

Photoakustische Messung der NH₃-Konzentration in Niedersachsen und Sachsen – Praktische Erfahrungen und Ergebnisse der Modellierung aus dem Projekt AMMONISAX

Dr. **G. Spindler**, Dr. **E. Brüggemann**, Dr. **T. Gnauk**, Dipl. Ing.
A. Grüner, Prof. Dr. **H. Herrmann**, Prof. Dr. **E. Renner**, Dr. **R. Wolke**
Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Leipzig (IfT);

Dipl. Phys. **M. Koester**, staatl. gepr. Techniker **E. Helmholz**,
staatl. gepr. Techniker **H. Rienecker**
Staatliches Gewerbeaufsichtsamt, Hildesheim (GAA)

Kurzfassung:

Ammoniak (NH₃) ist das wichtigste basische Spurengas in der Atmosphäre und wird hauptsächlich durch landwirtschaftliche Prozesse, aber auch aus Kraftfahrzeugen mit Katalysator und von Industrieprozessen emittiert. Es wird ein automatisches photoakustisches Verfahren zur Quantifizierung von gasförmigen NH₃ in der Atmosphäre detailliert vorgestellt. Dieses Verfahren wurde an drei unterschiedlichen Standorten getestet und die Ergebnisse mit zwei anderen kontinuierlichen Messverfahren und Ergebnissen von Passivsammlern für NH₃ verglichen. Durch Neutralisation von sauren Komponenten trägt NH₃ zur Bildung von Partikelmasse PM (hauptsächlich als Ammoniumsulfat und –nitrat) bei. Diese Bildung anorganischer sekundärer Partikelmasse aus gasförmigen Vorläufersubstanzen wurde unter unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen mit einem Chemie-Transport-Modell simuliert. Die Ergebnisse wurden mit PM₁₀-Messungen verglichen.

Abstract:

Atmospheric ammonia (NH₃) is the major alkaline trace gas in the atmosphere mainly emitted from agriculture, but also in exhaust from vehicles with catalytic converter and from industrial processes. An automatic photo-acoustic device for NH₃ detection is presented in detail. This device was tested at three different sites and the results were compared with two other continuous devices and results of passive sampling of NH₃. Ammonia contributes with acid gases via neutralization to the formation of particulate matter PM (mainly as Ammonium sulphate and nitrate). This formation of secondary inorganic particle mass from gaseous precursors was simulated using a chemical transport model for different meteorological situations. The model results were compared with PM₁₀ measurements.

1. Einleitung

Vor dem Hintergrund vergleichsweise hoher Belastungen durch die Luftschadstoffe NH_3 und 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 die komplexe Forschungsaufgabe AMMONISAX vereinbart [1]. Dabei wurden sowohl experimentelle Aufgaben zum Vergleich vorhandener Messverfahren für NH_3 und NO_2 und zur möglichen Einführung eines neuen physikalischen 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 (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 [2], aus Industrieprozessen und anderen Quellen [3] aber auch Kraftfahrzeugen mit Dreiwegekatalysatoren [4, 5, 6] emittiert. Eine zusätzliche NH_3 -Emission wird von Dieselfahrzeugen als Nebenprodukt der Harnstoffverwendung, z.B. beim AdBlue®-Verfahren, erwartet [7]. Die Verweilzeit von Ammoniak in der Atmosphäre liegt im Bereich von Stunden. Damit wirkt 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 [8, 9]. Die verstärkte Deposition von Ammoniak führt zur Versauerung und zur Nährstoffanreicherung in Ökosystemen (Eutrophierung). Die Depositionseinträge von reduziertem Stickstoff sind in landwirtschaftlich genutzten Gebieten oft größer als die des oxidierten Stickstoffs [10].

Durch Neutralisation von sauren Komponenten, wie Salpetersäure (Entstehung durch Oxidation von NO_2) und Schwefelsäure (Entstehung durch Oxidation von SO_2), kann NH_3 zur sekundären Bildung von Partikelmasse (hauptsächlich Ammoniumsulfat und -nitrat) beitragen [11, 12, 13, 14, 15]. Ammoniumnitrat steht im thermischen Gleichgewicht mit Ammoniak und Salpetersäure [16, 17, 18]. Die Ammoniumsalze können in Partikeln als Ammoniumsulfat oder abhängig von Temperatur und Feuchte als Ammoniumnitrat über weite Strecken transportiert, dann trocken deponiert oder mit dem Regen ausgewaschen

werden [19, 20]. Der Transport und die heterogene Kondensation von sekundär gebildeter anorganischer Partikelmasse wird im Chemie-Transport-Modell LM-MUSCAT [21, 22] simuliert.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, die Ammoniakkonzentration in der Troposphäre zu messen, z.B. mit Passivsammlern, die das basische Ammoniak an sauren Oberflächen absorbieren [23, 24, 25]. Ammoniak kann nach Oxidation zu Stickoxiden mit Hilfe eines modifizierten Chemilumineszenzdetektors quantifiziert werden. Das Verfahren wurde von Mitarbeitern des Gewerbeaufsichtsamtes Hildesheim angewandt und weiterentwickelt [26]. Es wurde deshalb im hier beschriebenen Vorhaben für Vergleichsmessungen eingesetzt.

Ein wesentliches Problem stellt bei der Konzentrationsmessung von NH_3 in der Troposphäre die Trennung von gasförmigem NH_3 und Ammonium aus Partikeln dar. Es wurden dafür kontinuierlich arbeitende nasschemische Methoden entwickelt, die eine Trennung zwischen Gas- und Partikelphase erlauben. Weit verbreitet sind rotierende, laminar durchströmte, nasse Ringspalt-denuder [27]. Hier wird das gasförmige NH_3 durch Absorption in einer sauren Natriumhydrogensulfatlösung oder Wasser von der Partikelphase, die den Denuder unverändert verlässt, abgetrennt. Die Detektion erfolgt als NH_4^+ nach basischer Verdrängung als NH_3 . Das gasförmige NH_3 diffundiert durch eine Membran in hochreines Wasser und wird als NH_4^+ konduktometrisch quantifiziert. Dieses Messprinzip wurde realisiert im Ringspalt-denudersystem AMANDA [28], das auch von den Autoren von 1994 bis 2002 eingesetzt wurde [9]. Die hier vorgestellte AiRRmonia® ist ein Ammoniakmessgerät, in dem das beschriebene nasschemische Verfahren stark miniaturisiert von der Firma MECHATRONICS (NL) realisiert wurde. Die AiRRmonia® wurde ebenfalls für Vergleichsmessungen angewandt.

Auch bei der getesteten photoakustischen NH_3 -Messung [29], wie sie im TGA 310 von der Firma OMNISENS (CH) für Messungen in der Troposphäre realisiert wurde, müssen Partikel in geeigneter Form abgetrennt werden. Eine optische Detektion von NH_3 mit einem DOAS (Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie) ist möglich. Oftmals sind aber die Nachweisgrenzen dieser Methode zu hoch, um die meist geringen Konzentrationen von NH_3 in der Troposphäre zu erfassen. Inzwischen ist auch die physikalische Detektion von NH_3 mit Hilfe von Diodenlasern [30] erfolgreich.

2. Photoakustische NH_3 -Messung mit dem TGA 310

Es wurden Ammoniak und Wasser mit Hilfe eines gepulsten CO_2 -Isotopenlasers im Messsystem TGA 310 photoakustisch [29] quantifiziert. Dieses Messverfahren ist nach

Angaben der Hersteller (OMNISENS, CH) und eigenen Erfahrungen hochstabil. Die Empfindlichkeit der Messung wird durch ein spezielles Design der photoakustischen Messzelle wesentlich gesteigert (akustischer Resonator). Es wird dafür die Modulationsfrequenz des Lasers so adjustiert, dass durch eine Mehrfachreflexion der Schallwellen an den Wänden der thermostatierten Messzelle (Bild 1) eine akustische Resonanz entsteht. Damit kann eine Signalverstärkung um den Faktor 500 erreicht werden.

