

Universität für Bodenkultur
Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt
Institut für Abfallwirtschaft



Entwicklung und Validierung einer Methode zur Ermittlung von diffusen Lachgasemissionen

Masterarbeit
Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur

eingereicht von
Karl Kirchheimer
Stud Kennz.: 427/ Matr. Nr.: 01240255

Wien, 21.12.2018

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich an dieser Stelle bei Frau Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Marion Huber-Humer sehr herzlich für die Ermöglichung und Unterstützung meiner Masterarbeit danken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Betreuerin, Dr. Dipl.-Ing. Marlies Hrad, die mir in der Anfangszeit eine schnelle Einarbeitung in das Themengebiet der Messungen von diffusen Lachgasemissionen ermöglichte sowie mir mit ihren fachlichen Anregungen im weiteren Verlauf stets zur Seite stand. Ihr fundiertes Wissen konnte sie mir in unzähligen Besprechungen näher bringen und trägt somit wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Frau B.Sc. Dipl.-Ing. Viktoria Wechselberger sei an dieser Stelle für ihren unermüdlichen Einsatz und die akribische Arbeit bei den Feldmessungen und den darauffolgenden Nachbesprechungen sowie Denkanstößen gedankt.

Des Weiteren möchte ich mich bei folgenden Personen für ihre tatkräftige Unterstützung bedanken: Herrn ARat Ing. Thomas Ebner für die zahlreichen Hilfestellungen im Zuge der durchgeführten Labortests und Herrn Reinhold Ottner für die Anregungen zur Auswertung der in den Labortests und Feldmessungen erhaltenen Daten.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, vor allem meiner Schwester und meinem Freundeskreis, die mir während der gesamten Zeit meines Studiums eine große Stütze waren und für den nötigen privaten Rückhalt sorgten.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüferin/ keinem anderen Prüfer als Prüfungsleistung eingereicht.

Mir ist bekannt, dass Zuwiderhandeln geahndet wird („Verwendung unerlaubter Hilfsmittel“) und weitere rechtliche Schritte nach sich ziehen kann.

Kurzfassung

Lachgas ist ein Treibhausgas, das für den anthropogenen Treibhauseffekt verantwortlich gemacht wird, wobei vor allem die anthropogenen Quellen in der industriellen Produktion zu finden sind. Jedoch können auch in der Abfallwirtschaft im Zuge der biologischen Behandlung von organischen Abfällen unter bestimmten Bedingungen treibhausrelevante Lachgasemissionen entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entwicklung und Validierung einer Methode zur Messung von diffusen Lachgasemissionen durchgeführt. Die konventionelle Erhebung solch diffuser Lachgasfrachten ist nur mit einem sehr hohen messtechnischen und personellen Aufwand bewältigbar und liefert zudem meist nur eine unvollständige Quantifizierung dieser Emissionen. Im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen in einem ersten Schritt die Überprüfung der Funktionalität bzw. Praktikabilität eines hochsensitiven Konzentrationsmessgerätes unter Laborbedingungen, das auf der Cavity Ring-Down Spektroskopie beruht. Die Vorzüge sind vor allem die kontinuierliche Messung von N_2O -Konzentrationen im ppb-Bereich. Dabei konnten Erkenntnisse hinsichtlich beeinflussender Parameter wie dem Material für die Messschläuche und der Temperatur, aber auch aus gerätebezogenen Größen wie dem Laser-Offset und der Warmlaufphase gewonnen werden. Das Schlauchmaterial betreffend stellte sich Polyamid als zweckmäßig heraus, um konstante und längenunabhängige N_2O -Konzentrationen zu gewährleisten. Bei den durchgeführten Konzentrationsmessungen wurde eine Temperaturabhängigkeit erkannt, wobei tendenziell niedrigere Außentemperaturen ($10-20^\circ C$) zu höheren N_2O -Konzentrationen führten. Für zukünftige Feldmessungen wird eine Schutzvorrichtung, die eine konstante Temperatur der Messzelle des Gerätes gewährleistet empfohlen. Im weiteren Verlauf der Labortests wurde der Laser-Offset überprüft, der bestimmt, ob die Wellenlänge des Lasers aus dem automatischen Kontrollbereich des Messgeräts abweicht bzw. das Messgerät außerhalb des Bereichs der festgelegten Umgebungstemperatur arbeitet. In Bezug auf die Warmlaufphase des Messgerätes wurde die Angabe des Herstellers des N_2O/CO -Messgerätes von vier Stunden überprüft, da die thermische Stabilisierung der MessgerätKomponenten, vor allem der Messzelle, im Vordergrund steht. Dabei erwies sich ein Zeitraum von 80 Minuten als vorteilhaft, um konstante Konzentrationsverläufe messen zu können. Die optimale Messanordnung der Feldmessungen wurde im zweiten Schritt im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse mithilfe der Simulationssoftware Windtrax in einem inversen Ausbreitungsmodell ermittelt. Damit wurde überprüft, ob der modellierte Konzentrationswert im Messbereich des N_2O -Messgerätes liegt. Dies wurde mit Hilfe von fiktiven Daten ermittelt, die in Windtrax modelliert wurden. Damit konnte auch der Einfluss unterschiedlicher meteorologischer Bedingungen auf die Punktkonzentrationsmessungen gezeigt werden. In darauf aufbauenden Feldmessungen wurde die Methode mit synthetischen Gasfreisetzungsversuchen validiert und verifiziert. Es konnte eine signifikante Abhängigkeit der Punktkonzentrationsmessungen von der Windrichtung festgestellt werden. Aufgrund von schwankenden Windverhältnissen innerhalb der drei Messtage war die Erstellung einer kontinuierlichen Emissionsreihe nicht möglich. Daraus erschließt sich in Zukunft die Verwendung einer Messstrecke mit mehreren Konzentrationssensoren, die N_2O -Konzentrationen bei instabilen Windverhältnissen und meteorologischen Bedingungen effizienter messen können. Es wurden grundlegende Erkenntnisse zu den Einflussparametern des N_2O/CO -Messgerätes und der Punktkonzentrationsmessungen gefunden und dadurch das Verständnis für die Messung von diffusen Lachgasemissionen vertieft.

Abstract

Nitrous oxide is a greenhouse gas, which contributes to the anthropogenic greenhouse effect, whereby the anthropogenic sources are especially found in the industry sector. However, the occurrence of the development of greenhouse-relevant gases such as nitrous oxide in the waste industry in the course of biological treatment of organic waste under specific conditions is given. The aim of this study was to develop and validate a method for the measurement of diffuse nitrous oxide emissions. The conventional approach of measuring diffuse nitrous oxide mass flows is only feasible with a high technical and personnel involvement and results in an incomplete quantification of these emissions. The focus of the first part of this master thesis was the examination of the basic functionality and practical applicability of the N₂O/CO-Analyzer under laboratory conditions, which is based on the cavity ring-down spectroscopy. The advantages are especially the continuous measurement of the nitrous oxide concentrations with the determination in the ppb range. As a result advanced knowledge regarding the critical parameters like tube material and temperature, but also device-related factors like the laser-offset and warm-up period was gained. The most appropriate tube material to ensure constant and length independently nitrous oxide concentrations proved to be polyamide. Within the executed concentration measurements a temperature dependency was identified, whereby lower outdoor temperatures (10-20°C) tended to lead to higher nitrous oxide concentrations. Therefore the mounting of a safety device is the key for future field measurements in order to ensure a constant temperature of the measurement cell. In the course of the laboratory experiments examinations of the laser-offset were conducted, which determines if the wave length of the laser deviates of the automatic control range of the analyzer or if the analyzer works outside the range of the defined ambient temperature. In this context the laser offset showed a high dependence on an optimal setting to measure precise nitrous oxide concentrations. In terms of the warm-up period of the analyzer the manufacturer specification of four hours was verified due to the thermal stabilization of the measuring components, especially the measurement cell. As a result a time period of 80 minutes proved to be advantageous to receive constant nitrous oxide flows. The second emphasis of this master thesis was the optimal measurement arrangement of field measurements, which were performed in terms of a sensitivity analysis by means of the simulation software Windtrax with an inverse dispersion model. Thereby an examination was executed if the modeled concentration value is in the measurement range of the N₂O analyzer. This was evaluated by means of fictitious data, which were modeled in Windtrax. Hence the influence of different meteorological conditions to point-concentration measurements could be shown. In the following field measurements on three days the developed method was validated and verified with synthetic gas release experiments. A significant dependence of point-concentration measurements on the wind direction was found. Due to fluctuating wind conditions within the three measurement days a preparation of a continuous emission series was not possible. Therefore the use of a measuring section with several concentration sensors is highly recommended on such meteorological conditions in order to get more efficient nitrous oxide concentrations. So basic knowledge about influencing parameters of the N₂O/CO-Analyzer and the point-concentration measurements was gained and an extended understanding for the measurement of diffuse nitrous oxide emissions was built up.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Ziel und Forschungsfragen der Arbeit	2
2. Stand des Wissens	3
2.1 Lachgas und Lachgasbildung	3
2.1.1 Ammonifikation	3
2.1.2 Nitrifikation	4
2.1.3 Denitrifikation	5
2.2 Einflussfaktoren auf die Lachgasbildung	6
2.3 Situation in der Abfallwirtschaft	9
2.3.1 Relevanz der Treibhausgase	9
2.3.2 Entstehung von Lachgas	10
2.3.2.1 Kompostierung	10
2.3.2.2 Biogasanlagen	11
2.3.2.3 Mechanisch-biologische Abfallbehandlung (MBA)	13
2.3.2.4 Massenabfalldeponien	15
2.3.2.5 Altablagerungen	16
2.4 Methoden zur Quantifizierung von diffusen N ₂ O-Emissionen	17
2.4.1 Überblick der optischen Methoden für N ₂ O-Konzentrationsmessungen	17
2.4.1.1 Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR)	17
2.4.1.2 Cavity Ring-Down Spectroscopy	18
2.4.1.3 Off-axis integrated cavity-output spectroscopy	19
2.4.2 Haubenmessungen	20
2.4.2.1 geschlossenes System	20
2.4.2.2 offenes System	21
2.4.3 Mikrometeorologische Methode	21
2.4.3.1 Inverse Dispersionstechnik	21
2.4.3.2 Vertikaler Transport (Eddy Kovarianz)	23
2.4.3.3 Integrated Horizontal Flux Methode	24
2.4.4 Tracermethode	25
3. Material und Methode	28
3.1 Beschreibung des Messgerätes	28
3.2 Beschreibung der verwendeten Materialien	28
3.3 Datenaufbereitung	30
3.4 Überprüfung der Funktionalität und Kalibration	31
3.5 Feldversuch – inverse Dispersionstechnik	35
3.5.1 N ₂ O/CO-Messgerät	35
3.5.2 Meteorologische Messungen	35
3.5.3 Inverse Dispersionsmodellierung mit Windtrax	37
3.5.4 Synthetische Freisetzungsversuche	37
3.5.5 Durchführung der Feldmessungen	39
3.6 Sensitivitätsanalyse	42
4. Ergebnisse und Diskussion	44
4.1 Ergebnisse der Funktionalitäts- und Kalibrationsüberprüfung	44
4.1.1 Einfluss des Schlauchmaterials	44
4.1.2 Einfluss der Temperatur	47
4.1.3 Standardabweichungen der N ₂ O-Konzentrationsmessungen	50
4.1.4 Laser-Offset Überprüfung	52

4.1.5	Überprüfung der Warmlaufphase	55
4.1.6	Berechnung der Spülzeiträume	58
4.2	Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse.....	59
4.2.1	Vorwärtsrechnungen.....	59
4.2.2	Rückwärtsrechnungen	66
4.3	Feldmessung 19.6.....	71
4.4	Feldmessung 2.10.....	74
4.5	Feldmessung 4.10.....	77
4.6	Ergebnisse der Messstreckensimulation.....	80
4.6.1	Messstreckensimulation bei sehr labilen meteorologischen Verhältnissen	80
4.6.2	Messstreckensimulation bei neutral bis leicht stabilen meteorologischen Verhältnissen.....	84
4.6.3	Messstreckensimulation bei labilen meteorologischen Verhältnissen	88
4.6.4	Umsetzung der Messstrecke bei Feldmessungen	92
5.	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	93
	Literaturverzeichnis	95
	Anhang.....	106

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: mikrobiologischer Stickstoffkreislauf (Schübl, 2014).....	3
Abbildung 2: Funktionsweise des OA-ICOS-Messgeräts (LGR, 2012).....	19
Abbildung 3: verwendeter Prüfgassack (Volumen 10 l) beim Test der Schlauchmaterialien (links); Nahaufnahme des Prüfsackventils (rechts).....	29
Abbildung 4: PA-Portanschlüsse des Messstellenumschalters	29
Abbildung 5: Durchflussregler zwischen Gasflasche und Messgerät mit Durchfluss von 30 NI/h (links); Draufsicht Durchflussregler (rechts)	30
Abbildung 6: Messstellenumschalter des N ₂ O/CO-Messgerätes (LGR, 2012)	31
Abbildung 7: 3D-Ultraschallanemometer	36
Abbildung 8: N ₂ O/CO Messgerät Model 907-0014 der Firma Los Gatos Research in einer Transportbox für Feldmessungen.....	37
Abbildung 9: Quellenaufbau (Quelle und Prüfgas) für synthetische Freisetzungsversuche.....	38
Abbildung 10: digitaler Durchflussregler	38
Abbildung 11: Aufstellung der Messgeräte für die Simulierung der Feldmessung am 4.10 in Windtrax	40
Abbildung 12: Simulierung in Windtrax im Rahmen der Sensitivitätsanalyse, die eine Konzentrationsmessung mit mehreren Konzentrationssensoren darstellt	42
Abbildung 13: Darstellung einer N ₂ O-Konzentrationsmessung mit 5 Konzentrationssensoren in Windtrax.....	43
Abbildung 14: Messung der N ₂ O-Prüfgaskonzentrationen (Mittelwert/Standardabweichung aus 1000 Sekunden) bei Verwendung verschiedener Schlauchmaterialien in unterschiedlichen Längen mittels einer Entnahme des Prüfgases aus einem Prüfgassack; Der graue Balken stellt den Fehlerbereich der Prüfgaskonzentration dar (1000 ppb +/- 5%); Der Referenzwert ist die gemessene N ₂ O-Prüfgaskonzentration aus dem Prüfgassack, der nur eine 20 Zentimeter lange PVC-Schlauchverbindung hat	45
Abbildung 15: Messung der N ₂ O-Prüfgaskonzentrationen (Mittelwert/Standardabweichung aus 1000 Sekunden) bei Verwendung verschiedener Schlauchmaterialien in unterschiedlichen Längen mittels einer Entnahme des Prüfgases aus einem Prüfgassack; Der graue Balken stellt den Fehlerbereich der Prüfgaskonzentration dar (1000 ppb +/- 5%); Der Referenzwert ist die gemessene N ₂ O-Prüfgaskonzentration aus dem Prüfgassack, der nur eine 20 Zentimeter lange PVC-Schlauchverbindung hat	46
Abbildung 16: Einfluss der Temperatur auf die Messung der N ₂ O-Prüfgaskonzentration (Referenzwert) - (Messreihe 1: 5-30°C in 5°C-Schritten; Messreihe 2: Start bei 25°C, Sprung auf 10°C, Erhöhung auf 20°C); Fehlerbereich Prüfgaskonzentration (1000 ppb +/- 5%)	48
Abbildung 17: Einfluss der Temperatur auf die Messung der N ₂ O-Umgebungskonzentration der Messreihe 1 (durchgehende Linie) mit vier kurzen Längen (6-6,75m) und unterschiedlichen Schlauchmaterialien und Messreihe 2 (gestrichelte Linie) mit zwei Schlauchmaterialien und Längen (PA/PVC; 6,5/45); Messreihe 1: 5-30°C in 5°C-Schritten; Messreihe 2: Start bei 25°C, Sprung auf 10°C, Erhöhung auf 20°C; Fehlerbereich Prüfgaskonzentration (1000 ppb +/- 5%)..	49
Abbildung 18: ungenaue Ausrichtung der Kurvenpeaks auf die Messlinien beider Gase (LGR, 2012)	52
Abbildung 19: exakte Ausrichtung der Kurvenpeaks auf die Messlinien beider Gase (LGR, 2012)	52
Abbildung 20: Auswirkung der Laser-Offset-Einstellung auf die Umgebungskonzentrationsmessung in Verwendung eines kurzen PA-Schlauches (6,5m).....	53
Abbildung 21: Auswirkung der Laser-Offset-Einstellung auf die Umgebungskonzentrationsmessung in Verwendung eines kurzen PA-Schlauches (90m).....	54

Abbildung 22: Auswirkung der Laser-Offset-Einstellung auf die Prüfgaskonzentrationsmessung in Verwendung eines kurzen PA-Schlauches (6,5m).....	54
Abbildung 23: Auswirkung der Laser-Offset-Einstellung auf die Prüfgaskonzentrationsmessung in Verwendung eines langen PA-Schlauches (90m).....	55
Abbildung 24: N ₂ O-Konzentrationsverläufe in einem Messzeitraum von 1200 Sekunden zur Überprüfung der Warmlaufphase bei 15°C	56
Abbildung 25: N ₂ O-Konzentrationsverläufe in einem Messzeitraum von 1200 Sekunden zur Überprüfung der Warmlaufphase bei 20°C	57
Abbildung 26: N ₂ O-Konzentrationsverläufe in einem Messzeitraum von 1200 Sekunden zur Überprüfung der Warmlaufphase bei 25°C	57
Abbildung 27: N ₂ O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 l/h, einem MOS-Wert von 0, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000	60
Abbildung 28: N ₂ O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 l/h, einem MOS-Wert von 0, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000	61
Abbildung 29: N ₂ O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 l/h, einem MOS-Wert von -0,022, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000.....	62
Abbildung 30: N ₂ O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 l/h, einem MOS-Wert von -0,022, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000.....	63
Abbildung 31: N ₂ O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 l/h, einem MOS-Wert von -0,053, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000.....	64
Abbildung 32: N ₂ O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 l/h, einem MOS-Wert von -0,053, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000.....	65
Abbildung 33: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei Rückrechnungen der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 l/h, drei Stabilitätsklassen (neutral-leicht stabil Nacht bzw. Tag und labil), einem Quellenabstand zum Konzentrationssensor (50 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000	67
Abbildung 34: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei Rückrechnungen der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 l/h, drei Stabilitätsklassen (neutral-leicht stabil Nacht bzw. Tag und labil), einem Quellenabstand zum Konzentrationssensor (100 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000	68
Abbildung 35: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei Rückrechnungen der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 l/h, drei Stabilitätsklassen (neutral-leicht stabil Nacht bzw. Tag und labil), einem Quellenabstand zum Konzentrationssensor (50 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000	69
Abbildung 36: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei Rückrechnungen der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 l/h, drei Stabilitätsklassen (neutral-leicht stabil Nacht bzw. Tag und labil), einem Quellenabstand zum Konzentrationssensor (100 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000	70
Abbildung 37: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 19.6 in einer Messhöhe von 2 Metern	72

Abbildung 38: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 19.6 in einer Messhöhe von 3 Metern	73
Abbildung 39: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 2.10 in einer Messhöhe von 2 Metern	75
Abbildung 40: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 2.10 in einer Messhöhe von 3 Metern	76
Abbildung 41: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 4.10 in einer Messhöhe von 2 Metern	78
Abbildung 42: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 4.10 in einer Messhöhe von 3 Metern	79
Abbildung 43: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von sehr labilen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 19.6 (30 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	81
Abbildung 44: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von sehr labilen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 19.6 (50 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	82
Abbildung 45: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von sehr labilen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 19.6 (90 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	83
Abbildung 46: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 2.10 (30 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	85
Abbildung 47: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 2.10 (50 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	86
Abbildung 48: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 2.10 (90 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	87
Abbildung 49: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 4.10 (30 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	89
Abbildung 50: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 4.10 (50 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	90
Abbildung 51: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 4.10 (90 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)	91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Durchgeführte Tests im Labor	33
Tabelle 2: Überblick der durchgeführten Feldmessungen (Tabellenaufbau nach Mønster et al., 2014); BG = Hintergrundmessung, KM = Konzentrationsmessung	41
Tabelle 3: veränderte Parameter in Windtrax im Rahmen der Sensitivitätsanalyse	42
Tabelle 4: veränderte Standardabweichungen bei 1-Minuten- / 10-Minuten- / 1-Stunden-Mittelwerten von unterschiedlichen Schlauchmaterialien bei drei verschiedenen Temperaturen in Anlehnung an Lebeque et al., 2016	51
Tabelle 5: Messzellentemperatur des N ₂ O/CO-Messgerätes während den Warmlaufphasenmessungen bei bestimmten Klimakammertemperaturen	56

Abkürzungsverzeichnis

allgemeine Abkürzungen:

ALSAG	Altlastensanierungsgesetz
AR	Assessment Report
BG	Background Concentration
BHKW	Blockheizkraftwerk
bLs- model	backward-Lagrangian stochastic model
CRDS	Cavity-Ring-Down-Spektroskopie
EU	Europäische Union
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GWP	Global Warming Potential
IHF	Integrated-Horizontal-Flux
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IRGA	Infrarotgasanalysator
KM	Konzentrationsmessung
MBA	Mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage
MOL	Monin-Obukhov-Stabilitätslänge
MOS	Monin-Obukhov-Stabilität
MOST	Monin-Obukhov-Stabilitätstheorie
OA-ICOS	Off-axis integrated cavity-output spectroscopy
PA	Polyamid
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTU	Power Transfer Unit
PVC	Polyvinylchlorid
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TDLS	Tunable Diode bzw. Einlinien-Laser Spektroskopie
THG	Treibhausgas
WFPS	Water filled pore space
z_0	Rauigkeitslänge

chemische Symbole:

C_2H_2	Ethin bzw. Acetylen
CH_4N_2O	Harnstoff
CO_2	Kohlendioxid
N	Stickstoff
N_2O	Distickstoffmonoxid/Lachgas
NH_3	Ammoniak
NH_4	Ammonium
NO_2	Nitrit
NO_3	Nitrat
O_3	Ozon
SF_6	Schwefelhexafluorid

Einheiten:

CO_2 -Äq.	Kohlendioxidäquivalent
Hz	Hertz
Mio.	Million
Mt.	Megatonne
NI	Normliter
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
psia	pound force per square inch absolute

1. Einleitung

Distickstoffmonoxid (N_2O), auch bekannt als Lachgas, ist eines von sechs Treibhausgasen (THG), das im 1997 erschienenen Kyoto-Protokoll dem anthropogenen Treibhauseffekt zugeschrieben worden ist und dessen Anstieg in der Atmosphäre zu beobachten ist. Die Frage nach der Reduzierung dieser Treibhausgase ist von besonderem Interesse, weil die Klimarelevanz solcher Emissionen weltweit gegeben ist. Die Besonderheiten von Lachgas sind die hohe Verweilzeit in der Atmosphäre von über 100 Jahren und das Absorptionsspektrum, welches stark zum Treibhauseffekt beiträgt. Wie im aktuell fünften Zustandsbericht des Intergovernmental Panel on Climate Change von 2018 ersichtlich, ist das hohe Treibhauspotenzial, welches rund 265 mal so klimaschädlich ist wie Kohlendioxid in Bezug auf einen Zeitraum von 100 Jahren, ebenso ein nicht zu unterschätzender Faktor. Darüber hinaus stellt Lachgas nicht nur einen Beitrag zum anthropogen verursachten Treibhauseffekt dar, sondern spielt auch eine relevante Rolle in der Schädigung des stratosphärischen Ozons. Lachgas kann auf natürlichem Wege, vor allem durch den biologischen Abbau von organischer Substanz und dem marinen Gasaustausch, bei dem das Lachgas durch Zirkulierung mit dem Oberflächenwasser in die Atmosphäre gelangt, entstehen. Die anthropogenen Quellen sind vor allem in der industriellen Produktion (Nylon, Salpetersäure, Verbrennung fossiler Rohstoffe), in der Tierhaltung und bei landwirtschaftlich genutzten Böden zu finden (N-Düngung), bei denen Verluste durch Auswaschung und Aktivität denitrifizierender Bakterien auftreten. Neben diesen großen Verursachern von N_2O kann auch in der Abfallwirtschaft bei der biologischen Behandlung von organischen Abfällen unter bestimmten Bedingungen treibhausrelevante Gasemissionen durch die Bildung von Lachgas entstehen. In technischen Behandlungsanlagen wie z.B. mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen oder Kompostierungsanlagen, in denen große Mengen an organischen Abfällen anfallen und behandelt werden, sind die Funktionsweisen der Freisetzung von Lachgas nicht vollkommen nachgewiesen, wobei dies auch auf die natürlichen Systeme wie Böden zutrifft. Zusätzlich kann auch auf Massenabfalldeponien Lachgas durch das Vorkommen von NH_3^+ entstehen, das wiederum in molekularen Stickstoff umgewandelt wird und so eine Ausgangslage für N_2O -Emissionen schafft. Dementsprechend stellt die Messung von Treibhausgasemissionen, speziell von Lachgas in der Abfallwirtschaft eine bedeutende Bedingung dar, um die Tragweite dieser Emissionen richtig einschätzen und bewerten zu können. Daraus können somit Maßnahmen vollzogen werden, um solche Emissionen zu vermeiden bzw. verringern. Die größten Hindernisse in Bezug auf die Erhebung emittierter Lachgasfrachten sind jene Standorte, bei denen große Menge an diffusen Emissionen auftreten. Aus diesem Grund sind der hohe messtechnische Aufwand bzw. die unvollständige, d.h. nicht ganzheitlich erfasste, Quantifizierung Erschwernisse, die es mit neuen Messmethoden zu beseitigen gilt. Die ursprüngliche Herangehensweise von Emissionsmessungen beruhte auf konventionellen Punktmesssystemen (Kammermesstechnik), die diffuse Emissionen klarerweise nicht vollständig erfassen und beurteilen können. Daher wurde in den vergangenen Jahren eine große Anzahl an internationalen Studien durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit optischer Messverfahren in Verbindung mit meteorologischen Messungen und Ausbreitungsmodellen (mikrometeorologische Methode) bzw. mit einem Tracergas (dynamische oder statische Tracergasmethode) zu überprüfen. Deswegen liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Entwicklung eines innovativen

Messverfahrens zur ganzheitlichen Erfassung von diffusen Lachgasemissionen, basierend auf einer kontinuierlichen Messung von N_2O -Konzentrationen unter Verwendung eines $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ -Messgerätes von Los Gatos Research (LGR), der sich auf der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS) stützt. In einer Reihe von Laborversuchen wird das verwendete Messgerät überprüft als Zweck für eine vollständige Einsicht in die Eigenschaften des Messgerätes während Messvorgängen. Daraus werden in dem Simulationsprogramm Windtrax verschiedene meteorologische Szenarien durchgeführt, um schließlich die erarbeitete Quantifizierungsmethode mittels synthetischen Gasfreisetzungen im Freiland zu validieren bzw. verifizieren.

1.1 Ziel und Forschungsfragen der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Messverfahrens von diffusen Lachgasemissionen, die mithilfe eines $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ -Messgerätes unterstützt wird. Dabei wird das Messgerät selbst auf ihre Funktionalität bzw. Praktikabilität untersucht, Vorversuche im Labor durchgeführt, Sensitivitätsanalysen mittels eines Ausbreitungsmodells abgehandelt und schlussendlich die theoretischen Überlegungen in Feldversuchen überprüft. Basis der Überlegungen sind die Ansätze von bisherigen Emissionsmessungen bzw. internationalen Studien, die Anreize und Vorschläge für diese Arbeit geben. Die daraus resultierenden Forschungsfragen lauten:

- Wie und bei welchen Prozessen entsteht Lachgas?
- Welche Vorgänge in der Abfallwirtschaft tragen maßgeblich zur Bildung von Lachgas bei?
- Welche Konzentrationsmessmethoden gibt es um Lachgas zu bestimmen?
- Welche Quantifizierungsmethoden mithilfe von CRDS/OA-ICOS-(Off-axis-integrated cavity-output spectroscopy) Messungen bestehen?
- Wie wirkt sich die Messanordnung der N_2O -Konzentrationsmessung unter Einbeziehung der mikrometeorologischen Parameter auf die Emissionsmodellierung (mithilfe des Lagrang'schen Partikelmodells (Windtrax) aus?
- Inwieweit kann die in der Theorie entwickelte Quantifizierungsmethode im Feld mithilfe von synthetischen Freisetzungsversuchen umgesetzt werden?
- In welchem Maße kann das verwendete $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ -Messgerät zur Bestimmung von diffusen N_2O -Quellen eingesetzt werden?

2. Stand des Wissens

Das folgende Kapitel gibt einen Einblick in das Konzept des Stickstoffkreislaufes und im Speziellen der Entstehung von Lachgas. Des Weiteren folgt ein Überblick über die Situation in der Abfallwirtschaft bezüglich des Auftretens von Lachgas und der möglichen Vorkommnisse bei technischen Abfallbehandlungsanlagen. Außerdem werden unterschiedliche Methoden zur Quantifizierung von diffusen N_2O -Emissionen vorgestellt.

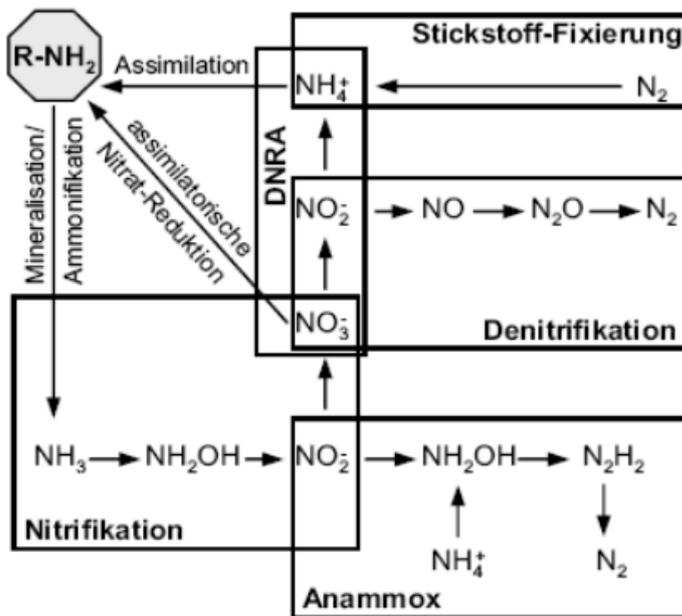


Abbildung 1: mikrobiologischer Stickstoffkreislauf (Schübl, 2014)

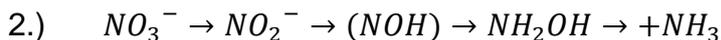
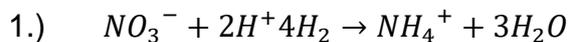
2.1 Lachgas und Lachgasbildung

In den folgenden drei Unterkapiteln wird auf die drei Teilprozesse des Stickstoffkreislaufes eingegangen in denen Lachgas entstehen kann. Diese umfassen die Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation, die im Folgenden näher beschrieben werden.

2.1.1 Ammonifikation

Die Ammonifikation wird als mikrobieller Abbau von organischen N-Verbindungen zu NH_4^+/NH_3 beschrieben. Dieser Vorgang erfolgt immer dann, wenn Mikroorganismen Proteine als Energie- und C-Quelle nutzen (Buchheister, 2002). In einem ersten Schritt, der Proteolyse, werden Aminosäuren von Proteinen abgespalten. Danach schließt die Desaminierung an bei der die Abspaltung der Aminogruppe aus einer u.a. Aminosäure erfolgt. Dabei wird der Aminosäure-N in NH_4^+ bzw. NH_3 überführt. Ob die Ammonifikationsprodukte NH_3 und NH_4^+ im Substrat verbleiben oder aus dem System ausgetragen werden, bestimmen vor allem chemisch-physikalische Reaktionen (Fuchs und Schlegel, 2017). Die Ammonifikationsprodukte NH_4^+ bzw. NH_3 sind leicht wasserlöslich (Falbe and Regitz, 1995). Sofern entsprechende Ionen vorhanden sind und die Sättigungskonzentration der Lösung überschritten wird, können Salze ausfallen. Wie organische N-Verbindungen können auch anorganische ebenfalls ammonifiziert werden. Dieser Prozess wird als Nitratammonifikation bezeichnet bei dem NO_3^- zu NH_4^+ bzw. NH_3 biologisch umgesetzt wird (Körner,

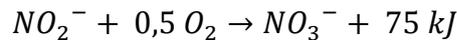
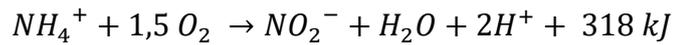
2008). Die zwei möglichen Endprodukte entstehen aus einem assimilatorischen (1.) und dissimilatorischen (2.) Vorgang. Bei der assimilatorischen Nitratammonifikation verläuft der Prozess für gewöhnlich sehr langsam ab, da das Vorhandensein von NH_4^+ den Stickstoffabbau hemmen kann. Somit wird nur so viel Ammonium produziert, wie für das Zellenwachstum benötigt wird (Tiedje et al., 1982). Bei der dissimilatorischen Nitratammonifikation wird NO_3^- als hauptsächlicher Elektronenakzeptor für die Atmung genutzt. Die möglichen Zwischenprodukte sind NO_2^- , Nitroxyl (NOH) bzw. Hydroxylamin (NH_2OH). Diese Art von Nitratammonifikation (2.) ist üblicherweise ein anaerober Prozess, kann jedoch auch bei geringen O_2 -Konzentrationen stattfinden. Eine Vielzahl von Bakterien kann zu dieser Art von Nitratammonifikation (2.) beitragen wie z.B. *Aeromonas*, *Vibrio*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Arthobacter* spp. (Bonin et al., 1989; Knowles, 1982; Page et al., 2003). Im Zuge einer unvollständigen Reaktion kann dieser Prozess (2.) als Verursacher von Lachgas beschrieben werden (Thomson et al., 2012). Dies ist eine Möglichkeit bei der N_2O als Zwischenprodukt bei der Reduzierung von NO_3^- zu NH_4^+ im Stickstoffkreislauf entstehen kann.



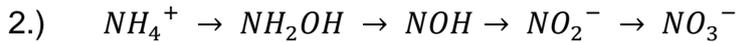
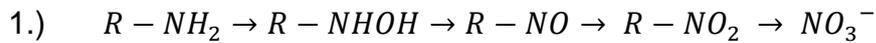
Formel 1: assimilatorische und dissimilatorische Nitratammonifikation

2.1.2 Nitrifikation

Als Nitrifikation wird im Allgemeinen die autotrophe, d.h. die von sich selbst ernährenden Mikroorganismen, Umsetzung von NH_4^+ über NO_2^- zu NO_3^- bezeichnet. Darüber hinaus kann auch die Oxidation aller anorganischen und organischen reduzierenden N-Verbindungen eingeschlossen werden. Durch diese breiter gefasste Definition werden auch die Aktivitäten heterotropher Nitrifikanten mit erfasst (Körner, 2008). Bei der autotrophen Nitrifikation wird in der ersten Stufe durch „Nitroso-Bakterien“ (z.B. *Nitrosomonas*, etc.) NH_4^+ zu NO_2^- oxidiert. In der zweiten Stufe wird NO_2^- mittels „Nitro-Bakterien“ (z.B. *Nitrobacter*, etc.) zu NO_3^- umgesetzt (Mudrack and Kunst, 1988; Formel 2). Bei der heterotrophen Nitrifikation hingegen ist der Kenntnisstand im Vergleich zur autotrophen gering, allerdings kann man vor allem die unterschiedlich ausführenden Mikroorganismen benennen. Bei dieser Stickstoffumwandlung sind vor allem Pilze, z.B. *Aspergillus* und Bakterien (z.B. *Pseudomonas*) befähigt. Sowohl organische als auch anorganische N-Verbindungen können diese Art der Nitrifikation auslösen (Körner, 2008). Wie in Abbildung 1 ersichtlich, kann Lachgas bei der autotrophen Nitrifikation auf der Zwischenstufe des Hydroxylamins (H_2NOH) gebildet werden. Dabei wird N_2O als gasförmiges Nebenprodukt abgespalten und freigesetzt (Cuhls und Clemens, 2012). Bei der heterotrophen Nitrifikation (Formel 3) kann von organischen (1.) oder anorganischen (2.) Stickstoffverbindungen ausgegangen werden, wobei als Abbauprodukte NO_3^- , NO_2^- , Hydroxylamin (NH_2OH), Nitroso und Nitro- Verbindungen und auch NO und N_2O in teilweise sehr geringen Mengen entstehen können (Anderson et al., 1993; Verstraete, 1975).



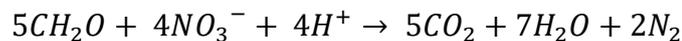
Formel 2: Autotrophe Nitrifikation (Körner, 2008)



Formel 3: Heterotrophe Nitrifikation (Körner, 2008)

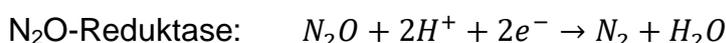
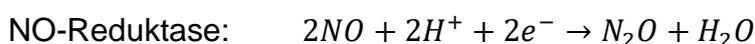
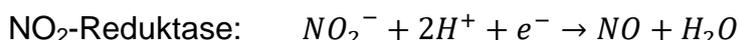
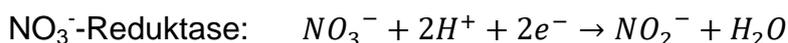
2.1.3 Denitrifikation

Eine Denitrifikation ist die Reduktion von ionischen N-Verbindungen (NO_3^- ; NO_2^-) zu N-Oxiden und N_2 . Diese Weise der Stickstoffumwandlung kann auf biologischem und chemischem Weg erfolgen (Knowles, 1982). Eine weitere Form der Reduktion von NO_3^- und NO_2^- zu NH_4^+ ist die im Kapitel 2.1.1 beschriebene Nitratammonifikation. Die biologische Denitrifikation mit N_2 als wesentliches Endprodukt ist eine Form der anaeroben Atmung bei der NO_3^- an Stelle von O_2 als terminaler Elektronenakzeptor genutzt wird. NO_3^- wird dabei schrittweise bis zu N_2 reduziert (Kleber und Schlee, 1991). Da es sich meistens um einen heterotrophen Vorgang handelt, wird neben NO_3^- auch eine organische C-Quelle benötigt. Somit ergibt sich folgende Gesamtreaktion der Denitrifikation unter der Voraussetzung einer vollständigen Umsetzung zu N_2 (Ingwersen et al., 1999).



Formel 4: Gesamtreaktion der Denitrifikation

Die Denitrifikation verläuft über mehrere Zwischenstufen (Formel 5). Es besteht in manchen Systemen die Möglichkeit, dass ein Teil der gasförmigen Komponenten NO und N_2O vor einer Weiterreduktion in die Gasphase übergehen. Darüber hinaus kann es zu einer Akkumulation der gasförmigen und festen Zwischenprodukte kommen, da die beteiligten Reduktasen in verschiedenen Systemen unterschiedlich aktiv sein können. Aus diesem Grund kann das Verhältnis zwischen entstehenden N-haltigen Zwischen- und Endprodukten dementsprechend stark variieren, d.h. der N_2O -Anteil an der Gesamt-denitrifikation kann zwischen 0-100 % betragen (Hwang und Hanaki, 2000).



Formel 5: Zwischenstufen der Denitrifikation

Die beteiligten Bakterienarten finden sich in dieser Stickstoffumwandlung in einer großen Anzahl wieder, wobei die meisten fakultativ anaerob und heterotroph sind, wie zum Beispiel *Pseudomonas* spp. und *Alcaligenes* spp. (Knowles, 1982).

2.2 Einflussfaktoren auf die Lachgasbildung

In diesem Kapitel werden die Einflussfaktoren der Lachgasbildung beschrieben, welche entscheidende Einwirkungen auf die Entstehung haben.

Die Milieubedingungen für die einzelnen Prozesse des Stickstoffkreislaufes sind von essentieller Bedeutung, da sie maßgeblich die Effizienz und damit das Ausmaß der Lachgasbildung bestimmen. Wie in Kapitel 2.1 Lachgas und Lachgasbildung beschrieben, werden auch hier die drei entscheidenden Prozesse der Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation dargelegt. Der Wissensstand dieser Teilbereiche des N-Kreislaufes ist sehr unterschiedlich. So ist die Ammonifikation in hohem Maße erforscht und die Bedeutung der vorherrschenden Milieubedingungen festgestellt, da die Löslichkeit von NH_4^+ bzw. NH_3 in Wasser, die Lage der Gleichgewichte zwischen NH_4^+ und NH_3 in der Lösung sowie NH_3 in der Lösung und in der Gasphase wesentlich davon beeinflusst werden (Falbe und Regitz, 1995; Fuchs und Schlegel, 2017). Die Denitrifikation betreffend ist die Kenntnis ebenfalls ausreichend, welche in ein angemessenes NO_3^- -Angebot, einen O_2 -Mangel und die Verfügbarkeit organischer C-Quellen als entscheidende Randbedingungen mündet (Tiedje et al., 1982). Dahingegen ist das Wissen über die beeinflussenden Parameter der autotrophen und heterotrophen Nitrifikation nur in geringem Maße vorhanden. So konnte, die autotrophe Nitrifikation betreffend, bei einem Laborexperiment von Udert et al. (2003) keine vollständige Ammoniumumsetzung erzielt werden, obwohl die bekannten limitierenden Faktoren ausgeschlossen wurden. Die heterotrophe Nitrifikation ist im Vergleich zur autotrophen noch weniger erforscht, womit vor allem bekannt ist, dass eine große Anzahl an verschiedenen Mikroorganismen an diesem Prozess beteiligt ist (Verstraete, 1975).

Generell kann die N_2O -Bildung als Leckstrom im Nitrifikations- bzw. Denitrifikationsprozess angesehen werden. So wird bei ungünstigen Bedingungen für den Substratabbau die Oxidation von Ammonium zu Nitrat (Nitrifikation) bzw. die Reduktion von Nitrat zu molekularem Stickstoff (Denitrifikation) nur unvollständig durchgeführt. In beiden Fällen wird das Zwischenprodukt N_2O freigesetzt (Firestone und Davidson, 1989).

2.2.1.1.1 Sauerstoff

Die einzelnen Vorgänge, u.a. die Proteolyse und Desaminierung, der Nitratammonifikation können sowohl im aeroben als auch im anaeroben Milieu ablaufen, ausgenommen der im anaeroben Bereich vollzogene Schritt der Decarboxylierung. Daraus schließt sich, dass der Sauerstoffgehalt die biologische $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Bildung nicht in großem Maße beeinflusst (Britannica, 2002; Fuchs und Schlegel, 2017). Trotzdem hat eine Belüftung deutliche Einflüsse auf chemisch-physikalische Reaktionen von NH_4^+ bzw. NH_3 . Dabei kann eine Forcierung der Belüftung ein verstärktes Entweichen von NH_3 aus dem Substrat zur Folge haben. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit einer indirekten Beeinflussung des NH_3 -Austrags durch die Belüftung, da diese die Temperatur und den pH-Wert des Substrates verändern (Falbe und Regitz, 1995; Fenn et al., 1981; Gebel, 1991).

Die autotrophe Nitrifikation ist ein oxidativer Prozess, der Sauerstoff, bevorzugt in molekularer Form, benötigt (Dua et al., 1979). Diese Aussage bestätigen auch Schmidt und Bock (1997), dass autotrophe Nitrifikation nur strikt aerob erfolgt, wobei das Sauerstoffangebot aus diesem Grund geschwindigkeitsbestimmend für diesen Prozess ist (Beck, 1979). In diesem Zusammenhang benötigen NO_2 -Oxidierer mehr O_2 als NH_4^+ -Oxidierer (Udert et al., 2003). Dennoch können gewisse autotrophe Nitrifikanten auch unter anoxischen Bedingungen bestehen, wobei diese dann abweichende Stoffwechselprozesse vollziehen (Abeliovich und Vonhak, 1992). Dabei werden unter O_2 -limitierenden Bedingungen signifikante Mengen an NO und N_2O gebildet (Simek, 2000). Die heterotrophe Nitrifikation ist ebenso eine oxidative Reaktion, jedoch ist die Kenntnis über den Einfluss von Sauerstoff sehr gering (Robertson und Kuenen, 1992).

Die Denitrifikation findet generell erst in sauerstofffreiem Milieu statt. Die Gründe dafür bestehen in einem etwas geringeren Energiegewinn im Vergleich zur O_2 -Sauerstoffatmung und der reversiblen Unterdrückung der an Denitrifikation beteiligten Reduktasen durch Sauerstoff (Buchheister, 2002; Knowles, 1982). Ein Wechsel der O_2 -Konzentrationen kann auch zu einer Verschiebung des Verhältnisses von N_2 zu N_2O führen (Knowles, 1982).

2.2.1.1.2 Temperatur

Die Temperatur betreffend nimmt die Leistungsfähigkeit der Ammonifikation mit steigender Temperatur zu, wobei das Optimum zwischen 50 und 70 °C liegt (Scheffer und Schachtschnabel, 2002). Dabei verringert sich wiederum die Löslichkeit von $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ in Wasser mit zunehmender Temperatur (Falbe und Regitz, 1995).

Die autotrophen Nitrifikanten sind in einem sehr breiten Temperaturspektrum überlebensfähig, das Optimum liegt zwischen 15 und 40 °C (Kuntze et al., 1994; Wagner et al., 2002). Jedoch liegt das Wachstumsoptimum der Organismen unter dem Nitrifikationsoptimum (Buchheister, 2002). Die heterotrophe Nitrifikation ist nur im mesophilen Bereich wirklich erforscht, bei der eine optimale Temperatur zwischen 37 und 40 °C angegeben werden kann (Verstraete, 1975). Trotzdem konnten auch im thermophilen Milieu Bakterien gefunden werden, die optimale Nitrifikationstemperaturen von 65°C und optimale Wachstumstemperaturen von 55 bis 60 °C benötigen (Mével und Prieur, 2000). Generell sind Nitrifikanten bei höheren Temperaturen über 50°C inaktiv und werden erst darunter aktiv. Daher gelten Temperaturen < 45°C als risikoreich für die Entstehung von Lachgas in Rotteprozessen (Cuhls and Clemens, 2012).

Die meisten Denitrifikanten sind mesophil veranlagt, d.h. das Temperaturoptimum liegt zwischen 18 und 30 °C (Kuntze et al., 1994). Daraus ist zu schließen, dass neben der Intensität der Denitrifikation die Temperatur auch ein Verschieben des Verhältnisses der entstehenden Produkte bewirkt. Wenn eine Temperatur von > 15°C vorherrscht, dominiert N_2 , wohingegen bei Temperaturen darunter der Anteil an Denitrifikationsprodukten von N_2O ansteigt (Aulakh et al., 1984).

