

Institut für Landtechnik

**Optimierung und Validierung der FTIR-Spektroskopie
für die Erfassung von Spurengas-Emissionsraten
aus landwirtschaftlichen Quellen**

Georg Depta

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Horst Weisser

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. D. Knoppik, im Ruhestand
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. (AE Keszthely) J. Schön
3. Univ.-Prof. Dr. A. Delgado

Die Dissertation wurde am 11.08.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 21.12.2000 angenommen.

Christine und Lena gewidmet

*Ein Kapitel, das jeder überschlagen kann, der von der Beschäftigung
mit Gedanken keine besondere Meinung hat*

Es ist leider in der schönen Literatur nichts so schwer wiederzugeben wie ein denkender Mensch. Ein großer Entdecker hat, als man ihn einmal befragte, wie er es anstelle, daß ihm so viel Neues eingefallen sei, darauf geantwortet: indem ich unablässig daran dachte. Und in der Tat, man darf wohl sagen, daß sich die unerwarteten Einfälle durch nichts anderes einstellen, als daß man sie erwartet. Sie sind zu einem nicht kleinen Teil ein Erfolg des Charakters, beständiger Neigungen, ausdauernden Ehrgeizes und unablässiger Beschäftigung. Wie langweilig muß solche Beständigkeit sein! In anderer Hinsicht wieder vollzieht sich die Lösung einer geistigen Aufgabe nicht viel anders, wie wenn ein Hund, der einen Stock im Maul trägt, durch eine schmale Tür will; er dreht dann den Kopf solange links und rechts, bis der Stock hindurchrutscht, und ganz ähnlich tun wir's, bloß mit dem Unterschied, daß wir nicht ganz wahllos darauf los versuchen, sondern schon durch Erfahrung ungefähr wissen, wie man es zu machen hat. Und wenn ein kluger Kopf natürlich auch weit mehr Geschick und Erfahrung in den Drehungen hat als ein dummer, so kommt das Durchrutschen doch auch für ihn überraschend, es ist mit einemmal da, und man kann ganz deutlich ein leicht verdutztes Gefühl darüber in sich wahrnehmen, daß sich die Gedanken selbst gemacht haben, statt auf ihren Urheber zu warten. Dieses verdutzte Gefühl nennen viele Leute heutigentags Intuition, nachdem man es früher auch Inspiration genannt hat, und glauben etwas Überpersönliches darin sehen zu müssen; es ist aber nur etwas Unpersönliches, nämlich die Affinität und Zusammengehörigkeit der Sachen selbst, die in einem Kopf zusammentreffen.

Je besser der Kopf, desto weniger ist dabei von ihm wahrzunehmen. Darum ist das Denken, solange es nicht fertig ist, eigentlich ein ganz jämmerlicher Zustand, ähnlich einer Kolik sämtlicher Gehirnwindungen, und wenn es fertig ist, hat es schon nicht mehr die Form des Gedankens, in der man es erlebt, sondern bereits die des Gedachten, und das ist leider eine unpersönliche, denn der Gedanke ist dann nach außen gewandt und für die Mitteilung an die Welt hergerichtet. Man kann sozusagen, wenn ein Mensch denkt, nicht den Moment zwischen dem Persönlichen und dem Unpersönlichen erwischen, und darum ist offenbar das Denken eine solche Verlegenheit für die Schriftsteller, daß sie es gern vermeiden.

(MUSIL, O. J.)

Danksagung

Danksagungen gehören zur Pflicht in jeder Dissertation, nicht zur Kür; aber wie und wo sonst soll man seinen Dank ausdrücken, den man ja wirklich schuldig ist? Ich danke also – wirklich von ganzem Herzen:

meiner Frau Christine und meiner Tochter Lena für ihre Geduld mit dem etwas "verkopften" Wissenschaftler als Ehemann und Vater,

meinen Eltern, die mir in meiner Schulzeit das nötige mitgegeben und (noch viel wichtiger) das unnötige weggelassen haben für Studium und Promotionszeit,

den Mitarbeitern in der Arbeitsgruppe um Prof. Schäfer am Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung in Garmisch-Partenkirchen für die fruchtbare Zusammenarbeit,

allen Mitarbeitern an der Landtechnik Weihenstephan, die mich bei dieser Arbeit mit Rat und Tat unterstützt haben, in der Messtechnik Herr Stanzel und Herr Dallinger, sowie in der Werkstatt und Konstruktion unter Leitung von Herrn Stadler und Herrn Rödel, die meine oft nur vage formulierten Ideen in brauchbare Konstruktionen umsetzten, in der Verwaltung und nicht zuletzt in der Hausverwaltung,

allen Kollegen in der Abteilung *Umwelttechnik der Landnutzung*, bei denen ich mich immer sehr wohl gefühlt habe und die mir mit guten Fragen, gutem Rat und tatkräftiger Unterstützung zur Seite standen: Silvia Schattner, Barbara Rathmer, Barbara Maier, Sabine Becher, Walter Grotz, Gisbert Rieß, Stefan Nesper, den vielen Hiwis (zuletzt Karin Rattinger und Michaela Ludl), die an Versuchen und Literaturrecherchen mithalfen,

meinem Betreuer und Abteilungsleiter Andreas Gronauer, der mir ein eigenverantwortliches Arbeiten ermöglicht hat und dabei immer wieder mit guten Ideen zur Seite stand,

Professor Dietmar Knoppik, der mich als Doktorvater für die angewandte Spektroskopie, die einen großen Teil dieser Arbeit ausmacht, tatkräftig unterstützt hat,

Professor Hans Schön, der mir diese Dissertation ermöglicht hat und als einer der Doktorväter besonders hilfreich war, wenn es darum ging, einen roten Faden durch die schriftliche Arbeit zu ziehen und

Professor Antonio Delgado Rodriguez, der sich bereiterklärt hat, für seine Fakultät meine Arbeit zu begutachten.

Überblick

1	Vorwort.....	19
2	Einleitung.....	21
3	Stand des Wissens und der Technik	23
3.1	Quellentypen.....	23
3.2	Messtechniken zur Emissionsratenbestimmung.....	24
3.2.1	Anforderungen an die Messtechnik zur Emissionsratenbestimmung.....	24
3.2.2	Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung.....	29
3.2.3	Bestimmung des Volumenstroms.....	72
3.3	Emissionsdaten von Spurengasen aus landwirtschaftlichen Quellen.....	72
4	Zielsetzung.....	100
4.1	Weiterentwicklung der FTIR-Messtechnik.....	100
4.2	Einsatz der Messtechnik.....	101
5	Vorgehen und Ergebnisse.....	103
5.1	FTIR-Weiterentwicklung.....	103
5.1.1	Ausgangsmaterial: Beschreibung der Konzentrations-Messtechnik.....	103
5.1.2	Vorgehen bei der Weiterentwicklung.....	108
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion.....	133
5.2	Einsatz der FTIR-Messtechnik.....	151
5.2.1	Material und Methode Ausbringversuch	151
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	158
5.2.3	Material und Methode Stallversuch.....	183
5.2.4	Ergebnisse und Diskussion.....	187
6	Schlussfolgerungen und Bewertung	198
6.1	Erreichte Qualitätsparameter.....	198
6.2	Anwendungsfälle.....	200
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	203
8	Literatur	208
A	Anhang.....	219

Inhalt

1	Vorwort.....	19
2	Einleitung.....	21
3	Stand des Wissens und der Technik	23
3.1	Quellentypen.....	23
3.2	Messtechniken zur Emissionsratenbestimmung.....	24
3.2.1	Anforderungen an die Messtechnik zur Emissionsratenbestimmung.....	24
3.2.1.1	Anforderungen bei der Gaskonzentrationsbestimmung	24
3.2.1.2	Anforderungen bei der Volumenstrombestimmung.....	28
3.2.2	Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung.....	29
3.2.2.1	Bestimmung der NH ₃ -Konzentration	29
3.2.2.2	Bestimmung der Konzentration von CH ₄ , CO ₂ oder N ₂ O.....	35
3.2.2.3	Geräte zur Multigasanalyse.....	37
3.2.2.4	FTIR-S	39
3.2.2.4.1	Grundprinzip der Messtechnik	39
3.2.2.4.2	Prinzipielle Messaufbauten	48
3.2.2.4.2.1	Konfigurationen	48
3.2.2.4.2.2	Offenpfadmessungen	50
3.2.2.4.2.3	Gaszellenmessungen.....	51
3.2.2.4.3	Materialien	52
3.2.2.4.4	Auswertung der aufgezeichneten Spektren	53
3.2.2.4.4.1	Univariate Methoden	56
3.2.2.4.4.2	Multivariate Methoden.....	57
3.2.2.4.4.3	Auswertung mit Hilfe von Spektraldatenbanken und line-by-line-Vergleich.....	59
3.2.2.4.5	Mögliche Fehlerquellen.....	60
3.2.2.4.5.1	Eigenstrahlung und Hintergrundstrahlung	60
3.2.2.4.5.2	Detektornichtlinearität	62
3.2.2.4.5.3	Abweichungen vom Beerschen Gesetz.....	64
3.2.2.4.5.4	Querempfindlichkeiten	65
3.2.2.4.5.5	Übertragbarkeit der Kalibration.....	65
3.2.2.4.6	Anforderungen an ein FTIR für landwirtschaftliche Quelltypen	66
3.2.2.5	Zusammenfassung und Bewertung: Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung	68
3.2.3	Bestimmung des Volumenstroms.....	72
3.2.3.1	Geführte Quellen.....	72
3.2.3.1.1	Anemometrie.....	72
3.2.3.1.2	Bilanzierungsverfahren	74
3.2.3.2	Diffuse Quellen.....	76
3.2.3.2.1	Frei belüftete Gebäude	76

3.2.3.2.1.1	Bilanzierungsmethoden.....	76
3.2.3.2.1.2	Einhausung	77
3.2.3.2.1.3	Tracergasemission für Verdünnungsfaktoren	78
3.2.3.2.1.4	Meteorologische Methoden	78
3.2.3.2.2	Bodennahe Quellen	78
3.2.3.2.2.1	Einhausung mit Kammertechniken	78
3.2.3.2.2.2	Meteorologische Methoden	81
3.2.3.3	Zusammenfassung und Bewertung: Bestimmung des Gasmassenstromes von landwirtschaftlichen Quellen	88
3.3	Emissionsdaten von Spurengasen aus landwirtschaftlichen Quellen.....	72
3.3.1	Punktquellen.....	92
3.3.2	Diffuse Quellen	94
3.3.2.1	Frei belüftete Gebäude	94
3.3.2.2	Bodennahe Quellen.....	95
3.3.2.2.1	Emissionen aus Lagerstätten	95
3.3.2.2.2	Emissionen durch die Ausbringung von Wirtschaftsdüngern	96
3.3.3	Zusammenfassung und Bewertung: Vorhandene Messungen zu Gasemissionen aus der Landwirtschaft.....	98
4	Zielsetzung.....	100
4.1	Weiterentwicklung der FTIR-Messtechnik.....	100
4.2	Einsatz der Messtechnik.....	101
4.2.1	Diffuse Quelle: Vergleich der Emissionen während und nach der Ausbringung von Flüssigmist101	
4.2.2	Geführte Quelle: Emissionraten aus einem Schweinestall und Vergleich mit Offenpfadmessungen101	
5	Vorgehen und Ergebnisse.....	103
5.1	FTIR-Weiterentwicklung.....	103
5.1.1	Ausgangsmaterial: Beschreibung der Konzentrations-Messtechnik.....	103
5.1.1.3	Spektrometer	103
5.1.1.4	Gaszellen.....	106
5.1.1.5	Software	107
5.1.2	Vorgehen bei der Weiterentwicklung.....	108
5.1.2.1	Hardware.....	108
5.1.2.2	Software	109
5.1.2.2.1	Verbesserung der univariaten Auswertemethode	109
5.1.2.2.1.1	Eigenstrahlungskorrektur (SEK1).....	109
5.1.2.2.1.2	Vergrößerung des Messbereiches	111
5.1.2.2.1.3	Basislinienkorrektur.....	112
5.1.2.2.1.4	Kalibration	112
5.1.2.2.2	Multivariate Auswertung.....	112

5.1.2.2.2.1	Auswahl der Auswertemethode	113
5.1.2.2.2.2	Ausgangsversion der CLS-Methode	114
5.1.2.2.2.3	Korrektur der Detektornichtlinearität (DNK)	115
5.1.2.2.2.4	Eigenstrahlungskorrektur SEK2	122
5.1.2.2.2.5	Kalibration	125
5.1.2.2.2.6	Korrektur der Abweichung vom Beerschen Gesetz (BK).....	130
5.1.2.3	Vergleich von Offenpfad- und Gaszellenmessung.....	131
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion.....	133
5.1.3.1	Univariate Auswertemethode.....	134
5.1.3.2	Multivariate Auswertemethode.....	135
5.1.3.2.1	H ₂ O.....	135
5.1.3.2.2	CO ₂	138
5.1.3.2.3	N ₂ O.....	140
5.1.3.2.4	CH ₄	141
5.1.3.2.5	NH ₃	142
5.1.3.2.6	Nachweisgrenzen der CLS-Methode.....	144
5.1.3.3	Vergleich von Offenpfad- und Gaszellenmessung.....	144
5.1.3.3.1	Optische Untersuchung der Spektren	147
5.1.3.3.2	Vergleich der Konzentrationsunterschiede innerhalb der Messmodi	149
5.2	Einsatz der FTIR-Messtechnik.....	151
5.2.1	Material und Methode Ausbringversuch	151
5.2.1.1	Vorgehensweise	152
5.2.1.2	Versuchsort, Bewuchs, Boden	152
5.2.1.3	Versuchsaufbau.....	153
5.2.1.4	Meteorologische Messtechnik.....	155
5.2.1.5	Ausbreitungsrechnung	156
5.2.1.6	Gülleausbringung.....	157
5.2.1.6.1	Verteiltechniken	157
5.2.1.6.2	Versuchsgülle.....	158
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	158
5.2.2.1	Meteorologische Parameter.....	158
5.2.2.1.1	Temperatur	158
5.2.2.1.2	Globalstrahlung.....	160
5.2.2.1.3	Windgeschwindigkeit.....	162
5.2.2.1.4	Windrichtung.....	163
5.2.2.1.5	Niederschlag.....	165
5.2.2.2	Konzentrationen bzw. Mischungsverhältnisse.....	165
5.2.2.2.1	Ammoniak.....	166
5.2.2.2.2	Weitere Gase	167
5.2.2.1	Emissionen.....	172
5.2.2.1.1	Emissionsraten	172

5.2.2.1.2	Kumulierte Emission.....	175
5.2.2.2	Einfluss auf den Pflanzenbestand.....	178
5.2.2.3	Fehlerbetrachtung	178
5.2.2.4	Einordnung der Ergebnisse	180
5.2.3	Material und Methode Stallversuch.....	183
5.2.3.1	Vorgehensweise	183
5.2.3.2	Versuchsobjekt.....	184
5.2.3.3	Versuchsaufbau.....	184
5.2.3.4	Meteorologische Messtechnik.....	185
5.2.3.5	Messtechnik zur Emissionsratenbestimmung am Kamin.....	186
5.2.3.5.1	Volumenstrombestimmung: Kontinuierliche Netzmessung.....	186
5.2.3.5.2	Konzentrationsbestimmung mit FTIR K300 und Gaszelle	186
5.2.3.6	Gaseinleitung	186
5.2.3.7	Messtechnik für Offenpfadmessungen in der Abluftfahne	187
5.2.3.8	Ausbreitungsrechnung	187
5.2.3.9	Weitere Messtechnik.....	187
5.2.4	Ergebnisse und Diskussion.....	187
5.2.4.1	Emissionsratenbestimmung am Kamin.....	188
5.2.4.1.1	Volumenströme	188
5.2.4.1.2	Mischungsverhältnisse	189
5.2.4.1.3	Emissionsraten	191
5.2.4.2	Emissionsratenbestimmung im Feld	192
5.2.4.2.1	Konzentrationen auf den Offenpfad-Messtrassen	192
5.2.4.2.2	Ergebnisse der Ausbreitungsrechnung	194
5.2.4.3	Einordnung der Ergebnisse	194
6	Schlussfolgerungen und Bewertung.....	198
6.1	Erreichte Qualitätsparameter.....	198
6.2	Anwendungsfälle.....	200
6.2.1	Geführte Quellen	200
6.2.2	Diffuse Quellen	201
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	203
7.1	Zusammenfassung.....	203
7.2	Ausblick	206
8	Literatur	208
A	Anhang.....	219

Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen

Abk.	Erklärung	Einheit
Formelzeichen		
'	Strich hinter Variable: Fluktuationsanteil	
–	Strich über Variable: Mittelwert	
•	Punkt über Variable: Ableitung nach der Zeit	1/s
^	Dach über Variable: statistische Schätzung	
Δ	Präfix Δ : Änderung	
θ	Index θ : Ausgangszustand	
A	Fläche (auch als Index)	m ²
AC	Index AC : Wechselstromanteil	
c	Konzentration oder Mischungsverhältnis	Masse/Vol. oder ppmV
d	Retardation d. verstellbaren Spiegels b. Interferometer	cm
DC	Index DC : Gleichstromanteil	
f	Frequenz	1/s
I	Intensität	beliebige Einheit
k	Index k : Kontroll-	
λ	Wellenlänge	nm
m	Masse	g
μ	Modulationsgrad	
min	Index min : Minimum	
ν	Wellenzahl	cm ⁻¹
NWG	Nachweisgrenze	gleiche wie Messwert
Q	Quellstärke/Emissionsrate	Masse/Zeit (und Bezugsgröße)
R	Index R : Raumluf	
S	Signal	V
s	Standardabweichung	gleiche wie Messwert
t	Zeit	s
$t_{(n,p)}$	Studentfaktor bei n Messungen und Wahrscheinlkt. p	
u, v, w	Windgeschwindigkeiten in x,y und z-Richtung	m/s
V	Volumen	m ³
VK	Variationskoeffizient	%
x, y, z	Kartesische Raumkoordinaten, z ist die vertikale Koordinate	m
Abkürzungen		
bel. Einht.	beliebige Einheit(en)	
BK	Beer-Korrektur (der Abweichung vom Beerschen Gesetz)	
CH ₄	Methan	
CLS	Classical Least Squares Regression (Methode der kleinsten Fehlerquadrate)	
CO	Kohlenmonoxid	
CO ₂	Kohlendioxid	
DNK	Detektor-Nichtlinearitäts-Korrektur	
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat	

EPA	Environmental Protection Agency (US-amerikanische Umweltbehörde)
FEP	(Tetra-) Fluor-Ethylen-Perfluorpropylen
FFT	Fast Fourier Transform (Algorithmus z. schnellen Fouriertransformation)
FT	Fouriertransformierte
FTIR-S	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie/-spektrometer
GEMS	Gas-Erzeugungs- und Misch-Station
H ₂ O	Wasser
IFU	Institut für Atmosphärische Umweltforschung
ILS	Inverse Least Squares Regression
InSb	Indium-Antimon
IR	Infra-Rot
K300	Typenbezeichnung des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers
KBr	Kalium-Bromid
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft
LDA	Laser-Doppler-Anemometer
LTW	Landtechnik Weihenstephan
MCT	Mercury-Cadmium-Tellurium
N	Stickstoff
N ₂ O	Lachgas
NDIR	Nicht-Dispersive Infrarot- (Spektroskopie)
NH ₃	Ammoniak
NH ₄	Ammonium
NWG	Nachweisgrenze
N _T	Gesamt-Stickstoffgehalt in %
PAL	Point-Area-Line (Gaußsches Ausbreitungsmodell)
PAS(-IR)	Photoakustische Spektroskopie (im Infraroten)
PCA	Principal Component Analysis
PCR	Principal Component Regression
PLS	Partial Least Squares Regression
ppb	Parts per Billion
ppm	Parts per Million
PTFE	Poly-Tetra-Fluor-Ethylen
r.F.	relative Feuchte (in % des Maximalwertes bei der gegeb. Temperatur)
SEK1	Skalierte Eigenstrahlungs-Korrektur, Algorithmus 1
SEK2	Skalierte Eigenstrahlungs-Korrektur, Algorithmus 2
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
TDL	Tunable Diode Laser (abstimmbarer Diodenlaser)
TPS	Taupunktspiegel
TM	Trockenmasse
US-EPA	siehe EPA
v.M.	vom Messwert
v.M.-E.	vom Messbereichs-Endwert
ZnSe	Zink-Selenid

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Schema des Michelson-Interferometers	40
Abbildung 2: Schematische Darstellung der elektromagnetischen Wellen der beiden Teilstrahlen, wie sie auf den Detektor treffen.....	41
Abbildung 3: a) Spektrum einer Lampe, die eine verbreiterte Linie bei einer Wellenzahl aussendet; b) Interferogramm dieser Linie in einem Michelson-Interferometer	43
Abbildung 4: Darstellung der Rechteckfunktion.....	44
Abbildung 5: Darstellung der Funktion $(\sin 2\pi\nu d) / 2\pi\nu d$. Die Einhüllende fällt mit $1/\nu$ ab.	44
Abbildung 6: Darstellung der Dreiecksfunktion aus Gl. 15	45
Abbildung 7: Darstellung der Funktion $((\sin 2\pi\nu d) / 2\pi\nu d)^2$. Die Einhüllende fällt mit $1/\nu^2$ ab.	46
Abbildung 8: Ausschnitt aus einem Interferogramm einer Offenpfadmessung über 90 m Pfadlänge.....	47
Abbildung 9: Ausschnitt aus einem Spektrum	48
Abbildung 10: Unmodulierte (oben) und modulierte (unten) Quellkonfiguration	49
Abbildung 11: Beispiel für eine Offenpfadmessung (bistatische Aufstellung mit unmodulierter Quelle).....	50
Abbildung 12: Gaszelle mit Spiegelanordnung nach White.....	52
Abbildung 13: Oben: Einstrahlspektrum Methan; mitte: Einstrahlspektrum ohne Methan; unten: aus den beiden Spektren gebildetes Absorbanzspektrum	55
Abbildung 14: Univariate Auswertemethode am Einstrahlspektrum: Bestimmung von I und I_0 (siehe Text)....	56
Abbildung 15: Beispiel für Nichtlinearität	63
Abbildung 16: Prinzipieller Aufbau der Massenbilanzmethode (nach DENMEAD ET AL., 1977).....	82
Abbildung 17: Literaturübersicht (nach GRONAUER ET AL. 1998): Emissionsraten verschiedener Mastschweinehaltungssysteme	93
Abbildung 18: Skizze der Frontansicht des Spektrometers K300 (Erklärungen im Text)	104
Abbildung 19: Strahlengang im FTIR-Spektrometer K300	105
Abbildung 20: Einstrahlspektrum Gaszelle	110
Abbildung 21: Vergleich der univariaten Auswertung.....	111
Abbildung 22: Interferogramm einer Gaszellenmessung bei 17,5 m Pfadlänge und 5000 ppm CO ₂	116
Abbildung 23: Ausschnitt aus dem Spektrum des in Abbildung 22 gezeigten Interferogrammes	118
Abbildung 24: Spektrum aus Interferogramm, das durch ziehen der Wurzel aus den Intensitäten gewonnen wurde	119
Abbildung 25: Oben: Einstrahlspektrum mit DNK (schwarz) und ohne (grau, gestrichelt). Unten: Zwei Spektren mit Totalabsorption	120
Abbildung 26: Linearität der Konzentrationsanzeige mit DNK (gefüllte Symbole) und ohne DNK	121
Abbildung 27: Ausschnitt aus einem Messspektrum (mit DNK) mit 5000 ppm CO ₂	123
Abbildung 28: Um die Eigenstrahlung korrigiertes Spektrum aus Abbildung 27	124
Abbildung 29: Schematischer Aufbau der eingesetzten Gasmischstation.....	126
Abbildung 30: Absorbanzspektrum für 40 ppm NH ₃ bei 3,5 m Pfadlänge	128
Abbildung 31: Beispiel für das Vorgehen bei der Basislinienkorrektur.....	128
Abbildung 32: Kalibrationsspektrum für NH ₃ , 139,545 ppm·m.....	129
Abbildung 33: Skizze des Versuchsaufbaus (nicht maßstabsgetreu)	132

Abbildung 34: Konzentrationsvorlagen für einen Testlauf des FTIR-Spektrometers	133
Abbildung 35: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für H ₂ O (schwarz) und der Messwerte	137
Abbildung 36: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für CO ₂ (schwarz) und der Messwerte	140
Abbildung 37: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für N ₂ O (schwarz) und der Messwerte	141
Abbildung 38: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für CH ₄ (schwarz) und der Messwerte	142
Abbildung 39: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für NH ₃ (schwarz) und der Messwerte	143
Abbildung 40: Spektrum aus Gaszellenmessung (schwarz) und aus Offenpfadmessung (grau).....	145
Abbildung 41: Absorbanzspektrum.....	146
Abbildung 42: Ausschnitt aus dem in Abbildung 41 gezeigtem Spektrum.....	148
Abbildung 43: Zwei simulierte Absorptionen in Form einer Lorenzkurve	148
Abbildung 44: Ausschnitt aus dem Segment 6 (1100 bis 1240 cm ⁻¹) mit Wasserlinien.....	150
Abbildung 45: Versuchsgelände und Messtechnik.....	154
Abbildung 46: Ablaufschema bei der Berechnung der Emissionsrate	157
Abbildung 47: Verlauf der Lufttemperatur während der 1. Messung auf dem Versuchsfeld in Krün	159
Abbildung 48: Verlauf der Lufttemperatur während der 2. Messung auf dem Versuchsfeld in Krün	160
Abbildung 49: Verlauf der Globalstrahlung während des Herbstversuches über dem Versuchsfeld in Krün.....	161
Abbildung 50: Verlauf der Globalstrahlung während des Sommersversuches über dem Versuchsfeld in Krün..	161
Abbildung 51: Verlauf der Windgeschwindigkeit (Herbstversuch) in 2,5 m Höhe	162
Abbildung 52: Verlauf der Windgeschwindigkeit (Sommersversuch) in 2,5 m Höhe.....	163
Abbildung 53: Verlauf der Windrichtung in 2,5 m Höhe während der Herbstmessung.....	164
Abbildung 54: Verlauf der Windrichtung in 2,5 m Höhe während der Sommermessung.....	164
Abbildung 55: Verlauf des Niederschlages (10 min - Werte) über dem Versuchsfeld in Krün	165
Abbildung 56: Verlauf des NH ₃ -Mischungsverhältnisses über den Versuchsplots.....	166
Abbildung 57: Verlauf des NH ₃ -Mischungsverhältnisses über den Versuchsplots.....	167
Abbildung 58: Methan-Mischungsverhältnisse (Herbstmessung) über die Versuchszeit	168
Abbildung 59: Methan-Mischungsverhältnisse (Sommermessung) über die Versuchszeit	169
Abbildung 60: Lachgas-Mischungsverhältnisse über die Versuchszeit (Herbstmessung).....	170
Abbildung 61: Lachgas-Mischungsverhältnisse während der Sommermessung.....	170
Abbildung 62: NH ₃ -Emissionraten über den Plots (Herbstmessung).....	173
Abbildung 63: NH ₃ -Emissionraten über den Plots (Sommermessung).....	174
Abbildung 65: Über den Versuchszeitraum kumulierte Emission	176
Abbildung 66: Über den Versuchszeitraum kumulierte Emission	177
Abbildung 67: Skizze des Versuchsaufbaus.....	185
Abbildung 68: Volumenstrom am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen (Teil 1)	188
Abbildung 69: Volumenstrom am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen (Teil 2)	189
Abbildung 70: Mischungsverhältnisse von CH ₄ und N ₂ O am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen	190
Abbildung 71: Mischungsverhältnisse von NH ₃ , CO ₂ und H ₂ O am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen.	190
Abbildung 72: Emissionsraten am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen.....	192
Abbildung 73: Auf den Offenpfad-Messtrassen gemessene NH ₃ -Konzentrationen in ppb.....	193
Abbildung 74: Vergleich der am Kamin bestimmten Emissionsrate mit der aus den Immissionsmessungen errechneten	194