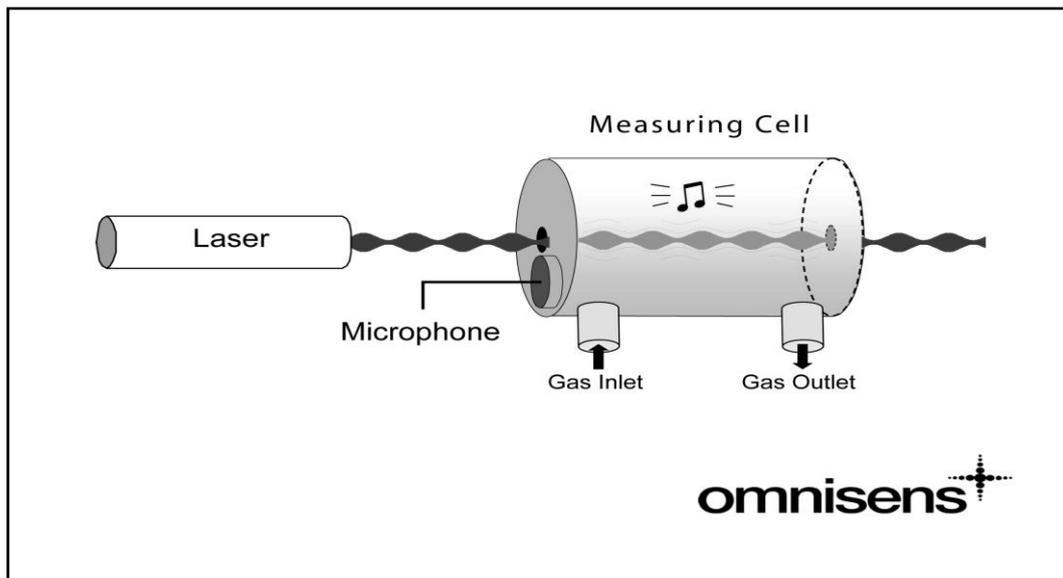


Bild 1: Schematische Darstellung der photoakustischen Messzelle (Quelle: OMNISENS, CH)

Die photoakustische Messeinheit wird kalibriert mit Zertifikat geliefert. Diese Kalibration erfolgte bei OMNISENS mit ammoniakfreier Luft und 50 ppm Ethylen, entsprechend 1001,1 ppb NH_3 . Dieser Wert ist für eine Messung in der Umwelt eigentlich zu hoch, weshalb vom Betreiber eine Kalibrierstrategie mit Hilfe exakt eingestellter NH_3 -Konzentrationen im atmosphärenrelevanten Bereich von 2 bis 30 ppb aus einer Permeationsquelle entwickelt wurde. Die Überprüfung der Permeationsquelle erfolgte UV-spektroskopisch. Dafür wurde ein Spektrometer Lambda 800 von PERKIN ELMER (USA) verwendet (Spaltbreite 0,2 nm, Gaszelle: innenliegendes Spiegelsystem, Weglänge 211 cm). Die Absorptionsmessung erfolgte bei ca. 201,2 nm [31]. Eine NH_3 -Messung unter troposphärischen Bedingungen ist nur dann möglich, wenn die Messung über zwei Kanäle erfolgt, da vom verwendeten Laser auch das in der Troposphäre in stark wechselnden Konzentrationen enthaltene Wasser detektiert wird. Im Messsystem TGA 310 wird ständig die zu messende Luft über einen Kanal (NH_3 und Wasser + „Sonstiges“) direkt angeboten. In einem zweiten parallelen Kanal wird in einem laminar durchströmten Ringspaltendenuder NH_3 durch Diffusion an die zitronensäure-beschichteten Wände des Denuders aus der Luft entfernt [32] (Wasser +

„Sonstiges“). Durch eine alternierende Beprobung (Umschaltzyklus hier 10 Minuten) der beiden Luftströme ist es möglich, die NH_3 -Konzentration aus der Differenz der Signale zu berechnen und den Einfluss von Wasser und „sonstigen Substanzen“ auszuschließen (vgl. Bild 2). Atmosphärische Partikel werden auf den vor der Messzelle angebrachten Filtern zurückgehalten. In nur einem Ansaugkanal verursachen solche Filter bei der NH_3 -Messung einen Memory-Effekt durch ein unkontrolliertes „Abdampfen“ von sich bei niedrigen Temperaturen und hoher Luftfeuchte ansammelnden thermisch bei geringer Luftfeuchte aber als NH_3 und HNO_3 flüchtigen Ammoniumnitrats. Durch die kontinuierliche Durchströmung parallel in beiden Kanälen verändern sich beide Filter nahezu gleichmäßig, so dass dieser Effekt durch die Differenzbildung für den kurzen Zeitraum von 10 Minuten weitestgehend ausgeglichen wird. Das Funktionsprinzip der Probenahme veranschaulicht Bild 2.

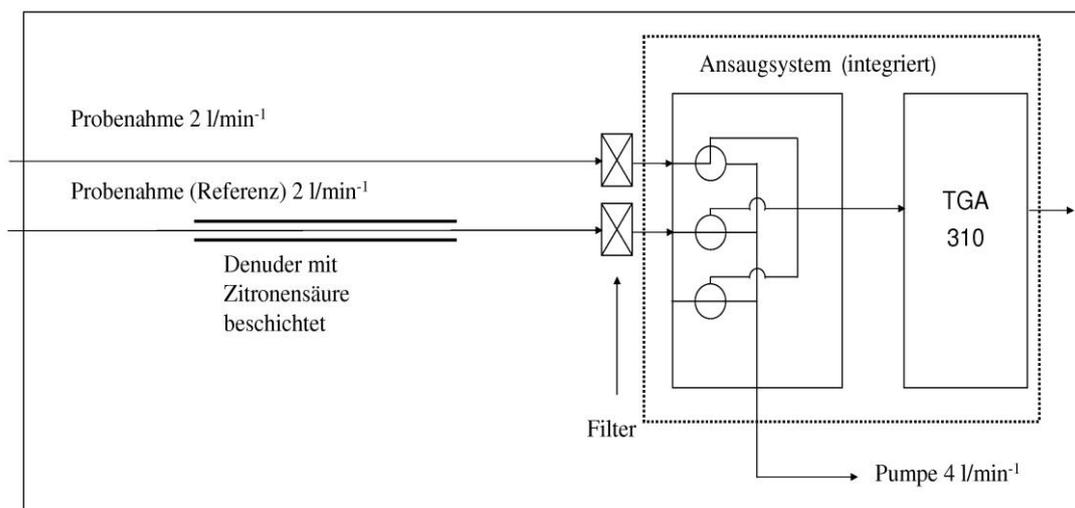


Bild 2: Veranschaulichung der alternierenden Probenahme in zwei parallelen Kanälen.

Im Kanal mit Denuder wird NH_3 vollständig aus dem angesaugten Luftstrom entfernt.

Zur Entfernung atmosphärischer Partikel dienen die vorgeschalteten Teflonfilter.