2.2.1.1.3 pH-Wert

Die Ammonifikation benötigt als optimale Bedingung einen pH-Wert von 5 bis 8. Jeglicher pH-Wert, der kleiner als 5 beträgt, führt zu einer Abnahme der Ammonifikationsrate (Scheffer und Schachtschnabel, 2002). Dagegen können auch hohe pH-Werte mit veränderten mikrobiellen Populationen zu einer Verringerung der

Ammonifikationsrate führen. Außerdem ist der pH-Wert für die Entwicklung von chemisch-physikalischen Reaktionen verantwortlich, da ein hoher pH-Wert das $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Gleichgewicht zugunsten von NH_3 verschiebt (Norlin et al., 2002).

Die autotrophe Nitrifikation erfolgt generell bei pH-Werten zwischen 4 und 10. Die optimalen pH-Werte dieses in Formel 2: Autotrophe Nitrifikation (Körner, 2008) dargestellten Prozesses liegen zwischen 6,5 und 8 (Rheinheimer et al., 1988). Die Mikroorganismen, die eine NH_4^+ -Oxidation vornehmen, entwickeln sich am besten in neutralem bis alkalischem Milieu (Alexander, 1977). Bei pH-Werten unter 6 besteht die Möglichkeit, dass ein Nitrifikationsprozess nur noch in geringem Maße stattfindet (Beck, 1979). Die heterotrophe Nitrifikation hat ähnliche pH-Bereiche wie die autotrophe von 3 bis 10 (Kiefer, 1992).

Die Denitrifikation hat einen pH-Bereich zwischen 4 und 11, wobei sich das Optimum zwischen 6 und 8 befindet (Prakasam und Loehr, 1972; Scheffer und Schachtschnabel, 2002). In diesem Zusammenhang erhöht jedoch ein abnehmender pH-Wert den Anteil an N_2O in den Denitrifikationsprodukten (Firestone, 1980).

2.2.1.1.4 Wassergehalt

Generell gibt es ab einem Wassergehalt von $< 20\%$ im Substrat keine mikrobielle Aktivität und jeglicher Umsetzungsprozess kommt zum Erliegen. Dementsprechend gilt dies für die gesamten Um- und Abbauprozesse im Stickstoffkreislauf. Im Zuge der Ammonifikation bestimmt der Wassergehalt den $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Anteil der in Lösung gehen kann (Falbe and Regitz, 1995). Diese Abhängigkeit bestimmt daher den NH_3 -Austrag in die Gasphase, da dieser nur stattfinden kann, wenn Komponenten in gelöster Form vorliegen (Norlin et al., 2002).

Die Nitrifikation kann sowohl bei zu niedrigem als auch bei einem zu hohen Wassergehalt gehemmt werden, da Wasser den Sauerstoff in den Poren verdrängt. Für eine optimale Nitrifikationsleistung werden 50 bis 70% Wassergehalt benötigt (Alexander, 1977).

Die Denitrifikation kann bei steigendem Wassergehalt, d.h. $> 20\%$ ihre Umsetzung begünstigen, da eine feuchte Umgebung die Hemmung der O_2 -Diffusion und somit die Verdrängung von O_2 durch Wasser verstärkt (Kiefer, 1992).

2.2.1.1.5 Substrat

Die Bedingung für eine Ammonifikation ist das Vorhandensein von organischen Stickstoffverbindungen wie Proteinen, Peptiden, Aminosäuren, Aminen bzw. Säureamiden (Fuchs und Schlegel, 2017). Dabei spielt der Anteil dieser Verbindungen im Substrat eine große Rolle, ob das gebildete NH_4^+ vollständig in mikrobielle Biomasse immobilisiert wird oder ob es als Metabolismusüberschussprodukt entsteht (Norlin et al., 2002).

Die autotrophe Nitrifikation ist grundsätzlich in verschiedenen Ökosystemen vertreten (Gewässer, Klärschlamm, Böden), wobei hier eine Voraussetzung, neben Sauerstoff, das Vorkommen von NH_4^+ bzw. NH_3 ist (Schmidt et al., 2002). Die heterotrophe Nitrifikation benötigt hingegen organische Kohlenstoffquellen für ihren Stoffwechsel, die jedoch nur bei einigen speziellen Verbindungen einsetzt, z.B. Salze, organischer Säuren und Oxime (Brierley und Wood, 2001).

In Bezug auf Denitrifikationsvorgänge ist die NO_3^- -Versorgung die Grundvoraussetzung für das Zustandekommen dieses Prozesses, daher regelt das NO_3^- -Angebot die Denitrifikationsrate bei geringen NO_3^- -Konzentrationen (Knowles,

1982). Eine geringe Anzahl an Denitrifikanten lebt autotroph und nutzt neben NO_3^- auch H_2 , CO_2 oder reduzierte Schwefelverbindungen als weiteres Substrat. Die Mehrheit ist jedoch heterotroph womit eine Abhängigkeit von organischen Kohlenstoffverbindungen für die Aktivität der beteiligten Mikroorganismen erfolgt (Knowles, 1982).

2.2.1.1.6 Hemmstoffe

Die üblichen Hemmwirkungen der Nitrifikation werden von Zwischenprodukten wie $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$, NH_2OH ausgelöst. Jedoch kann auch ein Überangebot an $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ stark hemmend wirken. Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass die Anreicherung des Nitrifikationsendproduktes NO_3^- limitierenden Effekt auf den Prozess hat (Beck, 1979; Udert et al., 2003).

Die Denitrifikation betreffend gibt es eine Menge an Substanzen, die hemmend wirken können. Darunter befinden sich Acetylen, Cyanide, Schwefelverbindungen, Buttersäure und Salze (Buchheister, 2002). Wie bei anderen Prozessen können auch bei diesem Ausgangs- und Zwischenprodukte den Vorgang einschränken. In diesem Fall kann NO_3^- in höheren Konzentrationen zur Anreicherung von NO_2^- führen und somit die N_2O -Reduktase hemmen. Dennoch kann auch NO_2^- eine Verzögerung der NO_3^- -Umsetzung bewirken und gleichermaßen die N_2O -Umsetzung stören (Knowles, 1982).

2.3 Situation in der Abfallwirtschaft

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über Situation in der Abfallwirtschaft, wobei im ersten Unterkapitel auf die die Relevanz der Treibhausgase, im Besonderen des Lachgases eingegangen wird. Im zweiten Unterkapitel liegt die Fokussierung auf der Entstehung von Lachgas bezüglich der lachgasfreisetzenden Standorte in der Abfallwirtschaft.

2.3.1 Relevanz der Treibhausgase

Lachgas ist neben Kohlendioxid und Methan das drittbedeutendste Treibhausgas. Dem IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) zu Folge beträgt im 2014 erschienenen fünften Assessment Report (AR5) das Klimapotenzial (Global Warming Potential) von Lachgas 265 Kohlendioxidäquivalente (CO_2 -Äq.). Im Vergleich dazu wurden im zweiten und vierten Assessment-Report Werte von 310 bzw. 298 CO_2 -Äq. ermittelt (IPCC, 2013). Das Kohlendioxidäquivalent stellt eine Maßeinheit für den Vergleich von Emissionen unterschiedlicher Treibhausgase dar. Dabei wird die äquivalente CO_2 -Emission ermittelt, indem die Emission eines Treibhausgases mit seinem Globalen Erwärmungspotential (GWP) für einen festgelegten Zeitraum multipliziert wird. In den Assessment Reports (AR) des IPCC wird ein Zeitraum von 100 Jahren für die Berechnung des Kohlendioxidäquivalents angesetzt (BMVBS, 2016).

Die Treibhausgasemissionen in Österreich lagen laut dem Klimaschutzbericht 2018 des Umweltbundesamtes im Jahr 2016 bei etwa 79,7 Mio. Tonnen CO_2 -Äquivalenten. Die gesamten Treibhausgasemissionen, ebenfalls als CO_2 -Äquivalent ermittelt sind im Vergleich vom Jahr 1990 zu 2016 um 1,2 % gestiegen. Im Gegensatz dazu fand eine Abnahme der N_2O -Emissionen in diesem Zeitraum um

16,7 % statt. Im Bereich der Abfallwirtschaft wirkt sich der generelle Trend auf eine Abnahme der N₂O-Emissionen um 58 % im Zeitraum zwischen 1990 und 2015 aus. Der maßgebliche Faktor ist die Einführung von abfallwirtschaftlichen Richtlinien, die vor allem die Abfalltrennung, Wiederverwendung und Recyclingmaßnahmen beinhalten. Außerdem trägt eine Vielzahl an Behandlungsmaßnahmen zu dieser Abnahme bei, bei der maßgebend Vorbehandlungen von Abfällen mit einfließen. Darüber hinaus ist auch der Anteil an deponiertem Abfall in gleicher Weise zurückgegangen (Anderl et al., 2017). Im europäischen Abfallwirtschaftssektor nahmen die N₂O-Emissionen, die einen Anteil von 3,2 % an den Gesamtemissionen beanspruchen, im gleichen Zeitraum um 42 % ab (EEA, 2017). Auf EU-Ebene lagen die Treibhausgasemissionen im Jahr 2015 bei etwa 4452 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalenten. Dies stellte wie in Österreich ebenfalls eine Reduzierung der gesamten Treibhausgasemissionen dar, die eine Abnahme von 22 % im Jahr 2015 gegenüber dem Jahr 1990 ausmachten. Die N₂O-Emissionen, die einen Anteil von 5,5 % an den Treibhausgasemissionen in der EU ausmachen, konnten im Jahr 2015 im Vergleich zum Jahr 1990 um 38 % verringert werden (EEA, 2014).

Der im Allgemeinen abnehmende Trend sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass eine Quantifizierung der Treibhausgasemissionen, in diesem Fall insbesondere Lachgasemissionen, notwendig ist, um zukünftige Aussagen über das Ansteigen oder die Abnahme von solchen Emissionen treffen zu können. Dennoch muss angemerkt werden, dass die Generierung dieser Daten für z.B. CH₄ und N₂O-Emissionen meist auf Annahmen basiert, welche in Inventar- und Klimaberichten jeglicher Art einfließen. Darüber hinaus kann für das Erreichen der Klimaziele von 2030 und 2050 eine genaue Feststellung der Treibhausgase eine Erleichterung darstellen, um zielführende Maßnahmen zu setzen.

2.3.2 Entstehung von Lachgas

2.3.2.1 Kompostierung

Die Kompostierung ist der Abbau von organischer Substanz mittels Sauerstoff aus der Luft durch Destruenten. Das Ziel der Kompostierung ist einerseits der rasche und verlustarme Abbau und Umbau der organischen Substanz und andererseits der Aufbau von stabilen, pflanzenverträglichen Humussubstanzen (Fischer und Jauch, 1999). Aus verfahrenstechnischen Gründen wird die Kompostierung in drei Prozessschritte unterteilt. Diese besteht aus Hauptrotte bzw. Intensivrotte, Nachrotte und Nachlagerung bzw. Kompostreife. Dennoch muss beachtet werden, dass die Abgrenzung der Prozessschritte aufgrund des biologischen Charakters des Gesamtprozesses nicht möglich ist (Lampert und Neubauer, 2015).

Die Hauptkomponente, welche für einen zügigen Abbau sorgt, ist das C/N-Verhältnis. Die Mikroorganismen benötigen genügend Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N), welche in einem Verhältnis von 35 bis 25 vorliegen sollten. Bei einem zu weiten C/N-Verhältnis stagniert der Abbau, bei einem zu engen erhöht sich die Gefahr von Stickstoffemissionen (Ammoniak). Da der Abbauprozess bei der Kompostierung mit Hilfe von Mikroorganismen erfolgt und diese während der Rotte Kohlendioxid (CO₂) freisetzen, verengt sich das C/N-Verhältnis. Dementsprechend kann ein enges C/N-Verhältnis im Ausgangsmaterial einen erheblichen Stickstoffüberschuss hervorrufen womit sich eine Erhöhung der Ammoniakemissionen und in weiterer Folge eine Lachgasbildung ableiten lässt. Zusammenfassend ist die Prämisse für das Erreichen

einer Minimierung der Lachgasbildung bei der Kompostierung vor allem das Einstellen des C/N-Verhältnis zwischen 25 und 35 (Cuhls und Clemens, 2012).

Neben dem C/N-Verhältnis stellen auch die Sauerstoffversorgung und -verteilung, als auch die Temperatur in der Rottemiete entscheidende Faktoren für die Höhe der Lachgasemissionen dar. Schartel et al. (1997) wiesen außerdem nach, dass für die Bildung von N_2O auch die Verfügbarkeit von Reduktionsäquivalenten ausschlaggebend ist, womit es bei Vorhandensein von Nitrat und bei Sauerstoffmangel spontan zu einer N_2O -Bildung kommen kann. Solch eine Denitrifikation aus NO_3^- kann direkt am Anfang der Heißrotte erfolgen und zu einer kurzen N_2O -Freisetzung führen. Danach sind N_2O - und NO -Auftreten unbedeutend bis eine Nitrifikation im Rotteprozess beginnt, die Temperaturen von über 45 °C benötigt.

Eine weitere Möglichkeit für die Erhöhung der Aktivität aerober Prozesse ist das Umsetzen, die eine Durchmischung, Homogenisierung und Auflockerung beinhaltet. Dieser Vorgang fördert den Gasaustausch, die Wärmeabfuhr und die Wasserverdunstung der jedoch eine Zerkleinerung des Rotteguts und eine daraus folgende Verkleinerung des Luftporenvolumens mit sich bringt. In Bezug auf die Nachrotte führt eine geringere Umsetzintensität zu niedrigeren Emissionsraten. Dies hat geringere Wärmeverluste und Sauerstoffnachlieferungen zur Folge, die beide die Lachgasbildung in der Nachrotte unterdrücken (Cuhls und Clemens, 2012). Dementsprechend kann bei Umsetzvorgängen mit Temperatureinbrüchen in Nachrottephasen die N_2O - und NO -Bildung ausgelöst werden (Cuhls et al., 2014).

Der Rotteprozess bewirkt vor allem CH_4 und N_2O -Emissionen, wobei diese gegenläufig auftreten. Grundsätzlich ist die Kompostierung ein aerober Prozess, bei dem Methanemissionen unterdrückt werden. Jedoch kann es in einer Rottemiete vorkommen, dass sich sauerstofffreie Zonen bilden in denen Methan entsteht. Dies wird durch häufiges Umsetzen der Miete verhindert, wodurch aber die N_2O -Bildung gefördert wird. Zu Beginn der thermophilen Rotte sollte daher eine Reduktion der CH_4 Bildung und im fortgeschrittenen Rottestadium eine Minimierung der N_2O -Bildung angestrebt werden. Daraus schließt sich eine höhere Umsetzhäufigkeit während der thermophilen Hauptrotte und eine reduzierte mechanische Bearbeitung in der anschließenden Abkühlungsphase. In Bezug auf Temperatureinfluss auf Lachgasemissionen treten diese erst bei Temperaturen von < 50 °C auf, vor allem in der zweiten mesophilen Phase, da vorher ein starker Kohlenstoffabbau stattgefunden hat. Des Weiteren finden N_2O -Freisetzungen statt wenn das Stickstoffangebot im großen Maße vorhanden ist, aber noch keine NH_3 -Bildung eingesetzt hat bzw. schon wieder abgeklungen ist (Cuhls und Clemens, 2012). Zusammenfassend bedeutet eine Optimierung immer einen Kompromiss, wobei eine Kombination von optimalen Strukturverhältnissen, C/N-Verhältnis und Umsetzintervallen anzustreben ist.

2.3.2.2 *Biogasanlagen*

Der Zweck einer Biogasanlage liegt in der Erzeugung von brennbarem Gas durch die Vergärung von Biomasse. Im Zuge des Vergärungsprozesses können Lachgasemissionen an verschiedenen Orten einer Biogasanlage festgestellt werden. Die Intensität der Emission ist vor allem abhängig von dem verwendeten Substrat und dem Aufbau der Biogasanlage.

Der Einsatz von Substraten kann von unterschiedlicher Art sein, die von nachwachsenden Rohstoffen (z.B. Mais- und Grünsilage, Grünroggen,

Getreideschrot, etc.) bis zu Wirtschaftsdünger (z.B. Schweinegülle, Hühnerkot, etc.) reicht (Liebetrau et al., 2011). Ebenso ist die Vergärung von organischen Abfällen wie z.B. Lebensmittelabfälle und Klärschlämmen in einer Biogasanlage möglich. In Bezug auf Lachgasemissionen sind stickstoffhaltige Substrate von besonderer Bedeutung. Beispielhaft gibt es im Bereich der Wirtschaftsdünger große Unterschiede der Gesamtstickstoffgehalte. So hat Hühnermist einen fast sechsmal so großen Gesamt-N-Gehalt wie Rindermist (LKHS, n.d.).

Ein weiterer essentieller Faktor für das Entstehen bzw. Austreten von Lachgasemissionen ist der Aufbau der Biogasanlage. In einer Studie von Liebetrau et al. (2011) konnten das Beschickungssystem, der Anmischbehälter für die Silage, das Gärrückstandslager und das Blockheizkraftwerk (BHKW) als potentielle Quellen für N_2O ausgemacht werden. Als größter Emittent kann das Gärrückstandslager beschrieben werden. Vor allem ein offenes bzw. nicht gasdicht abgedecktes Lager ist anfällig für einen hohen N_2O -Austrag. Dabei spielen die äußeren Rahmenbedingungen und die Betriebsweise der Biogasanlage eine entscheidende Rolle. Dies kann jedoch durch ein gasdichtes Foliendach bzw. Tragluftfoliendach aus PVC verringert werden. Somit sind die Wetterverhältnisse (Außentemperatur, Windverhältnisse), die Temperatur und der Füllstand des Gärrestlagers sowie die Schwimmdeckenbildung maßgebliche Bedingungen. Grundsätzlich sind an diesem Anlagenort die freigesetzten Emissionen vor allem von der Prozessführung abhängig (z.B. Temperatur der Vergärungsstufe, H_2 -Konzentration). In Anlehnung an die vorherrschende Temperatur kann bei einer erhöhten Temperatur die bakterielle Umsetzung effizienter vonstattengehen und vermehrte Lachgasbildung mit sich bringen. Die H_2 -Konzentration ist vor allem in der Essigsäurephase des Vergärungsprozesses relevant, da ein Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks den Stoffwechsel der acetogenen Bakterien hemmt und die Freisetzung von Lachgas dementsprechend abnimmt (FNR, s.a.). In Bezug auf N_2O -Emissionen stehen das BHKW und die Aufbereitung des Substrates an zweiter Stelle. Danach folgt die Beschickung, die aber eine untergeordnete Rolle spielt. Alle aufgezählten Anlagenteile aus denen Lachgas austritt, sind Quellen, die im Normalbetrieb vorkommen und deren Ursache meistens Lecks oder undichte Stellen sind. Neben den zuvor erwähnten Quellen gibt es auch die Möglichkeit, dass N_2O durch Havarien oder unsachgemäßen Betrieb freigesetzt wird. Ein Anlagenort bei dem Lachgasemissionen nicht nachweisbar sind, ist die Silagelagerung, da die Silierung eine Haltbarmachung des pflanzlichen Materials verfolgt und damit Umsetzungsprozesse weitestgehend verhindert.

Schließlich kann auch ein Biofilter, der zur Reinigung von weniger stark belasteten Abgasströme aus dem Bereich der Abfallanlieferung und der mechanischen Aufbereitung verwendet wird, eine Quelle für die Entstehung von Lachgas sein, da das in hohen Konzentrationen im Abgas vorhandene Ammoniak im Biofilter anteilig zu Lachgas umgewandelt wird. Somit ist das Einbauen einer Ammoniakabscheidung in Form eines sauren Wäschers in den Biofilter von hoher Relevanz, da durch dieses Vorschalten eine der Hauptquellen von N_2O in Biogasanlagen eliminiert werden würde (Lahl und Zeschmar-Lahl, 2010).

Eine weitere Emissionsquelle kann der Zeitraum nach dem Ausbringen von Gärresten auf landwirtschaftliche Böden sein. In einer Studie von Senbayram et al., (2009) kam es zu Anfang noch zu geringen N_2O -Emissionsraten, die nach drei bis vier Tagen nach der Ausbringung deutlich anstiegen. Eine fördernde Wirkung hatten in dieser Hinsicht hohe Temperaturen ($\sim 20^\circ C$) und Niederschlag. Dementsprechend

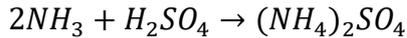
waren alle Erhöhungen von N_2O -Emissionen in zeitlicher Nähe zu Temperaturerhöhungen zu finden. Smith et al., (1998) stellten außerdem fest, dass bei höheren Temperaturen das $\text{N}_2\text{O}/\text{N}$ -Verhältnis während der Denitrifikation sinkt, jedoch durch eine höhere Denitrifikationsrate ausgeglichen werden kann und somit zu keiner Verringerung der N_2O -Emissionen führt. Wie oben erwähnt intensiviert nicht nur die Temperatur, sondern auch die Bodenfeuchte die Höhe der Lachgasemissionen. Smith et al. (1998) ermittelten einen deutlichen Anstieg von Lachgas bei Böden, deren Porenräume mit einem Anteil von 50 bis 80 % Wasser gefüllt sind. Im Falle eines Anteils von über 90 % kommt es im Boden zu einem Abfall des N_2O -Flusses, da eine Reduktion von N_2O auf N_2 vonstattengeht. Daraus lässt sich schließen, dass eine Temperaturerhöhung und eine langsame Abtrocknung des Bodens die Ausgasungen von N_2O begünstigen. Bei Wulf et al. (2003) wurde die Lagerung der Gärrückstände bzw. -austräge auf mögliche Lachgasemissionen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass hingegen solche Emissionen kaum festgestellt wurden und somit in einer Gesamtbilanz keine Bedeutung finden. Jedoch konnte ein Auftreten von N_2O -Emissionen beobachtet werden, wenn sich auf dem Gärrückstand eine aerobe Schwimmdecke bildet, die abtrocknet.

2.3.2.3 *Mechanisch-biologische Abfallbehandlung (MBA)*

Die mechanisch-biologische Abfallbehandlung dient zur Vorbehandlung von z.B. Siedlungsabfällen, die danach deponiert oder thermisch behandelt werden. In zwei Stufen werden die organischen Bestandteile reduziert. Die erste Stufe beinhaltet die mechanische Abtrennung der heizwertreichen Fraktion, welche nicht biologisch abgebaut werden kann, wohingegen in der zweiten Stufe ein biologischer Abbau, d.h. Kompostierung bzw. Rotte erfolgt. In der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung gibt es zwei Verfahrensmöglichkeiten für das angelieferte organische Material. Einerseits kann eine aerobe Behandlung stattfinden, andererseits besteht die Möglichkeit anaerob-aerob vorzugehen.

In der Intensivrottstufe der aeroben biologischen Behandlungsstufe steht ausgiebig mikrobiell verfügbarer Kohlenstoff zur Verfügung. Auf Grund der hohen mikrobiellen Aktivität der heterotrophen Mikroorganismen steigt die Temperatur rasch an und das beim Abbau organischer Substanz freiwerdende Ammonium wird von der schnell wachsenden Biomasse rasch aufgenommen. Durch den Abbauvorgang steht wenig freier mineralischer Stickstoff zur Verfügung, der Voraussetzung für eine Lachgasbildung ist. Die hohe Aktivität der Heterotrophen und die hohen Temperaturen in der Intensivrotte reduzieren bzw. hemmen die Aktivität der Nitrifikanten. Daher sind die Lachgasemissionen aus der Intensivrotte naturgemäß gering (Cuhls und Clemens, 2012). Cuhls et al. (2014) beschreiben anhand einer geschlossenen Anlage mit Biofilter, dass sich frühzeitiges Strippen von Ammoniak (NH_3) zu Beginn der thermophilen Rottephase als effektiv gestaltet, um durch den damit verbundenen Stickstoffverlust das C/N-Verhältnis aufzuweiten. Aus dem breiten C/N-Verhältnis folgt eine Minimierung der potentiellen N_2O -Bildung in der Nachrotte. Im Falle einer hohen Ammoniakkonzentration in der Abluft ist die Abscheidung des ausgestrippten NH_3 durch eine saure Wäsche notwendig.

Im Zuge dieses Waschprozesses wird das in der Abluft vorhandene Ammoniak mit Schwefelsäure u. a. zu Ammoniumsulfat umgesetzt, wodurch eine unkontrollierte NH_3 -Emission in den Biofilter bzw. die Atmosphäre verhindert wird (Sattler et al., 2000).



Formel 6: Umsetzung von Ammoniak zu Ammoniumsulfat mittels Schwefelsäure

Trimborn et al. (2003) stellten fest, dass Biofilter eine Quelle für N_2O und NO darstellen, sobald über die zu reinigende Abluft NH_3 zugeführt wird. Schon bei geringsten NH_3 -Konzentrationen in der Abluft werden im Biofilter N_2O und NO gebildet, und es kann ein enger Zusammenhang zwischen dem NH_3 -Abbau und der N_2O - bzw. NO -Bildung im Biofilter festgestellt werden. Für die Bildung der Spurengase wird die Nitrifikation des Ammoniums verantwortlich gemacht. In der Folge führt vermutlich die Akkumulation von Nitrit im Biofilter zu Sekundäremissionen von Stickoxiden (N_2O , NO) (Angerer und Kossina, 2000).

Die Nitrifikation kann die Quelle des Lachgases sein unter der Voraussetzung, dass die Rottetemperaturen bei $< 45^\circ C$ liegen. Diese Bedingung trifft aber nur in Phase der Selbsterhitzung der Intensivrotte zu, danach treten Lachgasemissionen erst wieder in der Nachrotte auf, d.h. wenn die Temperaturen wieder unter $45^\circ C$ sinken (Cuhls und Clemens, 2012). Eine Lachgasbildung vor der Intensivrotte, d.h. bei der Anlieferung und mechanischer Aufbereitung von Restabfall ist bei guter fachlicher Praxis nicht gegeben. Die einzige Möglichkeit von N_2O -Emissionen ist bei einer längeren Vorhaltung gegeben, bei der es zur Selbsterhitzung im Haufwerk kommen kann.

Wie in einer Studie von Habart et al. (2009) gezeigt wurde, kann bei einer Zugabe von Harnstoff (CH_4N_2O) in der Nachrottstufe eine hohe Temperatur eine sehr niedrige N_2O -Produktion zur Folge haben, wohingegen niedrige Temperaturen eine höhere N_2O -Produktion zeigen. Außerdem wurde festgestellt, dass eine Zunahme der Nitratkonzentration die N_2O -Bildung in hohem Maße fördert. Neben dieser Option zur Verringerung der primären Lachgasbildung in der Nachrotte kann auch eine Erhöhung des C/N-Verhältnisses positive Auswirkungen haben, die z.B. in eine Zugabe von kohlenstoffreichen Abfallbestandteilen mündet.

In der Vergärungsstufe der anaerob-aeroben mechanisch-biologischen Behandlung kann Stickstoff in zwei Formen vorliegen: als gebundener Stickstoff oder als Ammonium. Aufgrund der anaeroben Bedingungen des Vergärungsprozesses liegt kein Nitrat vor, das für ein Entstehen von N_2O -Emissionen benötigt werden würde. Somit kann auch keine Nitrifikation stattfinden, da kein Sauerstoff vorhanden ist. Im Zuge der Vergärung kommt es zu einem Kohlenstoffaustrag in Form von Biogas, das CH_4 und CO_2 enthält. Dabei kommt es zu einer Anreicherung des organisch gebundenen Stickstoffs und des Ammoniums im Gäraustrag. Daraus lässt sich schließen, dass die Vergärungsstufe das C/N-Verhältnis verringert, womit das Potenzial einer Lachgasbildung in der Nachrotte erhöht wird. Das Ziel einer Vergärung ist die Maximierung des Biogasertrages, der aber gleichzeitig eine Verringerung der Restaktivität des Gäraustrages bewirkt. Dadurch bleibt in der Nachrotte wiederum die sonst entstehende Selbsterhitzung aus oder es führt zu einer schnellen Abnahme der Rottetemperatur (Cuhls und Clemens, 2012).

In der Nachrottstufe der aerob-anaeroben mechanisch-biologischen Behandlung ist das Potential für hohe Lachgasemissionen insofern gegeben, als die vorhin beschriebenen C/N-Verhältnisse für eine verminderte Restaktivität sorgen und die Temperatur unter $50^\circ C$ sinkt. Bei diesen Bedingungen kann das Ammonium im Substrat oxidiert bzw. nitrifiziert werden, da Nitrifikanten ab $< 45^\circ C$ ihre Aktivität

wieder aufnehmen. Bei solchen Vorgängen können sehr hohe NO_2^- Peaks auftreten, die dann meistens mit hohen N_2O -Emissionen einhergehen (Cuhls und Clemens, 2012).

2.3.2.4 *Massenabfalldeponien*

Eine Massenabfalldeponie charakterisiert sich als eine Deponie für nicht gefährliche Abfälle, der vor allem Abfälle aus der mechanisch-biologischen Behandlung zuzuordnen sind. Vor der Ablagerung muss jedoch eine Vorbehandlung stattfinden, bei der in einer mechanisch-biologischen Vorgangsweise der Restabfall in zwei Fraktionen, d.h. in eine heizwertreiche (30-40% Organik) und eine heizwertarme (60-70% Organik) Fraktion aufgeteilt wird. Bei beiden Teilen ist die Stickstoffentfernung außerordentlich niedrig, womit keine nennenswerte Reduzierung von Stickstoff erfolgt und sogar die Möglichkeit einer Anreicherung von Stickstoff besteht (Harborth et al., 2013). Daher können Massenabfalldeponien als Stickstoffsенke bezeichnet werden (Leikam, 2002). Bevor die heizwertarme Fraktion jedoch deponiert wird, erfolgt im Zuge einer biologischen Behandlung eine Reduzierung des organischen Anteils.

Des Weiteren unterscheidet sich eine Deponie für Siedlungsabfälle grundsätzlich von einer Deponie für MBA-Material hinsichtlich des deponierten Materials und einer verdichteteren Bauweise. Außerdem besitzt MBA-Material ein kleineres C/N-Verhältnis als Siedlungsabfälle für Massenabfalldeponien, womit ein Unterschied der Lachgaskonzentrationen erwartet werden kann (Harborth et al., 2013). Bei Sormunen et al. (2008) konnte in Erfahrung gebracht werden, dass die höchsten N_2O -Emissionen während der Startphase der Deponierung von MBA-Material auftreten. Das stärkste Argument für die mechanisch-biologische Behandlung, im Hinblick auf eine Emissionsminderung, ist die Verringerung der Methanbildung. Daneben sind weitere Vorteile eine Reduzierung der Sickerwasserkonzentration und ein verbessertes Setzungsverhalten (Siddiqui et al., 2012). Diesen Argumenten folgend ist es erstaunlich, dass in der Feldstudie von Harborth et al. (2013) das MBA-Material eine erheblich höhere Reaktivität aufwies als unbehandelter Abfall in Bezug auf den Stickstoffstoffwechsel, obwohl die mikrobielle Aktivität für einen Kohlenstoffabbau stark reduziert war. Daraus ergibt sich ein Hinweis, dass ein N_2O -Hot-Spot mit einem Nitrifikations-Hot-Spot in Verbindung gebracht wird, der Nitrit und Nitrat erzeugt. Dennoch kann Lachgas nicht nur als Nebenprodukt von Nitrifikationsvorgängen entstehen, sondern auch als Zwischenprodukt der Denitrifikation vorkommen. Dementsprechend werden Lachgasemissionen auf Massenabfalldeponien von einer engen Verknüpfung von Nitrifikation und Denitrifikation begünstigt. Schlussendlich wirkt sich MBA-Material auch positiv auf das Deponievolumen, die Schadstoffentfrachtung und die Deponiegasbildung aus.

Grundsätzlich besteht ein inverses Verhältnis zwischen N_2O - und CH_4 -Konzentrationen, denen der Verhältnis steuernde Einflussfaktor des Sauerstoffangebots oder Redoxpotentials zugrunde liegt. N_2O kann in einem Deponiekörper nur in der Gegenwart von Sauerstoff entstehen, wohingegen CH_4 sich nur bei reduzierenden und anaeroben Bedingungen bildet. Diese negative Korrelation verläuft jedoch nicht linear, sondern exponentiell, womit ein leichter Anstieg der Sauerstoffkonzentration einen starken Anstieg der N_2O -Konzentration hervorruft (Huber et al., 2009; Watzinger et al., 2005). In Deponieabdeckungen kann die Lachgasentstehung abhängig von der Bodentiefe jedoch nur schwer festgemacht

werden, da in den oberen Schichten einer Deponie N_2O -Emissionen mittels methanotrophen Bakterien entstehen, der optimale N_2O -Bildungsbereich dagegen laut Bogner et al. (1999) nahe oder unter der Wurzelatmungszone liegt (Rinne et al., 2005).

2.3.2.5 Altablagerungen

Altablagerungen sind laut ALSAG (Altlastensanierungsgesetz) Ablagerungen von Abfällen, die befugt oder unbefugt durchgeführt wurden. Diese werden zum Schutz vor der Kontaminierung von Böden und Grundwasser mit Abdeckungs- bzw. Abdichtungsmaßnahmen gesichert. Eine Abdeckung einer Altablagerung wird zur dauerhaften Minimierung des Eintrages von Niederschlagswasser und unkontrollierten Austrages von Deponiegasen verwendet. Außerdem sollte sie eine standortgerecht Nachnutzung, welche eine Rekultivierbarkeit und Erosionsschutz beinhaltet, gewährleisten. Die Abdichtung einer Altablagerung kommt gegen die Durchlässigkeit von Niederschlägen und Gasemissionen sowie große Mengen an belastetem Sickerwasser zum Einsatz. Dabei kann eine defekte Abdichtung eine Remobilisierung der biologischen und chemischen Vorgänge bewirken, sodass mit erneut auftretender Sickerwasser- und Gasbildung gerechnet werden muss (Rettenberger und Mezger, 1992; blp-GeoServices, 2009). Eine potentielle Quelle von Lachgasbildung auf Altablagerungen ist die Methanoxidation in Deponieabdeckungen. Grundsätzlich entsteht N_2O als Nebenprodukt bei Nitrifikationsprozessen auf Grund von mikrobiellen Vorgängen im Boden und als Zwischenprodukt der Denitrifikation. Dabei ist die anaerobe Ammoniumoxidation, bei der NH_4^+ mit NO_2^- unter anaeroben Bedingungen zu N_2 umgewandelt wird, meistens der limitierende Vorgang für die N_2O -Bildung, der von methanotrophen Bakterien durchgeführt, die CH_4 oxidieren (Freitag und Prosser, 2003; King und Schnell, 1994). In Deponieabdeckungen aus Erde werden methanoxidierende Bakterien durch Sauerstoffvorkommen sehr stark gefördert, welches beim anaeroben Abbau von Deponieabfall gebildet wurde. So konnten Mandernack et al. (2000) in ihrer Studie, die eine Vorinkubation mit 1% CH_4 von Deponieoberböden beinhaltete, feststellen, dass dieser Vorgang eine höhere N_2O -Entwicklung bei einer darauffolgenden Zugabe von NH_3 zur Folge hatte verglichen mit dem, ohne Vorinkubation. In einer Studie von Zhang et al. (2009) wurden ebenfalls Deponieoberböden einer Inkubation mit CH_4 unterzogen, um den Einfluss einer Methanoxidation auf die N_2O -Bildung zu untersuchen. Das Hauptaugenmerk dabei war die Bodenart und –beschaffenheit. Im Zuge dieser Studie konnten ebenso gesteigerte N_2O -Flüsse festgestellt werden aufgrund der Mitwirkung von methanotrophen Bakterien in der Deponieabdeckung. Kravchenko et al. (2002) berichten, dass es einen sechsmal so großen Unterschied zwischen tonigen und lehmig-sandigen Böden gibt in Bezug auf N_2O -Flüsse. Dementsprechend konnten auch bei Zhang et al. (2009) ein fünf- bis zehnfacher Anstieg von mikrobieller Aktivität gemessen werden. Wie bei Kravchenko et al. (2002) konnten auch bei Zhang et al. (2009) massive Auswirkungen der Bodentypen auf N_2O -Emissionen festgestellt werden. Die niedrigsten Werte ergaben sandige Böden, bei denen über einen jährlichen Zeitraum die durchschnittlichen N_2O -Flüsse um 70 bis 170 % niedriger waren als im Vergleich zu Tonerdeböden und dies bei Inkubationen im Labor nachgewiesen werden konnten. Die Bodenbeschaffenheit betreffend ist der organische Masseanteil im Tonerdeboden höher als in Boden aus Sand womit ein vorteilhafteres Milieu für mikrobielle Vorgänge bestehen kann. Des Weiteren haben sandige Böden einen niedrigeren pH-Wert an den sich Nitrifikanten

und methanotrophe Bakterien anpassen können (Inubushi et al., 2000). Ein weiterer Einflussfaktor der Bodenbeschaffenheit ist die Struktur des Oberbodens, da eine grobe Struktur eine höhere CH_4 -Oxidationsrate besitzt als eine feinere auf Grund der höheren Porosität (Berger et al., 2005). Demnach kann Sauerstoff die N_2O -Bildung verringern, da vermehrter Sauerstoff zu einer verstärkten Methanoxidation führt und die Denitrifikation unterbindet (Zhang et al., 2008). Daraus folgt, dass ein grobstrukturierter Boden, z.B. mit hohem Schotteranteil, mit niedrigem pH-Wert als Abdeckschicht die beste Wirkung für eine Lachgasreduzierung auf Altdeponien hat.

2.4 Methoden zur Quantifizierung von diffusen N_2O -Emissionen

Dieses Kapitel beschreibt die Methoden zur Quantifizierung von diffusen Lachgasemissionen. Dabei folgt im ersten Unterkapitel ein Überblick über die optischen Methoden für N_2O -Konzentrationsmessungen, wobei im Speziellen auf die Cavity Ring-Down Spektroskopie und die Off-axis integrated cavity output Spektroskopie eingegangen wird. In den weiteren Unterkapiteln liegt die Fokussierung auf den Haubenmessungen, mikrometeorologischen Methoden und Tracermethoden.

Die Ermittlung von Lachgasemissionen gestaltet sich prinzipiell schwieriger als Messvorgänge für andere Gase, da vor allem die niedrige N_2O -Konzentration in der Atmosphäre (~300 ppb) für gewöhnliche Untersuchungsmethoden außerhalb deren Detektionsbereich liegen. Im Vergleich dazu hat CO_2 eine tausend mal höhere Konzentration in der Atmosphäre als N_2O . Zusätzlich haben N_2O -Flüsse das Charakteristikum, dass sie periodisch und in großen zeitlichen und räumlichen Abweichungen auftreten auf Grund einer Vielzahl von Prozessen, die Lachgas verursachen und verbrauchen (Dalal et al., 2003; Farquharson und Baldock, 2008).

2.4.1 Überblick der optischen Methoden für N_2O -Konzentrationsmessungen

Optische Methoden sind prinzipiell für die Messung von stabilen Spurengasen, wie zum Beispiel CO , CO_2 , N_2O , NH_3 oder CH_4 ausgelegt. Die Gemeinsamkeit liegt bei der hohen zeitlichen Auflösung und raschen Messvorgang. Des Weiteren sind diese über kurze und längere Distanzen einsetzbar, d.h. der Messbereich kann zwischen mehreren Metern und ein paar Kilometern bestehen (Rapson and Dacres, 2014; Siesler et al., 2002). Das Messprinzip der optischen Methoden beruht auf dem Lambert-Beerschen Gesetz. Dieses beschreibt die Schwächung der Intensität einer Strahlung mit der Weglänge beim Durchgang durch ein Medium mit einer absorbierenden Substanz, die von der Konzentration der absorbierenden Substanz und der Schichtdicke abhängig ist (Swinehart, 1962).

2.4.1.1 *Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR)*

Die Fourier Transformation-Infrarot Spektroskopie ist eine optische Messmethode, die Messung von Gasen im mittleren Infrarotbereich (2-12 μm Wellenlänge) ermöglicht. Ein FTIR-Spektrometer besteht im Wesentlichen aus einer Infrarotquelle, einem Strahlteiler, einer speziellen Anordnung von beweglichen und festen Spiegeln, einer Referenzlaserquelle, Fokussieroptiken, einer Messzelle und Infrarot- und Laser

Detektoren. Der Strahlteiler, der den Infrarotstrahl in zwei gleiche Teile aufteilt und die spezielle Anordnung von beweglichen und festen Spiegeln, wodurch die beiden Teilstrahlen gewisse Weglängen zurücklegen, werden gemeinsam als Interferometer bezeichnet (Siesler et al., 2002). Durch die kontinuierliche Vor- und Rückwärtsbewegung eines oder mehrerer Spiegel kommt es zu einer Phasendifferenz von den Teilstrahlen, die bei einer Rekombination im Strahlteiler zu einer Variation der resultierenden Infrarotintensität mit der Spiegelposition führt. Die Referenzlaserquelle verfolgt die Position des beweglichen Spiegels, während die Fokussieroptiken den Laserstrahl in die Messzelle und weiter zum Detektor leiten. Die Messzelle wird bei der FTIR-Messung von der Gasprobe durchströmt. Der Infrarotdetektor ist im gesamten Wellenlängenbereich des Spektrometers empfindlich, im Gegensatz dazu ist der Laserdetektor auf die Wellenlänge des verwendeten Referenz-Lasers abgestimmt. Der Infrarotdetektor zeichnet das erfasste Signal als Funktion der Zeit auf, das als Interferogramm bezeichnet wird. Indem man eine Messzelle zwischen das Interferometer und den Detektor bringt, kann das Spektrometer genutzt werden, um ein Absorptionsspektrum des Probengases zu messen. Die Identität und Konzentration von Gasen in der Probe kann dann aus dem Absorptionsspektrum ermittelt werden (Gasmeter-Ansyc, s.a.).

2.4.1.2 Cavity Ring-Down Spectroscopy

Die CRDS-Messung (Cavity Ring-Down Spectroscopy) ist eine Messzellenmessung. Dabei wird ein Laserstrahl eingeschaltet, der über einen Zeitraum an Lichtintensität zunimmt auf Grund von konstruktiver Interferenz. Danach wird der Laserstrahl abgeschaltet und eine exponentielle Lichtabnahme, die aus der Messzelle nach außen dringt, gemessen. Im Falle eines Vorkommens von Gas in der Messzelle, das die Wellenlänge des Laserstrahls absorbiert, geht die Abnahme schneller vonstatten als ohne Gas, womit eine quantitative Analyse durchgeführt werden kann. Die Zeit, die das Licht benötigt, um auf einen Wert von $1/e$ bezogen auf die Anfangsintensität abzufallen, wird als Ring-Down Zeit bezeichnet. Diese Zeit kann dementsprechend benutzt werden, um die Konzentration des Gases in der Messzelle zu bestimmen (Fried und Richter, 2006; Kosterev und Titel, 2002). Angesichts der Tatsache, dass die CRDS vielmehr die Rate der Intensitätsabnahme misst als die vollständige Intensität der Absorption, hat die CRDS eine gesteigerte Sensitivität bei der die Messungen von Schwankungen in der Laserstrahlintensität nicht beeinträchtigt sind und so auch keine Abhängigkeit der Ring-Down Zeit von der absoluten Amplitude der Laserausstrahlung (Paldus und Kachanov, 2005). Diese Sensitivität äußert sich in einer Präzision von 0,05 ppb (parts per billion) bei einer Frequenz von 1 Hz, die auch bei OA-ICOS in 2.4.1.3 gilt (Rapson und Dacres, 2014). Außerdem kann die wirksame Absorptionsweglänge, welche von der Reflektivität der Messzellenspiegel abhängig ist, eine Länge von bis zu mehreren Kilometern haben während das Probenvolumen eher klein gehalten werden kann (Berden und Engeln, 2009). Jedoch hat die CRDS Nachteile in Bezug auf die Voraussetzung von genauen Messzellenresonanzbedingungen und einer elektronischen Hochgeschwindigkeitserfassung (Rao und Karpf, 2011). Mønster et al. (2014) konnten in einer Studie zeigen, dass bei Messungen auf zwei nahegelegenen Deponien die Quellentrennung aufgrund der hohen Messfrequenz der CRDS gut funktionierte unter der Voraussetzung einer korrekten Wahl der Windrichtung und Messdistanz. Dabei konnte ebenfalls festgestellt werden, dass eine hohe zeitliche Auflösung und Sensitivität die Erkennung von Emissionsfahnen und der

Hintergrundkonzentration einfacher gestaltet. Die CRDS Messmethode findet ihre Anwendung bei Substanzen in der festen, flüssigen und gasförmigen Phase, wobei sie besonders leistungsfähig ist für Messungen von starken Absorptionen von Substanzen, die in Spurenkonzentrationen vorkommen oder Messungen von schwachen Absorptionen von Substanzen in ausgiebig vorhandenen Konzentrationen (Berden und Engeln, 2009).

2.4.1.3 Off-axis integrated cavity-output spectroscopy

Die OA-ICOS-Messung (Off-axis integrated cavity-output spectroscopy) ist eine relativ einfache Methode um Absorptionsänderungen zu messen. Bei diesem Messprinzip gelangt der Laserstrahl in einem schrägen Winkel in die hoch-präzise Messzelle (Kosterev und Titel, 2002; Rao und Karpf, 2011). Der Messzellenoutput kann gemessen werden, während die Anpassung des Lasers an den gewünschten Wellenlängenbereich erfolgt. Somit kann auf einen exakten Laserstrahl und genaue Messzellenanforderungen verzichtet werden. Die angesprochene schräge Einführung des Laserstrahls ermöglicht eine Bandbreite von Lichteinfällen und das Analysegerät ist nicht so empfindlich gegenüber Veränderungen in der Ausrichtung der Spiegel. Aus diesem Grund können die Sensoren einfach gehandhabt werden und sind zudem widerstandsfähiger für Feldmessungen (Baer et al., 2002; Paldus und Kachanov, 2005). OA-ICOS-Messungen werden im nahen Infrarotlicht eingesetzt, da sie eine gesteigerte spektrale Dichte der Resonatorarten haben und daraus eine minimierte Störung in der dadurch entstehenden Absorptionsspektrum entsteht (Bakhirkin et al., 2004). Wie in Abbildung 2 zu sehen, benutzt die OA-ICOS einen Resonator hoher Güte als Absorptionszelle. Eine Besonderheit dieser Absorptionszelle ist das effektive Einfangen des Laserphotons, das mehrere tausend Mal den Weg in der Messzelle zurücklegt bevor es diese verlässt. Aus dieser Tatsache resultiert bei Verwendung von hoch reflektierenden Spiegeln eine effektiv optische Weglänge von mehreren tausend Metern wodurch die, nach dem Austreten aus der Messzelle, gemessene Absorption des Lichts deutlich erhöht wird (LGR, 2012). Bakhirkin et al. (2006) haben jedoch eine Abweichung zwischen gemessener und theoretisch effektiver optischer Weglänge aufgrund der Ring-Down Zeit feststellen können. Dabei spielt die Inhomogenität der Spiegelreflektivität eine Rolle, die eine Unsicherheit in der Verfallszeit der Messzelle auslösen.

