *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* **6**, 89-94.

Spindler, G., Mölders, N., Hansz, J., Beier, N., Kramm, G. (1996) Determining the dry deposition of SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, and NO<sub>2</sub> at the SANA core station Melpitz. *Meteorol. Zeitschrift, N.F.* **5**, 205-220.

Spindler, G., Gnauk, T., Rolle, W. (1989) Ein einfaches nasschemisches Verfahren zur Charakterisierung von Immissionen. *Z. Chem.* **29**, 257-258.

Suto, M., Lee, L.C. (1983) Photodissociation of NH<sub>3</sub> at 106-200 nm, *J.Chem.Phys.*, **78**, 4515-4522.

Sutton, M. A., Dragosits, U., Tang, Y. S., Fowler, D. (2000) Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmos. Environ.* **34**, 855-869.

Tang, I.N., Munkelwitz, H.R. (1993) Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmos. Environ.* **27A**, 467-473.

Thöni, L. (2007) persönliche Mitteilung.

Thöni, L., Seitler, E. (2006) Ammoniak-Immissionsmessungen in der Schweiz 2000 bis 2005. Im Auftrag des Bundesamts für Umwelt – BAFU der OSTLUFT und des Kantons Luzern, 33 Seiten Bezugsquelle: BAFU, Abteilung Luftreinhaltung und NIS, CH 3003 Bern Fax ++41 313240137 oder pdf Download: [www.environnementsuisse.ch/imperia/md/content/luft/fachgebiet/d/grundlagen/nh3\\_immissionsmessungen\\_2000\\_05.pdf](http://www.environnementsuisse.ch/imperia/md/content/luft/fachgebiet/d/grundlagen/nh3_immissionsmessungen_2000_05.pdf).

Thöni, L., Seitler, E. (2002) Messung von Stickstoffdioxid mit Passivsammlern des Palmes-Typs-Praktische Erfahrungen und Resultate aus der Stadt Zürich, der Ostschweiz und dem Fürstentum Liechtenstein (Ostluft) UGZ-FB LB Bericht Nr. 20020211 veröffentlicht auch in VDI-Berichte Nr. 1656, 2002 (14 Seiten).

Trebs, I., Metzger, s., Meixner, F.X., Helas, G., Hoffer, A., Rudich, Y., Falkovich, A.H., Moura, M.A.L., da Silva Jr., R.S., Artaxo, P., Slanina, J., Andreae, M.O. (2005). The NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NO<sub>3</sub>-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O aerosol system and its gas phase precursors at a pasture site in the Amazon Basin: how relevant are mineral cations and soluble organic acids? *Journal of Geophysical Research* **110**, D07303.

UBA-Bericht (2004) “Episodenhafte PM<sub>10</sub>-Belastung in der Bundesrepublik Deutschland in den Jahre 2000 – 2003”.

UBA-Texte 69/02: Jahresbericht 2001 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes.

Veldt, C. (1991) The use of biogenic VOC measurements in emission inventories. TNO report 91-323, TNO Institute of Environmental and Energy Technology, Apeldoorn, The Netherlands.

Walker, J, Spence, P., Kimbrough, s., Robarge, w. (2007) Inferential model estimates of ammonia dry deposition in the vicinity of a swine production facility. *Atmos. Environ.* Doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06004. in press.

Walker, J.T., Whittall, D.R., Robarge, W., Paerl, H.W. (2004) Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. *Atmospheric Environment* **38**, 1235-1246.

Williams, E. A., Günther, A., Fehsenfeld, F. C. (1992) An inventory of nitric oxide emissions from soils in the United States. *J. Geophys. Res.*, **97**, 7511-7519.

Winiwarter, W. und Züger, J. (1996) Pannonisches Ozon Projekt, Teilbericht Emissionen. Endbericht, Seibersdorf Report OEFZS-A-3817.

Wolke, R., Hellmuth, O., Knoth, O., Schröder, W., Heinrich, B., Renner, E. (2004a) The chemistry-transport modeling system LM-MUSCAT: Description and CITYDELTA applications. C. Borrego und S. Incecik (Ed.). In: *Air Pollution Modeling and its Application XVI*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 427-439.

Wolke, R., Knoth, O., Hellmuth, O., Schröder, W., Renner., E. (2004b) The parallel model system *LM-MUSCAT* for chemistry-transport simulations: Coupling scheme, parallelization and applications. G.R. Joubert, W.E. Nagel, F.J. Peters and W.V. Walter (Ed.). In: *Parallel Computing: Software Technology, Algorithms, Architectures, and Applications*. Elsevier, 363-370.

Wolke, R. und Knoth, O. (2000) Implicit-explicit Runge-Kutta methods applied to atmospheric chemistry-transport modelling. *Environmental Modelling and Software*, **15**, 711-719.

Wyers, G.P., Otjes, R.P., Slanina, J. (1993) A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange of ammonia. *Atmos. Environ.* **27A**, 2085-2090.