Da sich die Wasserdampfkonzentration in der Troposphäre zeitweise sehr schnell ändern kann, wird sie zusätzlich mit einem Präzisionshygrometer registriert und damit das NH_3 -Signal intern korrigiert. Die Software des TGA 310 bietet die Möglichkeit, die Schaltzeiten zwischen den Kanälen auszuwählen und ein „Diagnostik-Bildschirm“ (Bild 3) gestattet die Online-Verfolgung der Messung. Im ausgewählten 10-minütigen Schaltzyklus erfolgt die Messung jeweils 4mal für 30 Sekunden für den Kanal mit bzw. ohne Denuder. In den Übergangszeiten liegen jeweils sechs 30 Sekundenmessungen. Abbildung 4 zeigt den Bildschirm für den Verlauf einer NH_3 -Messung. Ein umfassendes Softwarepaket erlaubt die Datenablage in Archiven und einen komfortablen Export als Excel-Files.

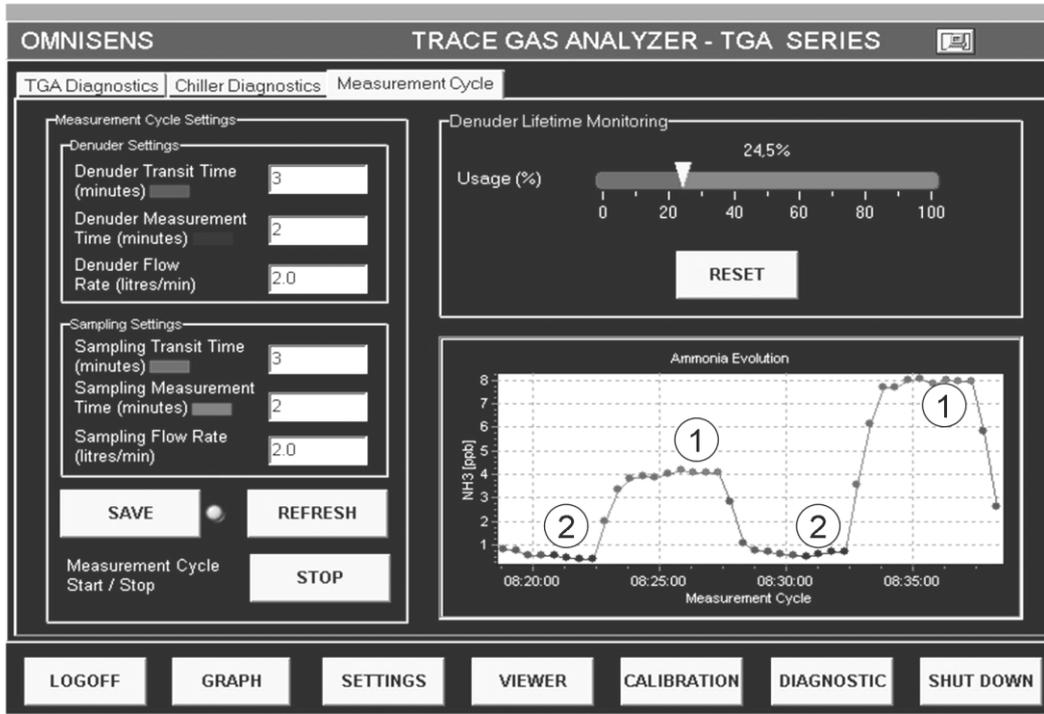


Bild 3: Diagnostik-Bildschirm während einer Messung, (2) Kanal über Denuder, (1) Kanal ohne Denuder. Es sind zwei vollständige Messzyklen zu sehen.



Bild 4: Verlauf einer Messung über 36 Zyklen (hier als „Event“ bezeichnet). Angezeigt ist die für den letzten Zyklus berechnete Konzentration.

3. Ergebnisse der Vergleichsmessungen an drei Standorten in Deutschland

Es wurden nach umfangreichen Labortests des TGA 310 Vergleichsmessungen mit zwei anderen kontinuierlichen NH_3 -Messverfahren auf der Basis von Halbstundenmitteln ausgeführt. Die Vergleichsverfahren waren das modifizierte Chemilumineszenzverfahren [26] und das nasschemische Messverfahren wie es in der AiRRmonia® (MACHATRONICS, NL) realisiert ist [28, 33]. Weiterhin wurden auf der Basis von Monatsmitteln Passivsammler nach FERM [34] und Radiello-Sammler [35] mit in den Vergleich einbezogen. Es wurde angestrebt, die Vergleichsmessungen an drei möglichst unterschiedlichen Standorten nacheinander durchzuführen. Dabei wurde jeder Standort für drei Monate beprobt. Die Standorte waren die IfT-Forschungsstation Melpitz bei Torgau, diese Station steht für den ländlichen Hintergrund mit eher geringen NH_3 -Konzentrationen, die Station Bösel des LÜN (Lufthygienisches Überwachungssystem Niedersachsen), diese Station steht für starke NH_3 -Emissionen aus Nutztierhaltung, und die LÜN-Verkehrsstation in der Göttinger Straße in Hannover, diese Station steht für starke Belastung durch KfZ-Emissionen. Diese drei Stationen liegen entlang eines „Transect“ mit von Bösel nach Melpitz zunehmender Kontinentalität. Ausführliche Beschreibungen der Standorte und der Verfahren der Vergleichsmessungen findet sich im Abschlussbericht zum Projekt AMMONISAX [1].

Das Ergebnis einer vergleichenden Labormessung von vorgegebenen NH_3 -

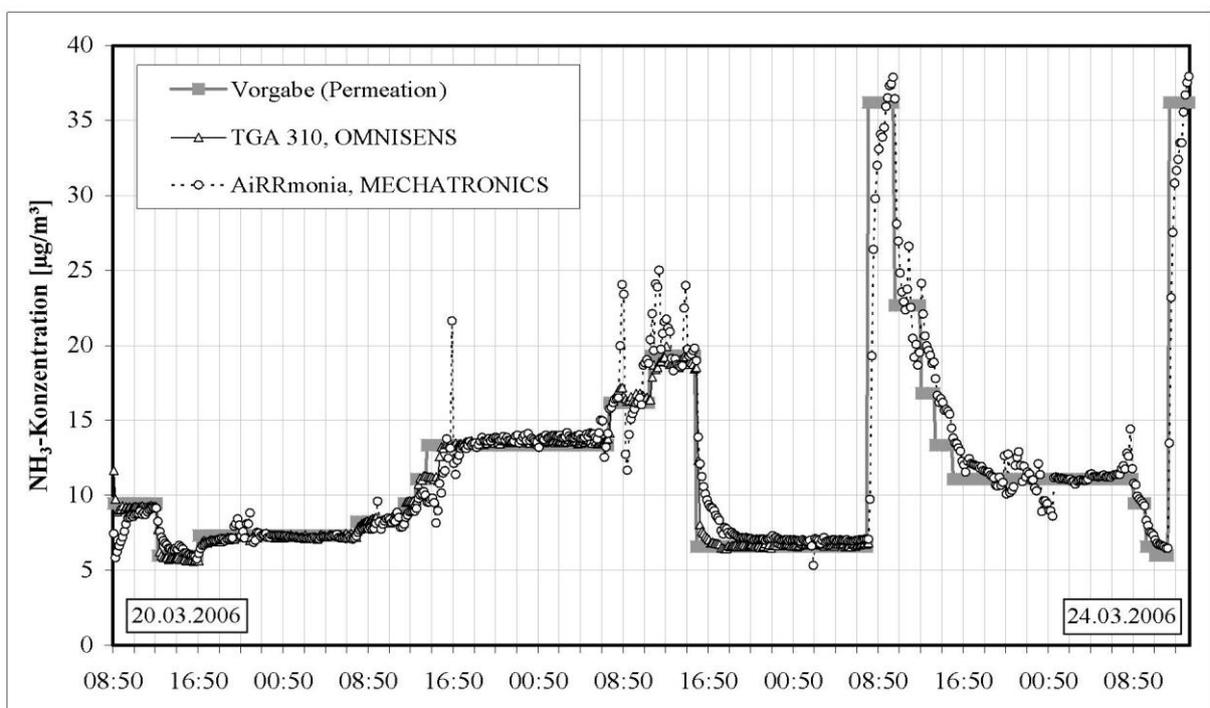


Bild 5: Vergleich TGA 310 und AiRRmonia® für vorgegebene NH_3 -Konzentrationen.