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Quelltypen und landwirtschaftliche Beispiele	24
Tabelle 2: Allgemeine Anforderungen an die Messtechnik zur Analyse von Gaskonzentrationen.....	25
Tabelle 3: Messtechnik zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration in der Abluft von Ställen	35
Tabelle 4: Multigas-Messtechnik bei der Bestimmung von Ammoniakkonzentrationen.....	39
Tabelle 5: Verschiedene Messtechniken zur Konzentrationsbestimmung bei landwirtschaftlichen Quellen.....	72
Tabelle 6: Wichtigste anemometrische Messverfahren.....	74
Tabelle 7: Bilanzierungsmethoden zur Volumenstrombestimmung aus Gebäuden	76
Tabelle 8: Wichtigste Spezifikationen des FTIR-Spektrometers K300.....	106
Tabelle 9: Wellenzahlsegmente und darin ausgewertete Gase	115
Tabelle 10: Wellenzahlbereiche zur Skalierung des Eigenstrahlungsspektrums.....	125
Tabelle 11: Mischungsverhältnisse der Reingasspektren bei der Kalibration der CLS-Methode in ppm·m	127
Tabelle 12: Konzentrationen in den einzelnen Phasen des Testdurchlaufes	134
Tabelle 13: Erreichte Nachweisgrenzen, Ungenauigkeit im Testlauf und Wiederholbarkeit der univariaten Auswertesoftware bei 31,5 m Pfadlänge der Gaszelle.....	135
Tabelle 14: Einige statistische Maßzahlen der Phase 6 des Testlaufes für H ₂ O.....	136
Tabelle 15: Einige statistische Maßzahlen der Phase 2 des Testlaufes für CO ₂	138
Tabelle 16: Statistische Maßzahlen der Phase 6 des Testlaufes für CO ₂	139
Tabelle 17: Statistische Maßzahlen der Phase 4 des Testlaufes für NH ₃	143
Tabelle 18: Nachweisgrenzen des FITR-Spektrometers K300 mit CLS- Auswertalgorithmus.....	144
Tabelle 19: Mittelwerte der wichtigsten Bodenparameter zw. 0 und 2 cm Tiefe	152
Tabelle 20: Die wichtigsten Analysedaten des im Versuch verwendeten Flüssigmistes.....	158
Tabelle 21: Maxima der Mischungsverhältnisse gemessen über den Plots in ppm.....	167
Tabelle 22: Maxima der Emissionsraten der einzelnen Ausbringtechniken in mg/m ² s.....	175
Tabelle 24: Kumulierte Emission an NH ₃ -N, bezogen auf den mit der Gülle ausgebrachten NH ₄ -N.....	176
Tabelle 25: Kumulierte Emission an NH ₃ -N, bezogen auf den mit der Gülle ausgebrachten NH ₄ -N.....	177
Tabelle 26: Endwerte der NH ₃ -Emission bezogen auf Doppel-Prallkopf in %.....	178
Tabelle 27: Kumulierte NH ₃ -Emission bezogen auf Doppel-Prallkopf nach 12 h Versuchszeit.....	178
Tabelle 28: NH ₃ -N-Verluste in % des mit der Gülle ausgebrachten NH ₄ -N (Literatur).....	181
Tabelle 29: Kumulierte Gesamtverluste der beiden Messungen, standardisiert auf einen Gülle-pH von 7,2	182
Tabelle 30: Emissionsminderung gegenüber Breitverteilung durch verschiedenen Ausbringtechniken.....	183
Tabelle 31: Qualitätsparameter des K300-Spektrometers mit CLS-Auswertung.....	200

1 Vorwort

Gasförmige Emissionen aus landwirtschaftlichen Quellen haben große ökosystemare (Ammoniak) und klimarelevante Bedeutung (Lachgas, Methan).

In den letzten Jahren wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen auf der ganzen Welt Anstrengungen unternommen, die Datenerhebung zu Emissionen aus Quellen im ländlichen Raum auf die Basis qualitativ hochwertiger Messtechnik zu stellen. Dafür wurden z.T. interdisziplinäre Teams gegründet, in denen Physiker und Chemiker auf der analytischen Seite und Agraringenieure auf der landwirtschaftlichen Seite zusammenarbeiten. An der Landtechnik Weihenstephan (LTW) wurde ein FTIR-Spektrometer (FTIR: Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie) beschafft, mit dem sowohl an geführten Quellen Gasproben abgesaugt und analysiert werden können als auch an diffusen Quellen auf offenen Pfaden bis zu 500 m gemessen werden kann.

Diese Messtechnik basiert auf der Absorption von Strahlung durch die Moleküle der Luftschadstoffe. Sie hat in der zweiten Hälfte der 90er Jahre den Weg aus dem Labor ins "Feld" gefunden. Das "Feld" der Landwirtschaft stellt dabei besondere Anforderungen an die Robustheit sowohl der Hardware als auch der Algorithmen zur Auswertung.

In dieser Arbeit soll von der Optimierung des Verfahrens der FTIR-Spektroskopie für landwirtschaftliche Gasemissionsquellen berichtet werden, gleichzeitig soll an Hand von typischen Anwendungen die Validierung dargelegt werden. Das Ergebnis muss also zwei Herren dienen: Der physikalischen Technik auf dem Gebiet der angewandten Spektroskopie und der Agrarwissenschaft auf dem Gebiet der Umweltforschung.

Die Einleitung in Kapitel 2 soll aufzeigen, warum ein genaues Wissen über die Menge der emittierten Schadstoffe aus der Landwirtschaft nötig ist. In Kapitel 3 (Stand des Wissens) werden die Anforderungen an die Messtechnik zur Emissionsratenbestimmung aufgestellt und ein Überblick über die bisher eingesetzte Technik gegeben. Die Funktionsprinzipien werden kurz erklärt, ein längeres Kapitel widmet sich der FTIR-Spektroskopie. Typische Beispiele bisher bekannter Messdaten werden referiert, sowohl für geführte als auch für diffuse Quellen.

Aus den im "Stand des Wissens" aufgezeigten Problemen wird die Zielsetzung abgeleitet (Kapitel 4). Im Kapitel 5 folgen dann das Vorgehen und die Ergebnisse. Dieses Kapitel ist in einen Teil, der sich mit der Optimierung der Messtechnik beschäftigt, und einen Teil, der Experimente zur Validierung der Messtechnik darlegt, gegliedert. In Kapitel 6 wird aus den Ergebnissen die Schlussfolgerung über die Anwendbarkeit gezogen und eine Bewertung auch im Rahmen des bisher in der Emissionsfor-

schung erreichten Standes abgegeben. In Kapitel 7 schließen sich Zusammenfassung und Ausblick an. Die verwendeten Literaturstellen werden Kapitel 8 aufgelistet, den Abschluss bildet der Anhang.

Eine weitere Vorbemerkung sei erlaubt: In dieser Arbeit wird der Begriff *Konzentration*, der eigentlich Einheiten aus "Gewicht pro Volumen" oder "Anzahl der Mole pro Volumen" vorbehalten ist, teilweise synonym mit *Mischungsverhältnis* verwendet. Dabei handelt es sich eigentlich um Volumenanteile, die in ppm (parts per million) oder ppb (parts per billion, wobei die anglo-amerikanische Billion gemeint ist) angegeben werden. Viele Ausdrücke lassen sich sonst nur umständlich wiedergeben oder klingen sehr ungewohnt, z.B. "Hintergrundkonzentration". Gleiches gilt für die Einheit "ppm·m", die in der Spektroskopie eine große Rolle spielt, und hier auch als *Konzentration* bezeichnet wird.

2 Einleitung

Der Anteil der Landwirtschaft an den bekannten anthropogenen Ammoniakemissionen in Deutschland wird auf 93 % von 651.000 t/a geschätzt. Zu diesem Anteil wiederum trägt die Tierhaltung mit 88 % bei (UBA, 1998). Diese Stickstoffverbindung bringt den Nährstoffhaushalt naturnaher Ökosysteme durcheinander: Der jährliche atmosphärische Stickstoffeintrag¹ erreicht derzeit auf vielen Standorten Größenordnungen von 30 bis 40 kg/(ha·a); dies übersteigt den Stickstoffbedarf des Waldes um das zwei- bis fünffache (BMELF, 1996). In sensiblen Ökosystemen liegen die kritischen Belastungsgrenzen für Stickstoffeinträge noch niedriger.

Für Methan (CH₄) liegt der landwirtschaftliche Anteil bei ca. 33 % von 4.724.000 t/a, für Lachgas (N₂O) bei 39 % von 228.000 t/a. Beides sind Klimagase: Das "Global Warming Potential" von CH₄ wird mit dem 20fachen von CO₂ angesetzt, das von N₂O mit dem 270fachen. Noch dazu ist Lachgas an Prozessen beteiligt, die zum Abbau der stratosphärischen Ozonschicht beitragen.

Die Agrarwirtschaft, insbesondere die Tierhaltung, ist also gefordert, die Emissionen an klima- und umweltschädigenden Gasen zu reduzieren. Dazu ist es zuerst notwendig, diese Emissionen genauer zu quantifizieren. Die obigen Schätzungen beruhen auf verschiedenen Ermittlungswegen und Grundlagen. Für Ammoniak (NH₃) wurde z.B. für alle Tierarten eine mittlere Emissionsrate von 8 kg NH₃/(500 kg LM·a) angesetzt (LM: Lebendmasse) und mit der Anzahl der Großvieheinheiten von 500 kg multipliziert, um die Stallemissionen zu erfassen (ISERMANN, 1994). Die Verluste beim Ausbringen von Wirtschaftsdüngern werden durch Multiplikation ihres durchschnittlichen Ammoniumstickstoffgehaltes mit einem Faktor von 30 –70 % abgeschätzt (SÖNTGERAT ET AL., 1992). Das Umweltbundesamt berechnet die N₂O-Emissionen als 1,6 % der NH₃-N-Emissionen, die CH₄-Emissionen über den geschätzten Mistanfall/Tier und einen Emissionsfaktor.

Genaue Zahlen werden aber für die Vorgaben der EU benötigt. Der Rat der Umweltminister hat bis zum Jahre 2010 eine Reduzierung der NH₃-Emissionen auf Basis der Daten von 1990 um 21% verlangt. Auf die gleiche Reduktion hat sich Deutschland im Rahmen der UN-Klimakonvention ("Kio-to-Klimagipfel") für CH₄ und N₂O verpflichtet. Nach dem auch von der Bundesregierung gezeichneten Entwurf zum Multikomponentenprotokoll im Rahmen des Genfer Luftreinhalteabkommens der UN-ECE (United Nations Economic Commission for Europe) soll Deutschland die Ammoniak-Emissionen zwischen 1990 und 2010 sogar um 28 % senken.

¹ NH₃-N macht ca. 1/3 der Gesamt-N-Emissionen aus; allerdings muss davon ausgegangen werden, dass die NO_x-Verbindungen eher zur Versauerung beitragen, als dass sie pflanzenverfügbaren Stickstoff transportieren.

Bei der Sammlung der Daten und der Diskussion in nationalen Gremien, z.B. dem Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL, Darmstadt) zeigen sich große Unterschiede in den Emissionsfaktoren für die einzelnen Tierarten. Die Ursache dafür ist nicht nur in der großen Variabilität der Haltungssysteme zu suchen, sondern auch in den Anforderungen, die an die Bestimmung der Emissionsraten zu stellen sind. Dies betrifft vor allem die Dauer der Messungen und die Qualität der Messtechnik. Durch Kurzzeitmessungen oder durch eine fehlerhafte Bestimmung der Konzentrationen und Volumenströme kann es zu drastischen Fehleinschätzungen kommen. Ein Überblick wird im Kapitel "Stand des Wissens" dieser Arbeit gegeben.

Wenn es gelingt, die tatsächlichen Emissionen zu fassen, müssen als nächstes die Erfolge möglicher Minderungsmaßnahmen quantifiziert werden. Auch dafür sind an die Messtechnik hohe Anforderungen zu stellen, da die Ergebnisse in Verordnungen und Fördermaßnahmen eingehen. Ebenso verlangt die von der Europäischen Union geforderte Benennung der "Besten verfügbaren Technik" (englisch: best available technique – BAT) in verschiedenen Bereichen der Tierhaltung ein genaues Wissen über die Wirksamkeit der Maßnahmen im Management der Haltungssysteme.

3 Stand des Wissens und der Technik

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über verschiedene Quelltypen gasförmiger Emissionen gegeben. Daran anschließend wird das Grundwissen zu Messtechniken und -methoden bei der Bestimmung dieser Emissionen dargelegt; hier wird der Fouriertransformierten Infrarotspektroskopie (FTIR-S) weiter Raum eingeräumt, da diese Messtechnik Schwerpunkt dieser Arbeit ist. Schließlich werden Literaturbeispiele behandelt, in denen die verschiedensten Messtechniken verwendet werden. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf diffusen Quellen.

3.1 Quelltypen

Eine Emissionsrate gasförmiger Stoffe gibt an, welche Masse m des Stoffes pro Zeit t die Quelle verlassen hat. Diese Größe lässt sich Messtechnisch nur sehr selten direkt bestimmen; meist bestimmt man die Konzentration des Stoffes c und den Volumenstrom \dot{V} . Die Emissionsrate oder Quellstärke Q des Stoffes ist dann

$$Q = \frac{m}{t} = c \cdot \dot{V} = \frac{m}{V} \cdot \frac{V}{t} \quad \text{Gl. 1}$$

Im einfachsten Fall kann am Schornstein einer Anlage eine Probe durch einen Schlauch abgesaugt und auf die Gaskonzentration analysiert werden; gleichzeitig wird mit einem Anemometer die Geschwindigkeit der Abluft gemessen und über den bekannten Querschnitt des Kamins der Volumenstrom errechnet. Dann kann die Emissionsrate angegeben werden.

Verglichen mit anderen Bereichen der Messung anthropogener gasförmiger Emissionen bietet der Agrarbereich ein weites Spektrum möglicher Quelltypen. Es reicht von einfachen, geführten Abluftquellen, z.B. Kaminen oder Abluftschächten bei Gebäuden mit Unterdruckentlüftung, bis hin zu weitläufigen, diffusen Quellen mit inhomogen verteilter Quellstärke, z.B. Reisfeldern. Als diffuse Quelle lassen sich alle Quellen bezeichnen, deren Abgasstrom nicht in einem Strömungskanal geführt wird.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Klassifizierung der in der Landwirtschaft vorkommenden Quelltypen. Bei diffusen Quellen ist die Höhe der Quelle vor allem aus messtechnischen Gründen interessant. Somit bietet sich die Unterscheidung zwischen bodennahen und Gebäude-Quellen an.

Tabelle 1: Quelltypen und landwirtschaftliche Beispiele

Quelltyp	Beispiel	Konzentrationsverteilung	typische Quellhöhe
geführte Quelle, gerichtet	Abluftkamin	homogen	>10 m
diffuse Quelle, beschränkte Ausdehnung	frei belüfteter Stall, Misthaufen	inhomogen	<10 m
diffuse Quelle, weite Ausdehnung	begülltes Feld	inhomogen	bodennah

Die Schwierigkeit in der Berechnung der Emissionsrate besteht bei diffusen Quellen in der Bestimmung des Volumenstromes von der Quelle und der Zuordnung der Konzentrationsmessungen zu diesen Volumenströmen. So lässt sich z.B. bei einem frei belüfteten Stall nicht ohne weiteres angeben, an welchen Stellen die Luft ein- oder ausströmt; wegen der Vielzahl von Öffnungen mit z.T. sehr großen Querschnitten ist eine Messung oft nicht möglich oder wäre sehr aufwendig. Außerdem müsste jeder Messstelle auch eine Konzentrationsmessung zugeordnet werden.

Weiter gilt es zu beachten, dass landwirtschaftliche Quellen immer mehrere Gase von Belang emittieren. Dabei kann eine Maßnahme zur Reduktion der Emission eines Gases zur Steigerung der Emission eines anderen führen. So wurde z.B. beobachtet, dass die Reduktion der NH₃-Emission beim Ausbringen von Flüssigmist mit Schlitzdrill-Verteilern mit einer Steigerung der N₂O-Emissionen einhergehen kann (SCHÜRER und REITZ, 1998).

3.2 Messtechniken zur Emissionsratenbestimmung

3.2.1 Anforderungen an die Messtechnik zur Emissionsratenbestimmung

3.2.1.1 Anforderungen bei der Gaskonzentrationsbestimmung

Hier und im folgenden Text werden die volumenbezogenen Mischungsverhältnisse der untersuchten Gase in ppm (parts per Million) oft synonym mit der Konzentration verwendet. Mit Mischungsverhältnis ist eigentlich der Volumenanteil eines bestimmten Gases am Gesamtvolumen aller Gase gemeint. Dieses Verhältnis wird auch als Konzentration bezeichnet, obwohl dieser Begriff eigentlich Einheiten vorbehalten ist, die die Masse eines bestimmten Gases pro Volumeneinheit darstellen (z.B. $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Da die Emissionsrate in Masse pro Zeit angegeben wird, muss das Mischungsverhältnis mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung bei den herrschenden Bedingungen (Druck, Temperatur) in eine Konzentration umgerechnet werden.

Bei der Bestimmung von Gaskonzentrationen muss man die Anforderungen an das Messverfahren an der Messaufgabe orientieren: Für erste Indikationsmessungen eines Gases sind zum Beispiel Prüfröhrchen ausreichend. Gaswarnanlagen können mit chemischen Sensoren auskommen, wenn diese regelmäßig gewartet und erneuert werden; Ähnliches gilt für Messeinrichtungen zur Lüftungssteuerung.

Höhere Anforderungen müssen an Messgeräte gestellt werden, mit denen verschiedene Bewirtschaftungstechniken (sei es in der Innen- oder Außenwirtschaft) verglichen werden sollen. Die höchsten Anforderungen sind dann zu stellen, wenn absolute Emissionsraten gemessen werden. Diese Messergebnisse müssen zum einen mit Literaturwerten vergleichbar sein, zum anderen werden sie oft in Genehmigungsverfahren mit weitreichenden Konsequenzen verwendet oder fließen gar in Verordnungen oder Gesetze mit ein.

Tabelle 2 zeigt einen Vorschlag für die Anforderungen an die Gas-Messtechnik bei der Bestimmung von Emissionsraten. Dabei gilt es zu beachten, dass die Messung *eines* Gases nicht ausreicht, um Verfahren zu beurteilen, es sollten immer *mehrere* Gase von Interesse gleichzeitig gemessen werden.

Tabelle 2: Allgemeine Anforderungen an die Messtechnik zur Analyse von Gaskonzentrationen aus landwirtschaftlichen Quellen bei der Bestimmung von Emissionsraten. Die Begriffe in der linken Spalte der Tabelle sind definiert in den VDI-Richtlinien 2449/1/2 (VDI 1987 und 1995) und in der DIN-Norm 1319-1 (DIN 1995). Weitere Erläuterungen im Text.

Gase/Messbereiche	NH ₃ : 0,1 - 150 ppm N ₂ O: 0,3 - 50 ppm CH ₄ : 2 - 10.000 ppm CO ₂ : 500 - 15.000 ppm
Nachweisgrenze (Ansprechschwelle)	NH ₃ : 5 ppb N ₂ O: 0,3 ppm CH ₄ : 1,5 ppm CO ₂ : 300 ppm
Ungenauigkeit	3 % vom Messwert (v.M.)
Auflösungsvermögen	3 % v.M.
Selektivität ("Querempfindlichkeit")	2 % v.M. bei üblichen Konzentrationen d. Störgase
Wiederholbarkeit/Vergleichbarkeit	4 % / 5 % v.M.
Nullpunkts- und Empfindlichkeitsdrift	keine Nachjustage während Messzeitraum
Umgebungsanforderungen	Stallklima/Freibewitterung
Integrationszeit/Zeitauflösung	abhängig von der Messaufgabe
Anwendbarkeit für versch. Quelltypen	geführte bis weit diffuse Quelltypen
Einsatzdauer	min. 2 Wochen

Die in Tabelle 2 aufgezählten Gase decken die wichtigsten emissionsrelevanten Fragestellungen bei landwirtschaftlichen Quellen ab. Dabei muss für NH_3 eine Probenahme in Gasgefäßen unterbleiben, da sich dieses Gas an allen bekannten Materialien mehr oder weniger stark niederschlägt. Hier muss die Messung im Durchfluss (kontinuierliches Pumpen von der Quelle) oder berührungslos (Offenpfad-Messungen) erfolgen. Für die andern Gase gilt es vor allem auf die Dichtigkeit des Transportbehälters zu achten, nicht nur bei Verschlüssen und Ventilen, sondern auch beim Material.

Die vorgeschlagenen *Messbereiche* orientieren sich an eigenen Messungen in Ställen, an Kompostierungsanlagen und an begüllten Feldern sowie an Literaturangaben. Nach DIN 1319 ist der Messbereich der Bereich derjenigen Werte der Messgröße, für die gefordert ist, dass die Messabweichungen (Messungenauigkeit) innerhalb festgelegter Grenzen bleiben. Dem Messbereich wird in der VDI 2449 Blatt 1, die Prüfkriterien von Messverfahren vorschreibt, keine Bedeutung beigemessen; es wird keine Vorschrift zur Bestimmung gegeben.

Der Messbereich unterscheidet sich in seiner unteren Grenze von der *Nachweisgrenze*, die in VDI 2449 Blatt 2 als "kleinster Wert des Luftbeschaffenheitsmerkmals, der mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % von einem Zustand Null unterschieden werden kann" definiert ist. Die hier vorgeschlagenen Nachweisgrenzen orientieren sich an den Hintergrundkonzentrationen der einzelnen Gase, wie sie z.B. in SEINFELD und PANDIS (1998) zu finden sind. Die Nachweisgrenze kann nach einem Verfahren in VDI 2449 aus der Kalibriergeraden oder Leerwertmessungen bestimmt werden. Bei Leerwertmessungen ergibt sich die Nachweisgrenze *NWG* aus der Standardabweichung *s* vom Mittelwert der angezeigten positiven oder negativen Konzentrationsergebnisse. Dieser Wert wird mit dem Studentfaktor *t* für eine 95%-ige Wahrscheinlichkeit bei *n* Einzelmessungen multipliziert:

$$NWG = s \cdot t_{(n-1; 0,95)} \cdot$$

Gl. 2

Die *Ungenauigkeit* gibt die "Differenz zwischen dem wahren Wert und dem Erwartungswert der Messwerte" (VDI 2449) an. Der Erwartungswert ergibt sich durch arithmetische Mittelung einer großen Anzahl von Messungen. Diese Definition unterscheidet sich nur in der Wortwahl von der aus der DIN 1319. Abweichung vom wahren Wert lassen sich natürlich nur dann feststellen, wenn mit Prüfgasen bekannter Konzentration gearbeitet wird.

Der vorgeschlagene Wert für die Ungenauigkeit ergibt sich aus folgender Überlegung: Die Emissionsrate sollte mit einer Messunsicherheit von 5 % bestimmt werden können. Bei der Volumstrombestimmung, zumindest unter einfachen Strömungsverhältnissen in einem Abluftkanal,

lassen sich Ungenauigkeiten von 2 % erreichen. Dies addiert sich zu der Ungenauigkeit der Konzentrationsbestimmung.

Für das *Auflösungsvermögen* fordert die VDI 2449 eine 95 %ige Wahrscheinlichkeit, dass zwei Konzentrationswerte unterschieden werden können.

Die *Selektivität* beschreibt "die Abhängigkeit des Messwertes von der Anwesenheit anderer als dem gesuchten Luftbeschaffenheitsmerkmal" (VDI 2449). Sie wird oft als Querempfindlichkeit bezeichnet. Viele der im Infraroten arbeitenden Techniken haben z.B. bei der Messung von NH_3 Querempfindlichkeiten zu H_2O . Querempfindlichkeiten sollten möglichst ganz vermieden werden, da sich der Fehler systematisch zur Ungenauigkeit addiert. Sie können allerdings aus physikalischen Gründen nie ganz ausgeschlossen werden.

Die *Wiederholbarkeit* r ist ein Maß für die Differenz zweier Messungen unter den selben Bedingungen (Personal, Gerät, Labor sind gleich; zwischen den Messungen liegt nur eine kurze Zeitspanne); die *Vergleichbarkeit* ein Maß unter verschiedenen Bedingungen. Wieder wird eine Vertrauensgrenze von 95 % angesetzt. Diese Maße können aus Versuchsreihen bei gleichbleibender Konzentration bestimmt werden zu

$$r = t_{(n-1; 0,95)} \cdot \sqrt{2} \cdot s, \quad \text{Gl. 3}$$

mit dem Student-t-Faktor t (bei n Messungen und einer Wahrscheinlichkeit von 95 %) sowie der Standardabweichung s .

Die Wiederholbarkeit gibt ein Maß dafür, wie aussagekräftig ein einzelner Messwert ist. Da eine Aussage über die Emissivität einer Quelle im landwirtschaftlichen Bereich nur aus Langzeitmessungen getroffen werden kann, mitteln sich die statistischen Fehler heraus. Deshalb muss der Wiederholbarkeit keine so große Bedeutung beigemessen werden wie der Ungenauigkeit.

Die *Drift* von Nullpunkt oder Empfindlichkeit gibt die Änderung über eine gegebene Zeitdauer, innerhalb der nicht justiert wird, an. Die *Empfindlichkeit* ist dabei der Quotient aus der Änderung der Anzeige mit der Änderung der Konzentration eines Gases.

