

Kontinuierliche Ammoniak- Immissionsmessungen

Schriftenreihe, Heft 4/2024



Integration von Ammoniak-Immissionsmessungen ins sächsische Luftgütemessnetz

Abschlussbericht

Dr. Laurent Poulain, Dr. Dominik van Pinxteren, Prof. Dr. Hartmut Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS)

Abteilung Chemie der Atmosphäre (ACD)

Permoserstr. 15

04318 Leipzig

Im Auftrag des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Methoden für Ammoniakmessungen	9
2.1	Probenahme und Kalibrierung.....	10
2.2	Direkte Methoden mit Aufkonzentrierung: Nass-Methoden.....	10
2.3	Direkte Methoden ohne Aufkonzentrierung: Optische Methoden	11
2.3.1	Chemilumineszenz mit katalytischem Konverter	11
2.3.2	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS und miniDOAS).....	12
2.3.3	Laser-Absorptionsspektrometrie.....	14
2.3.3.1	Photoakustische Spektroskopie	14
2.3.3.2	Abstimmbare Infrarot-Laser-Differenzialabsorptionsspektrometer (TILDAS).....	15
2.3.3.3	Cavity-enhanced Absorptionsspektroskopie (CEAS).....	16
2.3.3.3.1	Off-Axis Integrated Cavity Output Spektroskopie (OA-ICOS)	16
2.3.3.3.2	Continuous-Wave Cavity Ring-Down Spektroskopie (cw-CRDS).....	17
2.3.3.4	Mehrkomponenten-Messgeräte.....	19
2.4	Bewertung der verfügbaren Messmethoden	20
3	Messungen von Ammoniak	22
3.1	Online-Messungen.....	22
3.2	Offline-Messungen mit Passivsammlern.....	23
3.3	NH ₃ -Denuder.....	25
4	Ergebnisse	27
4.1	Vergleich der Messgeräte	27
4.1.1	Vergleich der zwei PICARRO Instrumente.....	27
4.1.2	Vergleich PICARRO- und Passivsammler-Messungen	29
4.1.3	Vergleich PICARRO- vs. Denuder-Messungen.....	29
4.1.4	Zusammenfassung der Gerätevergleiche	30
4.2	Zeitliche Variabilität von Ammoniak an der Luftmessstation Borna	31
4.2.1	Geografische Quellen des Ammoniaks an der Luftmessstation Borna.....	35
4.2.2	Zusammenfassung der stündlichen Ammoniak-Messungen.....	37
4.3	Monatsmittelwerte der Passivsammler	37
4.3.1	Übersicht der Messungen	37
4.3.2	Ermittlung des Verkehrsbeitrags an Verkehrsstationen	39
5	Zusammenfassung	43
	Literaturverzeichnis	46

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Beschreibung des miniDOAS, einschließlich der Kalibriergaszelle im optischen Pfad.....	13
Abbildung 2: Theoretisches Konzept der photoakustischen Spektroskopie.....	14
Abbildung 3: Schema des Inertialeinlasses des QC-TILDAS.....	15
Abbildung 4: Theoretisches Schema der Off-Axis-ICOS-Technologie.....	17
Abbildung 5: Theoretisches Schema der Cavity Ring-Down Spektroskopie.....	18
Abbildung 6: Installation der beiden PICARRO-Instrumente im Container (links) und des Einlasses auf dem Dach des Containers (rechts) an der Luftmessstation Borna.....	22
Abbildung 7: Standort der zehn mit Passivsammlern ausgerüsteten Stationen.....	23
Abbildung 8: Das NH ₃ -Denuder-Gerät des Umweltbundesamtes auf dem Dach der Luftmessstation Borna.....	26
Abbildung 9: Zeitreihe der stündlich gemittelten NH ₃ -Konzentration (in µg m ⁻³), gemessen mit beiden PICARRO-Instrumenten.....	28
Abbildung 10: Konzentrationsabhängige Schätzung der Messunsicherheiten mittels Boxplots der Konzentrationsverhältnisse zwischen den beiden PICARRO-Geräten.....	28
Abbildung 11: Zeitreihen der monatlichen NH ₃ -Konzentration, gemessen mit den Passivsammlern und dem PICARRO (a-) und die Korrelation zwischen den beiden Instrumenten (b-).....	29
Abbildung 12: Vergleich zwischen dem NH ₃ -Denuder des UBA und den wöchentlichen Mittelwerten der PICARRO-Ergebnisse: (a-) wöchentliche Ergebnisse der beiden Methoden und (b-) Korrelationsdiagramm.....	30
Abbildung 13: Jahreszeitliche (a-) und wochentägliche (b-) Mittelwerte der NH ₃ -Konzentration an der Luftmessstation Borna.....	31
Abbildung 14: Tagesgang des NH ₃ und der gleichzeitig gemessenen Spurengase (NO, NO ₂ und Ozon) an der Luftmessstation Borna für den gesamten Zeitraum, die Wintermonate (DJF) und den Sommer (JJA).....	32
Abbildung 15: Tagesgang von NH ₃ und NO an der Luftmessstation Borna, aufgeteilt zwischen Werktagen und Wochenenden für den gesamten Zeitraum, die Wintermonate (DJF,) und den Sommer (JJA).....	34
Abbildung 16: Tagesgang des NH ₃ und der meteorologischen Parameter Temperatur, Relative Feuchte und Sonneneinstrahlung an der Luftmessstation Borna für den gesamten Zeitraum, die Wintermonate (DJF) und den Sommer (JJA).....	34
Abbildung 17: Polardiagramm der Windrichtungswahrscheinlichkeit (a-) und Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und Windgeschwindigkeit (b-) in Borna für den gesamten Zeitraum. Im Hintergrund ist eine Karte Bornas und der Umgebung gezeigt.....	35
Abbildung 18: Polardiagramm der Windrichtungswahrscheinlichkeit (a) und Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und Windgeschwindigkeit (b) in Borna für den Winter, Frühling, Sommer, und Herbst.....	36
Abbildung 19: Monatliche NH ₃ -Konzentration der Passivsammler an den zehn Luftmessstationen.....	38
Abbildung 20: Monatliche NH ₃ -Konzentration der Passivsammler NH ₃ -Passivsammlerergebnisse für die zehn Standorte, an denen Ammoniak von Sachsenforst gemessen wurde, im Vergleich zu den durchschnittlichen ländlichen Hintergrundwerten.....	39

Abbildung 21: (a-) Monatsmittelwerte von NH ₃ für jeden Stationstyp (Verkehr = Borna, Leipzig-Mitte und Plauen-Süd; städtischer Hintergrund: Leipzig-West und Zittau-Ost, ländlicher Hintergrund = Brockau, Liebschützberg, Niesky, Radebeul-Wahnsdorf und Schwartenberg).....	40
Abbildung 22: Korrelation zwischen der Ammoniakkonzentration an den drei verschiedenen Stationstypen.....	41
Abbildung 23: Ermittlung der verkehrsbedingten Ammoniakkonzentration für alle drei Verkehrsstationen und im Durchschnitt der Verkehrsstationen.....	41

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick zur NH ₃ -Messung mit Chemilumineszenz-Instrumenten basierend auf Herstellerspezifikationen.....	12
Tabelle 2: Überblick zur NH ₃ -Messung mit miniDOAS nach (SINTERMANN et al., 2016) mit einer Pfadlänge von 42 m.....	13
Tabelle 3: Überblick zur NH ₃ -Messung mit Photoakustischen Spektrometrie-Instrumenten basierend auf Herstellerspezifikationen.....	15
Tabelle 4: Überblick zur NH ₃ -Messung mit Quantum Cascade Abstimmbare Infrarot-Laser-Differenzialabsorptionsspektrometer basierend auf Herstellerspezifikationen.....	15
Tabelle 5: Überblick zur NH ₃ -Messung mit Off-Axis-ICOS Instrumenten basierend auf Herstellerspezifikationen.....	17
Tabelle 6: Überblick zur NH ₃ -Messung mit Continuous-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy Instrumenten basierend auf Herstellerspezifikationen.....	19
Tabelle 7: Überblick zur NH ₃ -Messung mit Mehrkomponenten-Messgeräte basierend auf Herstellerspezifikationen.....	20
Tabelle 8: Zeitplan für den Austausch der NH ₃ -Passivsammler.....	24
Tabelle 9: Anzahl der Passivsammler, die für jede Messreihe verwendet wurden.....	25
Tabelle 10: Charakterisierung der Verkehrsstationen Borna, Leipzig-Mitte und Plauen-Süd.....	38

Abkürzungsverzeichnis

AMOR	Amanda for MOnitoRing
CEAS	Cavity-enhanced Absorptionsspektroskopie
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CRDS	Cavity-Ring-Down-Spektroskopie
cw-CRDS	Continuous-Wave Cavity Ring-Down Spektroskopie
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOAS	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie
EEA	Europäische Umweltagentur
EMEP	Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe (Europäisches Monitoring- und Bewertungsprogramm)
GREAGOR	Gradient of Aerosol and Gases Online Registrar
H ⁺	Wasserstoff-Ion
H ₂ O	Wasser
HONO	Salpetrige Säure
LCSQA	Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (Zentrallabor für die Überwachung der Luftqualität)
LfULG	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
LML	Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (niederländisches nationales Luftqualitätsüberwachungsnetz)
LUBW	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
MARGA	Monitor for Aerosol and Gases in Ambient Air
MEZ	Mitteleuropäische Zeit
MESZ	Mitteleuropäische Sommer Zeit
MUPASS	Optische Multipass-Zelle
NECD	Richtlinie über nationale Emissionshöchstmengen
NH ₃	Ammoniak
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickstoffoxide
OA-ICOS	Off-Axis Integrated Cavity Output Spektroskopie
O ₃	Ozon
OCS	Carbonylsulfid
PAN	Peroxyacetylnitrat
PAS	Photoakustische Spektroskopie
PM _{2.5}	Particulate Matter – Feinstaub (Partikel mit aerodynamischem Durchmesser kleiner 2,5 µm)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
QC-TILDAS	Quantum Cascade Abstimmbare Infrarot-Laser-Differenzialabsorptionsspektrometer

RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, niederländische Behörde für öffentliche Gesundheit und Umwelt
SO ₂	Schwefeldioxid
SOP	Standard Operating Procedure, standardisierte Arbeitsanweisungen
TILDAS	Tunable Infrarot-Laser-Differenzialabsorptionsspektrometer
TLAS	Abstimmbare Laser Absorptionsspektroskopie
TNO	Nederlandse Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek, niederländische Organisation für angewandte naturwissenschaftliche Forschung
UBA	Umweltbundesamt
UNECE	Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen

Einheiten

Symbol	Einheit
%	Prozent
°C	Grad Celsius
h	Stunde
lpm	Liter pro Minute
m	Meter
m s ⁻¹	Meter pro Sekunde
min	Minute
µg/m ³	Mikrogramm pro Kubikmeter
ppb	parts per billion, Faktor 10 ⁻⁹ , also ein Milliardenstel
ppm	parts per million, Faktor 10 ⁻⁶ , also ein Millionstel
ppt	parts per trillion, Faktor 10 ⁻¹² , also ein Billionstel
sec	Sekunde
"	Zoll

1 Einleitung

Ammoniak (NH_3) ist eine wichtige Verbindung in der Atmosphärenchemie, weil es das bedeutendste alkalische Gas ist, das die in der Atmosphäre vorhandenen sauren Verbindungen neutralisiert. Es spielt eine Schlüsselrolle in der Chemie von Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffoxiden (NO_x) und Salzsäure und bildet mit diesen sauren Vorläuferverbindungen sekundäre anorganische Partikelmasse in Form von Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid. NH_3 -Emissionen beeinflussen daher in bedeutendem Maße die Gesamtpartikelmassenkonzentration $\text{PM}_{2.5}$ (BACKES et al., 2016; GUO et al., 2018). Außerdem ist die trockene Ammoniakdeposition ein direkter Beitrag zur Nitrifikation der Umwelt, was eine entscheidende Rolle bei der Eutrophierung (Nährstoffanreicherung) und durch die Freisetzung von Wasserstoffionen (H^+) bei der Oxidation von NH_3 zu Nitrat auch bei der Versauerung von Ökosystemen spielt.

Während die NO_x - und SO_2 -Emissionen durch die EU-Luftqualitätspolitik stark reguliert wurden (z. B. Richtlinie 2008/50/EG über die Luftqualität, (EU, 2008), verringerten sich die SO_2 - und NO_x -Konzentrationen in Deutschland zwischen 1990 und 2021 um ca. 95 % bzw. 65 %, während die NH_3 -Konzentrationen im gleichen Zeitraum nur um 30 % zurückgingen (UBA, 2023). Dieser NH_3 -Rückgang bezieht sich jedoch hauptsächlich auf den Zeitraum 2017-2021. Im Vergleich zu den anderen Schadstoffen waren die NH_3 -Emissionen im Zeitraum 1990-2016 relativ stabil. Sehr ähnliche Trends bei SO_2 , NO_x und NH_3 lassen sich finden, wenn man die Mittelwerte für die 27 Länder der Europäischen Union im gleichen Zeitraum von 1990-2021 vergleicht (EEA, 2023). Ein solcher Trend ist wichtig, da neuere Arbeiten gezeigt haben, dass die Regulierung von NH_3 - und NO_x -Emissionen signifikant zur Verringerung der $\text{PM}_{2.5}$ -Masse beitragen kann (LIU et al., 2023). Darüber hinaus könnten die sinkenden Konzentrationen von SO_2 und NO_x auch zu einem Anstieg der Verfügbarkeit von NH_3 in der Atmosphäre führen, das dann vermehrt mit anderen Verbindungen wie Dicarbonsäuren reagieren und organische Ammoniumsalze in Partikeln bilden könnte (SCHLAG et al., 2017). Das Vorhandensein solcher organischen Salze kann die physikalischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln beeinflussen.

In der Europäischen Union entfallen fast 94 % der Ammoniakemissionen auf die Landwirtschaft (z. B. tierische Abfälle, Gülle, Düngemittel), vor allem auf die Tierhaltung (ca. 72 % der landwirtschaftlichen Emissionen) und den Ackerbau (ca. 28 % der landwirtschaftlichen Emissionen). Der Rest wird von der Industrie, der Biomasseverbrennung, von Haushalten und Einrichtungen sowie durch Fahrzeugabgase emittiert (EEA, 2023). Auch wenn die NH_3 -Konzentrationen in der Außenluft nicht wie NO_x und SO_2 durch die europäische Politik reguliert werden, wurde Ammoniak bereits 1999 in das erste UNECE-Protokoll von Göteborg (überarbeitet 2012) und später in die Richtlinie 2001/81/EG der Europäischen Union über nationale Emissionshöchstmengen (NECD, 2001) integriert. Die überarbeitete NECD (NEC 2016/2284) zielt darauf ab, die NH_3 -Emissionen bis 2030 um 29 % gegenüber 2005 zu reduzieren (NEC, 2016). Die Erfüllung dieses Ziels ist eine große Herausforderung, da Deutschland der größte europäische NH_3 -Emittent ist, gefolgt von Frankreich und Spanien. Der letzte Bericht der Europäischen Umweltagentur (EEA, 2023) bestätigt zwar, dass Deutschland für die Jahre 2020 und 2021 eine Emissions-reduzierung von 5 % im Vergleich zu 2005 erreicht hat, die allerdings noch bei weitem nicht ausreicht, um die Minderungsverpflichtungen zu erfüllen.

Daher besteht ein großer Bedarf, Ammoniakquellen besser zu identifizieren und ihre Emissionen und Außenluftkonzentrationen besser zu kontrollieren. Obwohl mehrere Netzwerke von Luftqualitätsbehörden bereits kontinuierlich NH_3 -Konzentrationen in Deutschland (z.B. UBA, LUBW), in Europa (Niederlande, UK) sowie im Rahmen des europäischen Überwachungs- und Bewertungsprogramms EMEP messen, werden diese Messungen hauptsächlich mit Passivsammlern durchgeführt, die eine geringe zeitliche Auflösung von Tagen bis zu einem Monat haben. Außerdem befinden sich die Messstationen meist in ländlichen Gebieten. Es besteht daher die Notwendigkeit, ein NH_3 -Überwachungsnetz mit hoher zeitlicher Auflösung aufzubauen, das sowohl städtische als auch ländliche Stationen umfasst, um die NH_3 -Konzentrationen besser zu verstehen und die verschiedenen Quellen besser zu charakterisieren. Eine der Schwierigkeiten ist das Fehlen einer standardisierten Methode für die zeitaufgelöste Online- NH_3 -Messung, im Gegensatz zur Passivsammler-Methode (DIN-EN-17346, 2020). Dies erschwert die Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle solcher Messungen sowie den direkten Vergleich von NH_3 -Konzentrationen, die mit unterschiedlichen Messmethoden ermittelt wurden.

Das Ziel der vorliegenden Studie war die Entwicklung eines Konzeptes zur Integration kontinuierlicher atmosphärischer Ammoniakkonzentrationsmessungen mit stündlicher Zeitauflösung in das sächsische Luftgütemessnetz. Der Hauptteil des Projekts bestand in einer einjährigen Messphase mit einem durch eine Literatur- und Marktübersicht ausgewählten Online-Messgerät an der Luftmessstation Borna, einschließlich eines Gerätevergleichs mit einem zweiten, identischen Gerät. Parallel dazu wurden an neun weiteren Stationen des sächsischen Luftmessnetzes Offline- NH_3 -Messungen mit Passivsammlern mit einer Auflösung von einem Monat durchgeführt, um einen besseren Gesamtüberblick über die NH_3 -Immission über Sachsen zu erhalten.

Der folgende Bericht ist an die Struktur des Projektes angelehnt. Der erste Teil des Berichts beschreibt einen Vergleich zwischen verschiedenen Messgeräten, die eine stündlich zeitaufgelöste Ammoniakmessungen ermöglichen. Der zweite Teil diskutiert die Konzentrationsvergleiche der beiden identischen, im Projekt ausgewählten, Online-Messgeräte sowie zweier Referenz-Offline-Methoden, bevor im dritten Teil die Ergebnisse der zeitaufgelösten Online-Messungen über ein Jahr diskutiert werden. Im letzten Teil werden die Ergebnisse der Passivsammler gezeigt, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der Ermittlung der Verkehrsemissionen von Ammoniak und deren Verhältnis zu anderen Quellbeiträgen liegt.

2 Methoden für Ammoniakmessungen

NH_3 -Messungen mit Passivsammlern sind bereits gut dokumentiert und durch die DIN-EN-17346 (2020) standardisiert. Diese Messungen sind jedoch nicht geeignet, die NH_3 -Variabilität mit einer hohen, z.B. stündlichen Zeitauflösung, zu verfolgen. Eine hohe Zeitauflösung wird benötigt, um beispielsweise die lokalen und zeitlich begrenzten Quellen sowie die Einflüsse des Luftmassentransports oder der Dynamik der Atmosphäre auf die NH_3 -Konzentration besser zu verstehen. Verschiedene Online-Messgeräte, die stündliche Messungen der NH_3 -Konzentration ermöglichen, sind kommerziell erhältlich. Jedoch unterliegt jede dieser Methoden einigen Einschränkungen und Vorbehalten, die vor ihrer Implementierung in ein Luftqualitätsnetz berücksichtigt werden müssen. Die Messtechniken für Ammoniak lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen: indirekte Messmethoden, bei denen Ammoniak in einem Probenehmer gesammelt wurde, und direkte Messmethoden, bei denen Ammoniak in-situ gemessen wird. Da die indirekten Methoden eine Laboruntersuchung und eine niedrige zeitliche Auflösung erfordern, liegen diese Methoden außerhalb des Rahmens dieses Projekts und werden nicht weiter erörtert. Die direkten Methoden können wiederum in zwei Unterkategorien eingeteilt werden, je nachdem, ob sie einen Aufkonzentrierungsschritt

vor dem Detektionsvorgang beinhalten oder nicht. Der folgende Abschnitt soll eine nicht abschließende Liste der möglichen Methoden zur Messung der atmosphärischen NH_3 -Konzentration liefern. Die Diskussion über ihre Vorteile und Grenzen wird auf der Grundlage der wissenschaftlichen Literatur und der Erfahrungen verschiedener Anwender der Instrumente geführt.

2.1 Probenahme und Kalibrierung

Ammoniak adsorbiert leicht an Oberflächen und reagiert schnell mit Wasser, wodurch die Messwerte eines Messgerätes auch durch die Probenahmeleitung stark beeinflusst werden können. Daher sollte den Rohrleitungen vom Probenahmeeeinlass zum Gerät besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Gemäß den vom Französischen Zentrallabor für die Überwachung der Luftqualität (LCSQA) herausgegebenen Anforderungen sollte die Probenahmeleitung für Ammoniak so kurz wie möglich sein (< 4 m), einen kleinen Durchmesser haben ($1/8''$) und aus SilcoNert2000 oder einem passivierten PTFE (einen Tag bei > 1 lpm) bestehen (LCSQA, 2021).

Die Kondensation von Wasser an der Probenahmeleitung sollte ebenfalls vermieden werden. Daher muss die Temperatur im Inneren des Messcontainers, in dem das NH_3 -Messgerät installiert wird, so konstant wie möglich gehalten werden. Um die Kondensation zu begrenzen, muss die Probenahmeleitung isoliert werden.

Aus demselben Grund kann die In-Situ-Kalibrierung unter Verwendung von Ammoniakstandards mit bekannten Konzentrationen schwierig sein. Auch die gesundheitsgefährdenden Eigenschaften von Ammoniak müssen berücksichtigt werden. Nassmethoden (Abschnitt 2.2) sind sicherlich die einfachsten und genauesten Methoden, da die Kalibrierung mit Ammoniumsalzen erfolgen kann. Optische Methoden benötigen dagegen Gasflaschen oder Permeationsgeräte. Im Rahmen des Projekts Met NH_3 ([weitere Informationen zum Met \$\text{NH}_3\$ -Projekt](#)) wurde kürzlich ein tragbares System zur Erzeugung von Ammoniakstandards (ReGas1) entwickelt, um die Nachverfolgbarkeit und die Qualitätskontrolle der NH_3 -Messungen zu sichern (POGANY et al., 2016). Diese Arbeiten wurden genutzt, um ein offizielles Referenzstandardverfahren durch die LCSQA im Jahr 2020 zu entwickeln, um die Rückführbarkeit und Qualitätssicherung der Online-Ammoniakmessungen der französischen Luftqualitätsnetze zu garantieren (LCSQA, 2020; MACÉ et al., 2022). Mit der Entwicklung von Laserabsorptionstechnologien (Abschnitt 2.3.3) wird ein optischer Gasstandardansatz in Betracht gezogen (Met NH_3 -Bericht), der derzeit an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) entwickelt wird. Dieser neue Ansatz vereint sowohl die Rückführbarkeit der Kalibrierung als auch die Tatsache, dass keine Standards vor Ort erzeugt werden müssen.