Kalibriergaskonzentrationen für das TGA 310 mit der AiRRmonia® zeigt Bild 5. Es ist zu sehen, dass das in der AiRRmonia® realisierte nasschemische Verfahren kurzzeitige Abweichungen von der vorgegebenen Konzentration und bei Konzentrationsänderungen eine gewisse Trägheit zeigt. Beide Verfahren messen die vorgegebenen Konzentrationen in guter Übereinstimmung. Bild 6 zeigt Vergleichsmessungen von der LÜN-Sation Bösel zwischen dem TGA 310, der AiRRmonia® und der modifizierten Chemilumineszenzmessung. In Bösel gibt es hohe mittlere NH_3 -Konzentrationen - bedingt durch landwirtschaftliche Emissionen. Diese Vergleichsmessungen sind ein Beispiel aus dem AMMONISAX-Projekt.

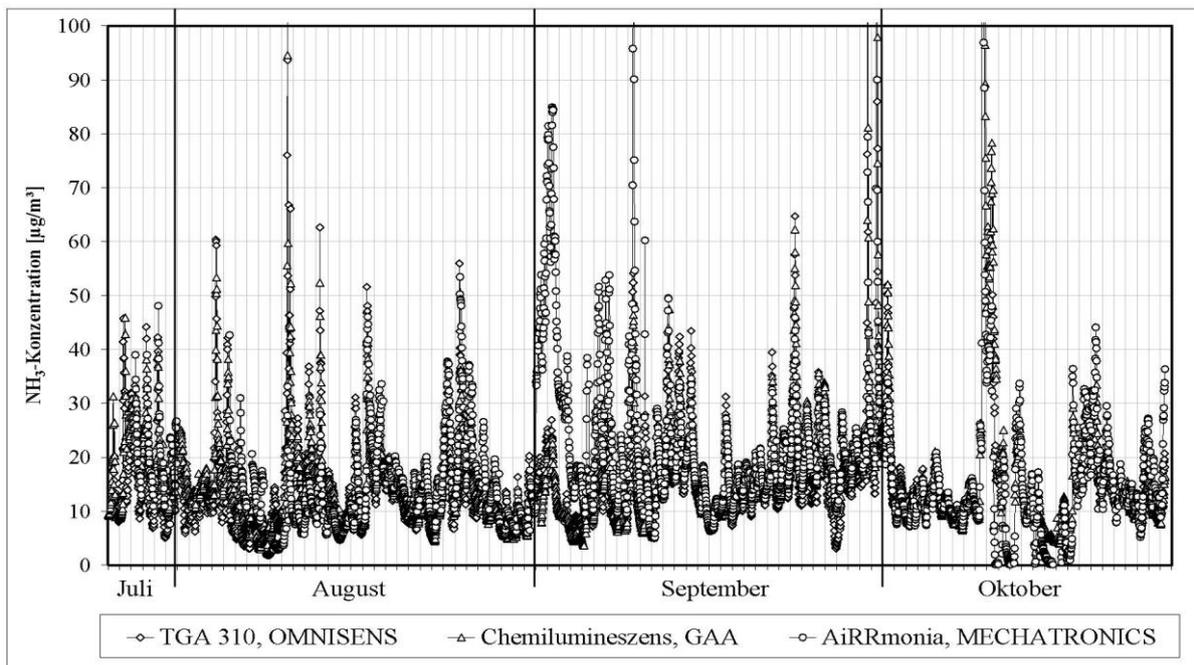


Bild 6: Ergebnis der dreimonatigen Vergleichsmessung an der Station Bösel im Jahr 2006.

Bild 6 zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der Ergebnisse aller drei Messverfahren. Die zeitweise etwas höheren Werte, gemessen mit der AiRRmonia®, könnten ihre Ursache in einer Veränderung der Membran und ein Eindringen von Luft in das Spritzensystem haben. Das TGA 310 zeigt nach kurzzeitig hohen Konzentrationen einen gewissen Memoryeffekt, bedingt durch die bei geringeren Konzentrationen mögliche Freisetzung von chemisch nicht umgesetzten NH_3 aus dem Denuder. Hier nicht näher dargestellte Ergebnisse zeigen für das TGA 310 und die Chemilumineszenz im Gegensatz zur AiRRmonia® eine gute Reproduktion von extrem hohen Messwerten ($> 150 < 600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Die zusammenfassenden Ergebnisse der NH_3 -Vergleichsmessungen für kontinuierliche Verfahren und Passivsammler an drei Standorten, wie sie nacheinander in AMMONISAX

durchgeführt wurden, zeigt Bild 7. Deutlich zu sehen ist, dass die mittleren NH_3 -Konzentrationen unterschiedlich waren. Für Melpitz und Bösel zeigen alle Messungen, bis auf die AiRRmonia® im September in Bösel, eine gute Übereinstimmung. An der Verkehrstation in Hannover wurden mit der modifizierten Chemilumineszenz im November

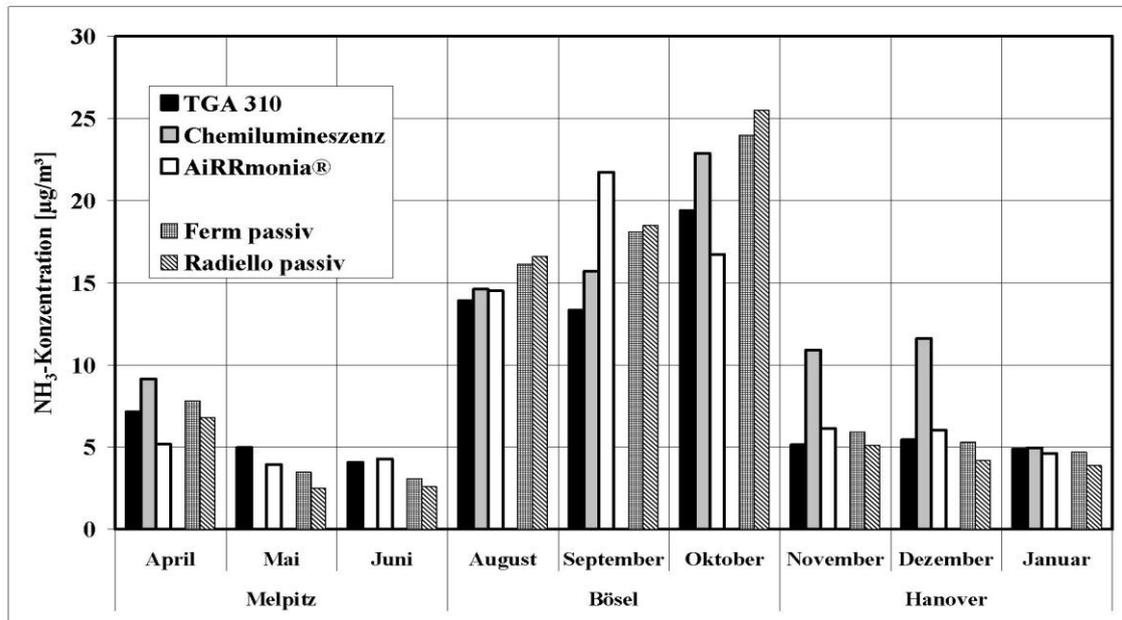


Bild 7: Zusammenfassung der Ergebnisse der Vergleichsmessungen des TGA 310 mit kontinuierlichen und Passivsammler-Messungen auf der Basis Monatsmittel (Jahr 2006) in Melpitz, Bösel und Hannover.

