

Sonderheft 337
Special Issue

**Feldexperiment zum Methoden-
vergleich von Ammoniak- und
Ammonium-Konzentrations-
messungen in der Umgebungsluft,
2005 bis 2008 in Braunschweig**

Ulrich Dämmgen, Lotti Thöni, Ralf Lump
Kerstin Gilke, Eva Seitler und
Marion Bullinger



**Bibliografische Information
der Deutschen Bibliothek**

*Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese
Publikation in der Deutschen Nationalbiblio-
grafie; detaillierte bibliografische Daten sind
im Internet über <http://www.d-nb.de/>
abrufbar.*



2010

Landbauforschung
*vTI Agriculture and
Forestry Research*

Johann Heinrich von Thünen-Institut
Bundesforschungsinstitut für
Ländliche Räume, Wald und Fischerei (vTI)
Bundesallee 50, D-38116 Braunschweig,
Germany

Die Verantwortung für die Inhalte liegt
bei den jeweiligen Verfassern bzw.
Verfasserinnen.

landbauforschung@vti.bund.de
www.vti.bund.de

Preis 8 €

ISSN 0376-0723
ISBN 978-3-86576-063-0

Landbauforschung
*vTI Agriculture and
Forestry Research*

Sonderheft 337
Special Issue

**Feldexperiment zum Methoden-
vergleich von Ammoniak- und
Ammonium-Konzentrations-
messungen in der Umgebungsluft,
2005 bis 2008 in Braunschweig**

Ulrich Dämmgen^{1 †}, Lotti Thöni², Ralf Lumpp³,
Kerstin Gilke^{1 §}, Eva Seitler² und
Marion Bullinger³

¹ Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Agrar-
ökologie, Bundesallee 50, D-38116 Braunschweig

[†] neue Adresse: Stiftung Tierärztliche Hochschule, Institut für Tier-
zucht und Vererbungsforschung, Bünteweg 17p, D-30559 Hannover

[§] neue Adresse: Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), Institut für
Agrarrelevante Klimaforschung, Bundesallee 50, D-38116 Braun-
schweig

² Forschungsstelle für Umweltbeobachtung (FUB), Alte Jonastrasse
83, CH-8640 Rapperswil

³ Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-
Württemberg, Postfach 10 01 63, D-76231 Karlsruhe

Feldexperiment zum Methodenvergleich von Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationsmessungen in der Umgebungsluft, 2005 bis 2008 in Braunschweig

Ulrich Dämmgen^{1 ‡}, Lotti Thöni², Ralf Lump³, Kerstin Gilke^{1 §}, Eva Seitler² und Marion Bullinger³

Zusammenfassung

Vom Spurengas Ammoniak gehen unerwünschte Einflüsse auf menschliche Gesundheit und Wohlbefinden (Feinstaub-Bildung), terrestrische und aquatische Ökosysteme (Versauerung und Eutrophierung) und auf Werkstoffe (erhöhte Korrosionsraten) aus. Die Erstellung von Ursache-Wirkung-Beziehungen setzt die Fähigkeit voraus, Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft hinreichend genau zu messen. Standardisierte Messverfahren fehlten jedoch bisher.

Zur Erarbeitung von experimentellen Daten für die Erstellung der VDI-Richtlinien VDI 3869 „Messung von Ammoniak in der Außenluft“ wurden von April 2005 bis Dezember 2008 auf dem Messfeld der damaligen Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) Parallelmessungen mit unterschiedlichen Aktiv- und Passivsammlern vorgenommen, die Aufschluss über die Eignung und die Verfahrenskenngrößen geben sollten. Untersucht wurden Denuder-Filter-Sammler (DELTA, Midefix, NUPS, KAPS für Ammoniak und partikelgebundenes Ammonium) sowie radialsymmetrische und zylindrische Passivsammler (Radiello[®] bzw. IVL für Ammoniak).

Die Sammler unterscheiden sich hinsichtlich der Komplexität ihres Aufbaus, ihrer zeitlichen Auflösung, ihrer Nachweisgrenze und ihres Betreuungsbedarfs. Es zeigte sich, dass zylindrische Denuder mit gut handhabbaren Dimensionen und Luftdurchsätzen von etwa 0,5 bis 0,7 m³ d⁻¹ geeignet sind, Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft im Bereich bis zu 50 µg m⁻³ mit einer Genauigkeit zu erfassen, die für den Vergleich mit dem Vorsorgewert nach TA Luft und in Bezug auf die Critical levels hinreichend sind. Die Sammler können in der Regel einen Monat exponiert werden. Aber auch kürzere Expositionszeiten von zwei Wochen liefern in Reinluftgebieten im Jahresmittel zutreffende Konzentrationen.

Die Verwendung von Ringspalt-Denudern mit höheren zeitlichen Auflösungen erscheint aufwändig für die Erstellung von Langzeitmittelwerten. Ihr Einsatz wird bei der Bestimmung von Tagesmittelwerten erforderlich.

Die Messung mit Denudern wird als Referenz angesehen.

Die beiden untersuchten Passivsammler-Bauarten lassen sich ebenfalls zur Bestimmung mittlerer Konzentrationen einsetzen. Auch diese sind geeignet den Vorsorgewert nach TA Luft hinreichend zu bestimmen. Bei den critical levels für empfindliche Ökosysteme ist der Radiello[®]-Sammler gut geeignet, hingegen genügt der IVL-Sammler nur knapp. Die Unsicherheit der mit ihnen erzielten Messwerte ist naturgemäß ein wenig größer als die der Denuder.

Bei der Verwendung von zylindrischen Passivsammlern ist es zwingend erforderlich, experimentell einen Korrekturfaktor zu ermitteln, der den Membranwiderstand berücksichtigt.

Bei der Verwendung von Radiello[®]-Sammlern liefert der Hersteller eine Berechnungsformel, die jedoch mit einem Referenzverfahren (z.B. Denuder) überprüft werden sollte.

Schlüsselwörter

Ammoniak, Ammonium, Konzentrationsbestimmung, Verfahrenskenngrößen, Methodenvergleich, Denuder, Passivsammler

¹ Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Agrarökologie, Bundesallee 50, D-38116 Braunschweig

[‡] neue Adresse: Stiftung Tierärztliche Hochschule, Institut für Tierzucht und Vererbungsforschung, Bünteweg 17p, D-30559 Hannover

[§] neue Adresse: Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), Institut für Agrarrelevante Klimaforschung, Bundesallee 50, D-38116 Braunschweig

² FUB - Forschungsstelle für Umweltbeobachtung, Alte Jonastrasse 83, CH-8640 Rapperswil

³ Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Postfach 10 01 63, D-76231 Karlsruhe

Summary

Intercomparison of methods to assess ammonia and ammonium concentrations in ambient air – results of a field experiment performed in Braunschweig, Germany, 2005 to 2008

The trace gas ammonia has adverse effects on human health and well-being (i.e. by formation of atmospheric fine particles), on terrestrial and aquatic ecosystems (acidification and eutrophication) and materials (increased corrosion rates). The assessment of dose response relationships presupposes the feasibility to determine concentrations of ammonia in ambient air.

During the drafting of the VDI guidelines VDI 3869 “Measurement of ammonia in ambient air”, experimental data had to be acquired. For this purpose, parallel measurements were performed at the experimental field site of the former Federal Agricultural Research Centre (FAL) from April 2005 to December 2008, using various types of active and passive samplers. The aim was to test the practicability of the respective measurements and to establish the respective performance characteristics. The experiment covered, denuder filter samplers (DELTA, Midefix, NUPS, KAPS for ammonia and particulate ammonium) as well as radial and cylindrical passive samplers (Radiello[®] and IVL).

These samplers differ with respect to the complexity of design, the resolution in time achieved, the limit of detection and the attention required. It could be shown that cylindrical denuders of well manageable dimensions and an air flow rate of about 0.5 to 0.7 m³ d⁻¹ are capable of assessing ammonia concentrations in ambient air up to and 50 µg m⁻³. The accuracy of these measurements is adequate to compare concentrations to the precautionary limits of TA Luft (German technical instruction on air quality control) and with critical levels. For this purpose, samplers can be exposed for one month. Even shorter exposing periods, e.g. of two weeks, allow for the assessment of annual means in clean air regions.

The use of annular denuders with higher resolutions in time appears to be too labour intensive and hence inadequate for the establishment of long term means. However, they allow the determination of daily means.

Measurements with denuders are considered as references.

The two passive samplers compared can be used to establish mean concentrations. The uncertainties of these measurements exceed those of denuders slightly. Both samplers are capable to measure concentrations in the range of the precautionary values of TA Luft adequately. For a comparison with the critical levels for sensitive ecosystems, Radiello[®]-samplers are suitable without restrictions: IVL samplers may be sufficient.

The use of cylindrical denuders definitely requires experimental calibration to take the variable resistance of the membrane into account.

The manufacturer provides Radiello[®] samplers with a calculation procedure for concentrations. However, it is necessary to check the applicability in practice by comparison with a reference method (eg denuders).

Key words

ammonia, ammonium, concentration measurement, performance characteristics, method intercomparison, denuder, passive sampler

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Material und Methoden.....	5
2.1	Standort.....	5
2.2	Probenahme	6
2.3	Beschreibung der eingesetzten Sammler	7
2.3.1	Denuder-Filter-Systeme.....	7
2.3.2	Passivsammler	14
2.3.3	Übersicht über die Datenverfügbarkeit.....	17
3	Ermittlung von Verfahrenskenngrößen und Anwendungsbereichen der eingesetzten Systeme	17
3.1	Variante a: Messunsicherheiten aus Doppelbestimmungen einzelner Systeme.....	17
3.2	Variante b: Messunsicherheiten aus Parallelmessungen mit identischen bzw. mit unterschiedlichen Systemen.....	17
3.3	Variante c: Messunsicherheiten aus dem Vergleich der einzelnen Systeme mit den Mittelwerten aller Systeme als Referenzwerte	18
3.4	Beschreibung der Messunsicherheiten in Tabellen.....	18
4	Ergebnisse der Ammoniak-Vergleichsmessungen.....	18
4.1	Abscheide-Charakteristik von Denudern	18
4.2	Verfahrenskenngrößen aller Denuder-Bauarten kombiniert	19
4.3	Verfahrenskenngrößen einzelner Denuder-Bauarten	19
4.3.1	Verfahrenskenngrößen der KAPS-Denuder	19
4.3.2	Verfahrenskenngrößen der DELTA-Denuder.....	20
4.3.3	Verfahrenskenngrößen der NUPS-Denuder	21
4.4	Verfahrenskenngrößen einzelner Passivsammler-Bauarten	23
4.4.1	Verfahrenskenngrößen der Radiello-Passivsammler	23
4.4.2	Verfahrenskenngrößen der IVL-Passivsammler.....	24
4.5	Parallelmessungen unterschiedlicher Denuder-Bauarten.....	26
4.5.1	Vergleich von KAPS- mit Midefix-Denudern	26
4.5.2	Vergleich von DELTA- und KAPS-Denudern	26
4.5.3	Vergleich von DELTA- und Midefix-Denudern	27
4.5.4	Vergleich von DELTA- und FUB-NUPS-Denudern.....	27
4.6	Parallelmessungen unterschiedlicher Passivsammler-Bauarten mit unterschiedlichen Denuder-Bauarten.....	28
4.6.1	Vergleich von DELTA-Denudern mit Radiello-Sammlern	28
4.6.2	Vergleich von Midefix-Denudern mit Radiello-Sammlern	29
4.6.3	Vergleich von DELTA-Denudern mit IVL-Sammlern der LUBW	30
4.6.4	Vergleich von DELTA-Denudern mit IVL-Sammlern der FAL	31
4.6.5	Vergleich von KAPS-Denudern mit IVL-Sammlern der FAL	31
4.7	Einfluss von Probenvorbereitung, Transport und Laboranalytik.....	32
4.8	Unsicherheiten der Einzelmessungen – eine Zusammenfassung.....	32
4.9	Nachweisgrenzen.....	33
4.10	Kalibrierung der Passivsammler.....	34
4.10.1	Radiello-Sammler	34
4.10.2	IVL-Sammler der FAL	34
4.11	Jahresmittel und Zeitreihen.....	34
5	Ergebnisse der Vergleichsmessungen für Ammonium im Feinstaub	36
5.1	Parallelmessungen mit sechs und zwei DELTA-Denudern.....	36
5.2	Vergleich der Ammonium-Konzentration von Midefix-Sammlern mit FUB-NUPS-, DELTA- und KAPS-Sammlern	37
5.3	Jahresmittel und Zeitreihen.....	38
6	Diskussion und Schlussfolgerung.....	39
6.1	Rechtliche Situation in Deutschland.....	39
6.2	Rechtliche Situation in der Schweiz	39
6.3	Situation in Europa	39
6.4	Sind Denuder- bzw. Passivsammler-Messungen geeignet, Standorte hinsichtlich ihrer Belastung mit Ammoniak zu beschreiben?.....	40

6.5	Die Bestimmung von Ammonium-N in Schwebstäuben mit Kombinationen von Filtern mit zylindrischen Denudern	41
6.6	Beispiele bestehender und geplanter Messnetze	41
7	Literatur	41
8	Anhang	43

1 Einleitung

Reaktive Stickstoff-Verbindungen (N_r) in der Atmosphäre umfassen im Wesentlichen die Gase Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2), salpetrige Säure (HNO_2), Salpetersäure (HNO_3), Ammoniak (NH_3) und Lachgas (N_2O) sowie Nitrat (NO_3^-) und Ammonium (NH_4^+) in sedimentierenden Partikeln (Niederschlägen, sedimentierenden Stäuben) und nichtsedimentierenden Partikeln (Aerosolen). Sie haben wegen der Vielzahl der von ihnen ausgehenden unerwünschten Wirkungen in den vergangenen Jahren zunehmende Beachtung gefunden. Sie tragen zur Eutrophierung und Versauerung von terrestrischen und aquatischen Ökosystemen und zur Bildung von Sekundäraerosolen bei (alle N_r außer N_2O). Als Treibhausgase (N_2O) und in Aerosolen beeinträchtigen sie den Wärmehaushalt der Atmosphäre. Aerosolen kommt wegen der negativen Einflüsse auf die menschliche Gesundheit zunehmende Bedeutung zu. Die Formulierung von Ursache-Wirkung-Beziehungen bleibt schwierig, weil die Messung von Flüssen zwischen der Atmosphäre und den Rezeptorsystemen als Dosis-Größe sehr aufwändig ist. Auch Konzentrationsmessungen blieben lange Zeit auf NO und NO_2 beschränkt. Insbesondere für diejenigen Spezies, die sowohl in der Gasphase als auch im Aerosol vorhanden sind (NH_3 und NH_4^+ , HNO_3 und NO_3^-) fehlten bisher Standard-Messverfahren sowie einfache und robuste Konzentrationsmessverfahren zur Überwachung der Luftqualität.

Da aber gesetzliche Vorschriften (z.B. Vorsorgewert von $10 \mu\text{g m}^{-3} NH_3$ in TA-Luft, Anhang 1) bzw. Verwaltungsempfehlungen (LAI, 2009) die Messung von Ammoniak-Konzentrationen voraussetzen (siehe auch Kapitel 6.1 bis 6.3), ist die Erarbeitung von standardisierten Messverfahren unumgänglich.

Die Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN (KRdL) hat deshalb eine Arbeitsgruppe eingerichtet, die Richtlinien zur Messung von Ammoniak in der Außenluft erarbeitet. Im Rahmen der Erstellung der Richtlinien VDI 3869, Blatt 3 und 4, wurden umfangreiche Laborversuche sowie Feldvergleichsexperimente zur Untersuchung der Praxistauglichkeit der beschriebenen Verfahren durchgeführt. Eines dieser Experimente fand auf dem Messfeld des Instituts für Agrarökologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL-AOE), seit Anfang 2008 des Instituts für Agrarrelevante Klimaforschung Johann Heinrich von Thünen-Instituts (vTI-AK) statt. Beteiligt waren neben FAL-AOE die Forschungsstelle für Umweltbeobachtung (FUB), Rapperswil, Schweiz, und die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe.

Die vorliegende Arbeit schildert Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Denuder-Bauarten (Ringspalt-Denudern, zylindrischen Denudern unterschiedlicher Bauart) und Passivsammler-Bauarten (zylindrischen und radialsymmetrischen). Der Bericht berücksichtigt teilweise Ergebnisse, die an anderen Messstellen und in anderen Zusammenhängen ermittelt wurden, die aber zur Vervollständigung des Vergleichs dienen können (geringer belastete Standorte, Vergleichsmessungen zur Denuder-Beschichtung, Ringversuch zwischen DELTA-Anwendern innerhalb von NitroEurope).

2 Material und Methoden

2.1 Standort

Vergleichsmessungen fanden zwischen April 2005 bis Ende 2008 mit unterschiedlichen Sammler-Typen (Denudern, Passivsammlern) und -Bauarten auf dem Messfeld der FAL statt ($52^\circ 17' 48'' N$ $10^\circ 26' 48'' E$, 80 m ü.N.N.). Die Messeinrichtungen befanden sich am Westrand des Messfeldes, mit einer Ansaug- resp. Expositionshöhe von ca. 1.5 m (Ausnahme: FAL-IVL-Sammler: 2 m). Das Messfeld ist Teil der Liegenschaft der Versuchstation und wird mit dieser konventionell als Ackerschlag bewirtschaftet. Die Düngung erfolgt mit Mineral- und Wirtschaftsdüngern. Etwa 500 m südwestlich der Messeinrichtungen befinden sich die Stallungen des Versuchsbetriebs.



Abbildung 1

Versuchsaufbau auf dem Messfeld von FAL-AOE in Braunschweig. Im Vordergrund in schwarzen und blauen Kästen DELTA-, NUPS- und Midifix-Sammler (zylindrische Denuder mit Filterpack), am Ende die KAPS-Sammler (Ringspalt-Denuder mit Filterpack)

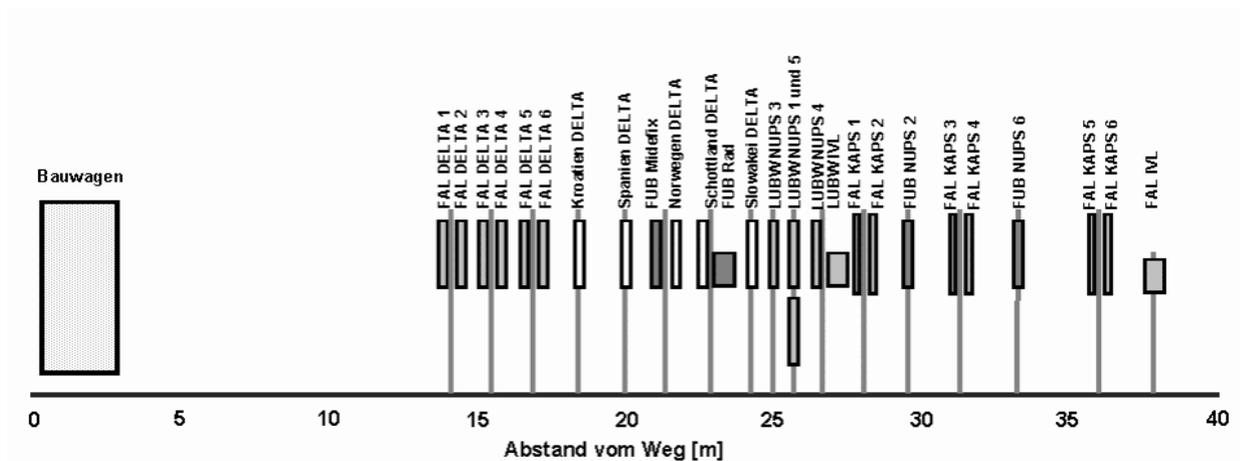


Abbildung 2

Versuchsaufbau auf dem Messfeld von FAL-AOE in Braunschweig. Links vom Bauwagen führt der Weg. Die Messeinrichtungen von links nach rechts: schmale graue Rechtecke: in diesem Vergleich beschriebene Denuder; schmale weiße Rechtecke: DELTA-Sammler des internationalen Vergleichs in NitroEurope; breite graue Rechtecke: Passiv-Sammler.

2.2 Probenahme

In der Regel wurden mittlere Konzentrationen von 14-Tage-Intervallen bestimmt. Ausnahmen ergaben sich durch Ferien und Feiertage. Der Wechsel der Sammler geschah jeweils dienstags gegen 8 h. Da die KAPS-Sammler jeweils von Mitternacht bis Mitternacht sammeln, wurde bei der Mittelwert-Bildung der erste Tag der KAPS einbezogen, der letzte Tag jedoch nicht. Hieraus können sich Abweichungen ergeben, wenn an ersten oder letzten Tag Konzentrationsspitzen, etwa durch Düngeranwendung, auftreten.

2.3 Beschreibung der eingesetzten Sammler

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die miteinander verglichenen Sammler sowie über die Institutionen, die sie beprobt und analysiert haben.

Tabelle 1:
Zusammenstellung der verwendeten Sammler mit den im Bericht verwendeten Kurzbezeichnungen

Kurzbezeichnung	Anzahl Sammler	Sammelsystem	Art des Sammlers	bestimmte Spezies	Herstellung & Analyse durch	Gerät gehört durch
KAPS	6	KAPS-Denuder-Filter-Sammler	KAPS-Denuder	NH ₃	FAL	FAL
DELTA	6	DELTA-Denuder-Filter-Sammler	DELTA-Denuder	NH ₃	FAL	FAL
Midefix	1	Midefix-Denuder-Filter-Sammler	Minidenuder	NH ₃	FUB	FUB
LUBW NUPS	4	NUPS-Denuder-Sammler	NUPS-Denuder	NH ₃	LUBW ²	LUBW
FUB NUPS	2	NUPS-Denuder-Filter-Sammler	NUPS-Denuder	NH ₃	FUB	LUBW
FUB RAD	3	Radialer Passivsammler	Radiello®	NH ₃	FSM ¹ /FUB	FUB
FAL IVL	4	Zylindrischer Passivsammler	IVL-Sammler	NH ₃	FAL	FAL
LUBW IVL	2	Zylindrischer Passivsammler	IVL-Sammler	NH ₃	LUBW	LUBW
KAPS	6	KAPS-Denuder-Filter-Sammler	KAPS-Filter	NH ₄ ⁺	FAL	FAL
DELTA	6	DELTA-Denuder-Filter-Sammler	DELTA-Filter	NH ₄ ⁺	FAL	FAL
Midefix	1	Midefix-Denuder-Filter-Sammler	Minifilter	NH ₄ ⁺	FUB	FUB
FUB NUPS	2	NUPS-Denuder-Filter-Sammler	NUPS-Filter	NH ₄ ⁺	FUB	LUBW

¹ Fondazione Salvatore Maugeri, Pavia, Italien

² LUBW exponierte 2 Systeme mit je 2 hintereinander geschalteten Denudern (LUBW NUPS 1 und NUPS 5) sowie 2 Systeme mit je 1 Denuder (LUBW NUPS 3 und NUPS 4).

2.3.1 Denuder-Filter-Systeme

2.3.1.1 KAPS-Denuder-Filter-Sammler

Das KAPS-System (Kananaskis Atmospheric Pollutant Sampler, vgl. Peake, 1985, Peake und Legge, 1987) ist ein kombinierter Sammler zur Erfassung von NH₃, seinen atmosphärischen Reaktionspartnern und -produkten. Es besteht aus zwei basischen Ringspalt-Denudern zur Abscheidung der sauren Spurengase HNO₃ und SO₂, einem sauer beschichteten Ringspalt-Denuder zur Abscheidung von NH₃ sowie einem Filterpack zur Abscheidung von NH₄NO₃ und NH₄HSO₄ bzw. (NH₄)₂SO₄ in Aerosolen (PM_{2,5}).

Der Aufbau einer Einheit geht aus Abbildung 3 hervor.