2.2 Direkte Methoden mit Aufkonzentrierung: Nass-Methoden

Die direkte Methode mit einem Aufkonzentrierungsschritt besteht in der Regel aus einer zweistufigen Probenahme: Die Außenluft wird in der Regel mit einem Nass-Denuder beprobt, und die Lösung wird dann mit einer Ionenchromatographie-Technik analysiert. Eine solche Technik findet sich in verschiedenen Messgeräten wie z. B. AIRRmonia, in AMANDA, seiner verbesserten Version des Amanda for MONitoring (AMORS, WYERS et al., 1993); ERISMAN et al., 2001), Monitor for Aerosols and Gases in Ambient Air (MARGA, TEN BRINK et al., 2007), Gradient of Aerosol and Gases Online Registrator (GREAGOR, THOMAS et al., 2009)). Alle können die NH_3 -Konzentration auf stündlicher Basis messen und haben den Vorteil, dass sie die Konzentration mehrerer wasserlöslicher Verbindungen gleichzeitig messen können. MARGA und GREAGOR haben den Vorteil, dass sie wasserlösliche anorganische Stoffe sowohl in der Partikel- als auch in der Gasphase erfassen können. Das AMOR-System wurde von 1992 bis 2016 vom niederländischen nationalen Luftqualitätsüberwachungsnetz (Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit, LML) an bis zu acht

Stationen eingesetzt, bevor es durch miniDOAS ersetzt wurde (VAN ZANTEN et al., 2017). Das MARGA-System wird in mehrjährigen Messungen in Großbritannien an den Stationen Auchencorth und Chilbolton (TWIGG et al., 2015) und in Melpitz, Deutschland (STIEGER et al., 2018) benutzt.

Die Kalibrierung kann mit Hilfe eines Referenzgases erfolgen. Da der Nachweis durch Ionenchromatographie erfolgt, ist es jedoch einfacher, Ammoniumlösungen mit einer bekannten Konzentration als Referenzstandard zu verwenden. Da die Ammoniumlösung sehr einfach und mit hoher Genauigkeit zu messen ist, wird diese Technik als die genaueste Methode zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration angesehen. Sie erfordert jedoch einen hohen Personalaufwand durch die regelmäßige Erneuerung der verschiedenen benötigten Lösungsmittel, die für die Probenahme und die Ionenchromatographie verwendet werden, sowie durch regelmäßige umfangreiche Wartungsarbeiten.

2.3 Direkte Methoden ohne Aufkonzentrierung: Optische Methoden

Bei optischen Methoden erfolgt die Detektion von Ammoniak direkt und ohne Zwischenschritte. Durch das Fehlen eines Probenahmeschrittes kann die zeitliche Auflösung des Geräts auf eine Sekunde und sogar weniger erhöht werden. Es wurden mehrere Messmethoden entwickelt, die im kommerziellen Handel erhältlich sind. Sie basieren alle auf der Absorptions-Spektrometrie. Die verschiedenen Techniken werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

2.3.1 Chemilumineszenz mit katalytischem Konverter

Die Quantifizierung von Ammoniak mit Hilfe der Chemilumineszenzmethode ist die klassischste und älteste Methode zur Online-Messung von Ammoniak. Diese Instrumente sind vor allem im industriellen Bereich weit verbreitet. Eine nicht erschöpfende Übersicht über die verfügbaren Geräte ist in Tabelle 1 zu finden. Die Detektionsmethode basiert auf drei Schritten und folgt dem gleichen Prinzip wie bei der Stickstoffdioxidmessung (NO/NO_2). Der Hauptvorteil des Chemilumineszenz-Ansatzes besteht darin, dass das gleiche Gerät NO , NO_2 und NH_3 liefert.

In einem ersten Schritt wird der Gesamtstickstoff (Gesamt- NO) in der Umgebungsluft (NH_3 , NO_2 und NO) gemessen, indem NO_2 und NH_3 beim Durchströmen einer Hochtemperaturkammer ($750\text{ }^\circ\text{C}$) in NO umgewandelt werden. Das resultierende NO (Umgebungs- NO und das aus NO_2 und NH_3 resultierende NO) wird dann durch Reaktion mit O_3 in ein angeregtes NO_2^* umgewandelt. Das angeregte NO_2^* zerfällt in einen Zustand niedrigerer Energie und setzt Infrarotlicht frei, dessen Intensität linear proportional zur NO -Menge ist und das von einem Photomultiplier erfasst wird. Im zweiten Schritt wird die Gesamt- NO_x -Konzentration (Gesamt- $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) mit einem klassischen NO_x -Molybdän-Katalysator gemessen, der auf $325\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird, um NO_2 in NO umzuwandeln. Das resultierende NO wird dann auf ähnliche Weise wie im ersten Schritt gemessen. Schließlich wird die Differenz zwischen den Schritten eins und zwei verwendet, um die Ammoniakkonzentration zu bestimmen ($\text{NH}_3 = \text{Gesamt-NO} - \text{Gesamt-NO}_x$). Da es eine ähnliche Methode wie das Standard-Chemilumineszenz- NO/NO_2 -Instrument verwendet, kann das NH_3 -Instrument als zusätzliche Option zu einem Standard- NO/NO_2 -Instrument angeboten werden und alle drei Parameter (NH_3 , NO und NO_2) liefern. Es ist anzumerken, dass das Gerät von Eco-Physics auch einen speziellen Kanal für *n*-methyl-2-pyrrolidone und Aminen enthält.

Eine dreistufige Kalibrierung ist erforderlich, um die Konversionseffizienz des Katalysators in den beiden Detektionsschritten des Geräts zu überprüfen. Da NH_3 -Chemilumineszenzgeräte auf dem Chemilumineszenz- NO/NO_2 -System basieren, sind die ersten beiden Schritte ähnlich wie bei NO/NO_2 -Geräten, um das NO - und NO_x -Reaktionsverhalten zu kalibrieren. Der letzte Schritt ist spezifisch für NH_3 und es

müssen vier verschiedene NH₃-Konzentrationen verwendet werden, um die Linearität des Analysators zu überprüfen (AENV 2020).

Der Chemilumineszenz-Ansatz leidet jedoch unter ähnlichen Artefakten wie die NO_x-Messungen, da auch andere stickstoffhaltige Spezies wie salpetrige Säure (HONO) und Peroxyacetylnitrat (PAN) zu NO reduziert werden können, was zu einem erheblichen Fehler bei der NO₂-Quantifizierung und dem daraus resultierenden NH₃ führen kann. Darüber hinaus können auch Wasserdampf oder ein hoher Kohlendioxidgehalt (> 0,5 %), sowie Feinstaub das Signal stören. Die Auswirkungen von Wasserdampf können durch einen Gastrockner in der Probenahmeleitung verringert werden, während zur Verringerung der Auswirkungen von Partikeln ein Partikelfilter verwendet werden muss. Schließlich kann die Effizienz des Molybdän-Katalysators mit der Zeit abnehmen und sollte sorgfältig überprüft werden.

Diese Methode wird derzeit in mehreren Luftqualitätsnetzen eingesetzt, beispielsweise in Belgien (Wallonien) und in der Provinz Lombardei, Italien (Lovarelli et al., 2021).

Tabelle 1: Überblick zur NH₃-Messung mit Chemilumineszenz-Instrumenten basierend auf Herstellerspezifikationen.

Firma	Modell	Messbereich	Untere Detektionsgrenze	Rauschen	Reaktionszeit
ThermoFischer Scientific	17i	0 – 20 ppm	1 ppb (120 sec)	0,4 ppb	120 sec
Teledyne	API T201	Min 0 – 50 ppb Max 0 - 2 ppm	< 1 ppb	< 0,5 ppb	< 340 sec bis 90 %
Ecotech	Serinus 44	0-20 ppm (Auto)	< 0,4 ppb oder 0,5 %	< 0,2 ppb	
Horiba	APNA 370 NH3 converted	0 – 10 ppm	0,5 ppb		70 sec
Eco Physics	nCLD 811 CM	1 – 10 000 ppm	1 ppb	0,5 ppb	< 0,5 sec

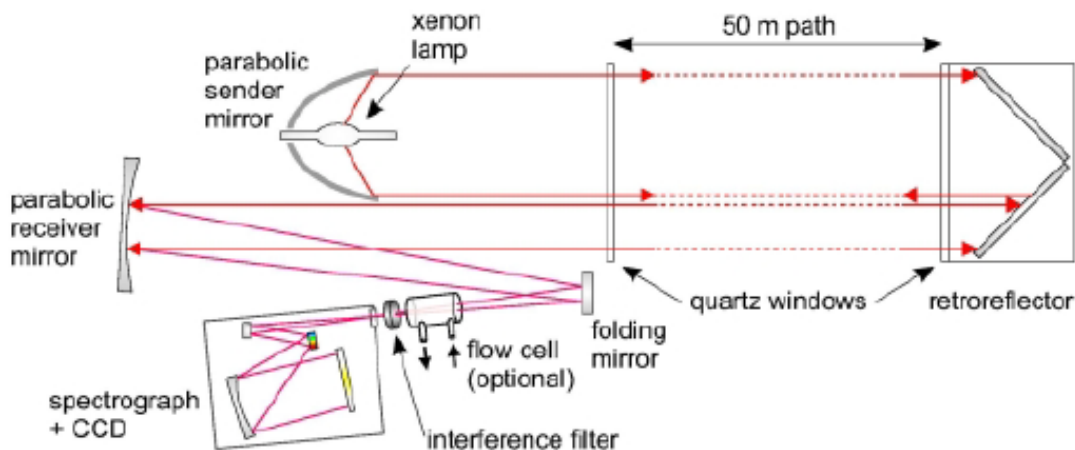
2.3.2 Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS und miniDOAS)

Die differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) wurde in den 1970er Jahren entwickelt und wird zur Messung einer ganzen Reihe von chemischen Substanzen in der Atmosphäre verwendet (PLATT et al., 1979). Der erste Einsatz eines DOAS-Systems für Ammoniakmessungen wurde von HANS et al. (1990) unter Verwendung eines Wellenlängenbereichs von 200-230 nm berichtet. Ein modifiziertes DOAS-System wurde von BERKHOUT et al. (2012); VOLTEN et al. (2012); SINTERMANN et al. (2016) entwickelt und miniDOAS genannt (Tabelle 2). Seit 2014 ersetzen sechs miniDOAS, die vom Nationalen Institut für öffentliche Gesundheit und Umwelt (RIVM, Niederlande) entwickelt wurden, das AMOR-System im niederländischen nationalen Luftqualitätsüberwachungsnetz (Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit, LML, BERKHOUT et al., 2017)). Zwei weitere Geräte messen seit 2016 auch für die Umweltagentur von Flandern (VMM, Belgien) in einem Naturgebiet. Das RIVM-Instrument ist jetzt im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen dem RIVM und der niederländischen Organisation für angewandte wissenschaftliche Forschung (TNO) kommerziell verfügbar. Trotz seines Einsatzes in zwei Luftüberwachungsnetzen gibt es bisher keine offizielle Zertifizierung des Instruments.

Tabelle 2: Überblick zur NH₃-Messung mit miniDOAS nach (SINTERMANN et al., 2016) mit einer Pfadlänge von 42 m.

Firma	Modell	Messbereich	Untere Detektionsgrenze	Geräusch	Reaktionszeit
TNO	miniDOAS		350 ppt	350 ppt	1 min

Das miniDOAS ist ein System mit offenem Pfad, das auf einer Xenon-Lampe als ultravioletter Lichtquelle und einem Retroreflektor basiert, um optische Absorptionsspektren entlang eines offenen Pfades von mehreren Metern (typischerweise 20 bis 42 m lang) mit einer typischen Zeitauflösung von 1 Minute zu messen (Abbildung 1). Da Ammoniak eine „klebrige“ Substanz ist, die leicht an Oberflächen adsorbiert, besteht der Hauptvorteil des miniDOAS darin, dass Verluste entlang der Probenahmeleitung und im Inneren der Geräte vermieden werden. Außerdem verringert der offene Ansatz den Wartungsbedarf, der sich auf die Reinigung der Spiegel und der Fenster, sowie den jährlichen Austausch der Lampe beschränkt. Ein kritischer Aspekt ist jedoch mit der Lampe verbunden. Da UV-Lampen kein exakt identisches Emissionsspektrum liefern, muss jedes Mal, wenn die Lampe ausgetauscht wird, ein neues Ammoniak-Referenzspektrum gemessen werden. Nicht zuletzt können Störungen durch Gase, die eine ähnliche Absorption wie Ammoniak aufweisen, die Absorptionsspektren und die Ergebnisse beeinflussen.



Quelle: BERKHOUT et al. (2017) (CC-BY 3.0)

Abbildung 1: Schematische Beschreibung des miniDOAS, einschließlich der Kalibrierzelle im optischen Pfad.

Die Kalibrierung kann erfolgen, indem eine Gaszelle mit einer bekannten Ammoniakkonzentration in den Lichtweg gestellt wird (Abbildung 1) und die Änderung der Lichtabsorption mit und ohne Gaszelle gemessen wird. Bei dieser Methode muss die Ammoniakmenge in der Gaszelle genau bekannt sein, und es wird davon ausgegangen, dass sich die Umgebungsluft während der Kalibrierung nicht wesentlich verändert.

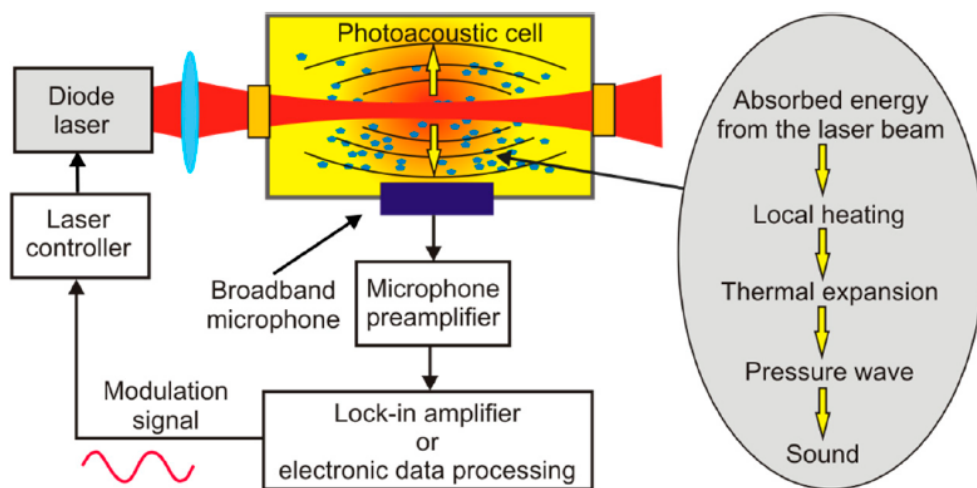
Alle miniDOAS-Geräte, die sowohl in den Niederlanden als auch in Belgien eingesetzt werden, sind in ländlichen Gebieten installiert, so dass ein Freiraum von mehreren Metern (> 20 m) zwischen dem System und dem Retroreflektor erforderlich ist. An einem städtischen Standort könnte es problematischer sein, eine solche Freifläche zu bekommen.

2.3.3 Laser-Absorptionsspektrometrie

Die Laserspektroskopie stellt eine Verbesserung im Bereich der optischen Methoden dar, weil sie eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität ermöglicht. Es wurden mehrere unterschiedliche Techniken entwickelt, darunter die abstimmbare Laser-Absorptionsspektroskopie (TLAS), die optische Multipass-Zelle (MUPASS), die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS), die cavity-enhanced Absorptionsspektroskopie (CEAS) und die Photoakustische Spektroskopie (PAS). Einzelheiten zu den verschiedenen Techniken finden sich beispielsweise in BIELECKI et al. (2020). In letzter Zeit wurde eine neue Generation von Instrumenten entwickelt, die einen weiteren Vorteil der abstimmbaren Lasertechnologie nutzen, indem sie verschiedene Laser kombinieren und/oder die Messung bei verschiedenen Wellenlängen gleichzeitig durchführen, was den gleichzeitigen Nachweis mehrerer chemischer Spezies ermöglicht.

2.3.3.1 Photoakustische Spektroskopie

Der photoakustische Spektroskopie-Ansatz gründet sich auf die Konversion der lokalen Temperatur, wenn Ammoniak das Laserlicht absorbiert, in eine akustische Welle (Abbildung 2). Durch Modulation der Laserlichtintensität kann ein periodischer Temperaturanstieg im Inneren der Messzelle erzeugt werden, der zu einer periodischen Druckänderung führt. Diese Druckänderung wird schließlich von einem extrem empfindlichen Mikrophon im Inneren der Kammer erfasst. Die resultierende Amplitude des detektierten Rauschens ist proportional zur Ammoniakkonzentration.



Quelle: BIELECKI et al. (2020) (CC-BY 4.0)

Abbildung 2: Theoretisches Konzept der photoakustischen Spektroskopie.

Diese Technologie wird z. B. bei dem von LSE Monitors entwickelten Messgerät verwendet (Tabelle 3). Die Nachweismethode ist nicht absolut substanzspezifisch, so dass andere absorbierende Stoffe (z. B. Wasser und CO₂) das Ammoniaksignal stören können. Diese Interferenz kann zu einer möglichen Überschätzung der Ammoniakkonzentration führen.

Tabelle 3: Überblick zur NH₃-Messung mit Photoakustischen Spektrometrie-Instrumenten basierend auf Herstellerspezifikationen.

Firma	Modell	Messbereich	Untere Detektionsgrenze	Rauschen/Genauigkeit	Reaktionszeit
LSE monitors	NH3-1700 NH3-1710	0 – 15 ppm	1 ppb 0.025 ppb	1 ppt 25 ppt	< 10 min 10 sec

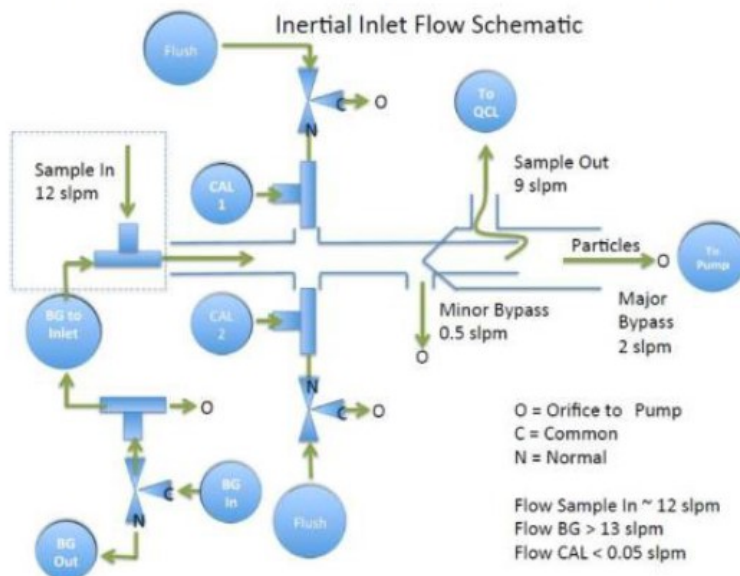
Obwohl der Hersteller von einem "praktisch wartungsfreien Gerät" spricht, wird eine monatliche Kalibrierung entweder mit einem 5 ppm NH₃-Zylinder (in trockener Luft) für einen hohen Messbereich oder mit einem Permeationsrohr und trockener Luft für einen niedrigen Messbereich empfohlen.

2.3.3.2 Abstimmbare Infrarot-Laser-Differenzialabsorptionsspektrometer (TILDAS)

Das Quantum Cascade Abstimmbare Infrarot-Laser-Differenzialabsorptionsspektrometer (QC-TILDAS, ELLIS et al. 2010) wurde von Aerodyne Inc. entwickelt (Tabelle 4). Hier wird das Ammoniak im Nahinfrarot bei 967,34634 cm⁻¹ in einer Multi-Pass-Absorptionszelle mit einer effektiven optischen Weglänge von bis zu 76 m detektiert, was Messungen mit einer zeitlichen Auflösung von unter einer Sekunde ermöglicht.

Tabelle 4: Überblick zur NH₃-Messung mit Quantum Cascade Abstimmbare Infrarot-Laser-Differenzialabsorptionsspektrometer basierend auf Herstellerspezifikationen.

Firma	Modell	Messbereich	Untere Detektionsgrenze	Rauschen/Genauigkeit	Reaktionszeit
Aerodyne Inc	QC-TILDAS	0 – 10 ppm	< 10 ppt (long term)	< 50 ppt (1 sec) < 10 ppt (100 sec)	



Quelle: Aerodyne Inc

Abbildung 3: Schema des Inertialeinlasses des QC-TILDAS.

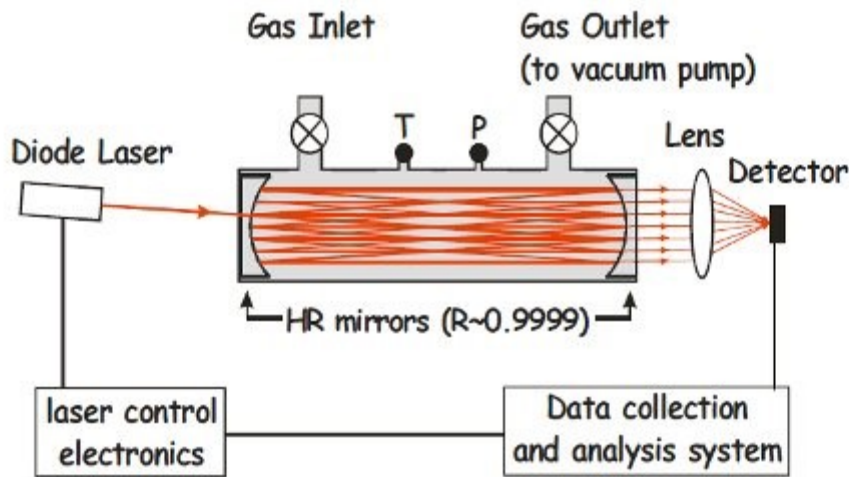
Um die potenziellen Artefakte des partikulären Ammoniums zu verringern, entwickelte Aerodyne ein Inertialeinlass (Abbildung 3), der wie ein virtueller Impaktor wirkt. Der Inertialeinlass entfernt Partikel, die größer als 300 nm sind, und wird auch zur Reduzierung des Drucks in den Rohrleitungen und der Laserzelle verwendet. Außerdem ist der Inertialeinlass mit einem beheizten Quarzeinlass (40 °C) ausgestattet, um die Wasserkondensation am Einlass zu begrenzen. Der Hauptvorteil eines solchen Einlasses besteht darin, dass ein Partikelfilter vor dem Instrument nicht mehr erforderlich ist. Die Verwendung des Inertialeinlasses wird durch die hohe Durchflussrate des Geräts ermöglicht, die mit > 9 lpm deutlich höher ist als bei den anderen Geräten, die alle bei 1 bis 2 lpm liegen. Das Instrument wurde in mehreren Forschungsarbeiten eingesetzt, z. B. in Flugzeugen (MORAVEK et al., 2019a; POLLACK et al., 2019) oder für Flussmessungen zwischen Atmosphäre und Boden (ZOLL et al., 2016; MORAVEK et al., 2019b), wobei die Vorteile der hohen Zeitauflösung und Empfindlichkeit genutzt wurden.