und Dezember erheblich zu hohe Werte gemessen. Hier könnten die in der verkehrsreichen Straße wechselnden Konzentrationen und Konzentrationsverhältnisse von unterschiedlichen Stickstoffverbindungen katalytisch unterschiedlich stark auf den Umsatz von Luftstickstoff zu NO bei den hohen Temperaturen des Oxidationskonverters wirken (positiver Artefakt). Die AiRRmonia® kann NH_3 kontinuierlich messen. Die Tests haben gezeigt, dass das nasschemische Verfahren eines hohen Betreuungsaufwandes bedarf und bei Frost nicht ohne weiteres einsetzbar ist. Eine Quantifizierung von NH_3 ist mit den getesteten Passivsammlern sehr gut möglich, jedoch nur dann sinnvoll, wenn Langzeitmittelwerte ausreichend sind. Mit dem TGA 310 ist ein Messsystem verfügbar, dass durch die innovative Trennung von NH_3 von der Partikelphase und dem Ausschluss des Einflusses der in der Troposphäre stark schwankenden Feuchte eine photoakustische Quantifizierung von NH_3 möglich macht. Die photoakustische Messzelle erwies sich für Messungen in einem weiten Konzentrationsbereich ($0,2$ bis ca. $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$) als sehr langzeitstabil. Mit einigen Modifikationen sollte ein Betrieb im Messnetz möglich sein.

4. Das Chemie-Transport-Modells LM-MUSCAT

Das angewandte Chemie-Transport-Modell [22] diente der Simulation unterschiedlicher Belastungssituationen. Es sollte im Projekt AMMONISAX die Frage beantwortet werden inwieweit Senkungen der NH_3 -Emissionen, insbesondere in den Gebieten mit hohen landwirtschaftlichen Emissionen, die PM_{10} -Belastung verringern können.

Wesentlicher Bestandteil des angewandten Modellsystems ist das operationelle Vorhersagemodell LM (**Lokal-Modell**) des Deutschen Wetterdienstes (DWD) [36]. Die vertikale Gitterauflösung dieses Modells beruht auf einer Einteilung der Atmosphäre in 50 orographiefolgenden Schichten (unterste Schicht ca. 65 m). Damit ist das LM in der Lage, die Eigenschaften der bodennahen Grenz- und Mischungsschicht nachzubilden. Das nicht-hydrostatische, kompressible Modell ist auf räumlich begrenzte (mesoskalige) Gebiete anwendbar. Zur Steuerung seiner Randwerte benötigt es das erdumspannende Global-Modell GME des DWD. Die Berechnung des Transportes und der Umwandlung chemischer Spurenstoffe in der Atmosphäre erfolgt im Chemie-Transport-Modell MUSCAT (**Multi-Scale Chemistry Aerosol Transport Model**) [21, 37]. Zu den modellierten dreidimensionalen Transport-Prozessen zählen Advektion, turbulente Diffusion, Sedimentation sowie trockene und nasse Deposition. Die erforderlichen Massenflüsse und andere Parameter bezieht das Modell aus dem meteorologischen Treibermodell LM, mit dem es online gekoppelt ist. Bestandteile des Modells sind ein Emissionsmodell, ein Gasphasenchemie-Mechanismus und ein Aerosolmodul zur Beschreibung der luftchemischen bzw. aerosol-dynamischen Prozesse. Der verwendete Gasphasenchemie-Mechanismus RACM (**R**egional **A**tmospheric **C**hemistry **M**odel) [38] beschreibt die Reaktionen unterschiedlicher Spurengase unter Berücksichtigung von Sonnenstand und Bewölkung. Das Aerosolmodul ist ein massebasierter Mechanismus, der die heterogene Kondensation von sekundärem anorganischem Material auf vorhandene Aerosolpartikel beschreibt, Bild 8.

5. Beispiel für Modellergebnisse zur sekundären Partikelmassebildung

Die Simulationsergebnisse entlang des AMMONISAX Transects für die Konzentrationen der Vorläufergase SO_2 , NO_2 und NH_3 , sowie von Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und PM_{10} sind dargestellt für den 7. Mai 2006 im Bild 9 (östliche Anströmung) und für den 26. Mai 2006 im Bild 10 (westliche Anströmung). Für die östliche Anströmung am 7. Mai 2006 wurden im gesamten Untersuchungsgebiet südlich des Transect Bösel (Südoldenburg), Hannover, Melpitz moderate Konzentrationen für SO_2 zwischen 5 und $10 \mu\text{g m}^{-3}$ und für NO_2 von 10 bis

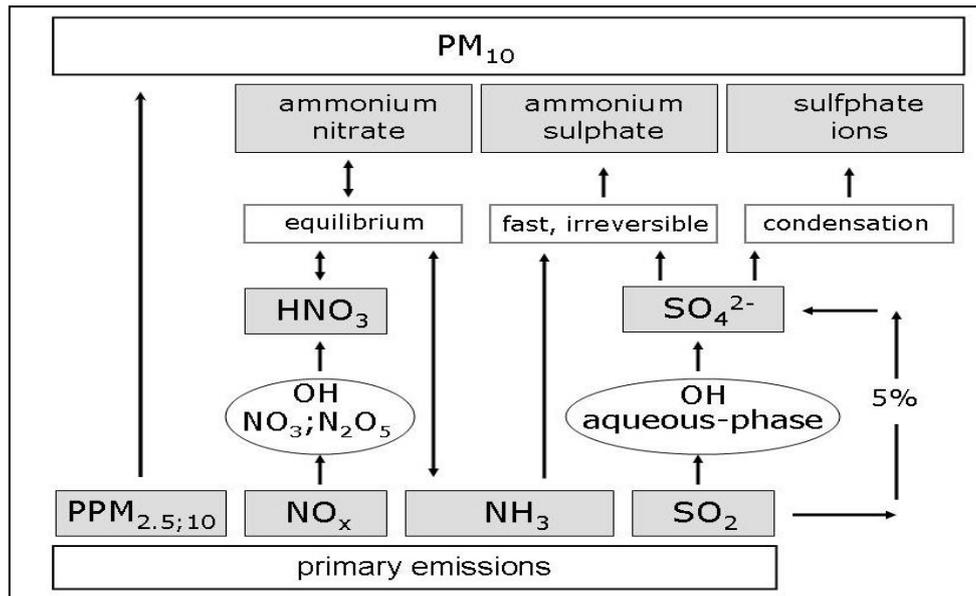


Bild 8: Bildungspfade des sekundären anorganischen Aerosols im Chemie-Transport-Modell MUSCAT (Aerosolmodul), PPM primäres PM.

15 $\mu\text{g m}^{-3}$ berechnet (beide nicht im Bild 9 gezeigt). Die gezeigten NH₃-Konzentrationen sind in Sachsen-Anhalt und Sachsen gering, sind aber in Niedersachsen und den Benelux-Ländern mit 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ deutlich höher. Für PM₁₀ wurden im gesamten Untersuchungsgebiet ca. 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ berechnet. Der Anteil sekundär gebildeten Ammoniumsulfates beträgt dabei ca. 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, während im gesamten Gebiet praktisch kein Ammoniumnitrat gebildet wird (Bild 9). Im Untersuchungsgebiet herrschte zu diesem Zeitpunkt eine extrem trockene und warme Witterung. Unter diesen Bedingungen ist das Gleichgewicht zwischen partikulärem Ammoniumnitrat und den Vorläufergasen NH₃ und HNO₃ zur Gasphase hin verschoben (vgl. Bild 8). Entsprechend wird auch nur ein geringer relativer Anteil von 25 bis 50 % für das sekundäre anorganische Aerosol berechnet (Bild 9).