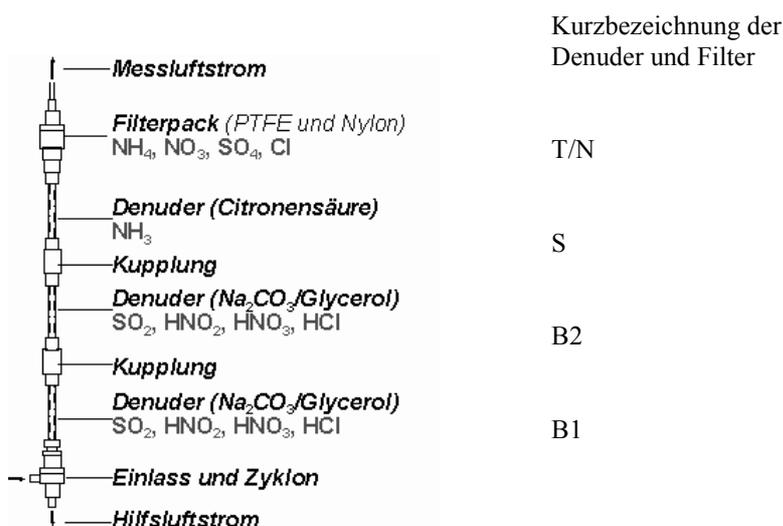


Abbildung 3:
Aufbau des Denuder-Filter-Sammelsystems KAPS. Zu Einzelheiten siehe Text

Die Probenluft wird über ein Ansaugstück (Duran) in den Zyklon gesaugt, in dem das Aerosol klassiert wird. Luftstrom und Zyklon sind so bemessen, dass Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $d(p)$ von $2 \mu\text{m} < d(p) < 3 \mu\text{m}$ abgetrennt werden. Sie werden mit dem Nebenluftstrom entfernt. Der Messluftstrom passiert nacheinander zwei basisch beschichtete Denuder (B1 und B2; Beschichtung $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Glycerol}$), den sauer beschichteten Denuder (S; Beschichtung Citronensäure/Glycerol), das PTFE-Filter (T) und das Nylon-Filter (N). Die Denuderrohre sind jeweils so lang, dass alle gasförmigen Bestandteile auf den ersten Rohrabschnitten deponiert werden. Ein Durchbruch der Denuder wurde bisher nicht beobachtet. Es hat sich gezeigt, dass NO_2 nicht in merklichen Mengen abgeschieden wird. Denuderrohre und Filterpack befinden sich in einem Schutzrohr, das störende Einflüsse von Licht und Wärme verringert. Von den Sammlern führen Schlauchleitungen (Messluft, Nebenluft) zum Betriebssystem im Bauwagen. Das Betriebssystem dimensioniert die Luftströme mit Hilfe kritischer Düsen nach Dämmgen (1996). Schaltuhren steuern die Pumpen, die Magnetventile und die Heizspannung. Ansaugdrücke und Durchsätze werden regelmäßig überprüft. Das Prinzip des Messaufbaus insgesamt ist in Abbildung 4 dargestellt.

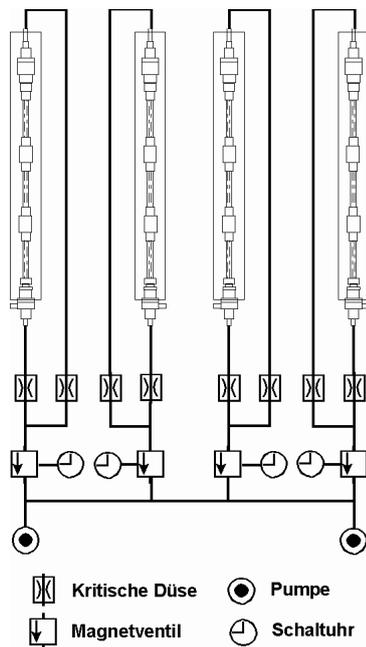


Abbildung 4:
Messaufbau. Links: schematisch. Rechts: Aufhängung auf dem Messfeld

Der Volumenstrom wird mit Hilfe von kritischen Düsen begrenzt. In Kombination mit Zeitmessungen erhält man das durchgesetzte Luftvolumen. Der Luftdurchsatz wird vor und nach Exposition des Sammlers mit einem Schwebekörperdurchflussmesser kontrolliert. Der typische Luftdurchsatz liegt bei $4 \text{ bis } 5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$.

Im Vergleich werden KAPS-Sammler zur Erfassung von 24-h-Mitteln (0 bis 24 h MEZ) eingesetzt. Die Ansaughöhe beträgt 1,3 m.

Beschichtung der KAPS-Denuder

Basisch beschichtete Denuder B1 und B2: 4 g Na_2CO_3 und 4 ml Glycerol gelöst in 50 ml H_2O , mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt.

Sauer beschichteter Denuder S: 4 g Citronensäure und 4 ml Glycerol gelöst in 50 ml H_2O , mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt.

Aufarbeitung und Analysen

Die exponierten Denuder werden im Labor mit 15 ml Reinstwasser extrahiert (3 Portionen) und bis zur Analyse in gasdichten Szintillationsfläschchen aus PP (Fa. Zinser) aufbewahrt (Kühlschrank). Die Elution der Filter wird in 20-ml-Szintillationsfläschchen vorgenommen. Dazu wird jeweils ein Filter in ein Szintillationsfläschchen gegeben, mit 15 ml Reinstwasser versetzt und anschließend zweimal für jeweils 30 min im Ultraschallbad (40 °C) behandelt. Die Aufbewahrung bis zur Analyse erfolgt im Kühlschrank.

Die Eluate der Denuder bzw. der Filter werden auf die Konzentrationen der folgenden Inhaltsstoffe untersucht:

B1 und B2:	NO ₃ -N, NO ₂ -N, SO ₄ -S, Cl
S:	NH ₄ -N
T:	NH ₄ -N, SO ₄ -S, Cl, Na
N:	NO ₃ -N, SO ₄ -S, Cl

Na-Konzentrationen wurden nicht regelmäßig bestimmt. Die NO₂-N-Konzentrationen in den Eluaten der Filter lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

Die jeweils erhaltenen Lösungen werden wie folgt analysiert:

NH₄-N, NO₂-N: Segmented-Flow-Analyse (Photometrie) nach Norm DIN 38 406 E5, Ionenchromatographie nach Norm EN ISO 10304-1

NO₃-N, SO₄-S, Cl: Ionenchromatographie nach Norm EN ISO 10304-1

Die auf den einzelnen Flächen abgeschiedenen Stoffmengen der unterschiedlichen Spezies wurden wie in Tabelle 2 interpretiert und zur Berechnung von Konzentrationen in der Umgebungsluft verwendet.

Tabelle 2:

Berechnung der Konzentrationen von Luftinhaltsstoffen aus KAPS-Denuder-Filter-Analysen

Spezies in der Umgebungsluft	Analytisch bestimmte Spezies	Rechnung
Gase		
NH ₃	NH ₄ -N	$m_S V^{-1}$
HNO ₂	NO ₂ -N	$(m_{B1} - m_{B2}) V^{-1}$
HNO ₃	NO ₃ -N	$(m_{B1} - m_{B2}) V^{-1}$
SO ₂	SO ₄ -S	$(m_{B1} - m_{B2}) V^{-1}$
HCl	Cl	$(m_{B1} - m_{B2}) V^{-1}$
Aerosol-Bestandteile		
NH ₄ -N	NH ₄ -N	$(m_T + e_N) V^{-1}$
NO ₃ -N	NO ₃ -N	$(m_T + m_N) V^{-1}$
SO ₄ -S	SO ₄ -S	$m_T V^{-1}$
Cl	Cl	$(m_T + m_N) V^{-1}$

m_S : Masse des jeweiligen Analyten auf saurem Denuder;

m_{B1} und m_{B2} : Massen des jeweiligen Analyten auf den basischen Denudern 1 und 2;

m_T : Masse des Analyten auf PTFE-Filter;

m_N : Masse des Analyten auf Nylon-Filter;

e_N : Summe der Äquivalente von NO₃-N und Cl auf dem Nylon-Filter zur Bestimmung des durch Thermolyse verlorengangenen Anteils von NH₄-N auf T;

V : durchgesetztes Luftvolumen

2.3.1.2 DELTA-Denuder-Filter-Sammler

DELTA-Denuder sind zylindrische Denuder. Sie wurden zur Erfassung von mittleren NH₃-Konzentrationen mit (möglichst) einfachen Mitteln und geringem Energieverbrauch entworfen (Sutton et al., 2001, Tang und Sutton, 2003). Das durchgesetzte Luftvolumen wird mit Hilfe von Gasuhren bestimmt. Der typische Luftdurchsatz liegt bei 0.43 oder 0.5 m³ d⁻¹. Die in Abbildung 5 dargestellte DELTA-Variante ist mit je zwei Denuderrohren für die Erfassung von sauren Gasen und von NH₃ und mit einem Filterpack bestückt. Dadurch wird die gleichzeitige Bestimmung der sauren Gase und von Stickstoff- und Schwefel-Spezies im Feinstaub ermöglicht. Offen war bei den Messungen unter anderem die Frage nach der sinnvollen Kombination unterschiedlich langer Denuder sowie die der Auswertung der Analyseergebnisse.

DELTA-Denuder-Filter-Sammler dieser Bauart werden innerhalb des Projekts NitroEurope eingesetzt. FAL ist hierbei mit der Charakterisierung der Sammeleigenschaften der DELTA-Geräte beauftragt. DELTA-Sammler wurden zum Teil gleichzeitig auch in einem Ringversuch mit ausländischen Partnern getestet (Tang et al., 2009).

Die Ansaughöhe der DELTA-Denuder betrug 1,5 m.

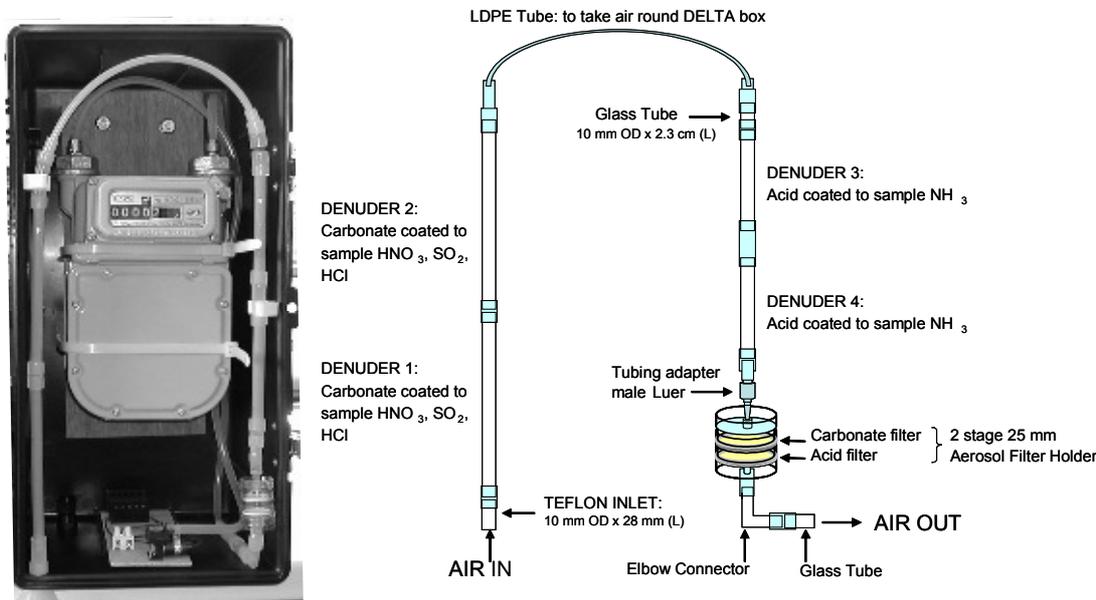


Abbildung 5:

Aufbau eines DELTA-Sammlers. Denuder 1 (D1) und Denuder 2 (D2) sind basisch beschichtet, Denuder 3 (D3) und Denuder 4 (D4) sind sauer beschichtet. „Carbonate filter“ (CF) und „acid filter“ (AF) sind ebenfalls beschichtet (aus Tang et al., 2009).

Beschichtung der DELTA-Denuder

Basisch beschichtete Denuder B1 und B2: 4 g Na₂CO₃ und 4 ml Glycerol gelöst in 50 ml H₂O, mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt.

Sauer beschichteter Denuder S: 4 g Citronensäure und 4 ml Glycerol gelöst in 50 ml H₂O, mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt.

Beschichtung der DELTA-Filter

Ein Filter (Cellulose Rundfilter, Whatman No. 1, 25 mm Durchmesser) wird mit 13 %iger Citronensäure in Methanol getränkt und getrocknet, das andere Filter gleichen Typs mit 3 %iger KOH-Lösung in Methanol/Glycerol.

Aufarbeitung und Analysen

Analytik

Aufbereitung und Analysen erfolgen wie bei den KAPS-Sammlern.

Im Gegensatz zu den KAPS-Sammlern werden die auf den beiden gleich beschichteten Denudern ermittelten Stoffmengen addiert (Tabelle 3).

Tabelle 3:

Berechnung der Konzentrationen von Luftinhaltsstoffen aus DELTA-Denuder-Filter-Analysen

Spezies in der Umgebungsluft	Analytisch bestimmte Spezies	Rechnung
Gase		
HNO ₂	NO ₂ -N	$(m_{D1} + m_{D2}) V^{-1}$
HNO ₃	NO ₃ -N	$(m_{D1} + m_{D2}) V^{-1}$
SO ₂	SO ₄ -S	$(m_{D1} + m_{D2}) V^{-1}$
HCl	Cl	$(m_{D1} + m_{D2}) V^{-1}$
NH ₃	NH ₄ -N	$(m_{D3} + m_{D4}) V^{-1}$
Aerosol-Bestandteile		
NO ₃ -N	NO ₃ -N	$m_{CF} V^{-1}$
SO ₄ -S	SO ₄ -S	$m_{CF} V^{-1}$
Cl	Cl	$m_{CF} V^{-1}$
NH ₄ -N	NH ₄ -N	$m_{AF} V^{-1}$

 m_{D1} : Masse des jeweiligen Analyten auf Denuder 1 (D1), etc. m_{AF} : Masse des jeweiligen Analyten auf sauer beschichtetem Filter; m_{CF} : Masse des jeweiligen Analyten auf basisch beschichtetem Filter; V : durchgesetztes Luftvolumen

2.3.1.3 Minidenuder-Minifilter-Einheit Midefix

Die Minidenuder-Minifilter-Einheit Midefix wurde von der FUB mit Unterstützung des Centre for Ecology and Hydrology in Edinburgh (CEH, Sutton et al. 2001) gemäß der DELTA-Denuder-Filter-Einheit gebaut. Diese können auch ohne Netzstromanschluss betrieben werden und sind einfach zu handhaben und zu transportieren.

**Abbildung 6:**

Bild eines offenen Midefix-Denuderkastens mit Probeneinlass, Minidenuder, Minifilter und Gasuhr. Die Pumpe im grauen Gehäuse befindet sich hinter dem Minidenuder (im Bild rechts sichtbar).

Ammoniak wird in einem laminar durchströmten, säurebeschichteten, 25 cm langen Minidenuder (Glasrohr) absorbiert. Partikelgebundenes Ammonium – mit einer um drei bis fünf Zehnerpotenzen (je nach Partikelgröße) geringeren Diffusionsgeschwindigkeit – passiert den Denuder und wird am nachgeschalteten säurebeschichteten Filter abgelagert. Um laminare Strömung in Minidenudern zu gewährleisten, werden als Einlaufstrecke 4 cm des Glasrohres nicht beschichtet. Die Denuder-Filter-Einheit wird über eine Schnellkupplung mit der Gasuhr verbunden, welcher die Pumpe nachgeschaltet ist. Der typische Luftdurchsatz liegt bei $0,68 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. (Abbildung 6). Mit

der gleichen Messanordnung, aber basisch beschichtet, kann auch Salpetersäure und Nitrat getrennt gesammelt werden.

Beschichtung der FUB-Midifix-Denuder

Im Winterhalbjahr wurde Oxalsäure als Coating verwendet, im Sommerhalbjahr Citronensäure. Nach der Erfahrung der FUB hat Oxalsäure eine ausgezeichnete Aufnahmeeffizienz und ist gut zu handhaben. Das Problem ist jedoch, dass diese Säure bei wärmeren Temperaturen, wie sie im Sommer herrschen können, flüchtig ist. Als Alternative kann im Sommer Citronensäure als Coating verwendet werden, diese zeigt jedoch vor allem in der kälteren Jahreszeit häufig Minderbefunde. In Abbildung 7 sind als Beispiel die Vergleichsmessungen auf dem Bachtel, Voralpenraum in der Schweiz, im Winter 2006/07 aufgeführt, bei welchen sowohl mit Citronensäure als auch mit Oxalsäure belegte Denuder exponiert wurden. Auf weiten Strecken wies der Citronensäure-Denuder die tiefsten Werte auf. Häufig wurde auch Tropfenbildung beobachtet. So könnte eine mögliche Erklärung sein, dass die Beschichtung bei feuchten Wetter und Nebel „ausläuft“.

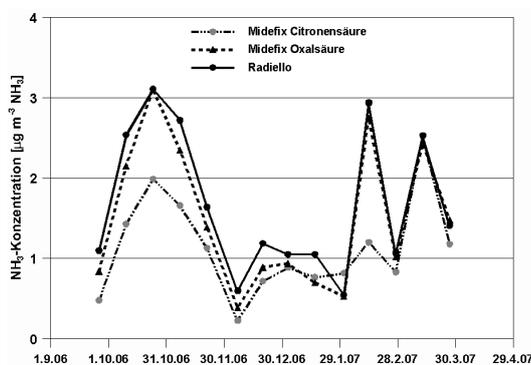


Abbildung 7:

NH₃ Messungen im Winterhalbjahr an der Station Bachtel, Schweiz. Vergleich von Oxalsäure- mit Citronensäure- beschichteten Denudern. Weiter sind auch die Resultate der Radiello-Passivsammler eingezeichnet.

Oxalsäurebeschichtung	Ausgezeichnete Absorptionseffizienz, praktisch keine Ausreißer, Problem: flüchtig bei warmen Temperaturen. → Verwendung im Winterhalbjahr
Citronensäurebeschichtung	Gute Absorptionseigenschaften. Ungenügende Absorption bei zu trockener Luft, wird durch Glycerol-Zugabe verbessert. Tropfenbildung wird beobachtet, Gefahr von Probeverlust durch auslaufen. Im Winter Minderbefund. → Verwendung im Sommerhalbjahr

In der Übergangszeit können beide Beschichtungen verwendet werden.

Beschichtungslösungen

Verwendet werden jeweils 0.7 mol l⁻¹ Säure in Ethanol, bei Citronensäure zusätzlich 50 g l⁻¹ Glycerol 87%. Damit das Coating besser haften kann, sind die Denuder innen aufgeraut.

Beschichtungsvorgang

Benutzte Denuder werden mit Wasser und mechanisch gereinigt, mit Reinstwasser gespült und darin eingelegt, mit KOH-Lösung entfettet, wieder mit Reinstwasser gespült und im Ofen bei 40°C getrocknet. Die Beschichtungslösung wird mit dem Sicherheits-Pipettierball aufgesaugt und wieder entleert, dann wird der Denuder im Stickstoff-Strom vorsichtig etwa 2 min lang getrocknet, mit den Stopfen an beiden Enden verschlossen und in eine Box mit in Citronensäure imprägnierten Cellulose-Tüchern gelegt. Die Denuder werden im Kühlschrank gelagert.

Beschichtung der FUB-Minifilter

Cellulosenitratfilter (Porengröße 0,45 µm, Durchmesser 25 mm) werden in Reinstwasser eingelegt, gespült und über Blaugel getrocknet. 70 µl der Beschichtungslösung werden aufgetragen. Das Filter wird über Blaugel getrocknet.

Als Beschichtungslösung dient 2 %ige Oxalsäure in Ethanol.

Analytik

Die Minidenuder werden mit einem definierten Volumen Reinstwasser versetzt und geschwenkt. Das so erhaltene Eluat wird in verschließbare Proberöhrchen überführt und direkt gemessen.

Die Filter werden aus dem Halter gelöst und in ein Proberöhrchen mit Schraubverschluss überführt, wo sie mit einem definierten Volumen Reinstwasser versetzt und im Ultraschallbad geschüttelt werden.

Diese Eluate werden gemäß Norm EN ISO 11732:2005 direkt mit einem Fließinjektionsanalysator (FIA) mit gaspermeabler Membrane und photometrischer Detektion bestimmt. Die Kalibrierlösungen sollen die gleiche Matrix (Sorbens) wie die Proben aufweisen.

Tabelle 4:

Berechnung der Konzentrationen von Luftinhaltsstoffen aus Denuder-Filter-Analysen

Spezies in der Umgebungsluft	Analytisch bestimmte Spezies	Rechnung
Gase		
NH ₃	NH ₄ -N	$m_D V^{-1}$
Aerosol-Bestandteile		
NH ₄ -N	NH ₄ -N	$m_F V^{-1}$

m_D : Masse des Analyten auf Denuder;
 m_F : Masse des Analyten auf Filter;
 V : durchgesetztes Luftvolumen

2.3.1.4 Zylindrische Denuder NUPS

Seit 1995 werden durch die LUBW (ehemals UMEG) **netzunabhängige Probenahmesysteme (NUPS)** zur Probenahme von VOC mit Aktivkohleröhrchen eingesetzt. NUPS besteht aus einem Gasmengenmesser, einer Pumpe und einem Filter zum Schutz der Pumpe. Die Energieversorgung übernimmt in der Regel ein Akkumulator. Im Rahmen dieses Langzeitversuches wurden die Pumpen mittels Steckernetzteil betrieben. Zur Probenahme von Ammoniak werden zylindrische Denuder mit Einlaufstrecke (Konfiguration 1) bzw. zwei hintereinander geschalteten Denudern außerhalb des Gehäuses mit Einlaufstrecke (Konfiguration 2) eingesetzt. Die Denuder sind als angeraute Glasrohre (Sandstrahlen) mit 0,8 cm Innen- und 1,0 cm Außendurchmesser ausgeführt. Die Probenahmedauer beträgt in der Regel zwei Wochen bei einem Fluss von ca. 0,7 m³ d⁻¹. Expositionshöhe beträgt ca. 1,5 m.

Beschichtung der NUPS-Denuder

Die Beschichtung der Denuder erfolgte im Rahmen dieses Versuches mit 5%ige Citronensäure in Methanol, die 5g Glycerin in 100 ml Lösung enthält. 5ml der Beschichtungslösung werden in den Denuder gegeben und nach Verschließen einige Male schütteln. Die überschüssige Lösung wird abgekippt, der Denuder im Laborluftstrom getrocknet und danach bis zur Probenahme luftdicht verschlossen.

Analytik

Die Rohrdenuder werden mit ca. 5 ml Reinstwasser versetzt und geschüttelt. Das so erhaltene Eluat wird unter Nachspülen mit ca. 15 ml Reinstwasser quantitativ in einen 25 ml Messkolben übergeführt.

Die Analyse des NH₄-N erfolgt photometrisch gemäß Norm DIN 38406-5:1983-10.



Abbildung 8:
Zylindrische Denuder der Bauart NUPS.

2.3.2 Passivsammler

In Passivsammlern nach dem Diffusionsprinzip ist die auf der Akzeptorfläche abgeschiedene Stoffmenge eine Funktion der Geometrie des Sammlers, der Konzentration in der Außenluft und der Lufttemperatur, da der Diffusionskoeffizient temperaturabhängig ist (Massman, 1998).

2.3.2.1 Radialsymmetrische Sammler (Radiello[®]-Sammler)

Der Radiello[®]-Passivsammler ist ein käufliches System, das zur Bestimmung einer großen Anzahl gasförmiger Stoffe (anorganisch und organisch) eingesetzt werden kann. Es fusst auf dem Prinzip der Diffusion. Bei den herkömmlichen Palmes-Sammlern ist eine relativ kleine Diffusionsöffnung vorhanden, was zu einer kleinen Sammelrate führt. Um diese zu vergrößern und damit die analytische Empfindlichkeit zu erhöhen, wurde bei den Radiello-Sammlern die Diffusions- und Absorptionsoberfläche zylindrisch und coaxial gestaltet (Radial-Sammler) (Abbildung 9). Eine genaue Beschreibung kann bei der Fondazione Salvatore Maugeri (fsmpd@fsm.it) bestellt werden. Der Body (diffusive surface) besteht aus 1,7 mm dickem mikroporösem Polyethylen mit einer Porenöffnung von $25 \pm 5 \mu\text{m}$.

Das Absorptions-Cartridge für die Ammoniaksammlung besteht ebenfalls aus mikroporösem Polyethylen und wird mit Phosphorsäure belegt. Das Cartridge ist 60 mm lang mit einem Durchmesser von 4,8 mm.

Die Passivsammler werden in einer gut durchlüfteten Aufhängevorrichtung exponiert, die gleichzeitig als Witterungsschutz fungiert.

Analytik

Die Cartridges werden mit hochreinem Wasser desorbiert. Das Eluat wird gemäß Norm EN ISO 11732:2005 mit Fließinjektionsanalyse (FIA) mit Gasdiffusionsmembrane und UV-Detektion anstelle der vom Hersteller vorgeschlagenen Fotometrie mit Indophenol-Methode auf Ammonium analysiert. Die Blindwerte und damit die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen können so deutlich gesenkt werden.

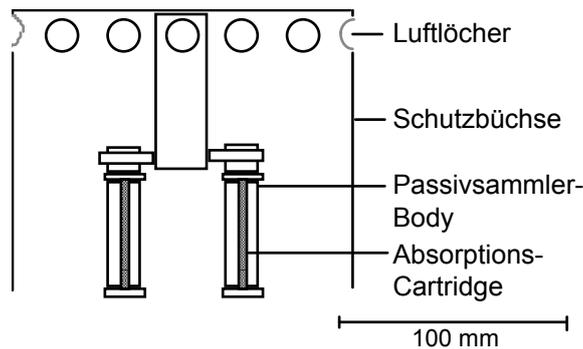


Abbildung 9:

Aufbau und Anordnung von Radiello-Sammlern. Links: Schema des Radiello-Passivsammlers, Gesamtlänge 65 mm mit Schutzbüchse, die gleichzeitig als Aufhängevorrichtung dient. Rechts: Radiello-Passivsammler mit Schutzbüchse von unten.