Die *Umgebungsanforderungen* geben Wertebereiche für Temperatur, Feuchte etc. an, innerhalb deren die Spezifikationen des Messgerätes eingehalten werden. Diese können für Messung, Lagerung und Transport unterschiedlich sein. Die Anforderungen an einen Einsatz im Stall (hohe Luftfeuchtigkeit, korrosive, staubige Atmosphäre etc.) müssen i. Allg. erfüllt werden können, da ein Proben transport des wichtigen Gases NH_3 große Verfälschungen des Messergebnisses verursachen würde.

Die *Integrationszeit* bzw. *Zeitauflösung* eines Gerätes ist in den o.g. Normen/Richtlinien nicht definiert. Sie gibt an, in welchem zeitlichen Abstand zwei Messungen der Konzentration vorgenommen werden können. Die Anforderungen orientierten sich dabei an der Messaufgabe: Soll an einem Stall z.B. die Abhängigkeit der Emissionsrate von der Tieraktivität bei der Fütterung gezeigt werden, ist eine Zeitauflösung von wenigen Minuten vorteilhaft; soll dagegen die Emissionsrate nur auf Tage oder Wochen bezogen werden, kann z.B. mit Gaswaschflaschen gearbeitet werden, die nur alle 24 h ausgewechselt werden.

Auch auf die verschiedenen *Quelltypen* wird in diesen Normen/Richtlinien nicht eingegangen. Vorteilhaft für vergleichende Messungen ist es, wenn die Konzentrations-Messtechnik die Möglichkeit bietet, bei allen Quelltypen Messungen vorzunehmen. Dies kann bei Stallgebäuden z.B. mit Hilfe von Messstellenumschaltern geschehen, die dem Konzentrationsmessgerät Probenluft von verschiedenen Messstellen nacheinander zuführen, oder bei der Emission von Feldern mit pfadintegrierenden Messverfahren wie der Fouriertransformierten Infrarotspektroskopie (FTIR-S). Die Messungen werden weiter erleichtert, wenn die Bestimmung der Konzentration aller o.g. Gase mit einem Gerät zeitgleich vorgenommen werden kann.

Um Aussagen über die Emissivität einer landwirtschaftlichen Quelle treffen zu können, muss die Messung über längere Zeiträume durchgeführt werden. Mit der Messdauer müssen verschiedene Einflussfaktoren der Haltung, z.B. das Alter der Tiere, und der Witterung abgedeckt sein. Für die Legehennenhaltung bedeutet das z.B. eine jeweils 2wöchige Messung zu den verschiedenen Jahreszeiten (NESER ET AL, 1997) und damit eine Mindeststandzeit von 2 Wochen. Andere Tierarten verlangen längere Einsätze (STEGBAUER, 1996).

3.2.1.2 Anforderungen bei der Volumenstrombestimmung

Hier lassen sich die Anforderungen nur schwer in einer Tabelle darstellen. Die *Messbereiche* schwanken stark mit der Aufgabe, vor die sich die Messtechnik gestellt sieht. Sie bewegen sich von sehr kleinen Volumenströmen durch sehr große Querschnitte bei frei belüfteten Quellen bis hin zu Abluftkaminen von Ställen, in denen Luftgeschwindigkeiten über 10 m/s erreicht werden. Dementsprechend hängt auch die erforderliche *Nachweisgrenze* stark von der Messaufgabe ab.

Die *Ungenauigkeit* bei der Bestimmung der Volumenströme von der Quelle sollte bei 2 % liegen. Diese Forderung ergibt sich aus der oben schon einmal aufgestellten Forderung, die Gesamtungenauigkeit bei der Emissionsratenbestimmung kleiner 5 % v.M. zu halten. Das lässt sich aber nur in den wenigsten Fällen erfüllen. So kann z.B. bei Abluftschächten ein Messventilator eingesetzt werden, der den gesamten Querschnitt abdeckt. Wird dieser an einem Windtunnel unter gleichen Einbaubedingungen mit hochgenauer Messtechnik kalibriert, lassen sich Ungenauigkeiten von

1 % erreichen (NESER ET AL. 1997). Bei diffusen Quellen dagegen muss mit größeren Ungenauigkeiten gerechnet werden.

Das *Auflösungsvermögen* sollte wieder bei 3 % liegen. Dieser Wert hat vor allem einen Einfluss beim Vergleich von verschiedenen Bewirtschaftungsformen unter sonst gleichen Bedingungen. Auch die Werte für *Wiederholbarkeit* und *Vergleichbarkeit* können aus Tabelle 2 übernommen werden. Gleiches gilt auch für die übrigen Parameter: Die *Drift* von Nullpunkt und Empfindlichkeit sollte keine Justage während der Messungen nötig machen, die *Umgebungsanforderungen* werden durch Stall- und Außenklima bestimmt, die *Zeitauflösung* von der Messaufgabe und es wäre von Vorteil, wenn man alle *Quellentypen* mit einer Methode erfassen könnte.

3.2.2 Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung

Im folgenden soll ein Überblick über verschiedene Messtechniken zur Bestimmung der Gaskonzentration, wie sie an landwirtschaftlichen Quellen eingesetzt werden, gegeben werden.

3.2.2.1 Bestimmung der NH₃-Konzentration

Ammoniak steht seit einiger Zeit im Vordergrund des Interesses bei der Bestimmung gasförmiger Emissionen aus der Agrarwirtschaft. Deshalb folgt hier ein kurzer Überblick über verschiedene Messtechniken.

NH₃-Konverter und NO_x-Analysator

Dieses Chemolumineszenz-Messprinzip beruht auf der Reaktion von Ozon (produziert von einem Ozongenerator) und Stickoxid (NO) zu NO₂ und Sauerstoff:



Die dabei emittierende Energie hf wird in Form von Lichtquanten mit der Frequenz f ausgesandt; h ist das Plancksche Wirkungsquantum. Die Anzahl dieser Lichtquanten pro Zeit und damit die Lichtintensität ist direkt proportional zu der Anzahl der NO-Moleküle. Damit diese Relation gegeben ist, muss in der Reaktionskammer ein Ozonüberschuss herrschen. Außerdem müssen Druck und Temperatur konstant gehalten werden.

Vor dem Analysator wird das zu messende Ammoniak in NO umgewandelt. Der Konverter arbeitet katalytisch bei hohen Temperaturen. Leider werden dabei auch NO₂, HNO₃ und organische Stickstoffverbindungen zu NO reduziert.

Der Analysator sollte wöchentlich mit einem Prüfgas kalibriert werden, der Konverter alle 6 Monate an einer NH₃-Verdünnungsstation (oder an mehreren Prüfgasflaschen) bei verschiedenen

Konzentrationen. Diese Messmethode erfordert also zusätzlich die Anschaffung von Prüfgasen und/oder einer Verdünnungsstation. Zu dem Problem der Querempfindlichkeit mit anderen Stickstoffverbindungen lassen sich in der Literatur keine Aussagen finden; unter diesem Gesichtspunkt ist die von OUWERKERK (1993) genannte Messgenauigkeit von 2% v.M.-E. (vom Messbereich-Endwert) vorsichtig zu beurteilen.

Filterpackmethode

Von drei in Serie geschalteten Filtern ist der erste unbehandelt, der zweite mit Natriumfluorid, der dritte mit Zitronensäure imprägniert. Eine definierte Luftmenge wird durch die Filter gesaugt. Danach werden die Filter extrahiert und die Extrakte untersucht:

- unbehandelter Filter: Sulfat, Chlorid, Ammonium (NH_4^+);
- natriumfluorid-imprägnierter Filter: Nitrat, Chlorid;
- zitronensäure-imprägnierter Filter: Ammonium.

So lässt sich aus der Summe der am unbehandelten Filter gesammelten und am mit Zitronensäure behandelten Filter umgewandelten Ammonium-Ionen die Summe der Ammoniak- und Ammonium-Emission feststellen.

Diese kostengünstige Methode hat eine schlechte Messgenauigkeit und die Tatsache, dass nur mit sehr hohem Analyseaufwand grobe Tagesgänge aufgenommen werden können, zum Nachteil. Auch muss man darauf geachtet werden, die Filter nicht zu überladen; dabei können nur Erfahrungswerte herangezogen werden. Einen nicht zu unterschätzenden Aufwand muss man für die Imprägnierung der einzelnen Filter ansetzen, bei der mit gefährlichen Substanzen gearbeitet werden muss (KESSEL, 1990 und OUWERKERK, 1993).

Denuder-Filterpack

Bei Denudern handelt es sich im Allgemeinen um Röhren, deren Oberfläche mit einer Beschichtung versehen ist, an der sich Aerosole oder Gase anlagern. Mit Hilfe einer Waschflüssigkeit oder anderen Verfahren werden die angelagerten Moleküle aus der Röhre entfernt und einer Analyse zugeführt.

Der Aufbau eines Denuder-Filterpacks besteht aus zwei Denudern und einem Filterpack. Auf diese Weise lassen sich mehrere Gase gleichzeitig messen. Einer der Denuder ist mit Phosphorsäure imprägniert, woran Ammoniak absorbiert wird. Mit Ammonium belastete Aerosole dissoziieren an der ersten, unbehandelten Schicht des Filterpacks; so kann an einer weiteren, ebenfalls mit Phosphorsäure imprägnierten Filterschicht, das restliche Ammoniak gesammelt werden.

Für Handhabung, Aufwand und Genauigkeit gilt das schon bei den Filterpacks Gesagte.

Annular Denuder

Annular Denuder bestehen aus zwei konzentrischen Röhren. Dadurch steht eine größere Reaktionsoberfläche zur Verfügung; daraus wiederum folgt eine kürzere Messzeit oder eine niedrigere Nachweisgrenze. Sonst gilt das schon oben Geschriebene.

Rotierender Wet Annular Denuder

Diese haben die Form der Annular Denuder, sind aber entlang ihrer Längsachse drehbar gelagert. Im unteren Teil der liegend angebrachten Röhre befindet sich eine Absorptionsflüssigkeit; durch die Rotation werden die Röhrenwände immer wieder frisch benetzt. Die maximale Beladung wird durch die Konzentration und Menge der Flüssigkeit bestimmt. Nach einer festgelegten Zeit wird die Flüssigkeit abgelassen und analysiert.

Von OUWERKERK (1993) wird ein rotierender Denuder mit Online-Auswertung vorgestellt. Dabei wird die Absorptionsflüssigkeit langsam durch die Röhre gepumpt. Das zu Ammonium hydrolysierte Ammoniak aus der durch die Röhre gepumpten Messluft wird nach dem Denuder durch die Zugabe von Natronlauge wieder ausgegast und diffundiert durch eine semipermeable Membran in einen Wasserstrom, wo es wieder als Ammonium absorbiert wird. In diesem Wasserstrom wird die Leitfähigkeit gemessen und daraus auf die Anzahl der Ammonium-Ionen rückgeschlossen, die ein Maß für die Ammoniakkonzentration in der Stallluft ist. Diese Leitfähigkeit kann kontinuierlich gemessen und in eine Konzentration umgerechnet werden ("online").

Thermodenuder

Hierbei handelt es sich um einen Annular Denuder, der mit einer Vanadium-Verbindung beschichtet ist. Das Ammoniak wird an dieser Schicht adsorbiert. Nachdem der Denuder mit der Stallluft gespült wurde, wird er in einen auf 700 °C erhitzten Ofen geschoben, dabei desorbiert das Ammoniak und setzt sich um in NO_x . Dies kann mit einem geeigneten Detektor gemessen werden.

Gaswaschflaschen

Eine definierte Luftmenge wird durch Flaschen gesaugt, die z.B. mit Schwefel- oder Borsäure definierter Konzentration gefüllt sind. Das Ammoniak wird in der Säure gebunden und kann danach durch Titration oder Photometrie bestimmt werden.

Vor die Messeinrichtung muss ein Filter gesetzt werden, wobei auch dieser Filter, wie in der Filterpack-Methode, auf Ammonium untersucht werden sollte. Wichtig für eine hohe Messgenauigkeit ist es auch, den Luftdurchfluss genau einzustellen. Dazu bieten sich z.B. kritische Kapillaren an.

Da die Konzentrationsbestimmung recht aufwendig ist, wird normalerweise mit einem niedrigen Luftdurchsatz über längere Zeit gearbeitet. Daher lassen sich keine Tagesgänge verfolgen. Querempfindlichkeiten mit anderen flüchtigen Stickstoffverbindungen (z.B. Methylamin) müssen in Kauf genommen werden (OUWERKERK, 1993).

Gasspürröhrchen ("Drägerröhrchen")

Diese arbeiten mit Gasindikatoren. Von kleinen Glasröhrchen werden die Enden abgebrochen; mit Hilfe einer kleinen Hand-Balgpumpe wird Luft durch das Röhrchen geleitet. Entsprechend der Gaskonzentration tritt eine fortschreitende Verfärbung am Indikator auf. Die Konzentration kann an einer Skala abgelesen werden.

Neben den inhärenten Messunsicherheiten des Indikators tragen vor allem die über die Anzahl der Pumpbewegungen nur schlecht definierte Gasmenge und die Skalierung zur Ungenauigkeit bei, die nur für Normluftdruck und -temperatur gilt. Wegen der geringen Kosten und der einfachen Handhabung werden diese Geräte aber für erste Abschätzungen gerne eingesetzt.

Elektrochemische Zellen

Ammoniak diffundiert durch eine Teflonmembran in eine Zelle, die mit einem Elektrolyt gefüllt ist. In diesem Elektrolyt findet eine Redoxreaktion statt. Über eine Anode und eine Kathode ist ein Spannungsfeld im Elektrolyt aufgebaut; die bei der Redoxreaktion entstandenen Ionen wandern in diesem Feld zur Anode oder Kathode. Der dabei fließende Strom wird gemessen und ist ein Maß für die Ammoniakkonzentration. Mit Hilfe einer dritten (Referenz-) Elektrode wird die Spannung im Elektrolyt gemessen und konstant gehalten.

Dabei ist die Wahl des Elektrolyts und des Elektrodenmaterials sehr wichtig, um die Redoxreaktion von Störgasen (z.B. H_2S oder SO_2) zu verhindern. Außerdem ist die Reaktion druck- und vor allem temperaturabhängig. Deshalb muss die Temperatur der Zelle entweder konstant gehalten oder eine Schwankung kompensiert werden. Dabei wird normalerweise nicht berücksichtigt, dass die Temperaturkoeffizienten des Nullpunktes und der Steigung der Kalibriergerade unterschiedlich sein können. Die Kalibriergerade selber muss mit einem Nullgas und einem Prüfgas bekannter Konzentration bestimmt werden. Der Test eines solchen Gerätes verlief unbefriedigend: die großen Querempfindlichkeiten zusammen mit der großen Drift lassen es für Dauermessungen im Stallbereich nicht geeignet erscheinen (STEGBAUER, 1996 und STEGBAUER ET. AL., 1998).

Passive Sammler

Diese bestehen aus einem inertem Material mit bekannten Diffusionseigenschaften und einer Reaktionsschicht am Boden des Sammlers. Für die Reaktionsschicht kommen ähnliche Materialien

wie in den Filterpackungen oder Denudern in Frage.

Die Anordnung wird für eine definierte Zeit der zu messenden Luft ausgesetzt. Die Ammoniakkonzentration in der Luft ist dann proportional zu dem Produkt aus Ammoniakmenge in der Reaktionsschicht und Diffusionswiderstand des inerten Materials. Dieser Zusammenhang gilt allerdings ausschließlich bis zu einer bestimmten Beladung der Messpackung, die nur geschätzt werden kann.

Der Diffusionswiderstand ist stark abhängig von den Gegebenheiten der Überströmung der Messpackung. Außerdem kann sich der Diffusionswiderstand in der stark staubbelasteten Stallluft mit der Zeit ändern. Man versucht dieser Tatsache mit Mehrschicht-Filtern Rechnung zu tragen (OUWERKERK, 1993).

Nichtdispersive Infrarot-Photometrie (NDIR)

Dieses Verfahren beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch das Messgas. Die Schwächung von Strahlung durch ein Gas folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$I_{\nu} = I_{0,\nu} \exp(-\alpha_{\nu,G} l c_G) \quad \text{Gl. 5}$$

Die ausgesandte Strahlung der Intensität I_0 bei einer bestimmten Wellenzahl ν des Lichtes (die Wellenzahl ist der Kehrwert der Wellenlänge) ist am Ende einer Wegstrecke l durch das Gas G der Konzentration c exponentiell auf die Intensität I abgeschwächt; α ist ein Proportionalitätsfaktor, genannt Absorptionskoeffizient. Sind I_0 (oder das Verhältnis von I zu I_0), l und α bekannt, kann aus der Bestimmung von I die Konzentration des Gases c errechnet werden. Dabei darf aber der Term $-\ln(I/I_0)$ (die "Absorbanz") einen gewissen Wert nicht überschreiten, sonst bleibt der Zusammenhang mit dem Produkt aus Länge des Messpfades l und Konzentration des Gases c nicht konstant. Jedes Gas absorbiert bei charakteristischen Wellenzahlen.

Dispersive Spektroskope senden nur bestimmte Wellenzahlen des Lichtes durch das Gas zum Empfänger, selektiert durch die Dispersion von an einem Gitter oder einem Prisma gestreutem weißen Licht; bei nichtdispersiven Verfahren wird das Licht z.B. gefiltert oder durch ein Interferometer geleitet.

Generell ist eine gute Auflösung der Messeinrichtung (typischerweise angegeben in Wellenzahlen·cm⁻¹) wichtig, um Querempfindlichkeiten durch die Absorption des Lichtes bei benachbarten Wellenzahlen durch andere Gase zu vermeiden (zur Auflösung siehe auch Kapitel 3.2.2.4.1, Gl. 14).

Typische NDIR-Geräte arbeiten mit zwei Messstrecken: Eine für Infrarotstrahlung durchlässige

Gaszelle wird mit dem zu prüfenden Gas gespült, eine zweite (sonst gleiche) Messstrecke enthält ein Referenzgas, mit dessen Hilfe der Wert I_0 gebildet wird. Die Intensitäten werden i. Allg. mit Photodioden gemessen. Um eine gewisse Wellenlängenselektivität zu erreichen, werden optische Filter verwendet.

Das Gerät muss vor der Inbetriebnahme kalibriert werden. Dazu wird mindestens ein Nullgas (ohne NH_3) und ein Prüfgas mit einer Ammoniakkonzentration im oberen Drittel des Messbereiches benötigt. Im Normalfall ist die Kennlinie aber nicht linear, so dass weitere Prüfgaskonzentrationen oder eine Gas-Verdünnungsstation nötig sind. Zwischen den Messungen sollte die Messeinrichtung in periodischen Abständen mit Null- und Prüfgas überprüft werden, um Fehlern durch Verschmutzung und/oder Alterung vorzubeugen.

Die Messgenauigkeit hängt sehr stark von der Ausführung der Geräte ab. Die meisten Geräte arbeiten mit optischen Filtern zur Wellenlängenselektion. Gute optische Filter liefern eine Auflösung in der Größenordnung von 100 cm^{-1} . Die zur Messung verwendeten Absorptionsbereiche haben vor allem bei den Klimagasen und bei NH_3 Strukturen in der Größenordnung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Bei optischen Filtern ist deshalb mit einer großen Querempfindlichkeit (vor allem mit H_2O und CO_2) zu rechnen. Um diese Störungen kompensieren zu können, sollte

1. die Konzentration der störenden Gase bekannt sein, oder
2. es muss einen Messbereich für das Störgas geben, in dem es ohne weitere Querempfindlichkeiten bestimmt werden kann, um danach eine Kompensation durchzuführen.

Dies sind Voraussetzungen, die nur selten zu erfüllen sind.

Photoakustische Spektroskopie (PAS-IR)

Das Prinzip dieses Verfahrens ist ähnlich dem der NDIR. Der Detektor besteht aber aus einer Kammer, die mit Schallwandlern bestückt ist. Diese Kammer wird mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Das Infrarotlicht wird, bevor es durch ein Fenster in die Kammer fällt, in kleine Lichtimpulse zerhackt ("choppern"). Dadurch wird die Messkammer periodisch vom Licht getroffen und periodisch aufgeheizt. Daraus wiederum folgt eine periodische Druckerhöhung, so dass das sich ausdehnende Gas von den Schallwandlern als akustisches Signal gemessen werden kann. Die Lautstärke des Signals ist direkt proportional zu der Konzentration des zu messenden Gases.

Die Wellenlängenselektivität wird wieder durch optische Filter erreicht. Dabei gilt das schon oben für optische Filter Gesagte. Durch die Verwendung zweier Filter kann die Messeinrichtung Querempfindlichkeiten zu H_2O kompensieren. Zwei Geräte dieses Verfahrens (MAC 2040) werden

von der Landtechnik Weihenstephan mit Erfolg eingesetzt; die Nachweisgrenze liegt allerdings bei 1 ppm.

In Tabelle 3 sind noch einmal die wichtigsten Messverfahren für NH₃, wie sie an landwirtschaftlichen Quellen eingesetzt werden können, zusammengefasst.

Tabelle 3: Messtechnik zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration in der Abluft von Ställen (verändert nach VAN OUWERKERK, 1993)

Parameter Messmethode	Messbereich in ppm * ¹	Ungenau- igkeit in % v.M. * ²	Zeitauf- lösung	Quer- empfind- lichkeiten	Drift	Kalibrie- rung /Monat
NH ₃ -Konverter + NO _x - Analyser	0,04 - 1900	2	kontinuierlich	Amine, NO _x , NH ₄ ⁺ - Aerosol	1%/d	4
Nichtdispersive In- frarot-Photometrie	0,7 - 145	5	kontinuierlich	CO ₂ , H ₂ O, Kar- bonsäuren	k.A.	4
Filterpack-Methode und div. Denuder- techniken	variabel	2 -10	je nach Pro- benahme- dauer u. Durchfluss	k.A.	k.A.	bei jeder Serie
Thermodenuder	0,004 - 1,5	5	5 min	Amine	k.A.	4
Gaswasch-Flaschen	0,002 - 270	5	min. 10 min	NH ₄ ⁺ - Aerosol	k.A.	bei jeder Serie
Gasspürröhrchen	0,29 - 217	10 - 30	1-10 min	Amine, H ₂ O	k.A.	entfällt
Elektrochem. Zellen	15 - 145	bis zu 90	kontinuierlich	Amine, NO _x , H ₂ S, SO ₂	stark	0,3
Passive Sammler	0,5 - 2600	5 -15	10 min - 10 d	k.A.	k.A.	bei jeder Serie
* ¹ Teilweise Umrechnung aus mg/m ³ bei Normalbedingungen * ² Herstellerangaben, wo keine Überprüfung bekannt; bei Überprüfung höchste Abweichung						

3.2.2.2 Bestimmung der Konzentration von CH₄, CO₂ oder N₂O

Bezüglich dieser Gase gibt es nur wenige Literaturquellen im landwirtschaftlichen Bereich, die Messtechniken beschreiben. Deshalb soll hier auf einige Standardmesstechniken eingegangen werden. Eine Zusammenfassung findet sich in Tabelle 4 am Ende des Kapitels.

NDIR

Da auch die weiteren genannten Gase im Infraroten absorbieren, lässt sich dieses schon in 3.2.2.1 beschriebene Verfahren auch jeweils dafür einsetzen. Dabei müssen die gleichen Einschränkungen hingenommen werden.

Flammen-Ionisationsdetektor (FID)

Mit diesem Verfahren lässt sich die Gesamtkohlenwasserstoff-Konzentration bestimmen. Eine Wasserstoffflamme brennt in einer Metalldüse, die gleichzeitig eine negative Elektrode bildet. Die positive Elektrode ist über der Flamme angebracht. Das Messgas wird dem Brenngas kurz vor der Verbrennung zugeführt und durch die Energiezufuhr der Flamme ionisiert. In einem gewissen Bereich der zwischen den Elektroden angelegten Gleichspannung ist die Stärke des Ionisationsstromes direkt proportional der Anzahl der verbrannten C-Atome. Dazu müssen alle Volumenströme (Brenngas, Verbrennungsluft, Messgas) konstant gehalten werden.

Da die Stallluft an Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Methan enthalten sollte, kann mit einem FID dieses Gas bestimmt werden. Einsatzgrenzen und Anwendbarkeit sind in der VDI-Richtlinie 3481 beschrieben. Typische Messbereiche reichen bis 5000 ppm C_3H_8 ; die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 ppm. Für die Ungenauigkeit werden Werte von 1 % angegeben.

Elektrochemischer Sensor

Dieser kann auch für CO_2 eingesetzt werden. Für Einsatz und Parameter gilt das in 3.2.2.1 Gesagte.

Gas-Chromatographie (GC)

Bei der Gas-Chromatographie wird die Probe einem Trägergasstrom zudosiert und in einer Trennsäule, die einen langen Diffusionsweg darstellt, auf Grund unterschiedlicher Diffusionskonstanten in ihre Komponenten zerlegt. Schließlich werden die Gaskomponenten von einem geeigneten Detektor erfasst. Dabei kann über die Laufzeit des Gases in der Trennsäule auf die Gasart geschlossen werden und aus der Stärke des Signals auf die Konzentration des Gases. Beides muss zuvor über Standards (Gasproben bekannter Zusammensetzung und Konzentration) kalibriert werden.

Als Detektoren werden für N_2O Elektronen-Einfang-Detektoren, für CO , CO_2 , CH_4 Wärmeleitfähigkeits- (WLD-) oder Flammen-Ionisations-Detektoren (FID) verwendet. Für nahezu alle Gase kann man Massenspektrometer (MS) einsetzen.

Da kein GC im landwirtschaftlichen Bereich mobil in Ställen oder auf dem Feld eingesetzt wird, erfolgt immer ein Probentransport. Dafür sind entweder Sammelbehälter aus Glas oder Metall geeignet oder die Probe wird in Sorptionsrohren (z.B. "Tenax-Röhrchen") angereichert und dann mit Lösungsmitteln eluiert oder thermisch desorbiert, bevor sie in die Trennsäule dosiert werden. Für NH_3 wird das Verfahren i. Allg. nicht eingesetzt.

3.2.2.3 Geräte zur Multigasanalyse

Hier werden Geräte vorgestellt, die außer NH_3 auch andere Gase zeitgleich oder aus der gleichen Probe bestimmen können.

Photoakustische Spektroskopie (PAS)

Das Prinzip dieses Verfahrens ist in 3.2.2.1 beschrieben.

Die Wellenlänge selektivität wird wieder durch optische Filter oder durch ein Michelson-Interferometer erreicht. Dabei gilt das schon oben für optische Filter Erwähnte. Durch die Verwendung eines Filterkarussells kann die Messeinrichtung für mehrere Gase benutzt werden.