Für den 26. Mai 2006 mit westlicher Anströmung sind die SO₂-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet mit weit unter 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ deutlich geringer als bei östlicher Anströmung, während die NO₂-Konzentrationen in vergleichbarer Höhe liegen (beide nicht im Bild 10 gezeigt). Im Bild 10 ist zu sehen, dass die NH₃-Konzentrationen in Ihrer Größenordnung zum 7. Mai vergleichbar aber etwas mehr „strukturiert“ sind. Der Anteil des sekundären Ammoniumsulfates ist wegen des geringen SO₂-Angebots mit Werten zwischen 2,5 und maximal 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ deutlich geringer als am 7. Mai. Die aus Richtung Westen herangeführte kühle und feuchte Luft führt zur Ammoniumnitratbildung bis zu Konzentrationen von 10 $\mu\text{g m}^{-3}$. Das Gleichgewicht ist von den Vorläufergasen NH₃ und HNO₃ zur Partikelphase hin verschoben. Die absoluten PM₁₀-Konzentrationen sind im Gesamtgebiet kleiner als am

7. Mai und erreichen nur in einzelnen Regionen knapp $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Es wird darin aber, bedingt durch die Ammoniumnitratbildung, ein höherer relativer Anteil des sekundär gebildeten anorganischen Aerosols von bis knapp 75 % berechnet (Bild 10).

6. Zusammenfassung

Zusammenfassend werden hier einige wichtige Ergebnisse des Projektes AMMONISAX aufgezeigt: Die Labortestmessungen und die Vergleichsmessungen für das Ammoniakmessgerät TGA 310 an drei unterschiedlichen Standorten in Deutschland haben gezeigt, dass dieses kontinuierliche Messverfahren mit zusätzlichen Modifikationen bedingt für einen Messnetzbetrieb geeignet ist. Das TGA 310 lässt NH_3 -Konzentrationsmessungen im Bereich von $0,2$ bis $600 \mu\text{g m}^{-3}$ zu und zeigt ein sehr stabiles Signal. Ein Memoryeffekt, bedingt durch den eingesetzten Denuder zur Abscheidung von NH_3 , tritt beim Übergang von sehr hohen zu geringen Konzentrationen auf. Das kontinuierliche nasschemische Messverfahren, wie es in der AiRRmonia® miniaturisiert realisiert wurde, weist bei kurzzeitig hohen Konzentrationen eine gewisse Dämpfung auf. Da das Verfahren nicht ohne weiteres bei Frost betrieben werden kann und Kontrollen mit technischen Eingriffen oft erforderlich sind, ist es nicht für den Messnetzbetrieb geeignet.

Das kontinuierliche Chemilumineszenz-Verfahren mit Oxidationskonverter für NH_3 ist im Dauerbetrieb am zuverlässigsten, allerdings ist dessen Einsatz nur an Hintergrundstationen möglich, da zusätzlich in Ballungsräumen vorhandene Spurenstoffe eine Oxidation von Luftstickstoff unter nichtreproduzierbaren Bedingungen katalysieren können.

Passivsammler original nach Ferm und Radiello-Sammler stellen eine preiswerte Alternative zu kontinuierlichen NH_3 -Messverfahren dar, wenn Langzeitmittelwerte (Wochen, Monate) ausreichend sind. Das Chemie-Transport-Model LM-MUSCAT erlaubt für unterschiedliche meteorologische Situationen die Simulation der Konzentrationsfelder für NH_3 , SO_2 , NO_2 und die sekundäre anorganische Partikelmassebildung. Zur Beurteilung des Bildungspotentials für die sekundäre anorganische Partikelmasse (Ammoniumsulfat und -nitrat) wurde deren relativer Anteil am PM_{10} berechnet. Bei östlicher Anströmung und höherer PM_{10} -Gesamtbelastung liegt der simulierte Anteil des sekundären anorganischen Aerosols zwischen 25 und 50 %. Es wird also der größte Anteil PM_{10} primär emittiert. Berücksichtigt man, dass das Modell auf Grund offensichtlich unterschätzter Emissionen bei Ostströmung die hohen primären PM_{10} -Belastungen unterschätzt, dürfte der Anteil sekundär gebildeter