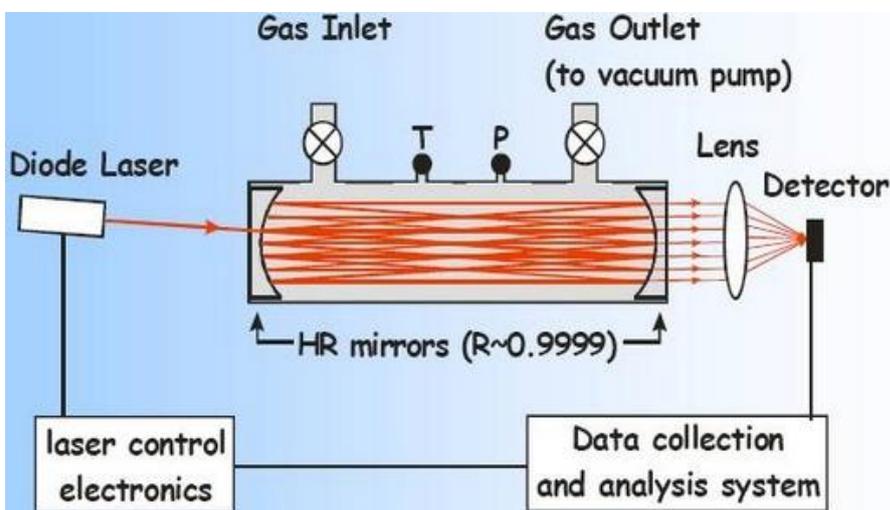


Abbildung 2: Funktionsweise des OA-ICOS-Messgeräts (LGR, 2012)

2.4.2 Haubenmessungen

Eine der direkten Methoden zur Emissionsratenbestimmung ist die Haubenmessung, die auch die kleinstflächige Form (<1m²) zur Messung der Durchflussmengen von Emissionen darstellt (Livingston und Hutchinson, 1995). Diese Art der Messung stellt auch die am häufigsten verbreitete dar aufgrund einer sehr einfachen Probenahme, Verwendung von relativ preiswerten Materialien und Messgeräten und nicht von meteorologischen Bedingungen abhängig ist (Hrad, 2016). Die Anwendungsmöglichkeiten für Haubenmessungen erstrecken sich in der Literatur auszugswise von Lachgasemissionsmessungen auf MBA-Deponien über Verlustmengen von Stickstoffdünger durch Lachgasemissionen auf Baumwollfeldern (Harborth et al., 2013; Wang et al., 2013). In den meisten Fällen wird ein statisch, geschlossenes Haubenmessverfahren verwendet, wobei bei manchen Beispielen auch Vergleiche mit anderen Methoden (z.B. Eddy-Kovarianz) stattfindet. Grundsätzlich sind Haubenmessungen eine optimale Anwendung für das Quantifizieren von gasförmigen Emissionen, die aus Quellen mit homogenen Emissionen kommen (Mønster et al., 2014). Haubenmessungen finden ebenso in biologischen Abfallbehandlungsanlagen Verwendung, wobei in diesen Fällen die diffusen Emissionen nicht vollständig erfasst werden und in einigen Fällen auch Strömungsverhältnisse verändert werden können (Hrad et al., 2016). Außerdem muss angemerkt werden, dass es keine Standardisierung für Haubenmessungen gibt und jede Haube, die bei Feldmessungen zum Einsatz kommt, eine selbstangefertigte Konstruktion ist, womit sich die Vergleichbarkeit schwierig gestaltet.

2.4.2.1 *geschlossenes System*

Das geschlossene Haubensystem ist das am meisten verwendete Verfahren für Messungen von Gasflüssen aus Böden. Dabei wird das aus dem Boden austretende Gas über einen festgelegten Zeitraum in der Haube angereichert und anschließend mit einer z.B. Gaschromatografie gemessen (Wang-Yao et al., 2006). Grundsätzlich gilt es bei einem geschlossenen Haubensystem zwischen dem statisch und dem dynamischen Messvorgang zu unterscheiden. Beim klassischen statischen Ansatz handelt es sich um eine während des Messvorgangs geschlossene Kammer, die auf eine zu messende Erdoberfläche geschlossen aufgesetzt wird und in der die Veränderungen der Gaskonzentration, wie z.B. Lachgas, gemessen werden können. Um zu vermeiden, dass während der Anreicherungszeit Umgebungsluft von außen in die Haube eindringt bzw. Gas ausweichen kann, wird die Haube auf einen fest im Boden verankerten und in den Boden hineinreichenden Bodenrahmen aufgesetzt (Bradford und Ryan, 2008). Der Vorteil dieser klassischen Methode ist die relativ leichte Anwendung. Sie basiert auf der Anreicherung von Lachgas oder anderer klimarelevanter Gase, tendiert allerdings aufgrund des Diffusionsprozesses dazu weniger genau zu sein, als dynamische Messsysteme. Ein Nachteil aller geschlossenen Haubenmesssysteme ist, dass zur Messung ein Teil der Bodenoberfläche abgeschlossen wird und so der Einfluss von natürlichen Luftturbulenzen und Luftdruckfluktuationen auf die Bodenatmung während des Messvorgangs ausgeschlossen wird (Lankreijer et al., 2003). Das geschlossene Haubensystem besitzt niedrige Kosten und ist einfach zu bedienen, jedoch ist der Arbeits- und Zeitaufwand sehr groß, da eine Automatisierung v.a. im Falle von Lachgas schwierig durchzuführen ist (Pattey et al., 2007; Wang-Yao et al., 2006).

2.4.2.2 *offenes System*

Das offene, dynamische Haubenmessverfahren wird dadurch charakterisiert, dass die Luft bei der Messung nicht in einem Kreislauf in einer geschlossenen Haube zirkuliert, sondern in die Atmosphäre abgelassen wird. Aus diesem Grund herrscht in jenem offenen System ein konstanter Luftstrom durch die Haube vor, der durch einen Ventilator angetrieben und ständig gemessen wird. Weitere Optionen der Belüftung sind ein Ansaugen der Luft und eine natürliche Belüftung mithilfe des vorherrschenden Windes. Zusätzlich dazu wird ein z.B. Infrarotgasanalysator zur Gasmessung verwendet, wobei hier kontinuierlich der Unterschied der Eingangs- und Ausgangskonzentration des Gases, beispielsweise von Lachgas, gemessen wird (Lankreijer et al., 2003). Ein Infrarotgasanalysator untersucht Gase indem er diese bestrahlt und durch einen Vergleich mit einer bekannten Gasmischung und einer nicht identifizierten die Anteile dieser mittels Absorption bestimmt. Dadurch kann er für qualitative und quantitative Messungen von Gasen eingesetzt werden (Hirayama et al., 2000). Neben einer Infrarotgasanalyse besteht auch die Möglichkeit einer Gaschromatographie-Messung im Labor. Vor der Platzierung der offenen Haube existiert anfangs kein Unterschied der Gaskonzentration zwischen Haube und Atmosphäre. Mit steigendem Lachgasgehalt setzt ein Luftaustausch ein, der in dem Moment ein Gleichgewicht erreicht, wenn die Menge des aus der Haube herausströmenden Lachgases der Menge an aus dem Boden ausgestoßenem Lachgas entspricht (Bradford und Ryan, 2008). Auf Grund des starken Anstieges der Konzentration von emittierten Gasen können Haubenmessungen sehr sensibel sein. Gassensoren müssen daher weder eine schnelle Reaktionszeit noch eine hohe Präzision aufweisen. Je nach Konfiguration des Messgerätes benötigen Gassensoren von Haubenmessungen eine 100-mal niedrigere Präzision als jene für mikrometeorologische Messverfahren um die gleiche Flussdichte zu messen. Vereinfacht beschrieben kann der gleiche Gassensor in Hauben eine 100-mal niedrigere Flussmenge erfassen als bei einer mikrometeorologischen Anwendung (Denmead, 2008).

2.4.3 Mikrometeorologische Methode

2.4.3.1 *Inverse Dispersionstechnik*

Das ursprüngliche Ziel von Ausbreitungsmodellen ist die räumliche und zeitliche Konzentrationsverteilung von Gasen und Schadstoffen aus diversen Quellen. Die eigentliche Aufgabe der inversen Dispersionsmodellierungen ist die Umkehrung (Invertierung) eines bekannten Zusammenhangs. In diesem Fall bedeutet es aus einer Konzentrationsmessung die Emissionsrate abhängig von meteorologischen Bedingungen zu bestimmen. Vereinfacht beschrieben soll diese Methode mithilfe einer bekannten Konstante eine unbekannte identifizieren. Um diese Art der mikrometeorologischen Methode umzusetzen werden Ausbreitungsmodelle benötigt, wie z.B. das Gaußmodell oder Lagrange-Partikelmodell.

Ersteres beschreibt die Konzentrationsverteilung als geschlossene Funktion des Ortes und beruht auf der allgemeinen Diffusionsgleichung. Als Eingangsparameter werden abgesehen von den Quelldaten noch die Windgeschwindigkeit und die Windrichtung, sowie die Diffusionsparameter als Maß für die turbulente Diffusion

lateral und vertikal zur Ausbreitungsrichtung benötigt (Mayer, 2006). Zenger (1998) koppelt die Verwendung des Gauß'schen Ausbreitungsmodells an gewisse Voraussetzungen. Dabei müssen kontinuierliche Emissionen vorliegen und die untersuchten Abstandsbereiche in einem Bereich zwischen 100 Metern und einigen Kilometern liegen. Des Weiteren soll das Gelände möglichst eben bzw. darf nur wenig gegliedert sein. Die Windbedingungen betreffend dürfen keine lokalen Windfelder dominieren, d.h. es soll eine räumliche Homogenität vorliegen. Außerdem sind windschwache Wetterlagen sowie Situationen mit großen Windscherungen wie etwa bei Frontdurchgängen auszuklammern. Grundsätzlich hat dieses Modell den Vorteil nicht sehr rechenintensiv zu sein, wobei die oben genannten Einschränkungen durch Erweiterungen aufgefangen werden können.

Beim Lagrange'schen Partikelmodell werden die Wege bzw. Trajektorien einzelner Partikel berechnet, die sich unabhängig voneinander in einem turbulenten Strömungsfeld ausbreiten. Neben der Ausbreitung mit der mittleren Strömung wird eine zufällige Bewegung zur Berücksichtigung der Turbulenz addiert (VDI, 2000). Bei Kenntnis der Grundströmung und der Windfluktuationen, diese können durchaus raum- und zeitabhängig sein, wird eine Reihe von Trajektorien simuliert und von der Aufenthaltsdauer der Teilchen in den Zellen des dafür diskretisierten Raumes auf die Konzentrationsverteilung geschlossen (Mayer, 2006). Die Bereitstellung der Eingangsdaten und die Berechnung sind wesentlich aufwendiger als beim Gaußmodell (VDI, 2000). Jedoch werden die Einschränkungen der Gauß'schen Ausbreitungsmodelle von den Lagrange'schen Ausbreitungsmodellen nicht geteilt. Komplexe Topographien, räumlich inhomogene und zeitliche variable Wind- und Turbulenzfelder, also realitätsnahe Verhältnisse, lassen sich mit den Lagrange'schen Ausbreitungsmodellen handhaben (Mayer, 2006).

Ein spezieller Typ eines Lagrange Modells ist das sogenannte Rückwärtsmodell, im englischen backward-Lagrangian stochastic (bLs) model. Dieses Modell ist vorteilhaft für kleine, klar definierte Flächenquellen und verwendet Messwerte der Windgeschwindigkeit, -richtung und Abwindgaskonzentration. Des Weiteren werden bei der Simulation ideale Bedingungen angenommen (ebenes Gelände, etc.) (Flesch und Wilson, 1995). Dabei wird die Ausbreitung der Partikeltrajektorien ausgehend von den Konzentrationssensoren, bei der meistens 50000 Partikel verwendet werden, im Rückwärtsmodus zur Flächenquelle simuliert, wobei auch eine Simulation im Vorwärtsmodus möglich ist. Die Anzahl der Partikeltouchdowns innerhalb und außerhalb der Flächenquelle werden vermerkt und die vertikale Geschwindigkeit jedes einzelnen Partikels wird berechnet. Die Eingangsparameter sind die Geometrie der Flächenquelle und ihrer Oberfläche, die mittels der Rauigkeitshöhe z_0 beschrieben wird, der Standort, die Höhe und Ausführung des Gassensors (Punkt- oder Linienmessung), die Windgeschwindigkeit u und -richtung β und die Werte der Luftverwirbelung (Reibungsgeschwindigkeit u^* und Obukhovlänge L) (Denmead, 2008). Gemeinsam bilden die vier Variablen u^* , L , z_0 und β die sogenannte Monin-Obukhov-Stabilitäts-Theorie (MOST), auf dem das bLs-Modell basiert. Prinzipiell sollten Perioden mit extremen Stabilitätsverhältnissen und schwachen Windverhältnissen vermieden werden (Sommer et al., 2004). Ebenso von hoher Relevanz ist das Einhalten der Distanz der Messung zur Quelle, die mindestens das Zehnfache der Hindernishöhe betragen sollte (Flesch et al., 2005). Die Anwendung dieses Modells kann mit Hilfe des Computerprogramms Windtrax der Firma Thunderbeach erfolgen, welches das bLs Modell mit der Oberfläche verbindet, die Quellen und Sensoren abbildet. Eine wichtige Rolle spielt die Hintergrundkonzentration, da das bLs Modell den Oberflächenfluss der

Flächenquelle von Beobachtungen von nur einem Punkt aus in Windrichtung berechnen kann. Im Gegenzug werden bei einer unbekanntem Hintergrundkonzentration zwei Punktbeobachtungen benötigt um Werte zu generieren. In Bezug auf N₂O-Emissionen wird diese Methode häufig für Messungen von Lachgasemissionen auf landwirtschaftlichen Flächen eingesetzt, die auch bei McBain und Desjardins (2005) Erwähnung findet. Dabei wurden, wie oben erwähnt, ähnliche Messunsicherheiten bezüglich extremen Stabilitätsverhältnissen und geringen Windgeschwindigkeiten beobachtet. Ebenso konnte festgestellt werden, dass diese Herangehensweise der Messung sehr geeignet für Lachgasemissionen von Äckern oder Massentierhaltung ist (Flesch und Wilson, 2005).

2.4.3.2 Vertikaler Transport (Eddy Kovarianz)

Die Eddy-Kovarianz-Methode ist eine direkte mikrometeorologische Messmethode, um turbulenten Gasaustausch zu quantifizieren, bei der die durchschnittliche Luft, die einen Messpunkt passiert, in Bezug auf die vertikale Windgeschwindigkeit, die Bewegungsrichtung und die Gaskonzentration bzw. -dichte über ein bestimmtes Messintervall gemessen wird. Das Ergebnis, das meist noch durch einen Korrekturfaktor korrigiert wird, wird als Eddy-Flux (Verwirbelungsfluss) bezeichnet. Die Korrektur der gewonnenen Rohdaten wird aufgrund des unvermeidbaren Unvermögens des Messsystems alle strömungsrelevanten Luftverwirbelungen (Eddies) zu erfassen, durchgeführt. Daher ergibt sich die Eddy-Kovarianz-Gleichung aus der Flussdichte (F) eines Skalars (c), der vertikalen Windgeschwindigkeit (w) und der Dichte bzw. Konzentration (ρ) des Skalars (c).

$$F_c = \overline{w\rho_c}$$

Formel 7: Eddy-Kovarianz-Gleichung

In Anlehnung an diese Gleichung wird der vertikale Fluss eines Stoffes zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre in Masse pro Zeiteinheit und Fläche angegeben.

$$F_c = \left(\frac{m}{s}\right) \times \left(\frac{mg}{m^3}\right) = \frac{mg}{m^2s}$$

Formel 8: vertikaler Fluss eines Stoffes zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre

Grundsätzlich sind Eddies, auf Deutsch Wirbel, Turbulenzelemente, die Luftpakete mit einheitlichen physikalischen Eigenschaften darstellen. Diese fluktuieren unregelmäßig um einen mittleren Zustand, wobei die Energieaufnahme mit der mittleren Strömung erfolgt. Die Weitergabe dieser Energie erfolgt durch Zerfall von großen Elementen in kleinere, bei dem die kleinsten Eddies unter Dissipation (Freisetzung) von Energie zerfallen. Diese Art der mikrometeorologischen Methode gewährleistet, dass alle Fluktuationen, und somit das gesamte Spektrum der Mikroturbulenz, erfasst werden können aufgrund der hohen Messfrequenz (Foken, 2006). Damit kommt der experimentellen Erfahrung und der Kenntnisse der Besonderheiten der atmosphärischen Turbulenz eine entscheidende Bedeutung zu. Die wichtigsten einschränkenden Annahmen sind eine horizontale Homogenität der Umgebung und stationäre Bedingungen. Damit haben die exakte Bestimmung des Footprint-Bereiches, der für alle anzuwendenden Stabilitätsbedingungen über einheitlicher Umgebung liegen sollte, und der Ausschluss interner Grenzschichten bzw. von Hinderniseinflüssen herausragende Bedeutung bei der Festlegung des Messstandortes. Dies trifft besonders für Waldgebiete zu, wo zusätzlich die Besonderheiten hoher Vegetation zutreffen (Foken, 2006). Der Einflussbereich, der

sogenannte Footprint, ist der relative Beitrag eines Elementes (z.B. Lachgas) aus einer Fläche, die entweder eine Quelle oder Senke ist. Dieser wird von Modellen abgeschätzt und hängt von der Instrumentenhöhe sowie dem Wind bzw. der Turbulenz ab (Skinner und Wagner-Riddle, 2012).

Bei der Gasmessung nach der Eddy-Kovarianz-Methode findet die Eddy-Flux- bzw. die Gasmessung mittels eines Messturms direkt im offenen System der Atmosphäre statt, meist in einer Sensorhöhe von 6 bis 14 m. Neben der häufigsten Anwendung für Kohlendioxid können auch klimarelevante Spurengase, wie Methan, Lachgas und Wasserdampf gemessen werden (Byrne et al., 2004). Für die Anwendung der Eddy-Kovarianz-Gleichung sind Messungen der Fluktuation der Spurengaskonzentration und der vertikalen Windgeschwindigkeit notwendig. Deshalb gehören zum Messsystem eines Eddy-Messturms ein schnell ansprechender dreidimensionaler Windmesser, ein Thermometer, ein Feuchtigkeitsmessgerät und eine Pumpe für die Luftsaugwirkung im Luftrohr, in dem die Gase gemessen werden, das an beiden Enden mit zwei Teflonfiltern verbunden ist und zu einem ebenfalls sehr exakt und schnell messenden Infrarotgasanalysator (IRGA) führt (Moncrieff et al., 1997).

Die Anwendungsgebiete der Eddy-Kovarianz-Methode sind sehr vielfältig. Die meisten Messungen beziehen sich auf große Flächen, wie Baumwollfelder, andere landwirtschaftliche Gebiete und Deponien. Byrne et al. (2004) stellen fest, dass die Eddy-Kovarianz zumeist für die Detektion von CO₂ verwendet wird, wobei auch Messungen für CH₄ oder N₂O möglich sind, diese sich aber als schwierig gestalten, da die Gaskonzentrationen in der Atmosphäre oft sehr niedrig sind und dadurch reaktionsschnelle Gerätschaften benötigt werden. Dabei wird jeweils der Vorteil der nicht beanspruchten Bodenoberfläche erwähnt, da der Messvorgang über dem Boden durchgeführt wird. Eine weitere Auffälligkeit ist die hohe Messgenauigkeit bei hohen Emissionsflüssen, wohingegen bei niedrigen die Messwerte nicht ganz nachvollziehbar sind. Des Weiteren ist die Sensitivität bei kleinflächigen Anwendungen gegenüber Kammermessungen nicht gegeben (Rinne et al., 2005; Skinner und Wagner-Riddle, 2012; Wang et al., 2013).

2.4.3.3 *Integrated Horizontal Flux Methode*

Bei der IHF (Integrated Horizontal Flux)-Methode werden Treibhausgasemissionen mittels vertikaler Profile von Gaskonzentrationen und sich im Abwind befindlichen Windgeschwindigkeiten gemessen (Sommer et al., 2004). Diese Methode ist vor allem sehr praktikabel auf kleinen Flächen (<1 ha), bei denen das Profil der horizontalen Windgeschwindigkeit und Gaskonzentration im Zentrum der Versuchsfläche genommen werden (Denmead et al., 1998). Dabei besteht die Möglichkeit der Messung dieser horizontalen Gasflüsse bis zu der Spitze der emittierten Schadstofffahne zu messen. Üblicherweise werden ein oder mehrere Masten verwendet auf denen Anemometer, Probenehmer und Luftansaugungsmöglichkeiten befestigt sind. Grundsätzlich können freigesetzte Gasemissionen (CO₂, CH₄ und N₂O) von der Oberfläche von z.B. Hackschnitzelhäufen und dem umgebenden Luftraum ermittelt werden. Die genommenen Gasproben können z.B. mittels Chromatografie analysiert werden, wobei bei einer Bestimmung von Lachgas eine Einbeziehung eines Elektroneneinfangdetektors notwendig ist (Jämsén et al., 2015). Diese Methode ist robust und benötigt keine weiteren chemischen oder physikalischen Annahmen für die Ermittlung von vertikalen Flüssen. Daher findet sich der Einsatz der IHF-Methode

vor allem bei Emissionsmessungen von räumlich uneinheitlich, nicht-ebenen Quellen wieder wie z.B. bei einer Kompostierung von Gülle oder von Hackguthaufen (Jämsén et al., 2015; Sommer et al., 2004).

2.4.4 Tracermethode

Die Tracermethode basiert auf der Annahme, dass sich die Emission und das Tracergas gleichermaßen in der Atmosphäre verteilen, wobei die jeweilige Emission, die z.B. von einer Deponie stammt, mit einer kontrollierten Freisetzung eines inerten Tracergases berechnet wird. Außerdem wird bei der Nutzung von Acetylen als Spurengas der Gebrauch von wirksamen Treibhausgasen (SF_6 , N_2O) vermieden.

Das Tracergas wird mit bekannter Emissionsrate am Ort der Quelle freigesetzt. Windabwärts der Quelle werden dann die Tracerkonzentration und die Gaskonzentration gemessen. Unter der Annahme, dass die Ausdünnung des Tracers gleich stark ist wie diejenige des Zielgases, kann über eine Verhältnisrechnung die Gasemissionsrate quantifiziert werden. Die gemessenen Konzentrationen werden direkt in einen Volumenstrom (= Emissionsrate) mit der folgenden Gleichung überführt, wobei Q die Emissionsrate des zu quantifizierenden Gases, Q_t die Freisetzungsrates des Tracergases, ΔC die Konzentration des zu quantifizierenden Gases (abzüglich Hintergrundkonzentration) und ΔC_t die Konzentration des Tracergases darstellt (Hrad et al., 2016):

$$Q = \frac{Q_t \Delta C}{\Delta C_t}$$

Formel 9: Quantifizierung Emissionsrate - stationäre Methode (Hrad et al., 2016)

Die Tracergas-Methode liefert demnach einen über einen größeren Flächenabschnitt integrierten Messwert, der jedoch nur für den Messzeitpunkt repräsentativ ist. Es zeigt sich, dass die Emissionen sehr starken zeitlichen Schwankungen unterworfen sind. Vor allem lässt sich eine klare Abhängigkeit der Emissionsraten vom Luftdruck erkennen. Mit zunehmendem atmosphärischem Luftdruck nehmen die Gasemissionen ab. Daher sollten Emissionsmessungen, um zuverlässige Aussagen treffen zu können, bei unterschiedlichen Luftdruckverhältnissen durchgeführt werden (Fellner und Brunner, 2003). Fredenslund et al. (2010) teilten das Messverfahren der Tracergasemethode für ihre Studie, in der CH_4 und CO (Tracergas) von Sickerwasserbrunnen gemessen wurden, in drei Schritte ein. Zuerst wurden die Hintergrundkonzentration des Gases (CH_4) und die windzugewandte Tracergaskonzentration gemessen. Danach erfolgte eine Messung der Hintergrundkonzentration des windabgewandten Tracergases, um den CO -Gehalt des Deponiegases zu ermitteln. Als dritten und letzten Schritt erfolgte eine Messung der Abwindkonzentration nachdem die kontinuierliche Tracergasfreisetzung anfang. Dabei konnte festgestellt werden, dass aufgrund sich ändernder Windbedingungen eine Standortanpassung der Probenahmestelle während der Messung erfolgen sollte, um weiter genaue Konzentrationsergebnisse zu gewährleisten.

Eine ähnliche Vorgehensweise wie die stationäre Tracermethode beschreibt die mobile Tracermethode, die für eine Quantifizierung eine oder mehrere Tracergase

einsetzt, um Deponieemissionen und Emissionen von einzelnen Quellen zu messen. Diese Messmethode wird normalerweise mittels FTIR oder TDLS durchgeführt bei denen vor allem Lachgas und Schwefelhexafluorid als Tracergas eingesetzt wurde. Jedoch wurden in letzter Zeit Analysegeräte verwendet, welche die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS) benützt und als Tracergas Acetylen emittiert.

Eine Anwendungsmöglichkeit in der Praxis besteht auf der Verwendung einer mobilen Analytikplattform. In diesem Rahmen kann auf einem PKW ein hochauflösendes Analyseinstrument wie etwa die CRDS mit einem angeschlossenen GPS montiert werden. Dabei wird mit diesen Geräten, die sich auf wenige Gase fokussieren, eine Echtzeitmessung bei normaler Fahrgeschwindigkeit erreicht. Die darauf folgende Quantifizierung wird mit einem Verbinden von mehreren Polygonzügen, d.h. eine zusammenhängende Folge von Strecken, lotrecht zu der Abgasfahne der Quelle durchgeführt während die atmosphärische Konzentration der zwei Gase gemessen wird. Dabei wird das Analysegerät auf ein Fahrzeug montiert und Messungen werden vollzogen wenn die Windrichtung windabgewandte Messungen der Abgasfahne zulässt. Die Emissionsrate kann durch die windabgewandte Konzentration des Quellengases und des Tracergases und der Tracergasfreisetzungsrate berechnet werden:

$$E_{\text{Quellengas}} = Q_{\text{Tracer}} \times \frac{C_{\text{Quellengas}} - C_{\text{Quellengas,Hintergrund}}}{C_{\text{Tracer}} - C_{\text{Tracer,Hintergrund}}}$$

Formel 10: Emissionsratenberechnung einer mobilen Tracermethode (Mønster et al., 2014)

$E_{\text{Quellengas}}$ ist die Quellengasemission

Q_{Tracer} ist die Tracergasfreisetzungsrate

$C_{\text{Quellengas}}$ und C_{Tracer} sind die gemessenen, windabgewandten Konzentrationen

Unter Annahme, dass die windabgewandten Abgasfahnen des Quellengases und Tracergases vollkommen durchmischt sind, kann eine Einzelpunktmessung durchgeführt werden, wobei jede Messung stellvertretend für eine Quellengasemission bei einer zeitgleichen Tracergasfreisetzung ist (Mønster et al., 2014). Die oben erwähnte Annahme der gleichmäßigen Verteilung von Emission und Tracergas in der Atmosphäre kann auch mit einem Querschnitt der Emissionsfahne durchgeführt werden, womit die einzelnen Konzentrationsverhältnisse über die gesamte Emissionsfahne die durchschnittlichen Quellengasemissionen während des Zeitraums der Transektmessung zeigen. Eine weitere Option wäre die Integrierung des Messbereiches, den Formel 11 darstellt:

$$E_{\text{Quellengas}} = Q_{\text{Tracer}} \times \frac{\int_{\text{Start Abluftfahne}}^{\text{Ende Abluftfahne}} (C_{\text{Quellengas}} - C_{\text{Quellengas,HG}}) dx}{\int_{\text{Start Abluftfahne}}^{\text{Ende Abluftfahne}} (C_{\text{Tracer}} - C_{\text{Tracer,HG}}) dx} \frac{MW_{\text{Quellengas}}}{MW_{\text{Tracer}}}$$

Formel 11: Emissionsratenberechnung einer mobilen Tracermethode (Mønster et al., 2014)

$E_{\text{Quellengas}}$... Quellengasemissionsrate

Q_{Tracer} ... Tracergasfreisetzungsrate

$C_{\text{Quellengas}}$; C_{Tracer} ... Abwindkonzentrationen in ppb

$C_{\text{Quellengas, HG}}$; $C_{\text{Tracer, HG}}$... Hintergrundkonzentrationen in ppb

$MW_{\text{Quellengas}}$; MW_{Tracer} ... Molgewicht von Quellengas und Tracer

In Bezug auf die Anwendung von Lachgas bei Tracermethoden wird N_2O sowohl als Tracergas als auch als Zielquellengas verwendet. Bei einer Quantifizierung von CO_2 , CH_4 und CO kann N_2O als Tracergas eingesetzt werden. Im umgekehrten Fall, d.h. bei einer Messung von N_2O , wird vor allem CO , aber auch CO_2 und CH_4 benutzt (Andersen et al., 2010). Ein grundsätzlicher Nachteil der Tracermethode sind die Kosten und Komplexität der Geräteausstattung, die für die Quantifizierung im ppb-Bereich von Tracer und Zielgas nötig sind, um diese kilometerweit im Abwind erfassen zu können. Des Weiteren gestalten sich kontinuierliche Messungen über einen längeren Zeitraum als schwierig, ebenso die Logistik der benötigten Tracergasflaschen. In einer Studie von Foster-Wittig et al. (2015) wurde eine mobile Tracer-Korrelation durchgeführt, die eine Messherangehensweise darstellt, um Emissionen mittels kontinuierlicher Abwindmessungen von einem freigesetzten Tracergas und dem Zielgas auf Deponien festzustellen. Dabei wurde als Tracergas Acetylen (C_2H_2) verwendet und als Konzentrationsmessinstrument die Cavity Ring-Down Spectroscopy. Sonstige Anwendungsgebiete einer Tracer-Korrelation sind vor allem im Bereich der Feststellung von Luftschadstoffquellen angesiedelt wie z.B. Abwasseraufstauungen, Misthaufen, Deponiesickerwasserbrunnen und natürlichen Gasanlagen (Fredenslund et al., 2010; Howard et al., 1992; Lamb et al., 1995; Shorter et al., 1997, 1996; Skiba et al., 2006).

3. Material und Methode

Der folgende Teil der Arbeit beinhaltet eine Beschreibung des Messgerätes und der verwendeten Materialien. In weiterer Folge wird vor allem auf die durchgeführten Tests im Labor mit dem N₂O/CO-Messgerät eingegangen. Dabei wird der Einfluss des Schlauchmaterials und der Temperatur, des Laser-Offsets und der Warmlaufphase auf die N₂O-Konzentrationsmessungen näher beschrieben und dargestellt. Außerdem erfolgt noch eine kurze Darstellung der Standardabweichung der N₂O-Konzentrationsmessungen, die Aufschluss darüber gibt, ob die verwendeten Schlauchmaterialien und die ausgewählten Temperaturen Einfluss darauf haben.

3.1 Beschreibung des Messgerätes

Dieses Kapitel beschreibt die vorgenommene zuverlässig reproduzierbare Feststellung und Dokumentation der Abweichung der Messwerte des verwendeten Messgerätes. Dabei handelte es sich um den N₂O/CO Messgerätes Model 907-0014 der Firma Los Gatos Research, der nach der Off-Axis – Integrated-Cavity Output Spektroskopie (OA-ICOS) funktioniert. Das Messgerät misst im ppb-Bereich parallel N₂O, CO und Wasserdampf mit einer Messgenauigkeit von 0,1 ppb. Der lineare Messbereich liegt zwischen 1 und 4.000 ppb und der dynamische Messbereich zwischen 1 und 10.000 ppb. Außerdem benötigt die Messzelle des N₂O/CO-Messgerätes einen Druck von 85 Torr bzw. 11332 Pascal. Bei den Messungen legt das Gerät bei einer Frequenz von 1 Hz pro Sekunde einen Konzentrationswert für Lachgas und Kohlenmonoxid fest. Der Messtemperaturbereich wird vom Hersteller zwischen 5 und 35 °C angegeben. In den Vorversuchen wurden unterschiedliche Kunststoffschlauchmaterialien- und -längen auf ihre mögliche praktische Anwendung untersucht. Außerdem wurde in Klimakammerversuchen der Temperatureinfluss auf die Konzentrationen des gemessenen Gases (N₂O) bestimmt. Des Weiteren wurden andere Parameter, wie der Laser-Offset, auf mögliche Einflusswirkungen überprüft. Außerdem wurde ein sogenannter Messstellenumschalter verwendet, um zwischen mehreren Schlauchmaterialien und -längen automatisch zu wechseln, die vor allem bei den Tagesgangmessungen im Rahmen der Tests zum Temperatureinfluss zum Einsatz kamen.

3.2 Beschreibung der verwendeten Materialien

In diesem Kapitel erfolgt eine Betrachtung der Analyse der Kunststoffschläuche in unterschiedlicher Art und Länge aus zwei Messreihen. Die verwendeten Materialien gliederten sich in Silikon, Polyamid (PA), Polyvinylchlorid (PVC) und PTFE (Polytetrafluorethylen). Die verwendeten Schlauchlängen betragen bei den Vorversuchen mit Prüfgassäcken 6,5, 29, 45 und 90 Meter und mit einer Gasflasche 6,5, 45 und 90 Meter, wobei nicht jedem Material jede Länge zur Verfügung gestellt werden konnte. Das N₂O/CO-Prüfgas in der Gasflasche wies bei N₂O eine Konzentration von 1000 ppb mit einer Abweichung von +/- 5 % auf, (ein Bereich zwischen 950 und 1050 ppb) und bei CO eine Konzentration von 1110 ppb ebenfalls mit einer Abweichung von +/- 5 % (ein Bereich zwischen 1055 und 1166 ppb).

Bei den Vorversuchen mit den Prüfgassäcken wurde der Prüfgassack (Abbildung 3) mit dem N_2O/CO -Gasgemisch aus einer Gasflasche befüllt und mittels Schlauchtüllen aus Polypropylen (PP) mit dem Schlauch verbunden. Die Anschlussstücke für die Portverbindung wurden entweder aus Abschnitten von Schläuchen, z.B. PA oder anderen Thermoplasten gewonnen. Ein Vorteil der PA-Schläuche ist die Möglichkeit des direkten Anschlusses an die Einlassöffnung des Messgerätes bzw. Messstellenumschalters. Die zweite Möglichkeit bestand für alle anderen Schlauchmaterialien, die mithilfe von PA-Anschlussstücken dichte Messvorgänge gewährleisten (Abbildung 5). Zu Anfang wurden Prüfgassäcke verwendet, die sich jedoch schnell als unzuverlässige Methode herauskristallisiert hatten, da einerseits die Durchflussrate nicht gesteuert werden konnte und andererseits der Spülzeitraum mit der Länge der Schläuche zu stark anstieg. Diese Tatsache trat ebenso bei den Konzentrationsmessungen auf mittels einer Prüfgasentnahme bei direktem Anschluss an die Gasflasche, jedoch konnte dieser Zeitraum auf ein akzeptables Minimum von drei bis vier Minuten reduziert werden. Die hinderliche Komponente der Durchflussrate war das Ventil des Prüfsacks (Abbildung 3), welches nicht exakt eingestellt werden konnte und so zu Messunregelmäßigkeiten führte. Außerdem reichte bei den Prüfgassäcken das Volumen des Gassackes nicht aus, um die längeren Schläuche (45 und 90m) ausreichend zu spülen.

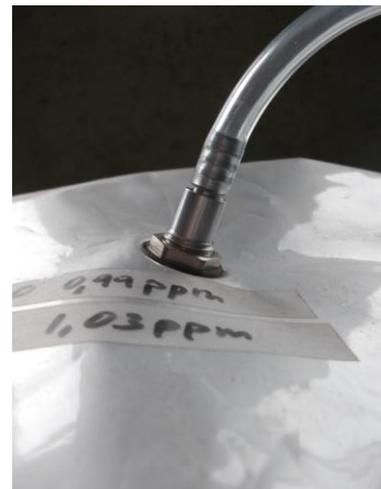


Abbildung 3: verwendeter Prüfgassack (Volumen 10 l) beim Test der Schlauchmaterialien (links); Nahaufnahme des Prüfsackventils (rechts)



Abbildung 4: PA-Portanschlüsse des Messstellenumschalters

Nach Beendigung der Prüfgassackversuche wurde ein Wechsel der Gaszuführung beschlossen, der in einen direkten Anschluss an eine Gasflasche mündete. Dazu wurde ein Durchflussregler zwischen Gasflasche und Messgerät geschlossen, um einen stetigen Durchfluss von 30 Normliter (NI) pro Stunde zu gewährleisten (Abbildung 5).

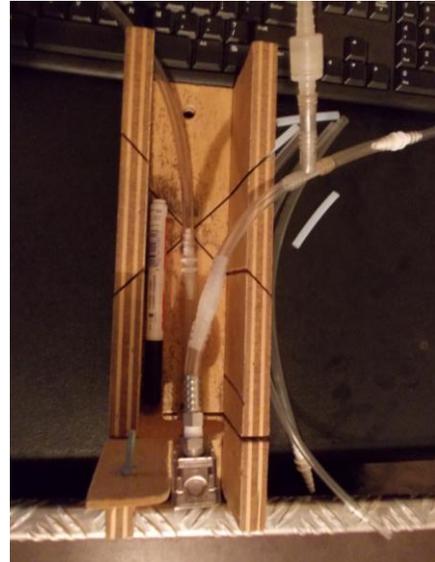


Abbildung 5: Durchflussregler zwischen Gasflasche und Messgerät mit Durchfluss von 30 NI/h (links); Draufsicht Durchflussregler (rechts)

3.3 Datenaufbereitung

In diesem Kapitel wird auf die Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen, die Einteilung der Messintervalle und die Verwendung des Messstellenumschalters eingegangen. Die bei den Konzentrationsmessungen anfallenden Daten werden vom verwendeten N_2O/CO -Messgerät sekundlich aufgezeichnet, womit ein Konzentrationswert pro Sekunde gemessen wird. Die Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen wurden bei den Labortests auf eine Minute festgelegt, da diese auf Messintervalle zwischen 1000 und 1200 Sekunden begrenzt waren. Bei den Tagesgängen wurden 24 Stunden Messzeiträume durchgeführt, bei denen mithilfe eines Messstellenumschalters alle 1000 Sekunden ein Wechsel eines Ports durchgeführt wurde. Aus den zusammengefassten 1000 Sekunden-Werten wurden für jeden Kunststoffschlauch 1-Minuten-Mittelwerte gebildet, die wiederum zu einem Mittelwert zusammengefasst wurden. Bei der Berechnung der Standardabweichungen wurden hingegen 1-Minuten, 10-Minuten und 1-Stunden Mittelwerte und somit auch dementsprechende Standardabweichungen ermittelt, die im Rahmen des Labortests über den Einfluss der Temperatur auf die N_2O -Konzentrationen der Tagesgänge erfasst wurden. Ebenfalls wurde der Nettomesszeitraum für jedes Material bei einer bestimmten Temperatur errechnet. Im Feld jedoch wurden aufgrund der großen Messzeiträume und der daraus resultierenden großen Datenmengen 10-Minuten-Mittelwerte gebildet. Der Messstellenumschalter ist ein zusätzliches Instrument des N_2O/CO -Messgerätes, um automatisch zwischen verschiedenen Gaszuleitungen wechseln zu können. Dabei ist jede Einlassöffnung nummeriert und kann zusätzlich noch beschrieben werden, um

eine Auswertung zu erleichtern (Abbildung 6). Ebenso kann bestimmt werden wie lange eine Einlassöffnung eine Gasprobe nimmt, wobei dies in Sekunden angegeben wird. Dies ist auch ein Grund für die Sekundeneinteilung der Messintervalle bei den durchgeführten Tests im Labor.

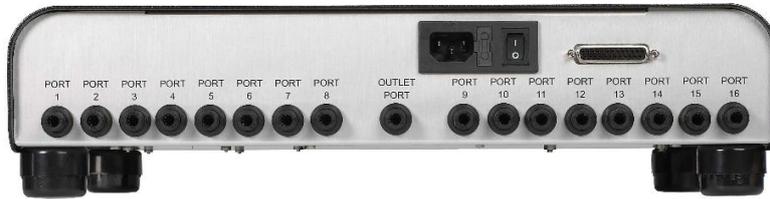


Abbildung 6: Messstellenumschalter des N₂O/CO-Messgerätes (LGR, 2012)

3.4 Überprüfung der Funktionalität und Kalibration

Im folgenden Kapitel werden die in Tabelle 1 durchgeführten Tests im Labor angeführt und beschrieben, um die Funktionalität und Kalibration des N₂O/CO-Messgerätes im Vorhinein der Feldmessungen zu überprüfen. Der erste Test bestand darin den Einfluss des Schlauchmaterials auf die N₂O-Konzentrationsmessungen darzulegen und gleichzeitig die Praktikabilität des Prüfgassacks und der Gasflasche zu vergleichen. Nach Beendigung der Schlauchüberprüfung bezüglich Material und Länge wurde in weiterer Folge das Messgerät und die Gasflasche in eine Klimakammer platziert, um den Temperatureinfluss auf die Konzentrationsmessung zu bestimmen. Dabei wurden für die N₂O-Konzentrationsmessungen der Tagesgänge kurze Schlauchlängen (6-6,75 Meter) mit jeglichen Schlauchmaterialien und zwei speziell ausgewählte Schlauchmaterialien (PA und PVC) mit 6,5 und 45 Meter in zwei Messreihen untersucht. Bei diesen beiden Messreihen wurde die N₂O-Konzentration der Laborluft, d.h. Umgebungsluft, gemessen. Dazu wurden die Schläuche mit den jeweiligen Ports des Messgeräts verbunden und durch ein kleines Loch in der Klimakammer nach außen gezogen. Um auch die Temperaturen der Klimakammer auf die Schläuche zu übertragen, sodass keine Beeinflussung durch die Laborluft stattfindet, wurden die Schläuche nur mit 30 cm ihrer Länge an der Außenwand der Klimakammer angeklebt. Die Messungen der Prüfgaskonzentration wurden wie bei den Messungen zum Schlauchmaterial direkt aus der Prüfgasflasche mittels eines 30 cm langen PVC-Schlauches und Schlauchtüllenverbindungen bestimmt. Das Messintervall betrug wie bei den Schlauchlängenmessungen ebenfalls 1000 Sekunden, wobei der Nettomesszeitraum pro Schlauchmaterial bei 228 Minuten lag. Aus den Daten der Messreihe 1 wurde wiederum die Standardabweichung der Konzentrationswerte berechnet, ob sich diese in Bezug auf 1-, 10-Minuten bzw. 1 Stunden Mittelwerte unterscheidet. Ein ebenso wichtig zu überprüfender Parameter war der Laser-Offset mit dem die optimale Laserausrichtung auf das zu messende Gas eingestellt werden kann. Dieser bestimmt ob die Wellenlänge des Lasers aus dem automatischen Kontrollbereich des Messgeräts abweicht bzw. das Messgerät außerhalb des Bereichs der festgelegten Umgebungstemperatur arbeitet. In diesem Zusammenhang wurde der Laser-Offset aktiv verändert, um mögliche Auswirkungen auf die N₂O-Konzentrationsverläufe zu ermitteln. Eine weitere Überlegung war die Überprüfung der Warmlaufzeit, die auf einer Angabe des Herstellers des N₂O/CO-Messgerätes Los Gatos Research beruht. In dieser wird die Warmlaufzeit des Messgerätes mit vier Stunden beziffert, um die Messgerätkomponenten, vor allem die

Messzelle, thermisch zu stabilisieren und so konstante Konzentrationsergebnisse zu generieren. Dieser Zeitraum erscheint in der Praxis zu lange um einen ausreichenden Zeitraum bei Messungen im Feld zu ermöglichen. Somit wurden drei Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen (15°C, 20°C, 25°C) für einen Zeitraum von vier Stunden durchgeführt, um einerseits eine mögliche Verkürzung der Warmlaufphase und andererseits eine potenzielle Temperaturbeeinflussung der Warmlaufphase festzustellen. Alle drei Versuche hatten dieselbe Vorgangsweise bei der das Messgerät eingeschaltet, der Laser-Offset überprüft und eine halbe Stunde ohne eine spezifische Messung gewartet wurde. Danach erfolgte die erste Messung (30 Minuten) bei der eine N₂O-Konzentrationsmessung des Prüfgases in einem Zeitraum von 1200 Sekunden durchgeführt wurde. Bei Abschluss der Messung erfolgte wiederum eine halbstündige Messpause an die wieder eine Messung (80 Minuten) mit demselben Zeitraum anschloss. Diese Abfolge wurde solange fortgesetzt bis der Messzeitraum von 230 Minuten erreicht wurde. Der letzte durchgeführte Test im Labor war die Berechnung der Pumpleistung der internen Pumpe des Messgerätes und der externen Pumpe (Laboport-Pumpe) aus denen die Spülzeiträume für ausgewählte Schlauchlängen ermittelt wurden. Bei den beschriebenen Konzentrationsmessungen, bei denen mehrere Schlauchmaterialien im Einsatz waren, wurde ein sogenannter Messstellenumschalter verwendet. Da bei solch einem Gebrauch immer nur über jeweils einen Port bzw. Schlauch die Lachgaskonzentration gemessen wird, kommt es in weiterer Folge zu einer Ansammlung von Luft bzw. Gas in den Schläuchen, die in diesem Zeitraum nicht verwendet werden. Dies hat jedoch zur Folge, dass jeder Schlauch vor einer Konzentrationsmessung gespült werden muss, um sicherzustellen, dass sich kein überschüssiges Gas im Schlauch befindet. Jene Spülvorgänge vermindern daher die wirkliche Messzeit, vor allem bei Feldmessungen und beeinflussen die Vorgehensweise bezüglich der Gestaltung und dem Aufbau im Feld. Neben den Spülvorgängen ist ein weiterer einflussgebender Faktor die Pumpleistung des Messgerätes. Diese wurde im Rahmen eines Labortests mit einem Rittergaszähler überprüft, wobei in einem Zeitraum von 5 bzw. 10 Minuten eine Messung durchgeführt wurde und die Zählerstanddifferenz in Liter/Minute umgerechnet wurde. Dieselbe Vorgehensweise erfolgte bei der Überprüfung einer externen Membran-Vakuumpumpe der Firma Laboport mit einem Balgengaszähler, bei der ebenfalls die beiden gleichen Messzeiträume von 5 bzw. 10 Minuten festgelegt wurden

Tabelle 1: Durchgeführte Tests im Labor

Labortest	Ziel	Beschreibung	Parameter
Einfluss Schlauchmaterial	Einfluss des Schlauchmaterials der Gasprobenahme auf die Konzentrationsmessung (Überprüfung mittels Prüfgas in einem Prüfgassack bzw. direkter Anschluss an Prüfgasflasche)	N ₂ O-Konzentrationsmessungen mit vier unterschiedlichen Schlauchmaterialien und mehreren Längen in einem Messzeitraum von 1000 Sekunden und bei einer Temperatur von 20°C Durchführung von Messungen mit je einem Schlauchmaterial und einer Schlauchlänge mittels Prüfgas aus dem Prüfgassack bzw. einer direkten Entnahme aus der Gasflasche	Material und Schlauchlängen: Silikon (6,75m), PTFE (6m), PA (6,5 u. 29m), PVC (6,5, 29, 45 u. 90m) Messintervall: 1000 s Temperaturbereich: 20°C
Einfluss Temperatur	Einfluss der Temperatur auf die Konzentrationsmessung (Umgebungs- und Prüfgaskonzentration)	Durchführung von N ₂ O-Konzentrationsmessungen der Umgebungs- und Prüfgaskonzentration bei wechselnden Temperaturen mit unterschiedlichen Schlauchmaterialien im Rahmen von zwei Messreihen	Material und Schlauchlängen: Silikon (6,75m), PTFE (6m), PA (6,5; 45m), PVC (6,5; 45m) Messintervall: - Prüfgaskonzentration: 1000 s - Tagesgänge: 1000 s Messzeitraum: 24 h (Tagesgänge) Netto Messzeitraum pro Schlauchmaterial bei den Tagesgängen: 228 min Temperaturbereich: - 5-30°C mit einer Steigerung in 5er Schritten (Messreihe 1) - sprunghafter Wechsel von 25°C auf 10°C und wieder auf 20°C (Messreihe 2)

Labortest	Ziel	Beschreibung	Parameter
Berechnung der Standardabweichung	Überprüfung von veränderten Standardabweichungen bei 1-Minuten- / 10-Minuten- / 1-Stunden-Mittelwerten von unterschiedlichen Schlauchmaterialien bei drei verschiedenen Temperaturen	Durchführung von Standardabweichungsberechnungen anhand der Daten der Messreihe 1	Material und Schlauchlängen: Silikon (6,75m), PTFE (6m), PA (6,5m), PVC (6,5m) Messintervall: 1000 s Messzeitraum: 72 h Netto Messzeitraum pro Schlauchmaterial und Temperatur: ~ 18 h Temperaturbereich: 10°C, 20°C, 30°C
Einfluss Laser-Offset	Überprüfung, ob aktiv veränderter Laser-Offset des Messgeräts Einfluss auf N ₂ O-Konzentrationsverläufe hat	Durchführung von N ₂ O-Konzentrationsmessungen der Laborluft und des Prüfgases ausgehend von einem optimal eingestellten Laser-Offset mit darauffolgenden aktiv veränderten Laser-Offsets	Material: PA Schlauchlängen: 6,5/90m Messintervall: 1000 s Temperaturbereich: 20°C
Einfluss Warmlaufphase	Überprüfung der Angabe des Herstellers in Bezug auf die benötigte Warmlaufphase von 4 Stunden, um konstante N ₂ O-Konzentrationsverläufe zu erzielen	Durchführung von N ₂ O-Konzentrationsmessungen mittels mehrerer 20-minütiger Messintervalle gefolgt von 30-minütigen Messpausen der Prüfgaskonzentration bis die vorgeschlagene Warmlaufphase erreicht wird	Material: PA Schlauchlängen: 6,5m Messintervall: 20min mit 30min Messpause Messzeitraum: 4 h Temperaturbereich: 20°C
Pumpentest: - Laboport-Pumpe (Durchführung mit Balgengaszähler) - interne LGR-Pumpe (Durchführung mit Rittergaszähler)	Berechnung von: - Schlauchvolumen - Pumpleistung - Spülzeiträume	Überprüfung, ob Ansaugleistung der internen Pumpe des LGR-Messgeräts ausreicht, um das Volumen von längeren Schläuchen (45, 90 Meter) sachgemäß auszupumpen bzw. zu spülen bzw. ob eine zusätzliche, externe Pumpe für die Schlauchspülung notwendig ist	Material: PA Schlauchlängen: 6,5/45/90m Messintervall: 5 min bzw. 10 min Temperaturbereich: 20°C

3.5 Feldversuch – inverse Dispersionstechnik

3.5.1 N₂O/CO-Messgerät

Für die Durchführung der Feldmessungen wurde ein N₂O/CO-Messgerät von Los Gatos Research verwendet, der nach der Off-Axis Integrated-Cavity Output Spektroskopie funktioniert (Abbildung 8). Diese ist im Kapitel 2.4.1.3 näher beschrieben, wobei im Kapitel 3.1 näher auf das Messgerät eingegangen wird. Die einzige Ausnahme bildet der Messstellenumschalter, der bei den Feldmessungen nicht im Einsatz war.