Die mittlere Ammoniakkonzentration über die gesamte Expositionszeit wird folgendermaßen ermittelt.

$$\rho_{\text{NH}_4, \text{Luft}} = \frac{(m_{\text{NH}_4^+} - m_{\text{NH}_4^+, \text{Bl}}) \cdot M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_4^+} \cdot Q \cdot t} \cdot 1000000$$

$\rho_{\text{NH}_3, \text{Luft}}$	Konzentration von Ammoniak in Luft; $\mu\text{g m}^{-3}$
$m_{\text{NH}_4^+}$	von exponiertem Cartridge desorbierte Masse Ammonium; μg
$m_{\text{NH}_4^+, \text{Bl}}$	von nicht exponierten Cartridges desorbierte Masse Ammonium; μg
M_{NH_3}	molare Masse von NH_3 ; g mol^{-1}
$M_{\text{NH}_4^+}$	molare Masse von NH_4^+ ; g mol^{-1}
Q	Sammelrate ¹⁾ bei 293 K und 1013 hPa; $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
t	Dauer der Exposition; min

¹⁾ Die Sammelrate Q wird vom Hersteller geliefert. Erfahrungsgemäß sollte diese jedoch bei neuen Chargen durch Vergleichsmessungen mit alten Chargen und mit einer Referenzmethode (z.B. Denudern) überprüft und allenfalls angepasst werden.

2.3.2.2 IVL-Sammler

Ebenfalls zum Einsatz gelangen Passivsammler der Bauart IVL (Ferm, 1991). Diese Bauart wurde intensiv getestet und hat bei Vergleichen mit Denudern gute Ergebnisse gezeigt (Kirchner et al., 1999; Zimmerling 2000; Zimmerling et al., 2000).

Der Passivsammler (Abbildung 10) besteht aus einem Tubus (Länge: 10 mm; Öffnung: 20 mm; Material: PP), der zur Exposition senkrecht befestigt wird. Die obere Tubus-Öffnung wird mit einem Schnappdeckel (Material: PE) verschlossen, auf dem sich ein beschichtetes Filter (Firma: Schleicher & Schuell; später Sartorius; Material: Cellulose; Porengröße: $0,45 \mu\text{m}$) befindet. Die untere Öffnung wird von einem PTFE-Filter (Firma: Millipore; Durchmesser: 25 mm; Porengröße: $1,0 \mu\text{m}$) verschlossen, das beidseitig mit einem Edstahlnetz (Maschenweite: $0,125 \text{ mm}$; Drahtdurchmesser: $0,08 \text{ mm}$) stabilisiert und vor grober Verschmutzung geschützt wird. PTFE-Membran und Stahlnetz werden mit Hilfe eines zweiten Schnappdeckels (Material: PE) auf den Tubus gedrückt. Dieser Schnappdeckel hat eine gestanzte Öffnung von 20 mm, die gleichzeitig die Sammel-Öffnung des Passivsammlers darstellt. Zur Abscheidung von NH_3 wurde im Rahmen dieses Vergleichs das Cellulose-Filter mit Citronensäure beschichtet.

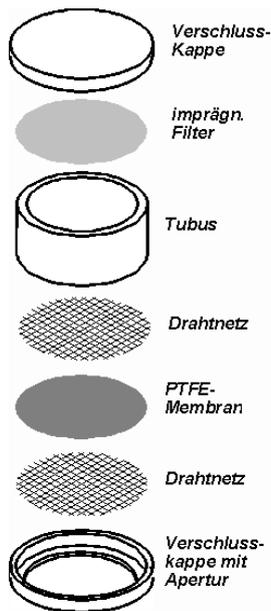


Abbildung 10:
Aufbau und Anordnung von IVL-Passivsammlern

Die auf dem beschichteten Filter abgeschiedene Menge Q einer zu bestimmenden Spezies hängt von folgenden Faktoren ab:

- molekularer Diffusionskoeffizient der zu messenden Spezies ($D_{\text{NH}_3} = 2,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, entsprechend den Angaben in Ferm, 1991)
- Expositionsdauer ($t = 4$ Wochen)
- Länge des Tubus ($l_R = 0,010 \text{ m}$); Durchmesser der Öffnung des Passivsammlers (Durchmesser $d = 0,020 \text{ m}$, freier Querschnitt $A_R = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)
- Dicke des PTFE-Filters ($l_F = 0,175 \cdot 10^{-3} \text{ m}$); Porosität des PTFE-Filters (freier Querschnitt nach Herstellerangaben $A_F = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)
- Dicke des Edelstahlnetzes ($l_N = 0,16 \cdot 10^{-3} \text{ m}$); Porosität des Edelstahlnetzes (freier Querschnitt $A_N = 0,47 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)
- Dicke der laminaren Schicht außerhalb des Passivsammlers (abhängig von Bauart und Windgeschwindigkeit, experimentell bestimmt; $l_{\text{LBL}} = 0,0015 \text{ m}$); freier Querschnitt entspricht $A_R = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)

Die Konzentrationen der Spezies in der Umgebungsluft ρ lassen sich daraus nach Ferm (1991) wie folgt berechnen:

$$\rho = \frac{Q}{t \cdot D} \left(\frac{l_R}{A_R} + \frac{l_F}{A_F} + 2 \frac{l_N}{A_N} + \frac{l_{\text{LBL}}}{A_R} \right)$$

Analytik

Nach der Exposition werden die Passivsammler im verschlossenen Transportcontainer ins Labor transportiert und die imprägnierten Filter dort jeweils mit 5 ml Reinstwasser quantitativ extrahiert (1 h, Schüttelapparatur). Extraktion im Ultraschallbad und in der Schüttelapparatur ergab keine Unterschiede. Für den Fall, dass eine sofortige Aufarbeitung bzw. Analyse nicht möglich war, wurden die trockenen Passivsammler im Transportcontainer gekühlt gelagert. Die Analyse erfolgte mit Hilfe der Segmented Flow Analyse oder mit Ionenchromatographie.

2.3.3 Übersicht über die Datenverfügbarkeit

Die Messeinrichtungen wurden unterschiedlich lange und in verschiedenen Zeiträumen eingesetzt (Abbildung 11).

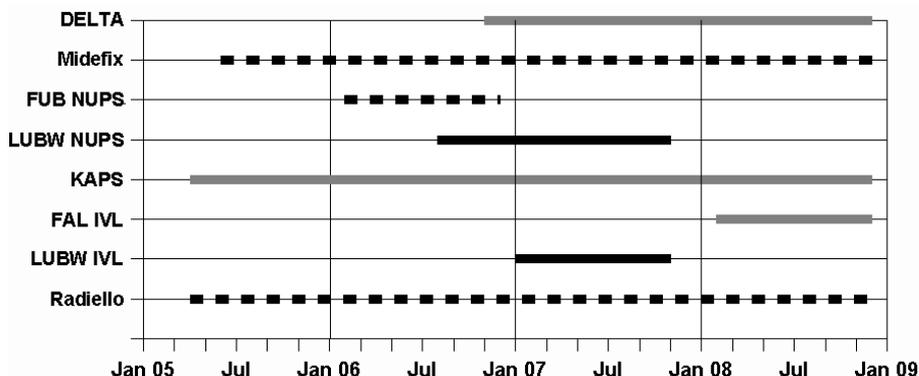


Abbildung 11:
Datenverfügbarkeit der verschiedenen Messeinrichtungen

FAL

- KAPS-Denuder täglich für den gesamten Zeitraum, automatischer Probenwechsel jeweils 0 h MEZ.
- DELTA-Denuder NH₃ und Filter für NH₄ vom 1.11.2006 bis Ende 2008, von Anfang bis 20.2.2008 je 6 Parallelen, danach Doppelbestimmung, je zwei Wochen
- IVL Passivsammler vom 6.2.2008 bis 12.11.2008, je zwei Wochen

FUB

- Midefix für NH₃ / NH₄ vom 1.6.2005 bis 7.1.2009, je zwei Wochen
- FUB-NUPS-Denuder / Filter für NH₃ / NH₄ vom 21.2.2007 bis 12.12.2007, je zwei Wochen
- Radiello-Passivsammler NH₃ vom 29.3.2005 bis 7.1.2009, je zwei Wochen

LUBW

- LUBW NUPS-Denuder für NH₃ vom 23.8.2006 bis 12.12.2007, je zwei Wochen
- IVL-Passivsammler vom 10.1.2007 bis 31.10.2007, je zwei Wochen

Die Originaldaten sind im **Anhang** zusammengestellt.

3 Ermittlung von Verfahrenskenngrößen und Anwendungsbereichen der eingesetzten Systeme

Ermittelt werden die Standardunsicherheiten (u), die erweiterten Messunsicherheiten (U), und die Nachweisgrenzen (NWG) der Denuder-Messungen insgesamt sowie die der einzelnen Systeme.

Die vorhandenen Datenreihen lassen sich mit folgenden drei Varianten auswerten:

3.1 Variante a: Messunsicherheiten aus Doppelbestimmungen einzelner Systeme

Für jede Sammler-Bauart kann die erweiterte Messunsicherheit einer Einzelmessung aus Doppelbestimmungen berechnet werden (wie in VDI 3869, Blatt 3, geschehen) nach DIN EN ISO 20988, A6. Hier sind die Unsicherheiten naturgemäß klein, da nur identische Sammler mit gleicher Exposition und einem aufbereitenden Labor beschrieben sind.

3.2 Variante b: Messunsicherheiten aus Parallelmessungen mit identischen bzw. mit unterschiedlichen Systemen

Die erweiterte Messunsicherheit für eine Einzelmessung wird nach DIN EN ISO 20988, A8, berechnet. Diese Variante setzt eigentlich die Verwendung von Messeinrichtungen desselben Typs voraus. In den Fällen, in denen

keine Mehrfachbestimmungen mit Probenahmesystemen des gleichen Typs vorliegen, werden die verschiedenen Sammler-Typen als gleichwertig angesehen, als gäbe es keine systematische Abweichung (BIAS) zwischen den Verfahren. Die Referenzwerte sind in diesem Fall die jeweiligen (ausreißerbereinigten) Mittelwerte der Sammler aus zeitgleichen Datensätzen.

3.3 Variante c: Messunsicherheiten aus dem Vergleich der einzelnen Systeme mit den Mittelwerten aller Systeme als Referenzwerte

Die Referenzwerte werden aus den ausreißerbereinigten Datensätzen aller Sammler berechnet. Dann wird die Messunsicherheit einer Einzelmessung jeder Sammler-Bauart nach DIN EN ISO 20988, A5, (2) berechnet. Die „Einzelmessung“ ist hierbei der Mittelwert der Messungen mit einem Sammlertyp in einem Messzeitraum.

3.4 Beschreibung der Messunsicherheiten in Tabellen

Zur Beschreibung der Verfahrenskenngrößen werden die folgenden Kürzel bzw. Symbole verwendet:

- Referenz Referenz-System, mit dem der Kandidat verglichen wird
- Kandidat System, das mit dem Referenz-System verglichen werden
- MW Mittelwert (in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$)
- alle Mittelwert aller Sammler gleichen Typs (Denuder, Passivsammler) (in $\mu\text{g m}^{-3}$)
- U erweiterte Messunsicherheit (in $\mu\text{g m}^{-3}$)
- u Standardunsicherheit (in $\mu\text{g m}^{-3}$)
- k Erweiterungsfaktor zur Ableitung von U aus u
- ρ_{Mittel} mittlere Konzentration des Vergleichsdatsatzes (in $\mu\text{g m}^{-3}$)
- ρ_{min} niedrigste Konzentration des Vergleichsdatsatzes (in $\mu\text{g m}^{-3}$)
- ρ_{max} höchste Konzentration des Vergleichsdatsatzes (in $\mu\text{g m}^{-3}$)
- NWG Nachweisgrenze (in $\mu\text{g m}^{-3}$)

4 Ergebnisse der Ammoniak-Vergleichsmessungen

Bei der Auswertung der Vergleichsmessungen müssen die folgenden Randbedingungen berücksichtigt werden:

- In VDI 3869, Blatt 3, wird das Denuder-Verfahren als Referenzverfahren verwendet. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen verdeutlichen allerdings, dass die betrachteten Verfahren nicht absolut gleichwertig sind.
- Die Messungen mit unterschiedlichen Denuder-Typen wurden teilweise nicht vollständig zeitgleich durchgeführt.

4.1 Abscheide-Charakteristik von Denudern

In Norm VDI 3869, Blatt 3, werden anreichernde Verfahren mit Diffusionsabscheidern (Denudern) als Bezugsverfahren beschrieben. Die hier beschriebenen Denuder wurden in Laboruntersuchungen in einer Gasmessstrecke (NH_3 -Quelle: Permeation) im Hinblick auf ihren Abscheidungsgrad untersucht (Norm VDI 3869, Blatt 3). Sie zeigten praktisch vollständige Abscheidung.

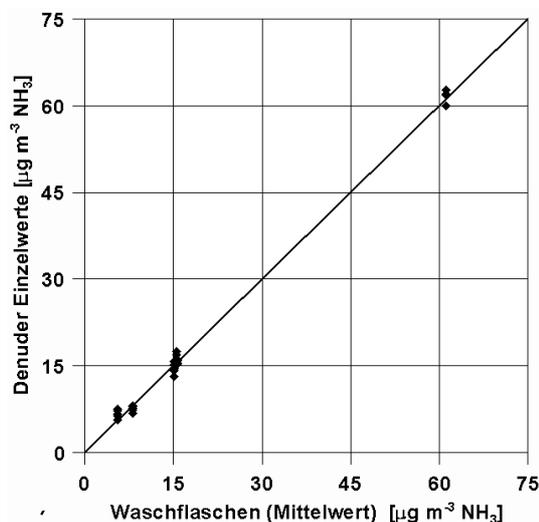


Abbildung 12:

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Gasmessstrecke von LUBW

Das Waschflaschenverfahren (VDI 3496 Blatt 1) wurde als Referenz zur Ermittlung der Ammoniakkonzentration des Prüfgases herangezogen. Die Denuder lieferten in einem Konzentrationsbereich von $5 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $60 \mu\text{g m}^{-3}$ gleichwertige Ergebnisse zum Referenzverfahren (siehe Abbildung 12).

4.2 Verfahrenskenngrößen aller Denuder-Bauarten kombiniert

Es liegen 19 zeitgleiche Datensätze aller Denuder-Bauarten vor. Dabei wurden bei Mehrfachbeprobung durch DELTA- und NUPS-Denuder die jeweiligen Mittelwerte herangezogen. Nach Ausreißertest liegen noch 13 zeitgleiche Datensätze zur Referenzwertbildung vor (vgl. Abbildung 13).

Die Berechnungen der Messunsicherheiten erfolgen nach **Variante b**. Die Denuder werden als identische gleichwertige Messeinrichtungen angesehen. Es wird die erweiterte Messunsicherheit für einen Einzelwert nach DIN EN ISO 20988, A8, berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

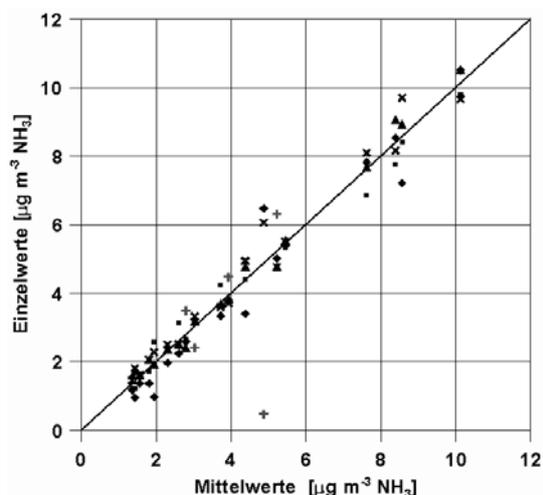


Abbildung 13:

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit Denuder-Sammlern unterschiedlicher Bauart. Alle Datensätze; angegeben sind die mit einer Bauart jeweils erhaltenen Mittelwerte; durch Grubbs-Test ermittelte Ausreißer als + gekennzeichnet.

Tabelle 5:

Verfahrensgrößen Denuder-Systeme, Variante b

Referenz	alle	
Kandidat	alle	
Datensätze	13	
U	1,1	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,9	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	10,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

4.3 Verfahrenskenngrößen einzelner Denuder-Bauarten

4.3.1 Verfahrenskenngrößen der KAPS-Denuder

Im hier beschriebenen Feldversuch fanden keine Doppelbestimmungen von KAPS-Systemen statt.

Eine Auswertung der NH_3 -Konzentrationsmessungen im Hinblick auf die erzielte Messunsicherheit einer Einzelmessung wurde im Rahmen zweier Messkampagnen an verschiedenen Messorten (Augustendorf bei Cloppenburg, Messungen auf einer Waldlichtung, Schaaf et al., 2005, und Linden-Leihgestern bei Gießen, Messungen über extensiv bewirtschaftetem Grünland, Dämmgen, 2007) aus Doppelbestimmungen nach **Variante a**, (Abbildung 14 und Tabelle 6) durchgeführt (Expositionsdauer jeweils 60 h).

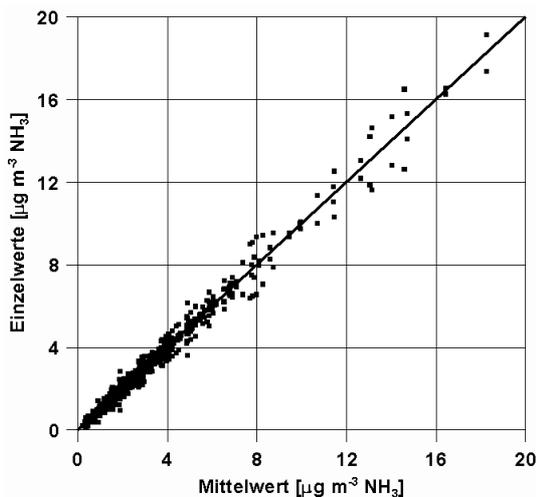


Abbildung 14:
Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit KAPS-Sammlern

Tabelle 6:
Verfahrensgrößen KAPS-Systeme, Variante a

Referenz	MW KAPS
Kandidat	KAPS
Datensätze	397
U	0,9 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,5 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	3,1 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,1 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	19,2 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
NWG	1,0 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Tabelle 7:
Verfahrensgrößen KAPS-Systeme, Variante c

Referenz	alle
Kandidat	KAPS
Datensätze	17
U	0,8 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,4 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	4,3 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,3 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	1,2 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	10 $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Im Rahmen der Messungen in Braunschweig wurde auch eine Auswertung nach **Variante c** vorgenommen. Diese Auswertung nutzt 17 Datensätze. In Tabelle 7 sind die Messunsicherheiten einer Einzelmessung im Bereich der Ammoniak-Konzentrationen von ρ_{min} bis ρ_{max} nach Norm DIN EN ISO 20988, A5, (2) dargestellt. Zusätzlich sind die über den Messzeitraum bestimmten Mittelwerte des Referenzverfahrens ($\rho_{\text{Mittel Referenz}}$) und des Kandidaten (ρ_{Mittel}) gegenübergestellt. Das KAPS-System wird hier als Kandidat gegen die Referenzwerte, ermittelt aus den Mittelwerten aller Denuder, getestet. Die Werte beziehen sich auf eine Probenahmedauer von 14 d.

4.3.2 Verfahrensgrößen der DELTA-Denuder

Am westlichen Ende der Reihe der verglichenen Sammler (siehe Abbildungen 1 und 2) befanden sich sechs DELTA-Denuder-Filter-Sammler der FAL. Die in der Zeit vom 20.6.2006 bis zum 6.2.2008 durchgeführten insgesamt 40 Sechsfach-Parallelmessungen sowie die daran anschließenden Doppelbestimmungen bis zum 12.12.2008 zeigten – von wenigen Ausnahmen abgesehen - eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse (Abbildung 15).

Eine Auswertung der NH_3 -Konzentrationsmessungen im Hinblick auf die erzielte Messunsicherheit wurde im Rahmen der Erstellung von Norm VDI 3869, Bl. 3 aus Doppelbestimmungen nach **Variante a**, und im Rahmen der Messungen in Braunschweig nach **Variante b** vorgenommen. In Tabelle 8 die Messunsicherheiten nach Norm DIN EN ISO 20988 A8 aus Sechsfachbestimmungen mit DELTA-Systemen dargestellt.

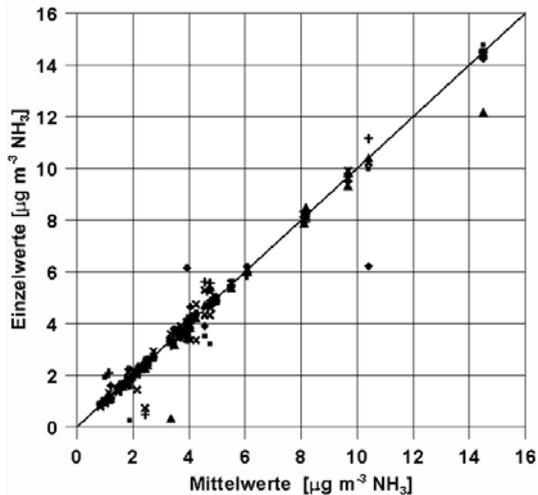


Abbildung 15:

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit DELTA-Denudern. Messungen mit sechs bzw. zwei DELTA-Sammlern. Messzeitraum 14.6.2006 bis 20.2.2008, danach Doppelbestimmungen bis 23.12.2008

Tabelle 8:

Sechsfachbestimmungen DELTA
Verfahrensgrößen DELTA-Systeme, Variante b

Referenz	MW DELTA	
Kandidat	DELTA	
Datensätze	40	
U	0,7	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	3,8	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	14,8	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Tabelle 9:

Test: DELTA gegen alle Denuder
Verfahrensgrößen DELTA-Systeme, Variante c

Referenz	alle	
Kandidat	MW DELTA	
Datensätze	18	
U	0,8	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	4,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	1,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	10	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

In Tabelle 9 sind die Verfahrenskenngrößen einer Einzelmessung im Bereich der Ammoniak-Konzentrationen von ρ_{min} bis ρ_{max} nach nach **Variante c** dargestellt. Zusätzlich sind die über den Messzeitraum bestimmten Mittelwerte des Referenzverfahrens ($\rho_{\text{Mittel Referenz}}$) und des Kandidaten (ρ_{Mittel}) gegenübergestellt. Das DELTA-System (Mittelwerte) wird als Kandidat gegen die Referenzwerte, ermittelt aus den Mittelwerten aller Denuder, getestet. Die Berechnungen erfolgen nach DIN EN ISO 20988 A5 (2).

4.3.3 Verfahrensgrößen der NUPS-Denuder

Eine Auswertung der NH_3 -Konzentrationsmessungen im Hinblick auf die erzielte Messunsicherheit wurde im Rahmen der Erstellung von Norm VDI 3869, Bl. 3, und im Rahmen der Messungen in Braunschweig aus Doppelbestimmungen nach **Variante a** vorgenommen. Die Nachweisgrenze, bezogen auf eine Probenahmedauer von 14 d, wurde ermittelt aus der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte (Tabelle 11) für alle beprobten NUPS-Systeme. In Tabelle 10 sind die Verfahrensgrößen ausschließlich für die von FUB beprobten NUPS-Systeme dargestellt (siehe auch Abbildung 16, links), in Tabelle 11 diejenigen von 2 LUBW NUPS-Denuder jeweils Mittelwerte gegen Einzelwerte dargestellt (Messungen bei LUBW, Karlsruhe). Abbildung 16 (rechts) zeigt Ergebnisse von Vierfachmessungen in Braunschweig.