An der Landtechnik Weihenstephan wurde ein Multigas-PAS-Gerät "B&K 1301" mit Michelson-Interferometer ein Jahr lang getestet. Die Ergebnisse waren so unbefriedigend, dass das Gerät wieder zurückgegeben wurde. Ein weiteres Modell, welches mit optischen Filtern arbeitet (B&K 1302), wurde zur Gas-Emissionsmessung in der Landwirtschaft schon von verschiedenen Institutionen eingesetzt. Hier wird die Kompensation von Querempfindlichkeiten nach der zweiten in 3.2.2.1 erwähnten Methode vorgenommen: Die Konzentrationen möglicher Störgase werden in anderen Wellenlängenbereichen gemessen und dann zur Kompensation eines gestörten Bereiches herangezogen.

In der Literatur (KRAHL ET AL., 1995) gibt es aber Zweifel hinsichtlich der Messgenauigkeit dieses Gerätes. Da es oft verwendet wird, haben auch andere Autoren über Tests berichtet. Eine genaue Überprüfung der Datenqualität dieses Gerätes an der LTW ist noch nicht abgeschlossen; über erste Ergebnisse wird in STEGBAUER ET AL. (1998) referiert. HINZ UND LINKE (1998) zeigen einen Vergleich mit einem FTIR-Spektrometer (dieses Gerät wird in KRAHL ET AL., 1996 beschrieben – siehe Kapitel 3.2.2.5) für NH_3 zwischen 4 und 8 ppm, der nur unter 6 ppm schlechte Korrelationen zeigt, allerdings einen Minderbefund von 8,3 % – 10 % v.M. über den gesamten Untersuchungsbereich. Qualitätsparameter wie Ungenauigkeit, Querempfindlichkeit oder Wiederholbarkeit werden allerdings nicht aufgelistet.

Auch nur für NH_3 hat ROM (1995) Untersuchungen angestellt. Bei einer Kalibration erreichte er Ungenauigkeiten von 3 % zwischen 2 und 16 mg/m^3 (das entspricht bei 1013 hPa und 20°C Mischungsverhältnissen zwischen 3 und 23 ppm), bei einer Überprüfung bei Stallmessungen Abweichungen zur Gaswaschflaschen-Technik von 7 %.

Nach HAIDN ET AL. (2000) muss bei diesem Gerät vor allem die N_2O -Messung kritisch betrachtet werden.

Differentielle optische Absorptions-Spektroskopie (DOAS)

Auch die DOAS-Messtechnik beruht auf der Absorption von Strahlung nach dem oben schon erläuterten Lambert-Beerschen Gesetz. Die Strahlungsquelle arbeitet allerdings nicht im Infraroten, sondern im UV-Bereich. Die meisten Moleküle absorbieren in beiden Bereichen (so z.B. Ammoniak), andere nur in einem.

Wieder befindet sich das Messgas zwischen Strahler und Empfänger. Dabei kann entweder ein offener Pfad von bis zu einigen Kilometern oder eine Gaszelle, in der der Lichtstrahl hin und her gespiegelt wird und die mit dem Gas gespült wird, verwendet werden.

Nachdem das Licht den Messpfad durchlaufen hat, wird es zur Frequenzselektion in ein dispersives Gitter- oder Prismenspektrometer eingekoppelt und von einer Photodiode in seiner Intensität bestimmt. So lässt sich die Intensität gegen die Frequenz des Lichtes auftragen und daraus die Konzentration des Gases bestimmen.

Zur Kalibrierung arbeitet man entweder mit einer Gaszelle oder man verwendet Spektrenbibliotheken, die auf Aufnahmen von Reingasen in Gaszellen basieren. Für bestimmte Gase basieren diese Kalibrationsspektren nur auf Flüssigkeiten; dann lässt sich nur eine qualitative Analyse durchführen (GRANT ET AL., 1992).

Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR-S)

Wie das NDIR oder PAS arbeitet dieses Gerät im Infraroten. Zur Wellenlängenselektion wird ein Michelson-Interferometer verwendet. Dadurch lässt sich eine Auflösung erreichen, die der Breite der Absorptionslinien der für die Landwirtschaft interessanten Spurengase entspricht oder diese übertrifft. Da das gesamte Spektrum der Lichtquelle verwendet wird, geht dieser Vorteil mit einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis einher. Es werden Geräte mit Gaszelle (punktförmige Probenahme) und für Offenpfad-Messungen (linienintegrierte Probenahme) mit Pfadlängen bis zu einem Kilometer eingesetzt.

Die Grundlagen dieses Verfahrens sind im folgenden Kapitel 3.2.2.4 eingehend beschrieben, da für die in dieser Arbeit gemachten Experimente ein FTIR-S eingesetzt wurde. Das dabei verwendete Gerät mit seinen Besonderheiten wird im Kapitel "Material und Methode" genauer beschrieben.

Wie schon am Anfang dieses Kapitels versprochen, gibt die folgende Tabelle 4 einen Überblick über Multigas-Messtechniken.

Tabelle 4: Multigas-Messtechnik bei der Bestimmung von Ammoniakkonzentrationen

Parameter / Messmethode	Messbereich in ppm	Ungenauigkeit in % v.M.	Zeitauflösung	Querempfindlichkeiten	Drift	Kalibrierung /Monat
Photoakustische Spektroskopie	bis 145	6	wenige Minuten	CO ₂ , H ₂ O, Amine, Säuren	k.A.	0,2
DOAS (Pfadlänge 500 m)	0,23 – 365	10	wenige Minuten	NO _x	k.A.	k.A.
FTIR (K300)	(je nach Pfadlänge) * ¹	* ¹	wenige Minuten	gering durch CO ₂ und H ₂ O	keine	Bei Änderung des Gerätes
* ¹ Angaben finden sich in Kapitel 6.1						

3.2.2.4 FTIR-S

Bei den oben genannten Geräten besteht nur bei der FTIR-S und beim DOAS die Möglichkeit, geführte Quellen mit Gaszellen und diffuse Quellen mit Offenpfad-Messungen zu untersuchen. Einige der für landwirtschaftliche Quellen relevanten Gase können aber nicht mit erhältlichen DOAS-Geräten erfasst werden: N₂O, CH₄, CO₂ und CO. Deshalb eignet sich vor allem die FTIR-Spektroskopie für Fragestellungen aus der agrartechnischen Forschung.

3.2.2.4.1 Grundprinzip der Messtechnik

Nahezu alle molekularen Luftbestandteile besitzen im infraroten Spektralbereich charakteristische Signaturen, die durch energetische Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungs- und Rotationszuständen der Moleküle und die daraus resultierende Absorption und Emission von Strahlung hervorgerufen werden. Grundsätzlich arbeitet die FTIR-Spektroskopie wie alle IR-Verfahren: Zwischen einem Strahler und einem Detektor absorbiert das zu untersuchende Gas Strahlungsanteile bei charakteristischer Wellenzahl und in bestimmter Stärke. Dadurch kann auf die Gasart und -konzentration geschlossen werden. Dieser Zusammenhang wird durch das Beersche Gesetz beschrieben (Gl. 5). Aus ihm folgt:

$$c = \ln(I_\nu / I_{0,\nu}) / \alpha_{\nu,G} l. \quad \text{Gl. 6}$$

Sind die Länge des Messpfades l , der Absorptionskoeffizient α (charakteristisch für das Gas G und die Wellenzahl ν) und das Verhältnis von der am Detektor auftreffenden Strahlung I (bei einer bestimmten Wellenzahl ν) zu der ausgesandten Strahlung I_0 bekannt, lässt sich die Konzentration c bestimmen.

Das Michelson-Interferometer

Ein FTIR-Spektrometer arbeitet zur Wellenselektion mit einem Interferometer nach dem Michelson-Prinzip (Abbildung 1). Von der Lichtquelle trifft der Strahl auf einen halbdurchlässigen Spiegel (Strahlteiler). Hier wird der Strahl auf die beiden Retrospiegel aufgeteilt, von denen einer entlang der Strahlachse um die Weglänge d (Retardation) verschoben werden kann. Auf diese Weise wird der Lichtweg verkürzt oder verlängert und im Detektor eine Interferenz der beiden Spiegelwege erzeugt. Nach den Retrospiegeln passieren die Strahlen wieder den Strahlteiler, um im Detektor vereint zu werden. Im Detektor wird auf geeignete Weise die Intensität des Strahles bestimmt.

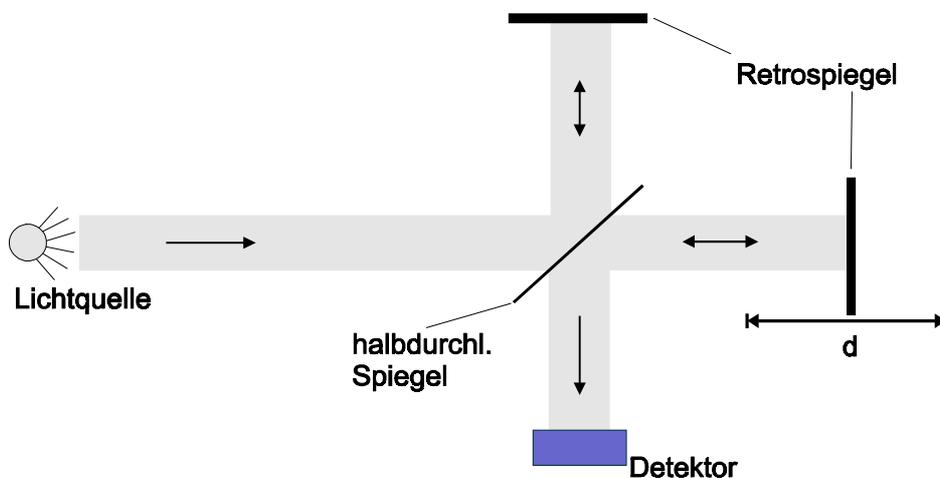
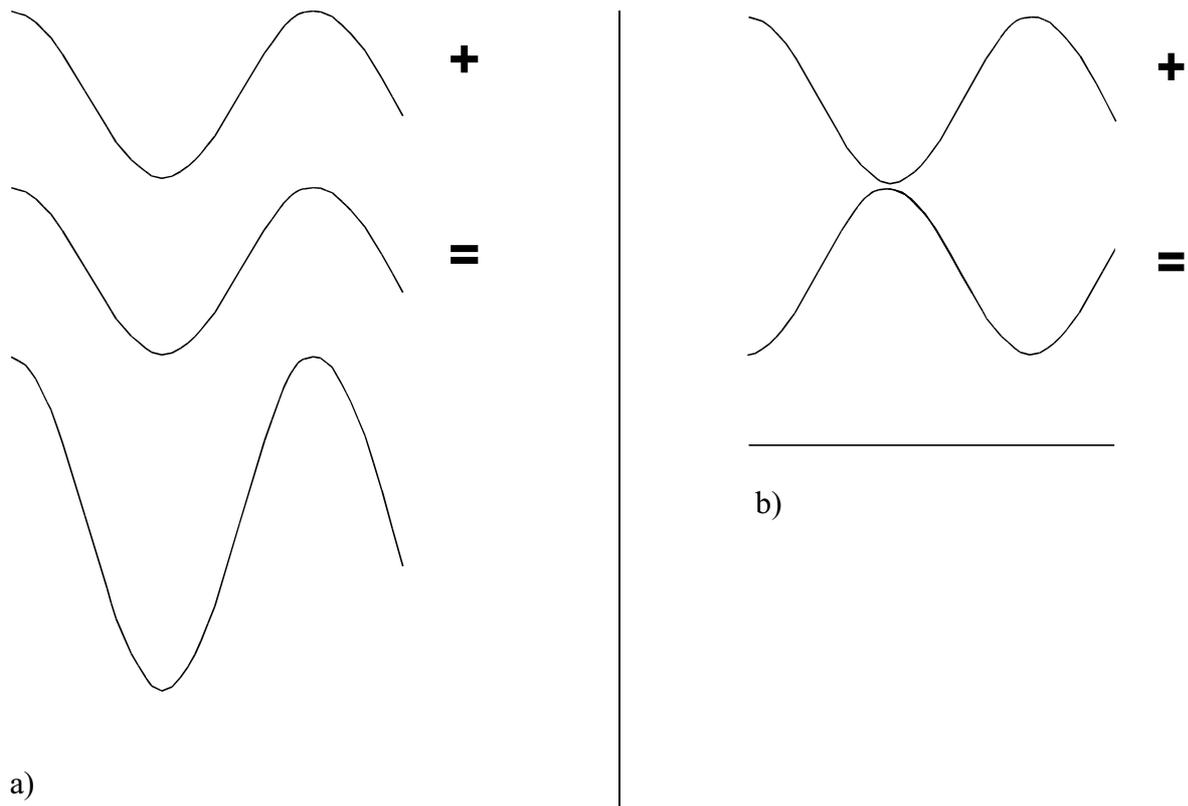


Abbildung 1: Schema des Michelson-Interferometers

Im folgenden wird der Einfachheit halber angenommen, dass es sich um eine monochrome Lichtquelle mit der Wellenlänge λ handelt: Ist der optische Weg zwischen Strahlteiler und Retrospiegel für beide Strahlen gleich lang, kommt es im Detektor zu einer konstruktiven Interferenz der beiden Strahlen, d.h. zu einem Maximum der Intensität (Abbildung 2a). Wird der bewegliche Retrospiegel um $\lambda/4$ verschoben, beträgt der optische Pfadlängen-Unterschied $\lambda/2$ und die beiden Strahlen interferieren destruktiv (Abbildung 2b). Kein Licht gelangt zum Detektor.



a)

Abbildung 2: Schematische Darstellung der elektromagnetischen Wellen der beiden Teilstrahlen einer Wellenlänge, wie sie auf den Detektor treffen. a) Die Strahlen überlagern sich konstruktiv: Das resultierende Signal ist die Summe der beiden Intensitäten. b) Die beiden Strahlen überlagern sich destruktiv: Das resultierende Signal ist null.

Die Intensität am Detektor in Abhängigkeit vom Pfadunterschied $I(d)$ ist, wenn Verluste an den Spiegeln und am Strahlteiler vernachlässigt werden, an allen Punkten $d = n\lambda$ gleich der Intensität der Strahlungsquelle I_0 (n ist eine ganze Zahl). Bei anderen Pfadunterschieden gilt:

$$I(d) = \frac{1}{2} I_0 \left\{ 1 + \cos\left(2\pi \frac{d}{\lambda}\right) \right\}. \quad \text{Gl. 7}$$

$I(d)$ besteht also aus einem konstanten Anteil (Gleichstromanteil) und einem modulierten (Wechselstromanteil). Nur der modulierte Anteil trägt die Information über die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge und dem Pfadunterschied. Deshalb wird dieser Teil i. Allg. als Interferogramm bezeichnet. Der Gleichstromanteil wird im folgenden vernachlässigt.

In der Spektroskopie wird anstatt der Wellenlänge meist die Wellenzahl ν mit der Einheit cm^{-1} verwendet. Die Wellenzahl ist definiert als

$$\nu = \frac{1}{\lambda}. \quad \text{Gl. 8}$$

Für eine polychrome Lichtquelle muss Gl. 7 über alle Wellenzahlen integriert werden:

$$I(d) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I_0(\nu) \cos(2\pi\nu d) d\nu . \quad \text{Gl. 9}$$

Dabei wurde nach Gl. 8 die Wellenlänge in Gl. 7 eingesetzt. Die rechte Seite von Gl. 9 hat die Form einer Fourier-Cosinustransformierten von $I_0(\nu)$ (der Gleichstromanteil würde wieder eine Konstante ergeben und ist hier schon vernachlässigt). Die Fouriertransformation stellt bekanntlich eine Funktion als Summe unendlich vieler harmonischer Schwingungen (das sind die Cosinus-Funktionen) mit stetig variiertes Frequenz dar. In diesem Falle wird die Intensität am Detektor in Abhängigkeit von der Retardation, also $I(d)$, dargestellt als Summe von Schwingungen mit stetig variiertes Wellenzahl. Das Michelson-Interferometer führt eine "mechanische" Fouriertransformation (FT) des Spektrums $I_0(\nu)$ zu einem Interferogramm $I(d)$ durch.

Aus der Theorie der Fouriertransformationen weiß man: Dieses Interferogramm hat für eine monochrome Strahlungsquelle die Form einer Cosinus-Funktion entsprechend Gl. 7. Ist die Linie im vom Strahler ausgesandten Spektrum breiter und hat z.B. die Form einer Lorentz-Kurve (Abbildung 3a), hat das Interferogramm eine exponentiell abfallende Einhüllende, die um so stärker abfällt, je breiter die Linie ist. Für eine unendlich breite Linie im Spektrum ist das Interferogramm eine unendlich enge Linie (Delta-Funktion).

Um aus dem Interferogramm wieder das Spektrum der Strahlungsquelle zu erhalten, muss eine Rücktransformation (i. Allg. im Computer) durchgeführt werden:

$$I_0(\nu) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I(d) \cos(2\pi\nu d) dd . \quad \text{Gl. 10}$$

Jetzt wird also das Spektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl, also $I(\nu)$, dargestellt durch die stetig variiertes Retardation des Spiegels. Für die praktische Durchführung bedeutet das, dass zu jeder gemessenen Intensität die Retardation d bekannt sein muss. Dies wird meist mit Hilfe von Referenzlasern erreicht, die parallel zum Strahlengang des Infrarotlichtes eingekoppelt werden. Auch für diesen Laser wird ein Interferenzsignal erzeugt, dessen Nulldurchgänge in einem gesonderten Detektor gezählt werden, um die Lage des beweglichen Spiegels zu bestimmen.

In Abbildung 3 sind die Abläufe der Transformation noch einmal dargestellt.

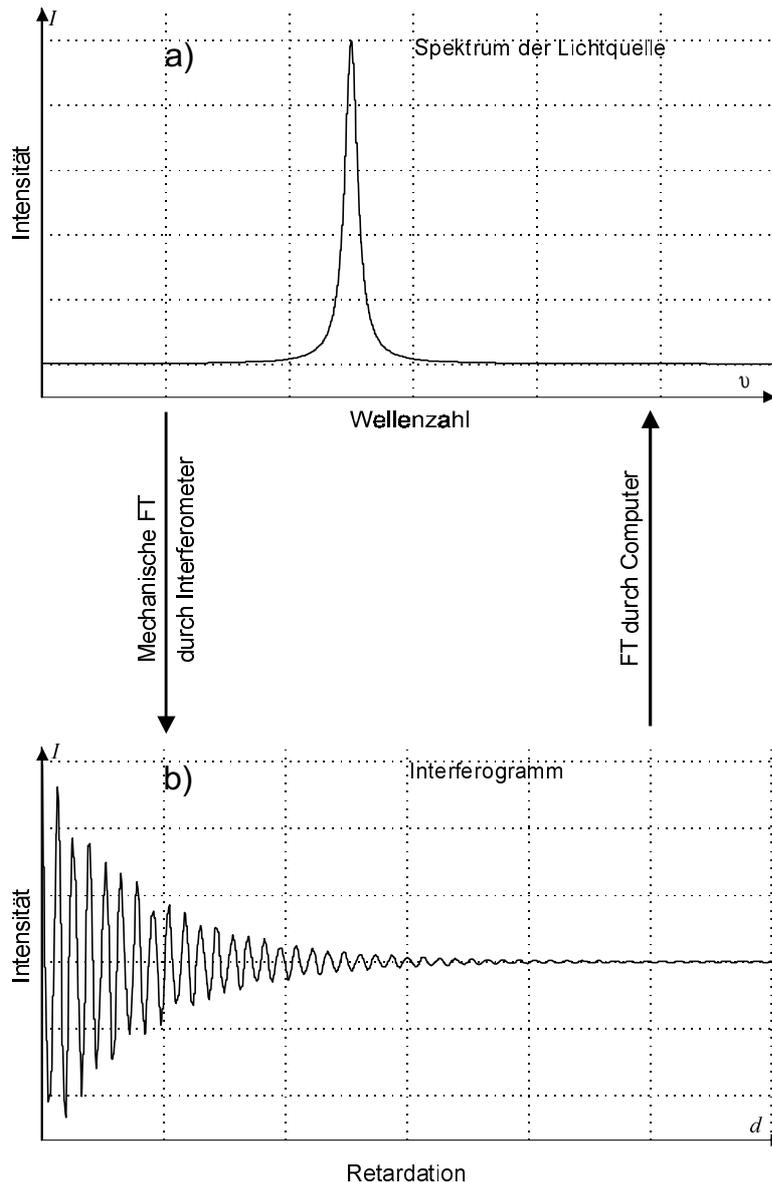


Abbildung 3: **a)** Spektrum einer Lampe, die eine verbreiterte Linie (Lorentzfunktion) bei einer Wellenzahl aussendet; **b)** Interferogramm dieser Linie in einem Michelson-Interferometer (positive Hälfte). Durch Rücktransformation im Computer kann das ursprüngliche Spektrum wieder erhalten werden.

Wird der bewegliche Spiegel nur in einer Richtung verfahren, spricht man von der Aufnahme eines *einseitigen* Interferogrammes (so wie in Abbildung 3); wird der Spiegel in beiden Richtungen um den Punkt verfahren, an dem beide Strahlarme gleich lang sind, spricht man von einem *beidseitigem* Interferogramm.

Auflösung

Ein reales Interferometer hat nur eine endliche Retardation von $-d_{\max}$ bis d_{\max} . Das Interferogramm wird auf beiden Seiten abgeschnitten bzw. mit einer Rechteckfunktion

$$R(d) = 1 \text{ für } -d_{\max} \leq d \leq d_{\max}$$

$$R(d) = 0 \text{ sonst}$$

Gl. 11

multipliziert. Die Rechteckfunktion wird in Abbildung 4 dargestellt.

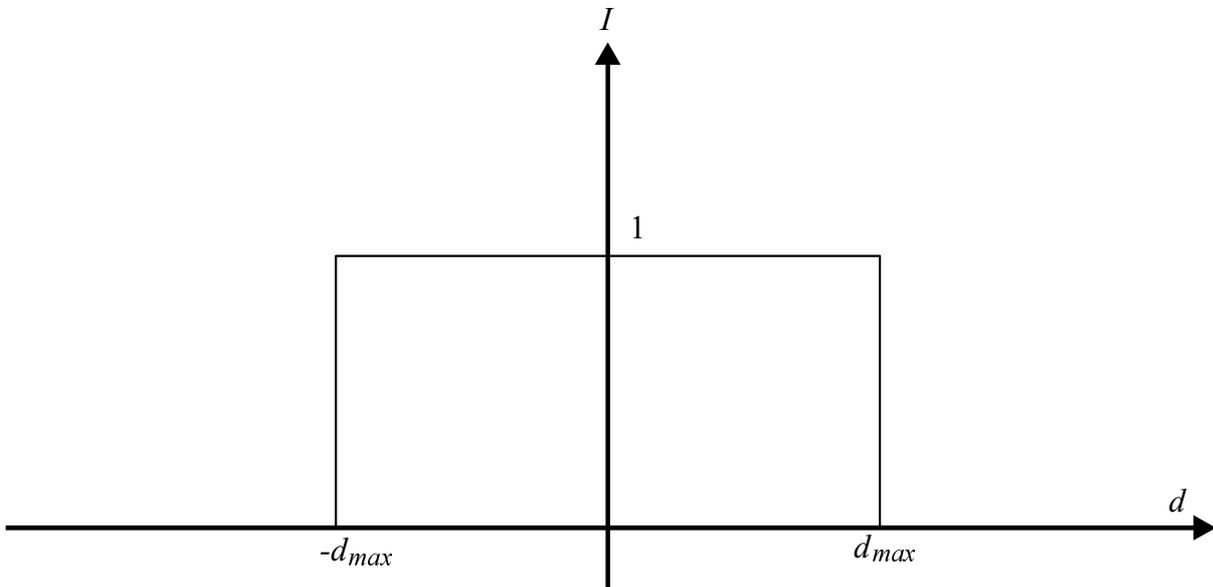


Abbildung 4: Darstellung der Rechteckfunktion

Die FT von R ist eine sinc-Funktion vom Typ $(\sin x)/x$ (siehe Abbildung 5):

$$FT(R) = 2d_{\max} \frac{\sin(2\pi\nu d_{\max})}{2\pi\nu d_{\max}},$$

Gl. 12

die ihr Maximum bei $\nu = 0$ hat und die x -Achse bei ganzzahligen Vielfachen von $1/2d_{\max}$ schneidet. Damit ist der Abstand zwischen den ersten Achsenschnittpunkten $1/d_{\max}$.

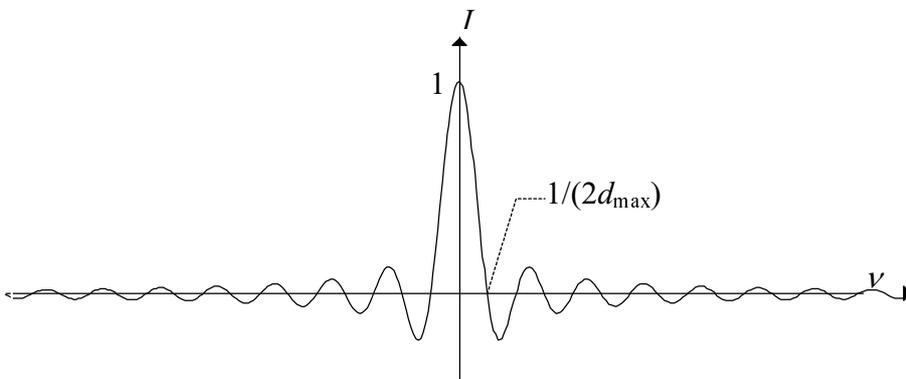


Abbildung 5: Darstellung der Funktion $(\sin 2\pi\nu d)/2\pi\nu d$. Die Einhüllende fällt mit $1/\nu$ ab.

Das Produkt aus Interferogramm der Strahlungsquelle, wie es z.B. in Abbildung 3a) dargestellt ist, und der Rechteckfunktion hat seine Nulldurchgänge an den gleichen Stellen im Spektrum.

Für eine duochrome Lichtquelle mit den Wellenzahlen ν_1 und ν_2 und dem Wellenzahlunterschied $\Delta\nu$ können nun die beiden Linien im Spektrum noch komplett unterschieden werden, wenn sie mindestens einen Abstand von

$$\Delta\nu_{\min} = \frac{1}{d_{\max}} \quad \text{Gl. 13}$$

haben. Damit ist die theoretische Auflösung $\Delta\nu_{\min}$ eines Michelson-Interferometers umgekehrt proportional der maximalen Retardation.