2.3.3.3 Cavity-enhanced Absorptionsspektroskopie (CEAS)

Eine einfache Möglichkeit, die Nachweisgrenzen eines Absorptionsspektrometers zu verbessern, besteht darin, die Interaktion zwischen dem Laserlicht und der zu messenden Verbindung zu erhöhen, indem man die effektive optische Weglänge vergrößert. Es kann jedoch schwierig werden, mit langen und großen Multipath-Zellen in der Feldforschung zu arbeiten. Daher wurde die cavity-enhanced Absorptionsspektroskopie entwickelt, bei der hochreflektierende Spiegel verwendet werden, um die Anzahl der Wege, die das Licht zwischen den Spiegeln zurücklegen kann, stark zu erhöhen. Daraus ergibt sich eine effektive optische Weglänge von mehreren Kilometern. Die cavity-enhanced Absorptionsspektroskopie wird in zwei verschiedenen Konfigurationen für die Detektion von Ammoniak eingesetzt: die Off-Axis Integrated Cavity Output Spektroskopie und die Continuous-Wave Cavity Ring-Down Spektroskopie.

2.3.3.3.1 Off-Axis Integrated Cavity Output Spektroskopie (OA-ICOS)

Bei der OA-ICOS-Spektroskopie wird das Laserlicht nicht auf der Achse der Kavität positioniert, um optische Interferenzen innerhalb der Kavität zu vermeiden. Hier muss das Laserlicht nicht einen bestimmten Punkt erreichen, da es nicht nur einen einheitlichen Weg zum Detektor gibt (Abbildung 4) und die Verwendung von hochreflektierenden Spiegeln eine große Anzahl von Reflexionen im Hohlraum ermöglicht. Für eine einzelne Messung wird der Laser eingeschaltet und die Absorption im Hohlraum gemessen, dann wird der Laser ausgeschaltet und die Abklingzeit des Lichts (auch Ring-Down genannt) bestimmt, um die genaue effektive optische Weglänge sowie den Detektor-Offset zu bestimmen. Einer der Hauptvorteile des OA-ICOS besteht darin, dass die Ausrichtung der Spiegel kein kritischer Aspekt der Messungen ist, was das Instrument weniger empfindlich gegenüber Vibrationen macht, z. B. für mobile Anwendungen, und dass die Reinigung der Spiegel nicht die Rücksendung des Instruments in die Herstellung erforderlich macht. Andererseits kann die Methode empfindlich auf Schwankungen der Laserintensität reagieren, so dass die Mittelung mehrerer Spektren erforderlich ist.



Quelle: HENDRIKS et al. (2008) (CC BY-NC-SA 2.5 Deed)

Abbildung 4: Theoretisches Schema der Off-Axis-ICOS-Technologie.

Die Los Gatos Research Inc. (jetzt Teil der ABB-Gruppe) bietet drei verschiedene Instrumente an, die auf diesem System basieren und für Ammoniakmessungen bestimmt sind. Eines davon ist ein tragbarer Koffer, der für mobile Messungen verwendet werden kann. Die Spezifikation des Modells GLA 331, das für die Monitoringaufgaben am besten geeignet ist, ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Überblick zur NH₃-Messung mit Off-Axis-ICOS Instrumenten basierend auf Herstellerspezifikationen.

Firma	Modell	Messbereich	Untere Detektionsgrenze	Störsignale/ Genauigkeit	Reaktionszeit	Drift
Los Gatos Research Inc	GLA 331-AAA	0,5 – 10 ppm	< 0,2 ppb	0,9 ppb (@ 1 sec) 0,1 ppb (@ 100 sec)	< 10 sec	< 3 ppb Über 24h @ 15 min Mittelwert
Los Gatos Research Inc	EAA.911	0 - 10 000 ppb		< 1 ppb (@ 1 sec) < 0,3 ppb /@ 10 sec) < 0,1 ppb (@ 100 sec)	10 sec (Standard Pumpe) < 2 sec (externe Pumpe)	

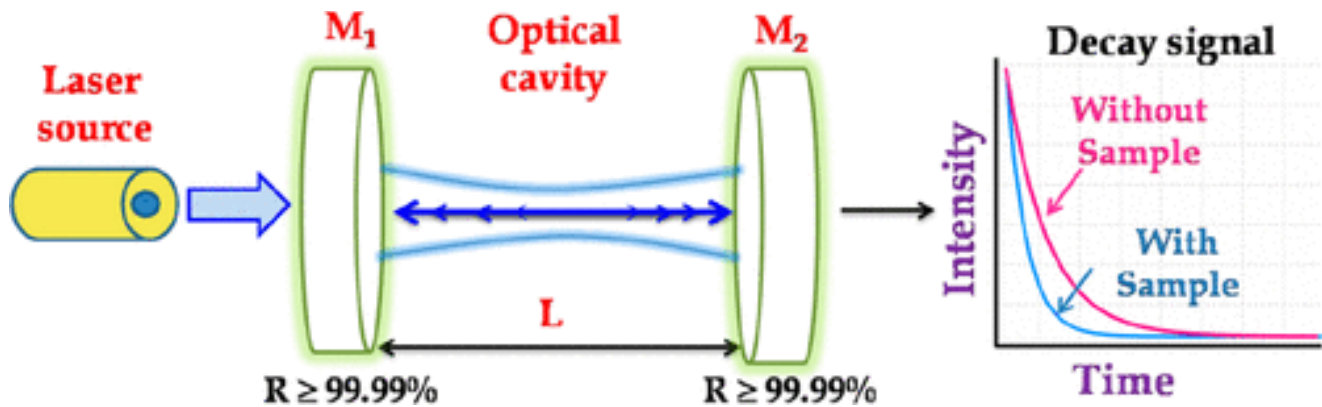
Das System wurde in mehreren Forschungsarbeiten eingesetzt, unter anderem bei LAN et al. (2021) oder Flugzeugmessungen von LEEN et al. (2013).

2.3.3.3.2 Continuous-Wave Cavity Ring-Down Spektroskopie (cw-CRDS)

Bei der Technologie des cw-CRDS werden drei hochtransmittierende Spiegel in der Resonanzkammer installiert. Das Laserlicht wird dann in die Resonanzkammer eingeführt, und das Licht beginnt, zwischen den drei Spiegeln zu zirkulieren (Quelle: Maity et al. (2021)

Abbildung 5). Da ein einzelner Laserpuls eine große Anzahl von Zyklen zwischen den drei Spiegeln im Resonator durchlaufen kann, bevor er abfällt, erhöht sich die effektive optische Weglänge im Vergleich

zur vorherigen Methode auf mehrere zehn Kilometer, was sich direkt auf die Nachweisgrenze des Instruments auswirkt (Tabelle 6).



Quelle: MAITY et al. (2021)

Abbildung 5: Theoretisches Schema der Cavity Ring-Down Spektroskopie.

Im Gegensatz zu den bisherigen Laserabsorptionstechniken, die dem klassischen Lambert-Beer'schen Gesetz folgen, ist die cw-CRDS-Spektroskopie zeitbasiert. Hier wird die Abklingzeit des Laserlichts in der Kavität nach dem Abschalten des Lasers (die Ringdown-Zeit) gemessen. Der Unterschied in der Geschwindigkeit des Lichtabfalls mit und ohne absorbierende Komponente ist proportional zur Konzentration dieser Komponente (Abbildung 5). Da die Messung der Abklingzeit erst nach Erreichen eines bestimmten Schwellenwerts der Lichtintensität auf dem Detektor und dem Abschalten des Lasers beginnt, hat das cw-CRDS den großen Vorteil, dass die mit der Fluktuation des Lasersignals verbundenen Unsicherheiten eliminiert werden. Allerdings muss die Ausrichtung des Spiegels perfekt sein, so dass der Einsatz bei mobilen Messungen etwas kritischer ist als bei den bisher vorgestellten Methoden. Außerdem müssen Parameter, die die Ausrichtung des Spiegels und den Lichtgeschwindigkeitsabfall beeinflussen können, wie Temperatur und Druck im Hohlraum, genau kontrolliert werden. Daher wird beim Picarro-Instrument die Temperatur auf $45,000 \pm 0,005 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Druck auf $187 \pm 2 \text{ mbar}$ stabilisiert.

Das Picarro-Instrument misst im Bereich von $6548,5$ bis $6549,2 \text{ cm}^{-1}$ und deckt damit die beiden Absorptionsbanden von Ammoniak sowie von Wasser und CO_2 ab. Denn auch Wasser kann bei den Wellenlängen absorbieren, die für die Detektion des Ammoniaks verwendet werden. Im Rahmen des Projekts MetNH₃ wurde intensiv daran gearbeitet, die Auswirkungen von Wasser auf das Signal besser zu verstehen und eine verbesserte Korrektur zu entwickeln, die inzwischen in das Instrument integriert ist (MARTIN et al., 2016).

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, kann die Erzeugung eines Ammoniakstandards in bekannter Konzentration eine Herausforderung sein, da dazu Ammoniakstandards vor Ort erforderlich sind (Gasflaschen und/oder Permeationssystem). Picarro hat einen originellen Ansatz entwickelt, um dieses Problem teilweise zu lösen, indem CO_2 als Ersatzgas in drei verschiedenen Konzentrationen anstelle von Ammoniak verwendet wird. Dabei wird der Vorteil genutzt, dass der Extinktionskoeffizient der Laserabsorptionsspektrometrie linear mit der Konzentration des absorbierenden Gases im Resonator verknüpft ist. Es ist jedoch anzumerken, dass die Ersatzgaskalibrierung das Gerät nicht direkt neu kalibriert, sondern vielmehr dazu dient, zu überprüfen, ob das Gerät noch innerhalb der Werksspezifikationen arbeitet.

Tabelle 6: Überblick zur NH₃-Messung mit Continuous-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy Instrumenten basierend auf Herstellerspezifikationen.

Firma	Modell	Messbereich	Untere Detektionsgrenze	Rauschen/Genauigkeit	Reaktionszeit	Drift
PICARRO	G2103	0 – 10 ppm (typische) 0-500 ppb (Garantiert)	0,03 ppb* (typische) < 0,09 ppb** (Spezifikationen)	0,19* / 0,5** ppb (1 sec) 0,058* / 0,17** ppb (10 sec) 0,01* / 0,03** (300 sec)	< 2 min	0,04 ppb in 72 h
Tiger Optics	T-I Max Cem	0 - 40 ppm	6 ppb (3 sigma)	2 ppb (1 sigma)	1 min to 95 %	

*: typische Leistung des Messgeräts: Median von 49 nacheinander gebauten G2103-Analysatoren

** : Spezifikationen und ein gerätespezifisches Prüfprotokoll (wird mit jedem Analysegerät geliefert).

Trotzdem lässt sich eine Kalibrierung des Geräts anhand einer bekannten Ammoniakkonzentration nicht vermeiden und muss regelmäßig vorgenommen werden. In einer neueren Arbeit (MACÉ et al., 2022) wurde die Messunsicherheit aufgrund der Kalibrierung beim Vergleich von sieben Geräten aus vier verschiedenen französischen Luftqualitätsnetzen auf 4 % berechnet.

Das PICARRO G2103 ist derzeit das empfohlene Instrument für die Messung von Ammoniak im französischen Luftqualitätsnetz, in der Schweiz und seit kurzem auch in China. Das Gerät wurde auch intensiv in Forschungsprojekten eingesetzt, wie zum Beispiel von HE et al. (2020), die ein Jahr lang in der nordchinesischen Tiefebene mit einer Zeitauflösung von 1 Hz gemessen haben, sowie für Kampagnen in der Luftfahrt (NAULT et al., 2020) oder der Luftqualität in Innenräumen (AMPOLLINI et al., 2019).

Die erste Generation des PICARRO-Ammoniakanalysators (G1103) wurde an der TROPOS-Forschungsstation Melpitz intensiv mit einem MARGA verglichen (STIEGER et al., 2018). Dabei wurden einige Diskrepanzen zwischen den beiden Geräten festgestellt. Seit dieser Arbeit wurden mehrere Verbesserungen am G2103 vorgenommen, z. B. durch eine Verkürzung der Verweilzeit im Gerät (höhere Durchflussrate), durch die Beschichtung der verschiedenen Rohre des Geräts sowie das Innere der Resonanzkammer selbst mit SilcoNert, um die Adsorption und die Verluste von Ammoniak zu verringern, und durch eine Verbesserung der Wasserkorrektur des Signals.

2.3.3.4 Mehrkomponenten-Messgeräte

Die Entwicklung der Laserabsorptionstechnologie hat in den letzten Jahren zu einer neuen Generation von Instrumenten geführt, die gleichzeitige Messungen von verschiedenen Spezies mit hoher zeitlicher Auflösung und einer niedrigen Nachweisgrenze ermöglichen. Zu diesem Zweck werden mehrere Laser kombiniert, von denen jeder eine bestimmte Wellenlänge hat, um eine bestimmte Verbindung zu verfolgen. So kann beispielsweise das bereits erwähnte QC-TILDAS-System von Aerodyne mit zwei Multiplex-Lasern ausgestattet werden, die es ermöglichen, sowohl Ammoniak als auch fünf andere Stoffe zu messen (Tabelle 7). Das Unternehmen MIRO Analytical verfolgt einen ähnlichen Ansatz und bietet Instrumente an, mit denen Ammoniak und bis zu acht weitere atmosphärisch relevante Spurengase mit einer Genauigkeit von bis zu 10 ppt gemessen werden können (Tabelle 7).

Tabelle 7: Überblick zur NH₃-Messung mit Mehrkomponenten-Messgeräte basierend auf Herstellerspezifikationen.

Firma	Modell	Messbereich	Untere Detektionsgrenze	Störsignale	Reaktionszeit
MIRO Analytical	MGA10-GP	CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O, NH ₃ , NO, NO ₂ , O ₃ , OCS	10 ppt	50 ppt (1 sec)	
sMIRO Analytical	MGA10-GP	CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O, NH ₃ , NO, NO ₂ , O ₃ , SO ₂	10 ppt	50 ppt (1 sec)	
MIRO Analytical	MGA9 - Photo	CO, CO ₂ , H ₂ O, HONO, N ₂ O, NH ₃ , NO, NO ₂ , O ₃	10 ppt	50 ppt (1 sec)	
Aerodyne Inc	QC-TILDAS	NH ₃ , CO ₂ , O ₃ , N ₂ O, CO, H ₂ O			
PICARRO	G2508	NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ , H ₂ O, CO ₂		< 3 ppb (1 Min)	

Diese neue Generation von Instrumenten hat ein großes Potenzial und könnte eine interessante Alternative zu den derzeit eingesetzten Instrumenten darstellen. Allerdings sind sie unseres Wissens nach im Vergleich zu den klassischen Instrumenten noch nicht vollständig charakterisiert. Eine ihrer Einschränkungen ist sicherlich ihr Preis, der je nach Konfiguration (eine bis mehrere Verbindungen) zwischen 100 und 200 k€ liegt.

2.4 Bewertung der verfügbaren Messmethoden

Verschiedene kommerzielle Systeme, basierend auf den Techniken Online-Ionenchromatographie, Chemilumineszenz, Lichtabsorptionsspektroskopie und Laserabsorptionsspektroskopie, stehen zur Auswahl. In den letzten zehn Jahren wurden die Ammoniakmessungen stark verbessert, so dass die Nachweisgrenze sank und sich die Zeitauflösung des Geräts verbesserte. Von allen ist die laserbasierte Absorptionsspektroskopie sicherlich die beste Methode zur Messung von Ammoniak, da sie einen genau definierten Wellenlängenbereich verwendet, der Störungen durch andere absorbierende Spezies begrenzt. Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf ist jedoch nach wie vor das kritischste Artefakt, wobei die meisten Geräte ein integriertes Korrektursystem bieten. Darüber hinaus eröffnet die laserbasierte Spektroskopie den Zugang zu einer neuen Generation von Instrumenten, die mehrere Substanzen gleichzeitig verfolgen können. Insgesamt ist es wichtig, darauf hinzuweisen, dass Online-Messungen von Ammoniak bisher noch nicht standardisiert wurden, im Gegensatz zu Offline-Messungen mit Passivsammlern.

Die laserbasierte Absorption verringert den Leistungsbedarf im Vergleich zum Nassansatz erheblich, und die Spezifität des Wellenlängenbereichs des Lasers macht ein instrumentelles Referenzabsorptionsspektrum wie beim miniDOAS überflüssig. Die Kalibrierung bleibt jedoch ein kritischer Punkt, da Ammoniakstandards vor Ort benötigt werden. Die Erzeugung bekannter und stabiler niedriger Ammoniakkonzentrationen an einer Station könnte sich aufgrund der NH₃-Eigenschaften als äußerst schwierig erweisen. Um diese Schwierigkeiten teilweise zu lösen, hat die LCSQA kürzlich ein Referenzsystem entwickelt (LCSQA, 2020). Allerdings müssen die Geräte zur Kalibrierung in die Einrichtung geschickt werden. Dies ist der Grund,

warum der von PICARRO entwickelte Lösungsansatz und die Verwendung von CO₂ als Ersatzgas zur Kontrolle der Stabilität des Instruments eine deutliche Verbesserung gegenüber den anderen Instrumenten darstellt, da CO₂ einfacher zu handhaben ist als NH₃.

Das cw-CRDS und das QC-TILDAS scheinen die beiden am besten geeigneten Techniken für das Online-Monitoring von Ammoniak zu sein, was ihre Empfindlichkeit, Zeitauflösung und Wartung betrifft. Allerdings kostet das QC-TILDAS fast das Doppelte eines PICARRO cw-CRDS-Instruments, so dass das Verhältnis Empfindlichkeit/Kosten zugunsten des zweiten Instruments ausfällt. Es wird intensiv daran gearbeitet, die Qualitätssicherung und Rückverfolgbarkeit der Ammoniakmessungen zu verbessern, was beispielsweise zu einer ersten standardisierte Arbeitsanweisungen (SOP, Standard Operating Procedure) führte, die kürzlich von der LCSQA vorgelegt wurde (LCSQA, 2021).

Auf dieser Basis wurde in gemeinsamer Abstimmung mit dem LfULG beschlossen, das System PICARRO G2103 auszuwählen. Es wurden zwei Systeme angeschafft, eines wurde für das vorliegende Projekt geliehen, ein zweites wurde von TROPOS gekauft. Bei den beiden Geräten handelt es sich um Neugeräte, die fast zeitgleich hergestellt wurden, um einen möglichen Einfluss unterschiedlicher Hardware zu minimieren.

3 Messungen von Ammoniak

3.1 Online-Messungen

Die beiden Geräte wurden von PICARRO im Juni 2022 an der Luftmessstation Borna installiert. TWGG et al. (2022) haben gezeigt, wie wichtig das Design des Einlasses, insbesondere die Länge und die Verweildauer der Probenahmeluft, für den Online-Vergleich von NH_3 -Instrumenten ist. Aus diesem Grund wurden die Geräte nebeneinander betrieben, wobei jedes an einen individuellen 1/4-Zoll-Teflon-Einlass gleicher Länge, der an der gleichen Stelle auf dem Dach des Messcontainers angebracht ist, angeschlossen wurde (Abbildung 6). Außerhalb des Containers verlaufen die Leitungen in einem Edelstahlrohr. Die Einlässe wurden innerhalb des Containers thermisch isoliert, um Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen innerhalb der Probenahmeleitungen, die zu einem möglichen Verlust von Ammoniak führen würden, zu minimieren. Die Leitungen wurden jedoch nicht beheizt.

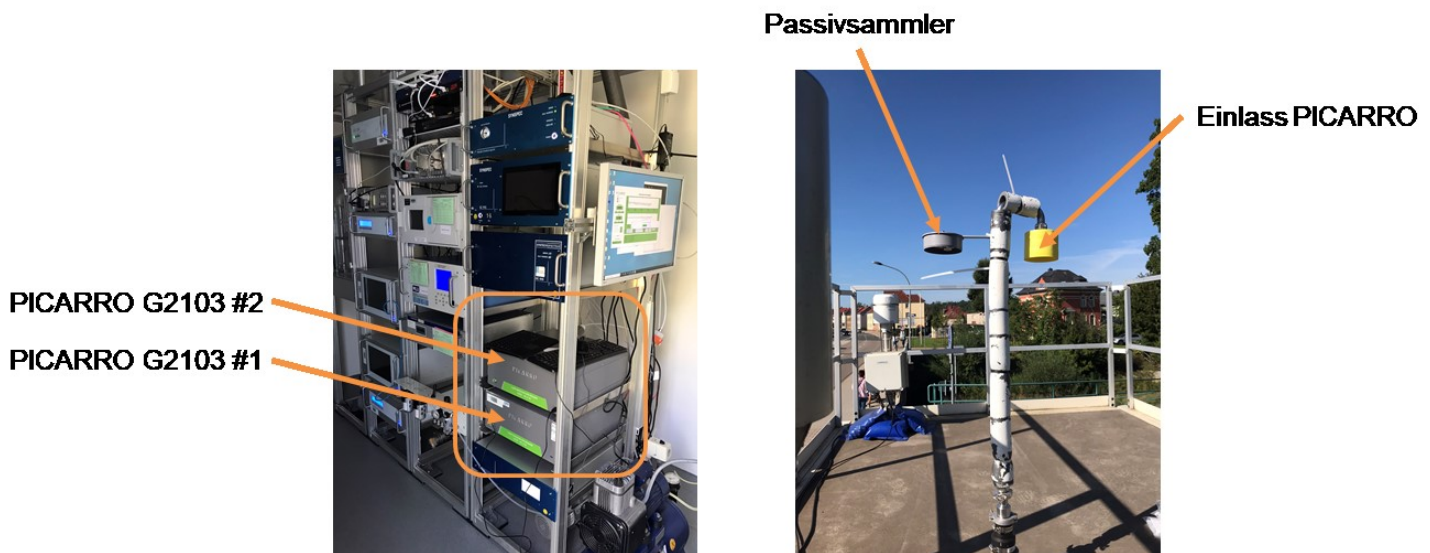


Abbildung 6: Installation der beiden PICARRO-Instrumente im Container (links) und des Einlasses auf dem Dach des Containers (rechts) an der Luftmessstation Borna.

Obwohl die Geräte mit zwei internen Partikelfiltern ausgestattet sind, um die Spiegel vor Verunreinigungen zu schützen, wurde ein zusätzlicher Partikelfilter direkt vor dem Einlass des Geräts angebracht, der regelmäßig gewechselt wurde. Ungefähr einmal im Monat wurde eine Nullkontrolle mit einer mit Phosphorsäure beschichteten Aktivkohlepatrone durchgeführt. Der Nullwert wurde dann gemittelt und von den Ergebnissen für den entsprechenden Monat subtrahiert. Da das PICARRO mit einer Standard-Zeitauflösung von einer Sekunde misst, wurden die Daten später stündlich gemittelt. Zu diesem Zweck wurden folgende Bedingungen berücksichtigt: Während der Stunde sollten keine Nullmessungen vorgenommen werden, und die verfügbaren Daten sollten mehr als 75 % der Zeit abdecken. In Analogie zum Zeitstandard des LfULG werden alle Daten in MEZ-Endzeit angegeben (z. B. 10:00 Uhr bedeutet den Durchschnitt von 9:00 bis 10:00 Uhr). Es wurden die Regressionsfits mittels der orthogonalen Regression berechnet, um die Messunsicherheiten der beiden Instrumente zu erfassen.