Tabelle 10:

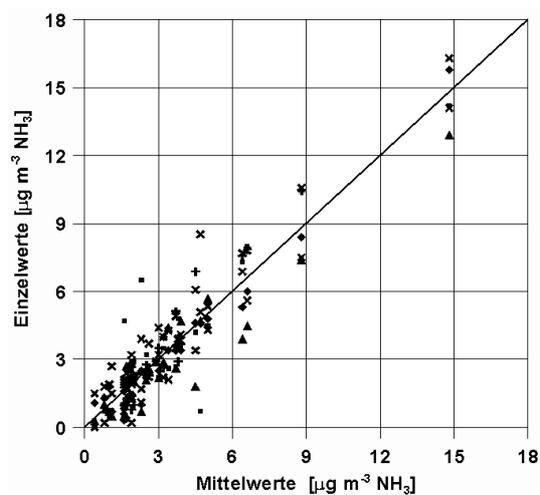
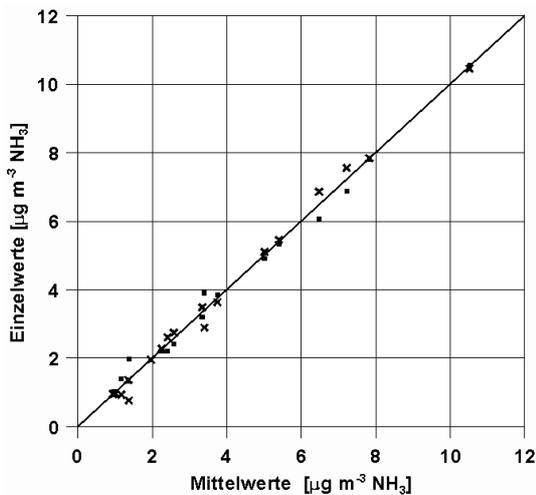
Doppelbestimmungen FUB NUPS
Verfahrensgrößen NUPS Systeme, Variante a

Referenz	MW FUB NUPS	
Kandidat	FUB NUPS	
Datensätze	18	
U	0,7	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	3,8	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,8	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	10,6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Tabelle 11:

Doppelbestimmungen LUBW NUPS
Verfahrensgrößen NUPS-Systeme, Variante a

Referenz	MW LUBW NUPS	
Kandidat	LUBW NUPS	
Datensätze	14	
U	0,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	1,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	2,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
NWG	0,1	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

**Abbildung 16:**

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit zwei FUB NUPS-Sammlern (NUPS 2 und 6) (links) und vier LUBW NUPS-Sammlern (NUPS 1, 3, 4 und 5) (rechts)

In Tabelle 12 sind die Verfahrenskenngößen einer Einzelmessung im Bereich der Ammoniakkonzentrationen von ρ_{min} bis ρ_{max} nach **Variante c** dargestellt. Zusätzlich sind die über den Messzeitraum bestimmten Mittelwerte des Referenzverfahrens ($\rho_{\text{Mittel Referenz}}$) und des Kandidaten (ρ_{Mittel}) gegenübergestellt. Das FUB-NUPS-System (Mittelwerte) wird als Kandidat gegen die Referenzwerte, ermittelt aus den Mittelwerten aller Denuder, getestet. Die Berechnungen erfolgen nach DIN EN ISO 20988 A5 (2).

Tabelle 12:

Test FUB NUPS gegen alle Denuder
Verfahrensgrößen FUB NUPS-Systeme, Variante c

Referenz	alle	
Kandidat	MW FUB-NUPS	
Datensätze	18	
U	1,1	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	4,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,9	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	10,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

4.3.4 Verfahrenskenngrößen der Midefix-Denuder

Eine Auswertung der NH₃-Konzentrationsmessungen im Hinblick auf die erzielte Messunsicherheit wurde im Rahmen einer Messkampagne in den Schweizer Voralpen (Belastung: gering) aus Doppelbestimmungen (Abbildung 17) nach **Variante a**, und im Rahmen der Messungen in Braunschweig nach **Variante c** vorgenommen. In Tabelle 13 sind die Messunsicherheiten nach Norm DIN EN ISO 20988 A6 und die Nachweisgrenze bezogen auf eine Probenahmedauer von 14 d, ermittelt aus der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte, dargestellt.

Die Auswertung nach **Variante c** nutzt 18 Datensätze. In Tabelle 14 sind die Messunsicherheiten einer Einzelmessung im Bereich der Ammoniak-Konzentrationen von ρ_{\min} bis ρ_{\max} nach Norm DIN EN ISO 20988 A5 (2) dargestellt. Zusätzlich sind die über den Messzeitraum bestimmten Mittelwerte des Referenzverfahrens ($\rho_{\text{Mittel Referenz}}$) und des Kandidaten (ρ_{Mittel}) gegenübergestellt. Das Midefix-System wird hier als Kandidat gegen die Referenzwerte, ermittelt aus den Mittelwerten aller Denuder, getestet.

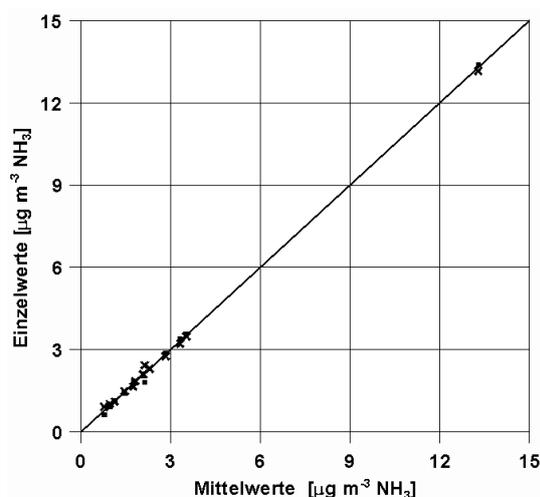


Abbildung 17:
Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit zwei Midefix-Denudern in den Voralpen

Tabelle 13:
Doppelbestimmungen Midefix
Verfahrenskenngrößen Midefix-Systeme, Variante a

Referenz	MW Midefix	
Kandidat	Midefix	
Datensätze	45	
U	0,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	1,9	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{\min}	0,2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{\max}	13,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
NWG	0,04	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Tabelle 14:
Test Midefix gegen alle Denuder
Verfahrenskenngrößen Midefix-Systeme, Variante c

Referenz	MW alle	
Kandidat	Midefix	
Datensätze	18	
U	0,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	4,2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{\min}	1,6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{\max}	10,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

4.4 Verfahrenskenngrößen einzelner Passivsammler-Bauarten

4.4.1 Verfahrenskenngrößen der Radiello-Passivsammler

Von April 2005 bis November 2008 wurden je drei Radiello-Sammler exponiert. Die dabei erhaltenen 94 Datensätze sind in Abbildung 18 dargestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Bei einer mittleren Konzentration von $4,0 \mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$ betrug die mittlere Standardabweichung der Parallelen $0,16 \mu\text{g m}^{-3}$.

Eine Auswertung der NH₃-Konzentrationsmessungen im Hinblick auf die erzielte Messunsicherheit wurde im Rahmen der Messungen in Braunschweig nach **Variante b** vorgenommen. In Tabelle 15 sind die Messunsicherheiten nach Norm DIN EN ISO 20988 A8 und die Nachweisgrenze bezogen auf eine Probenahmedauer von 14 d, ermittelt aus der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte, dargestellt. Es wurden 92 Dreifach- und 2 Doppelbestimmungen ausgewertet.

Die NWG für FUB-Radiello-Sammler wurde aus dem Blindwert und dessen dreifacher Standardabweichung zu $0,2 \mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$ bestimmt (Expositionsdauer 2 Wochen).

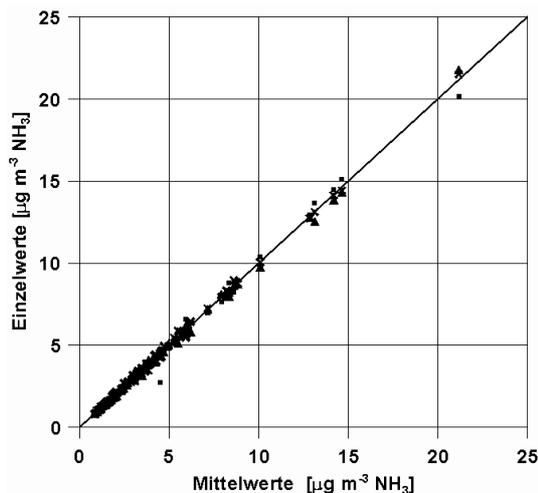


Abbildung 18:
Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit Radiello-Sammlern

Tabelle 15:

Mehrfachbestimmungen Radiello
Verfahrensgrößen Radiello-PS, Variante b

Referenz	MW Radiello	
Kandidat	Radiello	
Datensätze	94	
U	0,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,0	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,8	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	22	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
NWG	0.2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

4.4.2 Verfahrenskenngrößen der IVL-Passivsammler

Seit vielen Jahren verwendet FAL-AOE (bzw. das Vorläuferinstitut FAL-AK) IVL-Passivsammler zur Bestimmung von NH_3 -Konzentrationen in der Umgebungsluft. Die Expositionszeit beträgt in der Regel 28 Tage. Da der Rhythmus mit dem der übrigen Vergleichsmessungen nicht übereinstimmte, werden hier für Vergleiche von Parallelbestimmungen mit je vier an einem Mast exponierten IVL-Sammlern für einen weniger belasteten Standort und für drei höher belasteten Standorten auf bzw. in der Nähe des Messfeldes der FAL vorgestellt (Abbildung 19). Die Streuung der Parallelen ist in der Regel gering. Am höchst belasteten Standort treten bei sehr hohen Konzentrationen starke Streuungen auf. Ausreißer können wegen der Vierfachbeprobung normalerweise eliminiert werden.

Eine Auswertung der NH_3 -Konzentrationsmessungen im Hinblick auf die erzielte Messunsicherheit wurde im Rahmen dieser Untersuchungen an Vierfachbestimmungen nach **Variante a** mit IVL-Sammlern von FAL vorgenommen. In Tabelle 16 sind die Messunsicherheiten nach Norm DIN EN ISO 20988 A6 und die Nachweisgrenze bezogen auf eine Probenahmedauer von 28 d, ermittelt aus der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte, dargestellt. Die NWG für FAL-IVL-Sammler wurde aus dem Blindwert und dessen dreifacher Standardabweichung zu $0,5 \mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$ bestimmt.

Tabelle 16:
 Mehrfachbestimmungen IVL
 Verfahrensgrößen IVL FAL, Variante a

Referenz	MW IVL FAL	MW IVL FAL	MW IVL FAL	MW IVL FAL	
Kandidat	IVL FAL	IVL FAL	IVL FAL	IVL FAL	
Datensätze	38	33	39	39	
Belastung	Hintergrund	niedrig	mäßig	hoch	
U	0,4	0,9	1,9	6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,2	0,5	1,0	3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	1,8	5,1	14,4	39	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,1	1,3	3,1	6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	3,8	13,4	27,5	99	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
NWG	0,5	0,5	0,5	1	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

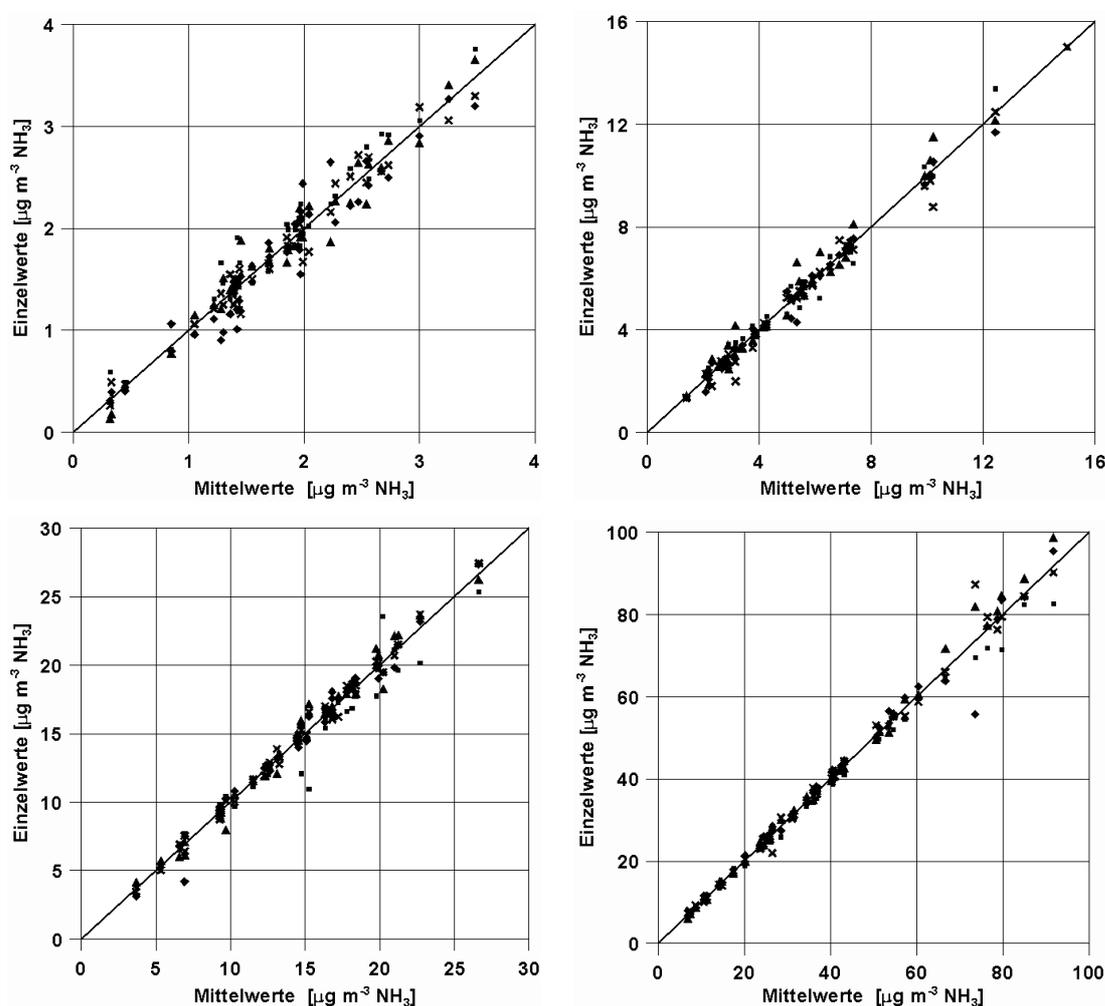


Abbildung 19:

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit IVL-Sammlern an unterschiedlich belasteten Messstellen. Oben links: Waldsiefersdorf (Mark); oben rechts: FAL-Messfeld, Acker; unten links: FAL-Messfeld, Nähe Tierhaltungsanlagen; unten rechts: zwischen Tierhaltungsanlagen

Während der Vergleichsmessungen wurden ebenfalls Doppelbestimmungen mit IVL-Sammlern von LUBW nach Variante a ausgewertet. Abbildung 20 gibt einen Überblick über die erhaltenen Konzentrationen. Tabelle 17 fasst die Verfahrenskenngrößen zusammen.

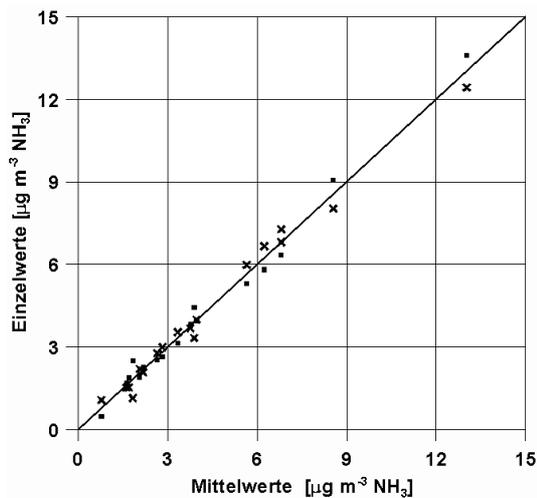


Abbildung 20:
Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit zwei IVL-Sammlern von LUBW auf dem FAL-Messfeld

Tabelle 17:
Doppelbestimmung IVL
Verfahrensgrößen IVL LUBW, Variante a

Referenz	MW IVL LUBW	
Kandidat	IVL LUBW	
Datensätze	18	
U	1,0	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	13,6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
NWG	1,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

4.5 Parallelmessungen unterschiedlicher Denuder-Bauarten

4.5.1 Vergleich von KAPS- mit Midifix-Denudern

Die Mittelwerte aus den 24-h-Bestimmungen mit KAPS-Sammlern wurden mit den Ergebnissen der Midifix-Messungen verglichen. Im Zeitraum von Juni 2005 bis November 2008 ergaben sich 80 auswertbare Wertepaare. Wie aus Abbildung 21 hervorgeht, ist die Übereinstimmung gut. Die großen Abweichungen fallen jeweils mit Düngeereignissen zusammen (Steigung 0,923; Abschnitt 0,22; Bestimmtheitsmaß R^2 0,848).

4.5.2 Vergleich von DELTA- und KAPS-Denudern

Die mit Hilfe von DELTA- und KAPS-Denudern parallel gemessenen Konzentrationen konnten für 49 Messperioden ausgewertet werden. Durch die unterschiedlichen Zeitpunkte der Probennahme (vgl. Kapitel 2.2) ergeben sich naturgemäß Streuungen. Während zweier Düngeereignisse ergaben sich erhebliche Abweichungen. Diese Wertepaare sind in Abbildung 22 mit „x“ gekennzeichnet. Die Übereinstimmung ist im Mittel gut. (Nach Eliminieren der Düngeereignisse Steigung 0,984; Abschnitt -0,04; Bestimmtheitsmaß R^2 0,92).

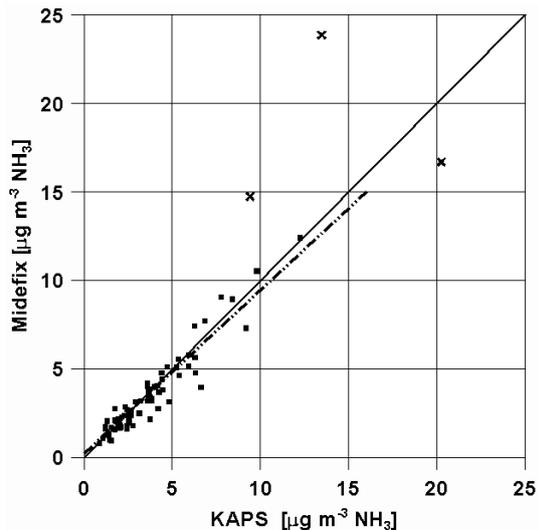


Abbildung 21: Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit KAPS-Sammlern und Midefix (Mittelwert der Mehrfachmessungen) (x: Werte bei Düngeereignis). Strichpunktiert eingetragen ist die errechnete Regressionsgerade.

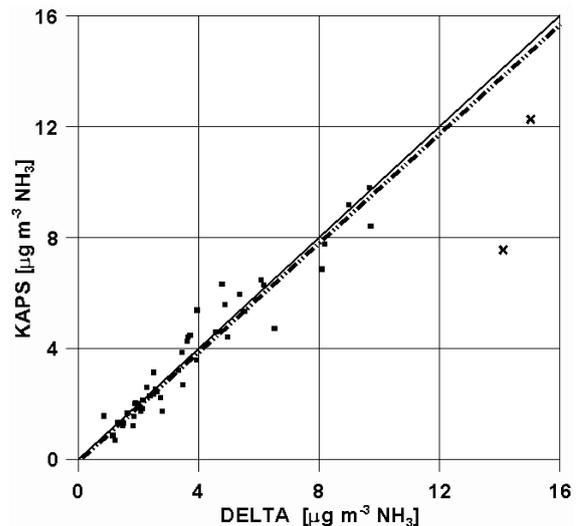


Abbildung 22: Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit KAPS- und DELTA-Sammlern (Mittelwert der Mehrfachmessungen) (x: Werte bei Düngeereignis). Strichpunktiert eingetragen ist die errechnete Regressionsgerade.

4.5.3 Vergleich von DELTA- und Midefix-Denudern

DELTA-Sammler und Minidenuder liefen von November 2007 bis November 2008 parallel. Die Ergebnisse der Midefix-Messungen (Einzelmessungen) sind denen der DELTA-Denuder (Mittelwerte der jeweils laufenden Sammler) in Abbildung 23 gegenüber gestellt. Die Übereinstimmung ist gut. Die aus der Schweiz kommenden Proben waren teilweise wochenlang unterwegs. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Beschichtung durch die dabei entstandene unsachgemäße Lagerung Schaden erlitten hat. Dies kann ein Grund sein für die Ausreißer (Unterschätzung der Konzentrationen durch die Midefix-Denuder).

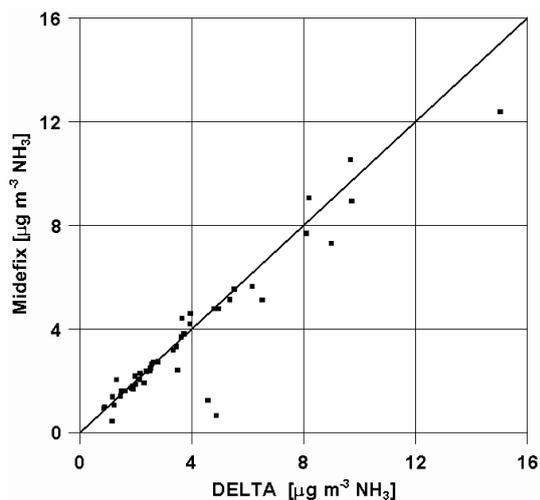


Abbildung 23: Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit FAL-DELTA-Sammlern (Mittelwert der Mehrfachmessungen) und FUB-Midefix-Denudern

4.5.4 Vergleich von DELTA- und FUB-NUPS-Denudern

DELTA-Sammler und zwei FUB-NUPS-Sammler wurden von Februar 2007 bis November 2007 parallel beprobt. Die Ergebnisse der FUB-NUPS-Messungen (beide Einzelmessungen) werden in Abbildung 24 mit denen der DELTA-Denuder (Mittelwerte der jeweils laufenden Sammler) verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Zu Beginn der Vergleiche waren die NUPS-Denuder nicht vor Regen geschützt. Dies führte manchmal zu Minderbefunden.

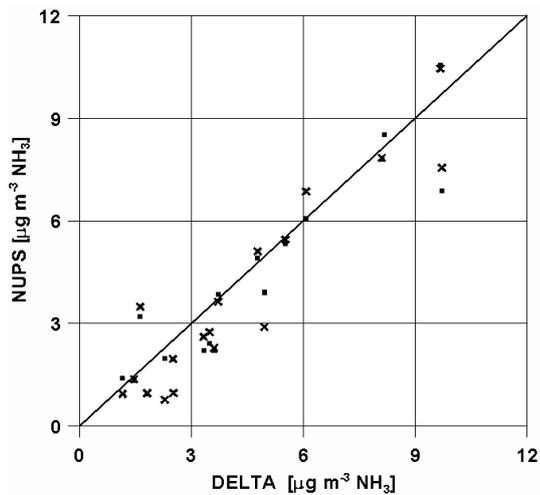


Abbildung 24:
Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit DELTA-Sammlern (Mittelwert der Mehrfachmessungen) und FUB-NUPS-Sammlern

4.6 Parallelmessungen unterschiedlicher Passivsammler-Bauarten mit unterschiedlichen Denuder-Bauarten

4.6.1 Vergleich von DELTA-Denudern mit Radiello-Sammlern

Für den Vergleich von Radiello Passivsammlern mit DELTA-Denudern konnten 50 Wertepaare herangezogen werden. Mit Radiello-Sammlern erhaltene Konzentrationen unterschreiten die DELTA-Konzentrationen vor allem bei höheren Konzentrationen deutlich. Sie streuen nur gering (Abbildung 25).

Wenn man bei den DELTA-Denudern eine kombinierte Standardunsicherheit $u = U/k$ von $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (siehe Kapitel 4.3.2) vorgibt, so resultiert die in der folgenden Tabelle 18 aufgeführte erweiterte Messunsicherheit.

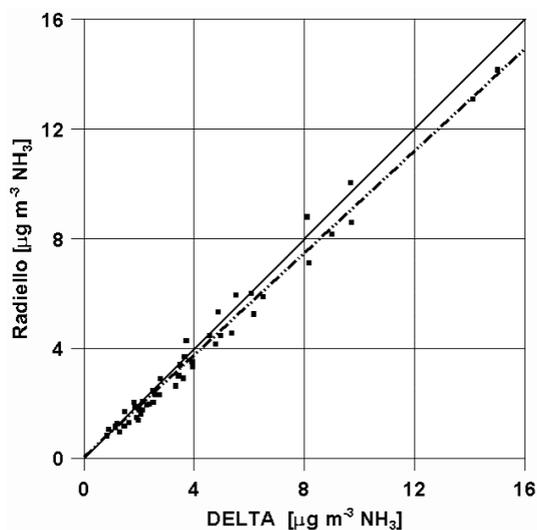


Abbildung 25:
Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit DELTA-Denudern (Mittelwert) und Radiello-Sammlern. Strichpunktiert eingetragen ist die errechnete Regressionsgerade.

Die Steigung ist bei Verwendung aller Daten 0,95 bei einem Achsenabschnitt von $-0,05 \mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$ und einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,98. Das Entfernen der Ausreißer ändert das Ergebnis nicht.