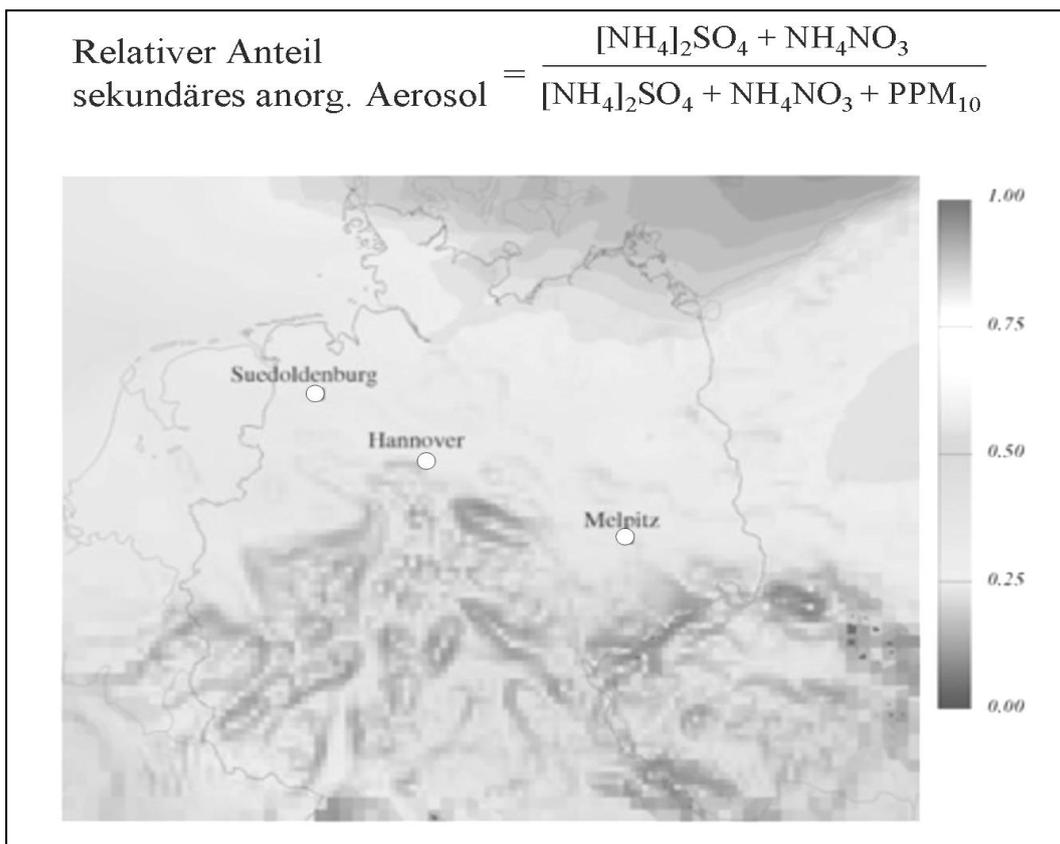
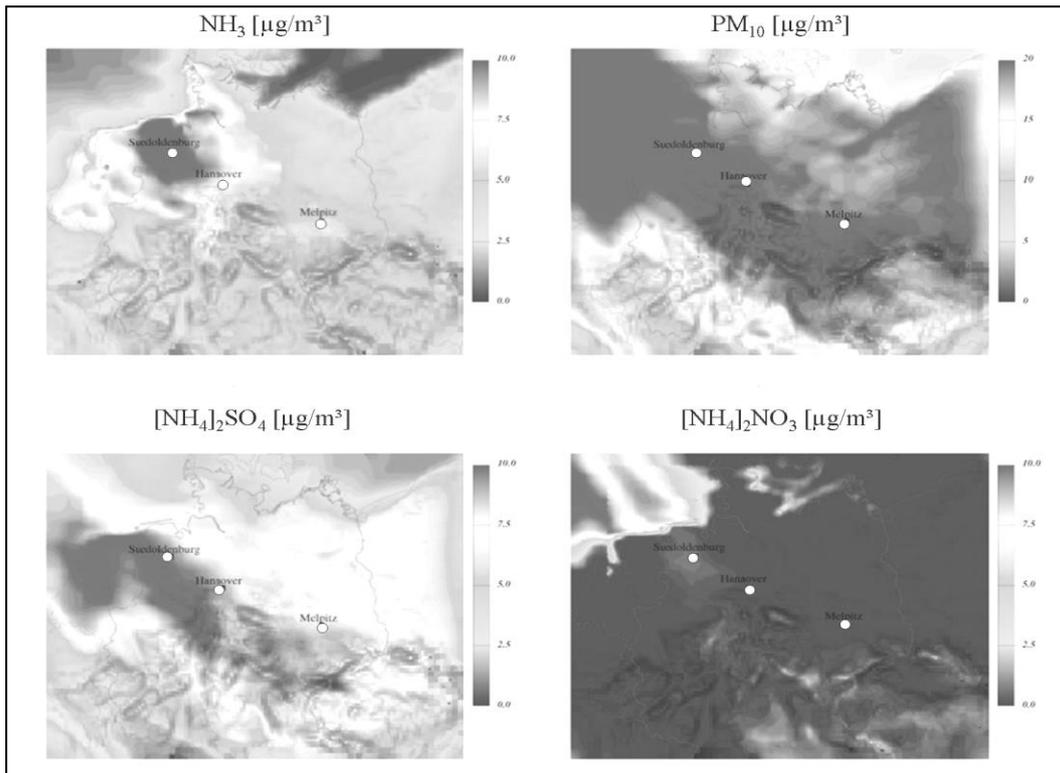
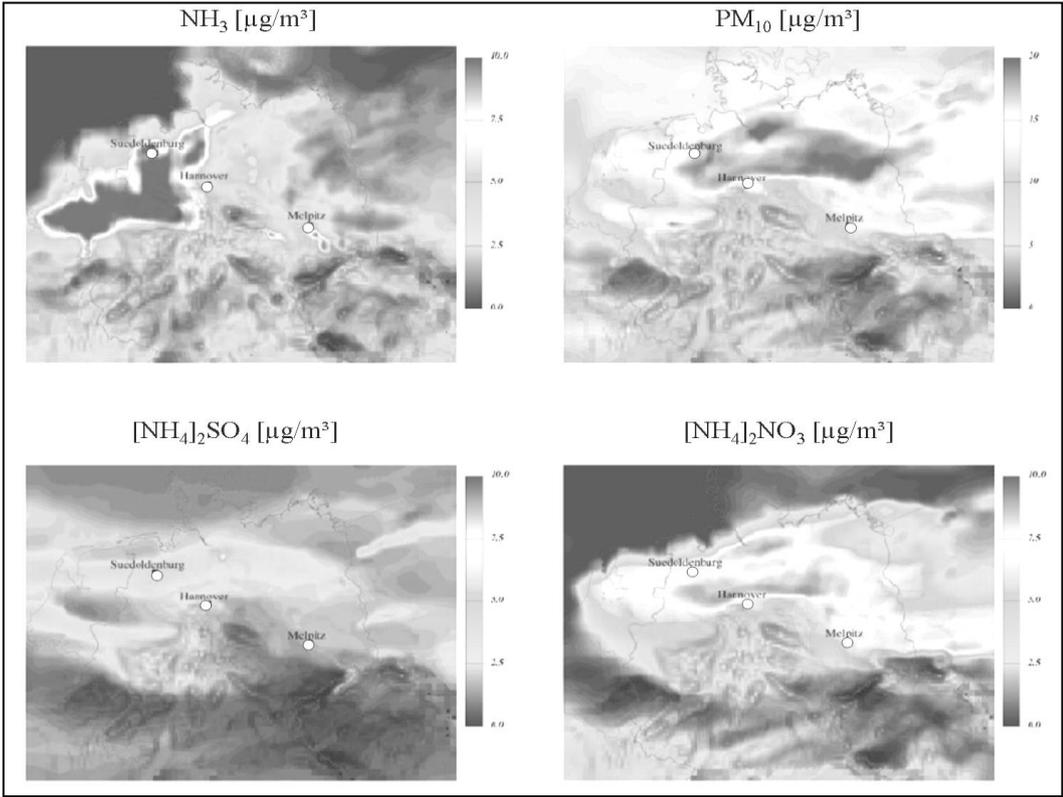


Bild 9: Ergebnis der Modellsimulation für den 7. Mai 2006, 13:00 Uhr, Südost-Wind, 21,8 °C und 30 % relative Luftfeuchte (PPM₁₀; primäres PM₁₀).



Relativer Anteil sekundäres anorg. Aerosol =
$$\frac{[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3}{[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{PPM}_{10}}$$



Bild 10: Ergebnis der Modellsimulation für den 26. Mai 2006, 13:00 Uhr, Nordwest-Wind, 15,5 °C und 40 % relative Luftfeuchte (PPM_{10} ; primäres PM_{10}).

anorganischer Partikelmasse noch deutlich niedriger sein. Bei westlicher Anströmung liegt bei generell geringerer PM₁₀-Belastung der simulierte relative Anteil des sekundären anorganischen Aerosols bei 50 bis 70%. Der Grund sind höhere Ammoniumnitratwerte in kühlen, feuchten, von der Nordsee kommenden „sauberen“ Luftmassen mit geringer primärer Partikelkonzentration PM₁₀.

Die Ammoniumsulfatbildung ist durch die geringe Verfügbarkeit von SO₂ stark limitiert und änderte sich in Simulationen mit Änderung der NH₃-Konzentration nicht. Das mehr oder weniger überschüssige NH₃ führt je nach meteorologischer Situation zu geringer oder stärkerer Ammoniumnitratbildung. Damit hat NH₃, unabhängig von seinen Eigenschaften als Luftschadstoff (Eutrophierung, toxikologische Wirkung), nur begrenzten Einfluss auf die großräumige Partikelmassebildung. Offensichtlich führen bei einem erheblichen Ammoniak-Angebot selbst drastische Veränderungen der Konzentration (untersucht wurden ± 50 %) nicht zu einer wesentlichen Änderung des Partikelmasseanteils von Ammoniumsulfat und – nitrat.