3.2 Offline-Messungen mit Passivsammlern

Für die Offline-Messungen von NH_3 mit Passivsammlern wurden zehn Standorte mit jeweils drei Fern-Passivsammler der Firma FUB-AG (Rapperswil, Schweiz) ausgestattet und über das Bundesland Sachsen verteilt (Abbildung 7). Die Standorte decken verschiedene Stationstypen ab, wie Verkehrsstationen (Leipzig-Mitte, Borna, Plauen-Süd), städtischer Hintergrund (Leipzig-West, Zittau-Ost) und ländlicher Hintergrund (Liebschützberg, Radebeul-Wahnsdorf, Brockau, Niesky und Schwarzenberg). Alle Proben-sammler wurden auf ähnliche Art und Weise installiert. Sie sind an der Reling, die das Dach des Containers schützt, befestigt und wurden in einer sehr ähnlichen Höhe beprobt. Lediglich der in Borna eingesetzte Probenehmer wurde auf eine etwas andere Weise installiert. Hier befindet sich der Passivsammler eher in der Mitte des Containers auf dem Dach und sitzt auf dem Einlassmast der Online-Sammler und misst auf gleicher Höhe, um den Unterschied zwischen Online- und Offline-Systemen zu minimieren (Abbildung 6).

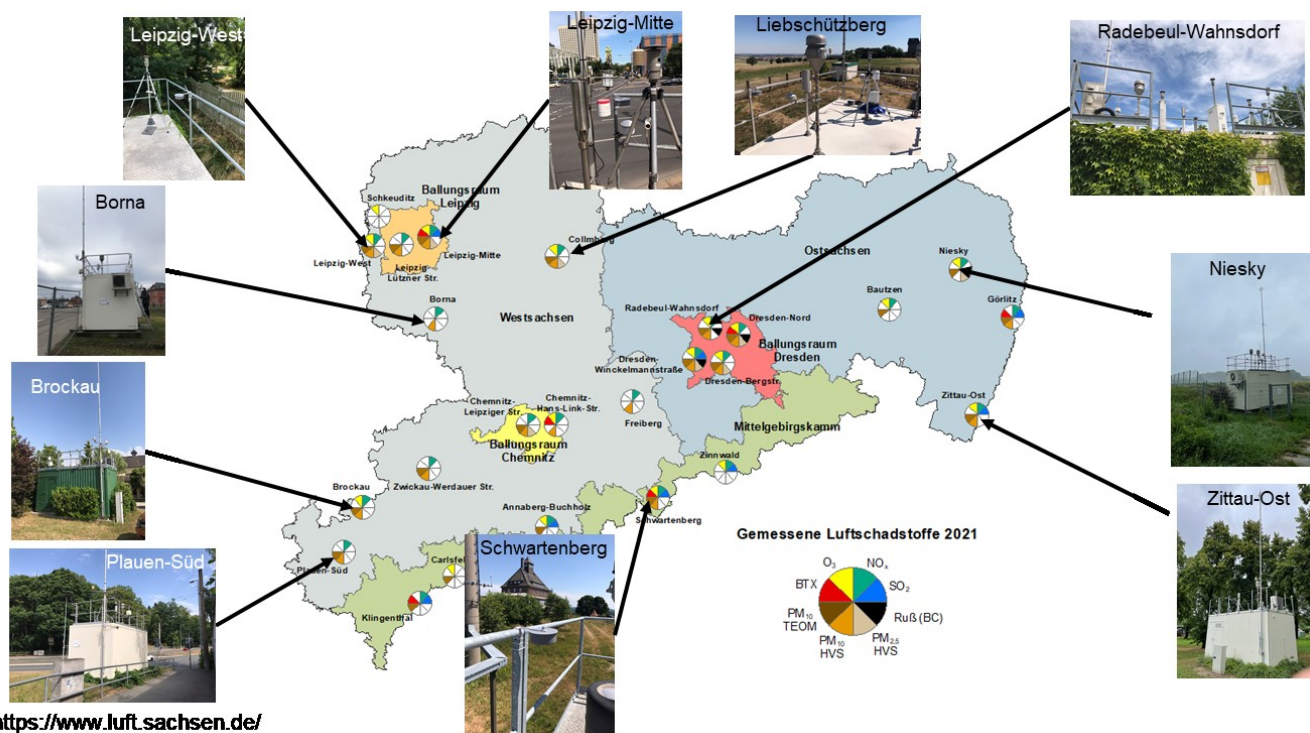


Abbildung 7: Standort der zehn mit Passivsammlern ausgerüsteten Stationen.

Die Passivsammler wurden monatlich am gleichen Tag für alle zehn Stationen nach dem in Tabelle 8 dargestellten Zeitplan ausgetauscht. Der Austausch der Passivsammler wurde mit dem Sachsenforst koordiniert, der ebenfalls routinemäßig NH_3 an acht weiteren Stationen in Sachsen (Level II-Standorte des forstlichen Umweltmonitorings) mit dem gleichen Sammlertyp misst und damit direkt dazu beiträgt, das geographische Bild der NH_3 -Konzentration in Sachsen zu erweitern. Aus logistischen Gründen wurde der Austausch einiger Probenehmer (Juni und August 2023) einen Tag später durchgeführt (Tabelle 8). Nach der Sammlung wurden die Probenehmer zur Analyse an die Firma FUB-AG zurückgeschickt.

An jeder Station haben drei Passivsammler zur gleichen Zeit gemessen. Aus diesen drei Probenahmen wurde dann der Mittelwert gebildet, der die endgültige Konzentration ergab. Die Standardabweichung ist der Fehler der Messungen. Bei einigen der Passivsammler traten leider Qualitätsprobleme bei der Aufbereitung und/oder Analyse durch FUB-AG auf. Insgesamt waren 5 Monate (Februar, März, April, Juli und August 2023) betroffen. Von den passiven Proben, die von diesem Qualitätsproblem betroffen waren,

wurden nur die mit der plausibelsten Konzentration im Datensatz belassen, während die Proben mit unrealistischen Konzentration aussortiert wurden. Diese Qualitätsprobleme betrafen alle Proben im Monat August 2023 sowie alle drei Replikate vom Liebschützberg im Februar. In Radebeul-Wahnsdorf war nur eines der drei Replikate im April 2023 verfügbar. An den anderen Standorten wurden in diesem Zeitraum mindestens 2 Proben als plausibel ermittelt.

Da die Ergebnisse für diese Monate größere Unsicherheiten bezüglich der absoluten Ammoniakkonzentration aufweisen, wurden sie im Folgenden systematisch mit einem roten Stern gekennzeichnet. Eine Zusammenfassung der verfügbaren Proben für jede Station und jeden Monat ist in Tabelle 9 dargestellt. Die im Folgenden verwendete Konzentration für jede Station entspricht dem Mittelwert und der Standardabweichung der verfügbaren Passivsammler.

Tabelle 8: Zeitplan für den Austausch der NH₃-Passivsammler.

Monate	Start	Stopp
Juli (2022)	27.06.2022	01.08.2022
August (2022)	01.08.2022	29.08.2022
September (2022)	29.08.2022	04.10.2022
Oktober (2022)	04.10.2022	01.11.2022
November (2022)	01.11.2022	28.11.2022
Dezember (2022)	28.11.2022	02.01.2023
Januar (2023)	02.01.2023	30.01.2023
Februar (2023)	30.01.2023	27.02.2023
März (2023)	27.02.2023	03.04.2023
April (2023)	03.04.2023	02.05.2023
Mai (2023)	02.05.2023	30.05.2023 *
Juni (2023)	30.05.2023 *	03.07.2023
Juli (2023)	03.07.2023	31.07.2023
August (2023)	31.07.2023	28.08.2023 **

* In Plauen-Süd, Brockau und Schwartenberg fand der Austausch am 31.05.2023 statt.

** Für Zittau-Ost und Niesky wurden die Probenehmer am 29.08.2023 abgenommen.

Tabelle 9: Anzahl der Passivsammler, die für jede Messreihe verwendet wurden. Die Sterne in der Tabelle geben die Monate mit Qualitätsproblemen bei den entsprechenden Passivsammlern an.

Station	Jul.	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jan.	Feb.	März	Apr.	Mai	Jun.	Jul.	Aug.
	2022						2023							
Borna	3	3	3	3	3	3	3	2 *	3 *	3 *	3	3	3 *	0 *
Brockau	3	3	3	3	3	3	3	3 *	3 *	3 *	3	3	3 *	0 *
Lieb- schützberg	3	3	3	3	3	3	3	0 *	3 *	3 *	3	3	3 *	0 *
Leipzig- Mitte	3	3	3	3	3	3	3	2 *	3 *	3 *	3	3	3 *	0 *
Leipzig- West	3	3	3	3	3	3	3	3 *	3 *	2 *	3	3	3 *	0 *
Niesky	3	3	3	3	3	3	3	3 *	3 *	2 *	3	3	3 *	0 *
Plauen- Sued	3	3	3	3	3	3	3	3 *	3 *	2 *	3	3	3 *	0 *
Radebeul- Wahnsdorf	3	3	3	3	3	3	3	3 *	3 *	1 *	3	3	3 *	0 *
Schwarten- berg	3	3	3	3	3	3	3	3 *	3 *	2 *	3	3	3 *	0 *
Zittau-Ost	3	3	3	3	3	3	3	3 *	3 *	2 *	3	3	3 *	0 *

3.3 NH₃-Denuder

Das Umweltbundesamt (UBA) betreibt ebenfalls ein Netz von NH₃-Sammlern, die NH₃-Langzeitmessungen auf der Basis eines Denudersystems durchführen. Zum Vergleich mit den Messungen des PICARRO-Gerätes wurde einer der Denuder-Sammler des UBA für zwölf Wochen in Borna eingesetzt (Abbildung 8). Um einen mit dem UBA vergleichbaren Datensatz zu erhalten, wurde die Beprobungszeit an die UBA-Standards angepasst und der NH₃-Denuder wurde wöchentlich von Dienstag bis Dienstag beprobt. Zu beachten ist, dass der Einlass des NH₃-Denuders aus technischen Gründen etwas höher als die beiden anderen Systeme lag (ca. 1 m) und sich am Rand des Containers zur Straßenseite hin befand (Abbildung 8).

Da mit einer hohen Ammoniakkonzentration zu rechnen war, wurden zwei Denuder angeschlossen, um einen möglichen Ammoniakverlust zu verhindern, falls der erste überlastet würde. Am Ende wurden die Ergebnisse der beiden Denuder addiert.



Abbildung 8: Das NH₃-Denuder-Gerät des Umweltbundesamtes auf dem Dach der Luftmessstation Borna.

4 Ergebnisse

4.1 Vergleich der Messgeräte

4.1.1 Vergleich der zwei PICARRO Instrumente

Um die Vergleichbarkeit der Geräte zu untersuchen, wurden zwei PICARRO G2103 nebeneinander an der Luftmessstation Borna betrieben. Im Folgenden bezieht sich PICARRO #1 auf das als Referenzinstrument definierte TROPOS-Kaufgerät, das für den Vergleichszeitraum in Borna betrieben wurde, während sich PICARRO #2 auf das Mietgerät bezieht, mit dem die vollen zwölf Monate lang in Borna gemessen wurde. Obwohl die Instrumente mit einer Zeitauflösung von einer Sekunde messen, wurden die Daten in der folgenden Diskussion auf eine Zeitauflösung von einer Stunde gemittelt (Abschnitt 3.1). Zu beachten ist, dass alle Zeitangaben ganzjährig in Lokalzeit dargestellt werden (MEZ im Winter und MESZ im Sommer). Das PICARRO #2 funktionierte im November 2022 wegen eines Softwareabsturzes fünf Tage lang nicht, weshalb hier keine Daten vorliegen. Die Datenlücke im August 2023 bei PICARRO #1 ist auf ein Problem nach einem Stromausfall in der Luftmessstation zurückzuführen. In beiden Fällen wurde eine Fernwartung durch den PICARRO-Supportdienst durchgeführt. Ab Juni 2023 wurde nur noch mit PICARRO #1 gemessen. Der Grund dafür ist, dass der Mietvertrag für PICARRO #2 – wie im Projekt vorgesehen – nur für zwölf Monate abgeschlossen wurde. Um jedoch den Vergleich mit dem NH₃-Denuder des UBA zu ermöglichen, wurden die Messungen mit PICARRO #1 noch bis Ende August 2023 weitergeführt. Abbildung 9 zeigt die stündlichen Mittelwerte der NH₃-Konzentration, die von den beiden Instrumenten während des gesamten Projekts gemessen wurden. Am 5. Juli 2023 wurden die beiden Einlässe bei manuellen Arbeiten in der Nähe kontaminiert (blauer Kasten in Abbildung 9). Obwohl diese Datenpunkte noch in der Zeitreihe und im Streudiagramm vorhanden sind, wurden sie bei der Berechnung der Korrelation zwischen den beiden Instrumenten nicht weiter berücksichtigt. Der Vergleich zwischen den beiden Instrumenten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Konzentrationen mit einer Steigung von 0,96 (Abbildung 9) bei einem sehr kleinen Achsenabschnitt von 0,27 und einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,98$. Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Instrumenten stützt die ähnlichen Ergebnisse von Twigg et al. (2022).

Typischerweise nehmen Messunsicherheiten zu niedrigen Konzentrationen hin jedoch zu. Um dies zu untersuchen, wurde die Ammoniakkonzentrationen in vier verschiedene Konzentrationsbereiche eingeteilt: < 2, 2-4, 4-6 und > 6 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Abbildung 10). Die höchste mittlere Abweichung wurde für den niedrigsten Konzentrationsbereich mit 24 % ermittelt. Für den Bereich von 2-4 $\mu\text{g m}^{-3}$ verringerte sich die mittlere Abweichung deutlich auf 7 %, während sie für die beiden höchsten Konzentrationsbereiche (4-6 und > 6 $\mu\text{g m}^{-3}$) unter 2 % lag.

Während der gesamten Messzeit trat die größte Abweichung zwischen den beiden Geräten (d. h. Ammoniakkonzentration unter 2 $\mu\text{g m}^{-3}$) nur während etwa 20 % der Zeit auf. Die größte Diskrepanz zwischen den beiden Instrumenten im niedrigsten Konzentrationsbereich könnte auf eine eventuelle Nullpunktdrift bei beiden Instrumenten trotz der monatlichen Nullpunktmessungen zurückzuführen sein. Die Ergebnisse dieses Vergleichs stimmen mit der erwarteten Genauigkeit des Geräts von +/- 5 % bei + 0,5 ppb überein, die von PICARRO Inc. angegeben wird. Dies wird auch durch die Ergebnisse von Macé et al. (2022) bestätigt, die beim Vergleich des Kalibrierungsfehlers von sieben Instrumenten im Bereich 0,7-280 $\mu\text{g m}^{-3}$ einen Genauigkeitsfehler von bis zu 4 % aufzeigten. Unter realen Bedingungen berichteten auch Twigg et al. (2022) über eine ähnliche Korrelation beim Vergleich eines PICARRO mit einem optischen Referenzgasstandard im Bereich < 7 $\mu\text{g m}^{-3}$ und über 7 $\mu\text{g m}^{-3}$.

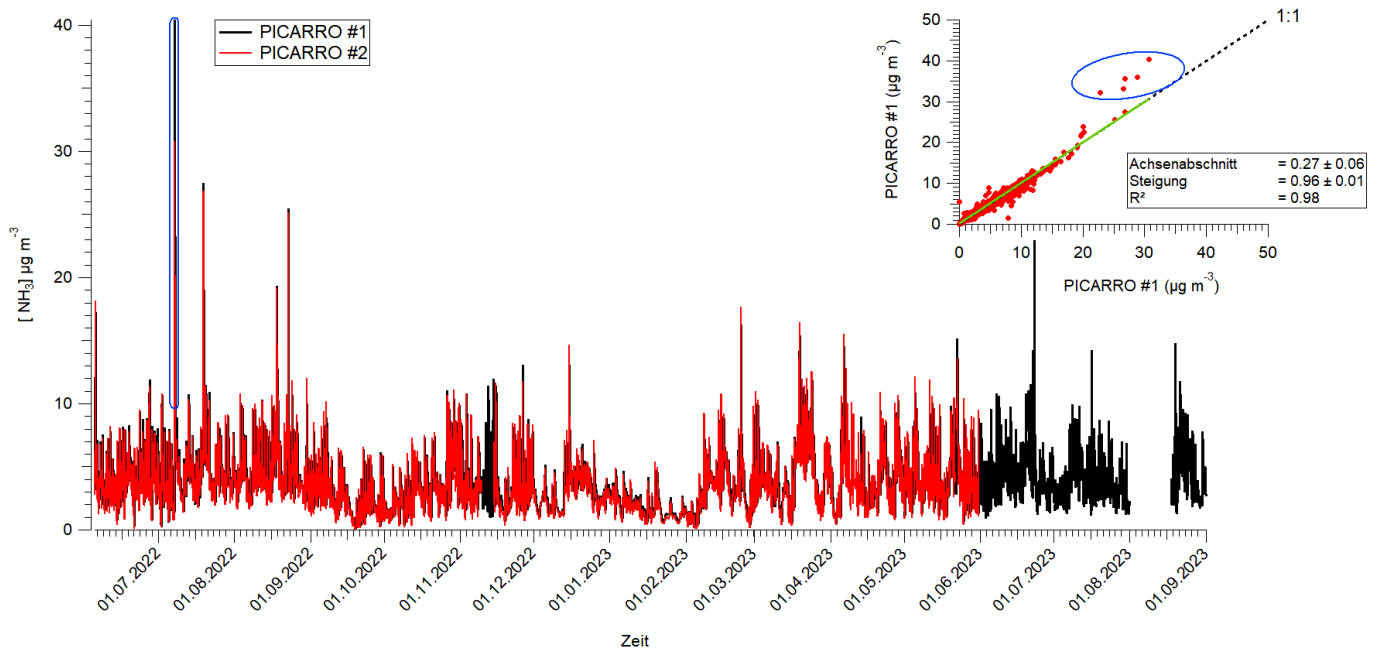


Abbildung 9: Zeitreihe der stündlich gemittelten NH_3 -Konzentration (in $\mu\text{g m}^{-3}$), gemessen mit beiden PICARRO-Instrumenten. Die Einfügung zeigt das Streudiagramm der Konzentrationen beider Instrumente. Die blauen Linien markieren Kontaminationen an der Probenahmeleitung, die von manuellen Arbeiten in der Nähe der Probenahmeleitungen stammen. Diese Punkte wurden bei der Berechnung der Korrelation nicht berücksichtigt. Das PICARRO #2 funktionierte im November 2022 wegen eines Softwareabsturzes fünf Tage lang nicht. Die Datenlücke im August 2023 bei PICARRO #1 ist auf ein Problem nach einem Stromausfall in der Luftmessstation zurückzuführen. Ab Juni 2023 wurde nur noch mit PICARRO #1 gemessen.

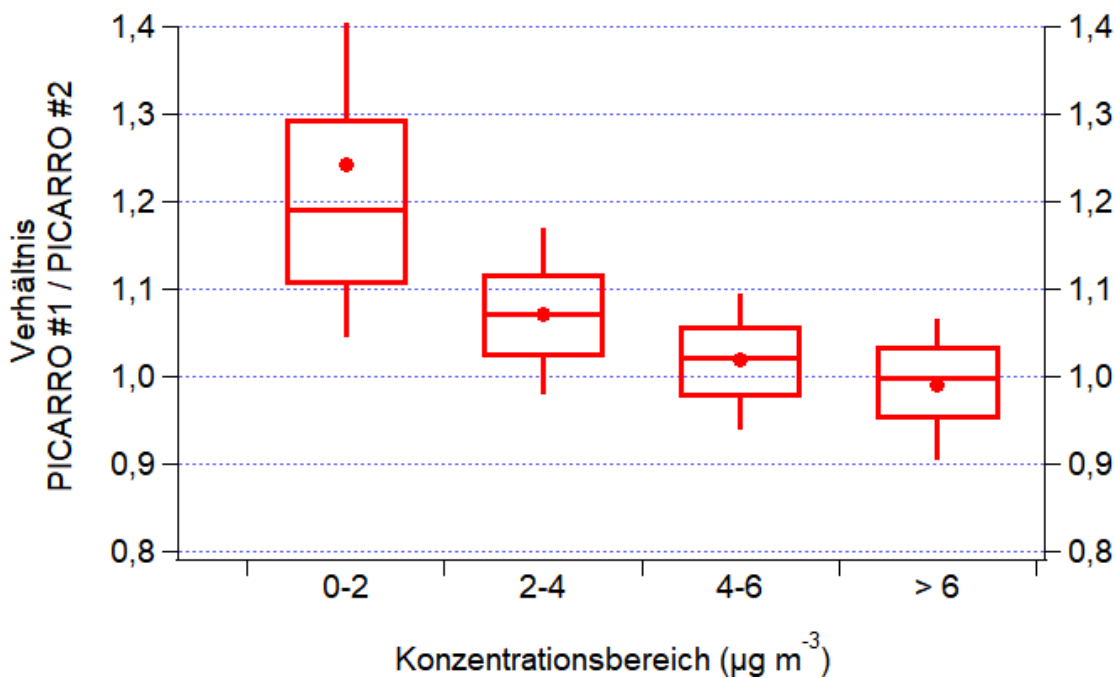


Abbildung 10: Konzentrationsabhängige Schätzung der Messunsicherheiten mittels Boxplots der Konzentrationsverhältnisse zwischen den beiden PICARRO-Geräten. Die Linie innerhalb des Kastens ist der Median (50. Perzentil), der untere und obere Rand des Kastens stellen das untere bzw. obere Quartil (das 25. und das 75. Perzentil) dar. Die Enden der Antennen geben das 10. und 90. Perzentil wieder, die Punkte den jeweiligen Mittelwert.

4.1.2 Vergleich PICARRO- und Passivsammler-Messungen

Ein direkter Vergleich zwischen PICARRO #1 und dem Passivsammler ist in Abbildung 11 gezeigt. Wie bereits erwähnt (Abschnitt 3.2), könnten die Ergebnisse einiger Passivsammler teilweise durch Qualitätsprobleme im FUB-Labor beeinflusst sein (Februar, März, April, Juli und August 2023) und sind in Abbildung 11 durch rote Sterne gekennzeichnet. Um ihren potenziellen Einfluss auf den Vergleich der Methode zu minimieren, wurden sie bei der Berechnung der Korrelation in Abbildung 11-b nicht berücksichtigt.