Tabelle 18:

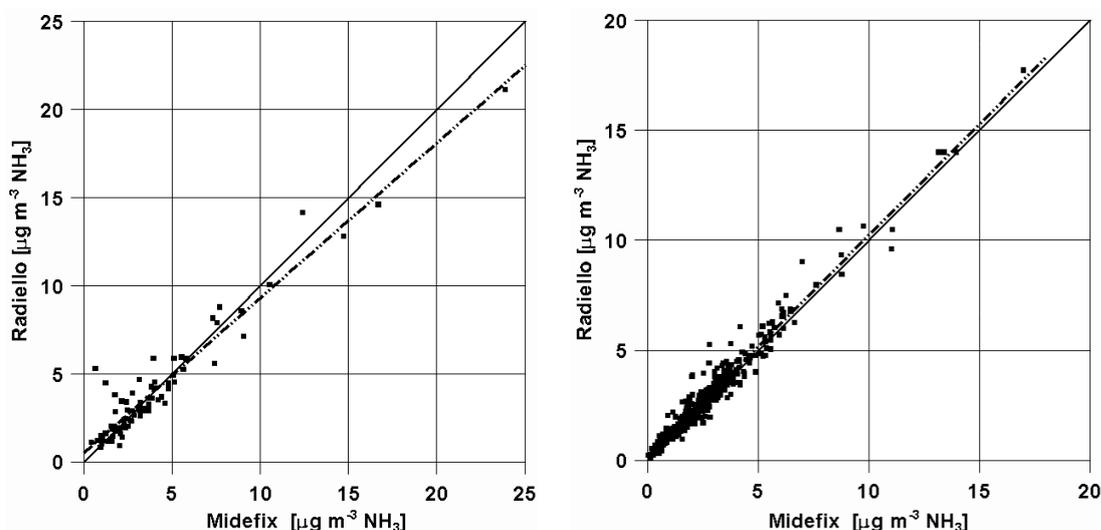
Verfahrensgrößen Radiello-Sammler, Variante c

Referenz	DELTA	
Kandidat	Radiello	
Datensätze	48	
U	0,6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	3,9	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	3,7	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,8	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	14,2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

4.6.2 Vergleich von Midefix-Denudern mit Radiello-Sammlern

Die längste Parallelbeprobung von Denudern und Passivsammler wurde mit Midefix-Denudern und Radiello-Passivsammlern erreicht. Insgesamt wurden 88 Wertepaare zum Vergleich herangezogen. Abbildung 26 macht deutlich, dass die Unterschiede zwischen den mit unterschiedlichen Verfahren erzielten Ergebnissen in der gleichen Größenordnung liegen wie die bei Parallelbeprobungen mit gleichen Verfahren – Radiello-Ergebnisse ausgenommen.

Die aus der Schweiz kommenden Proben waren teilweise wochenlang unterwegs. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Beschichtung durch die dabei entstandene unsachgemäße Lagerung Schaden erlitten hat. Dies kann ein Grund sein für die Ausreißer (Unterschätzung der Konzentrationen durch die Midefix-Denuder). Die Steigung ist bei Verwendung aller Daten am Standort Braunschweig 0,94, nach Entfernen der Ausreißer 0,92 bei einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,97 (Abbildung 26 links). Bei Parallelmessungen an mehreren Standorten in der Schweiz (kurze Transportwege) ist die Steigung 1.01 bei einem Achsenabschnitt von 0.15 und einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,96.

**Abbildung 26:**

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit Radiello-Sammlern und Midefix-Denudern. Links: Parallelmessungen in Braunschweig; rechts: Parallelmessungen an mehreren Messstellen in der Schweiz. Strichpunktiert eingetragen sind die errechneten Regressionsgeraden.

Wenn man auch hier bei den Midefix eine Standardunsicherheit u von $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ vorgibt (siehe Tabelle 14), so ergeben sich die in Tabelle 19 angegebenen Messunsicherheiten.

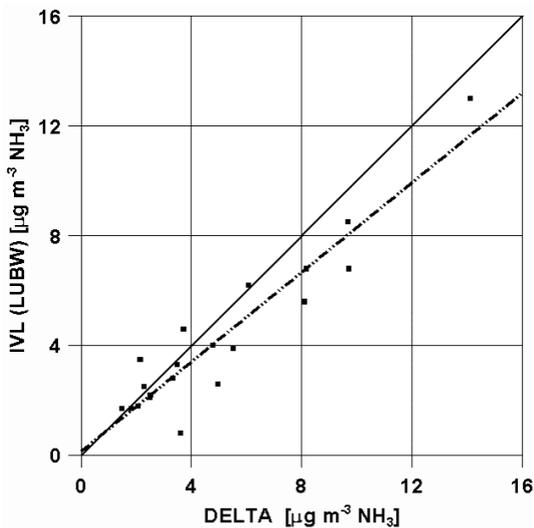
Tabelle 19:

Verfahrensgrößen Radiello-Sammler, Variante c

Referenz	Midefix	Midefix	Midefix	
Kandidat	Radiello	Radiello	Radiello	
Ort	Braunschweig	Braunschweig	Schweiz	
	alle Werte	ohne Ausreißer		
Datensätze	88	77	430	
U	2,3	1,3	0,9	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	1,2	0,6	0,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	3,7	3,7	2,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	3,9	3,5	2,7	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	0,8	0,8	0,1	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	21,2	21,2	17,7	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

4.6.3 Vergleich von DELTA-Denudern mit IVL-Sammlern der LUBW

Insgesamt 19 Parallelbestimmungen wurden mit DELTA-Denudern (Mittelwert) und LUBW-IVL-Sammlern durchgeführt. Die Werte streuen mehr als beim Vergleich der Denuder mit Radiello-Sammlern (Abbildung 27).

**Abbildung 27:**

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit DELTA-Denudern (Mittelwert) und LUBW-IVL-Sammlern. Strichpunktiert eingetragen ist die errechnete Regressionsgerade.

Wenn man auch hier bei den DELTA-Sammlern eine Standardunsicherheit u von $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ vorgibt (siehe Tabelle 9), so resultiert die in der folgenden Tabelle 20 aufgeführte erweiterte Messunsicherheit.

Tabelle 20:

Verfahrensgrößen IVL-Sammler, Variante c

Referenz	DELTA MW	
Kandidat	IVL (LUBW)	
Datensätze	19	
U	2,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	1,2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	5,1	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	1,7	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	13	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Die Regressionsgerade hat ein Steigungsmaß von 0,80 bei einem Achsenabschnitt von $0,35 \mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt 0,91.

4.6.4 Vergleich von DELTA-Denudern mit IVL-Sammlern der FAL

Die Auswertung von 19 Wertepaaren lässt 2 Ausreißer erkennen (Abbildung 28). Unter der Annahme einer Standardunsicherheit $u = U/k$ von $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ für DELTA-Denuder (siehe Tabelle 9), erhält man eine erweiterte Messunsicherheit U von $2,1 \mu\text{g m}^{-3}$ bei einer mittleren Konzentration von $4,3 \mu\text{g m}^{-3}$ und $\text{min} = 1 \mu\text{g m}^{-3}$, $\text{max} = 15 \mu\text{g m}^{-3}$. Nach Entfernen der beiden Ausreißer ergeben sich die in der Tabelle 21 aufgeführten Werte.

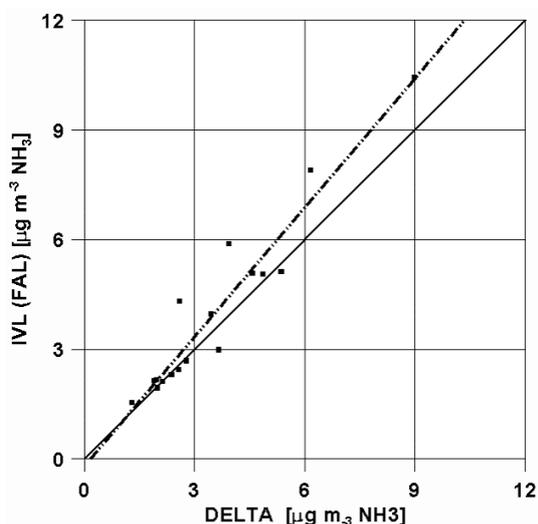


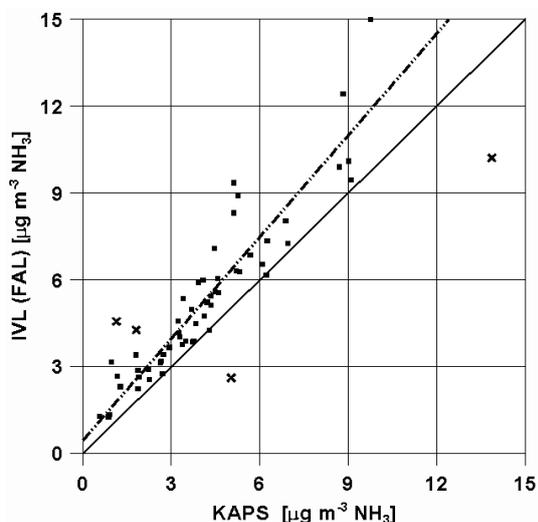
Abbildung 28: Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit DELTA-Denudern (Mittelwert) und FAL-IVL-Sammlern. Strichpunktiert eingetragen ist die errechnete Regressionsgerade.

Tabelle 21:
Verfahrensgrößen IVL-Sammler, Variante c

Referenz	DELTA MW	
Kandidat	IVL (FAL)	
Datensätze	17	
U	1,7	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	0,8	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	3,6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	4,0	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	1,5	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	10,4	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Die Regressionsgerade hat ein Steigungsmaß von 1,18 bei einem Achsenabschnitt von $-0,17 \mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt 0,91.

4.6.5 Vergleich von KAPS-Denudern mit IVL-Sammlern der FAL



Für den Vergleich wurden Parallelmessungen aus den Jahren 2004 bis 2008 herangezogen. Dabei wurden die IVL-Sammler jeweils 28 d exponiert. Sie wurden mit den Mittelwerten der jeweiligen Tagesmittel verglichen. Von 58 Wertepaaren wurden 54 für die Regression verwertet (Abbildung 29). Für die Messunsicherheit ergeben sich die in Tabelle 22 aufgeführten Werte.

Abbildung 29: Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammoniak-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit KAPS-Denudern (Mittelwert) und FAL-IVL-Sammlern. Strichpunktiert eingetragen ist die errechnete Regressionsgerade. (x: Ausreißer)

Tabelle 22:

Verfahrensgrößen IVL-Sammler, Variante c

Referenz	KAPS	
Kandidat	IVL (FAL)	
Datensätze	54	
U	3,2	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
u	1,6	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
$\rho_{\text{Mittel Referenz}}$	4,1	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{Mittel}	5,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{min}	1,3	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
ρ_{max}	15	$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Die Regressionsgerade hat ein Steigungsmaß von 1,17 bei einem Achsenabschnitt von $0,46 \mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt 0,87.

4.7 Einfluss von Probenvorbereitung, Transport und Laboranalytik

Die Labore, die innerhalb des NitroEurope-Projektes für die Koordination der analytischen Messungen bei Konzentrations-Messungen verantwortlich sind, führten in der Zeit von Juli 2006 bis August 2007 Vergleichsmessungen an unterschiedlichen Standorten durch. Dabei wurden je sechs DELTA-Sammler an vier Messstellen (Montelibretti, Italien; Braunschweig, Deutschland; Paterna, Spanien und Auchencorth, Schottland) an zwölf aufeinander folgenden Zweiwochenintervallen exponiert und von den Laboratorien der FAL sowie NILU (Norwegian Institute for Air Research), NERC (CEH, Centre for Ecology & Hydrology, Schottland), MHSC (Meteorological & Hydrological Service of Croatia), SHMU (Slovak Hydrometeorological Institute), CEAM (Fundación CEAM, Paterna, Spanien) analysiert. Aus Tabelle 23 wird deutlich, dass der Einfluss der Probenvorbereitung, des Transportes und der Probenaufbereitung auf die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen merklich, aber – von wenigen Ausnahmen abgesehen z.B. NH_3 /Paterna/MHSC; NH_4 /Paterna/CEAM (Tabelle 28) – nicht von Bedeutung für die Charakterisierung eines Standortes ist. Es wird aber ebenfalls deutlich, dass Mehrfachbestimmungen zur Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse unerlässlich sind.

Weitere Einzelheiten sind bei Tang et al. (2009) diskutiert.

Tabelle 23:

Mit gleichen Sammlern an unterschiedlichen Standorten erhaltene mittlere Ammoniak-Konzentrationen, Analysen durch unterschiedliche Laboratorien

Angaben in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

Vergleichsstandorte	Koordinierende Laboratorien						Median, alle Daten (Datenumfang)
	NILU	NERC	MHSC	vTI	SHMU	CEAM	
Auchencorth	1,73	1,72	1,78	1,56	1,83	1,42	1,73 (n = 46)
Braunschweig	4,14	3,77	4,01	3,69	3,61	2,80	3,73 (n = 39)
Montelibretti	2,77	2,68	3,02	2,60	3,00	1,94	2,70 (n = 44)
Paterna	6,22	5,27	7,00	4,57	5,55	4,39	5,21 (n = 45)

4.8 Unsicherheiten der Einzelmessungen – eine Zusammenfassung

Betrachtet man die relativen Unsicherheiten der Messungen jeder einzelnen Bauart, so ergeben sich für die Denu-der relative erweiterte Unsicherheiten zwischen 4 und 9 % bezogen auf den Vorsorgewert von $10 \mu\text{g/m}^3$ für empfindliche Ökosysteme und erweiterte relative Unsicherheiten von 20 bis 29 % bezogen auf die mittlere Ammoniakkonzentrationen über die Messzeiträume. Die Kollektive, an denen die Unsicherheiten jeweils bestimmt wurden (Anzahl der Probenahmen, Anzahl der Wiederholungen), sind unterschiedlich groß, ebenso die Dauer der Exposition. (Siehe Tabelle 24)

Tabelle 24:

Unsicherheiten von Ammoniak-Konzentrationsmessungen (Einzelmessungen) für unterschiedliche Sammler-Bauarten

Sammler-Bauart (Betreiber)	mittlere Konzentration $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$	Dauer der Einzelmessung	relative erweiterte Unsicherheit bezogen auf mittlere Konzentration %	relative erweiterte Unsicherheit bezogen auf Vorsorgewert $10 \mu\text{g m}^{-3}$ %
Midefix (FUB)	1,9	14 d	20	4
NUPS (FUB)	3,8	14 d	19	7
DELTA (FAL)	3,8	28 d	27	7
KAPS (FAL)	3,1	60 h	29	9
Radiello (FUB)	4,0	14 d	11	4
IVL (LUBW)	4,3	14 d	24	10
IVL (FAL) Hintergrund	1,8	28 d	22	4
IVL (FAL) niedrig belastet	5,1	28 d	18	9
IVL (FAL) mäßig belastet	14,4	28 d	13	19
IVL (FAL) hoch belastet	39	28 d	16	60

Die Unsicherheit der Messungen mit kalibrierten Passivsammlern berücksichtigt die Unsicherheiten der Denuder. Mit Ausnahme der Paarung DELTA / Radiello steigen die Unsicherheiten auf den doppelten Wert (Tabelle 25). Eine einfache Abhängigkeit der relativen Unsicherheit vom Konzentrationsniveau ist nicht zu erkennen.

Tabelle 25:

Unsicherheiten von Ammoniak-Konzentrationsmessungen (Einzelmessungen) mit kalibrierten Passivsammler-Bauarten (ausreißerbereinigte Datensätze)

Referenzwerte	Passivsammler	mittlere Konzentration $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$	Dauer der Einzelmessung	relative erweiterte Unsicherheit bezogen auf mittlere Konzentration %	relative erweiterte Unsicherheit bezogen auf Vorsorgewert $10 \mu\text{g m}^{-3}$ %
DELTA	Radiello	3,9	14 d	15	6
Midefix	Radiello	3,7	14 d	35	13
DELTA MW	IVL (LUBW)	5,1	14 d	49	25
DELTA MW	IVL (FAL)	3,6	14 d	47	17
KAPS	IVL (FAL)	5,3	28 d	60	32

4.9 Nachweisgrenzen

In Tabelle 26 sind die Nachweisgrenzen (dreifache Standardabweichung der Blindwerte) zusammengefasst.

Tabelle 26:

Nachweisgrenzen von Ammoniak-Konzentrationsmessungen für unterschiedliche Sammler-Bauarten

Sammler-Bauart (Betreiber)	Dauer der Einzelmessung	Nachweisgrenze $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$
Midefix (FUB)	14 d	0,04
NUPS (LUBW)	14 d	0,1
DELTA (FAL)	28 d	
KAPS (FAL)	60 h	1,0
Radiello (FUB)	14 d	0,2
IVL (LUBW)	14 d	1,3
IVL (FAL) Hintergrund	28 d	0,5
IVL (FAL) niedrig belastet	28 d	0,5
IVL (FAL) mäßig belastet	28 d	0,5
IVL (FAL) hoch belastet	28 d	1,0

4.10 Kalibrierung der Passivsammler

Die Abscheidvorgänge in Passivsammlern lassen sich im Prinzip vollständig beschreiben, sofern die benötigten Dimensionen und der molekulare Diffusionskoeffizient hinreichend genau bekannt sind.

Ein praktikabler Ansatz zur Kalibrierung der Passivsammler sind Vergleichsmessungen mit Denuder-Systemen sowohl an Gasmessstrecken im Labor als auch in Feldversuchen. Im Laborversuch wird der ideale Korrekturfaktor bei konstanter Temperatur und ohne Einfluss durch Feuchtigkeit bestimmt. Durch Variation der Ammoniak-Konzentrationen können sowohl Abhängigkeiten der Sammelrate von der Konzentration als auch der Messbereich des Passivsammelverfahrens ermittelt werden. In Feldversuchen wird die Robustheit des im Laborverfahren ermittelten Korrekturfaktors überprüft und gegebenenfalls angepasst.

4.10.1 Radiello-Sammler

Die Berechnung der mit Radiello-Sammlern bestimmten Konzentrationen wird in Kapitel 2.3.2.1 beschrieben.

In der vom Hersteller experimentell ermittelten Sammelrate ist der Diffusionskoeffizient enthalten. Es ist nicht möglich, die Sammelrate allein durch Berechnung zu bestimmen. Zwar kann die Sammlergeometrie ausgemessen werden, der Widerstand der porösen Polyethylenbarriere hingegen kann nicht theoretisch ermittelt werden. Die vom Hersteller angegebene Sammelrate sollte experimentell überprüft werden.

4.10.2 IVL-Sammler der FAL

Bei den IVL-Sammlern kann sich der Diffusionsweg innerhalb des Tubus verringern, wenn die PTFE-Membran nicht mehr eben ist. Dies kann vorkommen, wenn die Membran mehrfach benutzt wird. Durch Einklemmen der Membran zwischen zwei Drahtnetzen kann dieser Fehler minimiert werden.

Für die Beschreibung der Porosität der Membran lassen sich die Herstellerangaben verwenden. Sie sind jedoch für die Durchlässigkeit gegenüber NH_3 nicht überprüfbar.

Für den molekularen Diffusionskoeffizienten werden unterschiedliche Angaben gemacht. Als Anhaltspunkte bei der Entwicklung der Verfahren dienen

- Ferm (1991): $D_{\text{NH}_3} = 2,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C
- Massman (1998): $D_{\text{NH}_3} = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C $(0,19 \cdot (298,15/273,15))^{1,81}$

Es erscheint daher notwendig, die IVL-Sammler gegen Denuder zu korrigieren, wie dies in VDI 3869, Bl. 4, vorgesehen ist.

Die Vergleiche mit KAPS- und DELTA-Denudern ergeben bei durch den Ursprung gezwungenen Regressionen Steigungsmaße von 1,18 bzw. 1,26. Der Unterschied der beiden Diffusionskoeffizienten ergäbe eine Steigung von 1,27.

FAL / \sqrt{t} verwendet einen Korrekturfaktor von 1,2.

4.11 Jahresmittel und Zeitreihen

Die Beurteilung der Luftqualität erfolgt in der Regel für Jahre oder Jahreszeiten. Sind die Streuungen der einzelnen Sammler statistisch, so sollten die Jahresmittelwerte recht genau ermittelbar sein. Bei Anwendung der Regeln der Fehlerfortpflanzung für Größen gleicher Präzision nimmt die relative Unsicherheit mit der Quadratwurzel der Anzahl der Einzelmessungen ab: Die für Jahresmittel zu erwartenden erweiterten Messunsicherheiten mit Denudern liegen bei etwa 20 % der Unsicherheiten für 2-Wochen-Messungen, also in der Größenordnung von $0,3 \mu\text{g m}^{-3} \text{ NH}_3$ (Unsicherheit) bzw. $0,6 \mu\text{g m}^{-3} \text{ NH}_3$ (erweiterte Unsicherheit). Aus Tabelle 27 geht hervor, dass dies die mit den unterschiedlichen Denuder- und (korrigierten) Passiv-Verfahren ermittelten Konzentrationen in den meisten Fällen praktisch gleich sind. Die Radiello-Sammler sind nicht korrigiert.

Tabelle 27:

Mit unterschiedlichen Sammlern erhaltene mittlere Ammoniak-Konzentrationen für mehrere Mittelungszeiträume
Angaben in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$

	KAPS- Denuder	DELTA- Denuder	Midefix- Denuder	NUPS- Denuder	Radiello	IVL (FAL)
Juli 2005 bis Juni 2006	3,9		3,9		3,9	
Januar 2006 bis Dezember 2006	4,3	4,5	3,9		4,3	
Juli 2006 bis Juni 2007	4,5	4,3	4,9		4,8	
Februar 2007 bis Dezember 2007	4,4	4,6	3,9	3,8	4,4	
Januar 2007 bis Dezember 2007	4,2	4,4	3,9		4,2	
Juli 2007 bis Juni 2008	3,9	4,2	3,2		3,8	
November 2007 bis Oktober 2008	3,5	3,6	3,1		3,2	
Februar 2008 bis Oktober 2008	4,0	3,9	3,6		4,3	3,7

Abbildung 30 veranschaulicht, dass die Abweichungen im Einzelfall dann besonders hervortreten, wenn die Konzentrationen als Folge von Düngeereignissen hoch sind. In diesen Fällen ist zu berücksichtigen, dass die NH_3 -Konzentrationen einen ausgeprägten horizontalen Gradienten aufweisen können (siehe Abbildung 31).

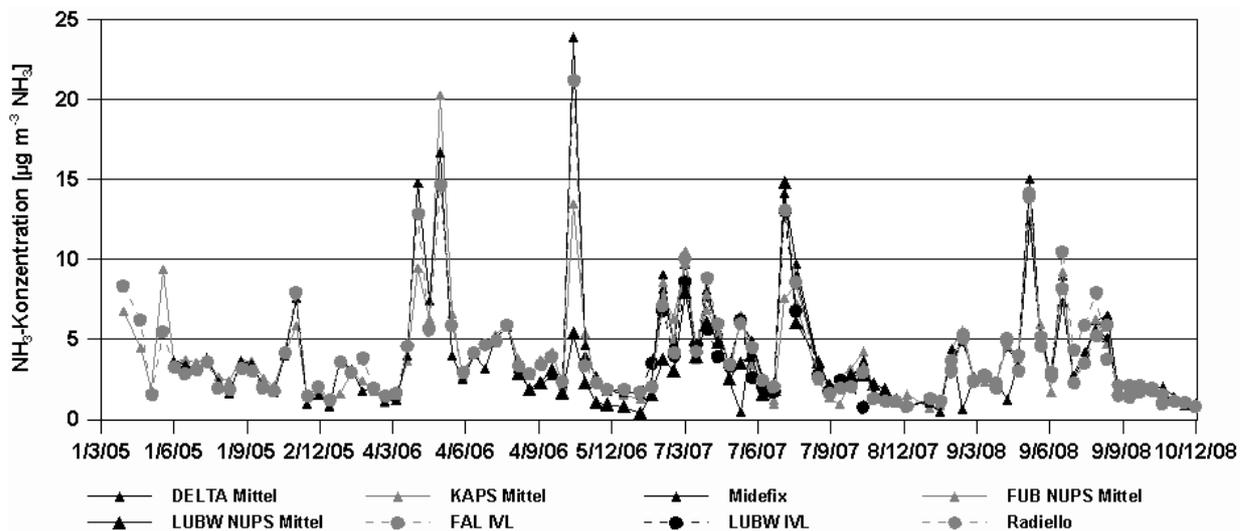


Abbildung 30:

Ammoniak-Konzentrationen (Zeitreihe) auf dem FAL-Messfeld. Ergebnisse der Parallelmessungen aller Teilnehmer und aller Sammler-Bauarten

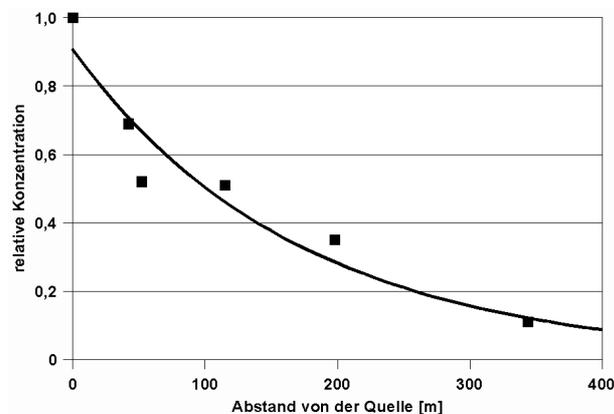


Abbildung 31:

Mittlere Abnahme der NH_3 -Konzentration von einer Punktquelle (bezogen auf die Konzentration in Quellennähe). Messergebnisse aus dem Messnetz auf dem FAL-Gelände

5 Ergebnisse der Vergleichsmessungen für Ammonium im Feinstaub

Midifix-, FUB NUPS-, DELTA- und KAPS-Sammler erlauben die gleichzeitige Bestimmung von Ammonium im Feinstaub. Der KAPS-Sammler besitzt einen Vorabscheider für Stäube mit aerodynamischen Durchmessern $< 3 \mu\text{m}$. Die Midifix-, NUPS- und DELTA-Sammler werden ohne Vorabscheider betrieben. $\text{NH}_4\text{-N}$ im Schwebstaub tritt praktisch ausschließlich in Teilchen mit aerodynamischen Durchmessern $< 2,5 \mu\text{m}$ auf. Für die Analyse von Schwebstäuben auf $\text{NH}_4\text{-N}$ ist die Vorabscheidung ohne Bedeutung.