Rechnet man die Auflösung von Wellenzahlen in Wellenlänge um, gilt:

$$\Delta\nu \neq \frac{1}{\Delta\lambda}, \text{ aber: } \quad \Delta\nu = \Delta\frac{1}{\lambda}. \quad \text{Gl. 14}$$

Apodisation

Die sinc x -Funktion ist eine Sinusfunktion mit einer $1/x$ -Einhüllenden. Das bedeutet, dass für jede Linie im Spektrum künstliche Nebenlinien im wieder zurücktransformierten Spektrum erzeugt werden, deren Intensitäten mit $\sim 1/\nu$ abnehmen.

Um diese Linien zu unterdrücken, kann das Interferogramm mit Gewichtungsfunktionen multipliziert werden, z.B. mit einer Dreiecksfunktion (Abbildung 6)

$$D(d) = 1 - \left| \frac{d}{d_{\max}} \right| \text{ für } -d_{\max} \leq d \leq d_{\max} \quad \text{Gl. 15}$$

$$D(d) = 0 \text{ sonst.}$$

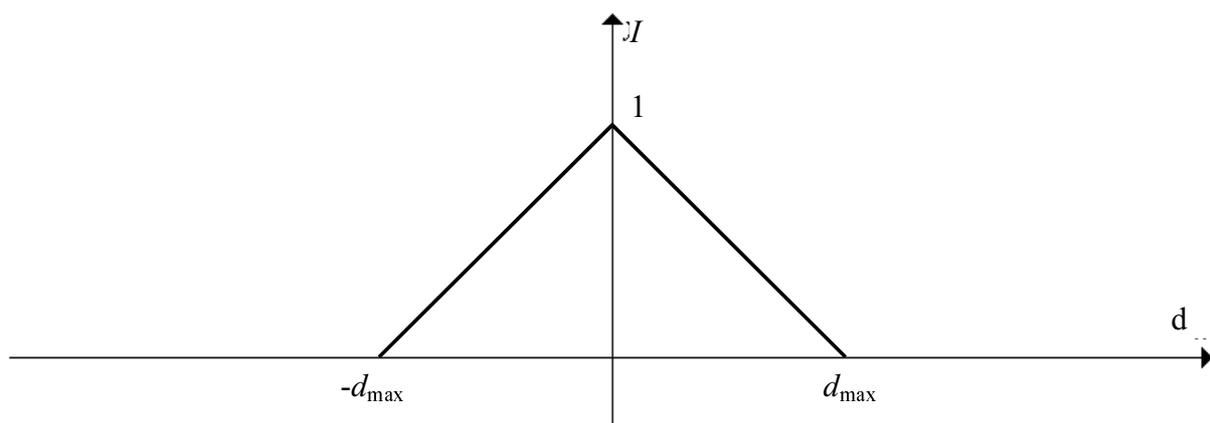


Abbildung 6: Darstellung der Dreiecksfunktion aus Gl. 15

Die FT dieser Funktion ist eine sinc^2 -Funktion, das bedeutet, dass die künstlich erzeugten Nebenlinien mit der Einhüllenden $\sim 1/\nu^2$ abnehmen und stärker unterdrückt werden. Die Dreiecksfunktio-

on ist die meistgenutzte Aposidationsfunktion² in der FTIR-Spektroskopie. Andere Funktionen sind z.B. in GRIFFITH UND DE HASETH (1986) beschrieben.

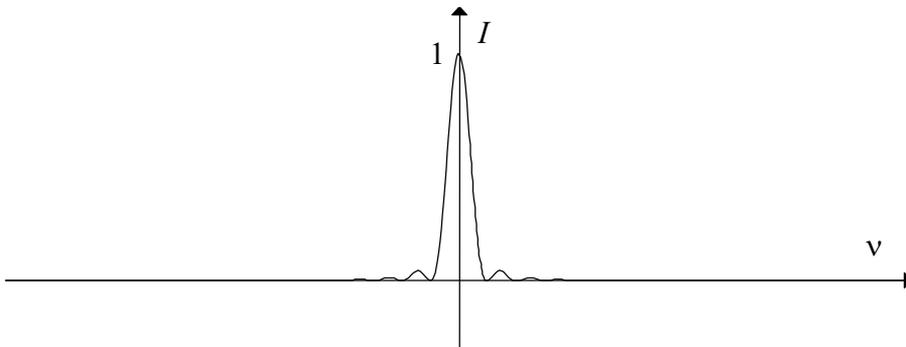


Abbildung 7: Darstellung der Funktion $((\sin 2\pi\nu d) / 2\pi\nu d)^2$. Die Einhüllende fällt mit $1/\nu^2$ ab. Der Maßstab ist der gleiche wie in Abbildung 5.

Gerätefunktion

Bisher wurde von einem idealen Interferometer ausgegangen. Verschiedene Einflüsse führen allerdings zu einer Abweichung des durch Fourier-Rücktransformation erhaltene Spektrums von dem der Lichtquelle. Dazu gehören die schon erwähnten Effekte durch eine endliche Retardation und die Aposidation, weiter die Wellenzahlabhängigkeit der Lichtquelle, der optischen Bauteile, des Detektors und der Verstärker.

Diese Einflüsse verändern die Form einer Linie im Spektrum. Sie werden zusammengefasst zu einer Geräte-Linienform-Funktion oder kurz Gerätefunktion $G(\nu)$. Damit gilt für das Interferogramm:

$$I(d) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} G(\nu) I_0(\nu) \cos(2\pi\nu d) d\nu. \quad \text{Gl. 16}$$

In Abbildung 8 ist ein Interferogramm dargestellt.

² Aposidation ist wohl aus dem Griechischen 'α ποδος, "ohne Füße", abgeleitet, da die "Füße" der Linie im Interferogramm unterdrückt werden.

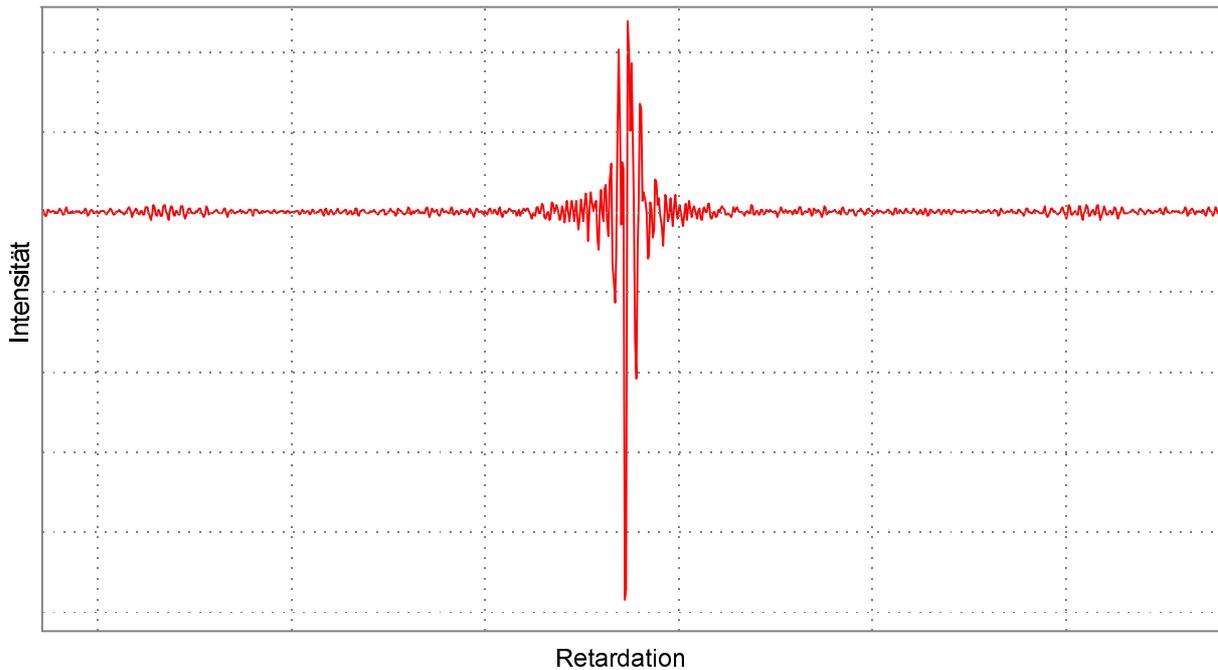


Abbildung 8: Ausschnitt aus einem Interferogramm einer Offenpfadmessung über 90 m Pfadlänge. Nach oben ist die Intensität in beliebigen Einheiten aufgetragen, nach rechts die Retardation. Auflösung $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Die Rücktransformation in ein Spektrum basiert auf einem FFT-Algorithmus (Fast Fourier Transform, siehe z.B. BRONSTEIN, 1979). Diese reduziert den Aufwand an zu berechnenden Gleichungen bei N Datenpunkten im Interferogramm von N^2 auf $N \ln N$. Abbildung 9 zeigt das Spektrum des Interferogrammes von Abbildung 8. Es wird aus historischen Gründen "Einstrahlspektrum" (engl. "single beam spectrum") genannt, im Gegensatz zum Absorptionsspektrum, das sich ergibt, wenn das Einstrahlspektrum durch ein Hintergrundspektrum geteilt und logarithmiert wird.

Zerofilling

Bei der FFT kann durch einen einfachen Trick zwischen den Datenpunkten des Spektrums interpoliert werden, um die Anzahl der Datenpunkte und damit der Stützstellen einer Auswertung zu erhöhen: Die FFT eines Interferogrammes mit N Punkten ergibt $\frac{1}{2}N$ komplexe Werte, von denen der Realteil als Spektrum dargestellt wird. Werden nun N Wertepaare $(0;0)$ an das Interferogramm angehängt, ergeben sich nach der FFT N Werte im Spektrum, von denen die Hälfte linear unabhängig ist und der Rest Interpolationen zwischen diesen Werten darstellt. Dieses Vorgehen wird Fourier-Interpolation genannt, in der FT-Spektroskopie hat sich *Zerofilling* eingebürgert.

Generell gilt: Werden $(2^m - 1)N$ Nullen angehängt (m : ganze Zahl >1), enthält die FFT des Interferogrammes $2^{(m-1)}N$ Datenpunkte, von denen $\frac{1}{2}N$ linear unabhängig sind (GRIFFITH UND DE HASSETH, 1986).

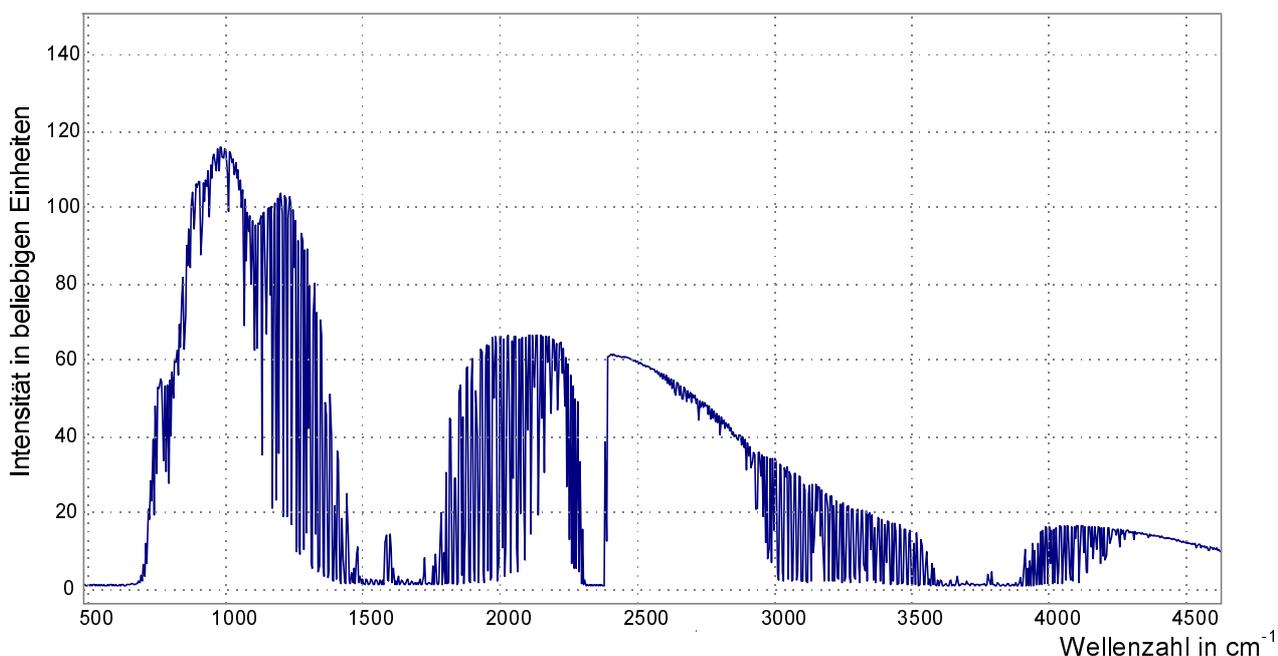


Abbildung 9: Ausschnitt aus einem Spektrum, das sich aus der FT des in Abbildung 8 gezeigten Interferogrammes ergibt.

Totalabsorption

An Abbildung 9 lässt sich erkennen, dass in einigen Bereichen des Spektrums die gesamte Strahlung absorbiert wird. Zwischen 1500 und 1700 cm⁻¹ sowie zwischen 3600 und 3800 cm⁻¹ wird dieser Effekt durch H₂O hervorgerufen, um die 2350 cm⁻¹ durch CO₂. Durch die großen Absorptionskoeffizienten bei den genannten Wellenzahlen treten diese Totalabsorptionen schon bei Atmosphärenkonzentrationen auf.

3.2.2.4.2 Prinzipielle Messaufbauten

Das folgende beschränkt sich auf den Einsatz der FTIR-Spektroskopie zur Konzentrationsbestimmung bei Gasen. Um die Konzentration eines Gases bestimmen zu können, muss es zwischen Infrarotstrahler und Detektor gebracht werden. Dieser Aufbau kann auf verschiedene Weise konfiguriert werden.

3.2.2.4.2.1 Konfigurationen

Das zu untersuchende Gas kann zwischen Strahler und Interferometer (unmodulierte Quelle) oder zwischen Interferometer und Detektor (modulierte Quelle) gebracht werden (Abbildung 10). Der Vorteil bei der modulierten Quelle liegt in der Tatsache, dass unerwünschte Hintergrundstrahlung, die vor dem Interferometer in den Strahlengang gelangt, unmoduliert ist und so bei der Fouriertransformation zum Spektrum ausgeblendet werden kann. Für Offenpfadmessungen ergibt sich

bei der unmodulierten Quelle aber der Vorteil, dass sie sehr einfach konstruiert und mit Batterien betrieben werden kann.

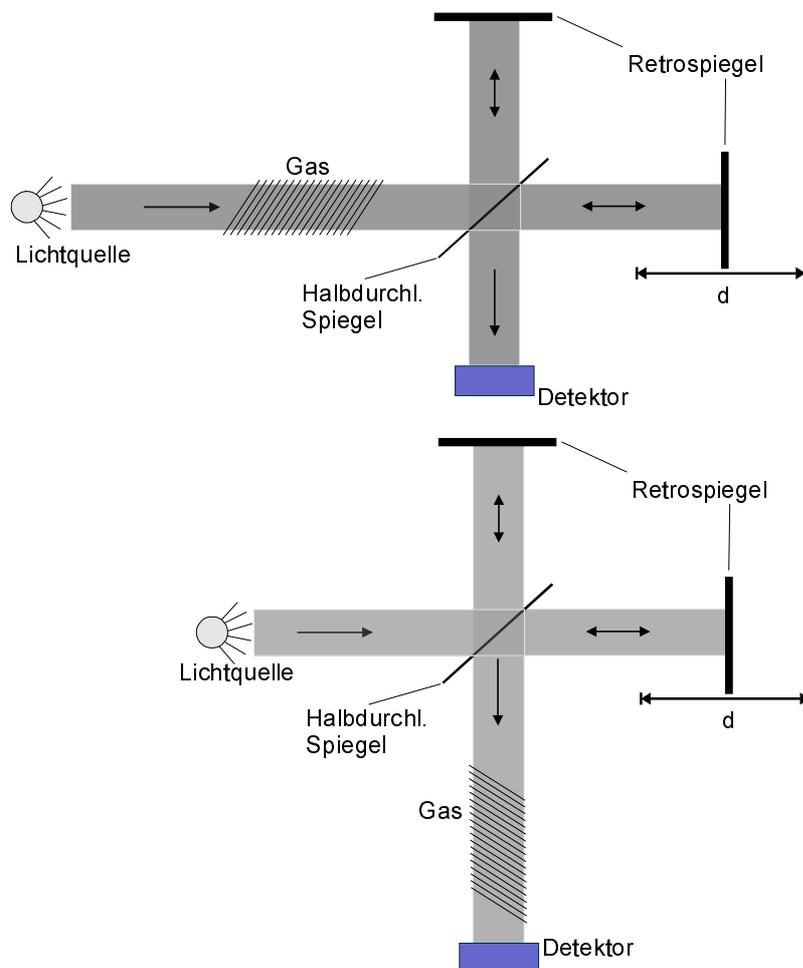


Abbildung 10: Unmodulierte (oben) und modulierte (unten) Quellkonfiguration zur Konzentrationsbestimmung von Gasen

Weiter unterscheiden RUSSWURM UND CHILDERS (1996) oder VDI (1998) zwischen monostatischer und bistatischer Aufstellung. Bei der bistatischen Konfiguration befinden sich Strahler und Interferometer (modulierte Quelle) oder Strahler alleine (unmodulierte Quelle) auf einer Seite des Gases, der Detektor (ohne oder mit Interferometer) auf der anderen Seite. Gegenüber der unten geschilderten monostatischen Aufstellung ergibt sich der Vorteil, dass nur geringe Strahlungsverluste auftreten. Auch erlaubt diese Aufstellung passive Messungen, also z.B. Messung der Strahlungsemission von heißen Quellen oder Absorptionsmessungen mit natürlichen heißen Quellen, wie z.B. der Sonne.

Bei der monostatischen Aufstellung befinden sich Strahler, Interferometer und Detektor in einem Gerät; der IR-Strahl wird durch das Gas auf einen Spiegel gesandt und von dort aus durch das Gas wieder zurück in das Gerät. Dabei kann sowohl mit modulierter, als auch mit unmodulierter Quel-

le gearbeitet werden. Diese Aufstellung hat bei Offenpfadmessungen den Vorteil, dass die optische Pfadlänge das doppelte der räumlichen Pfadlänge beträgt und damit auch die Absorption der Strahlung doppelt so groß ist. Allerdings kann die Ausrichtung der Geräte schwierig sein, weil bei langen Absorptionspfaden schon kleine Änderungen der Spiegellage dazu führen können, dass keine Strahlung mehr den Detektor erreicht.

Schließlich kann bei der monostatischen Aufstellung noch zwischen Geräten unterschieden werden, bei denen die Optik zum Aussenden der IR-Strahlung und zum Empfang nach dem Durchlaufen des Gases getrennt sind (getrennte Sende-/Empfangsoptik), oder bei denen Sende- und Empfangsoptik vereint sind und die empfangene Strahlung durch einen weiteren Strahlteiler zum Detektor geleitet wird. Der Vorteil des geringeren konstruktiven Aufwandes und der einfacheren Ausrichtung der Geräte muss bei nur einer Strahlungsoptik aber mit geringerer Intensität am Detektor bezahlt werden: Durch die zweifachen Verluste am Strahlteiler beim Aussenden und Empfangen gelangen max. 25 % der Strahlung von der Quelle zum Detektor.

3.2.2.4.2.2 Offenpfadmessungen

Bei Offenpfadmessungen befindet sich der Strahlengang an der offenen Atmosphäre. Die optische Pfadlänge liegt typischerweise unter 1 km. Es handelt sich dabei um ein Fernmessverfahren, da die Messgröße an der offenen Atmosphäre ohne extraktive Probenahme in räumlicher Entfernung zum Messgerät bestimmt wird. Abbildung 11 zeigt eine Offenpfadmessung in bistatischer Aufstellung mit unmodulierter Quelle.

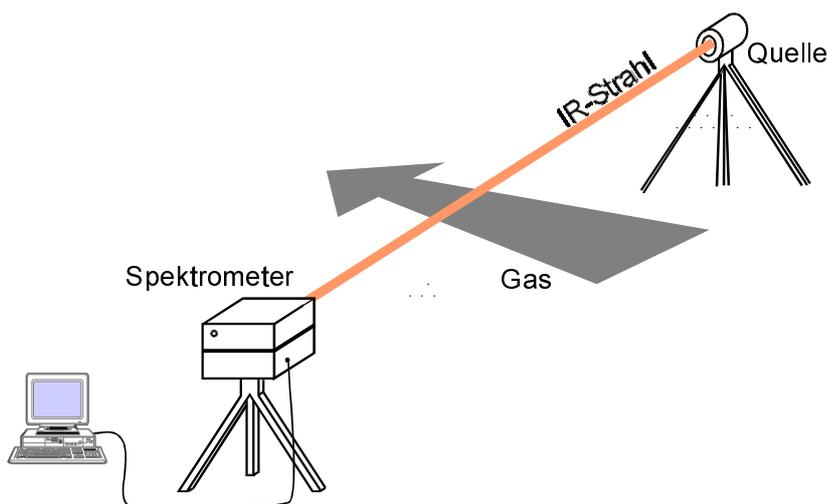


Abbildung 11: Beispiel für eine Offenpfadmessung (bistatische Aufstellung mit unmodulierter Quelle)

3.2.2.4.2.3 Gaszellenmessungen

Bei Gaszellen handelt es sich um Gefäße, die eine Gasprobe enthalten und durch die der IR-Strahl geleitet wird. Dadurch wird die FTIR-S zu einem Punktmessverfahren, das die Messgröße an einem festgelegten Ort bestimmt.

Bei der einfachsten Form handelt es sich um einen Zylinder, dessen Grundflächen mit einem für IR-Strahlung durchlässigen Fenster versehen sind. Dieses Gefäß kann z.B. ein einziges Mal mit einem Gas bekannter Konzentration gefüllt worden sein und dann zur Überprüfung des Spektrometers in den Strahlengang gebracht werden.

Um dynamisch Gasproben analysieren zu können, kann die Probe mit Hilfe einer Pumpe über Schläuche am Probenahmeort entnommen und durch die Gaszelle geleitet werden. Weil nach dem Beerschen Gesetz (Gl. 5 und Gl. 6) die Absorbanz und damit das "Signal" eines Gases im Spektrum um so stärker wird, je länger der optische Pfad ist, wird man versuchen, einen möglichst langen optischen Pfad in der Gaszelle zu erreichen.

Typische Langweg-Gaszellen besitzen einen zylinderförmigen Zellenkörper aus Glas mit Edelstahlflanschen an beiden Seiten, an denen mit Gold oder Silber beschichtete Spiegel zur Vielfachreflexion des IR-Strahles befestigt sind. Diese Spiegel sind in einer optischen Anordnung nach WHITE (1942) (zitiert in GRIFFITH UND DE HASETH, 1986) angebracht. Damit lassen sich Pfadlängen von bis zu mehreren hundert Metern erreichen. In Abbildung 12 ist so eine Gaszelle schematisch mit einem einfachen Strahlendurchgang gezeigt. Hier wird der Strahl viermal zwischen den Spiegeln reflektiert.

Prinzipiell kann eine Gaszelle an FTIR-Geräte jeder Quellkonfiguration und Aufstellung angeschlossen werden. Einzig monostatische Geräte mit vereinter Sende- und Empfangsoptik eignen sich nur unter großem konstruktiven Aufwand, da der Strahl zum Spektrometer seitlich versetzt zu dem Strahl von der Quelle die Gaszelle verlässt.

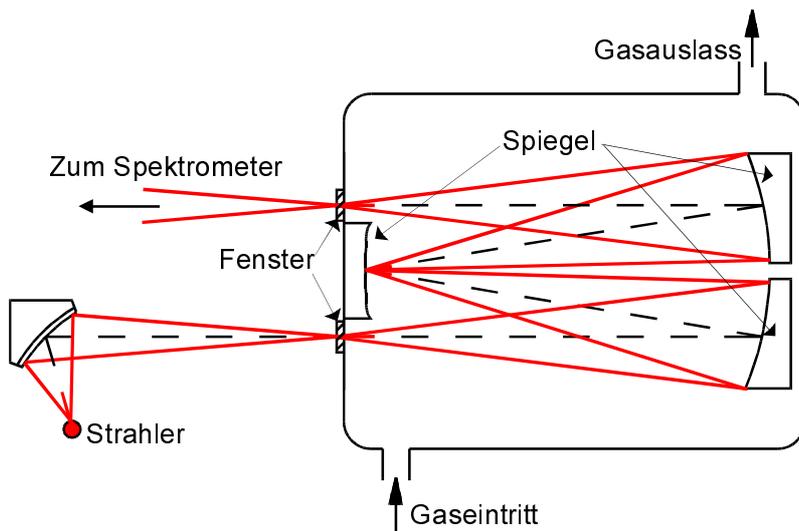


Abbildung 12: Gaszelle mit Spiegelanordnung nach White mit einfachem Strahlendurchgang. Durch Verstellen des Spiegels unten rechts kann der Strahl 4fach, 8fach usw. reflektiert werden.

3.2.2.4.3 Materialien

Fenster

Fenster und der Strahlteiler müssen aus einem Material sein, das Infrarotstrahlung passieren lässt. Dafür eignet sich z.B. Zink-Selenid oder Kaliumbromid. Letzteres hat einen größeren Wellenzahlbereich, in dem die Absorption gering ist, ist aber empfindlicher gegen Wasserdampf. Weitere Fenstermaterialien werden z.B. in GRIFFITH UND DE HASETH (1986) aufgelistet.

Spiegel

Die Spiegel sollten dagegen IR-Strahlung besonders gut reflektieren. Als Beschichtungsmaterialien eignen sich vor allem Silber und Gold.

Detektoren

Die Detektoren können unterteilt werden in thermische, pyroelektrische und Photodetektoren. Da erstere eine Temperaturänderung messen, sind sie für typische FTIR-Anwendungen zu langsam. Pyroelektrische Detektoren sind polarisierte Ferroelektrika. Verändert sich die auf den Detektor auftreffende Strahlungsleistung, so führt das zu einer Änderung der Polarisation, die sich nach außen als Spannungsstoß zeigt. Dieser Spannungsstoß ist proportional der Temperaturänderung bzw. der Änderung der Strahlungsleistung nach der Zeit. Als Detektormaterial wird nahezu ausschließlich DTGS (deutrieretes Triglycinsulfat) verwendet. Die Detektoren arbeiten bei Temperaturen von etwa -40°C . Als Kühlung sind mehrstufige (elektrisch betriebene) Peltier-Elemente ausreichend.