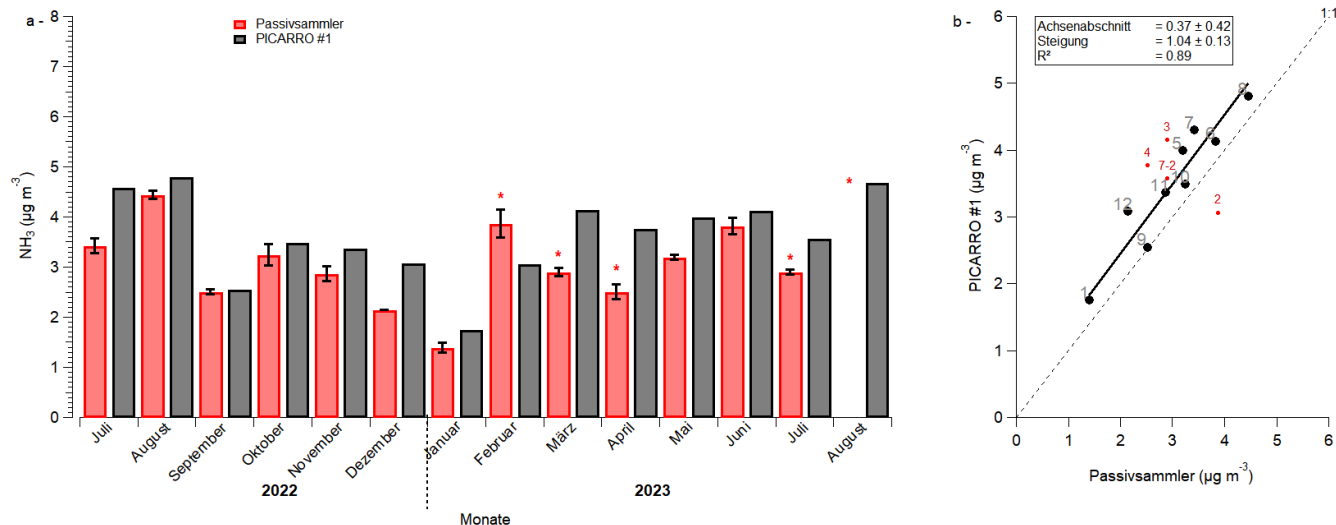


Abbildung 11: Zeitreihen der monatlichen NH_3 -Konzentration, gemessen mit den Passivsammlern und dem PICARRO (a-) und die Korrelation zwischen den beiden Instrumenten (b-). Die Fehlerbalken für die Passivsammler entsprechen der Standardabweichung und die Zahlen im Streudiagramm geben den jeweiligen Monat des Jahres an. Die roten Sterne im Diagramm geben die Monate mit Qualitätsproblemen bei den entsprechenden Passivsammlern an. Diese Monate wurden nicht in der Regression berücksichtigt, sind aber zur Veranschaulichung dennoch im Diagramm dargestellt.

Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden mit einer Steigung von 1,04 und einem kleinen Achsenabschnitt von $0,37 \mu\text{g m}^{-3}$ erzielt. Verglichen mit der vom PICARRO gemessenen mittleren Ammoniakkonzentration entspricht die systematische Abweichung durch den Achsenabschnitt einer Überschätzung der Konzentration im Vergleich zu den Ferm-Passivsammlern von etwa 10 %. Der Ursprung des Achsenabschnitts kann auf der Grundlage dieses Datensatzes nicht eindeutig bestimmt werden. Daher bestätigen diese Ergebnisse, dass das PICARRO-System direkt mit den Ergebnissen der Ferm-Passivsammler verglichen werden kann.

4.1.3 Vergleich PICARRO- vs. Denuder-Messungen

In einem Zeitraum von zwölf Wochen wurde an der Luftmessstation Borna ein NH_3 -Denuder-Sammler des UBA eingesetzt, der Seite an Seite mit dem PICARRO #1 gemessen hat. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Abbildung 12 gezeigt. Der hohe Korrelationskoeffizient bestätigt die Linearität zwischen den beiden Methoden.

Die Ergebnisse sind hier weniger gut als beim Vergleich mit den Passivsammlern und die Steigung von 0,70 zeigt eine signifikante Diskrepanz zwischen den beiden Methoden mit deutlich niedrigeren mit dem PICARRO gemessenen NH_3 -Konzentrationen. Außerdem ist der Achsenabschnitt mit $0,72 \mu\text{g m}^{-3}$ doppelt so hoch wie der mit den Passivsammlern ermittelte Wert. Verglichen mit der mittleren Ammoniakkonzent-

ration, die in diesem Zeitraum mit dem PICARRO gemessen wurde, stellt der Achsenabschnitt eine systematische Abweichung von 18 % dar. Auf der Basis der aktuellen Ergebnisse ist es nicht ohne weiteres möglich, den Grund für diese Diskrepanz zu ermitteln, und leider erlaubt der vorliegende Datensatz keinen direkten Vergleich mit den Passivsammlern. Von früheren NH_3 -Messungen ist bekannt, dass die genaue Höhe des Einlasses aufgrund starker vertikaler Konzentrationsgradienten eine Rolle spielen kann (z. B. Spindler et al. 2001). Daher ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass die Diskrepanzen zwischen den beiden Methoden durch den spezifischen Standort des NH_3 -Denuders im Vergleich zum PICARRO-Einlass beeinflusst wurden (Abschnitt 3.3 und Abbildung 8). Hier wäre ein längerer und genauerer Vergleich zwischen den beiden Methoden notwendig.

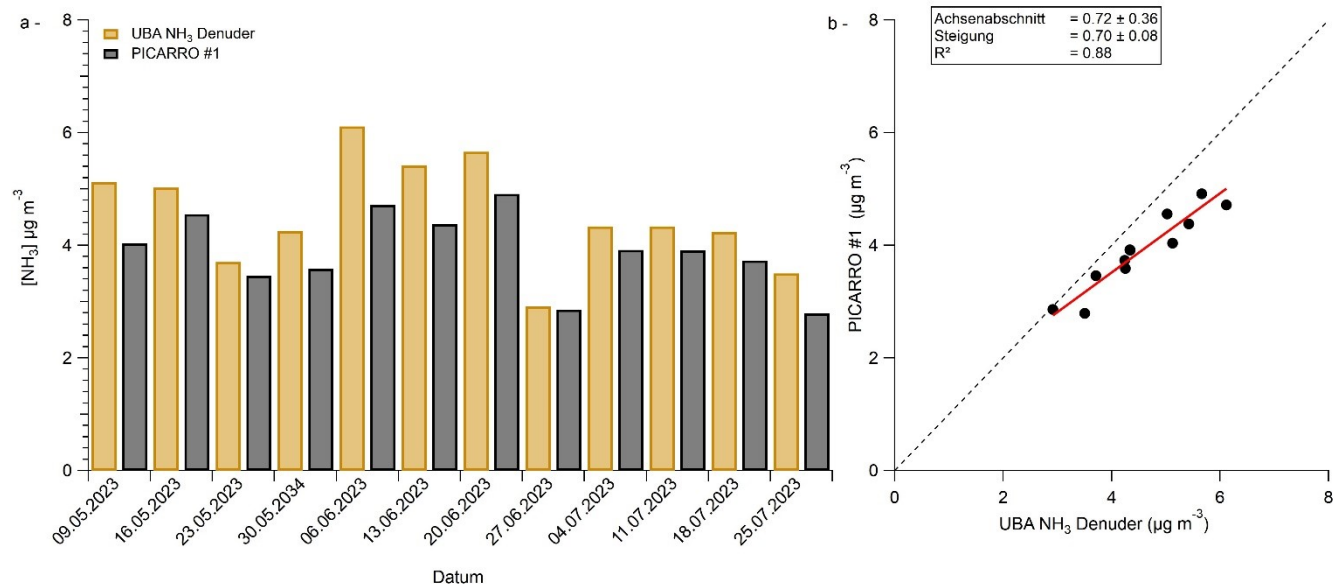


Abbildung 12: Vergleich zwischen dem NH_3 -Denuder des UBA und den wöchentlichen Mittelwerten der PICARRO-Ergebnisse: (a-) wöchentliche Ergebnisse der beiden Methoden und (b-) Korrelationsdiagramm.

4.1.4 Zusammenfassung der Gerätevergleiche

Insgesamt zeigt der einjährige Vergleich der beiden PICARRO-Systeme eine gute Reproduzierbarkeit für Immissionskonzentrationen über $2 \mu\text{g m}^{-3}$. Für niedrigere Konzentrationen wurde eine größere Diskrepanz festgestellt. Hier ist nicht völlig auszuschließen, dass die Drift der Nulllinie diese teilweise erklären kann. Eine Erhöhung der Häufigkeit der Nullmessungen könnte eine Option sein, die in Zukunft untersucht werden muss. Das PICARRO #1 wurde als Referenz verwendet und wurde mit zwei der in Deutschland verwendeten Referenzmethoden verglichen, den Ferm-Passivsammlern, die zum Beispiel in Sachsen vom Sachsenforst eingesetzt werden, und dem NH_3 -Denuder, der auf Bundesebene vom UBA verwendet wird. Für die Passivsammler wurde eine gute Übereinstimmung mit einem hohen Korrelationskoeffizienten und einer Steigung nahe eins gefunden. Beim Vergleich mit dem NH_3 -Denudersystem des UBA wurden höhere Konzentrationen mit dem Denuder gemessen, die mit einem größeren Achsenabschnitt verbunden waren. Im Gegensatz zu den zwei nebeneinander und auf gleicher Höhe befindlichen PICARRO-Einlässen und den Passivsammlern war es technisch nicht möglich, den NH_3 -Denuder in der Nähe und auf gleicher Höhe des PICARRO-Einlasses zu platzieren. Eine Auswirkung der genauen Positionierung des Probennehmers auf die gemessenen Konzentrationen kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Weitere direkte Vergleiche zwischen den beiden Systemen sind erforderlich, um die Unterschiede besser zu verstehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die PICARRO-Systeme eine sehr gute Datenqualität in dem Konzentrationsbereich aufweisen, der in der atmosphärischen Umgebungsluft einer typischen Messstation zu erwarten ist.

4.2 Zeitliche Variabilität von Ammoniak an der Luftmessstation Borna

Während der vierzehn Monate kontinuierlicher Messungen mit dem PICARRO wurde eine durchschnittliche Ammoniakkonzentration von $3,61 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen, die zwischen $0,09$ und $27,47 \mu\text{g m}^{-3}$ lag (Abbildung 9). Dies liegt im Bereich dessen, was zuvor in verschiedenen europäischen Städten gemessen wurde (ELSER et al., 2018; CHATAIN et al., 2022). Die jahreszeitliche Entwicklung zeigt einen typischen Trend mit der niedrigsten Konzentration während der kalten Jahreszeit (Winter und Herbst) und der höchsten im Frühjahr und Sommer, wie bereits von STIEGER et al. (2018) für die TROPOS Messstation Melpitz berichtet (Abbildung 13-a).

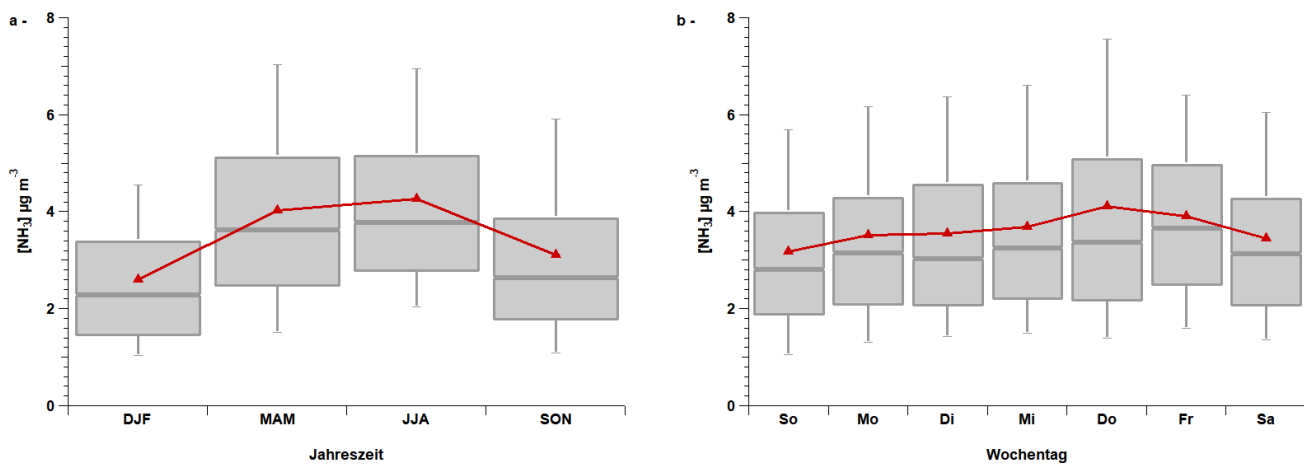


Abbildung 13: Jahreszeitliche (a-) und wochentägliche (b-) Mittelwerte der NH_3 -Konzentration an der Luftmessstation Borna. Die Linie innerhalb des Kastens ist der Median (50. Perzentil), der untere und obere Rand des Kastens stellen das untere bzw. obere Quartil (das 25. und das 75. Perzentil) dar. Die Enden der Antennen geben das 10. und 90. Perzentil wieder, die roten Dreiecke den jeweiligen Mittelwert.

Im Verlauf einer Woche erreichen die Ammoniakkonzentrationen am Wochenende ihren niedrigsten Wert. Der geringe Anstieg der Konzentration während der Woche könnte auf den Beitrag menschlicher Aktivitäten hinweisen (Abbildung 13-b), möglicherweise durch etwas erhöhte Verkehrsdichten in der Wochenmitte.

Unter Ausnutzung der hohen zeitlichen Auflösung des PICARRO-Systems wurden die Tagesgänge von Ammoniak über den gesamten Probenahmezeitraum sowie in den Winter- (Dezember, Januar und Februar) und Sommermonaten (Juni, Juli und August) untersucht und mit den parallel durchgeführten Spurengasmessungen und meteorologischen Parametern verglichen (Abbildung 14 bis Abbildung 16). Der Tagesgang von Ammoniak zeigt ein Minimum während der Nacht und ein Maximum am späten Vormittag zwischen 9:00 und 12:00 Uhr. Die Konzentrationen nehmen dann bis zum nächsten Morgen kontinuierlich ab, was für eine kontinuierliche Senke des atmosphärischen Ammoniaks spricht. Eine signifikante Verschiebung von 2 Stunden zu Beginn des morgendlichen Anstiegs zwischen Sommer und Winter ist ebenfalls zu beobachten. Ein solcher jahreszeitlicher Unterschied im NH_3 -Tagesgang wurde bereits von STIEGER et al. (2018) an der ländlichen Hintergrundforschungsstation Melpitz (Deutschland) berichtet. Der Tagesgang von Ammoniak wird mit dem von NO und NO_2 verglichen, die typische Gas-

Tracer für Verkehrsemissionen sind. Sowohl NO als auch NO₂ weisen ein typisches Profil mit zwei Maxima auf: ein frühmorgendliches und ein zweites am späten Nachmittag, was der morgendlichen und nachmittäglichen Verkehrsbelastung entspricht. Im Gegensatz zu Ammoniak kann nur eine einstündige Verschiebung zwischen Sommer und Winter festgestellt werden, was der Sommer- und Winterzeit entspricht. Diese beiden Muster stimmen nicht mit dem Ammoniakmuster überein, was darauf schließen lässt, dass Verkehrsemissionen wahrscheinlich nicht die dominante Ammoniakquelle sind. In ähnlicher Art und Weise kann auch kein Zusammenhang mit den Ozonprofilen hergestellt werden.

Um weiter zu untersuchen, ob NH₃ möglicherweise mit Verkehrsquellen in Verbindung gebracht werden kann, wurde der Datensatz zwischen Werktagen und Wochenendtagen aufgeteilt (Abbildung 15). Im Durchschnitt sind die Ammoniakkonzentrationen an Wochenendtagen etwas niedriger als an Werktagen (3,31 µg m⁻³ bzw. 3,75 µg m⁻³). Obwohl das Tagesprofil an Werktagen keine signifikante Veränderung im Vergleich zu den Durchschnittsprofilen über den gesamten Zeitraum, den Winter oder den Sommer zeigt (Abbildung 15), weisen die Wochenenden deutlich niedrigere Konzentrationen für die Tageshöchstkonzentration auf, insbesondere im Winter (3,90 µg m⁻³ für Werktage gegenüber 2,69 µg m⁻³ für Wochenenden). Ein ähnliches Ergebnis kann für NO ermittelt werden, dass an Wochenenden niedrigere Konzentrationen für die Morgenspitze im Vergleich zu Werktagen aufweist. Diese Veränderung zwischen Werktagen und Wochenenden könnte auf bestimmte menschliche Aktivitäten (z. B. Verkehr oder industrielle Aktivitäten) zurückzuführen sein. Folglich gibt es hier einen klaren Hinweis darauf, dass ein bestimmter Anteil des Ammoniaks mit menschlichen Aktivitäten zusammenhängt, ohne dass die Quellen genauer angegeben werden können.

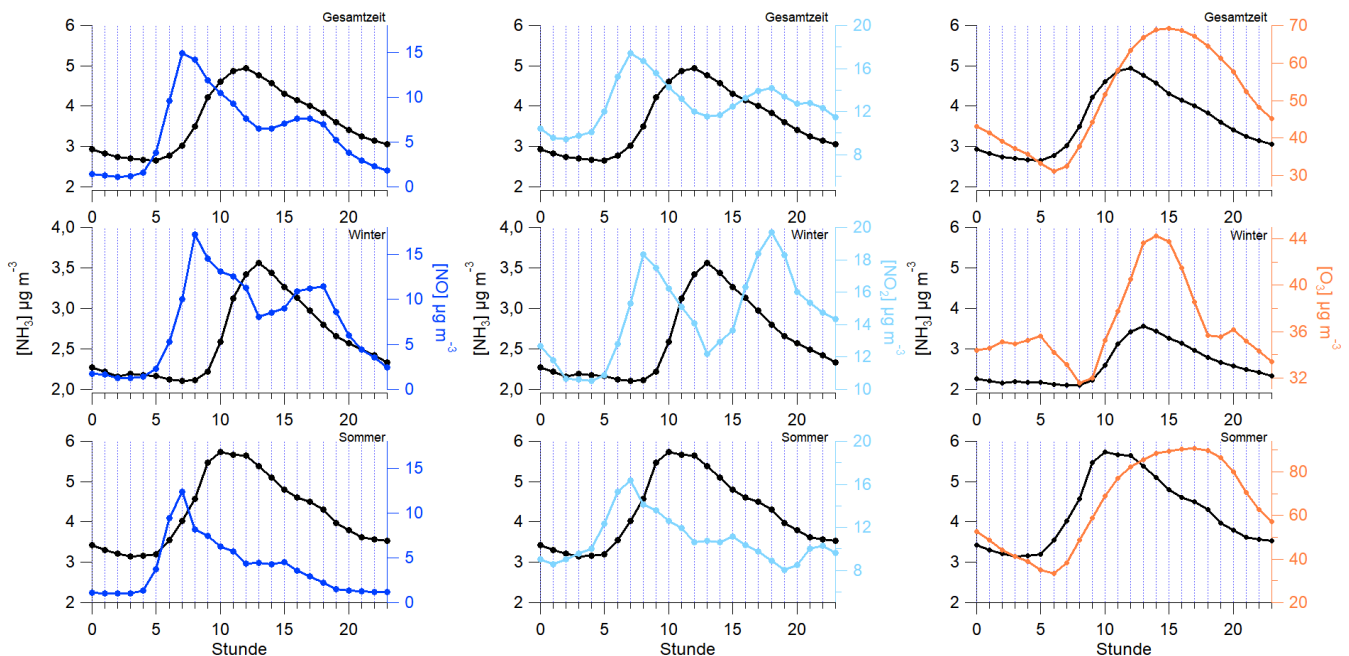


Abbildung 14: Tagesgang des NH₃ (schwarz) und der gleichzeitig gemessenen Spurengase (NO links in dunkelblau, NO₂ in der Mitte in hellblau und Ozon rechts in orange) an der Luftmessstation Borna für den gesamten Zeitraum (oben), die Wintermonate (DJF, Mitte) und den Sommer (JJA, unten).

Das Tagesprofil von Ammoniak wurde auch mit den wichtigsten meteorologischen Parametern Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Sonneneinstrahlung verglichen (Abbildung 16). Hier ist eine deutliche Ähnlichkeit zu erkennen. Die Ammoniakkonzentration beginnt gleichzeitig mit der Temperatur und der Sonneneinstrahlung zu steigen, allerdings erreicht Ammoniak seine Maxima etwas früher als diese. Im Vergleich zur relativen Luftfeuchtigkeit nimmt die Ammoniakkonzentration systematisch zu, wenn die relative Luftfeuchtigkeit sinkt.

Die Tagesprofile von Ammoniak zeigen eine größere Analogie zu den wichtigsten meteorologischen Parametern wie Temperatur, Sonneneinstrahlung und relative Luftfeuchtigkeit (Abbildung 16) als bei den Spurengasen. Dies unterstreicht die Komplexität des atmosphärischen Verhaltens von Ammoniak, insbesondere seinen bidirektionalen Fluss. Ammoniak ist eine sehr reaktive Spezies, die leicht an feuchten Oberflächen wie nassen Böden oder Pflanzen adsorbiert oder während der Nacht in Tau gelöst wird. Das Ammoniak wird später mit dem Anstieg der Tagestemperatur und der Verdunstung der feuchten Oberflächen oder des Tauwassers wieder in die Atmosphäre abgegeben (ELLIS et al., 2011; WENTWORTH et al., 2016). Ein solches Verhalten unterstützt die Ähnlichkeit zwischen den täglichen Variationen von Ammoniak und der Temperatur sowie der relativen Luftfeuchtigkeit. Darüber hinaus kann der Temperaturanstieg auch als potenzieller Hinweis darauf dienen, wann der Anstieg der planetarischen Grenzschicht beginnt. Es ist bekannt, dass der Eintrag von Ammoniak aus einer luftverschmutzten Schicht in der Höhe während der Durchmischung eine wichtige Quelle für lokales städtisches Ammoniak sein kann (WALKER et al., 2006; EHRNSPERGER UND KLEMM, 2021).

Ammoniak kann sich auch schnell in die Partikelphase verteilen, indem es mit Salpetersäure reagiert, was zu partikelförmigem Ammoniumnitrat führt, das eines der wichtigsten sekundären anorganischen Aerosole ist, oder sich in feuchten Partikeln auflöst. Da Ammoniumnitrat zudem eine semi-flüchtige chemische Substanz ist, wird es an warmen Tagen zersetzt, so dass Ammoniak in die Atmosphäre gelangt (Poulain et al., 2011).

Die Analyse der hohen zeitlichen Auflösung der von PICARRO durchgeführten Ammoniakmessungen hilft, das Verhalten des Ammoniaks im Tages- und Wochenverlauf besser zu verstehen, was mit dem klassischen Offline-Ansatz nicht möglich ist. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen starke tägliche und wochentägliche Veränderungen der Konzentration. Obwohl ein Zusammenhang mit menschlichen Aktivitäten vermutet werden kann, ist der Verkehr an der Messstation Borna nicht der wichtigste Faktor, und der Transport von außerhalb der Stadt bleibt sicherlich die wichtigste Quelle. Nicht zuletzt dürften sowohl der Austausch zwischen Oberfläche und Atmosphäre als auch die Gas-Partikel-Verteilung eine nicht zu vernachlässigende Rolle für die Tagesgänge der Ammoniakkonzentration spielen, was die genauere Identifizierung von Ammoniakemissionen zu einer Herausforderung macht.