3.5.2 Meteorologische Messungen

Ein essentieller Bestandteil von Feldmessungen sind meteorologische Aufzeichnungen. Dabei werden Anemometer für die Windgeschwindigkeit und –richtung und Temperaturlogger für Luftdruck und Temperatur verwendet.

Bei den durchgeführten Feldmessungen wurde ein sogenanntes Ultraschallanemometer zum Einsatz gebracht, das die Laufzeit von Schallimpulsen zwischen drei Paar Messköpfen misst. Dabei wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls von der Windgeschwindigkeitskomponente überlagert, die in Richtung der drei Messköpfe vorhanden ist. Aus diesem Grund kann der horizontale und vertikale Wind gemessen werden. Die zwei Paar Messköpfe werden für die Messung des horizontalen Windes in x- und y-Richtung benötigt und das dritte Paar der Messköpfe für die z-Richtung, d.h. für den vertikalen Wind. Damit ist es möglich den resultierenden Windvektor zu berechnen und die Windgeschwindigkeit als auch die Windrichtung zu ermitteln.

Bei den Messungen selbst wurde ein 3D-Ultraschallanemometer der Firma Young verwendet, das mit einer Messfrequenz von 10 Hz arbeitet. Dabei wurde das Anemometer auf einem Dreifuß fixiert und mit einem Akku verbunden, der wiederum mit einer Richtantenne für eine kabellose Datenübertragung gekoppelt war. Ein zweiter Akku wurde im Bereich des Konzentrationssensors platziert, der ebenfalls mit einer Richtantenne verbunden war. Zur Messung von Luftdruck und Temperatur wurde ein Temperaturlogger der Firma Greisinger (Easylog 80CL) verwendet, der an dem Dreifuß befestigt wurde. Die Messhöhe des Anemometers betrug 3,5 Meter, während der Temperaturlogger auf einer Höhe von 1,5 Meter installiert wurde (Abbildung 7). Die aufgezeichneten meteorologischen Rohdaten wurden nach der Feldmessung in 10-Minuten-Mittelwerte umgerechnet, um eine Vergleichbarkeit mit den Konzentrationswerten und Freisetzungsraten zu erzielen.

Im Rahmen der meteorologischen Messungen wird vor allem Monin-Obukhov-Stabilitätslänge herangezogen, um die atmosphärische Stabilität in der bodennächsten Grenzschicht zu beschreiben. Dieser Parameter stellt den vertikalen Massenaustausch aus dem Verhältnis von Reibungskräften und Auftriebskräften dar. Dabei wird die Schichtung der Luft mit Ausbreitungsklassen der TA Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) beschrieben, die je nach Wetterlage von sehr stabil bis sehr labil reichen. Bei einer stabilen Schichtung nimmt die Temperatur mit steigender Höhe zu, während bei einer labilen Schichtung die Temperatur mit der Höhe abnimmt und die bodennahe Luft somit am wärmsten ist. In den Feldmessungen wurde der sogenannte Monin-Obukhov-Stabilitätsparameter (MOS) verwendet, der in Abhängigkeit der Bodenrauigkeit (z_0) und der Ausbreitungsklasse

nach Klug-Manier beschrieben wird. Die Ausbreitungsklassen selbst beruhen auf der TA Luft. Die Rauigkeitslänge stellt ein Maß für die Oberflächenbeschaffung des Bodens dar, die auf die Windgeschwindigkeit und das daraus folgende Turbulenzverhalten eine große Rolle spielt.



Abbildung 7: 3D-Ultraschallanemometer

3.5.3 Inverse Dispersionsmodellierung mit Windtrax

Die schon in Kapitel 2.4.3.1 beschriebene inverse Dispersionsmodellierung wird auch im graphischen Modellierungsprogramm „WindTrax“ verwendet, die aus einer bekannten Konstante eine unbekannte bestimmen kann. Dies bedeutet, dass aus einer Emissionsrate Umgebungskonzentrationen berechnet werden, die von meteorologischen Verhältnissen abhängig sind. Ebenso kann mithilfe einer Rückrechnung und gemessener Konzentrationen eine Emissionsrate bestimmt werden.

3.5.4 Synthetische Freisetzungsversuche

Mithilfe von synthetischen Freisetzungsversuchen wurde die Quantifizierungsmethode (inverse Dispersionsmodellierung in Verbindung mit Punktkonzentrationsmessungen) validiert, um diese auf ihre Praktikabilität zu testen. Dabei wurde eine Quelle ($1,7 \times 2 \text{ m}^2$) verwendet, die aus perforierten Gartenschläuchen bestand und ringförmig angelegt war, um eine möglichst gleichmäßige Freisetzung zu gewährleisten (Abbildung 9). Das freigesetzte Gas wurde aus einer N_2O -Gasflasche (Linde Gas), die auf einem Gasflaschenwagen befestigt war, entnommen und mittels einer Gasarmatur und einem 90 Meter langen PA-Schlauch mit der Quelle verbunden. Dabei wurde ein digitaler Durchflussregler (FMA-2600) der Firma Newport Electronics zwischengeschaltet um einen gleichmäßigen Durchfluss zu generieren (Abbildung 10). Dieser misst gleichzeitig den Druck (in psia), die Temperatur (in $^{\circ}\text{C}$) und steuert den Volumen- bzw. Massendurchflusswert entsprechend einem vorgegebenen Sollwert (jeweils in l/min).



Abbildung 8: $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ Messgerät Model 907-0014 der Firma Los Gatos Research in einer Transportbox für Feldmessungen



Abbildung 9: Quellenaufbau (Quelle und Prüfgas) für synthetische Freisetzungsversuche



Abbildung 10: digitaler Durchflussregler

3.5.5 Durchführung der Feldmessungen

Wie in Tabelle 2 ersichtlich fanden die drei Feldmessungen am 19.6.2018, 2.10.2018 und 4.10.2018 in Glinzendorf auf einem Ackerfeld des Biohofs Adamah statt.

Die Messzeiträume betragen für Hintergrundkonzentrationsmessungen durchschnittlich 30 Minuten und für Konzentrationsmessungen des freigesetzten Lachgases durchschnittlich eine Stunde. Bei den insgesamt vier vorgenommenen Messungen wurde zwischen zwei Messphasen mit Messhöhen von zwei bzw. drei Metern unterschieden. Die Hintergrundkonzentrationsmessungen wurden vor und nach den beiden Konzentrationsmessungen durchgeführt und für den gesamten Freisetzungsversuch als konstant angenommen. Die Messanordnung wurde insofern gestaltet, als dass der Konzentrationssensor abhängig von Windrichtung zur Quelle positioniert wurde, sodass die freigesetzten Lachgasemissionen direkt auf den Konzentrationssensor auftreffen (Abbildung 11). Aus den gewonnen Rohdaten wurden schließlich 10-Minuten Mittelwerte erstellt. Das Ziel dieser Messungen war die Überprüfung der N₂O-Freisetzungsrates.

Am 19.6 erfolgte der erste Messtag aufbauend auf den Erkenntnissen der Sensitivitätsanalyse. Die meteorologischen Bedingungen konnten mit dem MOS-Wert, der bei einer Rauigkeitslänge von 0,01 ermittelt wurde, als sehr labil bezeichnet werden, da es sich um einen wolkenarmen Tag in einem Sommermonat handelte und die durchschnittliche Temperatur sehr hoch war (Ø 28°C).

Am 2.10 wurde der zweite Messtag mit veränderten Parametern (z.B. erhöhte N₂O-Freisetzungsrates) durchgeführt. Dabei herrschten neutrale bis leicht stabile Verhältnisse vor auf Grund von bedecktem Himmel und einer mittleren Windgeschwindigkeit.

Am 4.10 wurde der dritte und letzte Messtag mit denselben Parametern wie am 2.10 vollzogen. Die meteorologischen Bedingungen konnten als labil beschrieben werden angesichts von windschwachen und wenig bewölkten Verhältnissen.

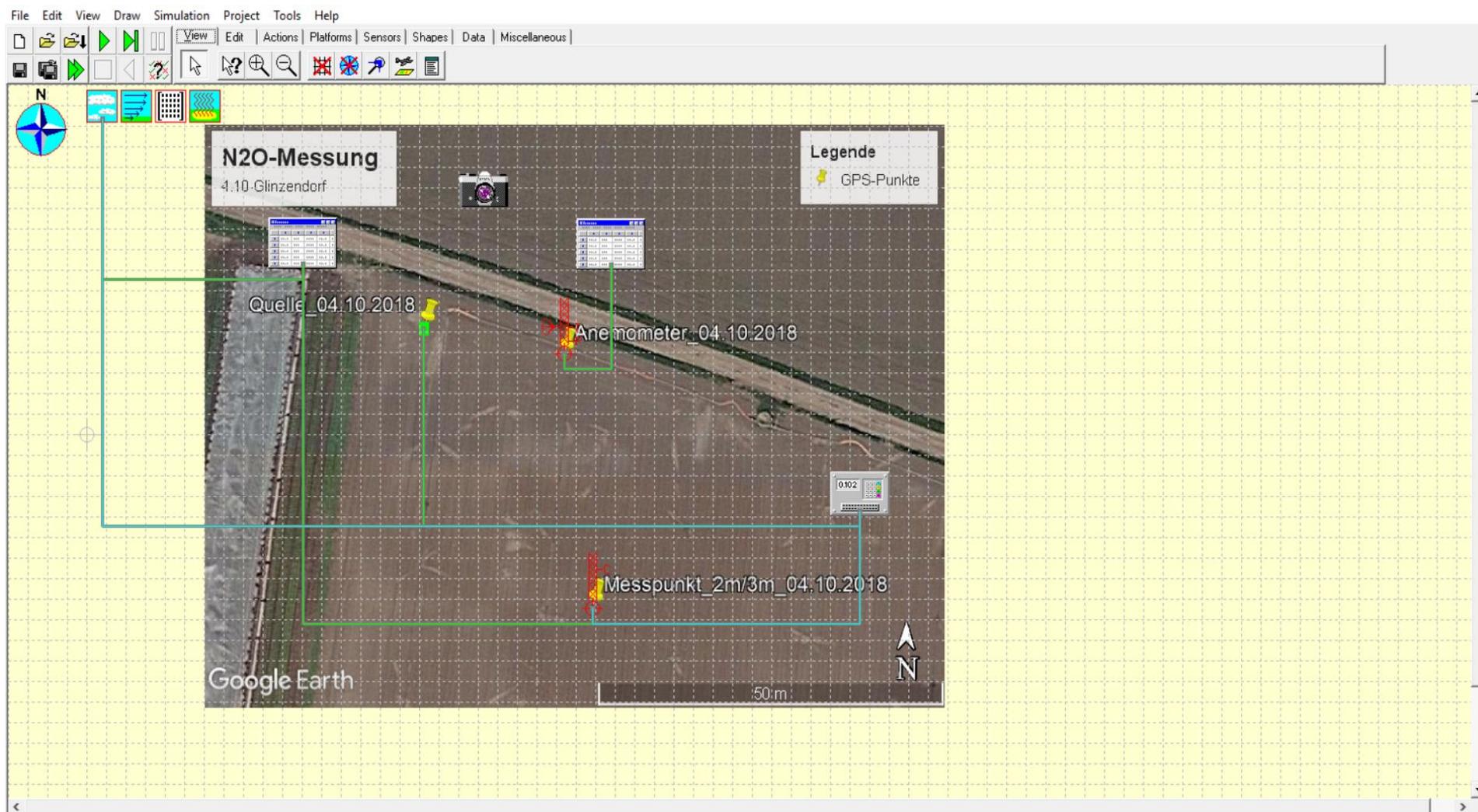


Abbildung 11: Aufstellung der Messgeräte für die Simulation der Feldmessung am 4.10 in Windtrax

Tabelle 2: Überblick der durchgeführten Feldmessungen (Tabellenaufbau nach Mønster et al., 2014); BG = Hintergrundmessung, KM = Konzentrationsmessung

Datum Messzeitraum/ Anzahl der Messungen (n)	abweichende Parameter -Freisetzungsrate	Standort (Glinzendorf)	Wetter			
			Temperatur (Ø in °C)	Windrichtung (Ø in °)	Wind- geschwindigkeit (Ø in m/s)	MOS- Wert (1/m)
19.6.2018 BG 2m: 10 ¹⁰ -10 ⁵⁰ (4) KM 2m: 11 ⁰⁰ -12 ⁰⁰ (6) KM 3m: 12 ⁴⁰ -13 ⁴⁰ (6) BG 3m: 14 ⁰⁰ -14 ³⁰ (3)	4 l/min (Ø 3,3 ± 1,6)	Quelle: N 48°13'46.68'; E 16°38'40.02' Anemometer: N 48°13'46.56'; E 16°38'40.86' Konzentrationsensor: N 48°13'45.24'; E 16°38'41.10'	Messphase 1 (2m): 27,5 ± 0,6 Messphase 2 (3m) 28,1 ± 0,4	Messphase 1 (2m): 320 ± 18,3 Messphase 2 (3m) 309 ± 22,8	Messphase 1 (2m): 5,3 ± 1,2 Messphase 2 (3m) 5,2 ± 1,3	-0,25
2.10.2018 BG 2m: 11 ⁴⁰ -12 ⁴⁰ (6) KM 2m: 13 ¹⁰ -14 ²⁰ (7) KM 3m: 15 ¹⁰ -16 ¹⁰ (6) BG 3m: 16 ²⁰ -17 ⁰⁰ (4)	6 l/min (Ø 5,6 ± 1,2)	Quelle: N 48°13'46.20'; E 16°38'42.72' Anemometer: N 48°13'45.78'; E 16°38'44.22' Konzentrationsensor 2m: N 48°13'45.54'; E 16°38'44.94' Konzentrationsensor 3m: N 48°13'45.06'; E 16°38'44.70'	Messphase 1 (2m): 14,7 ± 2,4 Messphase 2 (3m) 17,7 ± 1,3	Messphase 1 (2m): 295 ± 11,0 Messphase 2 (3m) 297 ± 10,8	Messphase 1 (2m): 7,1 ± 1,4 Messphase 2 (3m) 6,5 ± 1,3	-0,04
4.10.2018 BG 2m: 10 ⁴⁰ -11 ¹⁰ (3) KM 2m: 11 ²⁰ -12 ²⁰ (6) KM 3m: 12 ³⁰ -13 ³⁰ (6) BG 3m: 13 ⁴⁰ -14 ¹⁰ (3)	6 l/min (Ø 5,9 ± 0,3)	Quelle: N 48°13'46.08'; E 16°38'42.78' Anemometer: N 48°13'45.96'; E 16°38'43.80' Konzentrationsensor: N 48°13'44.82'; E 16°38'44.04'	Messphase 1 (2m): 20,9 ± 1,2 Messphase 2 (3m) 22,9 ± 1,4	Messphase 1 (2m): 294 ± 35,2 Messphase 2 (3m) 308 ± 31,4	Messphase 1 (2m): 2,8 ± 1,1 Messphase 2 (3m) 3,5 ± 1,2	-0,1

3.6 Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse wurde für die anstehenden Feldmessungen durchgeführt, um im Ausbreitungsmodell Windtrax (Kapitel 3.5.3) einen optimalen Messaufbau der Feldmessungen bei unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen zu bestimmen (Abbildung 12). Daraus wurde überprüft, ob der modellierte Konzentrationswert im Messbereich des N₂O-Messgerätes liegt. Dies wurde mit Hilfe von fiktiven Daten ermittelt, die in Windtrax eingegeben wurden. Dabei handelte es sich um Parameter wie die N₂O-Freisetzungsrate, den Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor, der Messhöhe des Konzentrationssensors, der Windrichtung, die atmosphärische Stabilität (Einteilung nach TA Luft) und die Anzahl der freigesetzten Partikel, wie in Tabelle 3 dargestellt. Als angenommene und unveränderte Parameter wurden die Windgeschwindigkeit (3 m/s), die Oberflächenrauigkeit (0,05 m), die Quelle (5,3 m²), die Messhöhe des Anemometers (5 Meter) und die Hintergrundkonzentration (330 ppb) angegeben.

Tabelle 3: veränderte Parameter in Windtrax im Rahmen der Sensitivitätsanalyse

Stabilitätsklasse / MOS-Wert	labil / -0,053	neutral bis leicht stabil (Tag) / -0,022	neutral bis leicht stabil (Nacht) / 0	
N ₂ O-Freisetzungsrate (l/h)	48	120	240	360
Abstand Quelle-Konzentrationssensor (in m)	50	100	150	200
Messhöhe Konzentrationssensor (in m)	1	2	3	
Windrichtung (in °)	240	270	300	
freigesetzte Partikel	50.000	300.000		

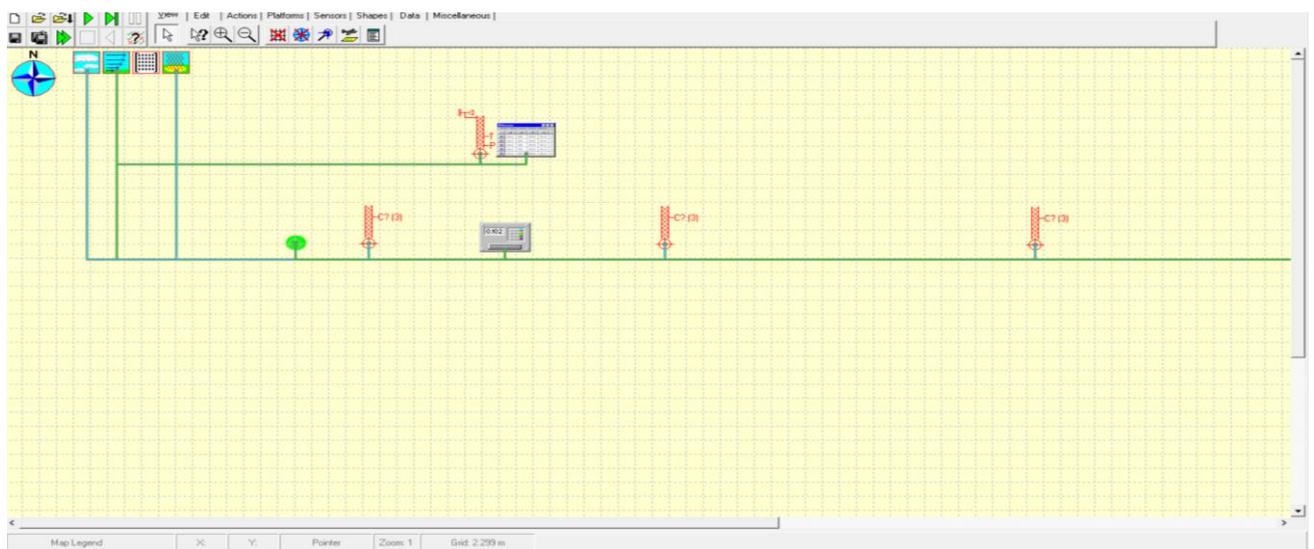


Abbildung 12: Simulation in Windtrax im Rahmen der Sensitivitätsanalyse, die eine Konzentrationsmessung mit mehreren Konzentrationssensoren darstellt

Aus den Erkenntnissen der Punktmessung von den drei Feldmessungen, bei denen jeweils ein Konzentrationssensor zur Messung Verwendung fand, wurde eine Herangehensweise mit drei und fünf Konzentrationssensoren, die sich auf einer Messstrecke von 60 Metern in Windtrax befanden, vorgenommen (Abbildung 13). Die Begründung dafür findet sich in den geringen N_2O -Konzentrationen, die aufgrund veränderter Windrichtungen bei sogenannten „Punktkonzentrationsmessungen“ ermittelt werden. Bei einer Feldmessung wird in Abhängigkeit der Quelle und der vorherrschenden Windrichtung der Konzentrationssensor aufgestellt, um eine bestmögliche Ausrichtung zu schaffen. Wie aus der vorangegangenen Feldmessung am 2.10 ersichtlich ist eine maximale Windrichtungsänderung von $\pm 15^\circ$ für die Konzentrationsmessung förderlich, da diese die einzige Feldmessung mit einer vollständigen Zeitreihe der N_2O -Konzentrationswerte ergibt. Somit erfolgte eine wie oben beschriebene Simulation, die einen Ausgleich der Windrichtungsänderungen bzw. eine komplette Erfassung der Freisetzungsrates ermöglichen sollte. Dabei wurden die Abstände zwischen der lachgasfreisetzenden Quelle, die 360 l/h emittierte, und der Konzentrationssensoren mit 30, 50 und 90 Metern gewählt, um den Einfluss der Abstände auf die N_2O -Werte zu ermitteln. Im Zuge dessen wurde wie in den vorherigen Simulationen Vorwärts- und Rückwärts-Rechnungen angewandt, um N_2O -Konzentrationen des freigesetzten Lachgases zu messen und diese dann in einer Rückwärtssimulation zu überprüfen, ob diese rückgerechneten Freisetzungsrates den tatsächlich freigesetzten N_2O -Emissionen entsprechen.

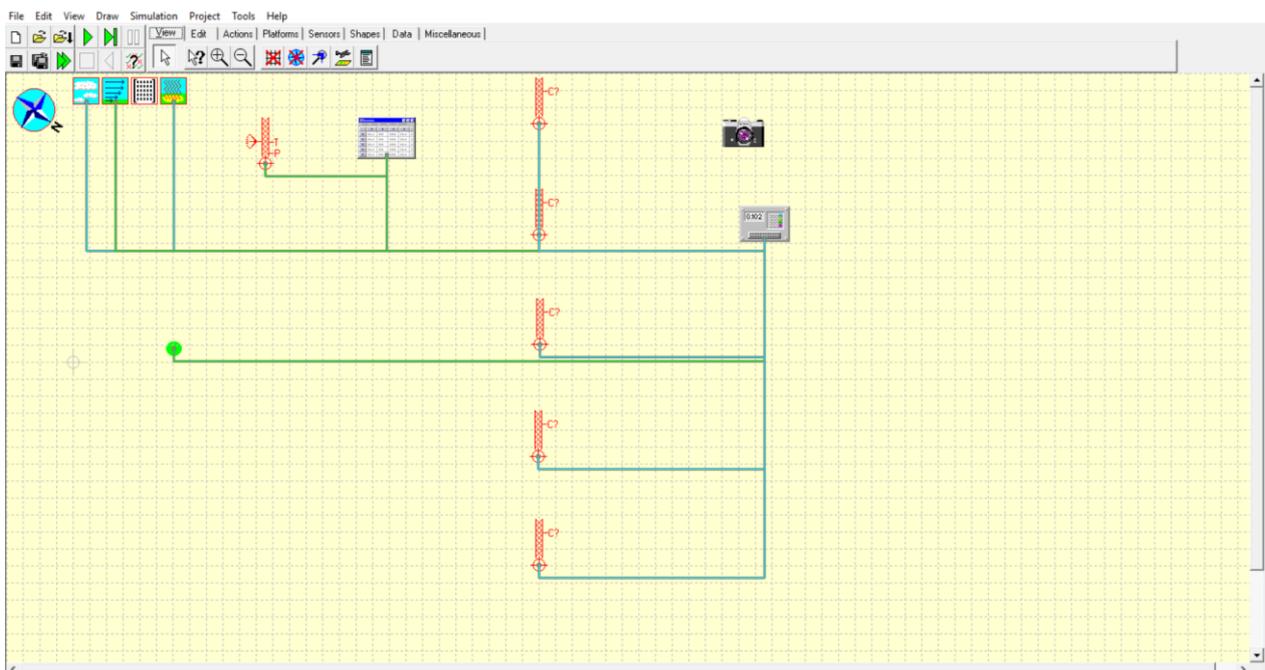


Abbildung 13: Darstellung einer N_2O -Konzentrationsmessung mit 5 Konzentrationssensoren in Windtrax

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Ergebnis- und Diskussionsteil werden ausgehend von der Struktur des Kapitels Material und Methoden zuerst die Ergebnisse der Funktionalitäts- und Kalibrationsüberprüfung beschrieben. Des Weiteren erfolgt die Veranschaulichung der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse, sowie die Auswertung und Diskussion der drei Feldmessungen und Messstreckensimulation.

4.1 Ergebnisse der Funktionalitäts- und Kalibrationsüberprüfung

Das folgende Kapitel gibt die Ergebnisse der Funktionalitäts- und Kalibrationsüberprüfung wieder, die in den Labortests ausgetestet wurde. Dies beinhaltet den Einfluss des Schlauchmaterials und der Temperatur auf die N_2O -Konzentrationsmessungen, die Standardabweichungen ausgewählter N_2O -Konzentrationsmessungen, die Überprüfung von Laser-Offset und der Warmlaufphase sowie die Berechnung der Spülzeiträume.

4.1.1 Einfluss des Schlauchmaterials

In diesem Unterkapitel werden wie in Tabelle 1 enthalten die Ergebnisse des Einflusses des Schlauchmaterials auf die N_2O -Konzentrationsmessungen aus dem Prüfgassack und der Prüfgasflasche beschrieben. Wie in Abbildung 14 zu erkennen, ist jedem Kunststoffschlauch auf der Abszisse eine Farbe und eine Säule zugeteilt, wobei zusätzlich in jeder Säule die jeweilige Länge enthalten ist. Die in Kapitel 3.2 beschriebene Abweichung der N_2O -Prüfgaskonzentration ($\pm 5\%$, d.h. ein Bereich zwischen 950 und 1050 ppb) ist in der Abbildung 15 als grauer Balken eingezeichnet. Ebenfalls wurde das gemessene Prüfgas aus einem Prüfgassack gepumpt und so dem N_2O/CO -Messgerät zugeführt. Der Messzeitraum für jede einzelne Messung betrug 1000 Sekunden, aus denen 1-Minuten-Mittelwerte und Standardabweichungen gebildet wurden. Dabei wurde die oben angesprochene N_2O -Prüfgaskonzentration mit verschiedenen Schlauchmaterialien in unterschiedlichen Längen gemessen. Zur Prüfung der N_2O -Prüfgaskonzentration wurde ein Referenzwert benutzt, der eine 20 Zentimeter lange PVC-Schlauchverbindung zum Prüfgassack hatte, um Fehler bzw. Einflüsse des Probenahmeschlauches zu vermeiden. Betrachtet man die Säulen der PVC-Schläuche, dann wird eine Längenabhängigkeit ersichtlich, die sich in einer abnehmenden N_2O -Konzentration bei zunehmender Länge widerspiegelt. Die PA-Säulen hingegen lassen eine solche Schlussfolgerung nicht zu, da sogar bei zunehmender Schlauchlänge die N_2O -Konzentration steigt. Wirft man einen Blick auf den grauen Balken, der den oben beschriebenen Fehlerbereich der Prüfgaskonzentration anzeigt, dann ist klar erkenntlich, dass sich der Mittelwert des Silikonschlauches und der PVC-Schlauches mit 90 Meter 3 bzw. 0,5 % unter dem unteren Fehlerwert befinden und somit für die weitere Messungen nicht geeignet sind. Zusammenfassend erreicht kein gemessener Mittelwert der verwendeten Schlauchmaterialien und -längen, nicht einmal der Referenzwert, d.h. die direkt aus dem Prüfgassack gemessene Gaskonzentration, die Prüfgaskonzentration.

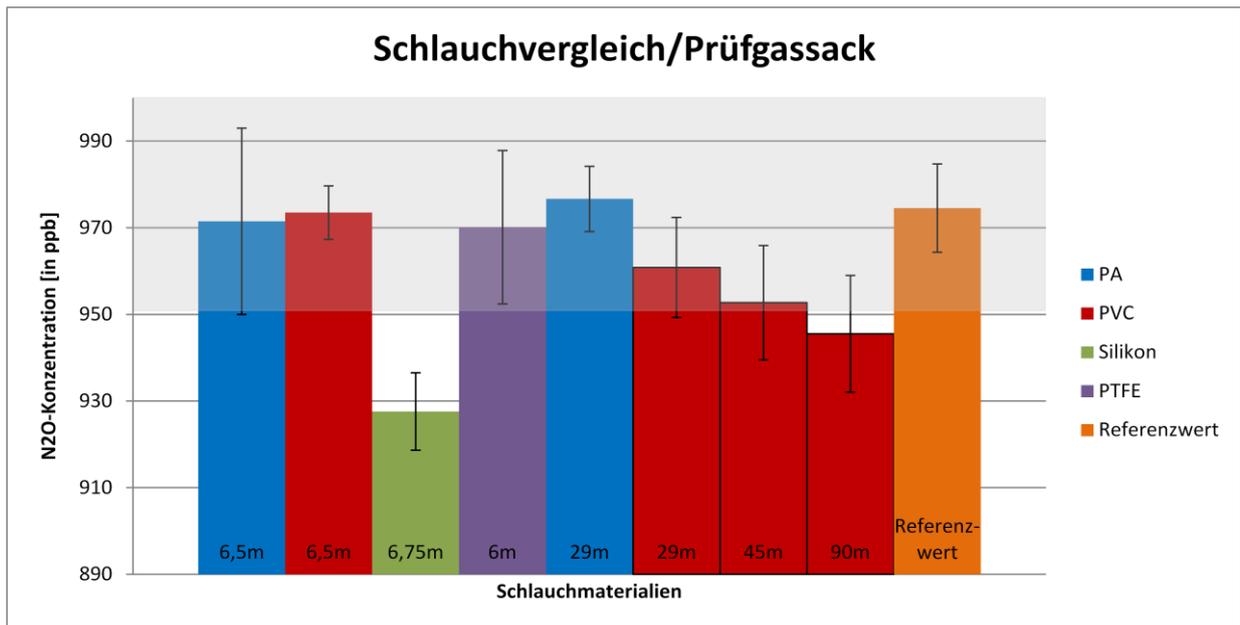


Abbildung 14: Messung der N₂O-Prüfgaskonzentrationen (Mittelwert/Standardabweichung aus 1000 Sekunden) bei Verwendung verschiedener Schlauchmaterialien in unterschiedlichen Längen mittels einer Entnahme des Prüfgases aus einem Prüfgassack; Der graue Balken stellt den Fehlerbereich der Prüfgaskonzentration dar (1000 ppb +/- 5%); Der Referenzwert ist die gemessene N₂O-Prüfgaskonzentration aus dem Prüfgassack, der nur eine 20 Zentimeter lange PVC-Schlauchverbindung hat

In Abbildung 14 ist die gleiche Diagrammgestaltung bzw. -beschriftung vorhanden wie in Abbildung 15. Auf den ersten Blick ist deutlich zu sehen, dass mit der adaptierten Herangehensweise alle Schlauchmaterialien, unabhängig von der Länge, in ihrer Mittelwertkonzentration deutlich angestiegen sind (~ + 20 ppb N₂O). Das einzige Kunststoffmaterial, das diesem Trend nicht folgte, war Silikon und wurde dementsprechend im weiteren Verlauf nicht mehr verwendet. Diese Vorgehensweise betraf ebenso den PTFE-Schlauch, jedoch wurde dieser aufgrund von nicht ausreichend verfügbarem Schlauchmaterial nicht mehr berücksichtigt. Ein Vergleich zwischen den PA und PVC-Schläuchen ist in Bezug auf die Gaskonzentrationsänderung sehr aufschlussreich, da die PVC-Schläuche wie auch in den Prüfgassackversuchen mit zunehmender Länge die Konzentration in abnehmender Weise verändern. Dennoch muss angemerkt werden, dass die Konzentrationsmittelwerte immer noch im Fehlerbereich der Prüfgaskonzentration liegen. Die PA-Schläuche hingegen sind gegenüber der Längenzunahme in ihrer Gaskonzentration konstant (Abnahme um ~ 1-2 ppb N₂O). Vor allem im Vergleich mit dem Referenzwert, der knapp über 990 ppb N₂O liegt, gibt es keine signifikanten Unterschiede. Eine Gegenüberstellung der Abbildung 14 mit der Abbildung 15 in Bezug auf die Standardabweichungen zeigt eine deutliche Reduktion bei Messung der Prüfgaskonzentration mit direktem Anschluss an die Prüfgasflasche. Aus diesen Erkenntnissen wurden nun für die weiteren Vorhaben bzw. Messungen PA- und PVC-Schläuche in unterschiedlichen Längen (6,5, 45 und 90 Meter) ausgewählt, um schlussendlich das geeignetste Kunststoffmaterial für die Versuche im Feld zu ermitteln.

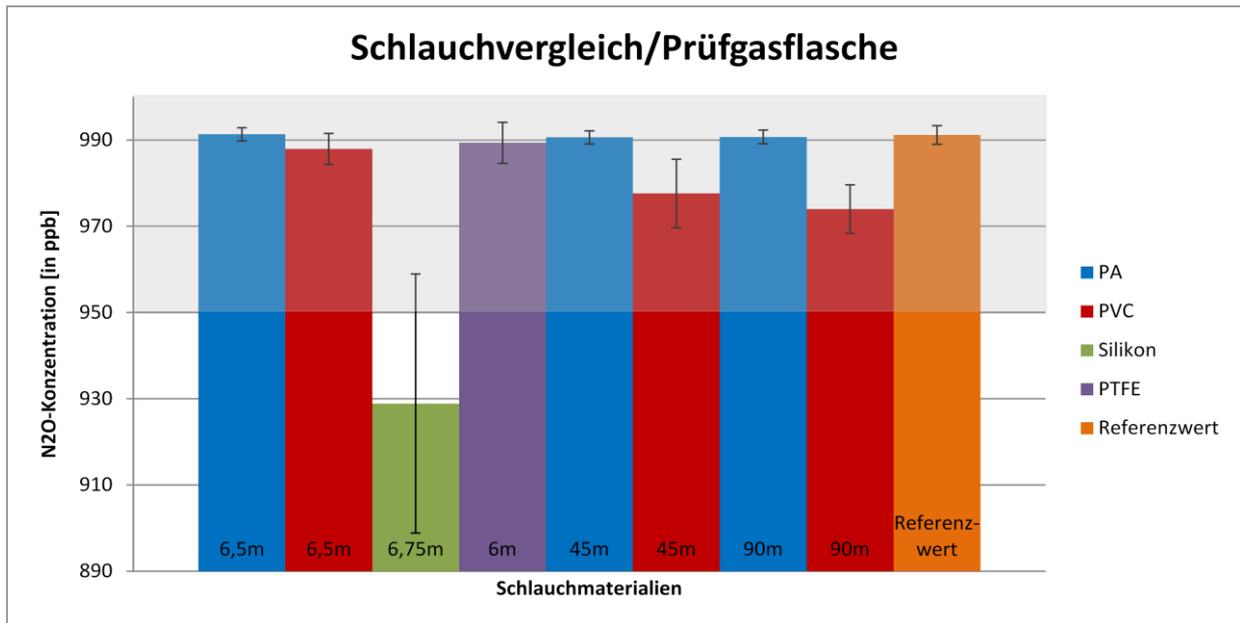


Abbildung 15: Messung der N₂O-Prüfgaskonzentrationen (Mittelwert/Standardabweichung aus 1000 Sekunden) bei Verwendung verschiedener Schlauchmaterialien in unterschiedlichen Längen mittels einer Entnahme des Prüfgases aus einem Prüfgassack; Der graue Balken stellt den Fehlerbereich der Prüfgaskonzentration dar (1000 ppb +/- 5%); Der Referenzwert ist die gemessene N₂O-Prüfgaskonzentration aus dem Prüfgassack, der nur eine 20 Zentimeter lange PVC-Schlauchverbindung hat

Die Frage nach den unterschiedlichen N₂O-Konzentrationswerten bei den Vorversuchen mit verschiedenen Schlauchlängen mittels Prüfgassack und Gasflasche, Abbildung 14 und 15, kann durch den Einfluss des Kunststoffschlauchmaterials beantwortet werden, vor allem mit der Permeation des Gases durch das jeweilige Kunststoffmaterial. Unter Permeation versteht man den Durchgang von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten durch Folien oder Wände von Hohlkörpern, wenn zwischen den beiden Seiten ein Partialdruckunterschied des permeierenden Stoffs besteht.

Sie vollzieht sich in den Schritten:

- Adsorption des Gases an die Gefäßwand,
- Absorption durch Lösen des Gases im Kunststoff von der Seite höheren Partialdrucks,
- Diffusion des gelösten Gases durch die Kunststoffschicht (Lösungsdiffusion),
- Desorption durch Austreten des gelösten Gases bzw. Dampfs aus der anderen Wandseite.

Die Permeabilität ist vom Typ des Kunststoffs, seiner Polarität und den entsprechenden Wechselwirkungen mit dem Gas abhängig. Weichmacher, Füllstoffe und Pigmente erhöhen in den meisten Fällen die Permeabilität, vor allem wenn eine schlechte Koppelung der Füllstoffe oder Pigmente in der Kunststoffmatrix vorliegt. Bei bestimmten Kunststofftypen steigt die Permeabilität mit abnehmender Kristallinität und Packungsdichte (Ahlhaus, 1997). Vor allem sind technische Kunststoffe nicht 100%ig kristallin, sondern Kristallite sind als disperse Phase in eine amorphe Matrix, also in eine zusammenhängende (kohärente) amorphe Phase eingebettet. Wegen der engen

Packung der Atome und Moleküle im Kristallit ist dessen Dichte höher als die der amorphen Phase (Piringer und Baner, 2008). Deshalb sind meist vorwiegend amorphe Kunststoffe für Gase und Dämpfe durchlässiger als vorwiegend kristalline Kunststoffe (Ahlhaus, 1997). Aus dieser Feststellung können demnach die niedrigen Konzentrationswerte mit zunehmender Länge bei PVC und vor allem Silikon bestätigt werden, da es sich bei diesen Materialien um amorphe Kunststoffe handelt. Im Gegensatz dazu sind PA und PTFE teilkristalline Thermoplaste, welche die dementsprechenden Anforderungen an eine geringe Permeabilität erfüllen (Hernandez et al., 2000). Dementsprechend eignen sich PA-Schläuche für Lachgasmessungen am besten, da die Durchlässigkeit bei diesem Material im Gegensatz zu den anderen am geringsten war.

4.1.2 Einfluss der Temperatur

In folgendem Unterkapitel werden wie in Tabelle 2 enthalten die Ergebnisse des Temperatureinflusses auf die N₂O-Konzentrationsmessungen aus der Prüfgasflasche beschrieben. Die Messung der Messreihe 1 begann bei 5°C und wurde in 5°C-Schritten fortgesetzt bis eine Klimakammertemperatur von 30°C erreicht wurde.

Die Abbildung 16 zeigt die Mittelwerte der Prüfgaskonzentration, die in einem Messzeitraum von 1000 Sekunden ermittelt wurden und den Einfluss der Temperatur auf die Messung der N₂O-Prüfgaskonzentration darstellen. In Anbetracht der Abbildung 16 liegen alle gemessenen N₂O-Konzentrationswerte innerhalb des Fehlerbereiches der Prüfgaskonzentration (grauer Bereich), womit man keine optimale Temperatur für Lachgasmessungen feststellen kann, sondern ausschließlich eine Temperaturabhängigkeit erkennen kann, die bei Feldmessungen korrigiert werden muss. Jedoch ist klar ersichtlich, dass kein linearer Zusammenhang besteht, wodurch die Ermittlung eines Korrekturfaktors schwierig wird und eine Empfehlung für eine Messung der Prüfgaskonzentration bei Feldbedingungen ausgesprochen werden kann, die eine solche Korrektur ermöglicht. Die zwei erhöhten Standardabweichungen bei 10 und 20 °C in der Abbildung sind vernachlässigbar, da beide nicht auf Messfehler bzw. – unregelmäßigkeiten beruhen, sondern auf eine einmalige suboptimale Herangehensweise, die diese Abweichungen zur Folge hatten. Diese Messfehler betrafen die nicht erreichte thermische Stabilisierung der MessgerätKomponenten, die vor allem auf die Messzelle einen Einfluss hat. Die Messreihe 2 zeigt nur mehr drei Konzentrationsmittelwerte (10, 20, 25°C), da der Trend aus der vorherigen Messreihen 1 offensichtlich war und nun überprüft wurde, ob dieser Trend auch dann zutrifft wenn zwischen den drei genannten Temperaturen gesprungen wird und der Reproduzierbarkeit des Temperatureinflusses dient. Dabei wurde in der sogenannten Messreihe 2 eine anfängliche Temperatur von 25 °C gewählt, wie sie auch im Feld im Sommer zu erwarten ist, gefolgt von 10 und 20 °C. Wie in der Messreihe 1 konnte auch hier der abnehmende Temperaturverlauf ab 10 °C bestätigt werden. Im Rahmen dieser Messungen bezüglich des Temperatureinflusses wurde auch eine wichtige Erkenntnis zur Messzellentemperatur erlangt, die unabhängig von der vorherrschenden Außentemperatur stets um zwei bis drei Grad Celsius über der Umgebungstemperatur lag. Damit kann auch die Differenz von ~ 10 ppb in der Messreihe 2 bei 25°C erklärt werden, da die Messzellentemperatur (25,5°C) bei dieser Umgebungstemperatur noch nicht vollständig erreicht wurde (27-28°C) und somit ein erhöhter Wert gemessen wurde. Jedoch ist auch hier der abnehmende Trend evident und kann mit dem Temperaturverlauf der Messreihe 1 verglichen werden.