5.1 Parallelmessungen mit sechs und zwei DELTA-Denudern

Bei der Bestimmung von Ammonium-N-Konzentrationen am Ende eines Luftstroms, der bereits vier Denuder, mehrere Kupplungen und eine Schlauchbiegung passiert hat, sind naturgemäß größere Streuungen zu erwarten als bei der Bestimmung von Ammoniak. Dies geht aus Abbildung 32 und 33 hervor. Die größeren Streuungen traten vor allem zu Beginn der Messungen auf und sind deshalb teilweise auch auf Unsicherheiten bei der Probennahme und Aufarbeitung zurück zu führen.

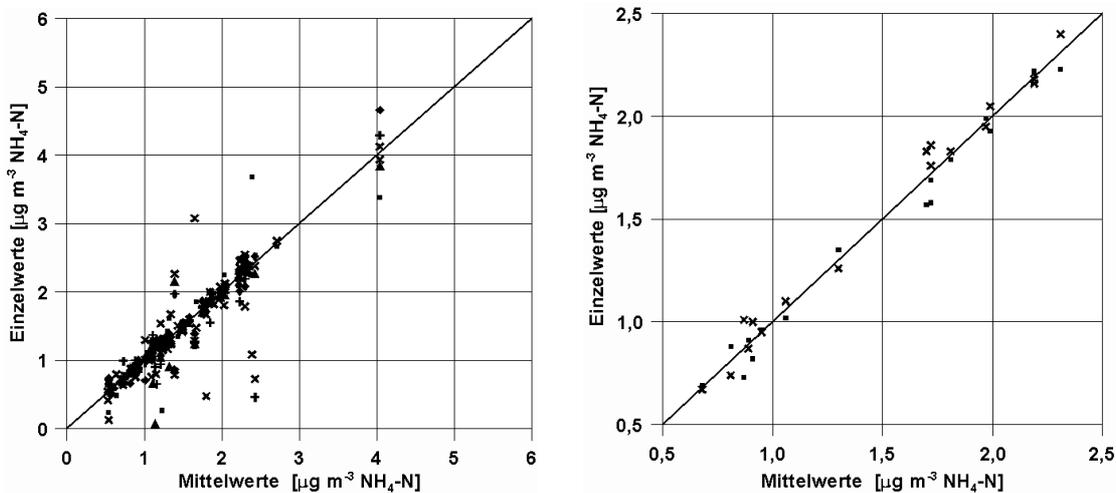


Abbildung 32:

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammonium-N-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit sechs bzw. zwei DELTA-Sammlern (links) und zwei FUB-NUPS-Sammlern (rechts)

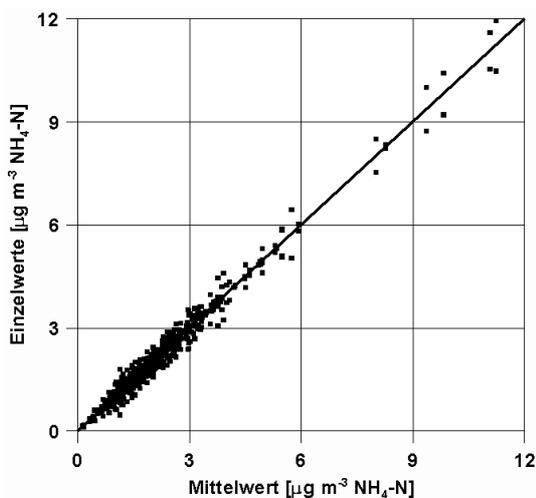


Abbildung 33:

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammonium-N-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit zwei KAPS-Sammlern in Augustendorf bei Cloppenburg (August 2001 bis Oktober 2003, Schaaf et al., 2005) und Linden bei Gießen (November 2001 bis Dezember 2004, Dämmgen, 2007) (Expositionszeit jeweils 60 h).

Es ist erkennbar, dass die gestreckte Anordnung der Midefix- und NUPS-Sammler zu geringeren Streuungen führt.

Für die Sechsfachbestimmungen ergaben sich für Ammonium-N bei einer mittleren Konzentration von $1,4 \mu\text{g m}^{-3}$ $\text{NH}_4\text{-N}$ eine mittlere Standardabweichungen von $0,13 \mu\text{g m}^{-3}$ $\text{NH}_4\text{-N}$.

5.2 Vergleich der Ammonium-Konzentration von Midefix-Sammlern mit FUB-NUPS-, DELTA- und KAPS-Sammlern

Die Ergebnisse des Parallelbetriebs von DELTA-, Midefix- und FUB-NUPS-Sammlern sind in Abbildung 34 wiedergegeben. Dabei sind die vom Februar 2007 an erhaltenen Vergleichsdaten mit KAPS-Denudern (Abbildung 35) als „x“ dargestellt. Der Grund für die Abweichung konnte bisher nicht festgestellt werden.

Die systematische Abweichung von DELTA- und FUB-NUPS-Sammler gegen über Midefix-Sammlern kann auf die geringeren Luftvolumenströme (ohne Vorabscheider) zurückzuführen sein.

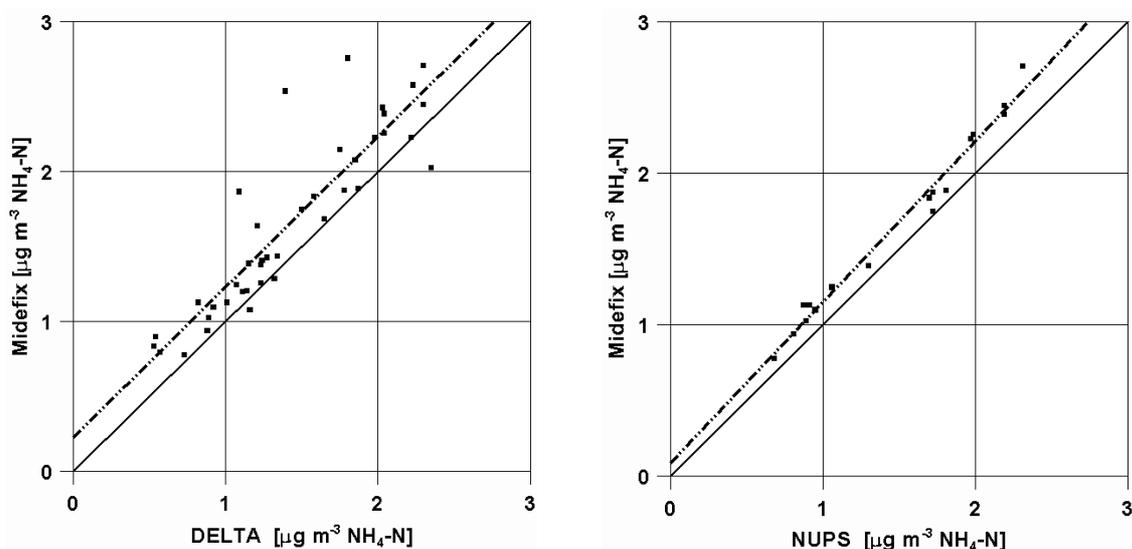


Abbildung 34:

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammonium-N-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit Midefix-, FUB-NUPS- und DELTA-Sammlern. Strichpunktiert eingetragen ist die errechnete Regressionsgerade.

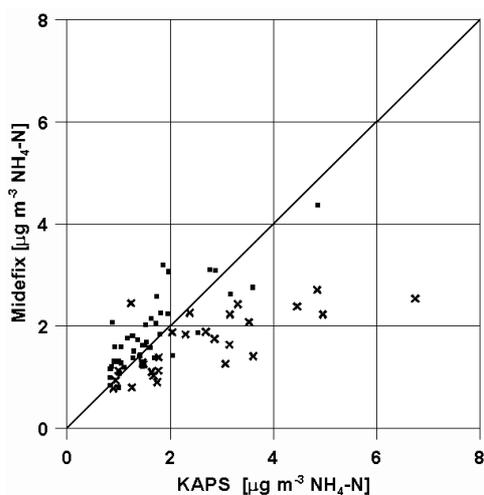


Abbildung 35:

Ergebnisse von Parallelmessungen der Ammonium-N-Konzentrationen in der Umgebungsluft mit Midefix- und KAPS-Sammlern.

5.3 Jahresmittel und Zeitreihen

Abbildung 36 zeigt die Zeitreihe der Konzentrationsmessungen mit unterschiedlichen Sammlern für die Vergleichsperiode in Braunschweig, Tabelle 28 fasst die Ergebnisse von Parallelmessungen innerhalb der NitroEurope-Gemeinschaft zusammen.

Die hier beschriebenen Kombinationen von zylindrischen Denudern mit Filtern ist in erster Linie für die Bestimmung von gasförmigen Luftinhaltsstoffen optimiert. Zur Erfassung der Konzentrationen von Staubinhaltsstoffen muss ein standardisiertes Staubvorabscheidendesystem eingesetzt werden. Die bei Langzeitprobenahmen verwendeten Luftvolumenströme sind für eine Staubvorabscheidung in der Regel zu gering. Die hier beschriebenen Systeme (Midefix, NUPS, DELTA) erlauben deshalb im Prinzip nur die Bestimmung von Anhaltswerten der Ammonium-N-Konzentrationen in Stäuben.

Die Übereinstimmung der mit linearen Sammlern (Midefix, NUPS) und gebogenen Anordnungen (DELTA) erhaltenen Konzentrationen ist in den meisten Fällen hinreichend.

Abbildung 36 lässt erkennen, dass die Übereinstimmung aller Sammler vom Beginn der Messungen bis zum Januar 2007 befriedigend ist. Danach weichen die mit den KAPS-Sammlern erhaltenen Ergebnisse systematisch von denen der anderen Sammler ab. Eine Ursache konnte bisher nicht ermittelt werden.

Die Ergebnisse in Tabelle 28 belegen, dass Vergleichsmessungen von $\text{NH}_4\text{-N}$ im Schwebstaub mit Sammlern ohne Staubvorabscheider und einer (ungünstigen) gebogenen Anordnung zu erheblichen Streuungen führt. Darüber hinaus können die Analyse durch unterschiedliche Labore und große Transportwege die Unsicherheit erhöhen.

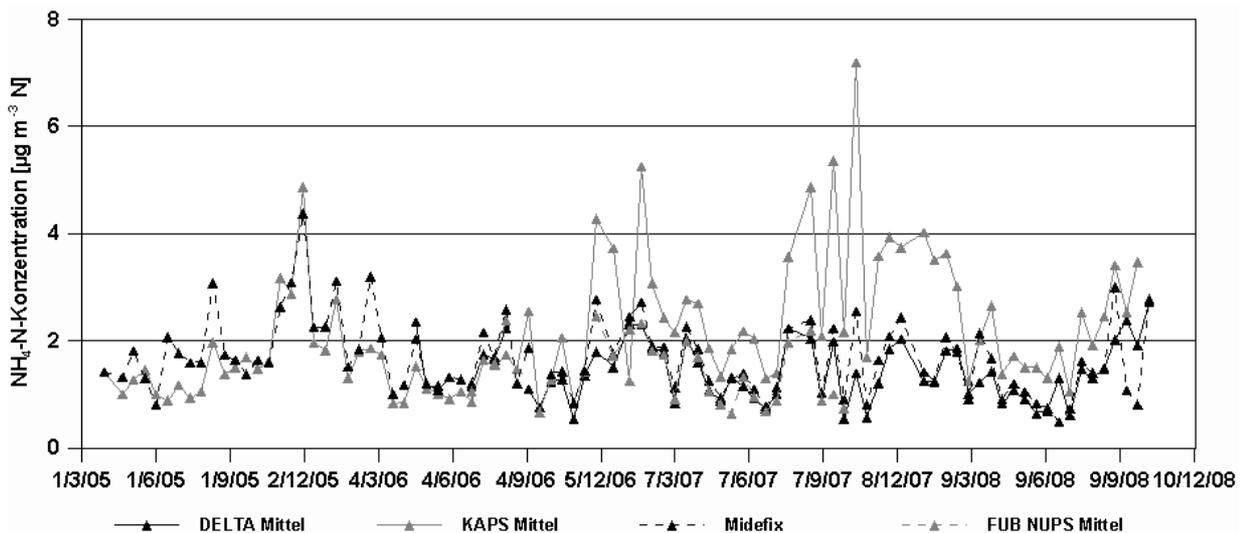


Abbildung 36: Ammonium-N-Konzentrationen (Zeitreihe) auf dem FAL-Messfeld. Ergebnisse der Parallelmessungen aller Teilnehmer und aller Sammler-Bauarten

Tabelle 28: Mit gleichen Sammlern an unterschiedlichen Standorten erhaltene mittlere Ammonium-Konzentrationen, Analysen durch unterschiedliche Laboratorien
Angaben in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_4$

Vergleichsstandorte	NILU	NERC	Koordinierende Laboratorien				CEAM	Median, alle Daten (Datenumfang)
			MHSC	vTI	SHMU			
Ammonium								
Auchencorth	0,72	0,78	1,19	0,86	1,22	0,84	0,91 (n = 45)	
Braunschweig	1,34	1,68	2,16	1,26	1,70	1,38	1,67 (n = 40)	
Montelibretti	1,25	1,43	1,69	1,39	1,41	1,03	1,36 (n = 44)	
Paterna	1,81	1,56	2,08	2,12	2,04	0,50	1,79 (n = 44)	

6 Diskussion und Schlussfolgerung

Die Erprobung und Beurteilung von Verfahren zur Messung von NH_3 -Konzentrationen in der Umgebungsluft geschieht auch im Hinblick auf die Messung von Immissionsgrößen, wie sie von Genehmigungsverfahren bzw. zur Beurteilung der Luftqualität benötigt werden. Die rechtliche Situation in der Schweiz unterscheidet sich teilweise von der in Deutschland.

6.1 Rechtliche Situation in Deutschland

Mit der 33. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (33. BImSchV) wurde die Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 (NEC-Richtlinie) in nationales Recht umgesetzt. Die 33. BImSchV legt nationale Höchstmengen für die Emissionen bestimmter Luftschadstoffe fest. Danach sind die Emissionen von Ammoniak spätestens bis zum 31. Dezember 2010 auf höchstens 550 Kilotonnen pro Kalenderjahr zu begrenzen. Die Ermittlung der Emissionen beruht hauptsächlich auf Berechnungen, die durch einzelne Messungen gestützt sind (vgl. Dämmgen et al., 2009).

In der Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln vom 27.02.2007 (DüMV 2007) werden Mengen, Methoden und Zeitpunkte für die Ausbringung von Wirtschaftsdünger beschrieben, um die Emissionen von Ammoniak und anderen Stickstoffverbindungen über die Anwendung einer guten fachlichen Praxis zu reduzieren.

Um festzustellen, ob Anhaltspunkte für schädliche Umwelteinwirkungen durch Ammoniak auf empfindliche Pflanzen und Ökosysteme vorliegen, enthält die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) eine Abstandsregelung und Emissionsfaktoren. Die Abstandskurve entspricht einer Konzentration von $3 \mu\text{g m}^{-3}$, die in Abhängigkeit von der Emission einer Anlage in einem bestimmten Abstand unter ungünstigsten meteorologischen Ausbreitungsbedingungen berechnet wurde. Der Wert von $3 \mu\text{g m}^{-3}$ ist so festgelegt, dass auch an ungünstigen Standorten mit hoher Vorbelastung keine schädlichen Umwelteinwirkungen zu erwarten sind. Im Zuge von Genehmigungsverfahren sind daher konkrete Kenntnisse über die örtlichen Ammoniak-Konzentration eine unabdingbare Voraussetzung. In Anhang 1 der TA Luft ist weiterhin festgelegt, dass auch dann keine Anhaltspunkte für schädliche Umwelteinwirkungen durch Ammoniak vorliegen, wenn die Gesamtbelastung an einem Standort nicht höher als $10 \mu\text{g m}^{-3}$ ist. UNECE (Ashmore und Wilson, 1994) empfiehlt eine kritische Konzentration (critical level, Jahresmittel) von $8 \mu\text{g m}^{-3}$ NH_3 . Demgegenüber weisen Cape et al. (2008) darauf hin, dass für empfindliche Ökosysteme eine kritische Konzentration von $1 \mu\text{g m}^{-3}$ (Langzeitmittel: mehrere Jahre) anzunehmen ist.

Die rechtlichen Vorgaben in Deutschland erfordern Immissionsmessverfahren für Ammoniak, die es erlauben, sowohl robuste Aussagen über Hintergrundbelastungen zu erlangen, als auch den Vorsorgewert von $10 \mu\text{g/m}^3$ Ammoniak für empfindliche Ökosysteme sicher überwachen zu können.

6.2 Rechtliche Situation in der Schweiz

Nach Artikel 6 des Umweltschutzgesetzes (USG) informieren die Behörden die Öffentlichkeit sachgerecht über den Umweltschutz und den Stand der Umweltbelastung. Für den Bereich Luftreinhaltung bedeutet dies, dass die Belastung mit wichtigen Luftschadstoffen erhoben wird und über die Immissionssituation Auskunft gegeben wird. Gemäß Artikel 44 des Umweltschutzgesetzes führen der Bund und die Kantone die Erhebungen durch und prüfen so den Erfolg der Maßnahmen des Gesetzes. In der Luftreinhalte-Verordnung (LRV, 1985) werden die gesetzlichen Bestimmungen des USG konkretisiert (Art. 27-30 LRV). Dazu gehört auch die Beurteilung, ob die ermittelten Immissionen übermäßig sind (Art. 2 Abs. 5 LRV). Im Rahmen des internationalen Übereinkommens über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (UNECE) bestehen ebenfalls Verpflichtungen zur Berichterstattung über die Immissionsbelastung (vgl. Art. 5 und 7 des Göteborg-Protokolls 1999, wo auch Ammoniak namentlich erwähnt wird) und zur Zusammenarbeit in Bezug auf die Verbesserung der Überwachungsmethoden (vgl. Art. 8 des Göteborg-Protokolls).

6.3 Situation in Europa

Im Rahmen des UNECE Workshops on Atmospheric Ammonia vom Dezember 2006 wurden die Critical Levels für Ammoniak dem neuesten Stand des Wissens angepasst. Sie tragen den Langzeitwirkungen erhöhter Ammoniak-Konzentrationen Rechnung (UNECE, 2007):

- $1 \mu\text{g m}^{-3}$ NH_3 für empfindliche Moose und Flechten und Ökosysteme, wo diese niederen Pflanzen für das Ökosystem von Bedeutung sind.
- $3 \mu\text{g m}^{-3}$ NH_3 für höhere Pflanzen (Unsicherheitsbereich 2 bis $4 \mu\text{g m}^{-3}$ NH_3)

6.4 Sind Denuder- bzw. Passivsammler-Messungen geeignet, Standorte hinsichtlich ihrer Belastung mit Ammoniak zu beschreiben?

Im Rahmen der Erarbeitung und Validierung von Richtlinien zur Messung von Ammoniak in der Außenluft wurden im Zeitraum April 2005 bis Ende 2008 Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Denudern und Passivsammlern auf dem Messfeld der FAL durchgeführt. Sie haben ergeben, dass Messungen an einzelnen Standorten im Messnetz mit beiden Sammlertypen parallel durchgeführt werden sollen. Zylindrische Denuder mit einer Länge von etwa 25 cm bei einem Durchmesser von 0,7 bis 0,8 cm und einem Luftdurchsatz von 0,5 bis 0,7 m³ d⁻¹ werden als Standard-Ausrüstung angesehen. Sie lassen sich im Labor überprüfen.

Tabelle 27 macht deutlich, dass Messungen mit Denuder-Systemen geeignet sind, zutreffende Jahresmittelwerte für einen Messpunkt mit einer relativen Standardunsicherheit von etwa 10 % zu erhalten.

Denuder-Messungen sind in der Regel auf wenige Messpunkte beschränkt. Sie sind zur Beurteilung der Belastung eines Gebietes weniger geeignet und müssen deshalb durch Messungen mit Passivsammlern ergänzt werden. Die Sammeleigenschaften der Passivsammler dagegen können sich insbesondere mit dem Material der Membran in der Apertur (Turbulenzbremse) ändern. Ihre Sammeleigenschaften sind daher stets durch Parallelmessungen mit Denudern zu überprüfen. Mehrfachbeprobungen mit Passivsammlern sind üblich; sie lassen das Erkennen von Ausreißern zu.

Tabelle 27 zeigt, dass auch Messungen mit Passivsammlern geeignet sind, zutreffende Jahresmittelwerte für einen Messpunkt zu liefern. Die kombinierte Unsicherheit aus der Abweichung von Parallelmessungen mit einem gegebenen System und aus der Kalibrierung lässt sich durch verlängerte Beurteilungszeiträume verringern.

Nach TA Luft (2002) müssen Konzentrationen von 3 bzw. 10 µg m⁻³ NH₃ (Jahresmittelwert) gemessen werden können. Dies ist bei allen in dieser Untersuchung getesteten Systemen in Bezug auf die erweiterte Unsicherheit und die Nachweisgrenze (Tabelle 26) möglich. Bei den Anforderungen der critical levels für empfindliche Ökosysteme (UNECE 2007) von 1 µg m⁻³ NH₃ hingegen werden die IVL-Sammler als nur knapp ausreichend angesehen. Die KAPS mit Tagesmessintervallen genügen wegen zu hoher Nachweisgrenze für diese niedrigen Konzentrationen nicht, wobei Tagesmessungen für die Bestimmung des Jahresmittelwerts auch nicht sinnvoll sind.

Eine Verringerung der Unsicherheiten ist für beide Messsysteme anzustreben. Hierbei sollten die folgenden Aspekte eine Rolle spielen:

Für beide Systeme

- Verringerung der Unsicherheiten im Labor, speziell Beachten der Kontaminationsgefahr
- Sorgfältige Standortevaluation und -dokumentation

Für Denuder-Messungen

- Verbesserung des Schutzes vor Einflüssen von Regen und Tau
- Kontrolle der Volumenmessung, Kontrolle der Pumpe
- Kontrolle der Abscheiderate (mittels zweitem Denuder in Serie)
- Erkennen von Stromausfällen
- Vermeiden von Schäden durch Transport, unsachgemäße Lagerung und zu langen Versanddauern

Für Passivsammler-Messungen

- Ständiger Vergleich mit Referenzsystem
- Überprüfen (mit Feldversuchen) der Durchlässigkeit von Membranen (IVL) oder Bodies (Radiello) bei neuen Chargen.
- Überwachung der Nutzungsdauer von Membranen resp. Bodies.

6.5 Die Bestimmung von Ammonium-N in Schwebstäuben mit Kombinationen von Filtern mit zylindrischen Denudern

Die Versuche zeigen, dass die hier verglichenen Systeme zur Messung von Konzentrationen von Ammonium-N in Schwebstäuben nur bedingt geeignet sind. Hier wären standardisierte Staubvorabscheider erforderlich. Zudem sind gestreckte Anordnungen (Midifix, NUPS) den gebogenen (DELTA) vorzuziehen.

Angesichts der Bedeutung, die die N-Einträge mit Schwebstäuben vor allem in Waldökosysteme haben, wird hier ein Handlungsbedarf erkannt.

6.6 Beispiele bestehender und geplanter Messnetze

Die erhebliche räumliche Variabilität von NH_3 -Konzentrationen macht es erforderlich, die für eine Landschaft typischen (Hintergrund-)Konzentrationen mit geeigneten Messnetzen zu bestimmen.

In Baden-Württemberg wurden in den Jahren 2003 bis 2006 sondierende Ammoniakmessungen durchgeführt, die Ausgangsbasis für die Konzeption eines landesweiten Ammoniakmessprogramms der LUBW waren. Für dieses dauerhafte und landesweite Messprogramm wurden aus Synergie- und Effizienzgründen kostengünstige Passivsammler ausgewählt und bei bestehenden Messstandorten aufgestellt. Die landesweiten Messungen starteten im Jahre 2007. Sowohl im emittentenbeeinflussten Umfeld als auch im unbeeinflussten Hintergrund werden an 19 Standorten im 14-tägigen bzw. 28-tägigen Wechsel die Ammoniakkonzentrationen gemessen (Buchleither et al., 2008).

In der Schweiz wird seit 2000 im Auftrag vom Bundesamt für Umwelt BAFU und Kantonen ein Messnetz mit etlichen quellenfernen Standorten betrieben (Thöni und Seitler, 2009). In Gebieten mit geplanten und ergriffenen Maßnahmen zur Reduzierung der Ammoniakemissionen sind einige verdichtete Messnetze mit drei und mehr Messstellen in Betrieb. Für Erfolgskontrollen sind Messungen über Jahre bis Jahrzehnte nötig, da die Wettersituation das Ergebnis stark beeinflusst.