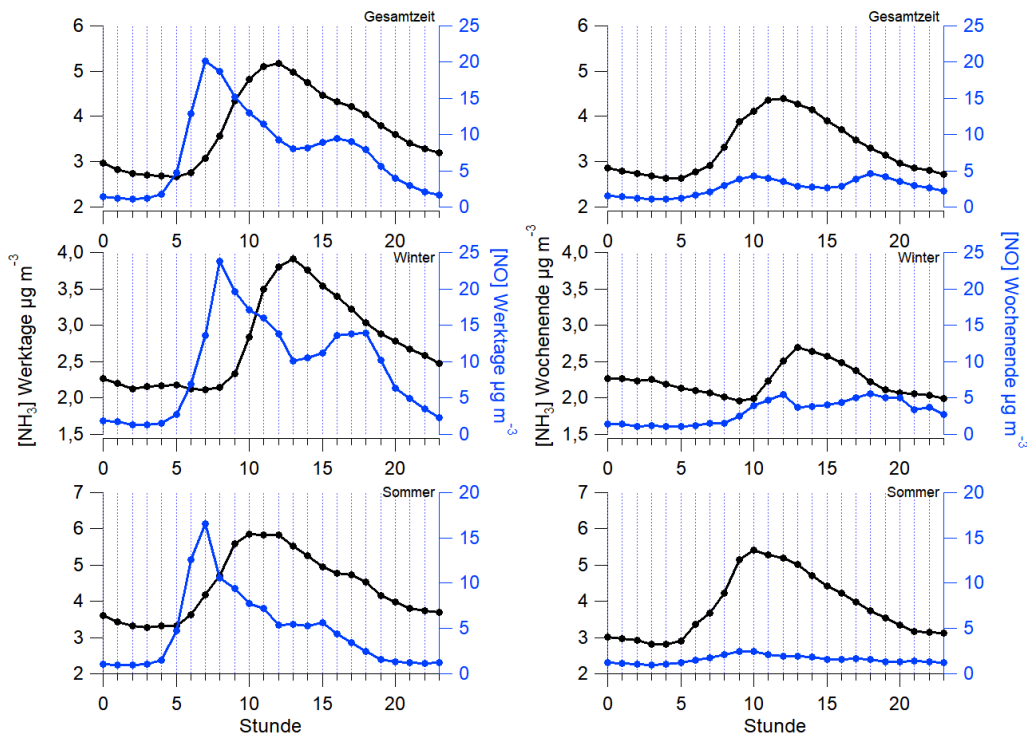


Abbildung 15: Tagesgang von NH_3 und NO an der Luftmessstation Borna, aufgeteilt zwischen Werktagen (links) und Wochenenden (rechts) für den gesamten Zeitraum (oben), die Wintermonate (DJF, Mitte) und den Sommer (JJA, unten).

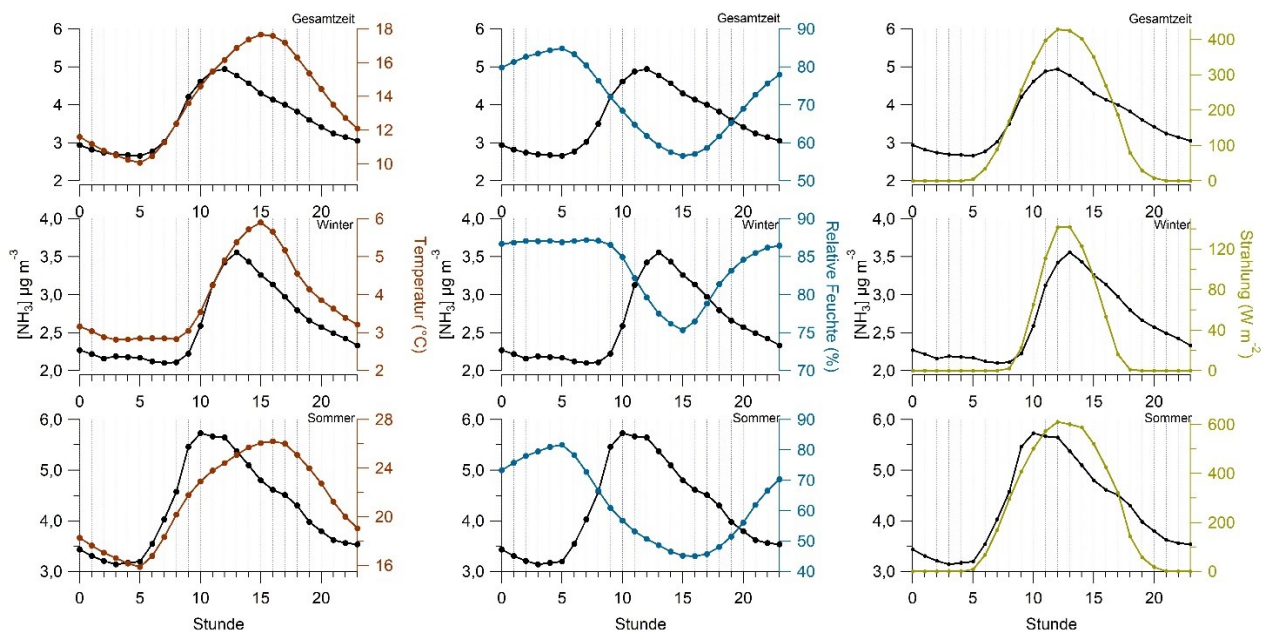
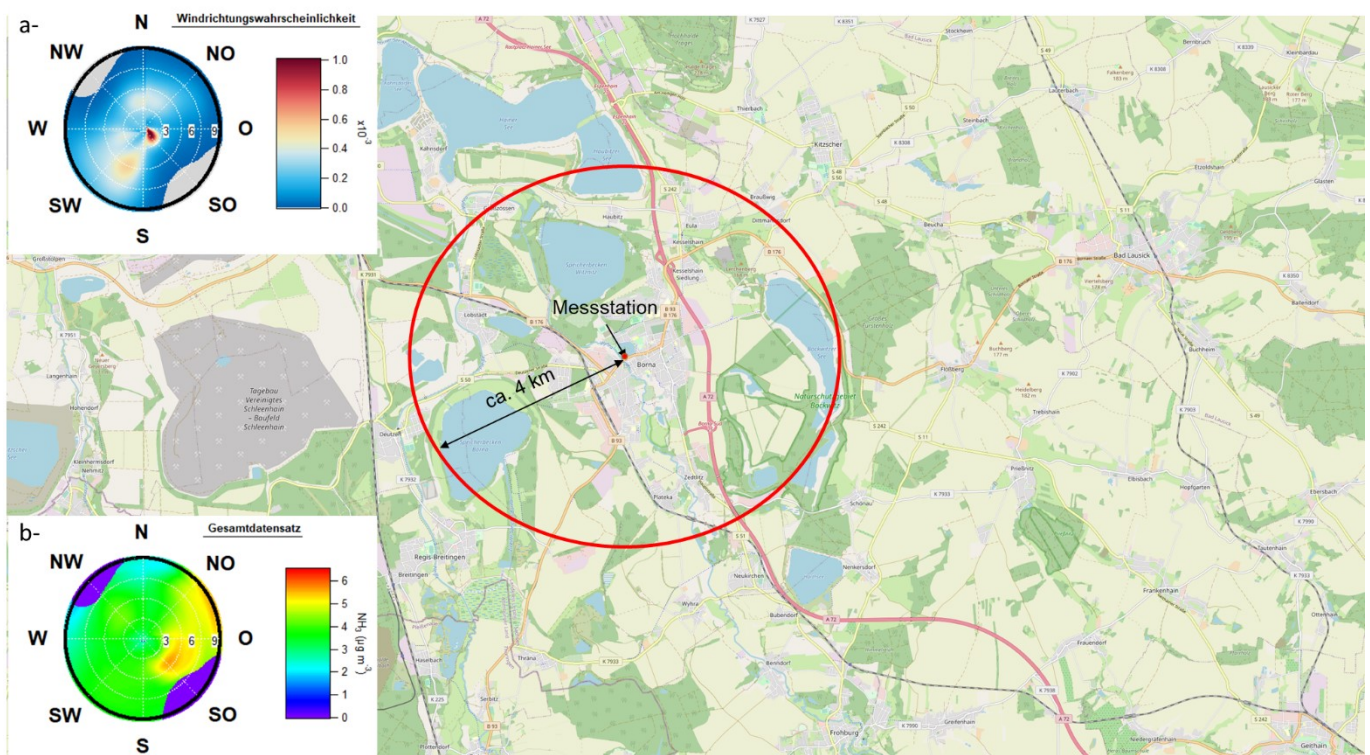


Abbildung 16: Tagesgang des NH_3 (schwarz) und der meteorologischen Parameter Temperatur (links in braun), Relative Feuchte (Mitte in dunkelblau) und Sonneneinstrahlung (rechts in dunkelgelb) an der Luftmessstation Borna für den gesamten Zeitraum (oben), die Wintermonate (DJF, Mitte) und den Sommer (JJA, unten).

4.2.1 Geografische Quellen des Ammoniaks an der Luftmessstation Borna

Um die Hauptquelle für Ammoniak zu ermitteln, wurden die Polardiagramme für Ammoniak in Abhängigkeit von Windrichtung und Windgeschwindigkeit für den gesamten Zeitraum sowie für Winter, Frühling, Sommer und Herbst berechnet (Abbildung 17 und Abbildung 18). Im Allgemeinen wehte der Wind hauptsächlich aus südwestlicher Richtung, mit einer kleineren Nordfraktion, insbesondere im Winter. Bei niedrigen Windgeschwindigkeiten (unter 3 m s^{-1}) wurde der Wind hauptsächlich mit der südöstlichen Richtung in Verbindung gebracht (Abbildung 17-a und Abbildung 18-a). Im Gegensatz dazu scheint die höchste Ammoniakkonzentration in Ost-Nord-Ost-Richtung zu liegen (Abbildung 17-b). Die Polardiagramme zeigen, dass aus der Hauptwindrichtung (Süd-West) keine signifikante Steigerung der Ammoniakkonzentration abgeleitet werden konnte. Interessanterweise ist die aus dieser Windrichtung gemessene Konzentration derjenigen, die an den ländlichen Hintergrundstationen mit den Passivsammlern gemessen wurde, relativ ähnlich (Abschnitt 4.3.1). Dies bestätigt, dass ein großer Teil des an der Station gemessenen Ammoniaks mit der Hintergrundkonzentration und/oder dem Transport von außerhalb der Stadt in Verbindung gebracht werden kann.

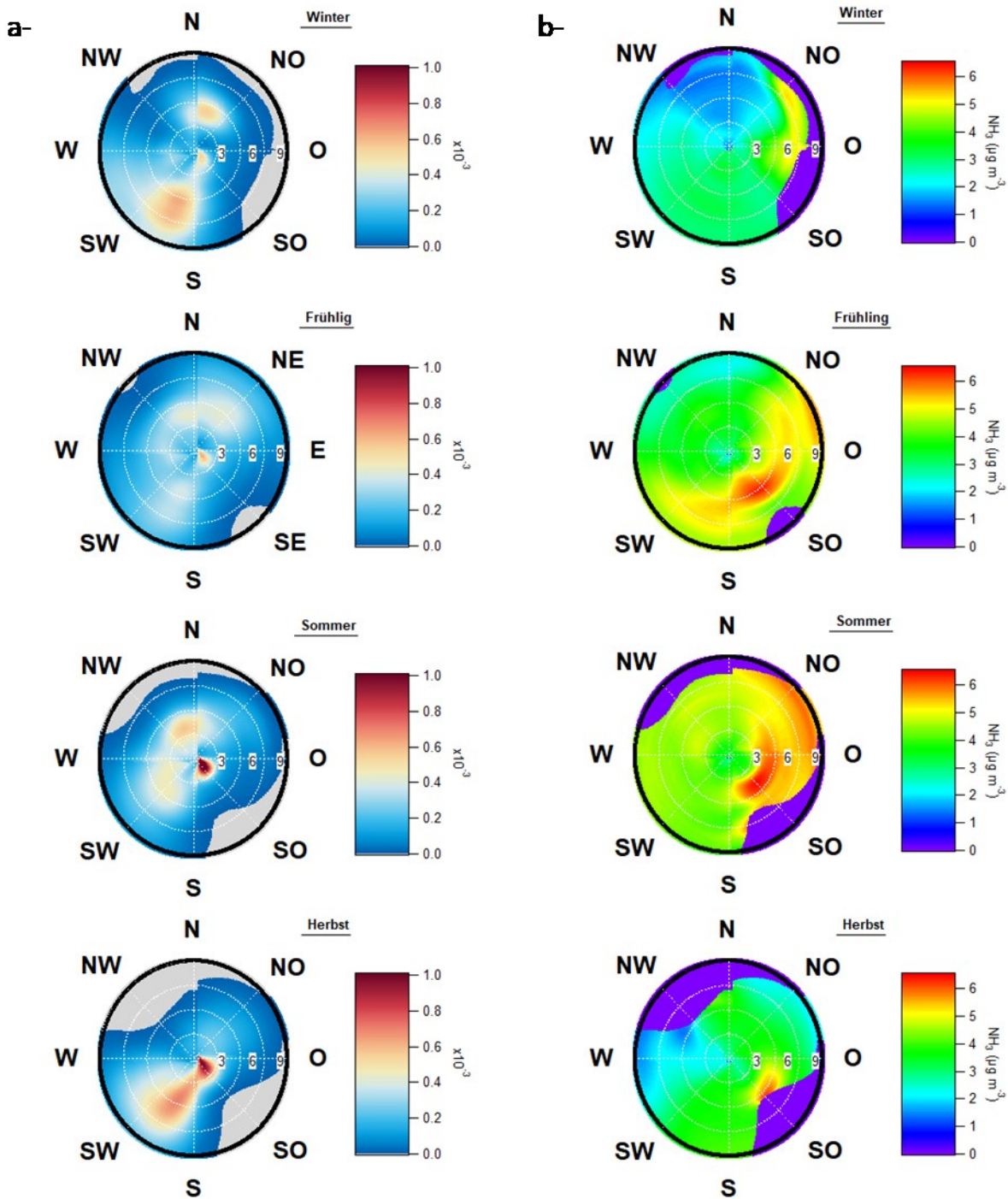
Perioden mit hoher Ammoniakkonzentration sind mit zwei Windrichtungen verbunden. Die erste wurde mit Wind aus südöstlicher Richtung mit einer Geschwindigkeit zwischen 3 und 6 m s^{-1} in Verbindung gebracht, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf lokale Emissionen in der näheren Umgebung zurückzuführen ist. Diese Quelle ist das ganze Jahr über zu finden, scheint aber im Winter an Bedeutung zu verlieren. Auf der Karte in Abbildung 17 könnte diese Quelle mit den Emissionen der Stadt Borna selbst in Verbindung gebracht werden, die sich hauptsächlich in dieser Richtung befindet.



Legende: NO-Nordost, O-Ost, So-Südost, S-Süd, SW-Südwest, W-West, NW-Nordwest, N-Nord

Quelle: OpenStreetMap (ODbL)

Abbildung 17: Polardiagramm der Windrichtungswahrscheinlichkeit (a-) und Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und Windgeschwindigkeit (b-) in Borna für den gesamten Zeitraum. Im Hintergrund ist eine Karte Bornas und der Umgebung gezeigt. Die Windgeschwindigkeit ist in m s^{-1} an der Achse des Polardiagramms angegeben.



Legende: NO-Nordost, O-Ost, So-Südost, S-Süd, SW-Südwest, W-West, NW-Nordwest, N-Nord

Abbildung 18: Polardiagramm der Windrichtungswahrscheinlichkeit (a) und Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von Windrichtung und Windgeschwindigkeit (b) in Borna für den Winter, Frühling, Sommer, und Herbst (von Oben nach Unten). Die Windgeschwindigkeit ist in m s^{-1} an der Achse des Polardiagramms angegeben.

Das zweite Hauptgebiet für Ammoniakemissionen wurde bei höheren Windgeschwindigkeiten aus Nordost-Ost identifiziert. Diese Emissionsquelle ist das ganze Jahr über vorhanden und im Winter recht bedeutend. Obwohl es recht schwierig ist, sie einem bestimmten Ursprung zuzuordnen, könnte sie landwirtschaftliche Quellen umfassen, z.B. von großen Agrarbetrieben (Abbildung 17).

4.2.2 Zusammenfassung der stündlichen Ammoniak-Messungen

Die stündlichen Ammoniakkonzentrationen zeigen große Variationen der Konzentration, nicht nur im Laufe der Saison, sondern auch innerhalb einer Woche und eines Tages. Im Wochenverlauf wurden die niedrigsten Konzentrationen am Wochenende gemessen, was auf den Beitrag von Quellen im Zusammenhang mit menschlichen Aktivitäten schließen lässt. Der Vergleich des Tagesprofils von Ammoniak mit den typischen Tracern für Verkehrsemissionen (NO und NO₂) gibt jedoch keinen Hinweis darauf, dass der lokale Verkehr an der Messstation Borna einen signifikanten Anteil an der dort lokal gemessenen Ammoniakkonzentration hätte. Die Polardiagramme zur Windrichtungsabhängigkeit von Ammoniak zeigen, dass ein bedeutender Anteil des Ammoniaks mit zwei klar definierten Anströmungen in Verbindung steht: eine eher lokale Anströmung, die mit einer relativ geringen Windgeschwindigkeit verbunden ist und eine zweite Anströmung mit einer höheren Windgeschwindigkeit, die auf den Transport von Ammoniak aus einem starken Emittenten in dieser Richtung zurückzuführen sein könnte.

4.3 Monatsmittelwerte der Passivsammler

4.3.1 Übersicht der Messungen

Die Ergebnisse für die monatliche NH₃-Konzentration aus den Passivsammlermessungen sind in Abbildung 19 für jede Station dargestellt. Wie bereits oben beschrieben, sind die Monate mit Qualitätsproblemen in Abbildung 19 mit einem roten Stern gekennzeichnet. An allen Stationen ist ein ähnlicher jahreszeitlicher Verlauf zu finden, wie er bereits für die PICARRO-Ergebnisse diskutiert wurde, mit der niedrigsten Konzentration im Winter und der höchsten im Sommer. Die höchsten Konzentrationen wurden für die Verkehrsstationen gemessen. Von den drei Verkehrsstationen hat Leipzig-Mitte fast doppelt so hohe Konzentrationen wie die Stationen Borna und Plauen-Süd. Die beiden letzten Stationen haben recht ähnliche Konzentrationen. Eine mögliche Erklärung dafür ist ein starker Unterschied in der Verkehrsintensität in der Umgebung der Stationen zwischen Leipzig und den beiden anderen Stationen. An den Messstationen Plauen-Süd und Borna liegen die Straßen nicht (Plauen-Süd) bzw. eher nicht (Borna) in Hauptwindrichtung (Tabelle 10). Der Messcontainer in Leipzig-Mitte ist hingegen in nahezu jeder Himmelrichtung von vielbefahrenen Straßen umgeben, auch in der Hauptwindrichtung West. Plauen-Süd und Leipzig-Mitte befinden sich in unmittelbarer Nähe einer Kreuzung mit Ampeln, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Messungen durch die Emissionen der an der Ampel wartenden Fahrzeuge beeinflusst werden. Die nächstgelegene Ampel in Borna ist hingegen ca. 600 m entfernt. Das tägliche Verkehrsaufkommen in Leipzig-Mitte beträgt das 2,5 bzw. 3,5-fache dessen in Plauen-Süd und Borna. Folglich können die drei Stationen als repräsentativ für die verschiedenen Arten von Verkehrsstationen angesehen werden, die angetroffen werden könnten. Sie wurden kombiniert, um einen Durchschnittswert für Verkehrsstationen zu ermitteln. Da sich das Projekt auf die Ermittlung der verkehrsbedingten Ammoniakquellen konzentrieren soll, wird im Folgenden jedoch jede Station zu Vergleichszwecken auch einzeln betrachtet.

Der städtische Hintergrund wird durch zwei Stationen repräsentiert: Leipzig-West und Zittau-Ost (Abbildung 19). Auch hier sind die Ammoniakkonzentrationen in Leipzig im Durchschnitt doppelt so hoch wie die in Zittau-Ost gemessenen Werte. Unterschiede in der Verkehrsdichte um die beiden Stationen sowie in der Zusammensetzung der Fahrzeugflotte könnten für die Unterschiede verantwortlich sein. Dennoch wurden die beiden Datensätze als repräsentativ für die verschiedenen Arten von städtischen Hintergrumgebungen angesehen und folglich gemittelt, um die im Folgenden verwendete durchschnittliche städtische Hintergrund-Ammoniakkonzentration zu ermitteln.

Eine größere Variabilität zwischen den Stationen ist auch bei den ländlichen Hintergrundstationen zu beobachten (Abbildung 19). Insgesamt waren die Ammoniakkonzentrationen am Liebschützberg systematisch höher, was sicherlich mit den landwirtschaftlichen Aktivitäten in der Umgebung zusammenhängt. Die niedrigsten ländlichen Hintergrundkonzentrationen wurden auf dem Schwartenberg, einem Berggipfel, beobachtet. Alle fünf Standorte zusammengenommen können als repräsentativ für den ländlichen Hintergrund angesehen werden.