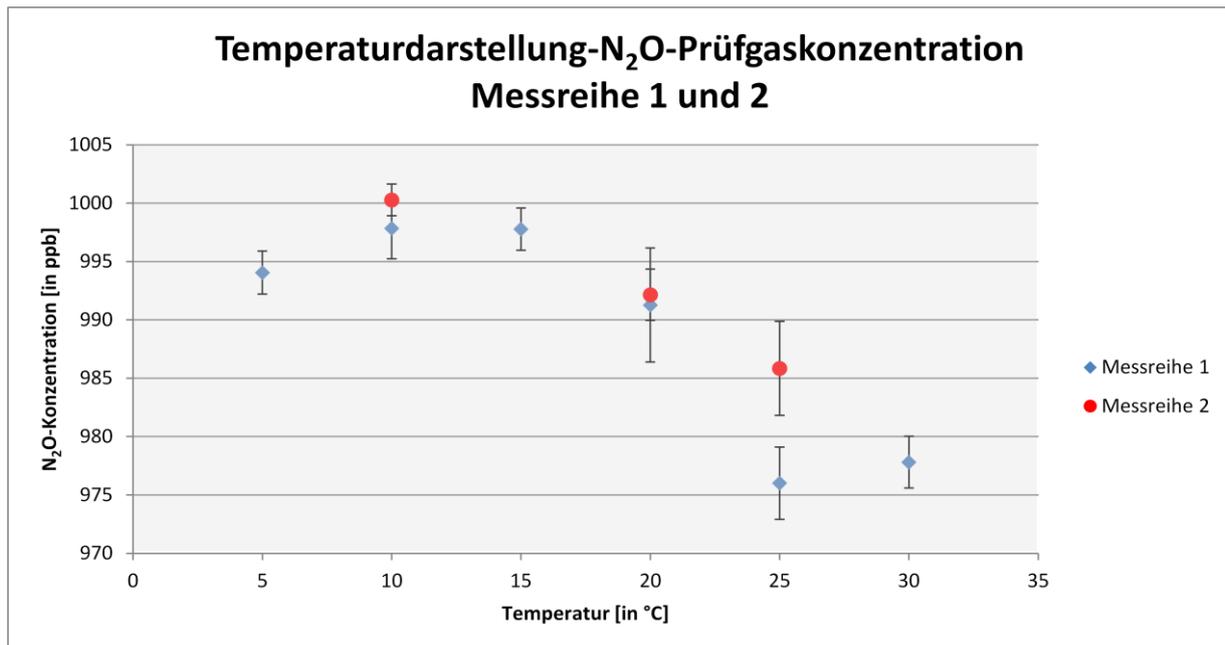


Abbildung 16: Einfluss der Temperatur auf die Messung der N₂O-Prüfgaskonzentration (Referenzwert) - (Messreihe 1: 5-30°C in 5°C-Schritten; Messreihe 2: Start bei 25°C, Sprung auf 10°C, Erhöhung auf 20°C); Fehlerbereich Prüfgaskonzentration (1000 ppb +/- 5%)

Aus der Abbildung 17 konnte ebenfalls in zwei Messreihen der gleiche Temperaturverlauf für die N₂O-Umgebungskonzentration wie bei den Messungen der Prüfgaskonzentration ermittelt werden. In Messreihe 1 wurden alle vier ausgewählten Schlauchmaterialien mit einer kurzen Länge (6-6,75m) eingesetzt, wohingegen in Messreihe 2 ein Vergleich zwischen kurzen und langen (6,5 und 45m) PA- und PVC-Schläuchen durchgeführt wurde. Wie in Abbildung 16 sind auch bei diesen Messreihen die höchsten Konzentrationen bei den Temperaturen 10 und 15 °C zu finden und die deutlich niedrigsten bei 25 - 30 °C. Die Messreihen selbst werden als durchgehende (Messreihe 1) bzw. gestrichelte (Messreihe 2) Linie dargestellt. Dabei sind auch in dieser Abbildung jeder Messreihe verschiedene Schlauchmaterialien zugeordnet. In Messreihe 1 sind die Mittelwerte der N₂O-Umgebungskonzentration bei einer bestimmten Temperatur unabhängig vom Schlauchmaterial. Diese Tatsache spiegelt sich in den eng beieinander liegenden Mittelwerten wider. Die Messreihe 2 betreffend sind zwischen den Längen 6,5 und 45 Meter keine Unterschiede in den Mittelwerten der N₂O-Umgebungskonzentration ersichtlich. Die Temperaturverläufe beider Messreihen ähneln sich sehr stark bis auf die Mittelwerte der Messreihe 2 bei 10 und 25°C, die aber mit mehr als 1-2 ppb in der Gesamtbetrachtung vernachlässigbar sind. Dementsprechend zeigt sich in beiden Messreihen ein abnehmender N₂O-Konzentrationstrend ab einer Temperatur von 20°C. Im Hinblick auf Tabelle 4 stimmen diese Abweichungen in den beiden Messreihen mit den Berechnungen der Standardabweichungen überein, die als höchsten Wert 1,25 ppb aufweisen.

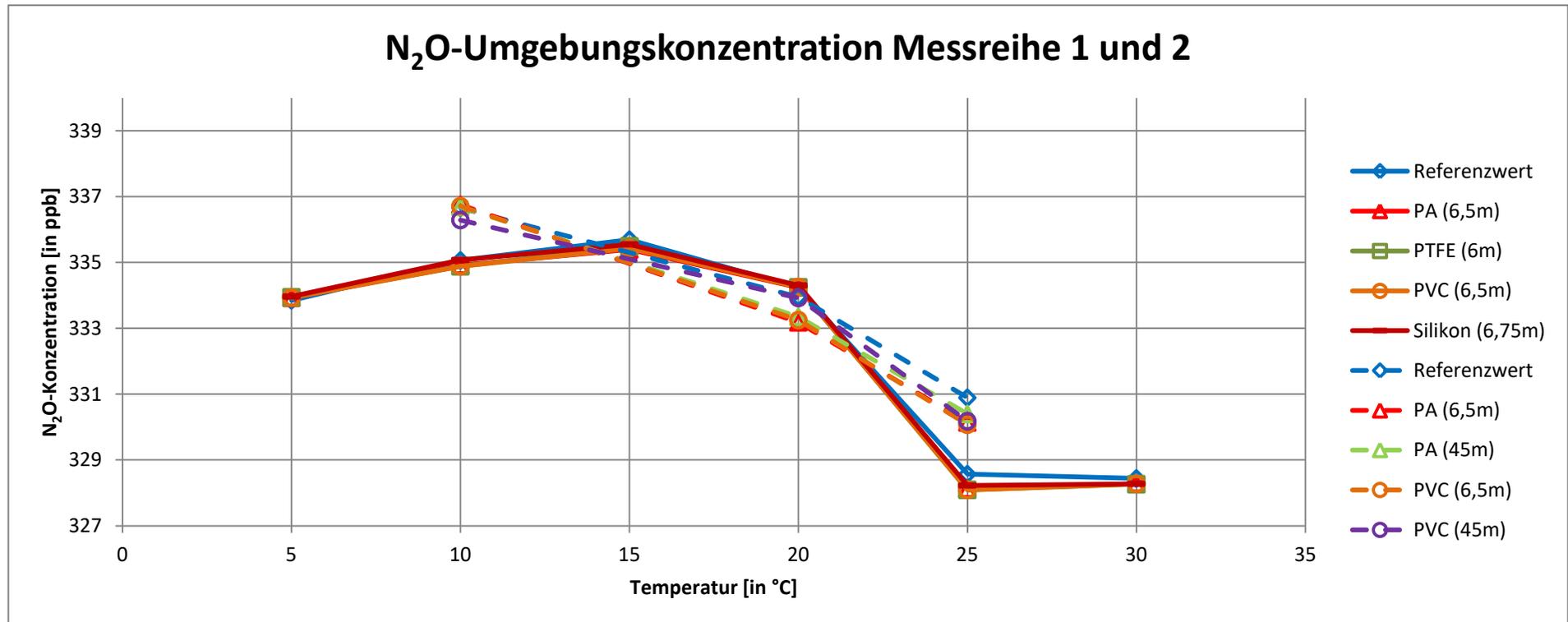


Abbildung 17: Einfluss der Temperatur auf die Messung der N₂O-Umgebungskonzentration der Messreihe 1 (durchgehende Linie) mit vier kurzen Längen (6-6,75m) und unterschiedlichen Schlauchmaterialien und Messreihe 2 (gestrichelte Linie) mit zwei Schlauchmaterialien und Längen (PA/PVC; 6,5/45); Messreihe 1: 5-30°C in 5°C-Schritten; Messreihe 2: Start bei 25°C, Sprung auf 10°C, Erhöhung auf 20°C; Fehlerbereich Prüfgaskonzentration (1000 ppb +/- 5%)

4.1.3 Standardabweichungen der N₂O-Konzentrationsmessungen

Dieses Kapitel widmet sich der Berechnung der Standardabweichungen der N₂O-Konzentrationsmessungen in Bezug auf die Labortests der Tagesgänge, die den Einfluss der Temperatur auf die Konzentrationsmessung ermittelten. In Tabelle 4 sind drei unterschiedliche Standardabweichungen abgebildet, die auf N₂O-Konzentrationsmessungen bei 10°C, 20°C und 30°C beruhen. Dabei wurden die Standardabweichungen von 1-Minuten-Mittelwerten, 10-Minuten-Mittelwerten und 1-Stunden-Mittelwerten berechnet. Zusätzlich wurden vier Materialien eingesetzt (Silikon, PTFE, PA, PVC), um ebenfalls Unterschiede zwischen den Materialien festzustellen. Der Zeitraum pro Messung, d.h. vier Materialien bei einer bestimmten Temperatur, betrug insgesamt 72 Stunden, wobei sich eine durchschnittliche Nettomesszeit von 18 Stunden pro Schlauchmaterial ergab. Die Abnahme der Standardabweichungen von 1-Minuten über 10-Minuten bis zu 1-Stunden Mittelwerten erfolgt aus einer simplen Tatsache, da weniger Werte in die Berechnung eines 1-Stunden Mittelwerts einfließen als bei einem 1-Minuten Mittelwert. Derselbe Trend ist bei Lebegue et al., (2016) zu sehen, die in ihrem Paper ebenfalls das gleiche N₂O/CO-Messgerät verwenden, das die Integrated-Cavity Output Spektroskopie benutzt, jedoch verschiedene Spektroskopiearten auf unterschiedliche Standardabweichungen untersuchen. Bei diesen Messungen wurden für 1- und 10-Minuten Mittelwerte sowie 1-Stunden Mittelwerte, jeweils Standardabweichungen von 0,124, 0,114 und 0,106 ppb erfasst. Somit stellen die drei Standardabweichungen ein Zehntel jener Werte dar die bei den Messungen dieser Arbeit entstanden sind. Die Begründung für einen solchen Unterschied ist im Ablauf der beiden Messungen zu finden, da es sich bei Lebegue et al., (2016) um eine durchgehende Messung über 30 Stunden handelt und bei dieser Arbeit keine stetige Messung eines Schlauchmaterials vonstattengeht. Die Vorgehensweise kann beschrieben, als dass jeder Port nach 1000 Sekunden gewechselt wird und sich eine Pause von über 45 Minuten dadurch ergibt in der Konzentrationsveränderungen im jeweiligen Schlauch entstehen können. Die Benutzung eines Messstellenumschalters bildet jedoch realere Bedingungen ab, womit diese Herangehensweise einer Messung im Feld eher ähnelt als ein durchgehende Messungen wie sie bei Lebegue et al., (2016) angewendet wurden. Außerdem ist keine Beschreibung des verwendeten Schlauchmaterials und der vorherrschenden Temperatur angeführt, die eine Vergleichbarkeit der Standardabweichungen erschwert. Zusammenfassend haben die gewählten Schlauchmaterialien und Temperaturen keinen wesentlichen Einfluss auf Messungen von N₂O-Umgebungskonzentrationen.

Tabelle 4: veränderte Standardabweichungen bei 1-Minuten- / 10-Minuten- / 1-Stunden-Mittelwerten von unterschiedlichen Schlauchmaterialien bei drei verschiedenen Temperaturen in Anlehnung an Lebegue et al., 2016

Material / Temperatur	Standardabweichung (σ in ppb) 1-Minuten Mittelwert	Standardabweichung (σ in ppb) 10-Minuten Mittelwert	Standardabweichung (σ in ppb) 1-Stunden Mittelwert	Nettomesszeit (in min / h)
Temperatur: 10°C				
Silikon (6,75m)	1,2590	1,2229	1,1493	901 / 18
PTFE (6m)	1,1615	1,1105	1,0892	903 / 18
PA (6,5m)	1,210	1,1239	1,0761	904 / 18
PVC (6,5m)	1,1616	1,1482	1,1033	903 / 18
Temperatur: 20°C				
Silikon (6,75m)	0,9081	0,8702	0,8554	902 / 18
PTFE (6m)	0,9245	0,8986	0,8801	906 / 18
PA (6,5m)	0,9478	0,9131	0,9119	902 / 18
PVC (6,5m)	0,9390	0,9340	0,8839	908 / 18
Temperatur: 30°C				
Silikon (6,75m)	0,9373	0,9583	0,9850	904 / 18
PTFE (6m)	0,8633	0,8591	0,8601	904 / 18
PA (6,5m)	0,8964	0,9151	0,8983	900 / 18
PVC (6,5m)	0,8644	0,8935	0,8619	903 / 18

4.1.4 Laser-Offset Überprüfung

In folgendem Kapitel wird ein möglicher Einflussfaktor auf die Genauigkeit der Messungen, der sogenannte Offset-Wert, beschrieben. Dieser bestimmt ob die Wellenlänge des Lasers aus dem automatischen Kontrollbereich des Messgeräts abweicht bzw. das Messgerät außerhalb des Bereichs der festgelegten Umgebungstemperatur arbeitet. Dabei wird durch die ausschließlich synchrone, manuelle Steuerung der Laser-Offset so eingestellt, dass die N_2O - und CO -Absorptionskurven so nahe wie möglich der angestrebten Messlinie kommen. Die Steuerung erfolgt über die Eingabefunktion des Messgeräts, das in 5er-Schritten die Absorptionskurven der beiden Gase der Messlinie annähert (Abbildung 18 und 19).

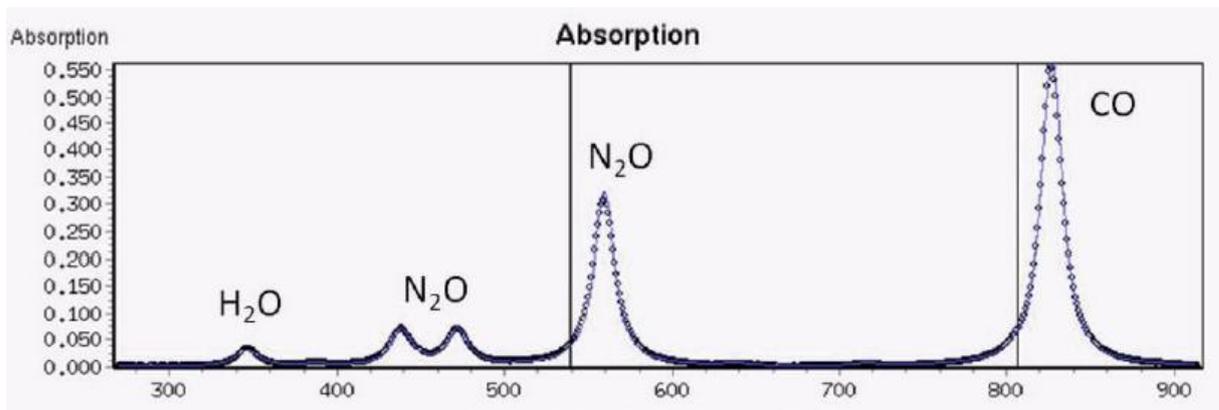


Abbildung 18: ungenaue Ausrichtung der Kurvenpeaks auf die Messlinien beider Gase (LGR, 2012)

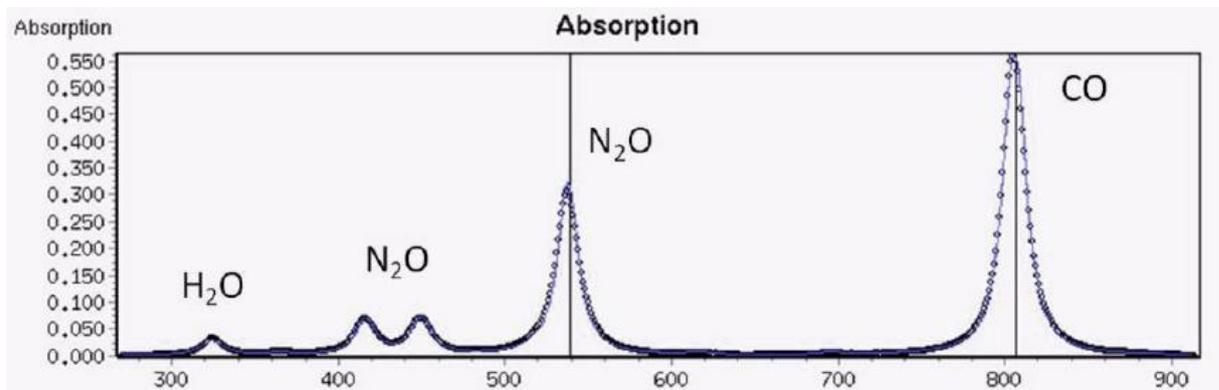


Abbildung 19: exakte Ausrichtung der Kurvenpeaks auf die Messlinien beider Gase (LGR, 2012)

Der beschriebene Einflussfaktor des Laser-Offsets wurde mittels N_2O -Messungen überprüft, bei denen die Durchführung bei 20°C mit Einsatz von PA-Schläuchen (6,5 und 90m) erfolgte. Dabei wurden Konzentrationsmessungen der Laborluft und der Prüfgasflasche in einem Messzeitraum von 1000 Sekunden gemessen. Es erfolgten sechs willkürlich herbeigeführte Einstellungen der N_2O -Absorptionskurve, sodass in der Ausgangseinstellung der Kurvenpeak exakt die Messlinie des jeweiligen Gases traf und in den anderen der Kurvenpeak absichtlich stark verändert wurde. Die präzise Einstellung wurde mit dem Wert 220 auf dem Messgerät angegeben, die ungenauen mit den Werten 190, 200, 210, 230, 240 und 250. In den Abbildungen 20, 21, 22 und 23 werden die Konzentrationsverläufe mit präzisen bzw. unpräzisen Laser-Offset-Einstellungen dargestellt. Die violette Linie zeigt den

Konzentrationsverlauf mit optimaler Laser-Offset-Einstellung (von 220), während alle anderen Farben jeweils einem abgeänderten Wert zugeordnet sind. Die beiden Konzentrationsverläufe der Laborluft und des Prüfgases, bei denen ein kurzer Schlauch (6,5m) verwendet wurde, unterschieden sich nur um maximal 3 ppb, womit ein Einfluss des Laser-Offsets nicht zur Gänze bestätigt werden konnte (Abbildung 20 und 22). Jedoch sind die beiden Konzentrationsverläufe des langen Schlauches (90m) von einer hohen Abweichung geprägt, die bis zu 14 ppb beträgt (Abbildung 21 und 23). Somit hat mit zunehmender Schlauchlänge der Laser-Offset eine negative Wirkung auf den Konzentrationsverlauf, der erhöhte oder erniedrigte N_2O -Konzentrationen anzeigt. Aus den durchgeführten Konzentrationsmessungen konnte kein einheitlicher Trend ersichtlich werden, jedoch ist eine Längenabhängigkeit bei längeren Schläuchen deutlich zu erkennen, der zu ungenauen Messergebnissen führt.

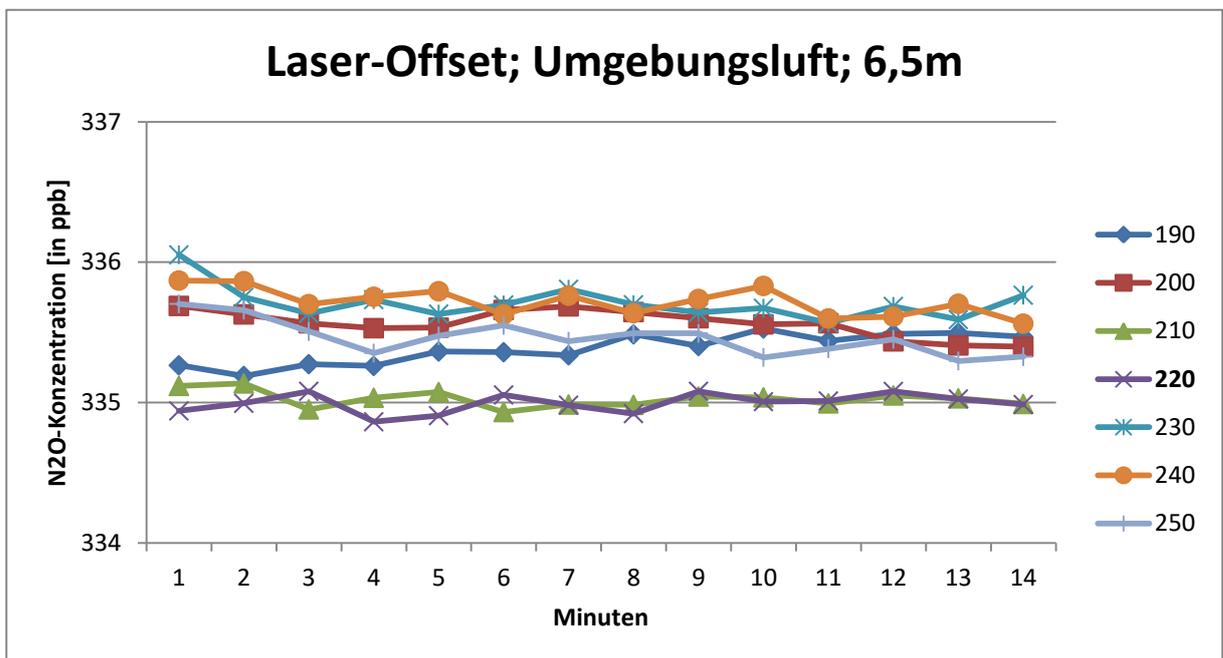


Abbildung 20: Auswirkung der Laser-Offset-Einstellung auf die Umgebungskonzentrationsmessung in Verwendung eines kurzen PA-Schlauches (6,5m)

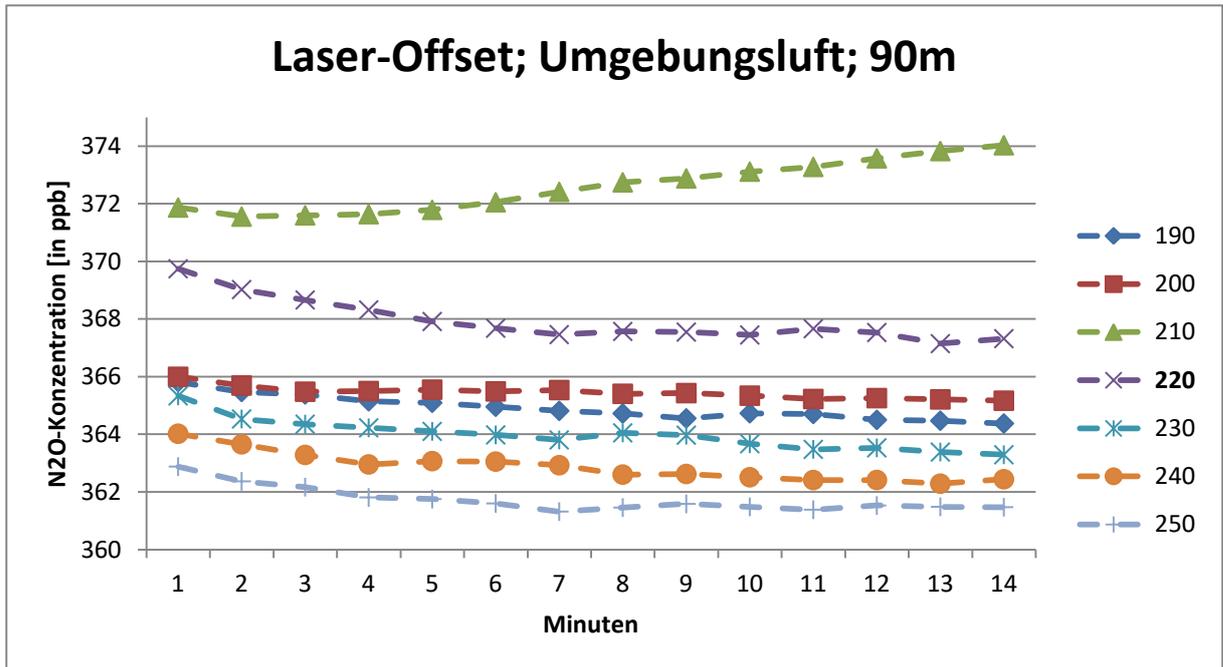


Abbildung 21: Auswirkung der Laser-Offset-Einstellung auf die Umgebungskonzentrationsmessung in Verwendung eines kurzen PA-Schlauches (90m)

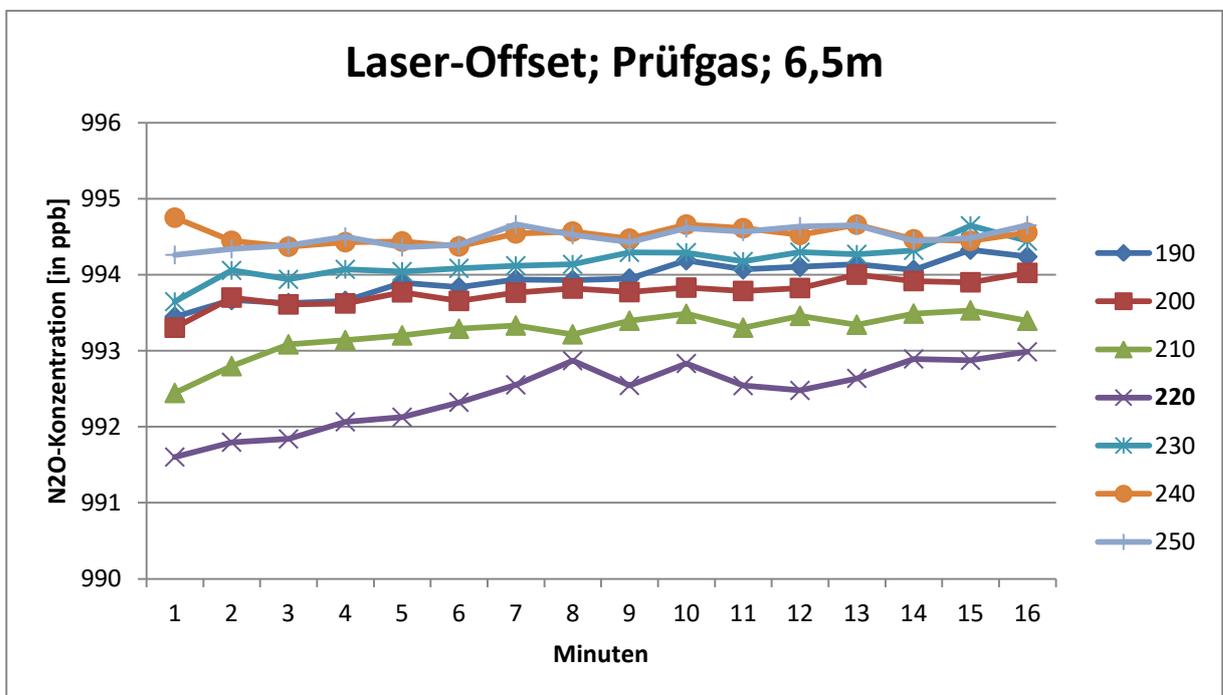


Abbildung 22: Auswirkung der Laser-Offset-Einstellung auf die Prüfgaskonzentrationsmessung in Verwendung eines kurzen PA-Schlauches (6,5m)

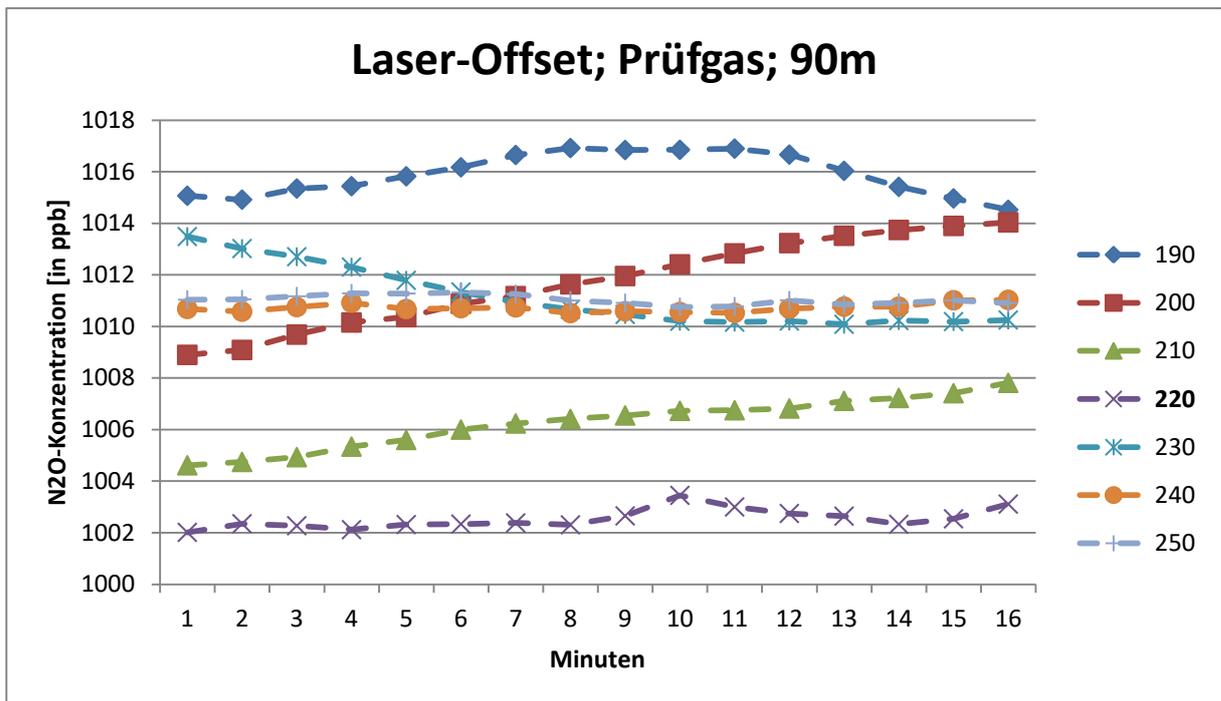


Abbildung 23: Auswirkung der Laser-Offset-Einstellung auf die Prüfgaskonzentrationsmessung in Verwendung eines langen PA-Schlauches (90m)

4.1.5 Überprüfung der Warmlaufphase

In diesem Kapitel wird auf die Überprüfung der Warmlaufphase eingegangen, die über einen Zeitraum von vier Stunden in Form von drei Versuchen bei unterschiedlichen Temperaturen (15°C, 20°C, 25°C) durchgeführt wurde. In Anbetracht aller drei Abbildungen (Abbildung 24, 25 und 26) kann eine Beeinträchtigung der Konzentrationsmessung nach der ersten halben Stunde ausgemacht werden, vor allem in der Warmlaufphase bei 20 und 25°C. Bei der Messung nach 80 Minuten, die eine halbe Stunde nach der ersten Messung vollzogen wurde, konnte ein klarer Trend erkennbar werden, der in den nachfolgenden Messungen ebenfalls auftrat. Daraus kann geschlossen werden, dass für einen konstanten Konzentrationsverlauf eine Warmlaufzeit von mindestens einer Stunde veranschlagt werden muss, um eine genaue Messung zu gewährleisten. Ein zweiter entscheidender Parameter war die Messzelltemperatur des N₂O/CO-Messgerätes, der in Zusammenhang mit der Warmlaufphasenzeit eine Rolle spielte. Aus den durchschnittlichen Messzelltemperaturen während den jeweiligen Messungen ist ein Anstieg der Temperatur bei zunehmender Warmlaufzeit erkennbar. Dies ist eine weitere Bestätigung, dass bei einer Messung nach 80 Minuten ein optimaler Konzentrationsverlauf gegeben ist, da sich bei allen drei Klimakammertemperaturen (15, 20, 25°C) die Messzelltemperaturen zwischen zwei und drei Grad über der eingestellten Temperatur befinden (Tabelle 5). Des Weiteren wurde nach jeder Messung der Laser-Offset überprüft, der vor der allerersten Messung eingerichtet wurde und bei keinem der drei Temperaturversuche währenddessen verändert werden musste.

Tabelle 5: Messzellentemperatur des N₂O/CO-Messgerätes während den Warmlaufphasenmessungen bei bestimmten Klimakammertemperaturen

Klimakammertemperatur/Laser-Offset	15°C/225	20°C/220	25°C/220
Messzeit/Messzellentemperatur			
30 Minuten	15,7°C	21,9°C	25,5°C
80 Minuten	16,9°C	22,7°C	27°C
130 Minuten	18,3°C	22,7°C	27,6°C
180 Minuten	17,7°C	22,6°C	27,8°C
230 Minuten	17,4°C	22,5°C	28°C

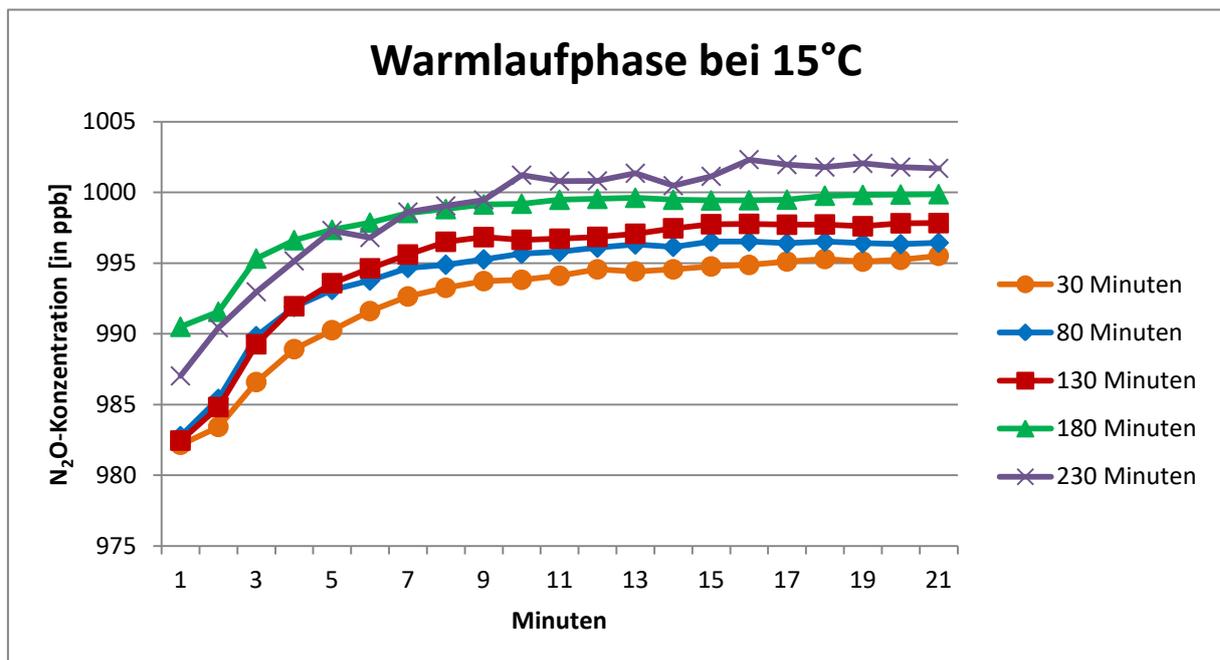


Abbildung 24: N₂O-Konzentrationsverläufe in einem Messzeitraum von 1200 Sekunden zur Überprüfung der Warmlaufphase bei 15°C

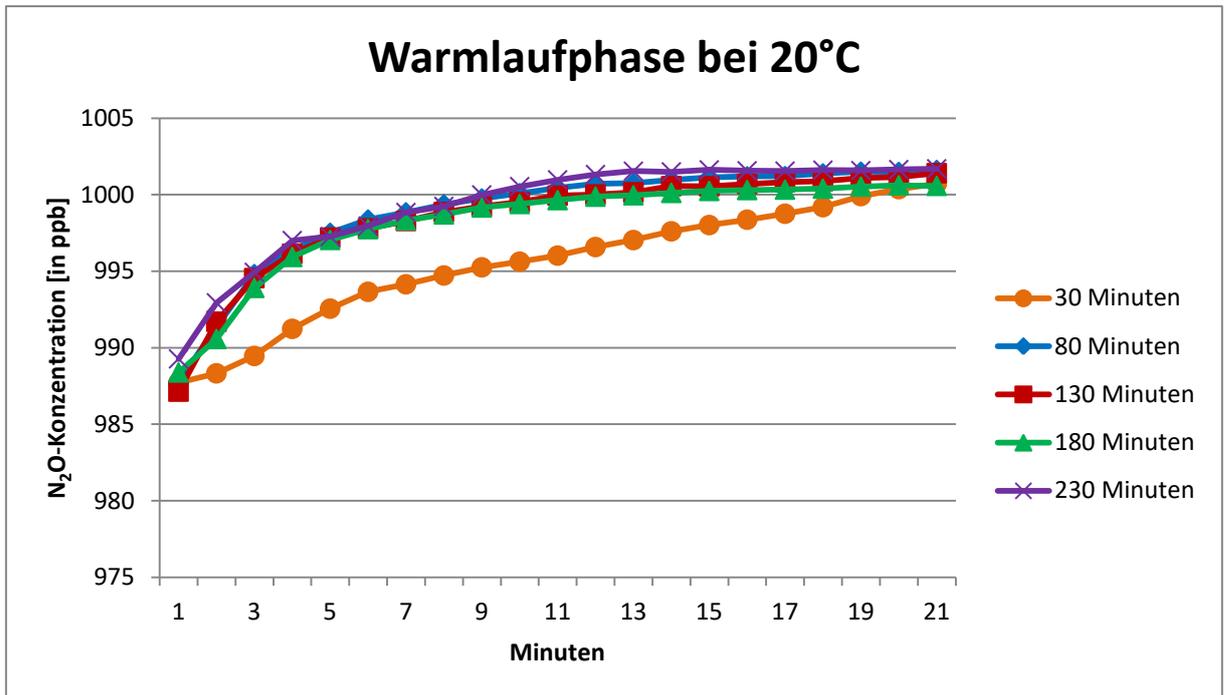


Abbildung 25: N₂O-Konzentrationsverläufe in einem Messzeitraum von 1200 Sekunden zur Überprüfung der Warmlaufphase bei 20°C

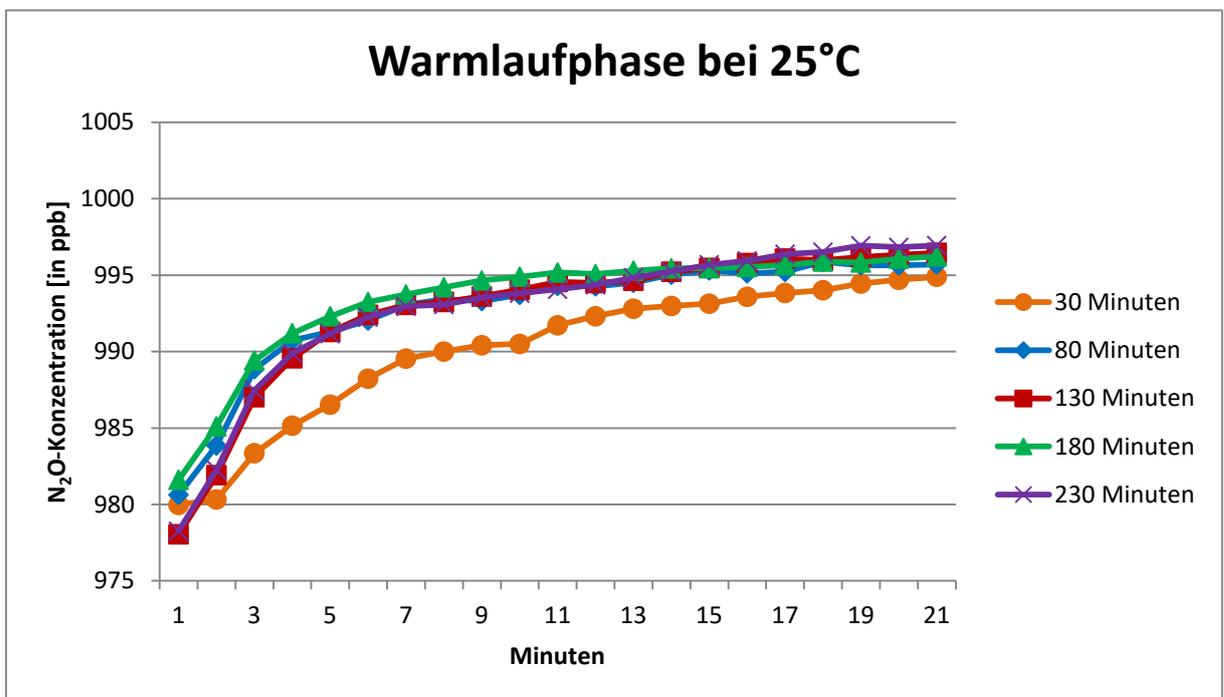


Abbildung 26: N₂O-Konzentrationsverläufe in einem Messzeitraum von 1200 Sekunden zur Überprüfung der Warmlaufphase bei 25°C

4.1.6 Berechnung der Spülzeiträume

Im folgenden Kapitel wird die Berechnung der Spülzeiträume beschrieben, die aufgrund des Einsatzes eines Messstellenumschalters von Bedeutung sind. Die Spülzeiträume hängen vor allem mit der Pumpleistung des Messgerätes zusammen, die dementsprechend überprüft wurde. Dabei konnte die Pumpleistung des Messgerätes von 3 l/min mit den Angaben des Herstellers bestätigt werden. Demgegenüber steht die in Tabelle 12 angegebene Freisetzungsrate von 6 l/min, die mit der Pumpleistung des Messgerätes nicht erfasst werden kann. Somit erfolgte die Überprüfung einer externen Membran-Vakuumpumpe bei der eine Pumpleistung von 8 l/min festgestellt werden konnte.

Im nächsten Schritt wurde das Schlauchvolumen von PA-Schläuchen der Länge 6,5, 45 und 90 Metern berechnet, um schlussendlich den Spülzeitraum für die jeweiligen Schlauchlängen zu ermitteln. Die Schlauchvolumina betragen jeweils 0,051, 0,35 und 0,71 Liter bei einem Schlauchdurchmesser von 5 Millimeter. In der folgenden Formel ist das Schlauchvolumen für die kürzeste Länge exemplarisch dargestellt.

Im Anschluss daran erfolgte die Berechnung der Spülzeiträume für die drei ausgewählten Schlauchlängen auf Grundlage der Pumpleistung des Messgerätes und der externen Pumpe, die zusammen 11 l/min. Dabei wurden für jede Schlauchlänge zehn Prüfgaskonzentrationsmessungen herangezogen, bei denen ab einem konstanten N₂O-Konzentrationswert (990 ppb) die benötigte Zeit berechnet wurde. Daraus wurden mittels Mittelwerten der N₂O-Konzentrationen für die PA-Schläuche der Länge 6,5, 45 und 90 Metern konstante Werte ab jeweils 90, 220 und 230 Sekunden ermittelt.

4.2 Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse

In folgendem Kapitel wird auf die Vorwärts- und Rückwärtsrechnung des Ausbreitungsmodells Windtrax eingegangen, das auf der Eingabe von in Kapitel 3.6 beschriebenen, fiktiven Daten der beeinflussenden Parameter beruht.

4.2.1 Vorwärtsrechnungen

Die, in Windtrax durchgeführte, Sensitivitätsanalyse wurde zuerst im Vorwärtsmodus simuliert, bei der eine festgelegte Freisetzungsrates mithilfe von voreingestellten meteorologischen Bedingungen von in Abbildung 12 dargestellten Konzentrationssensoren gemessen wurde. Wie in Kapitel 3.6 beschrieben konnte die höchste Konzentration bei einem MOS-Wert von 0 bestimmt werden, das sich auch in den folgenden Abbildungen (Abbildung 27, 28) widerspiegelt. Bei MOS-Werten, wie 0 und -0,022, kann dementsprechend mit konstanten Konzentrationsergebnissen gerechnet werden. Dennoch sollte sich vor allem auf MOS-Werte um -0,022 konzentriert werden, da ein MOS-Wert von 0 eine neutrale Stabilitätsklasse darstellt, der nur bei Nacht vorkommt. Deswegen sind für weitere Vorgehensweisen MOS-Werte um -0,022 realitätsnaher und erleichtern dadurch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse. In Bezug auf mögliche optimale Freisetzungsrates konnten in der Sensitivitätsanalyse die besten Ergebnisse bei 240 l/h erzielt werden, wodurch diese auch in den untenstehenden Abbildungen exemplarisch dargestellt sind. Außerdem wurde eine Erhöhung der Freisetzungsrates vorgenommen, um eine potentielle Steigerung der Emissionswerte auszuloten. Dabei wurde festgestellt, dass eine Anhebung auf 360 l/h zu noch exakteren Konzentrationswerten führt, womit für die zwei Feldmessungen am 2.10 und 4.10 die erhöhte Freisetzungsrates verwendet wurde (Abbildung 28, 30, 32). Hinsichtlich des Abstandes der Quelle zum Konzentrationssensor konnte ein eindeutiger Trend bei 50 Metern erkannt werden. Bei allen Abbildungen der Vorwärtsrechnungen sind dabei die höchsten N_2O -Konzentrationswerte ersichtlich, die auch den gewählten Abstand bei den Feldmessungen am 2.10 und 4.10 beeinflusst haben. In Anbetracht der weiteren Distanzen ist ein abnehmender Konzentrationsverlauf unverkennbar, der ab 100 Metern in vielen Fällen nur mehr die Hintergrundkonzentration von 330 ppb anzeigt. Die Messhöhe betreffend sind die besten Konzentrationsergebnisse bei einer Höhe von 1 Meter erreicht worden, wobei im weiteren Verlauf, vor allem bei den Feldmessungen eine Höhe von 2 Meter verwendet wurde, da eine störungsfreiere Messung aufgrund geringeren Einflusses der Bodenvegetation vollzogen werden kann. Eine eindeutige Schwäche der überprüften Punktmessungen stellt sich bei der vorherrschenden Windrichtung heraus. Die Konsequenz daraus sind hohe Konzentrationswerte wenn die Windrichtung 270° einnimmt, d.h. frontal auf den Konzentrationssensor trifft, jedoch tritt in vielen Fällen ein vollkommenes Auslassen von gemessenen Emissionen bei veränderter Windrichtung (240° und 300°) auf. Dies ist ein Indiz dafür, dass eine Überlegung für eine Messstrecke mit mehreren Konzentrationssensoren wie in Kapitel 4.6 beschrieben, zu besseren Ergebnissen führen kann. Wie in Tabelle 3 angegeben wurde die Sensitivitätsanalyse mit 50000 und 300000 freigesetzten Partikeln durchgeführt, um eine mögliche Erhöhung der N_2O -Konzentration zu überprüfen. Jene Überlegung einer Erhöhung der freigesetzten Partikel auf eine Anzahl von 300000 entstammt aus einem Paper von Shonkwiler und Ham (2018). In den vorgenommenen Simulationen wurden konstant höhere N_2O -Konzentrationswerte mit 300000 Partikeln erzielt, womit sich die folgenden Abbildungen des Unterkapitels auf diese Partikelanzahl beziehen.