Photodetektoren nutzen den Quanteneffekt der Anregung von Elektronen in Halbleitern durch Strahlung. Diese Elektronen verändern die Eigenschaft des Halbleiters messbar. Bei Photodioden, die einen n-p-Übergang besitzen, wird ein freier Ladungsträger in der Übergangsschicht erzeugt und somit eine messbare Spannung. Für IR-Strahlung werden aber Photowiderstände eingesetzt: In ihnen werden durch die IR-Strahlung Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband gehoben und senken so den Widerstand. Bei einer angelegten konstanten Spannung erhöht sich der Stromfluss. Die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband sollte möglichst gering sein. Für FTIR-Spektrometer werden im wesentlichen zwei Legierungen verwendet: Quecksilber-Cadmium-Tellurium (MCT, dabei steht M für "Mercury") und Indium-Antimon (InSb). Über das Mischungsverhältnis der Stoffe kann die Bandlücke eingestellt werden (CAPPER, 1994). Eine hohe Detektivität geht allerdings mit einem kleinen messbaren Wellenzahlbereich einher (GRIFFITH UND DE HASETH, 1986).

Die niedrige Energielücke ermöglicht auch eine thermische Anregung der Elektronen. Diese erscheinen als Rauschen im Signal, dass bei Umgebungstemperatur eine Messung unmöglich werden ließe. MCT- oder InSb-Detektoren werden deshalb typischerweise auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlt (77 K). Dazu wird entweder schon flüssiger N₂ in einen Dewar gefüllt, der den Detektor umgibt, oder er wird über einen Stirlingkühler unter 77 K gehalten. Eine dritte Möglichkeit ist die Verflüssigung von N₂ aus einer Druckgasflasche beim Austritt aus einer Düse (Joule-Thompson-Effekt).

Strahler

Als Strahler werden von den meisten Herstellern Siliziumkarbid-Stifte ("Globar") verwendet. Diese haben auch bei niedrigen Wellenzahlen noch eine hohe Emissivität. Nernst-Stifte haben eine höhere Betriebstemperatur, aber eine geringere Strahlungsleistung unter 1000 cm⁻¹. Wegen des hohen elektrischen Widerstandes bei niedrigen Temperaturen benötigen sie zum Start eine Vorheizung, nach dem Heißlaufen eine Strombegrenzung. Zum Teil werden auch Glühdraht-Wendeln aus Nickel-Chrom eingesetzt.

3.2.2.4.4 Auswertung der aufgezeichneten Spektren

Das Beersche Gesetz in der Form von Gl. 6 verknüpft die Konzentration linear mit der Absorbanz $A = -\ln(I/I_0)$. I_0 bezeichnet dabei den Wert ohne die Absorption durch das Gas, das man untersuchen möchte. Zur Auswertung kann man nun entweder zwei Spektren aufnehmen: eines, das die zu untersuchenden Gase enthält (I) und eines ohne diese bei sonst gleichen Bedingungen (I_0); oder man versucht, den Wert I_0 direkt aus dem Einstrahlspektrum abzulesen. Es existieren auch Me-

thoden, Hintergrundspektren künstlich aus dem aufgenommenen Einstrahlspektrum herzustellen (z.B. GIESE-BOGDAN ET AL., 1997).

Werden die zwei Spektren durcheinander geteilt und das Ergebnis logarithmiert, erhält man ein Absorbanzspektrum. Es gibt nur das Verhältnis der beiden Eingangsspektren wieder; der quantitative Wert jedes einzelnen Intensitätspunktes ist unwichtig. Ein Messspektrum mit Methan, ein Hintergrundspektrum und das daraus gebildete Absorbanzspektrum sind in Abbildung 13 abgebildet. Die Nulllinie dieses Spektrums wird als "Basislinie" bezeichnet; haben Mess- und Hintergrundspektrum unterschiedliche Intensitätsverläufe an den Stellen, an denen kein Gas im Strahlengang absorbiert, verschiebt sich diese Basislinie. In Abbildung 13 ist sie bereits korrigiert.

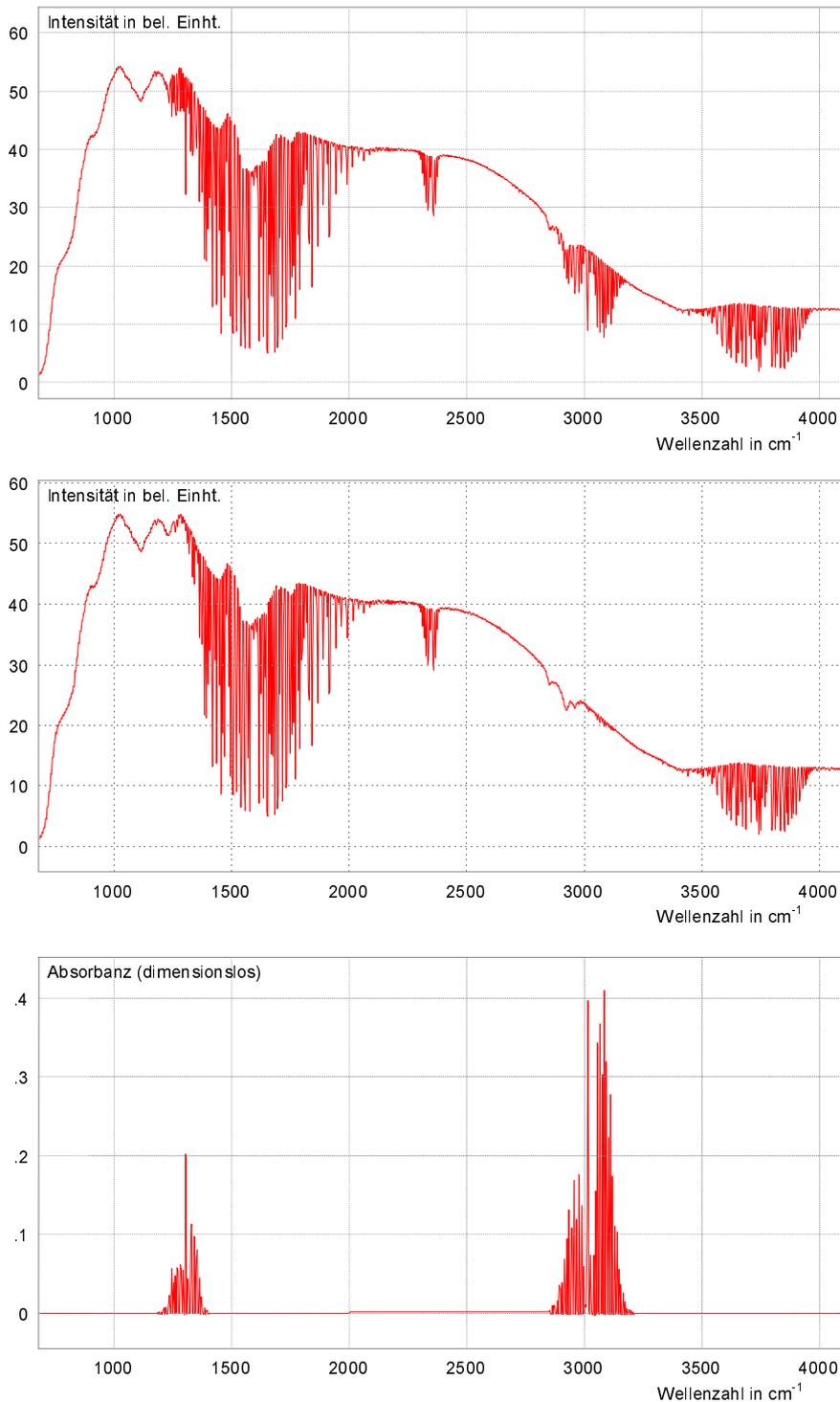


Abbildung 13: Oben: Einstrahlspektrum (Gaszelle) für 20 ppm Methan bei 17,5 m Pfadlänge; mitte: Einstrahlspektrum ohne Methan (Stickstofffüllung in der Gaszelle); unten: aus den beiden Spektren gebildetes Absorbanzspektrum

Die Chemometrie, also die Wissenschaft von der Anwendung mathematischer Mittel, um Messmethoden auszuarbeiten und Experimente anzulegen oder chemische Daten zu analysieren, unterscheidet *univariate* und *multivariate* Methoden, um Spektraldaten auszuwerten; je nachdem, ob

nur eine Variable herangezogen wird, um die Konzentration eines Gases anzugeben, oder ob dies viele Variablen sind, mit deren Hilfe die Konzentration eines oder mehrerer Gase bestimmt wird.

3.2.2.4.4.1 Univariate Methoden

Univariate Auswertemethoden werten nur eine Absorptionslinie im Spektrum aus, um eine Konzentration anzugeben. Dabei kann entweder mit dem Einstrahl- oder mit dem Absorptionsspektrum gearbeitet werden. Weiter können einzelne Punkte im Spektrum verwendet werden oder z.B. die Fläche eines Absorptionspeaks als Maß herangezogen werden. Abbildung 14 gibt ein einfaches Beispiel für eine univariate Methode, die das Einstrahlspektrum direkt auswertet: An einer bekannten Linienposition wird die Intensität bestimmt; sie ist der Wert I . Links und rechts davon wird das Maximum bestimmt; der Mittelwert dieser beiden lokalen Maxima ist der Wert I_0 . Sind der Absorptionskoeffizient und die Pfadlänge bekannt, kann die Konzentration des Gases angegeben werden.

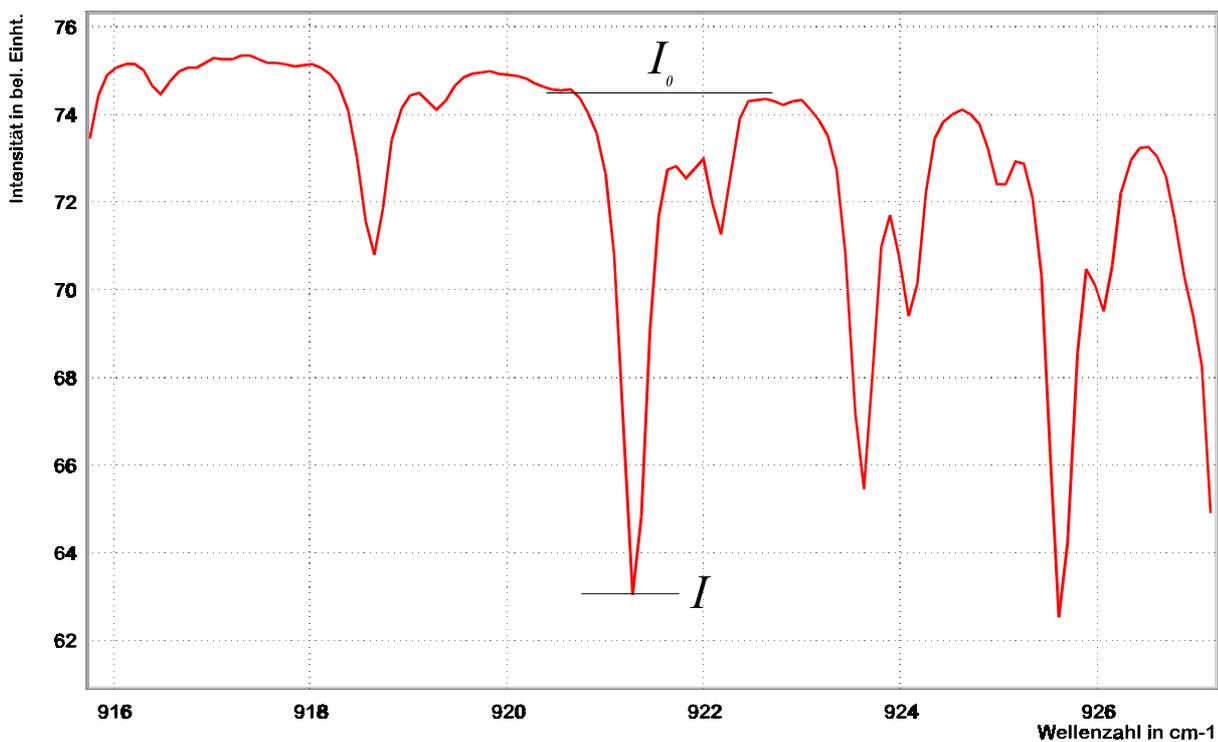


Abbildung 14: Univariate Auswertemethode am Einstrahlspektrum: Bestimmung von I und I_0 (siehe Text)

Univariate Methoden verwenden zur Analyse nur wenige Datenpunkte, also nur wenig der im Spektrum enthaltenen Information. Die Ergebnisse sind deshalb notwendigerweise von geringerer Präzision, da das Rauschen nicht durch die Mittelung über viele Datenpunkte an Wichtigkeit verliert. Je nach Wahl des Maßes für die Absorbanz und je nach Auflösung können Querempfindlichkeiten nur schwer ausgeschlossen werden. Für Atmosphäregase mit ihren geringen

Bandbreiten und vermeidbaren Querempfindlichkeiten ist das Vorgehen geeignet. Eine Basislinienkorrektur kann nicht in das Verfahren implementiert werden, sondern muss vorher erfolgen. Der sehr einfache und physikalisch einleuchtende Algorithmus kann wegen seiner kurzen Rechenzeit sehr gut für Echtzeit-Auswertungen angewandt werden.

3.2.2.4.4.2 Multivariate Methoden

Multivariate Methoden werten eine Vielzahl von Datenpunkten aus, um Informationen über ein oder mehrere Gase zu erhalten. Durch eine hohe Anzahl von Datenpunkten kann die Präzision der Konzentrationsbestimmung gegenüber univariaten Methoden erhöht werden, weil über viele Datenpunkte gemittelt wird. Dabei wird mit dem Absorbanzspektrum gearbeitet. Die Kalibration verknüpft die gemessenen Absorbanzen mit den bekannten Konzentrationen der Stoffe. Das Beersche Gesetz lässt sich für Gemische aus n Komponenten darstellen als

$$A_\nu = \sum_n k_{\nu n} \cdot c_n \quad \text{mit} \quad k = \alpha \cdot l. \quad \text{Gl. 17}$$

A_ν ist die Absorbanz bei einer bestimmten Wellenzahl ν , die durch die Summe der n Stoffe hervorgerufen wird. In k sind der Absorptionskoeffizient α und die Pfadlänge l zusammengefasst.

Es werden verschiedene Algorithmen unterschieden. Hier sollen stellvertretend die CLS- und die PLS-Regression vorgestellt werden. Der ILS-Algorithmus (Inverse Least-Squares) war in einem Vergleich von THOMAS UND HAALAND (1990) anderen Methoden unterlegen; die PCR-Methode (Principle Component Regression) ist der PLS-Methode sehr ähnlich, nur enthält letztere noch weitere Verbesserungen. Eigentlich müssten alle Abkürzungen noch ein "R" für "Regression" tragen (z.B. CLSR), dieses wird aber im allgemeinen Sprachgebrauch weggelassen.

CLS (Classical Least Squares)

Diese Methode wird auch K-Matrix-Methode genannt, ein Begriff, der von BROWN (1982) eingeführt wurde (zitiert in HAALAND UND THOMAS, 1988). Sie beruht direkt auf dem Beerschen Gesetz in der Form von Gl. 17. Diese Gleichung lässt sich für i Kalibrationsmessungen, n Komponenten und ν Wellenzahlen in Matrixschreibweise darstellen:

$$\mathbf{A} = \mathbf{K}\mathbf{C} + \mathbf{E}; \quad \text{Gl. 18}$$

Dabei hat \mathbf{A} die Dimension $(\nu \times i)$, \mathbf{K} die Dimension $(\nu \times n)$ und \mathbf{C} die Dimension $(n \times i)$. \mathbf{E} ist die Matrix der Fehler der Absorbanzen. Gl. 18 kann nun so nach \mathbf{K} aufgelöst werden, dass das Quadrat der Fehler minimiert wird:

$$\hat{\mathbf{K}} = (\mathbf{C}'\mathbf{C})^{-1} \cdot \mathbf{C}'\mathbf{A}, \quad \text{Gl. 19}$$

mit \mathbf{C}' als Transponierter von \mathbf{C} . Das "Dach" auf \mathbf{K} deutet an, das es sich um eine Schätzung handelt. Wird nun ein unbekanntes Absorbanzspektrum untersucht, können die Konzentrationen vorhergesagt werden als

$$\hat{\mathbf{C}} = (\hat{\mathbf{K}}\hat{\mathbf{K}}')^{-1} \cdot \hat{\mathbf{K}}\mathbf{A}. \quad \text{Gl. 20}$$

Mit Hilfe von \mathbf{E} kann auch der Fehler durch eine Basislinienverschiebung korrigiert werden.

Die CLS-Methode kommt dann zu den besten Ergebnissen, wenn für alle Gase, die im Spektrum vorkommen, auch Kalibrationsspektren existieren. Alle Datenpunkte werden gleichwertig behandelt; wenn sich die Absorbanzlinien im Spektrum gut unterscheiden, so wie das bei Atmosphären gasen der Fall ist, wird die Auswertung besonders präzise. Da der Algorithmus relativ einfach ist, kann er sehr gut in Echtzeit-Auswerteprogramme übernommen werden. Die Kalibration baut auf Reingas-Absorbanzspektren auf, denen die Absorbanzen in \mathbf{A} entnommen werden können.

PLS (Partial Least Squares)

Die PLS-Methode ist ungleich aufwendiger und schwieriger darzustellen als die CLS-Methode. Eine gute Einführung geben MARTENS UND NAES in ihrem Buch von 1989. Der Name beruht auf einer ursprünglichen Version, die das statistische Verfahren der größten Wahrscheinlichkeit (ML: Maximum Likelihood) bei soziologischen oder ökonomischen Problemen durch lokale (partielle) Anpassungen mit minimiertem Fehlerquadrat ersetzen sollte.

Der PLS-Algorithmus versucht, die Matrizen $\mathbf{K}\mathbf{C}$ auf relevante Faktoren zu reduzieren und dabei trotzdem eine gute Vorhersage zu erreichen. Dazu wird \mathbf{A} durch eine Linearkombination von "Faktoren" in ein neues Koordinatensystem überführt, entlang dessen Koordinaten die größten Variationen von \mathbf{A} auftreten. Das neue Koordinatensystem ist von geringerer Dimensionalität als das alte, wenn Korrelationen zwischen den Variablen vorliegen und damit redundante Information (optisch anschaulich wird das Verfahren in BEEBE UND KOWALSKI (1987) dargestellt).

Mathematisch wird \mathbf{A} mit der Matrix aus seinen Eigenvektoren³ \mathbf{V} multipliziert, um eine neue Matrix \mathbf{U} zu erhalten. Diese Matrix der "scores" (dafür existiert m. W. keine Übersetzung ins Deutsche; die beste wäre wohl "Markierungen") ist also zusammengesetzt aus den Originaldaten in einem neuen Koordinatensystem, das aus den Eigenvektoren aufgespannt wird. Dieser Verfahrensschritt wird "Principle Component Analysis" (PCA) genannt.

³ Das Arbeiten mit Eigenwerten und Eigenvektoren in der linearen Algebra ist in vielen Lehrbüchern erklärt; ein Überblick über die Definitionen findet sich in BRONSTEIN, 1979.

Eine Regression kann sich nun auf die "wichtigeren" Werte beschränken und wird durch die "unwichtigeren" nicht gestört. In der PLS-Methode werden die Konzentrationen in **C** durch die *gleichen* Faktoren beschrieben und so auch **C** auf seine wichtigsten Werte reduziert.

Ähnlich Gl. 18 wird die Absorbanz ausgedrückt als

$$\mathbf{A} = \mathbf{UV} + \mathbf{E}. \quad \text{Gl. 21}$$

und die Konzentration als

$$\mathbf{C} = \mathbf{TQ} + \mathbf{F} \quad \text{Gl. 22}$$

Jetzt sind **U** und **T** die scores von **A** und **C**; **V** und **Q** werden "loadings" genannt. **E** und **F** geben die Fehler der jeweiligen Schätzung an. **U** und **T** hängen über die Gleichung

$$\mathbf{U} = \mathbf{bT} + \mathbf{G} \quad \text{Gl. 23}$$

linear zusammen. **G** gibt hier den Fehler an.

Für die Vorgehensweise beim Auffinden der loading-Matrizen, die Festlegung ihrer Dimensionen und bei der Vorhersage von Konzentrationen aus Messspektren gibt es zwei Algorithmen, PLS1 und PLS2. Diese sind in detailliert in MARTENS UND NAES (1989) beschrieben und sollen hier nicht wiederholt werden.

Gute Vorhersagen gelingen vor allem dann, wenn die Kalibrationsspektren den Konzentrationsbereich enthalten, der auch bei den Messspektren vorkommen kann. Es wird mit Mischgas-Absorbanzspektren kalibriert, aus denen nach den Gleichungen Gl. 21 bis Gl. 23 die wesentlichen Anteile herausgefiltert werden. Bei der Kalibration genügt es, wenn Störkomponenten qualitativ bekannt sind; ihre genaue Konzentration muss nicht bekannt sein, sie müssen aber vorhanden sein. Da die Berechnungen aufwendiger sind, läuft vor allem der PLS1-Algorithmus wesentlich langsamer als z.B. der CLS-Algorithmus. Die sehr abstrakten Modelle sind nur schwer zu interpretieren. Im Allgemeinen ist eine große Anzahl an Kalibrationsspektren nötig. Beim Zusammenstellen der Kalibrationskonzentrationen sollte man Software zur Kalibrationsplanung heranziehen, um zu verhindern, dass Kollinearitäten auftreten.

3.2.2.4.4.3 Auswertung mit Hilfe von Spektraldatenbanken und line-by-line-Vergleich

Bei dieser Auswertemethode wird versucht, mit Hilfe theoretischen Wissens um die Vorgänge bei der Absorption von Strahlung durch Gase die Linienformen im Spektrum zu modellieren. Grundlage bilden eine Vielzahl von Messungen, deren Ergebnisse in Datenbanken eingeflossen sind. Die wichtigsten Parameter sind dabei Lage des Zentrums der Absorptionslinie, ihr Wirkungsquerschnitt, Übergangswahrscheinlichkeit, Druckverbreiterungskoeffizienten und ein Temperaturkoeff-

fizient. Typische Vertreter sind die Datenbanken Hitran96 ("High Resolution TRANsmission", ROTHMAN ET AL., 1998) und die Smithsonian Astrophysical Observatory line database SAO92 (CHANCE ET AL., 1994).

Entstanden ist diese Vorgehensweise aus Messungen der Erdatmosphäre, die z.B die Sonne als Strahler verwenden oder den Himmel. Hier gibt es keine Möglichkeit, ein Hintergrundspektrum aufzunehmen. Deshalb werden kleine Bereiche des Einstrahlspektrums herausgegriffen und mit aus der Modellierung entstandenen Spektralbereichen verglichen. Dabei sind nicht nur die Gas-konzentrationen ein Modellierungsparameter, auch Daten des Spektrometers und z.B. der Sonnenstand (als Maß für die zu erwartende Schichtdicke der Atmosphäre), die Temperatur und der Luftdruck gehen mit ein. Diese Parameter werden Datenpunkt für Datenpunkt ("line by line") so lange variiert, bis in einem Spektralbereich ein Bild entsteht, das dem aufgenommenen Spektrum entspricht. Ein typischer Vertreter dieser Programme ist das vom Autor frei erhältliche SFIT (siehe http://db-www.larc.nasa.gov/orgs/OC_REC/index.html) von Curtis P. Rinsland am NASA Langley Research Center oder MAPS vom Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung (SCHÄFER ET AL., 1994). Beide bauen auf Hitran in der Version von 1992 auf.

Die aufwendige Fittingprozedur verlangt ständige Eingaben vom Benutzer und ist nicht in eine Echtzeit-Auswertung zu übertragen. Sie erlaubt es auch nicht, größere Spektralbereiche auszuwerten und so von einer Mittelung zu profitieren. Außerdem haben Tests vor allem bei Ammoniak nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Die Qualität der erreichten Daten hängt stark von der zu Grunde gelegten Datenbank ab und von der Fähigkeit, die Gerätefunktion des Spektrometers zu modellieren.

3.2.2.4.5 Mögliche Fehlerquellen

Im folgenden werden fünf wichtige Fehlerquellen bei der FTIR-Spektroskopie geschildert. Sie gelten für alle Auswertemethoden. Sie können entweder vor oder nach der Auswertung durch die verschiedenen Algorithmen korrigiert werden oder als integraler Bestandteil des Algorithmus'. Besonderes Augenmerk wird hier auf den Fehler durch Detektornichtlinearität gelegt, da für diesen eine eigene Korrektur entworfen wurde.

3.2.2.4.5.1 Eigenstrahlung und Hintergrundstrahlung

Das Gehäuse und die Umgebung des Spektrometers können zusätzliche modulierte Strahlung zum Detektor gelangen lassen, wenn mit unmodulierter Quelle gearbeitet wird (siehe Kapitel 3.2.2.4.2.1 oben). Diese Strahlung I_E kann die Konzentrationsmessung verfälschen, da sie das Verhältnis von ausgesandter Strahlung I_0 zur Strahlung am Detektor I verändert:

$$\frac{I + I_E}{I_0 + I_E} \neq \frac{I}{I_0} .$$

Gl. 24

Die Hintergrundstrahlung umfasst alle Strahlungsquellen, die im Gesichtsfeld des Spektrometers liegen, im Allgemeinen aber nicht quantifiziert werden können und sich auch in ihrer Pfadlänge einer Messbarkeit entziehen.

Die Eigenstrahlung kann kompensiert werden, indem ein Eigen- und Hintergrundstrahlungsspektrum ohne IR-Quelle aufgezeichnet und von den Messspektren abgezogen wird. Dieses Verfahren hat Einzug in die VDI-Richtlinie 4211 (VDI, 1998) und die Anleitung der US-EPA für FTIR-Messungen gefunden (RUSSWURM UND CHILDERS, 1996).

Das Vorgehen setzt aber voraus, dass die Messbedingungen bei der Aufnahme des Eigenstrahlungs- und der Messspektren gleich sind. Dies kann über den üblichen Zeitrahmen einer Feldmessung normalerweise nicht garantiert werden. Durch unterschiedliche Temperaturen kann z.B. die Gerätejustage geändert werden; durch unterschiedlichen Sonnenstand kann der Hintergrund des IR-Strahlers im Blickfeld des Spektrometers seine spektrale Zusammensetzung und Intensität ändern.

Deshalb muss nach Möglichkeiten gesucht werden, das Eigenstrahlungsspektrum zu skalieren. Weder der Entwurf der VDI-Richtlinie 4211 (VDI 1998) noch das "FT-IR Open-Path Monitoring Guidance Document" der US-EPA (RUSSWURM UND CHILDERS, 1996) zeigen Wege auf, wie das zu bewerkstelligen sein könnte.