Tabelle 10: Charakterisierung der Verkehrsstationen Borna, Leipzig-Mitte und Plauen-Süd

Station	DTV	Abstand zum Fahrbahnrand [m]	Abstand zum nächsten Gebäude [m]	Abstand zur nächsten verkehrsreichen Kreuzung [m]	Hauptwindrichtung	Lage der Straßen zum Messcontainer
Borna	15.200	4	40	600	WSW, SW, SSW	NO, O, SW, S, SO
Leipzig-Mitte	52.800*	5	15	36	W	NW, N, NO, W, SW
Plauen-Süd	20.000	10	30	30	S, SSW	NW, N, NO, W, O, SO

Legende: DTV: durchschnittliche tägliche Verkehrsstärke

* 45.000 Fahrzeuge auf vorbeiführender Hauptstraße + 7.800 Fahrzeuge an einmündender Nebenstraße
 NO-Nordost, O-Ost, So-Südost, S-Süd, SSW- Südsüdwest, SW-Südwest, WSW-Westsüdwest, W-West, NW-Nordwest, N-Nord

Quelle: LFULG 2020

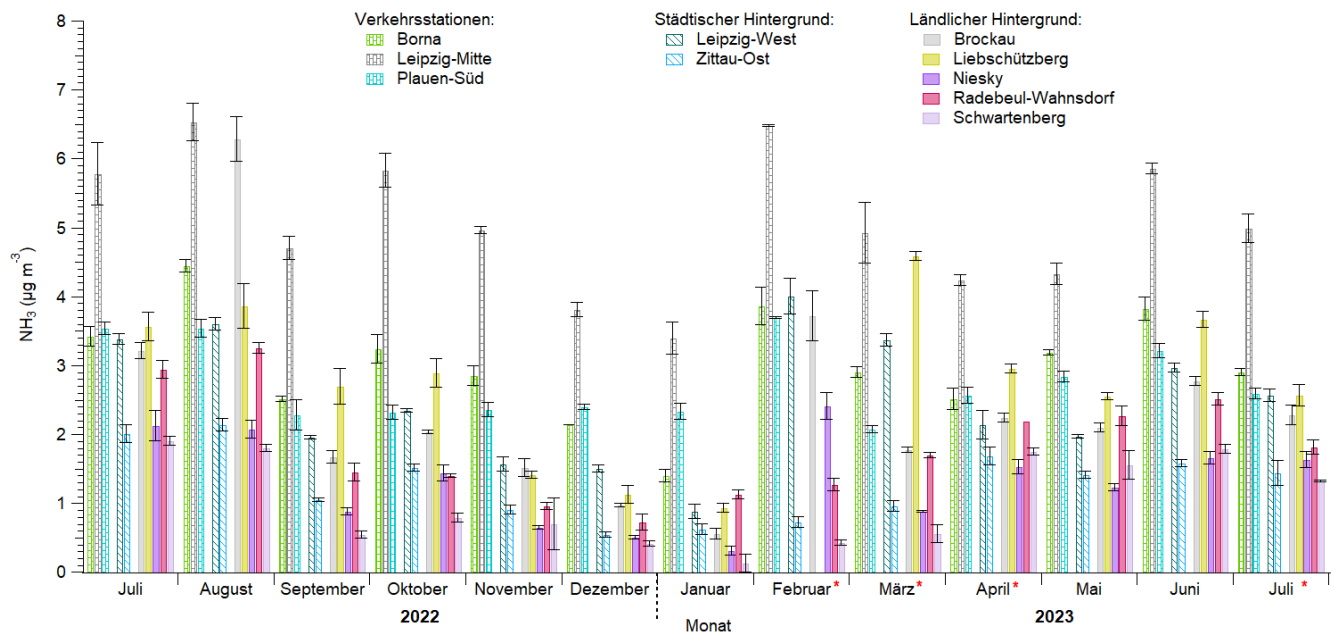


Abbildung 19: Monatliche NH₃-Konzentration der Passivsammler an den zehn Luftmessstationen. Die Konzentration an jeder Station entspricht dem Mittelwert der Dreifachmessungen und die Fehlerbalken der Standardabweichung. Die Stationen werden je nach ihrer Charakterisierung (Verkehr, städtischer Hintergrund und ländlicher Hintergrund) unterschieden. Die roten Sterne im Diagramm geben die Monate mit Qualitätsproblemen bei den entsprechenden Passivsammlern an.

Um die räumliche Variabilität der Ammoniakkonzentration innerhalb des Freistaates Sachsen besser untersuchen zu können, wurden die Ergebnisse der zehn Stationen, an denen der Sachsenforst Ammoniak mittels Passivsammlern überwacht, in Abbildung 20 berücksichtigt. Bei den zehn Stationen des Sachsenforsts handelt es sich mit Ausnahme der Station in Graupa um Waldstandorte.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ammoniakkonzentration im Vergleich zum Durchschnitt der ländlichen Hintergrundstationen niedriger ist. Außerdem liegt die Konzentration an mehreren Standorten unter der Bestimmungsgrenze, was auf eine monatliche Ammoniakkonzentration unter $0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ hinweist.

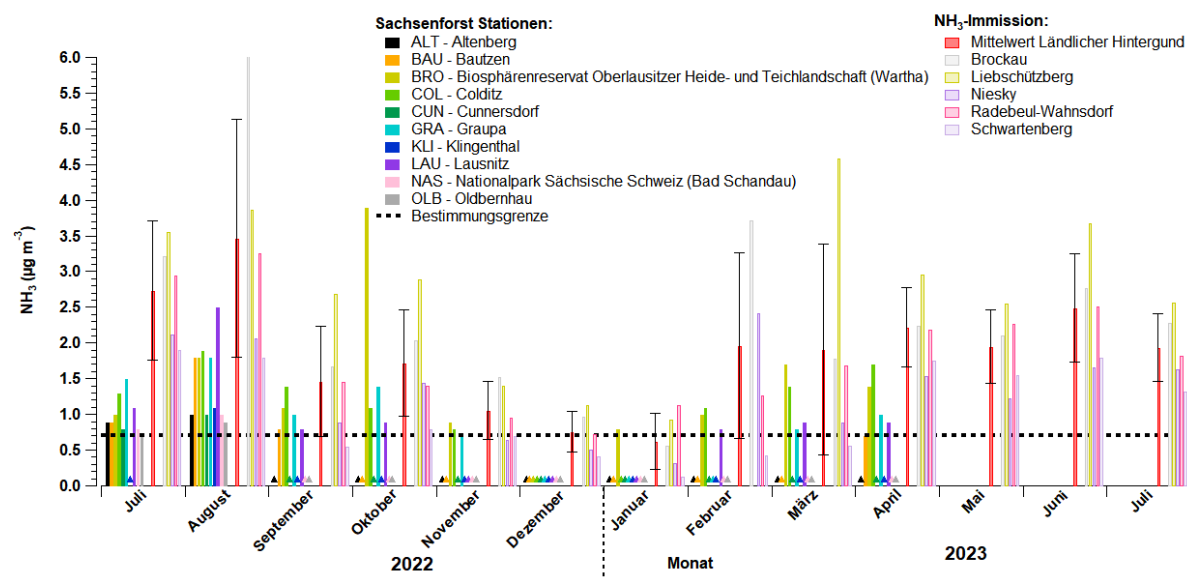


Abbildung 20: Monatliche NH_3 -Konzentration der Passivsammler NH_3 -Passivsammlerergebnisse für die zehn Standorte, an denen Ammoniak von Sachsenforst gemessen wurde, im Vergleich zu den durchschnittlichen ländlichen Hintergrundwerten.

4.3.2 Ermittlung des Verkehrsbeitrags an Verkehrsstationen

Der Unterschied zwischen den Verkehrsstationen und den beiden anderen Stationstypen wird bestätigt, wenn die Ammoniakkonzentrationen für jeden Stationstyp gemittelt werden (Abbildung 21). Im Mittel zeigen sich ähnliche Konzentrationen für den städtischen und den ländlichen Hintergrund ($1,88$ bzw. $1,87 \mu\text{g m}^{-3}$) und deutlich höhere Konzentrationen an Verkehrsstationen ($3,61 \mu\text{g m}^{-3}$). Vergleicht man die verschiedenen Stationstypen, so zeigt sich eine starke Korrelation zwischen ihnen (Abbildung 22). Eine solche Korrelation wurde schon von (CHATAIN et al., 2022) bei einer ähnlichen Studie in Reims (Frankreich) beschrieben. Sogar die Verkehrsstationen korrelieren in hohem Maße mit den ländlichen Hintergrundstationen ($R^2 = 0,70$), was die Feststellung bestätigt, dass der Transport von Ammoniak aus den ländlichen Gebieten nach wie vor eine dominante Quelle für städtisches Ammoniak ist (ELSER et al., 2018; EHRNSPERGER UND KLEMM, 2021). Der systematische Offset in der Korrelation zwischen Verkehrsstation und städtischem oder ländlichem Hintergrund ist jedoch recht ähnlich (Abbildung 22). Dieser Offset könnte dem Verkehrsbeitrag geschuldet sein. Eine weitere mögliche Erklärung für den starken Unterschied zwischen Verkehr und städtischem Hintergrund könnte mit der schnellen Deposition von Ammoniak an der Vegetation zusammenhängen (CAPE et al., 2004).

Um den Verkehrsanteil an den Verkehrsstationen zu bestimmen, wurde der Verkehrsanteil an den Verkehrsstationen als Anteil des Verkehrsincrements, also der Differenz zwischen der Konzentration an der Verkehrsstation und der städtischen Hintergrundstation, berechnet (Abbildung 21-b). Nach dieser Rechnung, beträgt das vom Verkehr verursachte Ammoniak im Mittel 48,9 % des gemessenen Ammoniaks, was die Hypothese bestätigt, dass Verkehrsabgase eine bedeutende Ammoniakquelle darstellen können. Interessanterweise ist der relative verkehrsbedingte Zuwachs in den warmen Monaten geringer (36,5 bis 46,9 %), während er in der kalten Jahreszeit eine wichtige Ammoniakquelle an den Verkehrsstationen darstellt (63,5 bis 68,0 %), was in direktem Widerspruch zum allgemeinen saisonalen Ammoniak-Trend steht. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Ergebnissen überein, die von WALTERS et al. (2022) unter Verwendung eines Stickstoffisotopenansatzes im Nordosten der USA sowie von ELSER et al. (2018) unter Verwendung mobiler Messungen in drei verschiedenen europäischen Städten berichtet wurden. Der Verkehrsbeitrag ist auch standortabhängig (Abbildung 21-b). Der höchste Beitrag wurde für Leipzig-Mitte mit 53,3 bis 77,6 % (durchschnittlich 63,5 %) des gesamten Ammoniaks ermittelt. Niedrigere Anteile wurden für Plauen-Süd (min. 0 %, max. 67,4 %, durchschnittlich 32,0 %) und Borna (min. 21,1 %, max. 56,7 %, durchschnittlich 38,2 %) ermittelt. Diese Variation reflektiert die unterschiedliche Verkehrsdichte zwischen den Standorten sowie eine mögliche Veränderung in der Zusammensetzung der Fahrzeugflotte (ELSER et al., 2018).

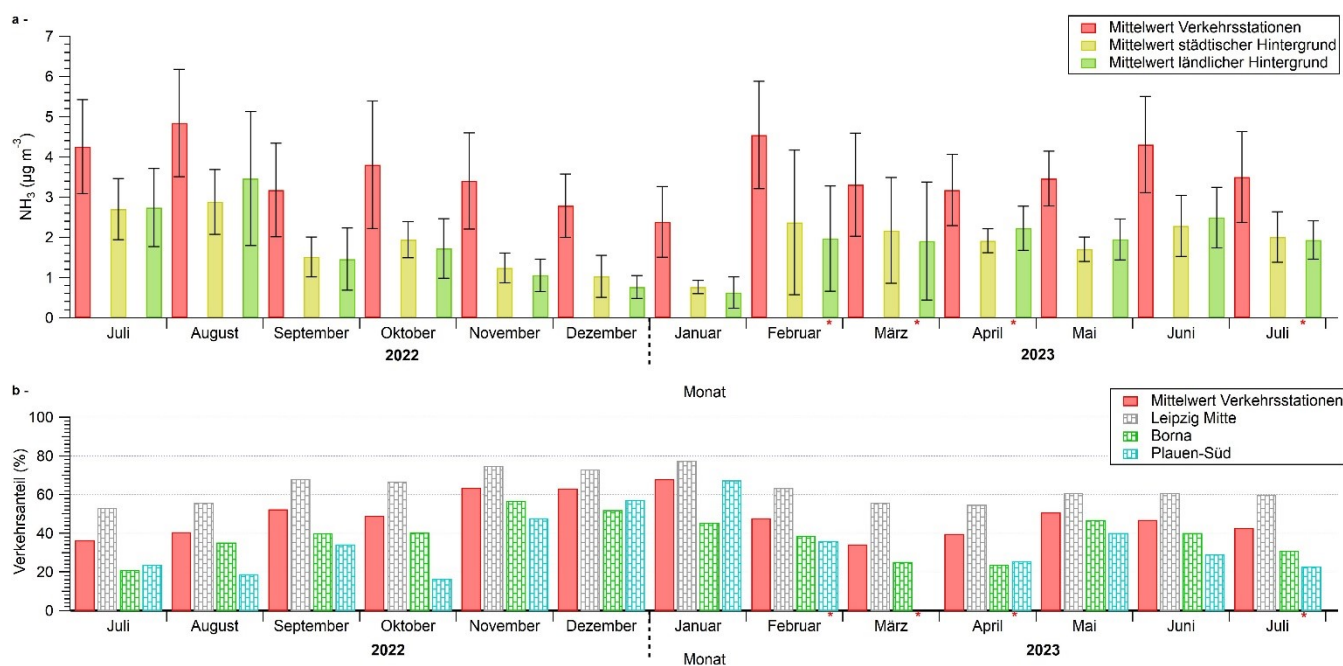


Abbildung 21: (a-) Monatsmittelwerte von NH_3 für jeden Stationstyp (Verkehr = Borna, Leipzig-Mitte und Plauen-Süd; städtischer Hintergrund: Leipzig-West und Zittau-Ost, ländlicher Hintergrund = Brockau, Liebschützberg, Niesky, Radebeul-Wahnsdorf und Schwartenberg). Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der einzelnen Stationstypen dar. (b-) Ermittlung der Verkehrsanteile an den Verkehrsstationen. Die kleinen roten Punkte weisen auf Qualitätsprobleme bei den entsprechenden passiven Probenehmern hin.

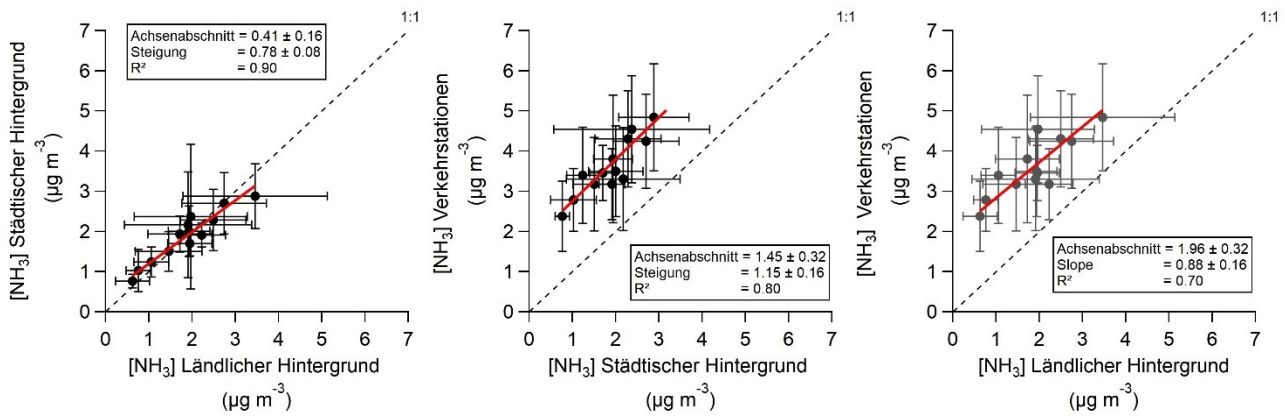


Abbildung 22: Korrelation zwischen der Ammoniakkonzentration an den drei verschiedenen Stationstypen. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung für jeden Stationstyp.

Die Ermittlung der verkehrsbedingten Ammoniakkonzentration zeigt über das Jahr hinweg eine recht stabile Konzentration von etwa $1,72 \mu\text{g m}^{-3}$, wobei die höchste Konzentration für Leipzig-Mitte ($3,18 \mu\text{g m}^{-3}$) und die niedrigste für Plauen-Süd ($0,87 \mu\text{g m}^{-3}$) ermittelt wurde. In Borna wurde das verkehrsbedingte Ammoniak auf $1,13 \mu\text{g m}^{-3}$ geschätzt (Abbildung 23). Im Gegensatz zu dem, was zuvor für die an allen Standorten gemessene Gesamtammoniakkonzentration beschrieben wurde, spricht das Fehlen von saisonalen Schwankungen dafür, dass der Verkehr in der Nähe der Stationen das ganze Jahr über recht ähnlich ist.

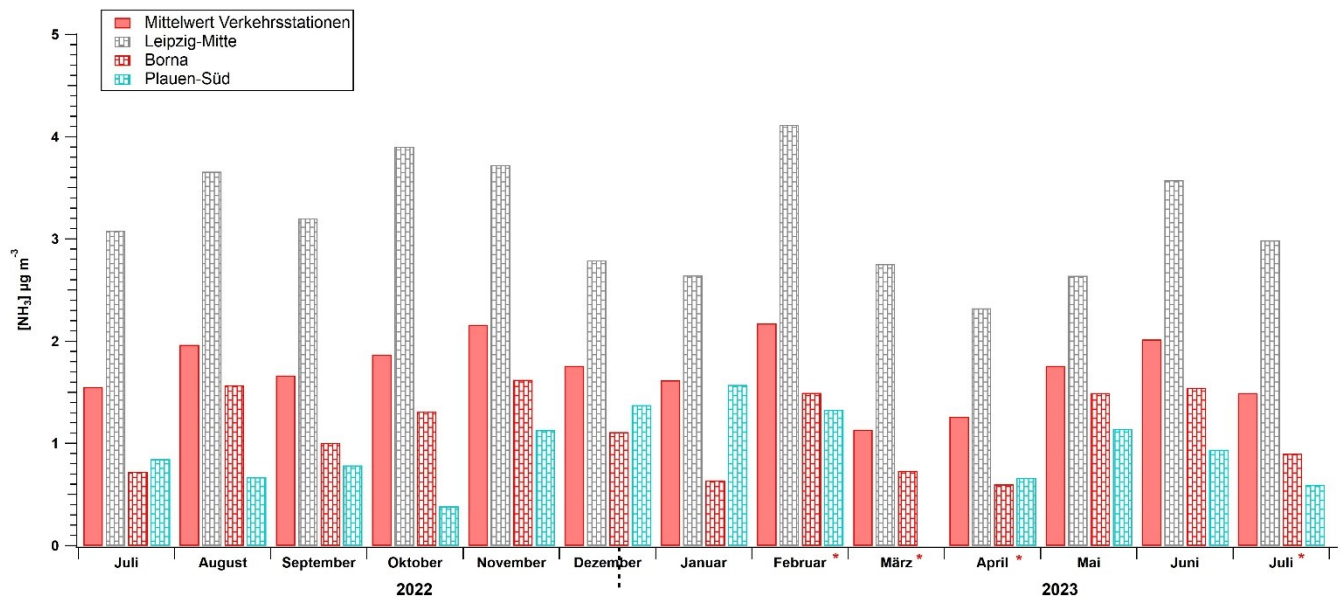


Abbildung 23: Ermittlung der verkehrsbedingten Ammoniakkonzentration für alle drei Verkehrstationen und im Durchschnitt der Verkehrstationen.

Die Verkehrsemission kann zwar einen beträchtlichen Teil des an der Verkehrsstation gemessenen Ammoniaks ausmachen, doch wurde eine große Variabilität zwischen den Stationen beobachtet. Interessanterweise könnte das völlige Fehlen signifikanter Unterschiede zwischen städtischem und ländlichem Hintergrund darauf hindeuten, dass verkehrsbedingte Ammoniakemissionen entweder schnell durch Deposition oder Aufnahme in die Partikelphase (Bildung von Ammoniumnitrat) aus der Atmosphäre entfernt werden oder dass die Emission zu lokalisiert ist (CAPE et al., 2004). Auf der Grundlage des vorliegenden Datensatzes ist es jedoch nicht möglich, diesen Punkt genauer zu untersuchen.

5 Zusammenfassung

Aus den kommerziell erhältlichen Online-Ammoniakmessgeräten wurde nach einer kritischen Bewertung basierend auf wissenschaftlicher Literatur und Herstellerangaben und in Abstimmung mit dem Auftraggeber das Gerät PICARRO G2103 ausgewählt und von Anfang Juni 2022 bis Ende August 2023 an der Messstation Borna eingesetzt.

Die Reproduzierbarkeit der Messwerte des PICARRO G2103 wurde durch den Einsatz von zwei identischen Geräten untersucht, die nebeneinander betrieben wurden. Um den Effekt der Probenahmeleitung zu minimieren, wurde jedes Gerät an eine identische Probenahmeleitung angeschlossen. Die Geräte stimmen über den gesamten Zeitraum innerhalb eines relativen Fehlers von 10 % überein. Während der Unterschied zwischen den Instrumenten bei Konzentrationen von mehr als $4 \mu\text{g m}^{-3}$ unter 2 % lag, wurde bei Konzentrationen von weniger als $2 \mu\text{g m}^{-3}$ eine größere Diskrepanz festgestellt, was auf eine mögliche Drift der Nullwerte des Instruments hindeutet, die durch die monatlichen Nullluft-Messungen nicht vollständig korrigiert wurde.

Das PICARRO G2103 wurde ebenfalls mit Monatswerten von Fern-Passivsammlern verglichen, die während des gesamten Zeitraums parallel bestimmt wurden. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit einer Steigung der Regressionsgeraden von 1,04 und einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,89.

Ein weniger guter Vergleich wurde jedoch mit dem NH_3 -Denuder-Sammler des UBA während eines 12-wöchigen Zeitraums im Sommer 2022 erzielt, wobei die Ammoniakkonzentration durch den NH_3 -Denuder deutlich überschätzt wurde. Im Gegensatz zum Fern-Passivsammler, der sich in unmittelbarer Nähe des PICARRO-Einlasses befand, war der NH_3 -Denuder-Sammler auf der der Straße zugewandten Seite des Containers installiert und wurde auf einem etwas höheren Niveau beprobt, so dass ein Einfluss des Standorts der beiden Probenehmer hier nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die Unterschiede zwischen den beiden Geräten besser verstehen zu können.

Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Messungen und der hohen Übereinstimmung mit dem Fern-Passivsammler ist das PICARRO G2103 grundsätzlich geeignet für die zeitaufgelöste Online-Überwachung der Ammoniakkonzentration in der Außenluft. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass PICARRO während der Laufzeit des vorliegenden Projekts eine neue, weiterentwickelte Version seines NH_3 -Analysators, den SI2103, auf den Markt gebracht hat.

An der Messstation Borna wurde im Zeitraum von Juni 2022 bis Ende August 2023 eine durchschnittliche Ammoniakkonzentration von $3,61 \mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt, wobei die höchste Konzentration in den warmen Jahreszeiten und die niedrigste in den kalten Jahreszeiten gemessen wurde. Die Ammoniakkonzentration zeigt ein typisches Tagesprofil mit einem Anstieg am Morgen, der am Ende des Vormittags ein Maximum erreicht, bevor sie über den Nachmittag wieder kontinuierlich abnimmt.

Während der Vergleich mit den typischen verkehrsbedingten Emissionsspurengasen, NO und NO_2 , keinen deutlichen Hinweis auf eine signifikante Verkehrsemissionsquelle für Ammoniak an der Messstation Borna ergab, deuten sowohl der wöchentliche Trend als auch der Vergleich des Tagesgangs von Ammoniak an Werktagen und Wochenenden auf das Vorhandensein von Quellen im Zusammenhang mit menschlichen Aktivitäten hin, während der Transport von außerhalb der Stadt sicherlich die wichtigste Ammoniakquelle bleibt.

Die stärkere Korrelation zwischen den zeitlichen Variationen der Ammoniakkonzentration und den Tagesprofilen der Temperatur, der relativen Luftfeuchtigkeit und der Sonneneinstrahlung unterstreicht die Wichtigkeit des Transports von Ammoniak zum Probenahmeort sowie die entscheidende Rolle, die der Austausch zwischen Oberfläche und Atmosphäre sowie die Gas-Partikel-Phasenverteilung für die Ammoniakkonzentration spielen. Eine genauere Untersuchung der Auswirkungen des bidirektionalen Ammoniakflusses lag allerdings außerhalb des Rahmens der vorliegenden Studie.

Eine Analyse der gemessenen Ammoniakkonzentrationen in Abhängigkeit von Windrichtung und Windgeschwindigkeit zeigt, dass die höchsten Ammoniakkonzentrationen an der Station Borna systematisch mit zwei Hauptwindrichtungen in Verbindung gebracht werden können: Süd-Ost bei relativ niedriger Windgeschwindigkeit, was auf eher lokale Emissionsquellen hindeutet, und Ost/Nordost bei höherer Windgeschwindigkeit, was für entferntere Quellen außerhalb Bornas spricht.