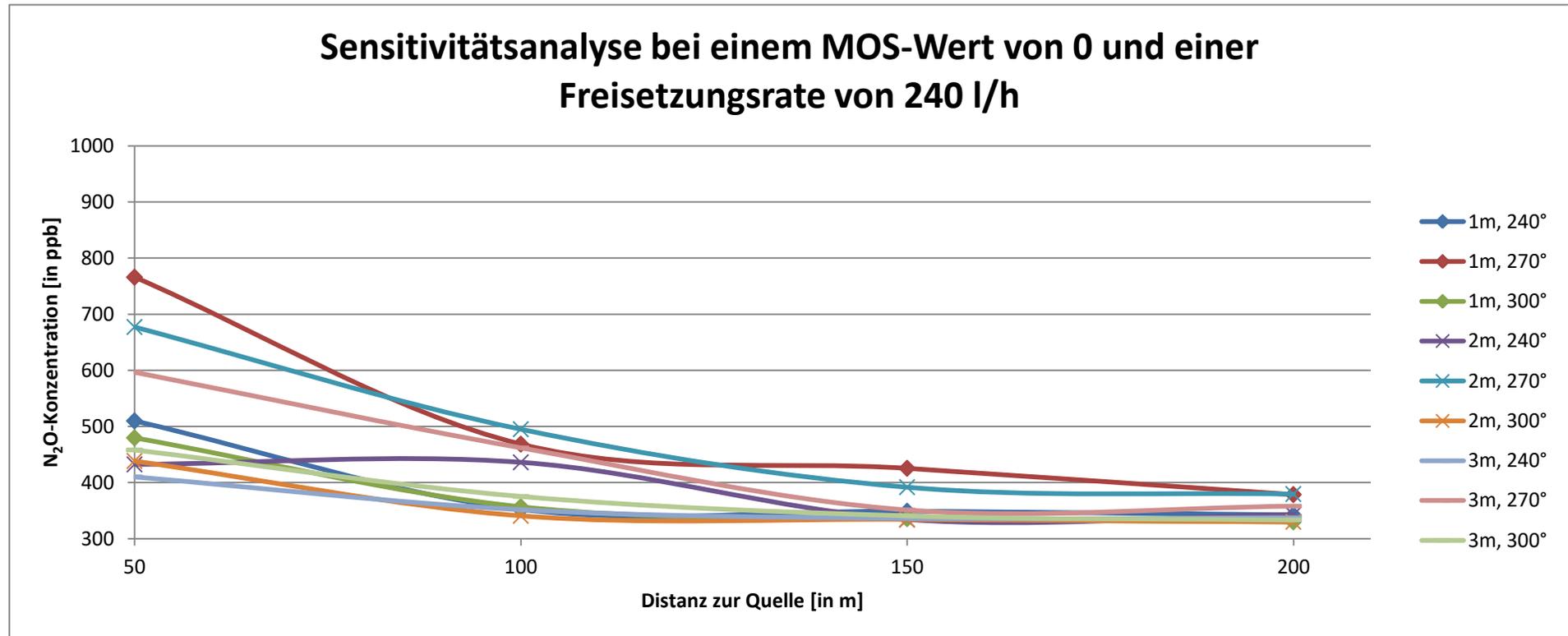


Abbildung 27: N₂O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 l/h, einem MOS-Wert von 0, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

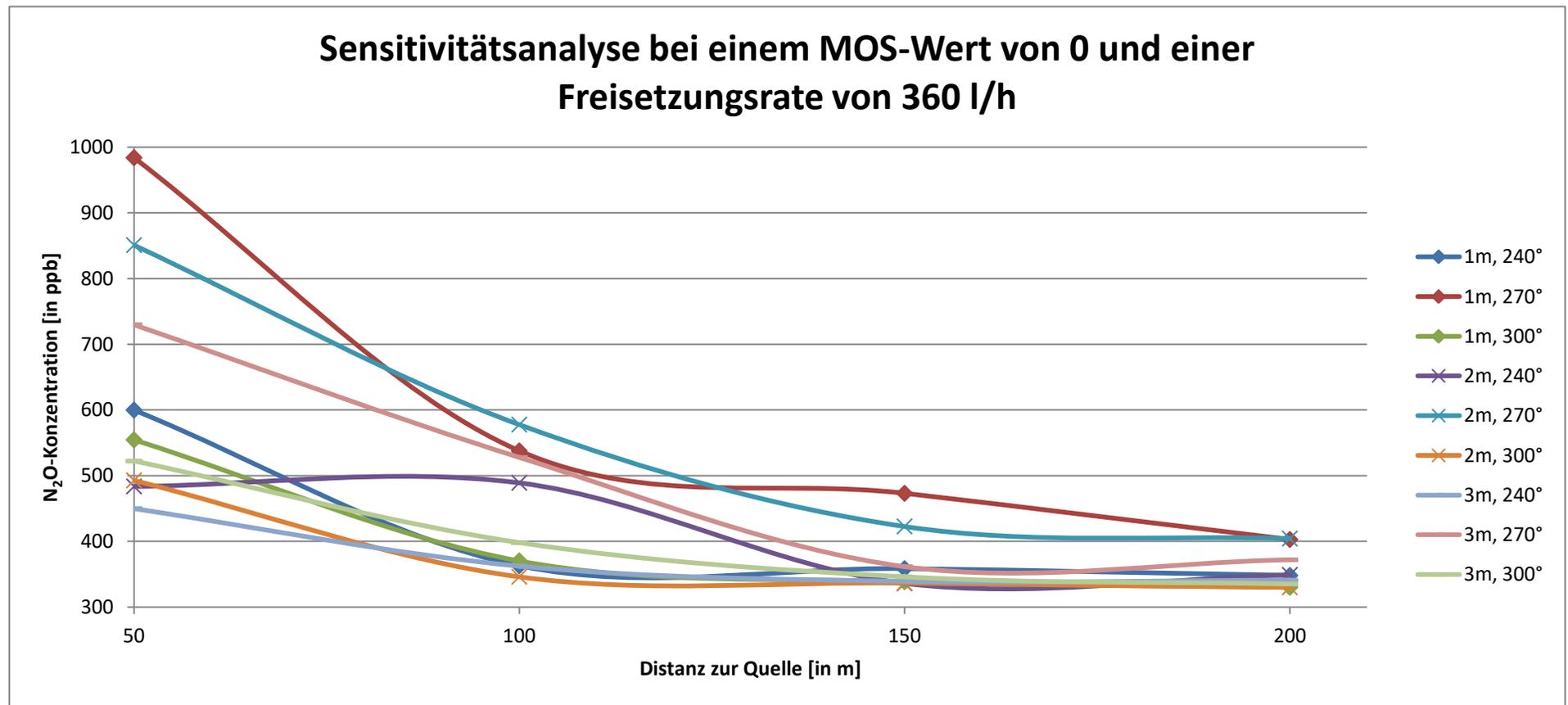


Abbildung 28: N₂O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 l/h, einem MOS-Wert von 0, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

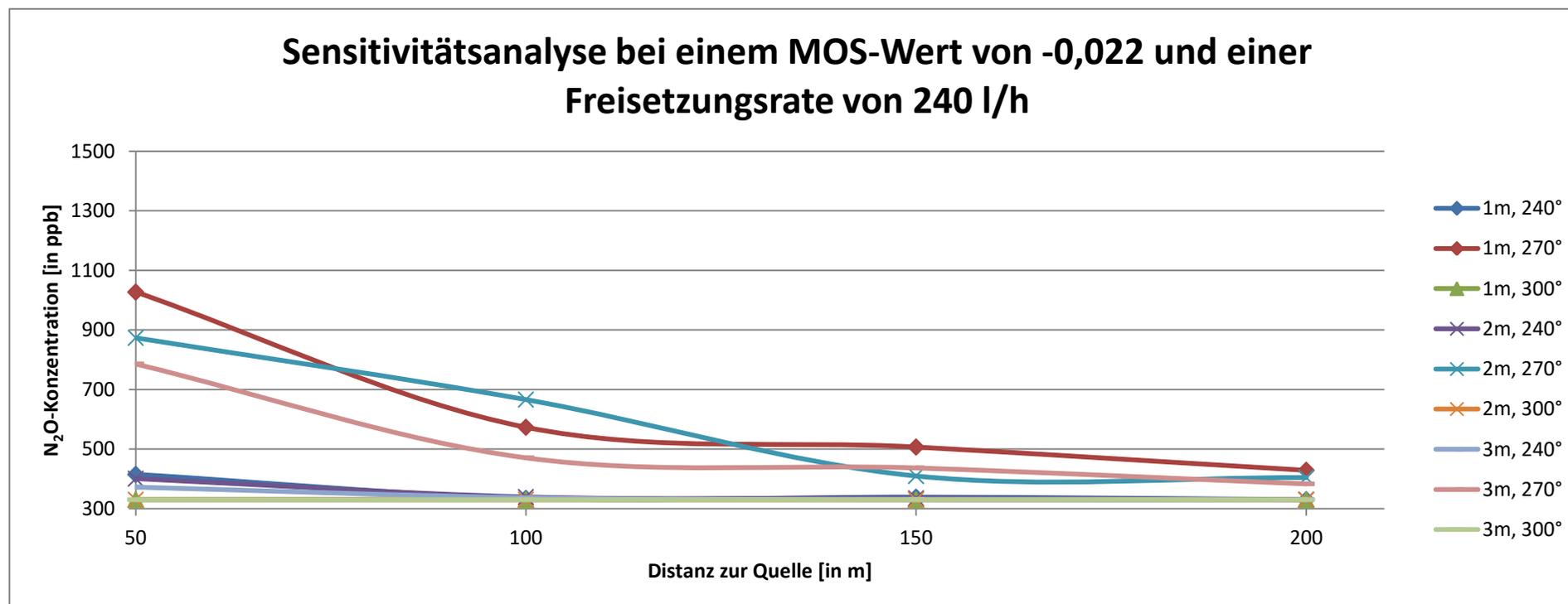


Abbildung 29: N₂O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 l/h, einem MOS-Wert von -0,022, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

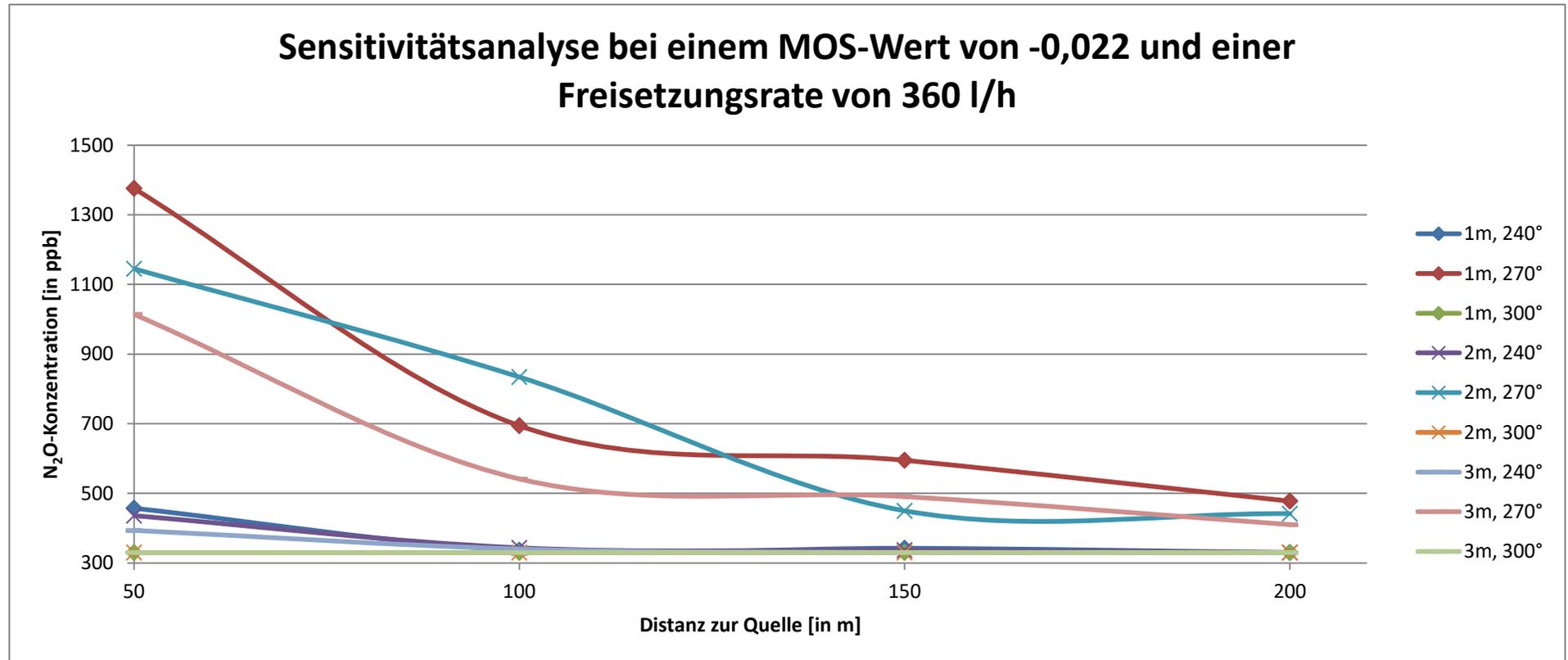


Abbildung 30: N₂O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 l/h, einem MOS-Wert von -0,022, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

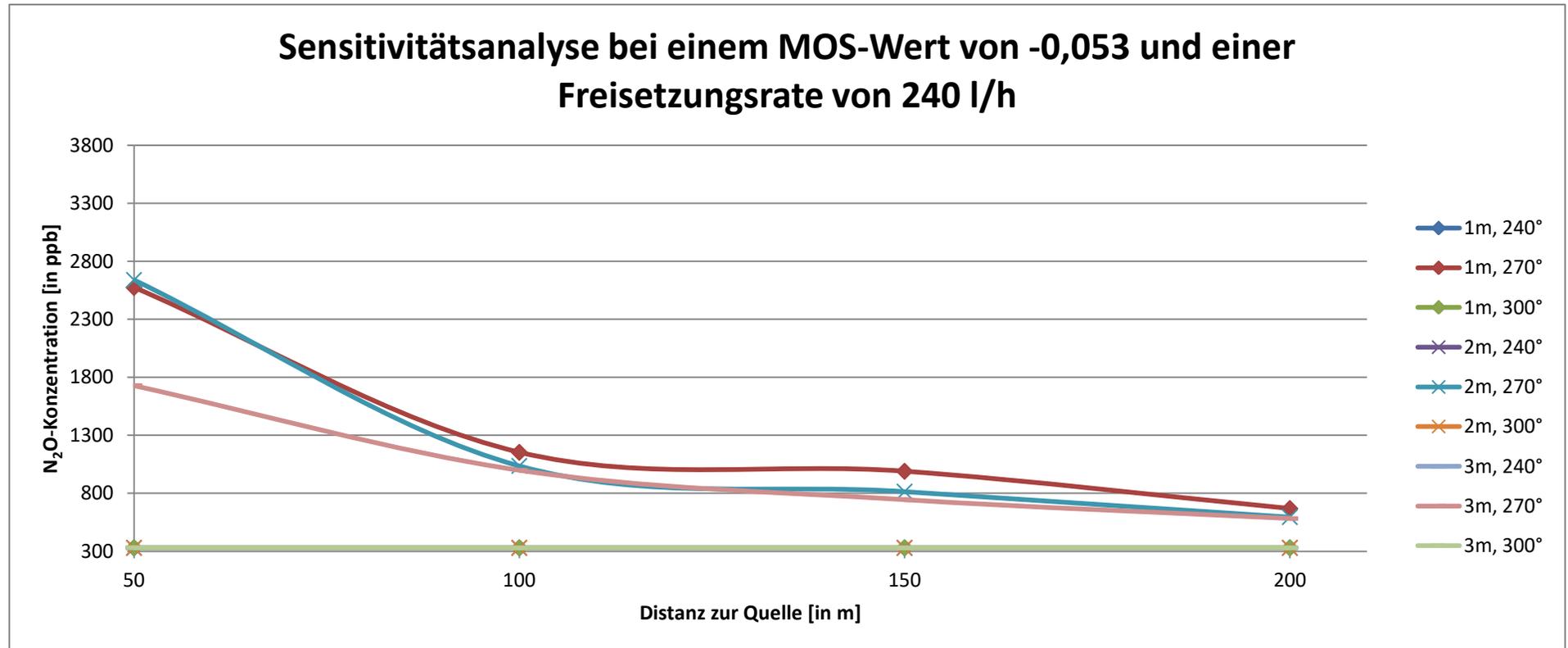


Abbildung 31: N₂O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 l/h, einem MOS-Wert von -0,053, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

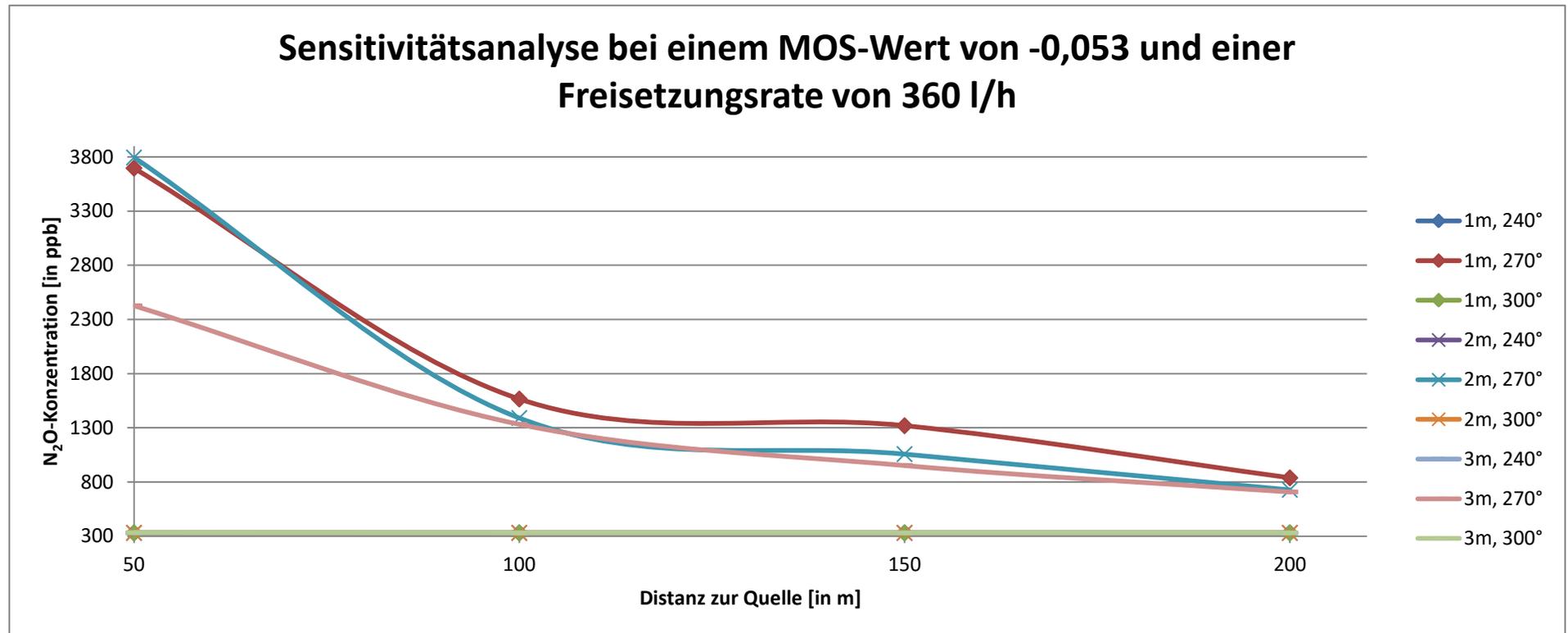


Abbildung 32: N₂O-Konzentrationswerte der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 l/h, einem MOS-Wert von -0,053, vier Quellenabständen zum Konzentrationssensor (50, 100, 150 und 200 Meter), mehreren Messhöhen (1, 2 und 3 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

4.2.2 Rückwärtsrechnungen

Der zweite Vorgang der in Windtrax durchgeführten Sensitivitätsanalyse ist die sogenannte Rückwärtsrechnung. Dabei wurde die Ausbreitung der Partikeltrajektorien, in diesem Fall 300000 Partikel, im Rückwärtsmodus zur Flächenquelle simuliert und exemplarisch dargestellt. Da in den Vorwärtsrechnungen für die weitere Vorgehensweise zufriedenstellende Emissionswerte nur bei Abständen von 50 und 100 Metern gewonnen werden konnten, wurden ausschließlich jene Abstände bei den Rückwärtsrechnungen eingesetzt. Die ausgewählten Distanzen spielen wie in den Vorwärtsrechnungen eine große Rolle, da bei einem Quellenabstand von 50 Metern die Freisetzungsraten nicht nur bei frontal auftreffenden Windrichtungen (270°), sondern vor allem auch bei seitlicher Windrichtung (300°) erfasst werden können. Diese sind jedoch wiederum von der vorherrschenden Stabilitätsklasse abhängig, die neutral bis leicht stabil (Nacht) sein muss (Abbildung 33 und 35). Im Gegensatz dazu ist bei einer Distanz von 100 Metern fast nur mehr die Erfassung der Freisetzungsraten bei einer Windrichtung von 270° möglich. In Bezug auf die Freisetzungsraten kann eine Erhöhung von 240 auf 360 l/h nur eine leichte Steigerung bewirken, die sich ausschließlich in Abbildung 35 in Form eines rückrechenbaren Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnisses bei einer Windrichtung von 240° und der Stabilitätsklasse neutral bis leicht stabil (Tag) erkennbar ist. Die Stabilitätsklasse betreffend sind bei neutralen bis leicht stabilen (Nacht) Verhältnissen vollständige Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnisse durchführbar, die unabhängig von der Windrichtung sind und sich in allen Abbildungen wiedergegeben werden (Abbildung 33, 34, 35, 36).

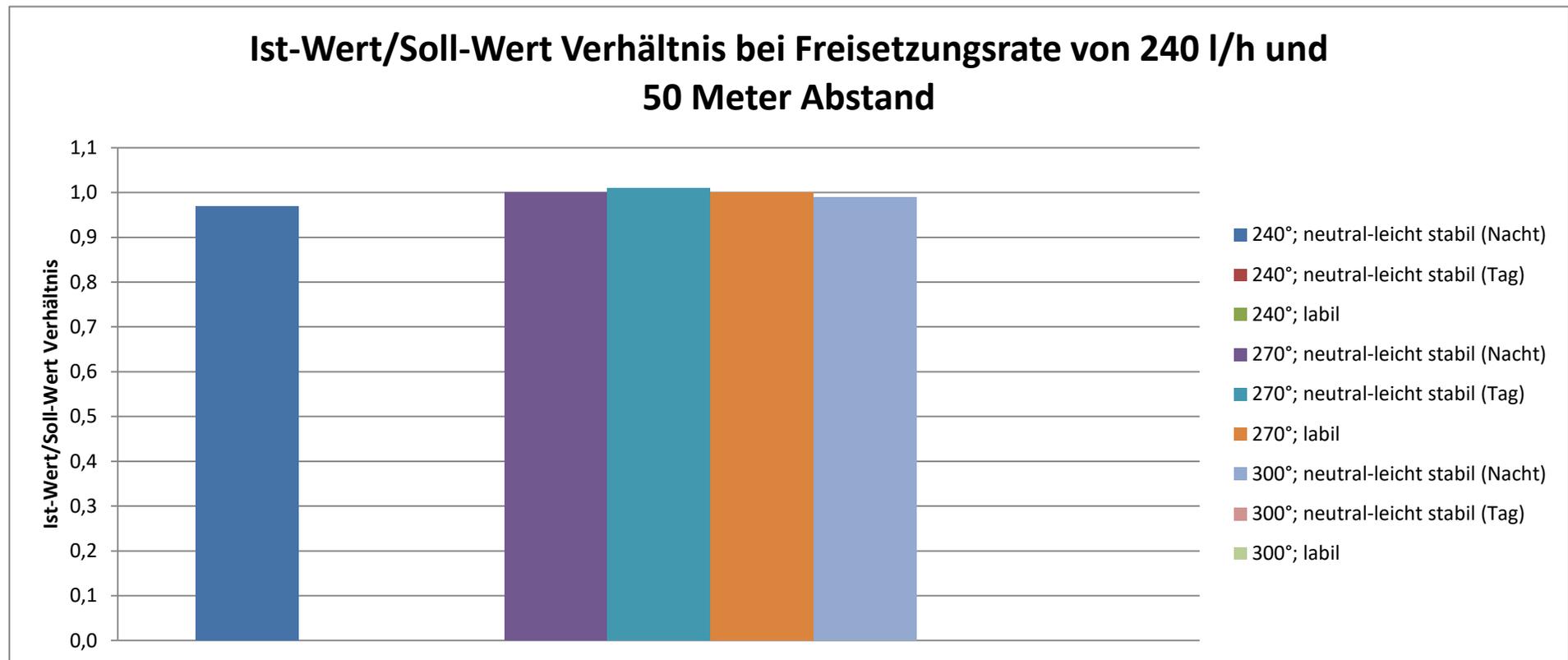


Abbildung 33: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei Rückrechnungen der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 I/h, drei Stabilitätsklassen (neutral-leicht stabil Nacht bzw. Tag und labil), einem Quellenabstand zum Konzentrationssensor (50 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

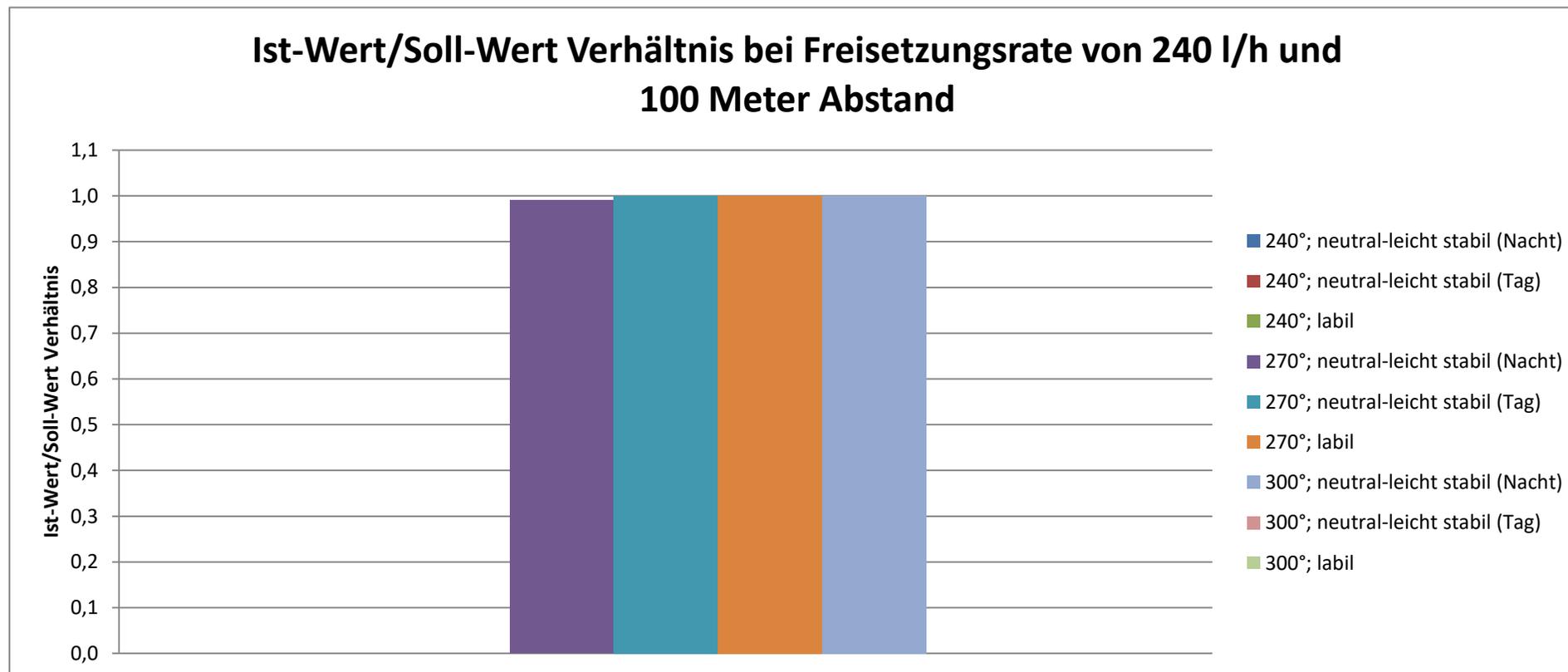


Abbildung 34: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei Rückrechnungen der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 240 I/h, drei Stabilitätsklassen (neutral-leicht stabil Nacht bzw. Tag und labil), einem Quellenabstand zum Konzentrationssensor (100 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

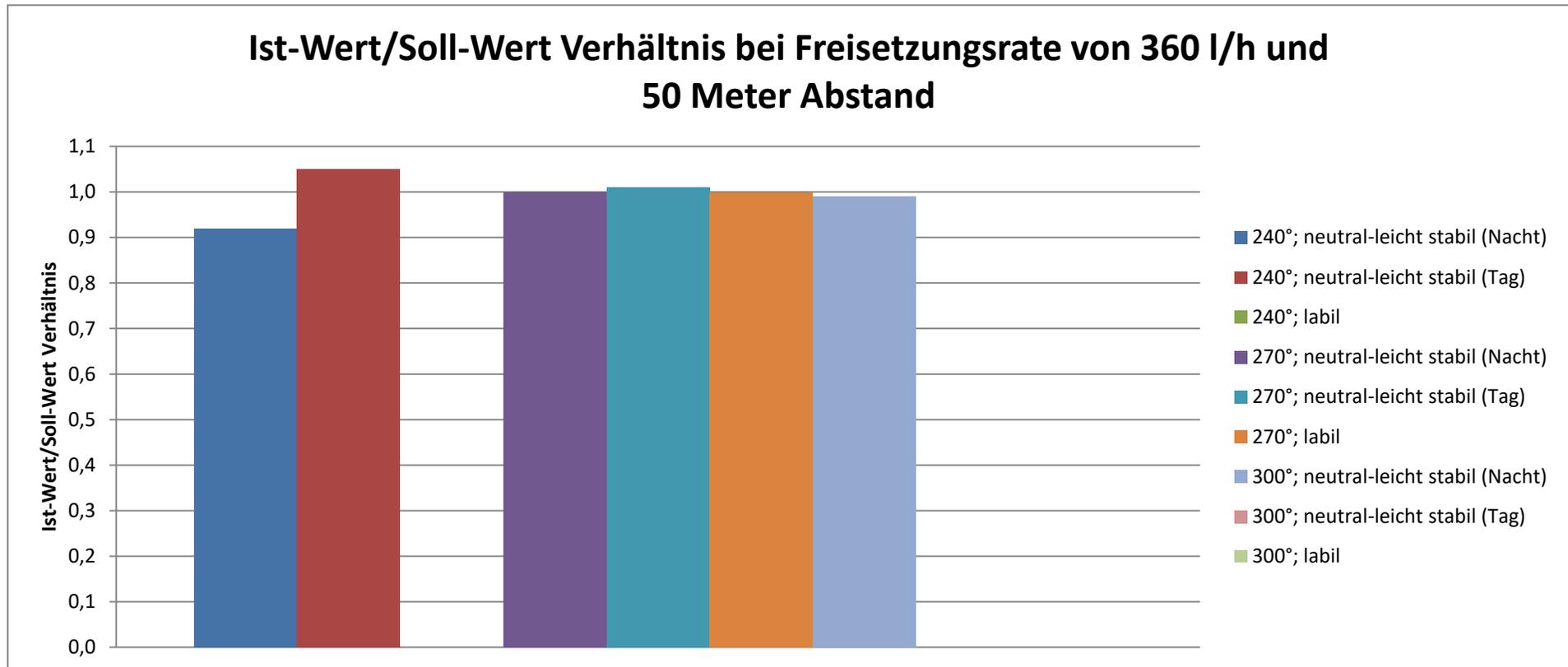


Abbildung 35: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei Rückrechnungen der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 I/h, drei Stabilitätsklassen (neutral-leicht stabil Nacht bzw. Tag und labil), einem Quellenabstand zum Konzentrationssensor (50 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

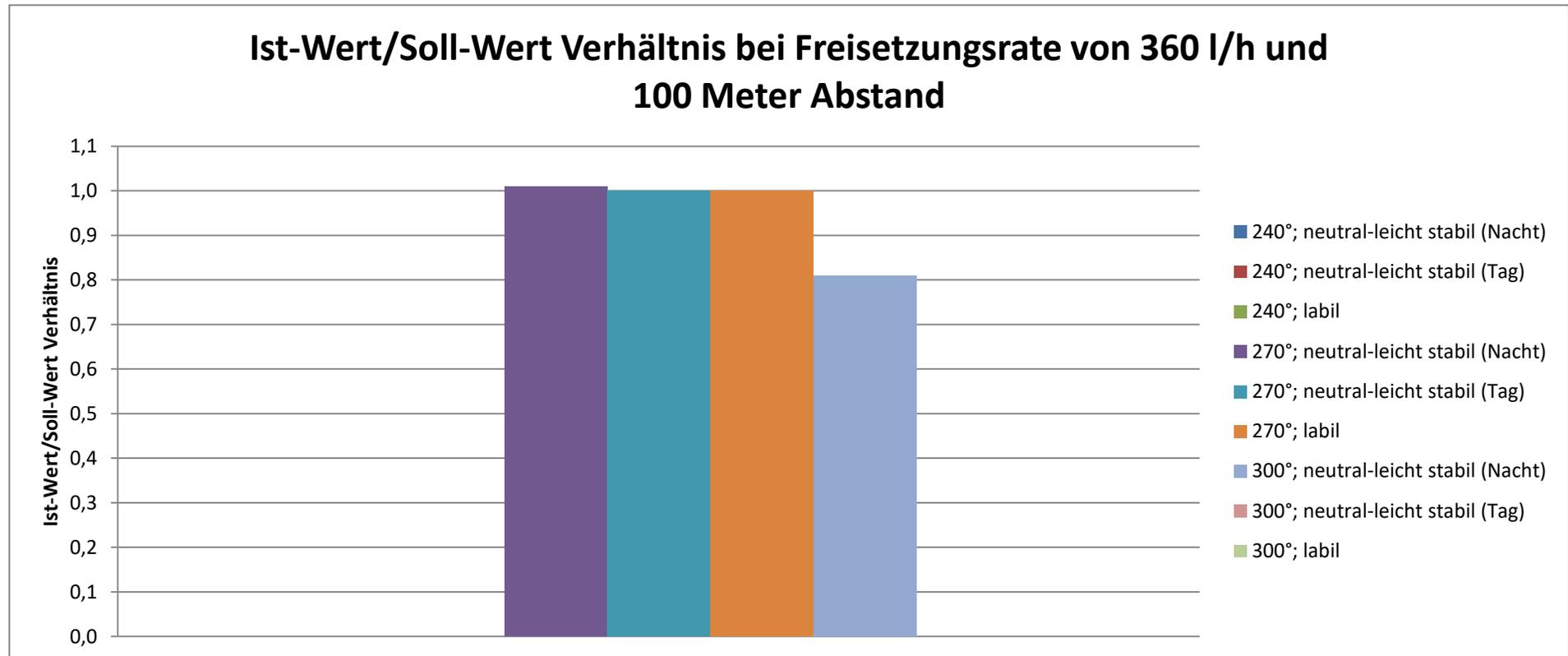


Abbildung 36: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei Rückrechnungen der Sensitivitätsanalyse bei einer Freisetzungsrate von 360 I/h, drei Stabilitätsklassen (neutral-leicht stabil Nacht bzw. Tag und labil), einem Quellenabstand zum Konzentrationssensor (100 Meter), drei Windrichtungen (240, 270 und 300°) und einer freigesetzten Partikelanzahl von 300000

4.3 Feldmessung 19.6

Die N₂O-Emissionsraten der Feldmessung am 19.6, abgebildet in Tabelle-Anhang 1 und 2, wurden in zwei und drei Metern Höhe ermittelt bei einer N₂O-Freisetzungsrate von 4 l/min. Dabei sind die fehlenden 10-Minuten Mittelwerte der N₂O-Emissionsrate und flächenintegrierten N₂O-Emissionsrate auf die starken Windrichtungsänderungen (bis ± 25°) zurückzuführen, die auf Grund von nicht durchführbaren Rückrechnungen in Windtrax durch die Zahl 0 repräsentiert werden. Ebenso erklärt die niedrige Anzahl an „Fraction covered by touchdowns“ bei gewissen 10-Minuten-Zeiträumen diesen Sachverhalt. Im Allgemeinen mussten Werte von mindestens 0,4 erreicht werden, um flächenintegrierte N₂O-Emissionsraten zu erhalten, wobei dieser Parameter in diesem Zusammenhang keine wirkliche Aussagekraft hat. In Bezug auf den Ist-/Sollwert, der das Verhältnis der modellierten zur angenommenen Freisetzungsrates darstellt, gab es bei den 10-Minuten Zeiträumen mit einer N₂O-Emissionsrate niedrigere Ist-Werte, womit eine durchschnittlich 18 Prozent niedrigere flächenintegrierte N₂O-Emissionsrate gemessen werden konnte. Somit können die Prozentabweichungen des Ist-/Sollwert bei dieser Feldmessung eher als eine Unterschätzung klassifiziert werden, da das Verhältnis der Freisetzungsrates in den meisten Fällen unter 0,8 ist. Eine weitere Erkenntnis war, anhand der fast vollständigen Zeitreihe, dass eine Höhe des Konzentrationssensors von zwei Metern deutlich bessere Messergebnisse erzielte als im Vergleich zu drei Metern. Als Grund für fehlende 10-Minuten N₂O-Emissionsraten kann auch der MOS-Wert von -0,25 angegeben werden, der sehr labile meteorologische Verhältnisse beschreibt (Abbildung 37 und 38).

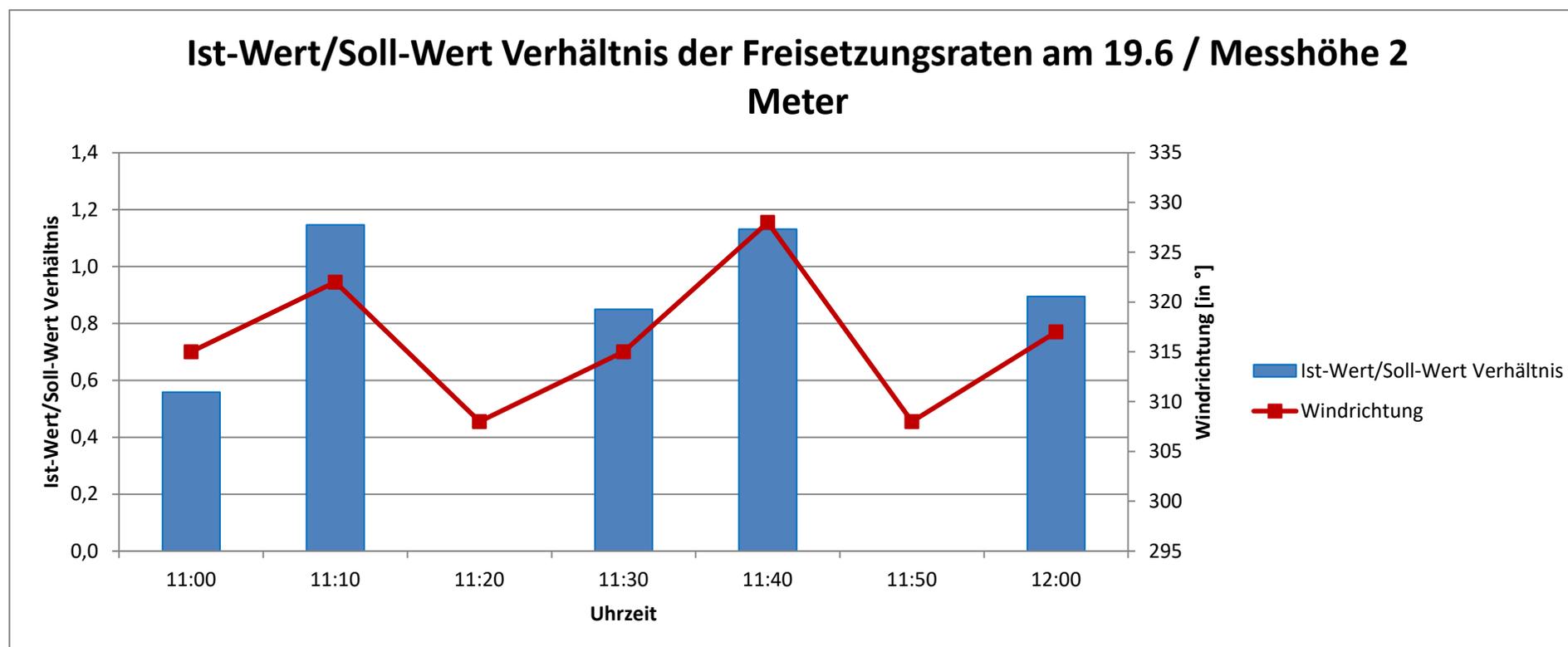


Abbildung 37: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 19.6 in einer Messhöhe von 2 Metern

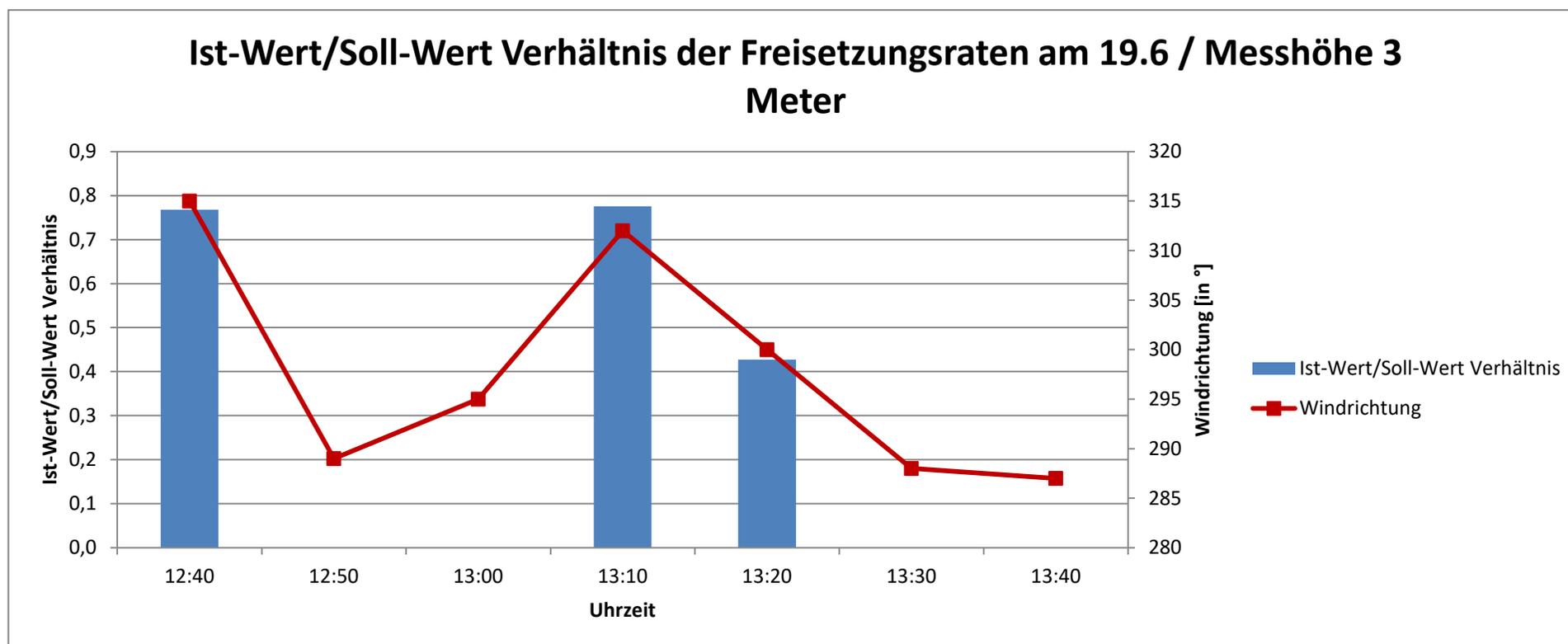


Abbildung 38: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 19.6 in einer Messhöhe von 3 Metern

4.4 Feldmessung 2.10

Die N₂O-Emissionsraten der Feldmessung am 2.10 ergaben vor allem bei einer Höhe des Konzentrationssensors von zwei Metern vollständige N₂O-Emissionsraten über die gesamte Zeitreihe. Dabei näherte sich der Ist-Wert bis auf zwei Ausnahmen an den freigesetzten Soll-Wert, d.h. N₂O-Freisetzungsrates, an bzw. sogar darüber (Tabelle-Anhang 3 und 4). Jedoch sind Über- und Unterschätzungen von 30% bei mehreren 10-Minuten-Mittelwerten der N₂O-Emissionsrate ersichtlich, wobei auch das Auftreten von Ausreißern besteht, das sich in doppelt so hohen Istwerten wie Sollwerten verdeutlicht (Abbildung 39 und 40). In Bezug auf den Parameter „Fraction covered by touchdowns“ kann keine Korrelation erkannt werden, da ein hoher Wert dieses Parameters kein hohes Ist-/Sollwert Verhältnis bedingt. Die durchgehenden N₂O-Emissionsraten gehen mit der konstant niedrigen Windrichtungsänderung ($\pm 10^\circ$) einher, die zu keinen fehlenden flächenintegrierten N₂O-Emissionsraten führt. Jener Trend lässt sich jedoch nicht auf die zweite N₂O-Konzentrationsmessung bei drei Metern übertragen, da klar erkenntlich ist, dass es bei einer solchen Höhe zu einer signifikanten Abnahme von erzielbaren Werten kommt (Tabelle-Anhang 4) und sich jegliche andere meteorologische Parameter gegenüber der Konzentrationsmessung bei zwei Meter nicht unterscheiden. Der in Tabelle 2 enthaltene MOS-Wert von -0,04 beschreibt an diesem Tag neutrale bis leicht stabile meteorologische Verhältnisse, die ebenfalls zu den vollständigen N₂O-Emissionsraten beigetragen haben.