Literatur

- [1] Spindler, G., Brüggemann, E., Gnauk, T., Grüner, A., Renner, E., Wolke, R., Herrmann, H.: Einfluss erhöhter NH₃-Konzentrationen auf die Partikelmassebildung PM₁₀ – Vergleich von NH₃-Messverfahren an drei Standorten in Niedersachsen und Sachsen (AMMONISAX). Abschlussbericht, 2007 (143 Seiten) Quelle: http://www.umwelt.niedersachsen.de/master/C2308665_N9339401_L20_D0_I598.html Materialband 14
- [2] 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.: Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment* 34 (2000) 19 S. 871-880
- [3] Sutton, M. A., Dragosits, U., Tang, Y. S., Fowler, D.: Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment* 34 (2000) 14 S 855-869
- [4] Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., Allegroni, I.: Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment* 36 (2002) 9 S 5385-5394
- [5] Kean, A.J., Harley, R.A.: On-Road Measurement of Ammonia and Other Motor Vehicle Exhaust Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4 S 3535-3539
- [6] Fraser, M.P., Cass, G.R.: Detection of Excess Ammonia Emissions from In-Use Vehicles and the Implication for Fine Particle Control. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 5 S 1053-1059

- [7] Ciardelli, C., Nova, I., Tranconi, E., Chatterjee, D., Bandl-Konrad, B., Weibel, M., Krutzsch, B.: Reactivity of NO/NO₂-NH₃ SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO₂ feed content. *Applied Catalysis B-Environmental* (2007) 70, 80-90
- [8] Bytnerowicz, A., Fenn, M. A.: Nitrogen deposition in California Forests: A review. *Environmental Pollution* 92 (1996) 19 S 127-146
- [9] Spindler, G., Teichmann, U., Sutton, M.A.: Ammonia dry deposition over grassland – Micrometeorological flux-gradient measurements and bi-directional flux calculations using an Inferential Modell. *Q.J.R.Meteorol.Soc.* 127 (2001) 795-814
- [10] Erisman, J.W., Schaap, M.: The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reduction in Europe. *Environmental Pollution* 129 (2004) 159-163
- [11] Seinfeld, J. H., Pandis, S., N.: *Atmospheric chemistry and physics*. New York: John Wiley and Sons Inc. 1998, 1326 S
- [12] Erisman, J.W., Schaap, M.: The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reduction in Europe. *Environmental Pollution* 129 (2004) 14 S 159-163
- [13] Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q.: Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution* 129 (2004) 9 S 89-98
- [14] Walker, J.T., Whitall, D.R., Robarge, W., Paerl, H.W.: Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 11 S 1235-1246
- [15] Held, A., Wrzesinsky, T., Mangold, A., Gerchau, J., Klemm, O.: Atmospheric phase distribution of oxidized and reduced nitrogen at a forest ecosystem research site. *Chemosphere* 48 (2002) 9 S 697-706
- [16] Hildemann, L.M., Russel, a.G., Cass, G.R.: Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experiment vs. Theory. *Atmos. Environ.* 18, (1984) 1737-1750
- [17] Tang, I.N., Munkelwitz, H.R.: Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmos. Environ.* 27A (1993) 467-473
- [18] 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.: The NH₄⁺-NO₃⁻-Cl-SO₄²⁻-H₂O 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 (2005) D07303
- [19] Böhlmann, N., Meissner, R., Bernsdorf, S., Böhme, F., Russow, R., Wegener, U.: *Studies of atmospheric Nitrogen Deposition in a mire of the German National Park*

- Hochharz Mountains using two different methods. *Water, Air, and Soil Pollution* (2005) 168, 17-32
- [20] Plessow, K., Spindler, G., Zimmermann, F., Matschullat, J.: Seasonal variations and interactions of N-containing gases and particles over a coniferous forest, Saxony, Germany. *Atmos. Environ.* 39 (2005) 6995-7007
- [21] Wolke, R., Knoth, O., Hellmuth, O., Schröder, W., Renner, E.: 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 (2004) 363- 370
- [22] Renner, E., Wolke, R.: Simulationen zur Episode hoher Schwebstaubkonzentrationen im Januar und Februar 2006, *Immissionsschutz* (1, 2008) 13-17
- [23] Spindler, G., Brüggemann, E., Grüner, A., Herrmann, H.: Bestimmung des trockenen NH₃-Eintrages mit Hilfe von Passivsammlern. Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben des UBA 298 42 290 (2005) 55 Seiten
- [24] Hansen, B., Wyers, G.P., Nørnberg, P., Nemitz, E., Sutton, M.A.: Intercalibration of a passiv wind-vane flux sampler against a continuous-flow denuder for the measurements of atmospheric ammonia concentrations and surface exchange fluxes. *Atmospheric Environment* 33 (1999) 9 S 4379-4388
- [25] Dämmgen, U., Grünhagen, L., Küsters, A., Zimmerling, R., Jäger, H.J.: Konzentration und Flüsse reaktiver Stickstoff-Spezies in der bodennahen Atmosphäre – Messungen über landwirtschaftlichen Nutzflächen im Raume Braunschweig. *Braunsch. Naturkd.. Schr.* 4 (1992) 16 S 181-197
- [26] Helmholz, E., Köster, M., Rienecker, H.: Vergleich des Verhaltens zweier physikalischer, automatisierter Messverfahren für NH₃ bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. Vortrag auf dem 42. Messtechnischen Kolloquium (MTK), Langenargen, Bodensee 14. bis 16. Mai 2007
- [27] Keuken, M.P., Schoonebeck, C.A.M., van Wensveen-Louter, A., Slanina, S.: Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by a wet annular denuder system. *Atmospheric Environment* 22 (1988) 7 S 2541-2548
- [28] Wyers, GP, Otjes, RP, Slanina, J.: A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange of ammonia. *Atmospheric Environment* 27A (1993) 6 S 2085-2090

- [29] Pushkarsky, M.B., Webber, M.E., Patel, C.K.N.: Ultrasensitive ambient ammonia detection using CO₂-laser-based photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B* 77 (2003) 381-385
- [30] Famulari, D., Fowler, D., Hargreaves, K., Milford, C., Nemitz, E., Sutton, M.A., Weston, K.: Measuring eddy covariance fluxes of ammonia using tunable diode laser absorption spectroscopy. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 4 (2004) 7 S 151-158
- [31] Suto, M., Lee, L.C.: Photodissociation of NH₃ at 106-200 nm, *J.Chem.Phys.* 78 (1983) 4515-4522
- [32] Febo, A., De Santis, F., Perrino, C., Giusto, M.: Evaluation of Laboratory and Field Performance of Denuder Tubes: A Theoretical Approach. *Atmospheric Environment* 23 (1989) 1517-1530
- [33] Spindler, G., Grüner, A., Herrmann, H.: NH₃-Konzentrationsmessungen mit einem nasschemischen Verfahren – Funktionsweise der AiRRmonia® und Messergebnisse aus Sachsen VDI-Berichte Nr. 1885, ISBN 3-18-091885-3 (2005) 221-233
- [34] Ferm, M., Marcinkowski, T., Kieronczyk, M., Pietrzak, S.: Measurements of ammonia emissions from manure storing and spreading stages in Polish commercial farms. *Atmos. Environ.* 39, (2005) 7106-7113
- [35] Thöni, L., Seitler, E.: Ammoniak-Immissionsmessungen in der Schweiz 2000 bis 2005. Im Auftrag des Bundesamts für Umwelt – BAFU der OSTLUFT und des Kantons Luzern, (2006) 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
- [36] Doms, G., Schättler, U.: The Nonhydrostatic Limited-Area Model LM (lokal-Modell) of DWD: Part I Scientific Documentation (Version LM-F90 1.35). Deutscher Wetterdienst, Offenbach (1999)
- [37] Knoth, O., Wolke, R.: An explicit-implicit numerical approach for atmospheric chemistry-transport modelling. *Atmos. Environ.* 32 (1998) 1785-1797
- [38] Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.* 102 (1997) 25847-25879