Derzeit versucht eine Arbeitsgruppe unter Leitung des Gewerbeaufsichtsamts Hildesheim im Projekt PASSAMONI (Passivsammler-Messungen zur Erfassung der Ammoniak-Belastung in Niedersachsen) die Zusammenhänge zwischen dem Messaufwand (Zahl der Messstellen im Messgebiet, Zahl der Wiederholungen je Messstelle, Dauer der Beprobung) und der örtlichen Repräsentativität der erhaltenen Konzentrationen zu ermitteln.

7 Literatur

33. BImSchV, Dreiunddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (2004): Verordnung zur Verminderung von Sommersmog, Versauerung und Nährstoffeinträgen, vom 13. Juli 2004 (BGB. I S. 1612)
- Ashmore MR, Wilson RB (1994) Critical levels of air pollutants for Europe. London : Department of the Environment
- Buchleither Y, Ahrens D, Lutz-Holzhauser Ch (2008) Ammoniak in der Umwelt. LUBW Bericht Nr. 33/61-31/2008. <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/51486/> [20.1.2010]
- Cape JN, van der Eerden LJ, Sheppard LJ, Leith ID, Sutton MA (2008) Evidence for changing the critical level for ammonia. *Environ Pollut* 157, 1033-1037
- Dämmgen U (2007) Atmospheric nitrogen dynamics in Hesse, Germany: Creating the data base. 2. Atmospheric concentrations of ammonia, its reaction partners and products at Linden. *Landbauforschung Völkenrode* 57, 157-170
- Dämmgen U, Haenel HD, Rösemann C, Conrad J, Lüttich M, Döhler H, Eurich-Menden B, Laubach P, Müller-Lindenlauf M, Osterburg B (2009) Emissions from German Agriculture - National Emission Inventory Report (NIR) 2009 for 2007 – Methods and data. *Landbauforsch Völkenrode Sonderheft* 324, 9-386
- DüMV (2007): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV) 22. Oktober 2007, BGBI. I S. 2494
- Ferm M (1991) A sensitive diffusional sampler. Report L91-172. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute.
- Göteborg-Protokoll (1999) Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution to abate Acidification, Eutropication and Ground-Level Ozone. www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1999%20Multi.E.Amended.2005.pdf

- Kirchner M, Braeutigam S, Ferm M, Haas M, Hangartner M, Hofschreuder P, Kasper-Giebl A, Römmelt H, Striedner J, Terzer W, Thöni L, Werner, H, Zimmerling R (1999). Field intercomparison of diffusive samplers for measuring ammonia. *J Environ Monit* 1, 259-265.
- LAI - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz, Arbeitskreis Ermittlung und Bewertung von Stickstoffeinträgen (2009) Abschlussbericht, Entwurf vom Mai 2009
- LRV - Luftreinhalte-Verordnung (1985): Luftreinhalte-Verordnung vom 16. Dezember 1985 (Schweiz) SR 814.318.142.1.
- Massman WJ (1998) Review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP. *Atmos Environ* 32, 1111-1127.
- Norm DIN 38406-5:1983-10 (1983) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (Gruppe E). Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5). Beuth, Berlin, 1983.
- Norm DIN EN ISO 20988 (2007): Luftbeschaffenheit; Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit (ISO 20988:2007). Berlin : Beuth.
- Norm EN ISO 10304-1: Wasserbeschaffenheit. Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, ortho-Phosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels der Ionenchromatographie. Teil 1. Gering belastete Wässer. Beuth, Berlin 1995.
- Norm VDI 3496 Blatt 1 Messen gasförmiger Emissionen; Bestimmung der durch Absorption in Schwefelsäure erfassbaren basischen Stickstoffverbindungen. Berlin: Beuth, 1982.
- Norm VDI 3869 Blatt 3 Messung von Ammoniak in der Außenluft. Probenahme mit beschichteten Diffusionsabscheidern (Denudern). Fotometrische oder ionenchromatografische Analyse. Berlin: Beuth, 2008.
- Norm VDI 3869, Blatt 4 (2009) Messen von Ammoniak in der Außenluft. Probenahme mit Passivsammlern. Fotometrische bzw. Ionenchromatografische Analyse. (in Vorbereitung)
- Peake E (1985) A Preliminary Report on the Design and Testing of the KAPS (Kananaskis Atmospheric Pollutant Sampler) for the Collection of Acidic and Basic Gases and Fine Particles. Document 0012e/July 8/85. Typskript Universität Calgary.
- Peake E, Legge A (1987) Evaluation of methods used to collect air quality data at remote and rural sites in Alberta, Canada, Proc. 1987 EPA/APCA symposium on measurements of toxic and related air pollutants. APCA, Pittsburgh: S. 174-182.
- Schaaf S, Dämmgen U, Mohr K, Meesenburg H (2005) Witterung, Spurengas- und Schwebstaub-Inhaltsstoffkonzentrationen in der Umgebungsluft und in den Beständen des ANSWER-Projekts. *Landbauforschung Völknerode Sonderheft* 279, 57-67.
- Sutton MA, Tang YS, B. Miners B, Fowler D (2001) A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. *Water Air and Soil Pollution: Focus* 1, 145-156
- TA Luft (2002) Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002. *GMBI*, S. 511/605
- Tang SY, Sutton M (2003) User Instructions for the CEH DELTA System (DENuder for Long-Term Ammonia). Typskript Centre for Ecology & Hydrology. Bush Estate. Penicuik, Scotland.
- Tang YS, Simmons I, van Dijk N, Di Marco C, Nemitz E, Dämmgen U, Gilke K, Djuricic V, Vidic S, Gliha Z, Borovecki D, Mitosinkova M, Hanssen JE, Uggerud TH, Sanz MJ, Sanz P, Chorda JV, Flechard CR, Fauvel Y, Ferm M, Perrino C, Sutton MA (2009) European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes. *Agriculture Ecosystems Environment* 133, 183-195
- Thöni L, Seidler E (2009) Ammoniak-Immissionsmessungen in der Schweiz 2000 bis 2008. Im Auftrag des BAFU und Schweizer Kantone. <http://www.bafu.admin.ch/luft/00649/01960/index.html?lang=de>
- UNECE (2007) Report on the Workshop on Atmospheric Ammonia: Detecting Emission Changes and Environmental Impacts. *ECE/EB.AIR/WG.5/2007/3*
<http://www.unece.org/env/documents/2007/eb/wg5/ece.eb.air.wg.5.2007.3.e.pdf>
- Zimmerling R (2000) Die Qualität der Konzentrationsmessungen mit Passiv-Sammlern – Ergebnisse methodischer Untersuchungen. *Landbauforschung Völknerode, Sonderheft* 213, 129-133
- Zimmerling R, Dämmgen U, Haenel H-D (2000) Methoden zur Bestimmung von Konzentrationen und Flüssen luftgetragener Stoffe in Wald- und Forstökosysteme in Nordost-Brandenburg. *Landbauforschung Völknerode, Sonderheft* 213, 17-42

8 Anhang

Tabelle A1:

Übersicht über die Messergebnisse der Ammoniak-Messungen. Zu den Einzelwerten bei DELTA-, NUPS-, IVL- und Radiello-Sammlern siehe Folgetabellen. Ausreißer kursiv markiert.

Beginn	Expositions- dauer in d	Midefix	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$						Radiello
			DELTA (Mittel)	FUB NUPS (Mittel)	LUBW NUPS (Mittel)	KAPS (Mittel)	IVL (FAL)	IVL (LUBW)	
29.03.2005	22					6,75			8,32
20.04.2005	14					4,48			6,19
04.05.2005	14					1,84			1,54
18.05.2005	14					9,34			5,47
01.06.2005	14	3,69				3,65			3,29
15.06.2005	14	3,41				3,75			2,89
29.06.2005	14	3,18				3,58			3,08
13.07.2005	14	3,85				3,74			3,61
27.07.2005	14	2,36				2,64			1,99
10.08.2005	15	1,62				2,43			1,92
25.08.2005	13	3,67				3,69			3,22
07.09.2005	14	3,47				3,66			3,06
21.09.2005	14	2,10				2,55			1,93
05.10.2005	14	1,71				2,09			1,84
19.10.2005	14	3,98				4,01			4,19
02.11.2005	14	7,57				5,85			7,90
16.11.2005	14	0,96				1,44			1,49
30.11.2005	14	1,54				1,76			2,05
14.12.2005	14	0,78				0,87			1,21
28.12.2005	14	3,62				1,59			3,63
11.01.2006	14	3,13				2,93			2,96
25.01.2006	14	1,76				2,42			3,81
08.02.2006	14	2,11				1,74			1,93
22.02.2006	14	1,08				1,06			1,45
08.03.2006	14	1,23				1,42			1,63
22.03.2006	14	4,02				3,61			4,55
05.04.2006	14	14,74				9,42			12,83
19.04.2006	14	7,41				6,28			5,61
03.05.2006	14	16,69				20,26			14,62
17.05.2006	14	3,94				6,63			5,90
31.05.2006	14	2,48				2,67			2,94
14.06.2006	14	4,04				4,15			4,21
28.06.2006	14	3,15				4,81			4,69
12.07.2006	14	5,09				5,26			4,94
26.07.2006	14	5,79				5,95			5,89
09.08.2006	14	3,20			2,88	3,83			3,36
23.08.2006	14	1,77			1,90	2,78			2,85
06.09.2006	14	2,15			2,32	3,73			3,46
20.09.2006	14	2,74			3,36	4,20			3,92
04.10.2006	14	2,27			1,73	2,12			2,40
18.10.2006	14	23,88			5,37	13,47			21,15
01.11.2006	14	4,61	3,94		2,32	5,38			3,33
15.11.2006	14		2,73		1,05	2,23			2,32
29.11.2006	21	1,79	1,88		0,95	2,00			1,85
20.12.2006	21	1,70	1,84		0,81	1,54			1,88
10.01.2007	14		1,49		0,40	1,30	1,69		1,69
24.01.2007	14	2,28	2,14		1,57	2,12	3,54		2,07
07.02.2007	14	9,07	8,17		4,70	7,77	6,81		7,13
21.02.2007	14	4,78	4,77	5,01	3,70	6,31	3,97		4,16
07.03.2007	14	10,53	9,67	10,52	8,79	9,79	8,55		10,06
21.03.2007	14	3,81	3,71	3,75	3,88	4,47	4,63		4,28
04.04.2007	14	7,69	8,10	7,83	6,63	6,86	5,65		8,80
18.04.2007	14	5,54	5,51	5,40	5,02	5,34	3,89		5,96

Beginn	Expositions- dauer in d	Midefix	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$						Radiello
			DELTA (Mittel)	FUB NUPS (Mittel)	LUBW NUPS (Mittel)	KAPS (Mittel)	IVL (FAL)	IVL (LUBW)	
02.05.2007	14	2,42	3,48	2,58	2,53	2,68		3,34	3,41
16.05.2007	14		6,07	6,48	4,51	6,47		6,24	6,01
30.05.2007	14	4,78	4,95	3,40	3,81	4,40		2,65	4,47
13.06.2007	14	2,37	2,50	1,96	1,72	2,36		2,06	2,46
27.06.2007	14	1,74	1,81	0,95	1,83	1,21		1,70	2,04
11.07.2007	14		14,11		14,83	7,55		13,02	13,10
25.07.2007	28	8,94	9,71	7,22	6,44	8,42		6,81	8,60
22.08.2007	14	3,18	3,32	2,41	3,21	3,22		2,82	2,64
05.09.2007	14	2,06	2,06	1,37	1,86	1,73		1,83	1,62
19.09.2007	13	1,93	2,28		2,03	2,58		2,45	1,95
02.10.2007	15	2,49	2,51	2,25	2,60	3,13		2,18	2,04
18.10.2007	13	3,69	3,60	3,34	2,99	4,25		0,78	2,92
31.10.2007	14	1,60	1,62	1,36	1,93	1,65			1,30
14.11.2007	14	1,60	1,46	1,17	1,65	1,21			1,17
28.11.2007	14	1,38	1,15	1,00					1,16
12.12.2007	29	0,94	0,84			1,56			0,82
10.01.2008	13	1,06	1,21	3,78	3,42				1,28
23.01.2008	14	0,43	1,14						1,13
06.02.2008	14	4,41	3,65			4,42	2,99		3,70
20.02.2008	14	0,65	4,86			5,57	5,06		5,33
05.03.2008	14	2,64	2,56			2,53	2,45		2,36
19.03.2008	14	2,86				2,34	2,78		2,68
02.04.2008	14	2,36	2,37			2,28	2,30		1,97
16.04.2008	14	1,23	4,57			4,60	5,08		4,48
30.04.2008	14	3,32	3,44			3,85	3,98		3,01
14.05.2008	14	12,40	15,02			12,27	13,90		14,16
28.05.2008	14	5,14	5,36			5,94	5,13		4,56
11.06.2008	14	2,73	2,78			1,73	2,69		2,91
25.06.2008	14	7,30	8,99			9,18	10,45		8,18
09.07.2008	14	2,72	2,60			2,44	4,32		2,31
23.07.2008	14	4,20	3,93			3,58	5,90		3,53
06.08.2008	14	5,64	6,16			6,29	7,90		5,26
20.08.2008	14	5,11	6,51			4,73	3,75		5,89
03.09.2008	14	1,66	1,90			2,02	2,15		1,48
17.09.2008	14	2,18	1,96			1,94	2,16		1,40
01.10.2008	14	2,05	2,13			1,81	2,57		1,75
15.10.2008	14	1,85	1,99			2,01	2,31		1,78
29.10.2008	14	2,05	1,29			1,32	1,54		0,95
12.11.2008	14	1,41	1,44						1,18
26.11.2008	14	1,00	0,88						1,05
10.12.2008	28		0,82						0,84

Tabelle A2:

Übersicht über die mit DELTA-Denudern erhaltenen Messergebnisse

Beginn	Expositions- dauer in d	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$						Mittel
		DELTA 1	DELTA 2	DELTA 3	DELTA 4	DELTA 5	DELTA 6	
29.03.2005	22							
20.04.2005	14							
04.05.2005	14							
18.05.2005	14							
01.06.2005	14							
15.06.2005	14							
29.06.2005	14							
13.07.2005	14							
27.07.2005	14							
10.08.2005	15							
25.08.2005	13							
07.09.2005	14							
21.09.2005	14							
05.10.2005	14							
19.10.2005	14							
02.11.2005	14							
16.11.2005	14							
30.11.2005	14							
14.12.2005	14							
28.12.2005	14							
11.01.2006	14							
25.01.2006	14							
08.02.2006	14							
22.02.2006	14							
08.03.2006	14							
22.03.2006	14							
05.04.2006	14							
19.04.2006	14							
03.05.2006	14							
17.05.2006	14							
31.05.2006	14							
14.06.2006	14	3,26	3,72	3,18	3,78			3,48
28.06.2006	14	3,22	5,25	5,43	5,30	4,33	5,57	4,85
12.07.2006	14	3,52	4,33	4,71	3,91	5,30	5,61	4,56
26.07.2006	14	3,39	3,94	3,85	4,66	4,13	4,29	4,04
09.08.2006	14	3,35	3,60	0,34	3,29	3,37	3,14	2,85
23.08.2006	14	3,55		3,70	3,60	3,90	3,81	3,71
06.09.2006	14	4,44	3,36	4,22	4,32	4,75	4,38	4,25
20.09.2006	14	2,22	2,33	2,29	2,31	2,31	2,29	2,29
04.10.2006	14	2,54		2,27	2,52	2,38	0,46	2,03
18.10.2006	14	3,66	4,09	3,91	3,87	3,97	4,13	3,94
01.11.2006	14	2,61	2,72		2,69	2,93	2,69	2,73
15.11.2006	14		1,92	1,90	1,89	1,82	1,85	1,88
29.11.2006	21	2,28	1,65	1,67	1,71	2,13	1,60	1,84
20.12.2006	21	1,52	1,50	1,55	1,43	1,40	1,52	1,49
10.01.2007	14	2,28	2,05	2,15	2,12	1,44	2,11	2,03
24.01.2007	14	8,09	8,27	8,50	8,13	8,13	7,92	8,17
07.02.2007	14	4,64	4,60	4,90	4,79	4,79	4,87	4,77
21.02.2007	14	9,95	9,92	9,34	9,52	9,62	9,68	9,67
07.03.2007	14	3,72	3,72	3,65	3,68	3,73	3,73	3,71
21.03.2007	14	8,07	8,01	7,89		8,23	8,32	8,10
04.04.2007	14	5,66	5,58	5,41	5,41	5,57	5,46	5,51
18.04.2007	14	3,33	3,43	3,43	6,17	3,57	3,64	3,93
02.05.2007	14	6,28	6,08	6,11	6,00		5,87	6,07
16.05.2007	14	4,92	4,96	5,05	5,04	4,88	4,86	4,95
30.05.2007	14	2,49	2,57	2,47	2,50	2,43	2,55	2,50
13.06.2007	14	1,75	1,81	1,75	1,85	1,91	1,82	1,81
27.06.2007	14	14,80	14,42	12,18	14,26	14,49	14,50	14,11
11.07.2007	14	10,00	10,23	10,43		10,23	11,16	10,41

Beginn	Expositions- dauer in d	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$						Mittel
		DELTA 1	DELTA 2	DELTA 3	DELTA 4	DELTA 5	DELTA 6	
25.07.2007	28	3,31	3,32	3,32	3,36	3,31	3,31	3,32
22.08.2007	14	2,01	2,07	2,08	2,10	2,17	1,94	2,06
05.09.2007	14	2,22	2,32	2,25	2,26	2,31	2,32	2,28
19.09.2007	13	2,53	2,53	2,40	2,50	2,51	2,57	2,51
02.10.2007	15	3,54	3,47	3,64	3,69	3,71	3,53	3,60
18.10.2007	13	1,58	1,67	1,59	1,59	1,61	1,67	1,62
31.10.2007	14	1,45	1,44	1,45	1,56	1,37	1,48	1,46
14.11.2007	14	1,94	1,01	0,97	1,05	0,92	1,01	1,15
28.11.2007	14	0,79	0,79	0,86	0,87	0,86	0,86	0,84
12.12.2007	29	1,01	1,19	1,10	1,61	1,22	1,13	1,21
10.01.2008	13	1,08	1,33	1,05	1,13	1,11		1,14
23.01.2008	14	3,44	3,75	3,53	3,77	3,58	3,81	3,65
06.02.2008	14	5,06	4,67					4,86
20.02.2008	14	2,48	2,64					2,56
05.03.2008	14	1,79						1,79
19.03.2008	14	2,37						2,37
02.04.2008	14	4,60	4,55					4,57
16.04.2008	14	3,44						3,44
30.04.2008	14	15,13	14,91					15,02
14.05.2008	14	5,22	5,50					5,36
28.05.2008	14	2,81	2,76					2,78
11.06.2008	14	9,15	8,84					8,99
25.06.2008	14	2,79	2,42					2,60
09.07.2008	14	4,09	3,77					3,93
23.07.2008	14	6,05	6,26					6,16
06.08.2008	14	6,75	6,28					6,51
20.08.2008	14	1,88	1,92					1,90
03.09.2008	14	1,94	1,98					1,96
17.09.2008	14	2,08	2,19					2,13
01.10.2008	14	1,95	2,03					1,99
15.10.2008	14	1,29	1,30					1,29
29.10.2008	14	1,40	1,49					1,44
12.11.2008	14	0,83	0,93					0,88
26.11.2008	14	0,89	0,76					0,82
10.12.2008	28	3,26	3,72					3,48

Tabelle A3:

Übersicht über die mit FUB- und LUBW-NUPS-Denudern erhaltenen Messergebnisse. Für NUPS 2 und NUPS 5 wird die Summe mit Kontrolldenudern angegeben. Die Mittelwerte der FUB-Denuder und der LUBW-Denuder sind in Tabelle A1 angegeben.

Beginn	Expositions- dauer in d	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$						Mittel
		LUBW NUPS 1	FUB NUPS 2	LUBW NUPS 3	LUBW NUPS 4	LUBW NUPS 5	FUB NUPS 6	
29.03.2005	22							
20.04.2005	14							
04.05.2005	14							
18.05.2005	14							
01.06.2005	14							
15.06.2005	14							
29.06.2005	14							
13.07.2005	14							
27.07.2005	14							
10.08.2005	15							
25.08.2005	13							
07.09.2005	14							
21.09.2005	14							
05.10.2005	14							
19.10.2005	14							
02.11.2005	14							
16.11.2005	14							
30.11.2005	14							
14.12.2005	14							
28.12.2005	14							
11.01.2006	14							
25.01.2006	14							
08.02.2006	14							
22.02.2006	14							
08.03.2006	14							
22.03.2006	14							
05.04.2006	14							
19.04.2006	14							
03.05.2006	14							
17.05.2006	14							
31.05.2006	14							
14.06.2006	14							
28.06.2006	14							
12.07.2006	14							
26.07.2006	14							
09.08.2006	14	2,81		2,87	2,91	2,92		2,88
23.08.2006	14	2,86		2,29	2,23	0,24		1,90
06.09.2006	14	2,52		2,51	2,51	1,73		2,32
20.09.2006	14	2,59	4,27	4,44	3,40	2,12		3,36
04.10.2006	14	1,99	1,90	1,08	1,24	2,43		1,73
18.10.2006	14	9,99		1,04	5,32	5,15		5,37
01.11.2006	14	6,48		0,69	1,03	1,10		2,32
15.11.2006	14	1,51		0,50	0,74	1,46		1,05
29.11.2006	21	0,53		0,69	1,85	0,74		0,95
20.12.2006	21	0,69		1,03	1,29	0,23		0,81
10.01.2007	14	0,25		0,27	1,08	0,01		0,40
24.01.2007	14	4,75		0,50	0,32	0,71		1,57
07.02.2007	14	0,66	8,53	4,66	4,57	5,10		4,70
21.02.2007	14	2,68	4,91	2,62	3,38	3,49	5,11	3,70
07.03.2007	14	8,39	10,57	7,42	8,40	7,48	10,46	8,79
21.03.2007	14	3,53	3,85	4,69	3,39	4,14	3,64	3,88
04.04.2007	14	7,98	7,81	4,51	6,04	5,59	7,85	6,63
18.04.2007	14	4,46	5,34	5,74	4,79	4,32	5,46	5,02
02.05.2007	14	3,17	2,41	2,11	2,50	2,27	2,75	2,53
16.05.2007	14	4,20	6,08	1,82	4,64	3,45	6,87	4,51
30.05.2007	14	4,78	3,91	3,84	4,02	3,39	2,90	3,81
13.06.2007	14	1,85	1,96	1,79	1,06	1,68	1,96	1,72

Beginn	Expositions- dauer in d	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ NH_3						Mittel
		LUBW NUPS 1	FUB NUPS 2	LUBW NUPS 3	LUBW NUPS 4	LUBW NUPS 5	FUB NUPS 6	
27.06.2007	14	3,60	0,94	1,95	1,58	1,97	0,96	1,83
11.07.2007	14	14,25		12,95	15,81	16,31		14,83
25.07.2007	28	7,29	6,88	3,89	5,29	7,73	7,56	6,44
22.08.2007	14	3,54	2,20	2,91	4,01	4,02	2,61	3,21
05.09.2007	14	2,48	1,97	1,26	2,80	1,88	0,77	1,86
19.09.2007	13	2,89		2,01	2,32	1,96	0,97	2,03
02.10.2007	15	2,38	2,22	2,60	2,40	3,74	2,28	2,60
18.10.2007	13	2,15	3,20	2,22	2,51	4,39	3,49	2,99
31.10.2007	14	1,49	1,34	2,79	1,41	3,17	1,37	1,93
14.11.2007	14	2,37	1,40				0,94	
28.11.2007	14		1,03				0,97	
12.12.2007	29							
10.01.2008	13	3,78						
23.01.2008	14							
06.02.2008	14							
20.02.2008	14							
05.03.2008	14							
19.03.2008	14							
02.04.2008	14							
16.04.2008	14							
30.04.2008	14							
14.05.2008	14							
28.05.2008	14							
11.06.2008	14							
25.06.2008	14							
09.07.2008	14							
23.07.2008	14							
06.08.2008	14							
20.08.2008	14							
03.09.2008	14							
17.09.2008	14							
01.10.2008	14							
15.10.2008	14							
29.10.2008	14							
12.11.2008	14							
26.11.2008	14							
10.12.2008	28							

Tabelle A4:

Übersicht über die mit Passiv-Sammlern erhaltenen Messergebnisse. IVL-Sammler vom 10.1.2007 bis zum 18.10.07 von LUBW, vom 23.1.08 an von FAL