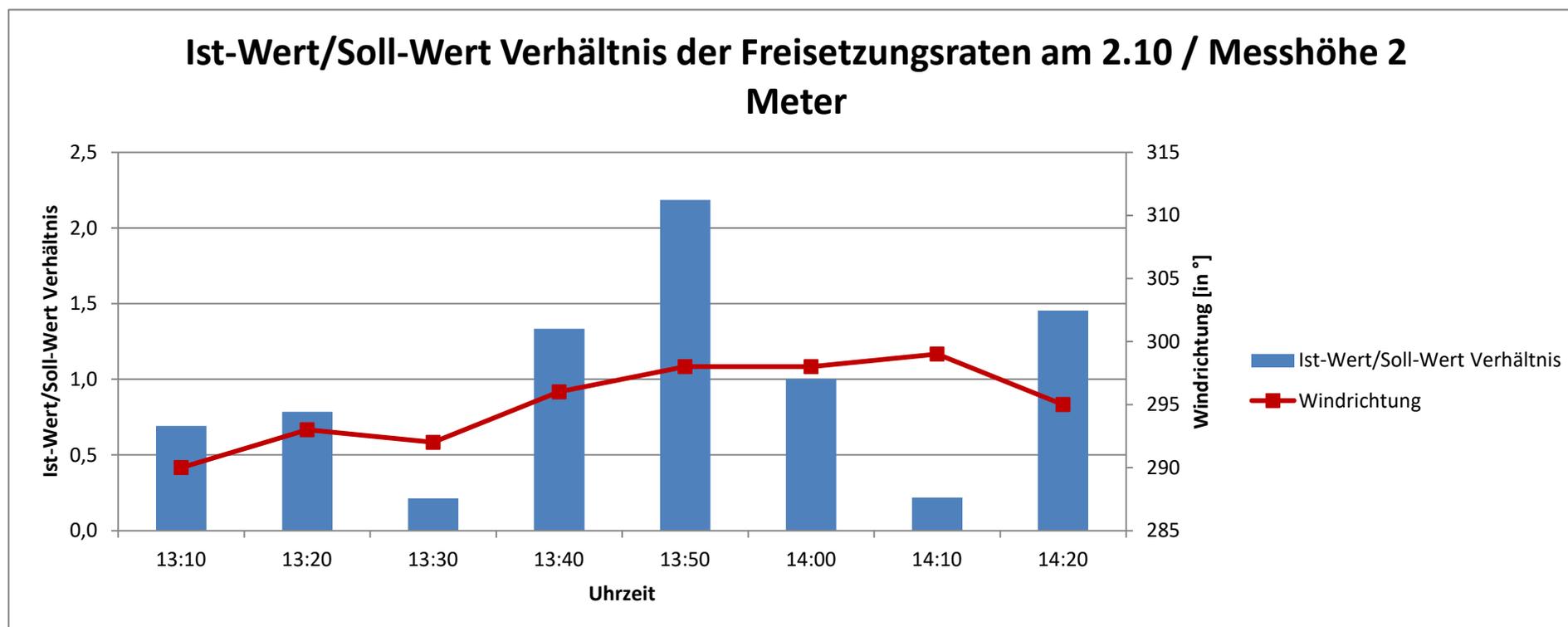


Abbildung 39: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 2.10 in einer Messhöhe von 2 Metern

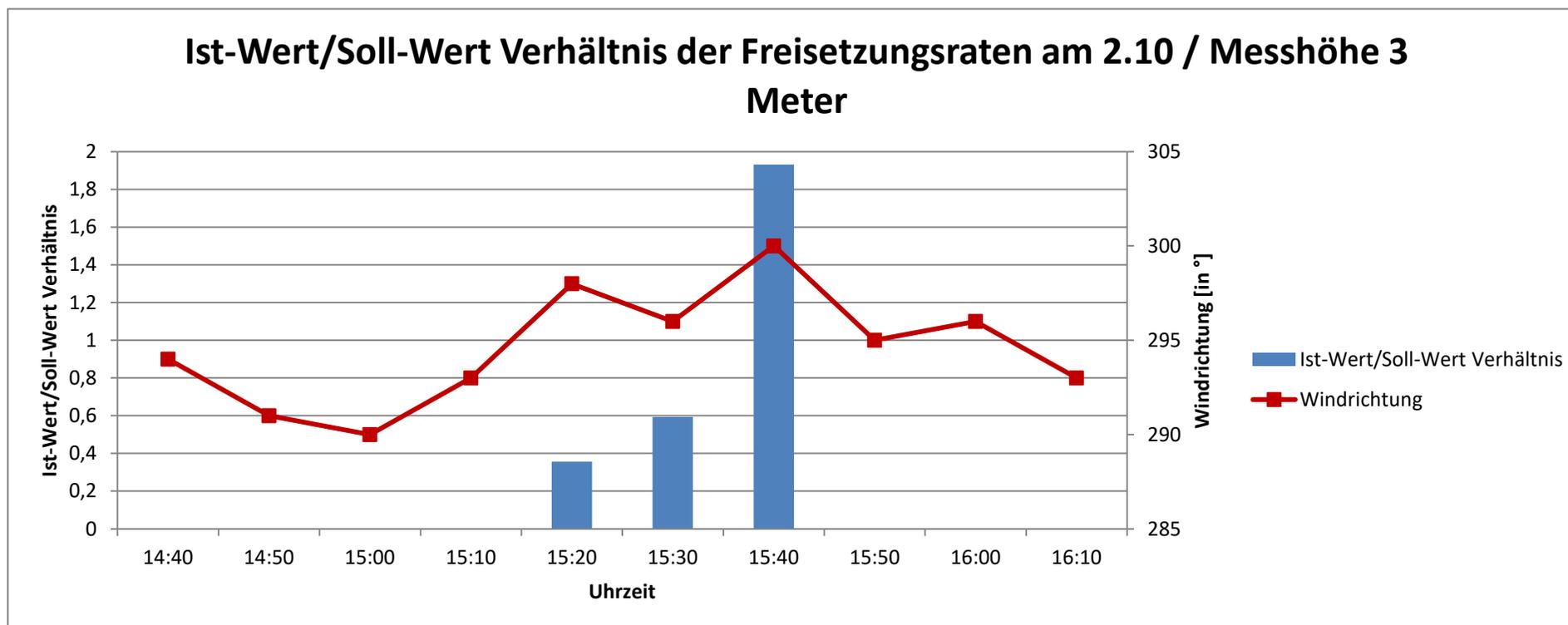


Abbildung 40: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 2.10 in einer Messhöhe von 3 Metern

4.5 Feldmessung 4.10

Die N₂O-Emissionsraten der Feldmessung am 4.10 waren wiederum in der Messhöhe von zwei Metern ähnlich inkonstant als die der Konzentrationsmessung in drei Meter Höhe, u.a ersichtlich an den gleichartigen Ist-/Sollwert Verhältnissen (Tabelle-Anhang 5 und 6). Hinzu kommt ebenfalls die sehr hohe Windrichtungsänderung (bis $\pm 40^\circ$) während den Messungen, die zu einer geringeren Anzahl an 10-Minuten Emissionsraten führt (Abbildung 41 und 42). Aus jenen meteorologischen Verhältnissen entstanden dementsprechend geringe Ist-Werte, die sich in durchschnittlich 40% geringeren Ist-/Sollwert Verhältnissen widerspiegeln. In Bezug auf den MOL-Wert von -0,1, der labile meteorologische Verhältnisse beschreibt, kann auch dieser als Argument für unterbrochene flächenintegrierte 10-Minuten N₂O-Emissionsraten herangezogen werden. Den Parameter „Fraction covered by touchdowns“ betreffend ist wie in den Abbildungen zuvor keine Korrelation erkennbar, da nur bei sehr niedrigen Werten ($< 0,1$) feststeht, dass sich keine N₂O-Emissionsraten ergeben. Im Gegensatz dazu kann aufgrund von hohen Werten ($>0,6$) nicht auf ein hohes Ist-/Sollwert Verhältnis geschlossen werden.

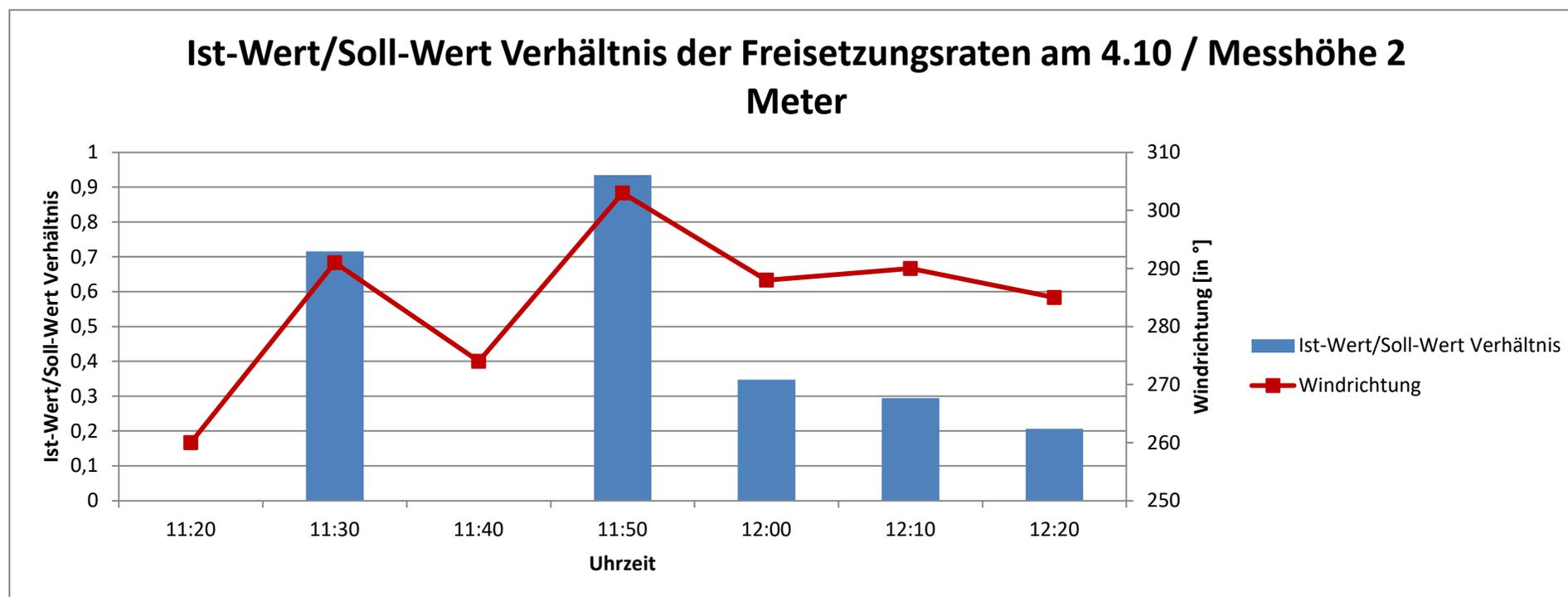


Abbildung 41: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 4.10 in einer Messhöhe von 2 Metern

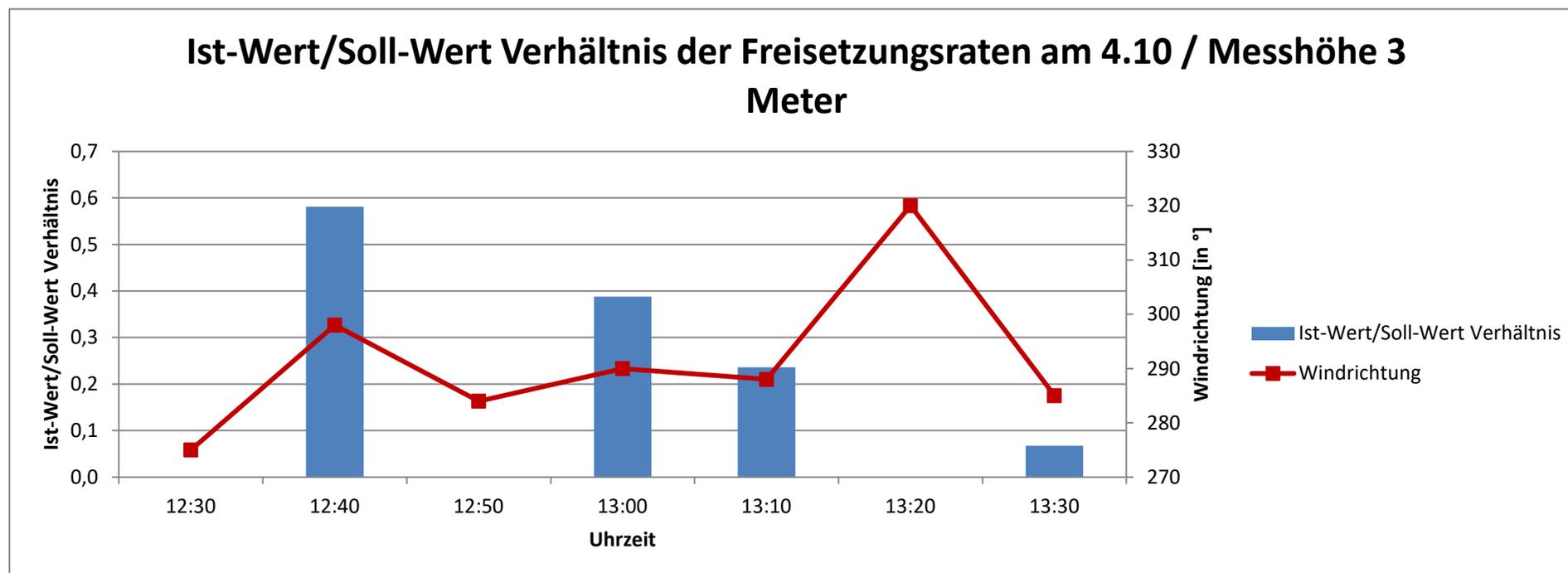


Abbildung 42: Ist-Wert/Soll-Wert Verhältnis der Freisetzungsraten bei der Feldmessung am 4.10 in einer Messhöhe von 3 Metern

4.6 Ergebnisse der Messstreckensimulation

In diesem Kapitel werden die Umsetzung und die Ergebnisse der Messstreckensimulation dargelegt wie sie in Kapitel 3.6 der Sensitivitätsanalyse erläutert werden. In den folgenden Abbildungen sind jeweils die meteorologischen Daten eines Feldmesstages eingeflossen, um eine realitätsnahe Simulation zu gewährleisten. Dabei wird auf der Ordinate des Diagramms das Verhältnis des Ist-Werts, d.h. der modellierten Freisetzungsrates und Soll-Werts, d.h. der angenommenen Freisetzungsrates, angegeben. Dementsprechend bildet die Zahl 1 100% des freigesetzten Lachgases ab, wobei ein Verhältnis von 0,8 schon ein ausreichender Wert für diese Art der Freisetzungsmessung ist.

4.6.1 Messstreckensimulation bei sehr labilen meteorologischen Verhältnissen

In den drei Abbildungen (Abbildung 43, 44 und 45) mit den meteorologischen Daten der Feldmessung am 19.6 sind bei den Uhrzeiten 11:20 und 11:50 fehlende Freisetzungsrates ersichtlich, die auf starke Veränderungen der Windrichtung und MOL-Werte innerhalb dieser 10-Minuten-Zeiträume zu schließen sind. Dabei vollzieht sich dieser Trend durch alle drei Abstände bei der sich die Windrichtung um 10-20° von den anderen 10-Minuten-Zeiträumen unterscheidet und auch die MOL-Werte in einen niedrigen Bereich von -15 bis -20 fallen. Ein weiterer Punkt ist die Unterscheidung des Ist-/Sollwert-Verhältnisses in Bezug auf die Anzahl der verwendeten Konzentrationssensoren. In Anbetracht der drei Zeitreihen wird ersichtlich, dass drei Konzentrationssensoren für ein anzustrebendes Verhältnis von 0,8 oder mehr ausreichen, da sich in den Diagrammen kein erhöhter bzw. näher 1 befindlicher Wert bei den Balken, die fünf Konzentrationssensoren darstellen, ergibt. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Punktmessung im Rahmen der Feldmessung am 19.6 konnte bei der Simulation mit drei und fünf Konzentrationssensoren vor allem für die Abstände von 30 und 50 Metern ein konstantes Ist/Sollwert-Verhältnis geschaffen werden, das sich in den jeweiligen Diagrammen widerspiegelt und sich zwischen 0,8 und 1 wiederfindet. Jedoch konnten bei dieser Herangehensweise die fehlenden 10-Minuten-Zeiträume für alle Distanzen nicht erfasst werden, das wiederum auf die stark geänderten Windrichtungen und MOL-Werte in diesen Zeiträumen zurückzuführen ist.

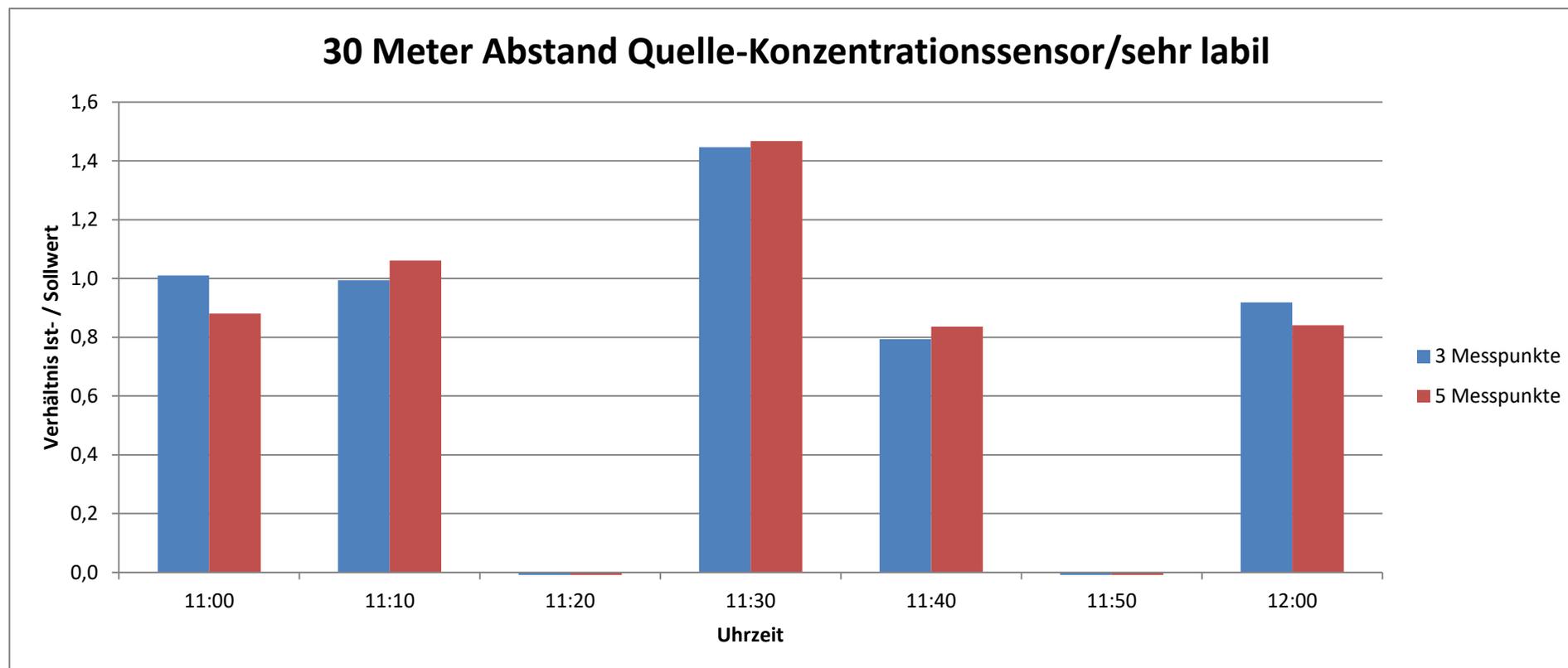


Abbildung 43: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von sehr labilen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 19.6 (30 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

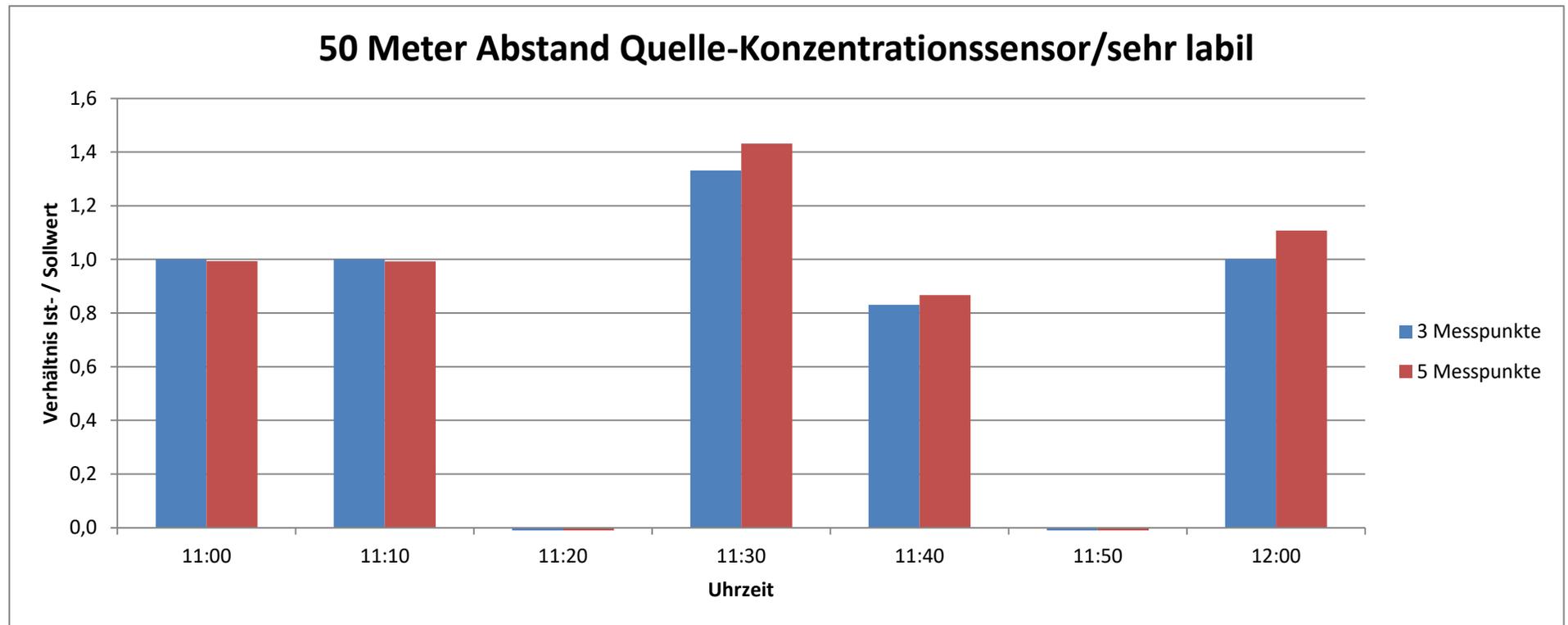


Abbildung 44: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von sehr labilen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 19.6 (50 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

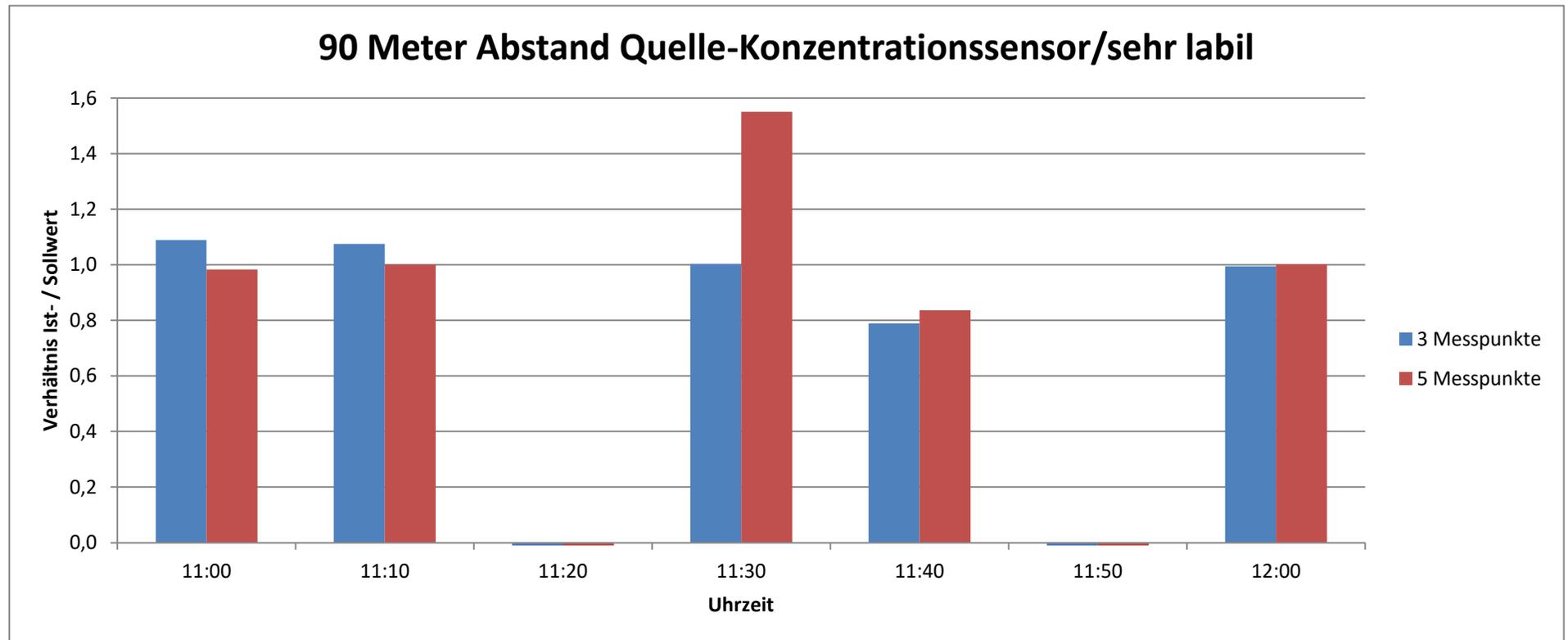


Abbildung 45: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von sehr labilen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 19.6 (90 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

4.6.2 Messstreckensimulation bei neutral bis leicht stabilen meteorologischen Verhältnissen

In den drei Abbildungen (Abbildung 46, 47, 48) mit den meteorologischen Daten der Feldmessung am 2.10 sind vollständige Zeitreihen zu erhalten, die mit den konstanten Windrichtungen und MOL-Werten über diesen Zeitraum erklärbar sind. Die einzige Ausnahme befindet sich in der Abbildung 48, bei der eine Simulation mit einem Abstand von 90 Metern von der Quelle zum Konzentrationssensor modelliert wurde. In Anbetracht der meteorologischen Daten ist dieser Umstand aufgrund einer stark abweichenden Windrichtung zu erklären, die in diesem Fall über 20° (Abfall von 310° auf 289°) beträgt, jedoch bei 30 und 50 Metern Abstand nicht wirksam auftritt, da diese Abstände die Windrichtungsänderung noch kompensieren können. Im Hinblick auf die Anzahl der Konzentrationssensoren zeigt sich wiederum ein Trend, der die Modellierung von drei Konzentrationssensoren als ausreichend wiedergibt, angesichts eines nicht erhöhten Ist/Sollwert Verhältnis bei der Modellierung mit fünf Konzentrationssensoren. Die einzige Abnahme ergibt sich bei einem Abstand von 90 Metern bei der das Verhältnis den angestrebten Wert von 0,8 nicht erreicht, das auf die jeweilige Länge zurückzuführen ist. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Punktmessung im Rahmen der Feldmessung am 2.10 konnte bei der Simulation mit drei und fünf Konzentrationssensoren für alle drei Abstände durchgehende Zeitreihen simuliert werden, die sich in einem Verhältnis zwischen 0,8 und 1,1 befanden. Der einzige fehlende 10-Minuten Zeitraum befindet sich in diesem Fall um 13:30 bei einem Abstand von 90 Metern, wobei auch schon in der Punktmessung im Feld ein sehr niedriges Ist-/Sollwert-Verhältnis von 0,21 erreicht wurde.

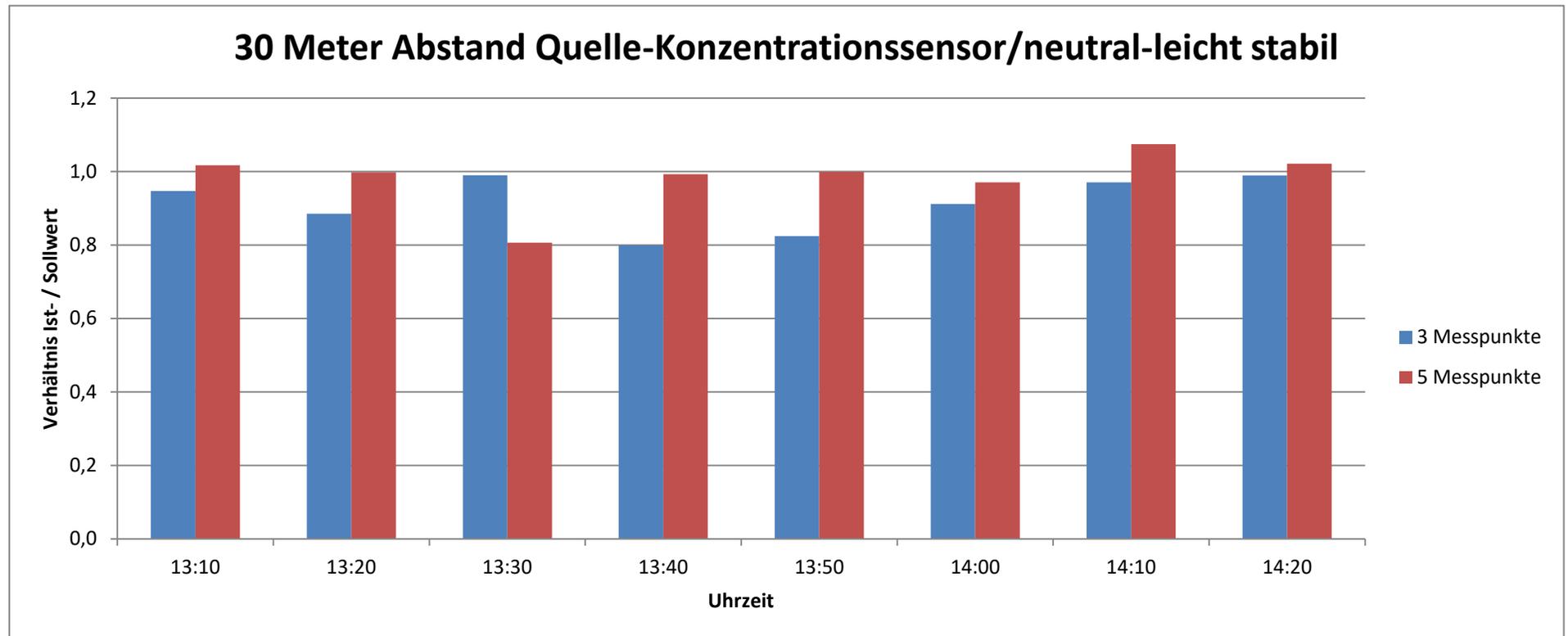


Abbildung 46: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 2.10 (30 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

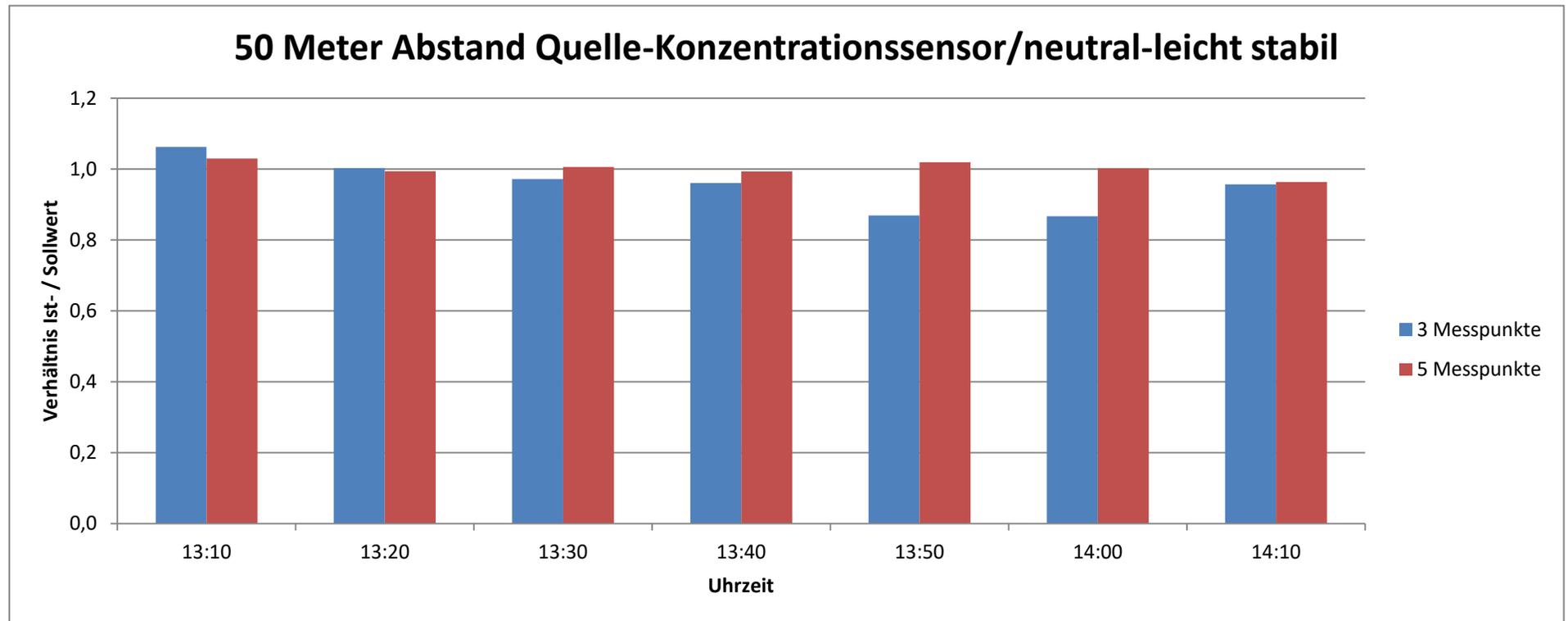


Abbildung 47: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 2.10 (50 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

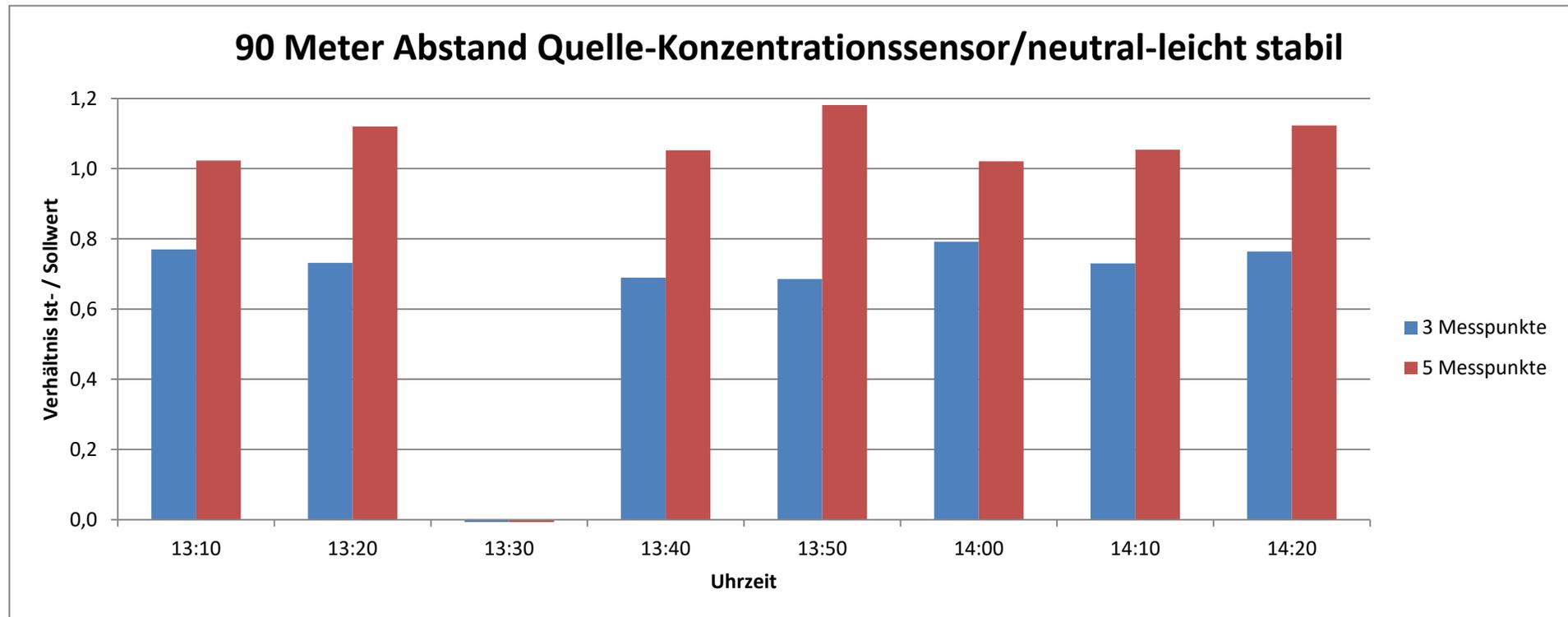


Abbildung 48: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 2.10 (90 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

4.6.3 Messstreckensimulation bei labilen meteorologischen Verhältnissen

In den drei Abbildungen (Abbildung 49, 50 und 51) mit den meteorologischen Daten der Feldmessung am 4.10 sind wie bei der Feldmessung am 2.10 durchgehende Zeitreihen des Ist-/Sollwert Verhältnisses bei den Abständen mit 30 und 50 Metern festzustellen. Das gleiche Muster wie bei den Simulationen am 2.10 findet sich in dem Erreichen des Verhältnisses von 0,8 wieder, dass bei diesen Abständen erreicht werden kann. Dementsprechend besteht ebenfalls eine Tendenz in Richtung der Verwendung von drei Konzentrationssensoren aufgrund von keinen wesentlichen Unterschieden des oben angesprochenen Verhältnisses. Die einzigen Ausreißer sind dennoch die Verhältniswerte bei einem Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor von 90 Metern. Das Fehlen der Balken um 11:20 und 11:40 ist gleichermaßen wie in den vorangegangenen Simulationen auf eine starke Windrichtungsänderung von über 15° und einem Abfall der MOL-Werte auf -15 zu erklären. Dennoch befinden sich die meisten Werte über dem Verhältnis von 0,8 und können so als akzeptable Werte angenommen werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Punktmessung im Rahmen der Feldmessung am 2.10 konnte bei der Simulation mit drei und fünf Konzentrationssensoren für alle drei Abstände durchgehende Zeitreihen simuliert werden, die sich in einem Verhältnis zwischen 0,8 und 1,1 befanden. Die beiden fehlenden 10-Minuten-Zeiträume konnten bei 30 und 50 Metern wie beschrieben ermittelt und dargestellt werden, dagegen konnte bei 90 Metern nur die schon bestehenden Zeiträume abgedeckt werden.