Parallel zu den Messungen an der Luftmessstation Borna wurden Passivsammler an neun weiteren Luftmessstationen in Sachsen eingesetzt, die die Stationstypen Verkehr sowie städtischer und ländlicher Hintergrund abdecken. Obwohl alle Stationen einen ähnlichen jährlichen Trend wie in Borna aufweisen, wurden die höchsten Konzentrationen an den drei Verkehrsstandorten gemessen, während städtische und ländliche Hintergrundstationen im Durchschnitt niedrigere und recht ähnliche Konzentrationen aufweisen. Dieses Ergebnis deutet auf einen Beitrag der Ammoniakemission aus dem Verkehr für diese Standorte hin.

Die Konzentrationen der Verkehrsstationen waren jedoch auch stark mit denen der städtischen und ländlichen Hintergrundstationen korreliert, was die frühere Erkenntnis aus der PICARRO-Analyse bestätigt, dass der regionale Ammoniaktransport an den Verkehrsstationen eine wichtige Rolle spielt.

Zwei wesentliche Schlussfolgerungen können hier gezogen werden: Erstens kann der Verkehr eine bedeutende Quelle für Ammoniak an den Verkehrsstationen sein, und zweitens kann das verkehrsbedingte Ammoniak an den städtischen Hintergrundstationen kaum ermittelt werden. Durch Vergleich der Differenz zwischen Verkehrs- und städtischen Hintergrundstationen wurde das auf den Verkehr bezogene Ammoniak an drei Verkehrsstationen mit durchschnittlich $1,72 \mu\text{g m}^{-3}$ berechnet (mit $3,18 \mu\text{g m}^{-3}$ in Leipzig-Mitte, $1,13 \mu\text{g m}^{-3}$ in Borna und $0,87 \mu\text{g m}^{-3}$ in Plauen-Süd). Die Unterschiede in diesen Verkehrsbeiträgen an den drei Verkehrsstationen dürfte die Veränderung der Verkehrsdichte in den drei Städten reflektieren. Der berechnete Verkehrsbeitrag ist über die Monate hinweg relativ stabil, was mit einer erwarteten stabilen Verkehrsdichte über das Jahr hinweg an jedem Standort übereinstimmt. Schließlich weist der relative Anteil des Verkehrs an der gesamten Ammoniakkonzentration einen signifikanten jährlichen Trend auf, der im Gegensatz zum Ammoniak-Trend steht und im Winter am höchsten (63,5 bis 68 %) und im Sommer am niedrigsten ist (36,5 bis 46,9 %). Der Unterschied zwischen den drei Stationen spiegelt auch den Unterschied in der Verkehrsdichte und der möglichen Verteilung der Fahrzeugflotte wieder.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der regionale Transport von Ammoniak, insbesondere aus landwirtschaftlichen Emissionen, die dominierende Quelle für Ammoniak an städtischen Standorten ist, während verkehrsbedingte Emissionen nur in der Nähe des Emissionsgebiets eine bedeutende Rolle zu spielen scheinen. Verdünnungen, die Gas-Partikel-Phasenverteilung sowie der Austausch zwischen Oberfläche und Atmosphäre nach der Emission dürften gemeinsam zu einem schnellen Rückgang der verkehrsbedingten Ammoniakkonzentration beitragen. Mit dem Absinken der SO_2 - und NO_2 -Emissionen wird Ammoniak zu einer der wichtigsten Verbindungen, die die Bildung sekundärer anorganischer Aerosole kontrolliert und die PM-Massekonzentration beeinflusst. Eine bessere Regulierung der Ammoniakemissionen scheint im Vergleich zu NO_2 der kosteneffizientere Ansatz zur Minderung von $\text{PM}_{2,5}$ in Europa zu sein (Liu et al., 2023).

Es gibt jedoch Erkenntnislücken bezüglich der absoluten Ammoniakkonzentration in der Stadt. Die Identifizierung und Quantifizierung der verschiedenen Ammoniakquellen in städtischen Gebieten bleibt eine große Herausforderung, insbesondere aufgrund des Fehlens von systematischen und mehrjährigen Messungen. Stündliche Ammoniakmessungen sind sicherlich der beste Weg, um nicht nur Tages- und Wochengänge der Ammoniakkonzentration zu verfolgen, sondern auch, um sie mit den lokalen Wetterbedingungen in Verbindung zu bringen, was bei monatlichen Messungen schwierig bleibt. Darüber hinaus könnte die Verknüpfung mit zusätzlichen Parametern wie Ruß, der chemischen Zusammensetzung von Partikeln sowie CO oder CO₂ einen statistischen Analyseansatz wie PMF für eine genauere Identifizierung der Quellen ermöglichen. Idealerweise würden die zeitaufgelösten Messungen an mehreren Standorten an verschiedenen Stationstypen stattfinden, um die räumliche Variabilität der Ammoniakkonzentration besser zu erfassen.

Literaturverzeichnis

- AENV (2020): The British Columbia Field Sampling Manual - Part B Air and Air Emissions Testing In: Air Monitoring and Audit Center, Alberta,
- AMPOLLINI, L., KATZ, E.F., BOURNE, S., TIAN, Y.L., NOVOSELAC, A., GOLDSTEIN, A.H., LUCIC, G., WARING, M.S., DECARLO, P.F. (2019): Observations and Contributions of Real-Time Indoor Ammonia Concentrations during HOMEChem. In: Environmental Science & Technology Heft 53 (15), S. 8591-8598
- BACKES, A.M., AULINGER, A., BIESER, J., MATTHIAS, V., QUANTE, M. (2016): Ammonia emissions in Europe, part II: How ammonia emission abatement strategies affect secondary aerosols. In: Atmospheric Environment Heft 126, S. 153-161
- BERKHOUT, A.J.C., BERGWERFF, J.B., HAAIMA, M., SWART, D.P.J., VOLTEN, H. (2012): The miniDOAS: Low Cost, High Performance Contactless Ammonia Measurements. In: Spectroscopy Heft 27 (12), S. 88-88
- BERKHOUT, A.J.C., SWART, D.P.J., VOLTEN, H., GAST, L.F.L., HAAIMA, M., VERBOOM, H., STEFESS, G., HAFKENSCHIED, T., HOOGERBRUGGE, R. (2017): Replacing the AMOR with the miniDOAS in the ammonia monitoring network in the Netherlands. In: Atmospheric Measurement Techniques Heft 10 (11),
- BIELECKI, Z., STACEWICZ, T., SMULKO, J., WOJTAS, J. (2020): Ammonia Gas Sensors: Comparison of Solid-State and Optical Methods. In: Applied Sciences-Basel Heft 10 (15),
- CAPE, J.N., TANG, Y.S., VAN DIJK, N., LOVE, L., SUTTON, M.A., PALMER, S.C.F. (2004): Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition. In: Environmental Pollution Heft 132 (3), S. 469-478
- CHATAIN, M., CHRETIEN, E., CRUNAIRE, S., JANTZEM, E. (2022): Road Traffic and Its Influence on Urban Ammonia Concentrations (France). In: Atmosphere Heft 13 (7),
- DIN-EN-17346 (2020): Außenluft - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ammoniak mit Passivsammlern; Deutsche Fassung EN 17346:2020,
- EEA (2023): Air pollutant emissions data viewer (Gothenburg Protocol, Air Convention) 1990-2021, <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer-5>,
- EHRNSPERGER, L., KLEMM, O. (2021): Source Apportionment of Urban Ammonia and its Contribution to Secondary Particle Formation in a Mid-size European City. In: Aerosol and Air Quality Research Heft 21 (5),
- ELLIS, R.A., MURPHY, J.G., MARKOVIC, M.Z., VANDENBOER, T.C., MAKAR, P.A., BROOK, J., MIHELE, C. (2011): The influence of gas-particle partitioning and surface-atmosphere exchange on ammonia during BAQS-Met. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 11 (1), S. 133-145
- ELLIS, R.A., MURPHY, J.G., PATTEY, E., VAN HAARLEM, R., O'BRIEN, J.M., HERNDON, S.C. (2010): Characterizing a Quantum Cascade Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectrometer (QC-TILDAS) for measurements of atmospheric ammonia. In: Atmospheric Measurement Techniques Heft 3 (2), S. 397-406
- ELSER, M., EL-HADDAD, I., MAASIKMETS, M., BOZZETTI, C., WOLF, R., CIARELLI, G., SLOWIK, J.G., RICHTER, R., TENEMAA, E., HÜGLIN, C., BALTENSBERGER, U., PRÉVÔT, A.S.H. (2018): High contributions of vehicular emissions to ammonia in three European cities derived from mobile measurements. In: Atmospheric Environment Heft 175, S. 210-220

- ERISMAN, J.W., OTJES, R., HENSEN, A., JONGEJAN, P., VANDEN BULK, P., KHLYSTOV, A., MÖLS, H., SLANINA, S. (2001): Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. In: Atmospheric Environment Heft 35 (11), S. 1913-1922
- EU (2008): Richtlinie (EU) 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates von 21. May 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa. In: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften,
- GUO, H., OTJES, R., SCHLAG, P., KIENDLER-SCHARR, A., NENES, A., WEBER, R.J. (2018): Effectiveness of ammonia reduction on control of fine particle nitrate. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 18 (16), S. 12241-12256
- HANS, E., AMER, R., PAER, R., RUDIN, M., SUNE, S. (1990): Atmospheric NH₃ monitoring by long-path UV absorption spectroscopy. In: *Proc.SPIE*.
- HE, Y., PAN, Y., ZHANG, G., JI, D., TIAN, S., XU, X., ZHANG, R., WANG, Y. (2020): Tracking ammonia morning peak, sources and transport with 1 Hz measurements at a rural site in North China Plain. In: Atmospheric Environment Heft 235, S. 117630
- HENDRIKS, D.M.D., DOLMAN, A.J., VANDER MOLEN, M.K., VAN HUISSTEDEN, J. (2008): A compact and stable eddy covariance set-up for methane measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 8 (2), S. 431-443
- LAN, Z., LIN, W., PU, W., MA, Z. (2021): Measurement report: Exploring NH₃ behavior in urban and suburban Beijing: comparison and implications. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 21 (6), S. 4561-4573
- LCSQA (2020): Développement d'étalons de référence pour l'ammoniac (NH₃),
- LCSQA (2021): Guide méthodologique pour la mesure des concentrations en ammoniac dans l'air ambient,
- LEEN, J.B., YU, X.Y., GUPTA, M., BAER, D.S., HUBBE, J.M., KLUZEK, C.D., TOMLINSON, J.M., HUBBELL, M.R. (2013): Fast In Situ Airborne Measurement of Ammonia Using a Mid-Infrared Off-Axis ICOS Spectrometer. In: Environmental Science & Technology Heft 47 (18), S. 10446-10453
- LfULG 2020: Luftmessnetz Sachsen. Dokumentation der Ortsauswahl gemäß 39. BImSchV. LfULG-Schriftenreihe.
- LIU, Z., RIEDER, H.E., SCHMIDT, C., MAYER, M., GUO, Y., WINWARTER, W., ZHANG, L. (2023): Optimal reactive nitrogen control pathways identified for cost-effective PM_{2.5} mitigation in Europe. In: Nature Communications Heft 14 (1), S. 4246
- LOVARELLI, D., FUGAZZA, D., COSTANTINI, M., CONTI, C., DIOLAIUTI, G., GUARINO, M. (2021): Comparison of ammonia air concentration before and during the spread of COVID-19 in Lombardy (Italy) using ground-based and satellite data. In: Atmospheric Environment Heft 259, S. 118534
- MACÉ, T., ITURRATE-GARCIA, M., PASCALE, C., NIEDERHAUSER, B., VASLIN-REIMANN, S., SUTOUR, C. (2022): Air pollution monitoring: Development of ammonia (NH₃) dynamic reference gas mixtures at nmol/mol levels for improving the lack of traceability of measurements. In: Atmospheric Measurement Techniques Discussion Heft 2022, S. 1-26
- MAITY, A., MAITHANI, S., PRADHAN, M. (2021): Cavity Ring-Down Spectroscopy: Recent Technological Advancements, Techniques, and Applications. In: Anal Chem Heft 93 (1), S. 388-416
- MARTIN, N.A., FERRACCI, V., CASSIDY, N., HOFFNAGLE, J.A. (2016): The application of a cavity ring-down spectrometer to measurements of ambient ammonia using traceable primary standard gas mixtures. In: Applied Physics B-Lasers and Optics Heft 122 (8),

- MORAVEK, A., MURPHY, J.G., HRDINA, A., LIN, J.C., PENNELL, C., FRANCHIN, A., MIDDLEBROOK, A.M., FIBIGER, D.L., WOMACK, C.C., MCDUFFIE, E.E., MARTIN, R., MOORE, K., BAASANDORJ, M., BROWN, S. S. (2019a): Wintertime spatial distribution of ammonia and its emission sources in the Great Salt Lake region. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 19 (24), S. 15691-15709
- MORAVEK, A., SINGH, S., PATTEY, E., PELLETIER, L., MURPHY, J.G. (2019b): Measurements and quality control of ammonia eddy covariance fluxes: a new strategy for high-frequency attenuation correction. In: Atmospheric Measurement Techniques Heft 12 (11), S. 6059-6078
- NAULT, B.A., CAMPUZANO-JOST, P., DAY, D.A., GUO, H.Y., JO, D.S., HANDSCHY, A.V., PAGONIS, D., SCHRODER, J.C., SCHUENEMAN, M.K., CUBISON, M.J., DIBB, J.E., HODZIC, A., HU, W.W., PALM, B.B., JIMENEZ, J.L. (2020): Interferences with aerosol acidity quantification due to gas-phase ammonia uptake onto acidic sulfate filter samples. In: Atmospheric Measurement Techniques Heft 13 (11), S. 6193-6213
- NEC (2016): Richtlinie (EU) 2016/2284 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. Dezember 2016 über die Reduktion der nationalen Emissionen bestimmter Luftschadstoffe, zur Änderung der Richtlinie 2003/35/EG und zur Aufhebung der Richtlinie 2001/81/EG.
In: Amtsblatt der Europäischen Union,
- NECD (2001): Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmenge für bestimmte Luftschadstoffe.
In: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften,
- PLATT, U., PERNER, D., PÄTZ, H.W. (1979): Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃, and NO₂ by differential optical absorption. In: Journal of Geophysical Research: Oceans Heft 84 (C10), S. 6329-6335
- POGANY, A., BALSLEV-HARDER, D., BRABAN, C.F., CASSIDY, N., EBERT, V., FERRACCI, V., HIETA, T., LEUENBERGER, D., MARTIN, N.A., PASCALE, C., PELTOLA, J., PERSIJN, S., TIEBE, C., TWIGG, M.M., VAITTINEN, O., VAN WIJK, J., WIRTZ, K., NIEDERHAUSER, B. (2016): A metrological approach to improve accuracy and reliability of ammonia measurements in ambient air. In: Measurement Science and Technology Heft 27 (11),
- POLLACK, I.B., LINDAAS, J., ROSCIOLI, J.R., AGNESE, M., PERMAR, W., HU, L., FISCHER, E.V. (2019): Evaluation of ambient ammonia measurements from a research aircraft using a closed-path QC-TILDAS operated with active continuous passivation. In: Atmospheric Measurement Techniques Heft 12 (7), S. 3717-3742
- POULAIN, L., SPINDLER, G., BIRMILI, W., PLASS-DÜLMER, C., WIEDENSOHLER, A., HERRMANN, H. (2011): Seasonal and diurnal variations of particulate nitrate and organic matter at the IfT research station Melpitz. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 11 (24), S. 12579-12599
- SCHLAG, P., RUBACH, F., MENDEL, T.F., REIMER, D., CANONACO, F., HENZING, J.S., MOERMAN, M., OTJES, R., PREVOT, A.S.H., ROHRER, F., ROSATI, B., TILLMANN, R., WEINGARTNER, E., KIENDLER-SCHARR, A. (2017): Ambient and laboratory observations of organic ammonium salts in PM₁. In: Faraday Discussions Heft 200, S. 331-351
- SINTERMANN, J., DIETRICH, K., HANI, C., BELL, M., JOCHER, M., NEFTEL, A. (2016): A miniDOAS instrument optimised for ammonia field measurements. In: Atmospheric Measurement Techniques Heft 9 (6), S. 2721-2734

- SPINDLER, G., TEICHMANN, U., SUTTON, M.A. (2001): Ammonia dry deposition over grassland - micrometeorological flux-gradient measurements and bidirectional flux calculations using an inferential model. In: Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society Heft 127 (573), S. 795-814
- STIEGER, B., SPINDLER, G., FAHLBUSCH, B., MULLER, K., GRUNER, A., POULAIN, L., THONI, L., SETLER, E., WALLASCH, M., HERRMANN, H. (2018): Measurements of PM10 ions and trace gases with the online system MARGA at the research station Melpitz in Germany - A five-year study. In: Journal of Atmospheric Chemistry Heft 75 (1), S. 33-70
- TEN BRINK, H., OTJES, R., JONGEJAN, P., SLANINA, S. (2007): An instrument for semi-continuous monitoring of the size-distribution of nitrate, ammonium, sulphate and chloride in aerosol. In: Atmospheric Environment Heft 41 (13), S. 2768-2779
- THOMAS, R.M., TREBS, I., OTJES, R., JONGEJAN, P.A.C., BRINK, H.t., PHILLIPS, G., KORTNER, M., MEXNER, F.X., NEMITZ, E. (2009): An Automated Analyzer to Measure Surface-Atmosphere Exchange Fluxes of Water Soluble Inorganic Aerosol Compounds and Reactive Trace Gases. In: Environmental Science & Technology Heft 43 (5), S. 1412-1418
- TWIGG, M.M., BERKHOUT, A.J.C., COWAN, N., CRUNAIRE, S., DAMMERS, E., EBERT, V., GAUDION, V., HAAIMA, M., HÄNI, C., JOHN, L., JONES, M.R., KAMPS, B., KENTISBEER, J., KUPPER, T., LEESON, S.R., LEUENBERGER, D., LÜTTSCHWAGER, N.O.B., MAKKONEN, U., MARTIN, N.A., MISSLER, D., MOUNSOR, D., NEFTEL, A., NELSON, C., NEMITZ, E., OUDWATER, R., PASCALE, C., PETIT, J.E., POGANY, A., REDON, N., SINTERMANN, J., STEPHENS, A., SUTTON, M.A., TANG, Y.S., ZIJLMANS, R., BRABAN, C.F., NIEDERHAUSER, B. (2022): Intercomparison of in situ measurements of ambient NH₃: instrument performance and application under field conditions. In: Atmospheric Measurement Techniques Heft 15 (22), S. 6755-6787
- TWIGG, M.M., DI MARCO, C.F., LEESON, S., VAN DIJK, N., JONES, M.R., LEITH, I.D., MORRISON, E., COYLE, M., PROOST, R., PEETERS, A.N.M., LEMON, E., FRELINK, T., BRABAN, C.F., NEMITZ, E., CAPE, J.N. (2015): Water soluble aerosols and gases at a UK background site - Part 1: Controls of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol composition. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 15 (14), S. 8131-8145
- UBA (2023): Luftschadstoff-Emissionen in Deutschland,
<https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland#entwicklung-der-luftschadstoffbelastung->,
- VAN ZANTEN, M.C., WICHINK KRUIT, R.J., HOGERBRUGGE, R., VAN DER SWALUW, E., VAN PUL, W.A.J. (2017): Trends in ammonia measurements in the Netherlands over the period 1993–2014. In: Atmospheric Environment Heft 148, S. 352-360
- VOLTEN, H., BERGWERFF, J.B., HAAIMA, M., LOLKEMA, D.E., BERKHOUT, A.J.C., VAN DER HOFF, G.R., POTMA, C.J.M., KRUIT, R.J.W., VANPUL, W.A.J., SWART, D.P.J. (2012): Two instruments based on differential optical absorption spectroscopy (DOAS) to measure accurate ammonia concentrations in the atmosphere. In: Atmospheric Measurement Techniques Heft 5 (2), S. 413-427
- WALKER, J.T., ROBARGE, W.P., WU, Y., MEYERS, T.P. (2006): Measurement of bi-directional ammonia fluxes over soybean using the modified Bowen-ratio technique. In: Agricultural and Forest Meteorology Heft 138 (1), S. 54-68
- WALTERS, W.W., KAROD, M., WILLCOCKS, E., BAEK, B.H., BLUM, D.E., HASTINGS, M.G. (2022): Quantifying the importance of vehicle ammonia emissions in an urban area of northeastern USA utilizing nitrogen isotopes. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 22 (20), S. 13431-13448

- WENTWORTH, G.R., MURPHY, J.G., BENEDICT, K.B., BANGS, E.J., COLLETT JR, J.L. (2016): The role of dew as a night-time reservoir and morning source for atmospheric ammonia. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 16 (11), S. 7435-7449
- WYERS, G.P., OTJES, R.P., SLANINA, J. (1993): A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. In: Atmospheric Environment. Part A. General Topics Heft 27 (13), S. 2085-2090
- ZOLL, U., BRUMMER, C., SCHRADER, F., AMMANN, C., IBROM, A., FLECHARD, C.R., NELSON, D.D., ZAHNISER, M., KUTSCH, W.L. (2016): Surface-atmosphere exchange of ammonia over peatland using QCL-based eddy-covariance measurements and inferential modeling. In: Atmospheric Chemistry and Physics Heft 16 (17), S. 11283-11299

Herausgeber:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)

Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden

Telefon: +49 351 2612-0; Telefax: +49 351 2612-1099

E-Mail: Poststelle.LfULG@smekul.sachsen.de

www.lfulg.sachsen.de

Autor:

Dr. Laurent Poulain, Dr. Dominik van Pinxteren,

Prof. Dr. Hartmut Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS),

Abteilung Chemie der Atmosphäre

Permoserstr. 15; 04318 Leipzig

Telefon: +49 341 27177316; Telefax: +49 341 2717997316

E-Mail: poulain@tropos.de

Redaktion:

Juliane Höhle

Abteilung 5/Referat 51 Luftqualität

Söbrigener Str. 3a; 01326 Dresden

Telefon: +49 351 2612-5101; Telefax: +49 351 2612-5099

E-Mail: Juliane.Hoehle@smekul.sachsen.de

Fotos:

Titelbild: Laurent Poulain

Auflage:

1. Auflage

Redaktionsschluss:

28.02.2024

ISSN:

1867-2868

Hinweis:

Die Broschüre steht nicht als Printmedium zur Verfügung, kann aber als

PDF-Datei unter <https://publikationen.sachsen.de> heruntergeladen werden.

Verteilerhinweis

Diese Informationsschrift wird von der Sächsischen Staatsregierung im Rahmen ihrer verfassungsmäßigen Verpflichtung zur Information der Öffentlichkeit herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten oder Helfern zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für alle Wahlen. Missbräuchlich ist insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist auch die Weitergabe an Dritte zur Verwendung bei der Wahlwerbung.

*Täglich für
ein gutes Leben.*

www.lfulg.sachsen.de