In MÜLLER (1999) wird die total absorbierende CO₂-Linie bei 667 cm⁻¹ zur Skalierung verwendet: Auf Grund der starken Absorption muss die Intensität schon bei Atmosphärenbedingungen auf 0 gehen (Totalabsorption, siehe Seite 48). Durch die Eigenstrahlung ist das nicht der Fall. Nun kann das Eigenstrahlungsspektrum so skaliert werden, dass die Intensität wieder auf 0 gesetzt wird. Dabei wird allerdings ein Spektralbereich nahe der Grenzwellenlänge des Detektors verwendet, in dem das Signal und damit das Signal-zu-Rauschverhältnis sehr gering ist. Dadurch wird das abziehende Eigenstrahlungsspektrum mit schwankenden Skalierungsfaktoren versehen. Dies kann die Wiederholbarkeit der Auswertung verschlechtern.

Auch bauliche Maßnahmen am Spektrometer-Strahlengang, z.B. das Einfügen einer Blende *nach* dem Interferometer, führen zu einer Lösung: Da die Eigenstrahlung im Spektrometer hauptsächlich vom Lochrand der Eingangsblende (siehe z.B. Abbildung 19, Kapitel 5.1.1.1) und von Streulicht stammen sollte, könnte sie durch diese Blende *vor dem Detektor* ausgeblendet werden. Wenn der Lochrand dieser Blende vom Gesichtsfeld des Detektors mit erfasst wird, kann er bei der FT des Interferogrammes als Gleichspannungsanteil abgezogen werden.

3.2.2.4.5.2 Detektornichtlinearität

Die in der FTIR-Spektroskopie meist verwendeten gekühlten MCT-Detektoren stellen den höchsten Stand der Technik dar, sind aber nur bei geringem Lichteinfall linear. Bei höheren Strahlungsleistungen geht das Verhalten in eine Sättigung über. Leider verhalten sich Empfindlichkeit und Linearität gegenläufig. Die Nichtlinearität der Detektoren muss also in Kauf genommen werden, um eine hohe Detektivität zu erhalten. Der Vorschlag aus dem Entwurf der VDI-Richtlinie 4211 (VDI, 1998), nur im linearen Bereich des Detektors zu arbeiten, ist für diese Detektoren nicht praktikabel.

Im Spektrum kann die Nichtlinearität erkannt werden, weil auch unter der Abschnide-Wellenzahl des Detektors (der erst ab einer bestimmten Wellenzahl Strahlung detektieren kann) ein Signal zu sehen ist (CHASE, 1984). Wenn das ungestörte elektromagnetische Signal aus sinusförmigen Wellen zusammengesetzt ist, werden diese bei zu hohen Intensitäten gekappt und beginnen, einer Rechteckschwingung zu ähneln (GRIFFITH UND DE HASETH, 1986). Diese kann in einer Reihenentwicklung dargestellt werden aus einer Sinusschwingung gleicher Frequenz und höheren harmonischen. Die höheren Frequenzen können bei der Digitalisierung des Interferogrammes nicht mehr aufgelöst werden und werden bei der Fouriertransformation in das Bild des Spektrums gefaltet. Ein Beispiel gibt Abbildung 15.

Auch ABRAMS ET AL. (1994) haben diesen Effekt noch einmal bestätigt. In dieser Literaturstelle ist zu sehen, dass die Signalhöhe bei 0 cm^{-1} von der einfallenden Strahlintensität und damit dem Ausmaß der Nichtlinearität abhängt. Auch dort, wo die Strahlung durch die absorbierenden Gase total absorbiert wird, ist im Spektrum noch eine Intensität zu erkennen.

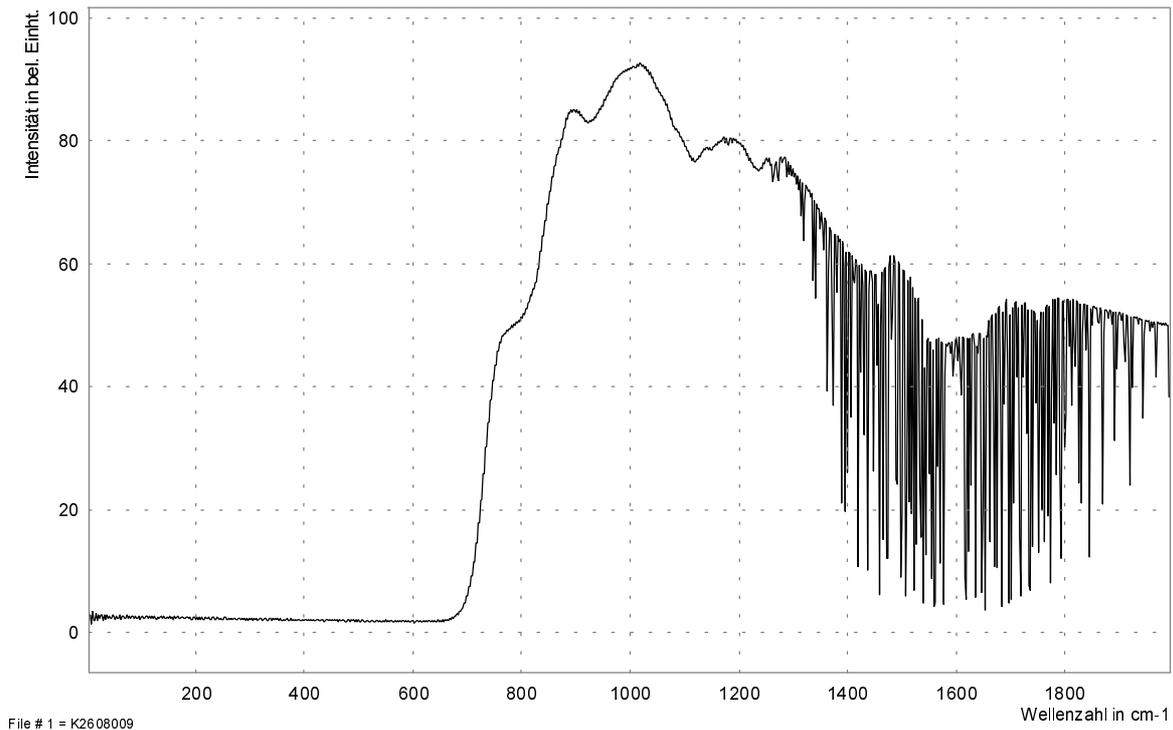


Abbildung 15: Beispiel für Nichtlinearität: Ausschnitt aus einem Gaszellenspektrum bei 3,5 m Länge des Absorptionspfades. Deutlich ist unter 650 cm^{-1} die Intensität zu erkennen, obwohl der Detektor in diesem Wellenzahlbereich keine Strahlung mehr aufnehmen kann.

Die physikalische Ursache ist die verkürzte Lebensdauer der im MCT-Detektor erzeugten Elektron-Lochpaare, verursacht eben durch die hohe Anzahl dieser Paare. Die Vernichtung der Ladungsträger erfolgt entweder durch Strahlungsrekombination oder durch Auger-Rekombination (BARTOLI ET AL., 1974). Die Leitfähigkeit des Detektors geht von einer linearen Abhängigkeit von der Einstrahlung bei mittleren optischen Flussdichten (10^{19} Photonen $\text{cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$) in eine Wurzelfunktion über (Strahlungsrekombination dominiert) und bei noch höheren in eine Funktion der dritten Wurzel der Flussdichte (Auger-Rekombination). Diese Ergebnisse wurden von BORELLO ET AL. (1977) für eine andere Materialzusammensetzung und damit andere optische Flussdichten bestätigt.

Die Nichtlinearität führt zu negativen Abweichungen vom Beerschen Gesetz (RICHARDSON ET AL., 1998a), die um so stärker auftreten, je höher die Absorbanz einer Linie ist. Ihre Kompensation kann versucht werden, indem Korrekturfaktoren so eingeführt werden, dass die Absorbanz bei einer bestimmten Wellenzahl wieder linear abhängig ist von dem Produkt aus Konzentration und Pfadlänge (RICHARDSON ET AL., 1998b). Dabei werden die Abweichungen von der Linearität des Beerschen Gesetzes gleich mit korrigiert, was von den Autoren nicht hervorgehoben wird. Die Korrektur gelingt allerdings nur, wenn die Messbedingungen immer gleich gehalten werden; eine

Forderung, die für ein mobiles Emissionsmessgerät, dass auch im Offenpfadmodus arbeiten soll, nicht aufrecht erhalten werden kann.

KEENS UND SIMON (1990) haben einen Korrekturalgorithmus patentieren lassen, der allerdings von anderen Autoren kritisiert wird (CARANGELO ET AL., 1992) und tatsächlich auf nicht nachzuvollziehenden Annahmen beruht. Hier werden die aufgezeichneten Interferogramme korrigiert. Auch der Vorschlag von CARANGELO ET AL. (1995) setzt voraus, dass sich der Arbeitspunkt des Detektors nicht ändert und damit auch die Messbedingungen; es wird ein Hardware-Eingriff in die Beschaltung des Verstärkers empfohlen, der sich aber in eine Software-Korrektur übertragen ließe. Auch für das Vorgehen von CURBELO (1993) gilt das vorher gesagte. Seine Korrekturmethode (die je nach Verstärkerschaltung des Detektors variieren) verlangen zudem ein Wissen über die Strahlungsstärke der IR-Quelle, was einen noch erhöhten Aufwand bei der Kalibration der Korrektur bedeutet.

Der Lösungsvorschlag von ABRAMS ET AL. (1994) baut auf einer Korrektur der Interferogramme mit Hilfe einer polynomischen Reihenentwicklung der eingestrahlten Intensität auf. Die Autoren bemängeln an ihren eigenen Ergebnissen, dass sie mit empirisch gefundenen Faktoren arbeiten müssen und damit entweder die falsche Intensität unter der Abschneidewellenzahl oder in den Bereichen mit Totalabsorption korrigieren können, aber nie beide gleichzeitig gleich gut.

3.2.2.4.5.3 Abweichungen vom Beerschen Gesetz

Der einfache lineare Zusammenhang zwischen der Absorbanz und der Konzentration eines Gases ist eine Annahme, die nur für geringe Absorbanzen gilt. Dieser Effekt tritt um so stärker zu Tage, je schlechter die Auflösung der Spektren verglichen mit der Halbwertsbreite der Absorptionslinien ist (MOSEBACH ET AL., 1996). Es lässt sich allerdings keine Absorbanzgrenze angeben, bis zu der das Beersche Gesetz gilt; diese ist abhängig von vielen Bedingungen und für jedes Gas und jede Absorptionslinie unterschiedlich.

Wird auf Grund einer hohen Gaskonzentration die gesamte eingestrahlte Lichtintensität absorbiert, spricht man von einer *Totalabsorption*. Eine Konzentrationsbestimmung ist dann nicht mehr möglich. Dies ist z.B. in Abbildung 9, Seite 48, zu sehen: zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} sowie zwischen 3600 und 3800 cm^{-1} wird sie durch H_2O hervorgerufen, um die 2350 cm^{-1} durch CO_2 . Durch die großen Absorptionskoeffizienten bei den genannten Wellenzahlen treten diese Totalabsorptionen schon bei Atmosphärenkonzentrationen auf.

3.2.2.4.5.4 Querempfindlichkeiten

Die Absorptionslinien verschiedener Gase können sich überlappen. Dieser Effekt kann verringert werden, wenn die Auflösung des Spektrometers hoch genug ist. Multivariate Auswertemethoden können auch bei der Überlappung von Linien angewandt werden. Bei univariaten Methoden ist große Sorgfalt auf die Auswahl der Linien zu legen.

3.2.2.4.5.5 Übertragbarkeit der Kalibration

Bei der Anwendung der Kalibration auf verschiedene Messungen gilt es zwei Aspekte zu beachten: Die Übertragbarkeit zwischen verschiedenen Spektrometern und die grundsätzliche Übertragbarkeit der Kalibration mit Hilfe einer Gaszelle auf Offenpfadmessungen.

Häufig werden zur Auswertung Kalibrationsspektren aus kommerziellen Spektren-Datenbanken verwendet oder mit Hilfe von Parameter-Datenbanken modelliert.

Diese Absorbanzspektren aus Spektren-Datenbanken werden mit unterschiedlichen Geräten bei unterschiedlichen Auflösungen aufgenommen. Ein Beispiel ist Infrared Analysis⁴, deren Hanst-Bibliothek der Software zu Grunde liegt, die mit dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät ausgeliefert wurde. Zur Aufnahme dieser Spektren wurden verschiedene Geräte eingesetzt, die sich in ihrer Gerätefunktion zu einander und zu dem von der LTW eingesetzten Spektrometer K300 unterscheiden.

Auch das US-Normungsinstitut NIST⁵ (National Institute of Standards and Technology) vertreibt eine Datenbank mit 21 flüchtigen organischen Stoffen, leider ohne Atmosphärogase (CHU ET AL., 1996). Die US-Umweltbehörde EPA⁶ (Environmental Protection Agency) gewährt via Internet Zugriff auf die Absorbanzspektren von über 100 Schadgasen, allerdings nur mit einer Auflösung von $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Diese Spektren zeigen z.T. starke Basislinienverschiebungen und deutliche Banden von CO_2 und H_2O .

Um aus Datenbanken spektraler Parameter, wie z.B. HITRAN 96 (siehe auch Kapitel 3.2.2.4.4.3), Spektren zu berechnen, gibt es verschiedene Programme. FASCODE⁷ ist in der militärischen Forschung auf Großrechenanlagen entstanden und besteht aus einer Vielzahl von Dateien ("Tapes" – Magnetbänder) und Programmen, die kompliziert in einander greifen. Das Programm kann nur Abschnitte von 20 cm^{-1} Länge bearbeiten. Auch das in Kapitel 3.2.2.4.4.3 erwähnte SFIT arbeitet mit diesem Code. Das Programm MALT (GRIFFITH, 1996) kann auch instrumentelle Li-

⁴ Infrared Analysis Inc., Anaheim, USA; neueste Auflage unter dem Markennamen "QASoft"; www.infrared-analysis.com

⁵ www.nist.gov

⁶ www.epa.gov

nienparameter mit verarbeiten. Beide Programme legen die HITRAN-Datenbank in der Version von 1992 zu Grunde, was die Anzahl der Gase einschränkt und die bekannten Unsicherheiten von HITRAN bei NH₃ mit einschließt.

Kalibrationsspektren für FTIR-Offenpfadmessungen werden grundsätzlich mit Gaszellen erstellt, ohne dass die Übertragbarkeit auf Offenpfadmessungen per se gewährleistet werden kann. Zwar ist den Autoren von Richtlinien zur Offenpfadmessung bei VDI-DIN und US-EPA (VDI 4211, 1998, U.S.-EPA, 1996, RUSSWURM UND CHILDERS, 1996) dieses Dilemma bekannt, es werden aber keine Lösungen vorgeschlagen. Lediglich die Stabilität der Messungen könnte mit periodisch in den Messpfad gehaltenen Folien, die im Spektrum charakteristische Signaturen hinterlassen, überprüft werden (RUSSWURM, 1997).

Eine weitere Möglichkeit der Kalibration wird darin gesehen, Zellen mit für Infrarotstrahlung durchlässigen Fenstern in den Strahlengang der Offenpfadmessung zu bringen (TATRY ET AL., 1999). Eine solche Anordnung könnte auch genutzt werden, um Vergleiche durchzuführen. Abgesehen davon, dass für den Strahldurchmesser der Offenpfadmessung (typisch 15-20 cm) sehr große und damit teure Fenster nötig sind, wird damit der prinzipielle Unterschied zwischen Gaszellen- und Offenpfadmessung aber nicht aufgehoben; dazu addiert sich die unterschiedliche Pfadlänge im absorbierenden Gas. Über einen direkten Vergleich von Offenpfad- und Gaszellenmessungen unter sonst gleichen Bedingungen wird bisher in der Literatur nicht berichtet.

3.2.2.4.6 Anforderungen an ein FTIR für landwirtschaftliche Quelltypen

Schon in Kapitel 3.2.1.1 wurden Anforderungen an Messtechniken zur Konzentrationsraten-Bestimmung an landwirtschaftlichen Quellen genannt. Die in Tabelle 2 genannten Anforderungen an die Messbereiche und Nachweisgrenzen bei den einzelnen Gasen lassen sich übertragen.

Allerdings muss beachtet werden, dass die bestimmte Konzentration umgekehrt proportional zur Pfadlänge ist (Gl. 17); je länger der Messpfad, desto niedriger ist in 0. Näherung die Nachweisgrenze der Konzentration. Deshalb wird man generell versuchen, niedrige Konzentrationen auf langen Messpfaden zu bestimmen. Der große Messbereich erfordert i. Allg. eine in großen Bereichen variable Pfadlänge, auch im Gaszellenbetrieb.

⁷ Department Of The Air Force, Phillips Laboratory (Afs), Hanscom Air Force Base, Massachusetts

Auch die Anforderungen für Ungenauigkeit, Auflösungsvermögen und Querempfindlichkeit bleiben bestehen. Bei diesen Parametern ist die maximale Auflösung des Gerätes eine wichtige Einflussgröße. Da die natürliche Breite der Absorptionslinien der untersuchten Spurengase ca. $0,2 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, sollte die Auflösung kleiner oder zumindest gleich diesem Wert sein.

Änderungen in Nullpunkt und Empfindlichkeit sowie Einflüsse auf Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit können sich dann ergeben, wenn bei der Konzentrationsbestimmung ein großer zeitlicher Abstand zwischen Hintergrundspektrum und Messspektrum besteht. Durch kleinste Änderungen in der Strahlführung, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Gerätes, kann es zu Änderungen der Intensität am Detektor kommen. Diese Änderungen erscheinen als Basislinienverschiebung im Absorptionsspektrum und können dort korrigiert werden. Das Problem tritt nicht auf, wenn das Hintergrundspektrum aus dem aktuellen Messspektrum gewonnen wurde (siehe auch Kapitel 3.2.2.4.4). Über einen längeren Zeitraum in der Größenordnung von einem Jahr können sich Änderungen der Detektorkennlinie ergeben. Dies kann sich auf die bestimmten Konzentrationen auswirken. Deshalb muss eine Kalibration von Zeit zu Zeit mit Prüfgasgemischen überprüft werden.

Die Umgebungsanforderungen in einem Stallgebäude oder im Freien können nur von den wenigsten FTIR-Geräten verkraftet werden. Die meisten waren bislang vor allem für den Laboreinsatz gedacht. Stallgebäude verlangen staubdichte, gasdichte Gehäuse, die in leicht korrosiver Gasumgebung Luftfeuchtigkeiten bis zu annähernd 100 % überstehen. Geräte, die für Offenzugmessungen konzipiert sind, sind zumindest spritzwasserfest. Es muss auch sichergestellt sein, dass das Gerät in einem Temperaturbereich von -10°C bis 40°C unbeeinträchtigt funktioniert. Vor allem Sonneneinstrahlung kann die interne Strahlführung verändern. Deshalb sollte eine Korrektur ohne Eingriff in das Gerät möglich sein.

Die Zeitauflösung, die ein FTIR-S bietet, hängt stark von seiner Bauweise und von der Computerleistung bei der Verarbeitung der aufgezeichneten Interferogramme ab. Dabei ist es üblich, mehrere scans zu mitteln. Um Tagesgänge verfolgen zu können, müssen die Interferogramme in Abständen von wenigen Minuten vorliegen.

Ein wichtiges Kriterium ist die Forderung nach der online-Analyse der Interferogramme. Hard- und Software des zur Datenverarbeitung angeschlossenen Computers müssen das Interferogramm in ein Spektrum umwandeln und in Echtzeit die Konzentrationen der gesuchten Gase anzeigen und abspeichern. Dies erspart zum einen eine umständliche Nachauswertung einer Unzahl von Spektren: Bei einer Messung über den Zeitraum einer Woche mit einer Messperiode von 3 min kämen z.B. 3360 Interferogramme zustande. Zum anderen erfordern die schwierigen Bedingun-

gen beim Aufbau von Versuchen in Ställen und im Freien eine dauernde Plausibilitätsprüfung der Ergebnisse.

Die oben genannten Forderungen können schließlich nur erfüllt werden, wenn bei der Probenahme weitere Anforderungen erfüllt werden: NH_3 muss, da es zur Absorption an Behälterwänden neigt, im Durchfluss gemessen werden. Ein Probentransport ist, das wird auch in KRAHL ET AL. (1995) bestätigt, nicht möglich. Auch die Schläuche gerade nicht beprobter Messstellen sollten gespült werden. Sämtliche Schlauchleitungen müssen beheizt sein, um die Kondensation von Wasser zu vermeiden, das NH_3 absorbiert. Die Schläuche müssen aus einem diffusionsdichten Material sein, an dem sich NH_3 nur schlecht anlagern kann.

3.2.2.5 Zusammenfassung und Bewertung: Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung

Nach dem die letzten Kapitel vor allem den Stand des Wissens zur FTIR-Messtechnik beschrieben, sollen hier die Ergebnisse aus allen Kapiteln zu den in der Agrarforschung eingesetzten Konzentrationsmesstechniken für Gase zusammengefasst werden.

Viele der bisher eingesetzten Geräte zur Bestimmung der NH_3 -Konzentration aus landwirtschaftlichen Quellen erfüllen die in Tabelle 2 genannten Anforderungen, vor allem an die Messgenauigkeit und Wiederholbarkeit, nicht oder nur zum Teil. Konvertertechniken kämpfen mit Querempfindlichkeiten und den allgemein schwierigen Stallluftbedingungen; elektrochemische Zellen werden mit der Zeit "vergiftet" und sind deshalb nur für Messungen geeignet, die nicht länger als eine Stunde dauern. Alle Filter-, Gaswaschflaschen-, Sammler- oder Denudertechniken müssen garantieren, dass das sammelnde Element nicht überladen wird; bei zu geringer Beladung allerdings steigt der Messfehler stark an. Hier ist auch die Zeitauflösung sehr grob. Die meisten Autoren versäumen es, von ihren Maßnahmen zur Qualitätssicherung zu berichten.

Bei den Techniken, die mit der Absorption von IR-Strahlung durch das Gas arbeiten, muss große Sorgfalt auf die Vermeidung von Querempfindlichkeiten gelegt werden; das ist bei der Verwendung von optischen Filtern mit ihrer schlechten Auflösung schwierig und im Optimierungskonflikt mit einer möglichst geringen Nachweisgrenze. Prinzipiell ist eine Querempfindlichkeits-Korrektur aber möglich, wenn es gelingt, die Störgaskonzentration unabhängig zu bestimmen.

Von den genannten Messgeräten und -techniken zur Konzentrationsbestimmung erfüllen nur die Geräte, die im IR-Bereich arbeiten, die Forderung nach einer Multigasanalyse. Zwar können mehrere Messgeräte parallel eingesetzt werden, der Aufwand zur Synchronisation der Datenaufzeichnung oder nachträglichen Auswertung ist aber beträchtlich.

Als einziges Gerät mit optischen Filtern, das im Bereich der Agrarforschung eingesetzt werden kann, erlaubt das PAS-IR-Gerät B&K 1302 eine Multigasanalyse. Dabei sind die optischen Filter in einem Rad angeordnet; so kann bei einer Probe für jedes Gas einzeln eine Analyse durchgeführt werden. Die Analyse der verschiedenen Gase könnte aber nur dann als zeitgleich betrachtet werden, wenn sich die Gaszusammensetzung in der Messkammer nicht ändern würde. Gerade bei NH_3 und H_2O sind aber solche Effekte durch Adsorption und Desorption an den Messkammerwänden zu beobachten (STEGBAUER, 1996). Eine Messung im Durchfluss durch die Kammer ist auf Grund des photoakustischen Sensors nicht möglich. Die Adsorptionseffekte können aber vernachlässigt werden, wenn die Kammer oft gespült wird und die ersten Messungen verworfen werden (HAIDN ET AL., 2000).

Von der Kalibration und Qualitätssicherung dieses Gerätes berichten STEGBAUER (1996) und KRAHL ET AL. (1995). Auch BRUNSCH (1997), RØM (1994), und KAISER (1999) gehen auf Probleme mit dieser Messtechnik ein. Allgemein muss auf Querempfindlichkeiten durch H_2O und CO_2 stark geachtet werden, die z.B. die Messung von N_2O in Stallluft unmöglich machen können (HAIDN ET AL., 2000).

In KRAHL ET AL. (1995) wird über die Anwendung von FTIR-Messtechnik in der landwirtschaftlichen Forschung berichtet. Die Arbeiten wurden in KRAHL ET AL. (1996) fortgesetzt. Hier wird ein Laborspektrometer mit einer Auflösung von min. $0,125 \text{ cm}^{-1}$ zusammen mit einer Gaszelle, deren Pfadlänge zwischen 4 und 12 m verstellt werden kann, eingesetzt. Über Kalibration und Qualitätssicherung wird in den o.g. Literaturstellen ausführlich berichtet. Für Messungen in Ställen muss das Gerät in einem Folienzelt aufgestellt werden. Offenpfadmessungen sind nicht möglich. Die maximale Pfadlänge von 12 m dürfte die Nachweisgrenze von NH_3 über dem Hintergrund liegen lassen; genaue Angaben werden aber nicht gemacht.

Zur Auswertung veränderten KRAHL ET AL. (1996) einen Algorithmus von HAALAND UND ESTERLING (1980, dort zitiert), der als Vorgänger der o.g. Arbeiten von Haaland zur multivariaten Auswertung ganzer Spektren gelten kann. Dabei wird eine univariate Methode, die mit Absorptionsspektren arbeitet, auf eine große Anzahl an Datenpunkten übertragen. Querempfindlichkeiten sollen vermieden werden, in dem einmal bestimmte Stoffkonzentrationen dazu benutzt werden, skalierte Kalibrationsspektren vom Messspektrum abzuziehen. Die Kalibration wurde an einer Gasmischstation durchgeführt, die allerdings die Beimischung von H_2O nur qualitativ erlaubt und auch für eine erste Kalibration des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers eingesetzt wurde (siehe Kapitel 5.1.2.5.1.4).

Die gleiche Auswertesoftware wird auch von AMON ET AL. (1996) verwendet. Auch die Kalibration wurde an der gleichen Gasmischstation durchgeführt. Zuletzt wurde 1999 von der Anwendung berichtet (AMON ET AL., 1999), die Messtechnik ist z.B. in AMON ET AL. (1997a) beschrieben. Die verwendete Gaszelle hat eine Pfadlänge von 8 m, die Auflösung beträgt $0,25 \text{ cm}^{-1}$.

HELLEBRAND UND KALK (2000), nutzen mit ihrem Spektrometer eine Auflösung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Die Gaszelle von 5 l Volumen bietet eine Pfadlänge von 20 m. Die Autoren schätzen ihre Fehler bei CH_4 , NH_3 und N_2O auf 20 % v.M., bei Konzentrationen im niedrigen ppm-Bereich auf bis zu 40 %. Da die Proben in Beuteln genommen werden und binnen 24 h ausgewertet werden, sollte die NH_3 -Messung obsolet sein. Auch von Kondensation in den Probenahmebeuteln wird berichtet, Wasser aber absorbiert NH_3 . Offenpfadmessungen sind, wie auch bei AMON ET AL. (1997A), nicht möglich.