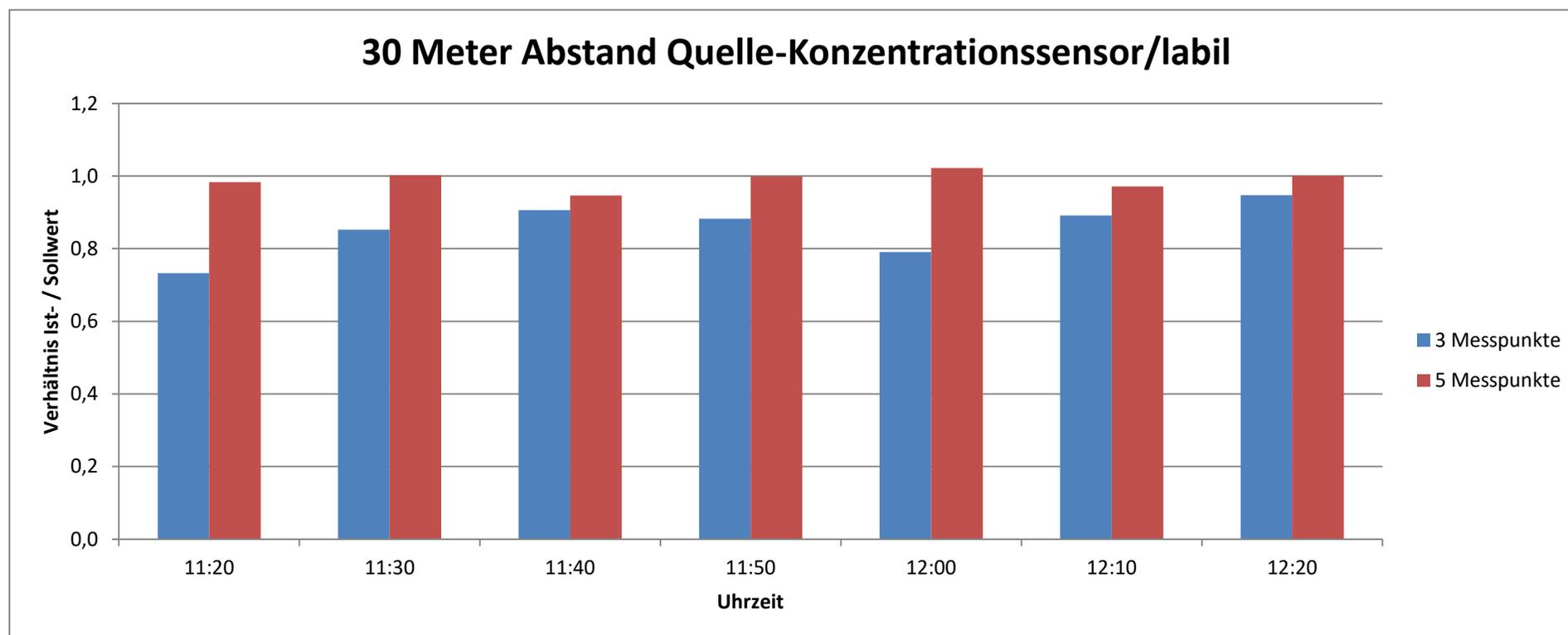


Abbildung 49: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 4.10 (30 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

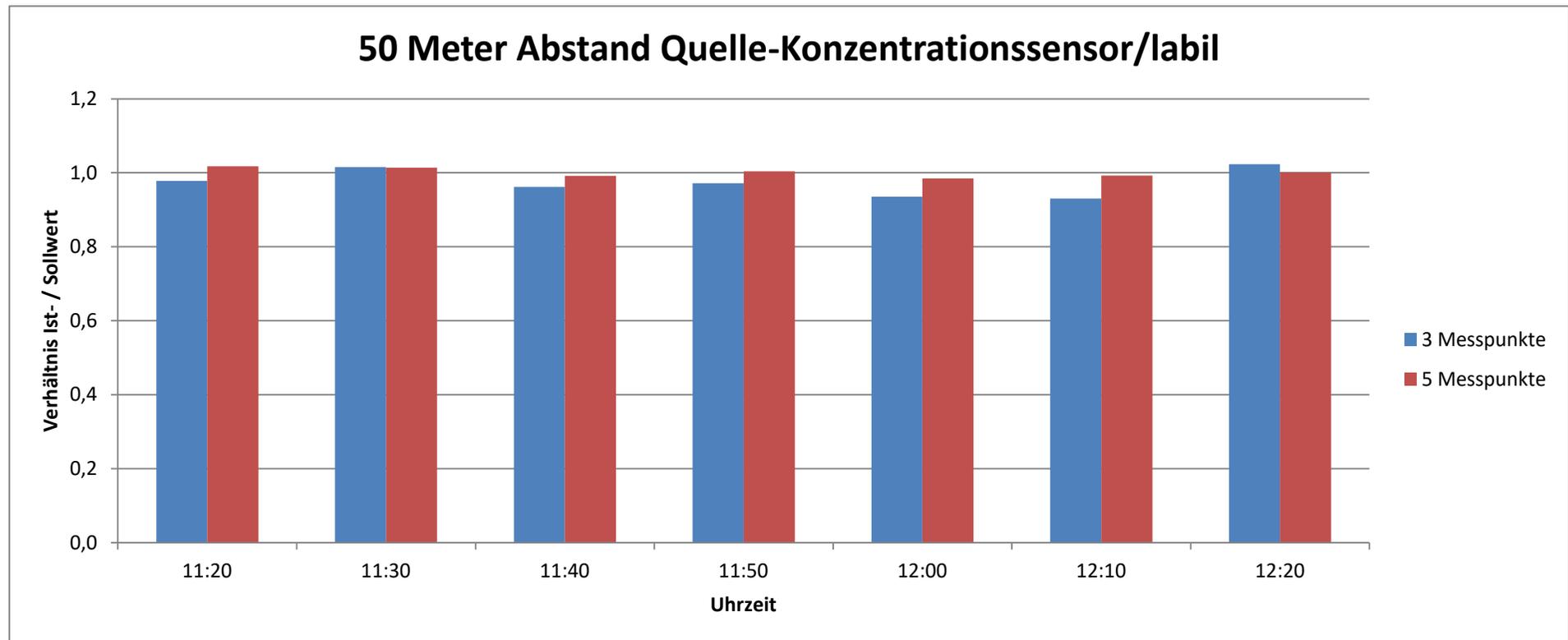


Abbildung 50: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 4.10 (50 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

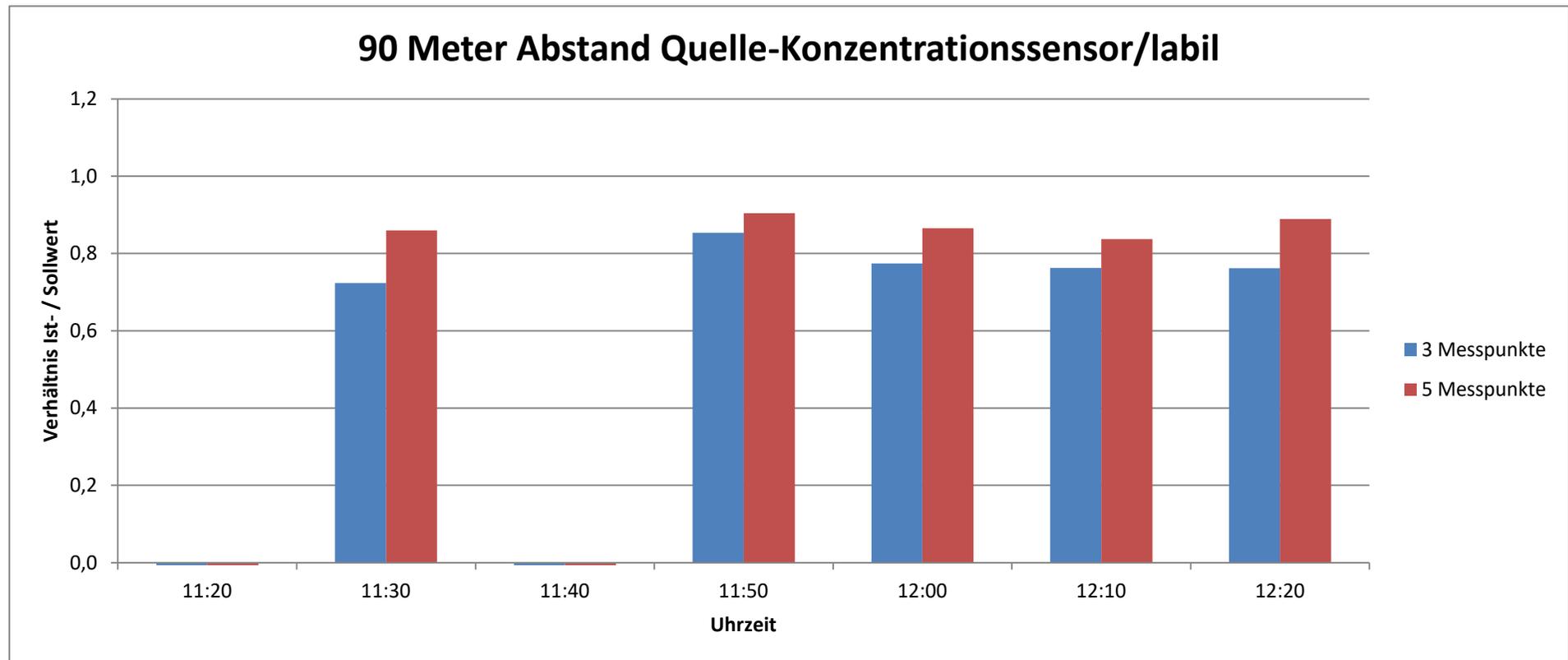


Abbildung 51: Ist-/Sollwert Verhältnis der Freisetzungsraten mit 3 und 5 Messpunkten in Windtrax unter Anwendung von neutralen meteorologischen Bedingungen der Feldmessung am 4.10 (90 Meter Abstand der Quelle zum Konzentrationssensor)

4.6.4 Umsetzung der Messstrecke bei Feldmessungen

Aus den oberen Abbildungen (Abbildung 47-55) wird klar ersichtlich, dass eine Messstrecke mit 3 Konzentrationssensoren ausreicht, um N_2O -Konzentrationen im Feld bei wechselnden Windrichtungen zu messen. Jedoch ist der bisherige Zeitraum der Mittelwertberechnung von 10 Minuten auf kurze Schlauchlängen (6,5 m) ausgerichtet und bedarf somit keiner vollständigen Berücksichtigung von Spülzeiträumen bzw. eines Zeitraumes bis konstante N_2O -Konzentrationen gemessen werden. Diese Tatsache ändert sich mit dem Einsatz einer Messstrecke von 60 Metern mit 3 Konzentrationssensoren, die in einer Entfernung von 50 Metern zur Quelle stehen. Aus Kapitel 4.1.6 ist der benötigte Spülzeitraum für die jeweilige Schlauchlänge bekannt, der sich im Fall von 50 Metern auf eine Spülzeit von 220 Sekunden beläuft. Zusätzlich muss auch noch der zu durchlaufende Zeitraum ermittelt werden, um konstante N_2O -Konzentrationen zu generieren. Dieser beträgt in Bezug auf die N_2O -Konzentrationsverläufe der Warmlaufphase in Kapitel 4.1.5 ca. 10 Minuten. Daraus ergibt sich eine Vorlaufzeit von 15 Minuten, die den ursprünglichen Nettomesszeitraum von 10 Minuten auf 30 Minuten erhöht, um im Anschluss daran 15-Minuten Mittelwerte zu erhalten. Jedoch ist bei dieser Herangehensweise ein Nachteil vorhanden, da die 3 Konzentrationssensoren mit einem Messstellenumschalter verbunden sind und somit immer nur eine Messung von einem Konzentrationssensor stattfindet. Dabei besteht die Möglichkeit, dass bei stark wechselnden Windrichtungen der jeweilige Konzentrationssensor die vorherrschende Emission nicht genau messen kann, aufgrund einer Messung, die bei einem anderen Konzentrationssensors abläuft. Daher besteht eine Alternative zur Messstrecke mit 3 Konzentrationssensoren, die durch eine Verästelung mit mehreren, z.B. 6, Konzentrationssensoren dargestellt werden würde. In diesem Fall würden alle 6 Konzentrationssensoren mit Schläuchen und sogenannten T-Stücken verbunden werden, um schlussendlich in einem Schlauch zu münden und so eine durchgehende N_2O -Konzentrationsmessung zu erzielen.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte die Funktionalität und Kalibration des Messgerätes sowie die Praktikabilität der Punktkonzentrationsmessung bei Feldmessungen charakterisiert und analysiert werden. Ausgehend von dem verwendeten N₂O/CO-Messgerät konnten im Zuge von Labortests beeinflussende Parameter auf die Konzentrationsmessungen bestimmt werden. Dabei wurden zu Anfang vier ausgewählte Schlauchmaterialien (PA, PVC, PTFE und Silikon) mit unterschiedlichen Längen (6,5, 45 und 90 Meter) untersucht. Die am Beginn verwendeten Prüfgassäcke stellten sich schnell als unzuverlässige Methode heraus, da einerseits die Durchflussrate nicht gesteuert werden konnte und andererseits der Spülzeitraum mit der Länge der Schläuche zu stark anstieg. Dementsprechend wurden die Prüfgaskonzentrationsmessungen mittels eines direkten Anschluss an eine Gasflasche fortgesetzt. Aus den durchgeführten Messungen der Umgebungs- und Prüfgaskonzentration erwies sich der PA-Schlauch als bestes Kunststoffmaterial, da die N₂O-Konzentrationen mit zunehmender Schlauchlänge konstant blieben. Ein weiterer untersuchter Parameter war der Einfluss der Temperatur. Dabei wurden mithilfe des in einer Klimakammer platzierten Messgerätes N₂O-Konzentrationsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen in zwei Messreihen durchgeführt, wobei sich in beiden Messreihen ein stark abnehmender Konzentrationstrend bei einer Temperatur von 20 °C feststellen ließ. Die höchsten Konzentrationen wurden zwischen 10 und 20 °C gemessen, die niedrigsten bei 25 und 30 °C. Dennoch besteht keine lineare Temperaturabhängigkeit bei den Konzentrationsmessungen, womit sich die Berechnung eines Korrekturfaktors als schwierig gestaltet und das Messgerät bei Temperaturen über 30 °C keine durchgehenden Messungen mehr zulässt. Somit sollten vor allem bei Feldmessungen in Zukunft Konzentrationsmessungen bei konstant gehaltenen Temperaturen durchgeführt werden. Die Berechnungen der Standardabweichungen aus den Daten der Tagesgänge der N₂O-Konzentrationsmessungen konnten nur ansatzweise mit denen aus der Literatur verglichen werden. Dennoch kann aus den Ergebnissen keine Beeinflussung des Schlauchmaterials oder der Temperatur erkannt werden. Im Zuge der Überprüfung des Laser-Offsets konnte die Einwirkung eines aktiv veränderten Laser-Offsets auf die N₂O-Konzentrationsverläufe festgestellt werden, wodurch die Einstellung des Laser-Offsets nach der Warmlaufphase eine große Rolle spielt für exakte Messungen. Jedoch ist dieser Parameter nur vor den Konzentrationsmessungen zu verifizieren, da die Messungen selbst keinen Einfluss darauf haben. Im Falle einer erheblichen Temperaturveränderung, d.h. $\pm 5\text{-}10^\circ\text{C}$ sollte jedoch zur Sicherheit der Laser-Offset überprüft werden, wenn keine Vorrichtung am Messgerät eine konstante Messzellentemperatur gewährleistet. Die Warmlaufphase des Messgerätes, nach der konstante N₂O-Konzentrationswerte gemessen werden können, ist unabhängig von der Temperatur nach 80 Minuten vollzogen, womit die Angabe von vier Stunden des Messgeräteherstellers Los Gatos Research widerrufen werden kann. Die in den Feldmessungen getesteten Punktkonzentrationsmessungen konnten nur mit Einschränkungen Lachgaskonzentrationen messen. Vor allem die Windrichtung fiel stark ins Gewicht, da nur bei frontal auf den Konzentrationssensor auftreffende Windrichtungen erhöhte N₂O-Konzentrationen zuließen. Ebenfalls spielte die Distanz der Quelle zum Konzentrationssensor eine Rolle, da ab 50 Meter eine deutliche Abnahme der Lachgaskonzentrationen festgestellt werden konnte. Ein weiterer beeinflussender Faktor war die vorherrschende Stabilitätsklasse, da erst bei neutralen bis leicht

stabilen Verhältnissen durchgehende Zeitreihen in den Rückwärtsrechnungen möglich waren. Aufgrund der ineffizienten Messungen, die mit der Punktkonzentrationsmessung einhergingen, wurden in Windtrax Messstrecken mit 3 bzw. 5 Konzentrationssensoren erstellt und mit meteorologischen Daten der Feldmessungen simuliert. Dabei wurde bei den Simulationen in Windtrax festgestellt, dass 3 Konzentrationssensoren ausreichen, um eine vollständige Erfassung der N₂O-Emissionen zu erreichen. Nichtsdestotrotz müssen bei der Umsetzung im Feld die Spülzeiträume der Schläuche beachtet werden, da bei einer Messstrecke längerer Schläuche (50 bzw. 90 Meter) zum Einsatz kommen. Dadurch verändern die Spülzeiträume die Mittelwertberechnungen, die in den vorherigen Messungen 10 Minuten betragen. Im Falle der Verwendung eines 50 Meter langen Schlauches beläuft sich die Spülzeit auf 220 Sekunden und der zu durchlaufende Zeitraum, um konstante N₂O-Konzentrationen zu generieren, auf 10 Minuten. Aus diesem Grund steigt der Nettomesszeitraum von 10 Minuten auf 30 Minuten, um schlussendlich 15-Minuten Mittelwerte zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- Abeliovich, A., Vonhak, A., 1992. Anaerobic metabolism of *Nitrosomonas europaea*. Arch. Microbiol.
- Ahlhaus, O., 1997. Verpackung mit Kunststoffen. Hanser, München; Wien.
- Alexander, M., 1977. Introduction to soil microbiology, 2.Auflage. ed. Wiley Verlag, New York.
- Anderl, M., Friedrich, A., Haider, S., Kriech, M., Lampert, C., Moosmann, L., Pazdernik, K., Pfaff, G., Pinterits, M., Poupa, S., Purzner, M., Schmid, C., Schmidt, G., Schodl, B., Stranner, G., Schwaiger, E., Schwarzl, B., Seuss, K., Titz, M., Weiss, P., Wieser, M., Zechmeister, A., 2017. Austria ' s National Inventory Report 2017.
- Andersen, J.K., Boldrin, A., Samuelsson, J., Christensen, T.H., Scheutz, C., 2010. Quantification of Greenhouse Gas Emissions from Windrow Composting of Garden Waste. J. Environ. Qual. 39, 713. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0329>
- Anderson, I.C., Poth, M., Homstead, J., Burdige, D., 1993. A Comparison of NO and N₂O Production by the Autotrophic Nitrifier *Nitrosomonas-Europaea* and the Heterotrophic Nitrifier *Alcaligenes-Faecalis*. Appl. Environ. Microbiol. 59, 3525–3533.
- Angerer, T., Kossina, I., 2000. Forderung nach Verbesserung der Ablufferfassung und -reinigung bei der MBA. Wien.
- Aulakh, M.S., Rennie, D.A., Paul, E.A., 1984. Acetylene and N-serve effects upon N₂O emissions from NH₄ + and NO₃ - treated soils under aerobic and anaerobic conditions. Soil Biol. Biochem. 351–356.
- Baer, D.S., Paul, J.B., Gupta, M., O'Keefe, A., 2002. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. Appl. Phys. B Lasers Opt. 75, 261–265. <https://doi.org/10.1007/s00340-002-0971-z>
- Bakhirkin, Y.A., Kosterev, A.A., Curl, R.F., Tittel, F.K., Yarekha, D.A., Hvozda, L., Giovannini, M., Faist, J., 2006. Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using cw thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy. Appl. Phys. B Lasers Opt. 82, 149–154. <https://doi.org/10.1007/s00340-005-2058-0>
- Bakhirkin, Y.A., Kosterev, A.A., Roller, C., Curl, R.F., Tittel, F.K., 2004. Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection. Appl. Opt. 43, 2257. <https://doi.org/10.1364/AO.43.002257>

- Beck, T., 1979. Die Nitrifikation in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.
- Berden, G., Engeln, R., 2009. Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications.
- Berger, J., Fornés, L. V., Ott, C., Jager, J., Wawra, B., Zanke, U., 2005. Methane oxidation in a landfill cover with capillary barrier. Waste Manag. 25, 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.005>
- blp-GeoServices, 2009. Handlungsempfehlungen zu Oberflächenabdeckungen von Deponien in Österreich.
- BMVBS, 2016. Bewertungssystem Nachhaltiges Bauen (BNB).
- Bogner, J.E., Spokas, K.A., Burton, E.A., 1999. Temporal variations in greenhouse gas emissions at a midlatitude landfill. J. Environ. Qual. 278–288.
- Bonin, P., Gilewicz, M., Bertrand, J.C., 1989. Effects of oxygen on each step of denitrification on *Pseudomonas nautica*. Can. J. Microbiol. 4.
- Bradford, J.B., Ryan, M.G., 2008. Quantifying Soil Respiration at Landscape Scales. F. Meas. For. Carbon Monit. A Landscape-Scale Approach 143–162. <https://doi.org/10.1038/nmeth946>
- Brierley, E., Wood, M., 2001. Heterotrophic nitrification in an acid forest soil : isolation and characterisation of a nitrifying bacterium. Soil Biol. Biochem. 33, 1403–1409.
- Britannica, 2002. Encyclopaedia Britannica - Standard Edition CD-ROM.
- Buchheister, F., 2002. Biologische Stickstoffeliminierung mittels Permeaten aus der Metallverarbeitung. Eig. Univ. Karlsruhe.
- Byrne, K.A., Chojnicki, B., Christensen, T.R., Drosler, M., Frohling, S., 2004. EU peatlands: Current carbon stocks and trace gas fluxes. Action–Synthesis Eur. Greenh. Gas 1–58. <https://doi.org/1723-2236>
- Cuhls, C., Clemens, J., 2012. Emissionen von Lachgas aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung 116.
- Cuhls, C., Mähl, B., Clemens, J., 2014. Ermittlung der Emissionssituation bei der Verwertung von Bioabfällen. Igarss 2014. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Dalal, R.C., Wang, W., Robertson, P.G., Parton, W.J., 2003. Nitrous oxide emission from Australian agricultural ands and mitigation options, a review. Aust. J. Soil Res. 41, 165–195. <https://doi.org/10.1071/SR02064>
- Denmead, O.T., 2008. Approaches to measuring fluxes of methane and nitrous oxide between landscapes and the atmosphere. Plant Soil 309, 5–24. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9599-z>

- Denmead, O.T., Harper, L.A., Freney, J.R., Griffith, D.W.T., Leuning, R., Sharpe, R.R., 1998. A mass balance method for non-intrusive measurements of surface-air trace gas exchange. *Atmos. Environ.* 32, 3679–3688.
- Dua, R.D., Bhandari, B., Nicholas, D.J.D., 1979. Stable isotope studies on the oxidation of ammonia to hydroxylamine by *Nitrosomonas europaea*. *FEBS Lett.* 106.
- EEA, 2017. Treibhausgas-Emissionen der EU-28 nach Kategorien in Millionen Tonnen Kohlendioxid-Äquivalenten [WWW Document].
- EEA, 2014. Trends and projections in Europe 2014, EEA Report 6/2014. <https://doi.org/10.2800/93693>
- Eilerman, S.J., Peischl, J., Neuman, J.A., Ryerson, T.B., Aikin, K.C., Holloway, M.W., Zondlo, M.A., Golston, L.M., Pan, D., Floerchinger, C., Herndon, S., 2016. Characterization of Ammonia, Methane, and Nitrous Oxide Emissions from Concentrated Animal Feeding Operations in Northeastern Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10885–10893. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02851>
- Falbe, J., Regitz, M., 1995. Römpp Chemie-Lexikon.
- Farquharson, R., Baldock, J., 2008. Concepts in modelling N₂O emissions from land use. *Plant Soil* 309, 147–167. <https://doi.org/10.1007/s11104-007-9485-0>
- Fellner, J., Brunner, P.H., 2003. Methanemissionen aus Deponien Bewertung von Messdaten (METHMES). *Wasserwirtschaft*.
- Fenn, L.B., Taylor, R.M., Matocha, J.E., 1981. Ammonia Losses from Surface-Applied Nitrogen Fertilizer as Controlled by Soluble Calcium and Magnesium: General Theory¹. *Soil Sci. Soc. Am. J.*
- Firestone, M.K., 1980. Nitrous Oxide from Soil Denitrification: Factors controlling its biological production. *Science* (80-).
- Firestone, M.K., Davidson, E.A., 1989. Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in soil.
- Fischer, P., Jauch, M., 1999. Staatliche Forschungsanstalt für Gartenbau Weihenstephan.
- Flesch, T.K., Wilson, J.D., 2005. Estimating tracer emissions with a backward Lagrangian stochastic technique. *Micrometeorological Meas. Agric. Syst.* 513–531.
- Flesch, T.K., Wilson, J.D., 1995. Backward-Time Lagrangian stochastic dispersion models and their application to estimate gaseous emissions. *J. Appl. Meteorol.* 34, 1320–1332.
- Flesch, T.K., Wilson, J.D., Harper, L. a., 2005. Deducing ground-to-air emissions

- from observed trace gas concentrations: a field trial with wind disturbance. *J. Appl. Meteorol.* 44, 475–484. <https://doi.org/10.1175/JAM2214.1>
- FNR, n.d. Gärbiologie [WWW Document]. URL <https://biogas.fnr.de/gewinnung/gaerbiologie/>
- Foken, T., 2006. *Angewandte Meteorologie-Mikrometeorologische Methoden*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-38204-1>
- Foster-Wittig, T.A., Thoma, E.D., Green, R.B., Hater, G.R., Swan, N.D., Chanton, J.P., 2015. Development of a mobile tracer correlation method for assessment of air emissions from landfills and other area sources. *Atmos. Environ.* 102, 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.008>
- Fredenslund, A.M., Scheutz, C., Kjeldsen, P., 2010. Tracer method to measure landfill gas emissions from leachate collection systems. *Waste Manag.* 30, 2146–2152. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.013>
- Freitag, T.E., Prosser, J.I., 2003. Community Structure of Ammonia-Oxidizing Bacteria within Anoxic Marine Sediments Community Structure of Ammonia-Oxidizing Bacteria within Anoxic Marine Sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 1359–1371. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.3.1359>
- Fried, A., Richter, D., 2006. *Analytical techniques for atmospheric measurement*. Blackwell Publ. 72–146.
- Fuchs, G., Schlegel, H.G., 2017. *Allgemeine Mikrobiologie*.
- Gasmet-Ansyco, n.d. FTIR [WWW Document]. URL <http://www.ansyco.de/technologie/ftir-faq>
- Gebel, J., 1991. *Möglichkeiten einer umweltgerechten und wirtschaftlichen Aufbereitung von Gülle*.
- Habart, H., Tlustoš, P., Hanč, A., Švehla, P., Vaňa, J., Tluka, P., Jelínek, F., 2009. The role of aeration intensity, temperature regimes and composting mixture on gaseous emission during composting. *Compost Sci. Util.* 208.
- Harborth, P., Fuß, R., Münnich, K., Flessa, H., Fricke, K., 2013. Spatial variability of nitrous oxide and methane emissions from an MBT landfill in operation: Strong N₂O hotspots at the working face. *Waste Manag.* 33, 2099–2107. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.028>
- Hernandez, R.J., Selke, S.E.M., Culter, J.D., 2000. *Plastics Packaging*. Hanser Verlag.
- Hirayama, N., Sakaue, S., Uno, M., Sekine, Y., 2000. *Infrared Gas Analyzer-United States Patent*.
- Howard, T., Lamb, B.K., Bamesberger, W.L., Zimmerman, P.R., 1992. *Measurement*

- of Hydrocarbon Emissions Fluxes from Refinery Wastewater Impoundments Using Atmospheric Tracer Techniques. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 42, 1336–1344. <https://doi.org/10.1080/10473289.1992.10467082>
- Hrad, M., 2016. Quantification of methane emissions from biological waste treatment operations using laser absorption spectroscopy and an inverse dispersion technique.
- Hrad, M., Piringer, M., Huber-Humer, M., 2016. Emissionsbewertung von biologischen Abfallbehandlungsanlagen mittels optischer Fernmesstechnik. *Osterr. Wasser- und Abfallwirtschaft* 68, 31–37. <https://doi.org/10.1007/s00506-015-0282-3>
- Huber, P.P., Huber-Humer, M., Lechner, P., 2009. Effect of different aeration rates on nitrous oxide emissions, in: Symposium, T.I.W.M.L. (Ed.), *Proceedings Sardinia 2009*. CISA Publisher, Cagliari.
- Hwang, S., Hanaki, K., 2000. Effects of oxygen concentration and moisture content of refuse on nitrification, denitrification and nitrous oxide production. *Bioresour Technol* 71, 159–169.
- Ingwersen, J., Butterbach-Bahl, K., Gasche, R., Papen, H., Richter, O., 1999. Barometric Process Separation: New Method for Quantifying Nitrification, Denitrification, and Nitrous Oxide Sources in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 117. <https://doi.org/10.2136/sssaj1999.03615995006300010018x>
- Inubushi, K., Goyal, S., Sakamoto, K., Wada, Y., Yamakawa, K., Arai, T., 2000. Influences of application of sewage sludge compost on N₂O production in soils. *Chemosphere-Global Chang. Sci.* 2, 329–334.
- IPCC, 2013. Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Jämsén, M., Agar, D., Alakoski, E., Tampio, E., Wihersaari, M., 2015. Measurement methodology for greenhouse gas emissions from storage of forest chips-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51, 1617–1623. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.064>
- Kiefer, C., 1992. Charakterisierung der biologischen Stickstoffumsätze in der ungesättigten Bodenzone anhand der Bildung von Distickstoffoxiden. Kernforschungszentrum Karlsruhe.
- King, G.M., Schnell, S., 1994. Effect of increasing atmospheric methane concentration on ammonium inhibition of soil methane consumption. *Nature* 370, 7–9.
- Kleber, H.-P., Schlee, D., 1991. *Allgemeine und funktionelle Biochemie*, 2., überar. ed. Gustav Fischer Verlag, Jena.

- Knowles, R., 1982. Denitrification. *Microbiol. Rev.* 46, 43–70.
- Körner, I., 2008. Stickstoffhaushalt bei der Kompostierung.
- Kosterev, A., Titel, A.A., 2002. Chemical sensors based on quantum cascade Lasers. *IEEE J. Quantum Electron.* 38, 582–591.
- Kravchenko, I., Boechx, P., Galchenko, V., Van Cleemput, O., 2002. Short- and medium-term effects of NH₄ on CH₄ and N₂O fluxes in arable soils with a different texture. *Soil Biol. Biochem.* 34, 669–678.
- Kühnreich, B., 2016. Absorptionsspektroskopie zur isotopenaufgelösten in situ Bestimmung von Wasserdampf in Eiswolken. Technische Universität Darmstadt.
- Kuntze, H., Roeschmann, G., Schwerdtfeger, G., 1994. *Bodenkunde*, 5.Auflage. ed. Verlag Eugen Umler, Stuttgart.
- Lackner, M., 2011. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) in the process industries-a review. *Rev. Chem. Eng.* 23, 65–147.
- Lahl, U., Zeschmar-Lahl, B., 2010. Stand der Technik der Emissionsminderung bei Biogasanlagen 321–342.
- Lamb, B.K., Mcmanus, J.B., Shorter, J.H., Kolb, C.E., Mosher, B., Harriss, R.C., Allwine, E., Blaha, D., Howard, T., Guenther, A., Lott, R.A., Siverson, R., Westberg, H., Zimmerman, P., 1995. Development of Atmospheric Tracer Methods To Measure Methane Emissions from Natural Gas Facilities and Urban Areas. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1468–1479. <https://doi.org/10.1021/es00006a007>
- Lampert, C., Neubauer, C., 2015. Praxis großer Kompostierungsanlagen und wesentliche Anforderungen an einen emissionsarmen Betrieb.
- Lankreijer, H., Janssens, I., Buchmann, N., Longdoz, B., Epron, D., Dore, S., 2003. Measurement of Soil Respiration. *Ecol. Stud.* 164.
- Lebague, B., Schmidt, M., Ramonet, M., Wastine, B., Yver Kwok, C., Laurent, O., Belviso, S., Guemri, A., Philippon, C., Smith, J., Conil, S., 2016. Comparison of nitrous oxide (N₂O) analyzers for high-precision measurements of atmospheric mole fractions. *Atmos. Meas. Tech.* 9, 1221–1238. <https://doi.org/10.5194/amt-9-1221-2016>
- Leikam, K., 2002. Bilanzierung der Stickstoff- und Kohlenstoffemissionen bei der biologischen Restabfallbehandlung und der Deponierung der Rotteendprodukte. Verlag Abfall aktuell.
- LGR, 2012. N₂O / CO Analyzer – Standard User Manual. Mountain View.
- Liebetrau, J., Daniel-Gromke, J., Oehmichen, K., Weiland, P., Friehe, J., Clemens, J., Hafermann, C., 2011. Emissionsanalyse und Quantifizierung von Stoffflüssen

- durch Biogasanlagen im Hinblick auf die ökologische Bewertung der landwirtschaftlichen Biogasgewinnung und Inventarisierung der deutschen Landwirtschaft.
- Livingston, G.P., Hutchinson, G.L., 1995. Enclosure-based measurement of trace gas exchange: Applications and sources of error.
- LKHS, n.d. Haupt-Nährstoffgehalte in Wirtschaftsdüngern (in kg/ t bzw. m³ Frischmasse) Wirtschaftsdünger.
- Mandernack, K.W., Kinney, C.A., Coleman, D., Huang, Y.-S., Freeman, K.H., Bogner, J., 2000. The biogeochemical controls of N₂O production and emission in landfill cover soils: the role of methanotrophs in the nitrogen cycle. *Environ. Microbiol.* 298–309. <https://doi.org/10.1029/2000JD900055>
- Mayer, D., 2006. Vergleichende Anwendung von Gauß- und Lagrange ' schen Partikelmodell zur Ausbreitung von Viren.
- McBain, M.C., Desjardins, R.L., 2005. The evaluation of a backward Lagrangian stochastic (bLS) model to estimate greenhouse gas emissions from agricultural sources using a synthetic tracer source. *Agric. For. Meteorol.* 135, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2005.10.003>
- Mevel, G., Prieur, D., 2000. Heterotrophic nitrification by a thermophilic bacillus species as influenced by different culture conditions. *Can. J. Microbiol.* 46 S. 465-473.
- Moncrieff, J., Valentini, R., Greco, S., Guenther, S., Ciccioli, P., 1997. Trace gas exchange over terrestrial ecosystems: methods and perspectives in micrometeorology. *J. Exp. Bot.* 48, 1133–1142. <https://doi.org/10.1093/jxb/48.5.1133>
- Mønster, J., Samuelsson, J., Kjeldsen, P., Scheutz, C., 2015. Quantification of methane emissions from 15 Danish landfills using the mobile tracer dispersion method. *Waste Manag.* 35, 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.006>
- Mønster, J.G., Samuelsson, J., Kjeldsen, P., Rella, C.W., Scheutz, C., 2014. Quantifying methane emission from fugitive sources by combining tracer release and downwind measurements - A sensitivity analysis based on multiple field surveys. *Waste Manag.* 34, 1416–1428. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.025>
- Mudrack, K., Kunst, S., 1988. *Biologie der Abwasserreinigung*, 2. Auflage. ed. G. Fischer, Stuttgart.
- Norlin, E., Irgum, K., Ohlsson, K.E.A., 2002. Determination of the ¹⁵N/¹⁴N ratio of ammonium and ammonia in aqueous solutions by equilibrium headspace-gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry. *Analyst* 127, 735–

740. <https://doi.org/10.1039/b200488g>
- Page, K.L., Dalal, R.C., Menzies, N.W., 2003. Nitrate ammonification and its relationship to the accumulation of ammonium in a vertisol subsoil. *Aust. J. Soil Res.* 41, 687–697. <https://doi.org/10.1071/SR02100>
- Paldus, B.A., Kachanov, A.A., 2005. An historical overview of cavity-enhanced methods. *Can. J. Phys.* 83, 975–999. <https://doi.org/10.1139/p05-054>
- Pattey, E., Edwards, G.C., Desjardins, R.L., Pennock, D.J., Smith, W., Grant, B., MacPherson, J.I., 2007. Tools for quantifying N₂O emissions from agroecosystems. *Agric. For. Meteorol.* 142, 103–119. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2006.05.013>
- Piringer, O.G., Baner, A.L., 2008. *Plastic Packaging, Second Edi.* ed. Wiley Verlag.
- Prakasam, T.B., Loehr, R., 1972. Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes. *Scopus* 7, 859–869.
- Rao, G.N., Karpf, A., 2011. Extremely sensitive detection of NO₂ employing off-axis integrated cavity output spectroscopy coupled with multiple-line integrated absorption spectroscopy. *Appl. Opt.* 50, 1915–1924.
- Rapson, T.D., Dacres, H., 2014. Analytical techniques for measuring nitrous oxide. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 54, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.11.004>
- Rettenberger, G., Mezger, H., 1992. Der Deponiegashaushalt in Altablagerungen - Leitfaden Deponiegas.
- Rheinheimer, G., Hegemann, W., Baff, J., Sekoulov, I., 1988. *Stickstoffkreislauf im Wasser.* R. Oldenbourg Verlag, München.
- Rinne, J., Pihlatie, M., Lohila, A., Thum, T., Aurela, M., Tuovinen, J.-P., Laurila, T., Vesala, T., 2005. Nitrous Oxide Emissions from a Municipal Landfill. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7790–7793. <https://doi.org/10.1021/es048416q>
- Robertson, L.A., Kuenen, J.G., 1992. Nitrogen removal from water and waste. *Soc. Gen. Microbiol.*
- Sattler, D., Sattler, J., Schneider, R., 2000. *Kombinierte Abluftbehandlung bei der Aufbereitung von Bioabfall.* Wien.
- Schartel, T., Benckiser, G., Ottow, C.J.G., 1997. Lachgas- (N₂O-) Quantifizierung während der Mineralisations- und Stabilisierungsphase organischer Abfälle in Kompostierungsboxen und Kompostmieten.
- Scheffer, F., Schachtschnabel, P., 2002. *Lehrbuch der Bodenkunde.* Spektrum Akademischer Verlag.
- Schmidt, I., Bock, E., 1997. Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by *Nitrosomonas eutropha*. *Arch. Microbiol.*

- Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Cirpus, I., Strous, M., Bock, E., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 2002. Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria-competitors or natural partners? *FEMS Microbiol. Ecol.* 39, 175–181. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2002.tb00920.x>
- Schübl, M., 2014. Mikrobieller Abbau von Ammonium im Grundwasser.
- Senbayram, M., Ruirui, C., Mühling, H.K., Dittert, K., 2009. Contribution of nitrification and denitrification to nitrous oxide from soils after application of biogas waste and other fertilizers. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23, 2489–2498.
- Shonkwiler, K.B., Ham, J.M., 2018. Ammonia emissions from a beef feedlot: Comparison of inverse modeling techniques using long-path and point measurements of fenceline NH₃. *Agric. For. Meteorol.* 258, 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.10.031>
- Shorter, J.H., McManus, J.B., Kolb, C.E., Allwine, E., Lamb, B.K., Partchatka, U.W.E., Fischer, H., Harris, G.W., Crutzen, P.J., 1996. Methane Emission Measurements in Urban Areas in Eastern Germany. *J. Atmos. Chem.* 24, 121–140.
- Shorter, J.H., McManus, J.B., Kolb, C.E., Allwine, E.J., Siverson, R., Lamb, B.K., Mosher, B.W., Harriss, R.C., Howard, T., Lott, R.A., 1997. Collection of leakage statistics in the natural gas system by tracer methods. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2012–2019. <https://doi.org/10.1021/es9608095>
- Siddiqui, A.A., Richards, D.J., Powrie, W., 2012. Investigations into the landfill behaviour of pretreated wastes. *Waste Manag.* 32, 1420–1426. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.016>
- Siesler, H.W., Ozaki, Y., Kawata, S., Heise, H.M., 2002. *Near-Infrared Spectroscopy*. Wiley.
- Simek, M., 2000. Nitrifikace v Pude - Terminologie a Metodologie (Studie) [Nitrifikation in Böden - Terminologie and Methodologie (Review)]. *Rostl. Vyroba* 46.
- Skiba, U., Dimarco, C., Hargreaves, K., Sneath, R., McCartney, L., 2006. Nitrous oxide emissions from a dung heap measured by chambers and plume methods. *Agric. Ecosyst. Environ.* 112, 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.08.012>
- Skinner, R.H., Wagner-Riddle, C., 2012. *Micrometeorological Methods for Assessing Greenhouse Gas Flux, Managing Agricultural Greenhouse Gases*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386897-8.00021-8>
- Smith, K.A., Thomson, P.E., Clayton, H., McTaggart, I.P., Conen, F., 1998. Effects of temperature, water content and nitrogen fertilisation on emissions of nitrous oxide by soils. *Atmos. Environ.* 32, 3301–3309. <https://doi.org/10.1016/S1352->

2310(97)00492-5

- Sommer, S.G., McGinn, S.M., Hao, X., Larney, F.J., 2004. Techniques for measuring gas emissions from a composting stockpile of cattle manure. *Atmos. Environ.* 38, 4643–4652. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.05.014>
- Sormunen, K., Einola, J., Ettala, M., Rintala, J., 2008. Leachate and gaseous emissions from initial phases of landfilling mechanically and mechanically-biologically treated municipal solid waste residuals. *Bioresour. Technol.* 99, 2399–2409. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.009>
- Swinehart, D.F., 1962. The Beer-Lambert Law. *J. Chem. Educ.* 39, 333. <https://doi.org/10.1021/ed039p333>
- Thomson, A.J., Giannopoulos, G., Pretty, J., Baggs, E.M., Richardson, D.J., 2012. Biological sources and sinks of nitrous oxide and strategies to mitigate emissions. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 367, 1157–1168. <https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0415>
- Tiedje, J., Sextone, S., Miold, D., Robinson, J., 1982. Denitrification: Ecological niches, competition and survival.
- Trimborn, M., Goldbach, H., Clemens, J., Cuhls, C., Breeger, A., 2003. Endbericht zum DBU-Forschungsvorhaben: Reduktion von klimawirksamen Spurengasen in der Abluft von Biofiltern auf Bioabfallbehandlungsanlagen, Bonner Agr. ed. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn.
- Udert, K.M., Fux, C., Münster, M., Larsen, T.A., Siegrist, H., Gujer, W., 2003. Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine. *Water Sci. Technol.* 48, 119–130. <https://doi.org/doi:10.1021/es048422m>
- VDI, 2000. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1b, Partikelmodell.
- Verstraete, W., 1975. Heterotrophic nitrification in soils and aqueous media - A review. *Bull. Acad. Sci.*
- Wagner-Riddle, C., Thurtell, G.W., Edwards, G.C., 2005. Trace Gas Concentration Measurements for Micrometeorological Flux Quantification. *Micrometeorology Agric. Syst.*
- Wagner, D., Spieck, E., Bock, E., Pfeiffer, E., 2002. Microbial Life in Terrestrial Permafrost: Methanogenesis and Nitrification in Gelisols as Potentials for Exobiological Process. *Astrobiology* 143–159. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59381-9_10
- Wang-Yao, K., Towprayoon, S., Chiemchaisri, C., Gheewala, S.H., Nopharatana, A., 2006. Seasonal variation of landfill methane emissions from seven solid waste disposal sites in central Thailand. *2nd Jt. Int. Conf. Sustain. Energy Environ. (SEE 2006)* 2123, 21–24.

- Wang, K., Zheng, X., Pihlatie, M., Vesala, T., Liu, C., Haapanala, S., Mammarella, I., Rannik, Ü., Liu, H., 2013. Comparison between static chamber and tunable diode laser-based eddy covariance techniques for measuring nitrous oxide fluxes from a cotton field. *Agric. For. Meteorol.* 171–172, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2012.11.009>
- Wastine, B., Kaiser, C., Vuillemin, C., Lavrič, J. V, Schmidt, M., Ramonet, M., 2009. Evaluation of the EnviroSense 3000i analyzers for continuous CO₂ / CH₄ measurements.
- Watzinger, A., Reichenauer, T.G., Blum, W.E.H., Gerzabek, M.H., Zechmeister-Boltenstern, S., 2005. The Effect of Landfill Leachate Irrigation on Soil Gas Composition: Methane Oxidation and Nitrous Oxide Formation. *Water, Air, Soil Pollut.* 164, 295–313.
- Wulf, S., Brenner, A., Clemens, J., Döhler, H., Jäger, P., Krohmer, K.-H., Maeting, M., Rieger, C., Schumacher, I., Tschepe, M., Vandre, R., Weiland, P., 2003. Untersuchung der Emission direkt und indirekt klimawirksamer Spurengase (NH₃, N₂O und CH₄) während der Lagerung und nach der Ausbringung von Kofermentationsrückständen sowie Entwicklung von Verminderungsstrategien. Band 16 der Bonner Agrikulturchemische R.
- Zenger, A., 1998. Atmosphärische Ausbreitungsmodellierung, Grundlagen und Praxis. Springer Verlag, Berlin.
- Zhang, H., He, P., Shao, L., 2009. N₂O emissions at municipal solid waste landfill sites: Effects of CH₄ emissions and cover soil. *Atmos. Environ.* 43, 2623–2631. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.011>
- Zhang, H., He, P., Shao, L., 2008. Methane emissions from MSW landfill with sandy soil covers under leachate recirculation and subsurface irrigation. *Atmos. Environ.* 42, 5579–5588. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.010>
- Zona, D., Janssens, I. a., Verlinden, M.S., Broeckx, L.S., Cools, J., Gioli, B., Zaldei, A., Ceulemans, R., 2011. Impact of extreme precipitation and water table change on N₂O fluxes in a bio-energy poplar plantation. *Biogeosciences Discuss.* 8, 2057–2092. <https://doi.org/10.5194/bgd-8-2057-2011>
- Zona, D., Janssens, I.A., Aubinet, M., Gioli, B., Vicca, S., Fichot, R., Ceulemans, R., 2013. Fluxes of the greenhouse gases (CO₂, CH₄ and N₂O) above a short-rotation poplar plantation after conversion from agricultural land. *Agric. For. Meteorol.* 169, 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2012.10.008>

Anhang

Tabelle-Anhang 1: Messergebnisse der Feldmessung am 19.6 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 2 Metern.....	xx
Tabelle-Anhang 2: Messergebnisse der Feldmessung am 19.6 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 3 Metern.....	xx
Tabelle-Anhang 3: Messergebnisse der Feldmessung am 2.10 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 2 Metern.....	xx
Tabelle-Anhang 4: Messergebnisse der Feldmessung am 2.10 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 3 Metern.....	xx
Tabelle-Anhang 5: Messergebnisse der Feldmessung am 4.10 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 2 Metern.....	xx
Tabelle-Anhang 6: Messergebnisse der Feldmessung am 4.10 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 3 Metern.....	xx

Tabelle-Anhang 1: modellierte Emissionsraten der Feldmessung am 19.6 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 2 Metern

Messzeitraum	N ₂ O-Emissionsrate (g/m ² /min)	flächenintegrierte N ₂ O-Emissionsrate (g/min)	Fläche (in m ²)	Fraction covered by touchdowns	N ₂ O-Freisetzungsrate (g/min)	Verhältnis Ist-Wert/Soll- Wert
11:00	0,73	4,02	3,4	0,84	7,21	0,56
11:10	1,50	8,28	3,4	0,61	7,22	1,15
11:20	0	0	3,4	0,61	7,23	
11:30	1,11	6,12	3,4	0,37	7,21	0,85
11:40	1,47	8,15	3,4	0,82	7,21	1,13
11:50	0	0	3,4	0,82	7,20	
12:00	1,17	6,45	3,4	0,90	7,21	0,89

Tabelle-Anhang 2: modellierte Emissionsraten der Feldmessung am 19.6 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 3 Metern

Messzeitraum	N ₂ O-Emissionsrate (g/m ² /min)	flächenintegrierte N ₂ O-Emissionsrate (g/min)	Fläche (in m ²)	Fraction covered by touchdowns	N ₂ O-Freisetzungsrate (g/min)	Verhältnis Ist- Wert/Soll-Wert
12:40	1,00	5,54	3,4	0,41	7,21	0,77
12:50	0	0	3,4	0,07	7,22	
13:00	0	0	3,4	0,17	7,22	
13:10	1,01	5,60	3,4	0,62	7,22	0,78
13:20	0,56	3,08	3,4	0,47	7,22	0,43
13:30	0	0	3,4	0,01	7,21	
13:40	0	0	3,4	0,01	7,21	

Tabelle-Anhang 3: modellierte Emissionsraten der Feldmessung am 2.10 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 2 Metern

Messzeitraum	N ₂ O-Emissionsrate (g/m ² /min)	flächenintegrierte N ₂ O-Emissionsrate (g/min)	Fläche (in m ²)	Fraction covered by touchdowns	N ₂ O-Freisetzungsrate (g/min)	Verhältnis Ist- Wert/Soll-Wert
13:10	2,11	7,06	3,4	0,45	10,22	0,69
13:20	2,41	8,08	3,4	0,64	10,29	0,79
13:30	0,64	2,14	3,4	0,80	10,07	0,21
13:40	4,07	13,63	3,4	0,34	10,22	1,33
13:50	6,67	22,35	3,4	0,19	10,22	2,19
14:00	3,05	10,23	3,4	0,23	10,21	1,00
14:10	0,66	2,21	3,4	0,56	10,07	0,22
14:20	4,21	14,11	3,4	0,30	9,70	1,45

Tabelle-Anhang 4: modellierte Emissionsraten der Feldmessung am 2.10 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 3 Metern

Messzeitraum	N ₂ O-Emissionsrate (g/m ² /min)	flächenintegrierte N ₂ O-Emissionsrate (g/min)	Fläche (in m ²)	Fraction covered by touchdowns	N ₂ O-Freisetzungsrate (g/min)	Verhältnis Ist- Wert/Soll-Wert
14:40	0	0	3,4	0,00	10,18	
14:50	0	0	3,4	0,00	10,21	
15:00	0	0	3,4	0,18	10,18	
15:10	0	0	3,4	0,17	9,91	
15:20	1,04	3,48	3,4	0,37	9,73	0,36
15:30	1,63	5,47	3,4	0,67	9,22	0,59
15:40	5,31	17,81	3,4	0,39	9,22	1,93
15:50	0	0	3,4	0,01	8,87	
16:00	0	0	3,4	0,01	9,10	

Tabelle-Anhang 5: modellierte Emissionsraten der Feldmessung am 4.10 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 2 Metern

Messzeitraum	N ₂ O-Emissionsrate (g/m ² /min)	flächenintegrierte N ₂ O-Emissionsrate (g/min)	Fläche (in m ²)	Fraction covered by touchdowns	N ₂ O-Freisetzungsrate (g/min)	Verhältnis Ist- Wert/Soll-Wert
11:20	0	0	3,4	0,09	9,57	
11:30	1,93	6,58	3,4	0,32	9,19	0,72
11:40	0	0	3,4	0,05	9,92	
11:50	2,80	9,53	3,4	0,44	10,20	0,93
12:00	1,04	3,53	3,4	0,44	10,17	0,35
12:10	0,88	3,00	3,4	0,38	10,18	0,29
12:20	0,60	2,06	3,4	0,64	9,98	0,21

Tabelle-Anhang 6: modellierte Emissionsraten der Feldmessung am 4.10 in Glinzendorf bei einer Messhöhe von 3 Metern

Messzeitraum	N ₂ O-Emissionsrate (g/m ² /min)	flächenintegrierte N ₂ O-Emissionsrate (g/min)	Fläche (in m ²)	Fraction covered by touchdowns	N ₂ O-Freisetzungsrate (g/min)	Verhältnis Ist- Wert/Soll-Wert
12:30	0	0	3,4	0,12	10,17	
12:40	1,72	5,85	3,4	0,42	10,06	0,58
12:50	0	0	3,4	0,06	9,98	
13:00	1,17	3,98	3,4	0,32	10,24	0,39
13:10	0,70	2,40	3,4	0,43	10,18	0,24
13:20	0	0	3,4	0,32	10,02	