Beginn	Expositions- dauer in d	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ NH ₃						
		IVL 1 (FAL)	IVL 2 (FAL)	IVL 3 (FAL)	IVL 4 (FAL)	Radiello 1	Radiello 2	Radiello 3
29.03.2005	22					8,81	8,16	7,97
20.04.2005	14					6,35	6,43	5,79
04.05.2005	14					1,56	1,59	1,48
18.05.2005	14					5,44	5,87	5,11
01.06.2005	14					3,28	3,42	3,18
15.06.2005	14					2,87	2,87	2,95
29.06.2005	14					3,03	2,80	3,41
13.07.2005	14					3,53	3,57	3,74
27.07.2005	14					1,98	1,98	2,01
10.08.2005	15					1,97	1,88	1,91
25.08.2005	13					3,18	3,18	3,29
07.09.2005	14					2,96	3,03	3,18
21.09.2005	14					1,81	1,96	2,03
05.10.2005	14					1,82	1,89	1,80
19.10.2005	14					4,08	4,42	4,08
02.11.2005	14					7,64	7,95	8,11
16.11.2005	14					1,60	1,41	1,48
30.11.2005	14					2,17	2,10	1,89
14.12.2005	14					1,19	1,19	1,26
28.12.2005	14					3,99	3,38	3,53
11.01.2006	14					2,77	3,16	2,94
25.01.2006	14					3,89	3,47	4,09
08.02.2006	14					1,86	2,02	1,91
22.02.2006	14					1,59	1,38	1,39
08.03.2006	14					1,74	1,60	1,56
22.03.2006	14					4,73	4,57	4,36
05.04.2006	14					12,96	12,73	12,80
19.04.2006	14					5,44	5,85	5,54
03.05.2006	14					15,12	14,43	14,32
17.05.2006	14					6,60	5,47	5,64
31.05.2006	14					2,94	2,95	2,93
14.06.2006	14					4,33	4,32	3,98
28.06.2006	14					4,53	4,94	4,60
12.07.2006	14					4,80	4,93	5,08
26.07.2006	14					5,74	5,88	6,04
09.08.2006	14					3,43	3,32	3,34
23.08.2006	14					2,82	2,77	2,96
06.09.2006	14					3,62	3,59	3,16
20.09.2006	14					4,02	3,82	
04.10.2006	14					2,25		2,55
18.10.2006	14					20,17	21,51	21,79
01.11.2006	14					3,34	3,35	3,32
15.11.2006	14					2,41	2,34	2,22
29.11.2006	21					1,71	1,97	1,88
20.12.2006	21					1,95	1,86	1,83
10.01.2007	14	1,70	1,53	1,90	1,62	1,71	1,57	1,79
24.01.2007	14	3,83	3,68	3,51	3,16	2,00	2,09	2,12
07.02.2007	14	6,34	7,28			6,96	7,24	7,19
21.02.2007	14	3,95	4,00			4,04	4,36	4,08
07.03.2007	14	9,06	8,03			10,37	10,05	9,76
21.03.2007	14	3,38	5,88			4,43	4,01	4,40
04.04.2007	14	5,31	5,99			8,93	8,76	8,72
18.04.2007	14	4,45	3,33			5,86	5,70	6,34
02.05.2007	14	3,13	3,54			3,49	3,44	3,31
16.05.2007	14	5,81	6,67			5,76	5,98	6,27
30.05.2007	14	2,52	2,77			4,50	4,23	4,67
13.06.2007	14	1,91	2,20			2,33	2,67	2,38
27.06.2007	14	1,88	1,53			2,05	2,13	1,94

Beginn	Expositions- dauer in d	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ NH_3						
		IVL 1 (FAL)	IVL 2 (FAL)	IVL 3 (FAL)	IVL 4 (FAL)	Radiello 1	Radiello 2	Radiello 3
11.07.2007	14	13,60	12,44			13,65	13,12	12,52
25.07.2007	28	6,81	6,81			8,22	8,94	8,63
22.08.2007	14	2,65	2,99			2,65	2,69	2,58
05.09.2007	14	2,51	1,14			1,69	1,55	1,62
19.09.2007	13	1,16	3,75			2,04	1,91	1,89
02.10.2007	15	2,28	2,08			2,02	2,15	1,94
18.10.2007	13	0,48	1,07			2,77	2,84	3,14
31.10.2007	14					1,24	1,34	1,32
14.11.2007	14					1,18	1,08	1,24
28.11.2007	14					1,22	1,13	1,12
12.12.2007	29					0,81	0,79	0,88
10.01.2008	13					1,20	1,31	1,31
23.01.2008	14	1,57	1,77	1,76	2,18	1,19	1,09	1,12
06.02.2008	14	2,38	2,84	3,11	3,04	3,48	3,87	3,75
20.02.2008	14	5,48	5,22	4,62	4,91	5,34	5,20	5,44
05.03.2008	14	2,16	2,42	2,65	2,56	2,46	2,32	2,30
19.03.2008	14	2,89	2,61	2,61	3,03	2,57	2,79	2,69
02.04.2008	14	2,33	2,20	2,10	2,56	2,00	2,10	1,82
16.04.2008	14	4,70	5,30	5,18	5,12		4,51	4,46
30.04.2008	14	3,74	4,17	3,65	4,34	3,00	3,03	3,00
14.05.2008	14	15,48	13,38	12,58	14,14	14,48	14,14	13,84
28.05.2008	14	5,30	4,87	4,78	5,58	4,34	4,67	4,67
11.06.2008	14	2,88	2,87	2,65	2,37	2,74	2,89	3,10
25.06.2008	14	8,20	10,87	11,49	11,23	8,06	8,34	8,14
09.07.2008	14	5,54	4,43	3,57	3,74	2,27	2,29	2,37
23.07.2008	14	5,84	6,21	6,37	5,16	3,47	3,56	3,57
06.08.2008	14	7,78	8,82	7,40	7,61	5,07	5,45	5,27
20.08.2008	14		2,39	4,11	1,53	5,91	5,88	5,88
03.09.2008	14	1,43	2,37	2,50	2,31	1,43	1,54	
17.09.2008	14	1,73	2,21	2,17	2,52	1,43	1,43	1,34
01.10.2008	14	2,57	2,12	2,52	3,04	1,84	1,63	1,78
15.10.2008	14	2,23	3,00	1,86	2,15	1,68	1,85	1,81
29.10.2008	14	1,36	1,17	1,61	2,04	0,89	1,03	0,94
12.11.2008	14	1,75	1,68	2,76	3,21	1,06	1,26	1,24
26.11.2008	14					1,04	1,04	1,05
10.12.2008	28					0,87	0,84	0,82

Tabelle A5:

Übersicht über die mit Denuder-Filter-Sammlern erhaltenen Ammonium-N-Konzentrationen. Zu den Einzelergebnissen der Messungen mit DELTA-Sammlern siehe Tabelle A6.

Beginn	Expositions- dauer in d	Midefix	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ $\text{NH}_4\text{-N}$				KAPS (Mittel)
			DELTA (Mittel)	FUB NUPS 2	FUB NUPS 6	FUB NUPS (Mittel)	
29.03.2005	22						
20.04.2005	14						
04.05.2005	14						
18.05.2005	14						
01.06.2005	14	1,41					1,41
15.06.2005	14	1,31					1,00
29.06.2005	14	1,81					1,27
13.07.2005	14	1,30					1,45
27.07.2005	14	0,80					1,00
10.08.2005	15	2,07					0,88
25.08.2005	13	1,77					1,17
07.09.2005	14	1,59					0,93
21.09.2005	14	1,60					1,05
05.10.2005	14	3,07					1,97
19.10.2005	14	1,74					1,37
02.11.2005	14	1,63					1,50
16.11.2005	14	1,38					1,70
30.11.2005	14	1,63					1,47
14.12.2005	14	1,58					1,61
28.12.2005	14	2,63					3,17
11.01.2006	14	3,09					2,88
25.01.2006	14	4,37					4,86
08.02.2006	14	2,25					1,95
22.02.2006	14	2,26					1,82
08.03.2006	14	3,11					2,77
22.03.2006	14	1,51					1,30
05.04.2006	14	1,84					1,80
19.04.2006	14	3,20					1,86
03.05.2006	14	2,06					1,73
17.05.2006	14	1,00					0,83
31.05.2006	14	1,17					0,84
14.06.2006	14	2,03	2,35				1,52
28.06.2006	14	1,20	1,18				1,11
12.07.2006	14	1,08	1,16				1,01
26.07.2006	14	1,31					0,91
09.08.2006	14	1,28	1,14				1,05
23.08.2006	14	1,21	1,75		1,06		0,86
06.09.2006	14	2,15	1,28				1,63
20.09.2006	14	1,69	2,23		1,56		1,54
04.10.2006	14	2,58	15,88		2,39		1,74
18.10.2006	14	1,21	1,09				1,46
01.11.2006	14	1,87	0,75				2,54
15.11.2006	14		1,23				0,66
29.11.2006	21	1,38	1,27				1,28
20.12.2006	21	1,43	0,53				2,05
10.01.2007	14	0,84	1,34				0,84
24.01.2007	14	1,44	1,80				1,42
07.02.2007	14	2,76	1,50	2,46			3,60
21.02.2007	14	1,75	2,30	1,58	1,86	1,72	2,86
07.03.2007	14	2,45	2,30	2,21	2,18	2,19	1,24
21.03.2007	14	2,71	1,87	2,23	2,40	2,31	4,85
04.04.2007	14	1,89	1,78	1,79	1,83	1,81	2,69
18.04.2007	14	1,88	0,82	1,69	1,76	1,72	2,04
02.05.2007	14	1,13	2,04	0,82	1,00	0,91	1,77
16.05.2007	14	2,26	1,58	1,93	2,05	1,99	2,38
30.05.2007	14	1,84	1,07	1,57	1,83	1,70	2,30
13.06.2007	14	1,25	0,88	1,02	1,10	1,06	1,48
27.06.2007	14	0,94	1,32	0,88	0,74	0,81	0,94

Beginn	Expositions- dauer in d	Midefix	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ $\text{NH}_4\text{-N}$				KAPS (Mittel)
			DELTA (Mittel)	FUB NUPS 2	FUB NUPS 6	FUB NUPS (Mittel)	
11.07.2007	14	1,29	1,15		1,27		1,47
25.07.2007	28	1,39	0,92	1,35	1,26	1,30	1,78
22.08.2007	14	1,10	0,73	0,96	0,95	0,95	1,64
05.09.2007	14	0,78	1,01	0,69	0,67	0,68	0,90
19.09.2007	13	1,13	2,22	0,73	1,01	0,87	1,00
02.10.2007	15	2,23	2,04	1,99	1,95	1,97	3,16
18.10.2007	13	2,39	0,89	2,22	2,16	2,19	4,46
31.10.2007	14	1,03	1,98	0,91	0,87	0,89	1,68
14.11.2007	14	2,23	0,54	1,97			4,96
28.11.2007	14	0,90	2,09	0,77	0,71	0,74	1,75
12.12.2007	29	2,54	0,57				6,75
10.01.2008	13	0,80	1,21				1,26
23.01.2008	14	1,64	1,85				3,15
06.02.2008	14	2,08	2,03				3,53
20.02.2008	14	2,43	1,24				3,31
05.03.2008	14	1,41	1,23				3,61
19.03.2008	14	1,26	1,81				3,07
02.04.2008	14		1,67				3,21
16.04.2008	14		1,01				2,59
30.04.2008	14		1,22				0,84
14.05.2008	14		1,43				1,59
28.05.2008	14		0,82				2,23
11.06.2008	14		1,07				1,00
25.06.2008	14		0,90				1,32
09.07.2008	14		0,64				1,11
23.07.2008	14		0,69				1,12
06.08.2008	14		1,30				0,90
20.08.2008	14		0,61				1,50
03.09.2008	14		1,47				0,68
17.09.2008	14		1,30				2,16
01.10.2008	14		1,49				1,52
15.10.2008	14		2,01				2,06
29.10.2008	14		2,39				2,94
12.11.2008	14		1,90				2,03
26.11.2008	14		2,71				3,33
10.12.2008	28		2,35				

Tabelle A6:

Übersicht über die mit DELTA-Sammlern erhaltenen Messergebnisse

Beginn	Expositions- dauer in d	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ $\text{NH}_4\text{-N}$						Mittel
		DELTA 1	DELTA 2	DELTA 3	DELTA 4	DELTA 5	DELTA 6	
29.03.2005	22							
20.04.2005	14							
04.05.2005	14							
18.05.2005	14							
01.06.2005	14							
15.06.2005	14							
29.06.2005	14							
13.07.2005	14							
27.07.2005	14							
10.08.2005	15							
25.08.2005	13							
07.09.2005	14							
21.09.2005	14							
05.10.2005	14							
19.10.2005	14							
02.11.2005	14							
16.11.2005	14							
30.11.2005	14							
14.12.2005	14							
28.12.2005	14							
11.01.2006	14							
25.01.2006	14							
08.02.2006	14							
22.02.2006	14							
08.03.2006	14							
22.03.2006	14							
05.04.2006	14							
19.04.2006	14							
03.05.2006	14							
17.05.2006	14							
31.05.2006	14							
14.06.2006	14	2,41	2,32	2,39	2,27			2,35
28.06.2006	14	1,24	1,06	1,06	1,24	1,37	1,13	1,18
12.07.2006	14	1,21	1,27	1,32	1,24	1,25	0,65	1,16
26.07.2006	14							
09.08.2006	14	1,19	1,23		1,17	1,19	0,90	1,14
23.08.2006	14	1,66		1,71	1,87	1,76	1,77	1,75
06.09.2006	14	1,20		1,24	1,39	1,29	1,27	1,28
20.09.2006	14	2,49	2,45	2,21	2,01	2,36	1,86	2,23
04.10.2006	14	28,81	13,72	20,42	15,29	9,41	7,61	15,88
18.10.2006	14	1,25	0,76	1,03	1,13	1,07	1,28	1,09
01.11.2006	14	0,67	0,78		0,75	0,77	0,76	0,75
15.11.2006	14		1,21	1,19	1,24	1,23	1,25	1,23
29.11.2006	21	1,19	1,31	1,34	1,34	1,29	1,18	1,27
20.12.2006	21	0,55	0,54	0,56	0,54	0,42	0,57	0,53
10.01.2007	14	1,26	1,24	1,27	1,34	1,68	1,24	1,34
24.01.2007	14	1,82		1,85	1,80	1,67	1,86	1,80
07.02.2007	14	1,57	1,46	1,45	1,50	1,49	1,55	1,50
21.02.2007	14	2,29	2,29	2,37	2,08	2,50	2,28	2,30
07.03.2007	14	2,44	1,79	2,45	2,37	2,55	2,19	2,30
21.03.2007	14	1,87	1,85	1,95		1,86	1,83	1,87
04.04.2007	14	1,83	1,83	1,80	1,73	1,76	1,73	1,78
18.04.2007	14	0,86	0,88	0,90	0,66	0,82	0,81	0,82
02.05.2007	14	2,12	2,03	2,04			1,99	2,04
16.05.2007	14	1,52	1,60	1,62	1,63	1,54	1,58	1,58
30.05.2007	14	1,08	1,00	1,15	1,04	1,05	1,13	1,07
13.06.2007	14	0,86	0,82	0,88	0,94	0,76	1,00	0,88
27.06.2007	14	1,62	1,31	0,91	1,39	1,33	1,36	1,32
11.07.2007	14	1,18	1,18	1,21	1,24	0,80	1,27	1,15

Beginn	Expositions- dauer in d	Konzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ $\text{NH}_4\text{-N}$						Mittel
		DELTA 1	DELTA 2	DELTA 3	DELTA 4	DELTA 5	DELTA 6	
25.07.2007	28	0,94	0,90	0,89	1,01	0,91	0,89	0,92
22.08.2007	14	0,66	0,64	0,71	0,67	0,73	0,99	0,73
05.09.2007	14	0,99	1,01	1,06	0,71	1,30	0,97	1,01
19.09.2007	13	2,09	2,25	2,25	2,33	2,14	2,26	2,22
02.10.2007	15	1,93	2,08	1,96	2,07	2,13	2,06	2,04
18.10.2007	13	0,89	0,91	0,88	0,94	0,76	0,93	0,89
31.10.2007	14	2,04	1,95	1,93	1,93	2,08	1,93	1,98
14.11.2007	14	0,24	0,67	0,71	0,74	0,13	0,73	0,54
28.11.2007	14	1,96		2,16		2,27	1,97	2,09
12.12.2007	29	0,50	0,56	0,54	0,61	0,61	0,60	0,57
10.01.2008	13	1,05	1,54		1,32		0,94	1,21
23.01.2008	14	1,87	2,00	1,84	2,00	1,86	1,55	1,85
06.02.2008	14	2,25	1,81					2,03
20.02.2008	14	1,34	1,15					1,24
05.03.2008	14	1,23						1,23
19.03.2008	14	1,81						1,81
02.04.2008	14	1,86	1,48					1,67
16.04.2008	14	1,01						1,01
30.04.2008	14	1,23	1,22					1,22
14.05.2008	14	1,35	1,51					1,43
28.05.2008	14	0,84	0,80					0,82
11.06.2008	14	1,09	1,05					1,07
25.06.2008	14	0,92	0,87					0,90
09.07.2008	14	0,49	0,80					0,64
23.07.2008	14	0,66	0,73					0,69
06.08.2008	14	1,43	1,17					1,30
20.08.2008	14	0,59	0,63					0,61
03.09.2008	14	1,49	1,44					1,47
17.09.2008	14	1,32	1,27					1,30
01.10.2008	14	1,56	1,42					1,49
15.10.2008	14	1,99	2,02					2,01
29.10.2008	14	3,69	1,09					2,39
12.11.2008	14	1,99	1,82					1,90
26.11.2008	14	2,67	2,75					2,71
10.12.2008	28	2,41	2,32	2,39	2,27			2,35

Lieferbare Sonderhefte / Special issues available

306	Uwe Petersen, Sabine Kruse, Sven Dänicke und Gerhard Flachowsky (Hrsg.) (2007) Meilensteine für die Futtermittelsicherheit	10,00 €
307	Bernhard Osterburg und Tania Runge (Hrsg.) (2007) Maßnahmen zur Reduzierung von Stickstoffeinträgen in Gewässer – eine wasserschutzorientierte Landwirtschaft zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie	15,00 €
308	Torsten Hinz and Karin Tamoschat-Depolt (eds.) (2007) Particulate Matter in and from Agriculture	12,00 €
309	Hans Marten Paulsen und Martin Schochow (Hrsg.) (2007) Anbau von Mischkulturen mit Ölpflanzen zur Verbesserung der Flächenproduktivität im ökologischen Landbau – Nährstoffaufnahme, Unkrautunterdrückung, Schaderregerbefall und Produktqualitäten	9,00 €
310	Hans-Joachim Weigel und Stefan Schrader (Hrsg.) (2007) Forschungsarbeiten zum Thema Biodiversität aus den Forschungseinrichtungen des BMELV	13,00 €
311	Mamdoh Sattouf (2007) Identifying the Origin of Rock Phosphates and Phosphorus Fertilisers Using Isotope Ratio Techniques and Heavy Metal Patterns	12,00 €
312	Fahmia Aljmlil (2007) Classification of oilseed rape visiting insects in relation to the sulphur supply	15,00 €
313	Wilfried Brade und Gerhard Flachowsky (Hrsg.) (2007) Rinderzucht und Rindfleischerzeugung – Empfehlungen für die Praxis	10,00 €
314	Gerold Rahmann (Hrsg.) (2007) Ressortforschung für den Ökologischen Landbau, Schwerpunkt: Pflanze	12,00 €
315	Andreas Tietz (Hrsg.) (2007) Ländliche Entwicklungsprogramme 2007 bis 2013 in Deutschland im Vergleich – Finanzen, Schwerpunkte, Maßnahmen	12,00 €
316	Michaela Schaller und Hans-Joachim Weigel (2007) Analyse des Sachstands zu Auswirkungen von Klimaveränderungen auf die deutsche Landwirtschaft und Maßnahmen zur Anpassung	16,00 €
317	Jan-Gerd Krentler (2008) Vermeidung von Boden- und Grundwasserbelastungen beim Bau von Güllelagern Prevention of soil and groundwater contamination from animal waste storage facilities	12,00 €
318	Yelto Zimmer, Stefan Berenz, Helmut Döhler, Folkhard Isermeyer, Ludwig Leible, Norbert Schmitz, Jörg Schweinle, Thore Toews, Ulrich Tuch, Armin Vetter, Thomas de Witte (2008) Klima- und energiepolitische Analyse ausgewählter Bioenergie-Linien	14,00 €
319	Ludger Grünhage and Hans-Dieter Haenel (2008) Detailed documentation of the PLATIN (PLant-ATmosphere Interaction) model	10,00 €
320	Gerold Rahmann und Ulrich Schumacher (Hrsg.) (2008) Praxis trifft Forschung — Neues aus der Ökologischen Tierhaltung 2008	14,00 €
321	Bernd Degen (Editor) (2008) Proceedings of the international workshop “Fingerprinting methods for the identification of timber origins”, Bonn, October 8-9 2007	18,00 €
322	Wilfried Brade, Gerhard Flachowsky, Lars Schrader (Hrsg.) (2008) Legehuhnzucht und Eierzeugung - Empfehlungen für die Praxis	12,00 €
323	Christian Dominik Ebmeyer (2008) Crop portfolio composition under shifting output price relations – Analyzed for selected locations in Canada and Germany –	14,00 €

324	Ulrich Dämmgen (Hrsg.) (2009) Calculations of Emissions from German Agriculture – National Emission Inventory Report (NIR) 2009 for 2007 Berechnungen der Emissionen aus der deutschen Landwirtschaft – Nationaler Emissionsbericht (NIR) 2009 für 2007	8,00 €
324A	Tables Tabellen	8,00 €
325	Frank Offermann, Martina Brockmeier, Horst Gömann, Werner Kleinhanß, Peter Kreins, Oliver von Ledebur, Bernhard Osterburg, Janine Pelikan, Petra Salamon (2009) vTI-Baseline 2008	8,00 €
326	Gerold Rahmann (Hrsg.) (2009) Ressortforschung für den Ökologischen Landbau 2008	8,00 €
327	Björn Seintsch, Matthias Dieter (Hrsg.) (2009) Waldstrategie 2020 Tagungsband zum Symposium des BMELV, 10.-11. Dez. 2008, Berlin	18,00 €
328	Walter Dirksmeyer, Heinz Sourell (Hrsg.) (2009) Wasser im Gartenbau Tagungsband zum Statusseminar am 9. und 10. Februar 2009 im Forum des vTI in Braunschweig. Organisiert im Auftrag des BMELV	8,00 €
329	Janine Pelikan, Martina Brockmeier, Werner Kleinhanß, Andreas Tietz, Peter Weingarten (2009) Auswirkungen eines EU-Beitritts der Türkei	8,00 €
330	Walter Dirksmeyer (Hrsg.) (2009) Status quo und Perspektiven des deutschen Produktionsgartenbaus	14,00 €
331	Frieder Jörg Schwarz, Ulrich Meyer (2009) Optimierung des Futterwertes von Mais und Maisprodukten	12,00 €
332	Gerold Rahmann und Ulrich Schumacher (Hrsg.) (2009) Praxis trifft Forschung — Neues aus der Ökologischen Tierhaltung 2009	8,00 €
333	Frank Offermann, Horst Gömann, Werner Kleinhanß, Peter Kreins, Oliver von Ledebur, Bernhard Osterburg, Janine Pelikan, Petra Salamon, Jörn Sanders (2010) vTI-Baseline 2009 – 2019: Agrarökonomische Projektionen für Deutschland	10,00 €
334	Hans-Dieter Haenel (Hrsg.) (2010) Calculations of Emissions from German Agriculture - National Emission Inventory Report (NIR) 2010 for 2008 Berechnung der Emissionen aus der deutschen Landwirtschaft - Nationaler Emissionsbericht (NIR) 2010 für 2008	12,00 €
335	Gerold Rahmann (Hrsg.) (2010) Ressortforschung für den Ökologischen Landbau 2009	8,00 €
336	Peter Kreins, Horst Behrendt, Horst Gömann, Claudia Heidecke, Ulrike Hirt, Ralf Kunkel, Kirsten Seidel, Björn Tetzlaff, Frank Wendland (2010) Analyse von Agrar- und Umweltmaßnahmen im Bereich des landwirtschaftlichen Gewässerschutzes vor dem Hintergrund der EG-Wasserrahmenrichtlinie in der Flussgebietseinheit Weser	22,00 €
337	Ulrich Dämmgen, Lotti Thöni, Ralf Lump, Kerstin Gilke, Eva Seitler und Marion Bullinger (2010) Feldexperiment zum Methodenvergleich von Ammoniak- und Ammonium-Konzentrationsmessungen in der Umgebungsluft, 2005 bis 2008 in Braunschweig	8,00 €
338	Janine Pelikan, Folkhard Isermeyer, Frank Offermann, Jörn Sanders und Yelto Zimmer (2010) Auswirkungen einer Handelsliberalisierung auf die deutsche und europäische Landwirtschaft	10,00 €



Landbauforschung
*vTI Agriculture and
Forestry Research*

Sonderheft 337
Special Issue

Preis / Price 8 €

ISBN 978-3-86576-063-0