Ein FTIR-Spektrometer mit 1 cm^{-1} Auflösung und zwei Gaszellen wurde von GRIFFITH UND GALLE (2000) eingesetzt. Dabei werden die Proben aus zwei verschiedenen Messstellen genommen und die beiden Gaszellen abwechselnd zum Spektrometer geschaltet. Die Zeitauflösung des Verfahrens beträgt 20 min. Es wurde versucht, mit diesem Verfahren und der Gradientendiffusion (siehe Kapitel 3.2.3.2.2.2) NH_3 -, N_2O - und CO_2 -Ausgasungen aus Böden zu bestimmen.

FTIR-Spektrometer werden außerhalb der Agrarforschung auch im Offenpfadmodus eingesetzt. WIEBE ET AL. (1990) berichten vom Vergleich verschiedener Messtechniken für NH_3 mit FTIR. Dabei wurde eine "offene Gaszelle", also ein System aus Spiegeln eingesetzt, das eine Basislänge von 25 m und einer Länge des optischen Pfades von 1150 m hatte. Die Auflösung betrug $0,125 \text{ cm}^{-1}$, die Ungenauigkeit wird mit 100 nmol/m^3 angegeben, das entspricht bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 hPa einem Wert von 2,4 ppm, die Nachweisgrenze mit 1,44 ppm. Die Vergleichsmethoden waren verschiedene Denuder- und Filtertechniken, die Unterschiede betragen im Mittel 20 % v.M.

In der Zusammenarbeit der Landtechnik Weihenstephan (LTW) mit dem Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung (IFU) wurde dort für Atmosphäregase das im Ursprung gleiche Programm wie von der LTW eingesetzt (allerdings ohne Kalibration und Korrekturen) oder das oben beschriebene SFIT. Weitere Veröffentlichungen beschäftigen sich z.B. mit der Benzol-emission aus Tankstellen (SCHÄFER ET AL., 1999).

PHILLIPS ET AL. (1997) haben sich vor allem mit Auswertesoftware beschäftigt und dabei ähnlich wie KRAHL ET AL., 1996 einmal bestimmte Konzentrationen genutzt, deren Spektrallinien vom übrigen Spektrum abzuziehen. Dabei wurden auch nichtlineare Effekte berücksichtigt. Weiter berichten WEBER ET AL. (1999) von Atmosphäregas-Messungen. Auch hier wird ein CLS-Algorithmus eingesetzt. Der Schwerpunkt der Arbeiten liegt auf der Kalibration und einem Ver-

fahren zur Simulation von Hintergrundspektren. Über die Kalibration von CH₄, CO und Ethylen berichten GÄRTNER ET AL. (1997). Auch hier wird die CLS-Methode angewandt. Zur Kalibration wird immer eine Gaszelle verwendet; die Übertragbarkeit der Gaszellenkalibration auf Offenzellmessungen wird aber von keinem der Autoren untersucht.

Für flüchtige organische Stoffe wurden Versuche z.B. von CARTER ET AL. (1992) durchgeführt, bei denen verschiedene FTIR-Geräte mit der Probenahme in Edelstahlkanistern und der Auswertung mit GC verglichen wurden. Die mittleren Abweichungen lagen bei 15 %.

Für landwirtschaftliche Quellen existiert also bislang kein optimiertes Multigas-Messverfahren, das die Genauigkeitsanforderungen aus Tabelle 2 erfüllt und sowohl offene Zellmessungen an diffusen Quellen als auch Gaszellenmessungen zur Probenahme an gerichteten Quellen erlaubt. Für den Einsatz an diffusen industriellen Quellen wird an Auswertprogrammen und Kalibrationen gearbeitet, ohne allerdings die Übertragbarkeit der Gaszellenkalibration auf Offenzellmessungen zu untersuchen. In der folgenden Tabelle 5 werden die Messtechniken, die grundsätzlich für Dauermessungen an landwirtschaftlichen Gasemissionsquellen geeignet sind, noch einmal miteinander verglichen.

Tabelle 5: Verschiedene Messtechniken zur Konzentrationsbestimmung bei landwirtschaftlichen Quellen, mit denen eine Dauermessung möglich ist.

Skalierung von – (nicht vorhanden, schwer möglich) bis +++ (sehr gut). Nur bei FTIR-Anwendungen werden Literaturstellen angegeben, da diese in dieser Arbeit eine besondere Rolle spielen.

Messtechnik	FTIR			PAS-IR Multigas-Analysat. (B&K 1302)*	PAS-IR NH ₃ -Analysator (MAC 2040)*	NH ₃ -Filter/-Gaswaschl./Denuder	NH ₃ -Konverter
	a)	b)	c)				
Literaturstelle →							
Anforderung lt. Tabelle 2							
Multigasanalyse	+++	+++	+++	+++	-	-	-
Messbereiche	++	++	+	+++	++	0	+
Nachweisgrenze	++	+	+	+	+	- ... +++ ¹	+++
Ungenauigkeit	++	++	-	+	+	+	++
Auflösung	++	++	-	+	+	-	++
Querempfindlichkeit	+++	++	?	+	+	0	0
Wiederholbarkeit	+++	+++	-	++	++	0	++
Drift	+++	+++	+++	++	++	++	0
Zeitauflösung	+++	+++	+++	+++	+++	-	+++
Berührungslose, offene Pfadmessung	-	-	-	-	-	-	-
Stalltauglichkeit	+	++	-	+++	+++	+	+
Online-Analyse	-	++	-	+++	+++	-	++
Messg. im Durchfluss	+++	+++	-	+	+	++	++

¹ im Optimierungskonflikt mit Zeitauflösung: Lange Messintervalle ⇒ niedrige Nachweisgrenze

a) KRAHL ET AL. (1996)

b) AMON ET AL. (1997a)

c) HELLEBRAND UND KALK (2000)

* B&K 1302: Beschreibung siehe oben; MAC 2040: Beschreibung siehe Seite 34

3.2.3 Bestimmung des Volumenstroms

Wie schon in Kapitel 3.1 auf Seite 23 dargelegt, wird die Bestimmung eines Gas-Massenstromes messtechnisch meist aufgeteilt in die Bestimmung der Konzentration und die des Volumenstromes.

3.2.3.1 Geführte Quellen

3.2.3.1.1 Anemometrie

An geführten Quellen wird der Volumenstrom meist mit Standardverfahren der Anemometrie bestimmt. Dabei wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Kanal gemessen und mit dem Kanalquerschnitt multipliziert. Als Messverfahren eignen sich Gesamtdrucksonden, Hitzdrahtanemometer, Normblenden, Differenzdruckmessung, Staudrucksonden, Flügelradanemometer und

Laser-Doppler-Anemometrie (LDA). Die Grundlagen der erstgenannten Verfahren sind z.B. in FIEDLER (1995) zusammengefasst. Wichtige Parameter sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Die Laser-Doppler-Anemometrie basiert auf dem Frequenzunterschied zweier in unterschiedlichem Winkel von Staubteilchen in der Strömung zurückreflektierten Laserstrahlen. Dieser Frequenzunterschied entsteht durch die Doppler-Verschiebung der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes, wenn es an einem bewegten Teilchen reflektiert wird. Der Vorteil liegt dabei vor allem in der berührungslosen Messung. Wegen seiner hohen Genauigkeit wird dieses Verfahren meist zur Kalibration eingesetzt.

Die meisten Messverfahren bestimmen die Strömungsgeschwindigkeit nur an einem Messpunkt. Für die Ermittlung mittlerer Strömungsgeschwindigkeiten genügt es im Allgemeinen nicht, die Luftgeschwindigkeit an einem Punkt im Kanal zu bestimmen; es muss über mehrere geeignet gewählte Punkte gemittelt werden. Ist das Strömungsprofil in einem zylindrischen Kanal rotations-symmetrisch, können die Messpunkte entlang eines Radius' z.B. nach der Schwerlinienregel angeordnet werden (FIEDLER, 1995). Für rechteckige Kanalquerschnitte bietet sich eine Netzmessung nach VDI 2640 an (VDI, 1983). Ändern sich die Strömungsverhältnisse während der Messzeit, muss eine solche Messung kontinuierlich erfolgen.

Für Querschnitte < 75 cm oder Kanäle, die auf solche Querschnitte verengt werden können, eignen sich Messventilatoren. Das sind im Prinzip Flügelrad-Anemometer, die den gesamten Kanalquerschnitt abdecken. Auf diese Weise wird die Mittelung mechanisch durchgeführt. Das gleiche gilt für Wilson-Staudruckgitter. Hierbei wird das Prinzip der Straudrucksonde verwendet, wobei sich aber an einem Rohrnetz im Kanalquerschnitt viele Öffnungen in Richtung der Strömung befinden.

Tabelle 6: Wichtigste anemometrische Messverfahren (Daten nach FIEDLER, 1995 und OUWERKERK, 1993) mit Hauptparametern

Messtechnik	Messbereich	Ungenauigkeit	Bemerkungen
Messventilatoren	0,4 - 20 m/s	1% im Labor, unter Stallbedingungen 5%	Messung über den gesamten Kanalquerschnitt
Gesamtdrucksonden	1,5 - 50 m/s	1%	Punktförmige Messung, u.U. Ungenauigkeit -25%
Hitzdrahtanemometer	0,05 - 20 m/s	1,5 - 25 % ¹	Punktmessung
Normblende	> 2m/s (Stallbedingg.)	3-5 %	empfindlich gegen Beschädigung am Blendenrand
Differenzdruckmessung	Abhängig v. Einbau	10 %	
Staudrucksonden	> 2m/s bei Stallbedingungen	2 %	
LDA	bei f = 1000 mm bis zu 291 m/s	0,1 %	berührungslose Messung
Flügelrad-Anemometer	0,2 - 20 m/s	2 - 25 % ¹	punktueller - netzförmige Messung

1) bei inhomogenen Strömungsverhältnissen im Abluftkanal und nur einem Messpunkt

3.2.3.1.2 Bilanzierungsverfahren

Andere Verfahren beruhen auf Bilanzierungsmethoden. So wird z.B. aus der CO₂-oder H₂O-Konzentration in der Abluft aus Ställen auf den Volumenstrom geschlossen, in dem die CO₂-oder H₂O-Produktion der Tiere abgeschätzt wird. Ähnlich beruht die Wärmebilanz-Methode auf einer Temperaturmessung in Abluft und Zuluft und auf der Abschätzung der Wärmeleistung der Tiere. Die Ungenauigkeiten sind z.B. in HINZ ET. AL. (1995) abgeschätzt. Dort werden Spannen von ± 20 % angegeben. Bisher unveröffentlichte Arbeiten an der Landtechnik Weihenstephan und des Institutes für Landtechnik Bornim (ATB) schätzen Ungenauigkeiten von ± 40 %⁸.

Zu den Bilanzierungsmethoden gehören auch die Tracergas-Verfahren. Sie werden nicht nur bei geschlossenen Gebäuden mit geführter Abluft eingesetzt, sondern auch bei natürlich gelüfteten Bauten untersucht. Dazu wird ein geeignetes Gas, das keine anderen Quellen im Gebäude hat, dort ausgebracht und die Konzentration an geeigneten Stellen des Gebäudes bestimmt. Man unterscheidet (RATSCHEN, 1995 oder MÜLLER ET AL. 1995):

⁸ Mündliche Mitteilung von S. Nesper und B. Rathmer, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Freising-Weihenstephan und schriftliche Mitteilung von H. J. Müller, ATB Potsdam-Bornim

- Die Abklingmethode: Das Gas wird zur Zeit $t = 0$ impulsartig ausgebracht, so dass sich eine Anfangskonzentration c_0 einstellt. Danach klingt diese Konzentration exponentiell ab, so dass für die Konzentration der Raumluft c_R im Raumvolumen V_R gilt:

$$c_R(t) = c_0 \cdot e^{-\frac{\dot{V}}{V_R} t}; \quad \text{Gl. 25}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich über die Messung von c_R der Volumenstrom \dot{V} bestimmen.

- Die Anstiegsmethode: Das Tracergas wird ab einem bestimmten Zeitpunkt mit einem konstanten Massestrom für eine gewisse Zeit zugeführt. Dann gilt für c_R :

$$c_R(t) = c_\infty (1 - e^{-\frac{\dot{V}}{V} t}) \quad \text{Gl. 26}$$

c_∞ ist die Konzentration, die sich nach unendlich langer Zeit einstellen würde.

- Die Methode der konstanten Zuführung: Auch hier wird das Tracergas konstant zugeführt. Anschließend wird abgewartet, bis sich eine konstante Konzentration eingestellt hat. Dann gilt, wenn der Massestrom des zugeführten Tracergases \dot{m}_T ist:

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}_T}{c_\infty}. \quad \text{Gl. 27}$$

- Die Methode der konstanten Tracergaskonzentration: Dabei wird die Konzentration des Tracergases konstant gehalten. Der Tracergasstrom wird gemessen. Für den Volumenstrom gilt:

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}_T}{c_{out} - c_{in}}, \quad \text{Gl. 28}$$

mit den Zu- und Fortluftkonzentrationen c_{in} und c_{out} .

Für alle Methoden müssen folgende Annahmen gemacht werden:

- es gibt keine unbekannte Senke für das Tracergas, z.B. durch Ad- oder Absorption, im Gebäude;
- es gibt keine unbekannte Quelle des Tracergases im Gebäude;
- die Zuluft enthält das Tracergas nicht;
- das Tracergas ist optimal mit der Raumluft vermischt (die Innenraumkonzentration ist an allen Orten gleich und gleich der Fortluftkonzentration).

Vor allem die letzte Voraussetzung ist in großen Gebäuden, z.B. Ställen, nur schwer zu erfüllen. Trotzdem wird versucht, Tracergase für die Volumenstrombestimmung an Ställen anzuwenden. Dabei werden meist SF_6 oder radioaktives Krypton eingesetzt. SF_6 kann entweder durch die Ab-

sorption im Infraroten oder mit Hilfe von Massenspektrometern bestimmt werden. Zur Bestimmung der γ -Strahlung von Krypton werden Zählrohre eingesetzt.

In Tabelle 7 sind die wichtigsten Bilanzierungsmethoden zusammengefasst. Die Daten stammen aus den o.g. Literaturstellen und mündlichen Erfahrungsberichten anderer Arbeitsgruppen in Deutschland.

Tabelle 7: Bilanzierungsmethoden zur Volumenstrombestimmung aus Gebäuden

Messtechnik	Messbereich	Ungenauigkeit	Bemerkungen
Tracergas	> 0 m/h	5 bis 40 %	Problem der homogenen Mischung im Gebäude
CO ₂ -Bilanz		bis 40 %	
Wärmebilanz	aktuelle Lüftungsrate nur sehr eingeschränkt schätzbar, große Ungenauigkeit		

3.2.3.2 Diffuse Quellen

Bei Quellen ohne erzwungene und geführte Abluftwege ist die Bestimmung der abtransportierten Gasmenge ungleich schwieriger. Deshalb soll im folgenden detaillierter darauf eingegangen werden.

Bei den landwirtschaftlichen Quellen lassen sich vor allem zwei Quellfamilien ausmachen: Zum einen frei belüftete Gebäude, z.B. Ställe, zum anderen bodennahe Quellen, z.B. begüllte Felder oder Mistmieten.

3.2.3.2.1 Frei belüftete Gebäude

3.2.3.2.1.1 Bilanzierungsmethoden

Viele Stallbauten werden ohne erzwungene Lüftung, z.B. durch Ventilatoren, ausgeführt. Dabei kann es sich um Gebäude mit Abluftschächten, in denen sich durch Druck- und Temperaturunterschiede ein Kamineffekt einstellt, handeln; auch die Trauf-First-Lüftung gehört dazu. In der Geflügelmast und in letzter Zeit auch bei der Schweine- und Rinderhaltung werden vermehrt sog. Louisiana-Ställe errichtet, bei denen ein oder zwei Seitenwände fehlen und durch variable Windschutzeinrichtungen ersetzt werden.

Da definierte Abluftöffnungen fehlen, muss z.B. auf Bilanzmethoden (siehe Kapitel 3.2.3.1) zurückgegriffen werden. Die größte Unsicherheit entsteht hier, weil der jeweilige zu bilanzierende Stoff- oder Energiestrom nicht in homogener Anfangskonzentration vorliegt. Bei der CO₂- oder Wärmebilanz bestehen weitere Unsicherheiten in der Bestimmung der Quellterme. Trotzdem wird diese Methode immer noch eingesetzt (z.B. OUWERKERK UND PEDERSEN, 1994).

BRUNSCH ET AL. (1995) vergleichen die o.g. drei Bilanzierungsmethoden in zwei Ställen über einen Zeitraum von 10 Tagen. Hierbei ergeben sich je nach zu Grunde gelegter Bilanzierungsmethode zur selben Zeit und im selben Versuchsstall erhebliche Unterschiede im Volumenstrom. Durch die Wärmebilanzmethode erhält man einen ca. 20 – 30 % höheren Volumenstrom gegenüber der CO₂-Bilanzmethode, durch die Wasserdampfbilanzmethode ergeben sich 2 bis 3-mal höhere Volumenströme als bei der CO₂-Bilanz. Außerdem können nicht alle im Stall vorhandenen Quellen und Senken bekannt sein oder sie sind schlecht quantifizierbar und somit mit hohen Fehlern behaftet (HINZ ET AL., 1995).

Um Tracergase möglichst homogen auszubringen, werden Dosiersysteme mit vielen Öffnungen verwendet (z.B. HOFFMANN UND SEIPELT, 1998 oder BREHME, 1997). Man steht aber vor dem Problem, dass die Orte der Injektion des Tracergases und die der Konzentrationsbestimmung geschickt gewählt werden müssen. Dabei kann man sich nur auf Erfahrungswerte verlassen. Es wird versucht, die Injektion in den Zuluftstrom vorzunehmen und die Konzentration in den Abluftöffnungen zu bestimmen. Je nach Windverhältnissen (die sich auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden ändern können) kann sich aber eine Abluft- in eine Zuluftöffnung verwandeln und umgekehrt.

Ein weiteres Problem besteht in der Bestimmung der Konzentrationen, die den einzelnen Volumenströmen zugeordnet werden. Im Prinzip muss eine beliebig hohe Anzahl von Messstellen Flächenabschnitten in den Öffnungen des Stalles zugeschrieben werden, und es muss durch die Volumenstrommessung bekannt sein, ob es sich um eine Zu- oder Abluftöffnung handelt. Weiter müssen Kurzschlüsse der Strömungsführung ausgeschlossen sein, wie sie in der Praxis häufig auftreten.

Um möglichst viele Öffnungen zu erfassen, wird versucht, eine große Anzahl von Geschwindigkeits- oder Druckdifferenzsensoren an möglichst vielen Öffnungen eines Stalles anzubringen. Veröffentlichungen, auch über Vergleiche mit anderen Methoden, existieren aber noch keine⁹.

3.2.3.2.1.2 Einhausung

Eine weitere Methode in der Emissionsratenbestimmung aus frei belüfteten Ställen besteht in der Einhausung des Stalles oder Teilen davon. Danach kann die Emissionsrate wie bei Gebäuden mit geführter Abluft bestimmt werden (HAIDN ET AL., 2000). Natürlich werden die Umgebungsbedingungen, die die Emission beeinflussen (Temperatur, Strömungsverhältnisse, ...), durch die Ein-

⁹ Mündliche Mitteilung von A. Brehme, Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) Braunschweig-Völkenrode, und von H. van den Weghe, Forschungs- und Studienzentrum für Veredlungswirtschaft Weser/Ems, Vechta, Universität Göttingen

hausung geändert. Über eine Regelung der Lüftung kann aber versucht werden, diese Parameter an die Bedingungen von offenen Gebäuden anzupassen.

3.2.3.2.1.3 Tracergasemission für Verdünnungsfaktoren

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Tracergas möglichst homogen und in der Art und Lage der Dosierung angepasst an die Gegebenheiten der vorliegenden Emissionsquelle entweichen zu lassen. Dann kann die Tracergas- *und* die Schadgaskonzentration im Abwind der Quelle ermittelt werden; aus dem Vergleich der Konzentrationen mit der bekannten Emissionsrate des Tracergases kann die des Schadgases bestimmt werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die beiden Gase gleiche chemische und physikalisch Merkmale bzgl. ihrer Ausbreitung aufweisen.

3.2.3.2.1.4 Meteorologische Methoden

Diese Methoden werden bisher nur für bodennahe Quellen angewandt. Deshalb wird hier auf Abschnitt 3.2.3.2.2 verwiesen.

3.2.3.2.2 Bodennahe Quellen

Die wichtigsten bodennahen Quellen sind offene Lagerstätten von tierischen Exkrementen und die Emissionen während und nach der Ausbringung dieser Exkremente. Das folgende gilt für beide Arten.

3.2.3.2.2.1 Einhausung mit Kammertechniken

Grundsätzlich wird versucht, die diffuse Quelle einzuhausen und so in eine Quelle mit geführter Abluft umzuwandeln, dass die Bedingungen denen ohne Einhausung entsprechen. Dabei kann das Gehäuse entweder

- mit Unterdruckentlüftung (dynamische Kammer, "Windtunnel") oder
- geschlossen (statische Kammer)

betrieben werden.

Aussagen über die Genauigkeit dieser Messtechnik werden in Form einer Wiederfindungsrate gemacht. Diese ist der Quotient aus einer bekannten zugeführten Masse von NH_3 in die Kammer und der gemessenen Masse im Luftstrom aus der Kammer; sie wird im Allgemeinen in Prozent angegeben. Das dynamische Zeitverhalten kann damit aber nicht beurteilt werden. Bei Versuchsreihen wird die Variation der Messergebnisse als Variationskoeffizient (VK) wiedergegeben, also dem Koeffizienten aus Standardabweichung und Mittelwert einer Messreihe in Prozent.

Dynamische Kammer

Die Kammer wird mit einem voreingestellten Volumenstrom durchströmt. Dabei ist auf eine gleichmäßige horizontale Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit zu achten. Der Volumenstrom wird am Auslass der Kammer gemessen. Am Ein- und Auslass wird auch die Konzentration der Zu- und Fortluft gemessen. Dynamische Kammern werden bei größeren Quellstärken eingesetzt, bei denen in geschlossenen Kammern schnell eine Sättigung der Schadgaskonzentration erreicht würde. Oft werden diese Systeme auch Windtunnel genannt. Die im Allgemeinen durchsichtigen Kammern werden dicht auf den Boden aufgesetzt, der die Quelle, z.B. ein begülltes Feld oder eine Mistmiete, enthält. Dabei werden Flächen bis zu 18 m^2 von einer Kammer bedeckt (AMON ET AL., 1996), eine typische Größenordnung ist aber 1 m^2 .

Schon 1974 verwendete KANEMASU solche Tunnel, um CO_2 -Emissionen aus Böden zu bestimmen. Auf die NH_3 -Emission nach Gülleapplikation wurde diese Technik das erste mal von LOCKYER (1983) in England angewandt. Sein System besteht aus einem halbrunden durchsichtigem Tunnel (Polykarbonat) und einem Rohrstück mit der Probenahme. Die beprobbare Grundfläche beträgt 1 m^2 . Die NH_3 -Konzentration wird mit Gaswaschflaschen oder einer Denuder-Technik (eine Säurevorlage fließt entlang einer Edelstahlspirale in einer Röhre im Gegenstrom zur Fortluft und wird kontinuierlich analysiert) bestimmt, allerdings nur in der Fortluft. Dabei wird ein kompliziertes System aus Röhren, Pumpen und Vorratsbehältern eingesetzt. Bei Versuchen mit vorbestimmten Ammoniumlösungen ergab sich eine Wiederfindungsrate von 85%.

KATZ (1996) arbeitete mit leicht modifizierten Tunneln nach LOCKEYER (1983); er gibt Wiederfindungsraten von 85, 110 oder 111 % an (entspricht einem Variationskoeffizient VK von 14,4 %). Bei Versuchen in 7 gleichen Tunneln mit standardisierter Ausbringung in den Tunneln ergab sich ein VK von 3,4 %.

Die Bauweise von Lockyer wurde in Frankreich auch von MOAL ET AL. (1995) verwendet. Dabei wurde die NH_3 -Konzentration mit Gaswaschflaschen nur an einem der drei parallel aufgestellten Tunnel in der *Zuluft* gemessen; gleiches gilt für den Volumenstrom. Wiederfindungsraten werden hier nicht angegeben.

VAN DER WEERDEN ET AL. haben 1996 das obige Windtunnelsystem und eines von Lockyer (mit Konzentrationsbestimmung auch in der Zuluft) verglichen. Nach Korrekturen für während den Versuchen zu Tage getretene Lecks im Strömungsweg ergaben sich Wiederfindungsraten von 75,5 bis 100,7 % (VK = 15 %) für den englischen und 81,5 bis 99,0 % (VK = 10 %) für den französischen Tunnel.

AMON ET AL. (1996) stellen einen Windtunnel aus Polykarbonatplatten mit einer Grundfläche von 3 m x 6 m vor. Die Konzentration der Zu- und Fortluft wird mit einem Labor-FTIR-Spektrometer gemessen. Über Versuche zur Wiedefindungsrate wird nicht berichtet.

SCHIRMER ET AL. (1997) haben das "Hohenheimer Windtunnelsystem" von WALTER ET AL. (1994) und FALK (1994) weiterentwickelt. Die Luft wird über ein 5,5 m hohes Rohr angesaugt. Eine Messfläche von 2 m² wird mit Plexiglas oder Polyethylen eingehaust. Die Zuluft- und die Fortluftkonzentration (letztere nach einem Konfusor) wird nicht mehr mit Leitfähigkeitssensoren, sondern mit Gaswaschflaschen bestimmt. Die Wiederfindungsraten schwanken zwischen 32 und 126 % (REITZ (geb. SCHIRMER) 2000), der VK schwankt bei den einzelnen Versuchen zwischen 8 und 32 %, der Mittelwert aus den VK beträgt 21,8 %.

LOUBET ET AL. (1999a) haben einen Lockyer-Windtunnel weiterentwickelt, um die Probenahme und Durchmischung sowie die Volumenstrombestimmung zu verbessern. Dabei wurde mit CO₂ als Versuchsgas gearbeitet. Die simulierten Wiederfindungsraten lagen danach bei 101 %. In weiteren Experimenten (LOUBET ET AL., 1999b) wurde an Hand der Gase CO₂ und H₂O der Einfluss des Windtunnels auf die Versuchsbedingungen untersucht. Je länger der Tunnel ist, desto geringer wird der Einfluss der Außenwände auf die Ausbildung der Strömung. Erst am Ende des 1,5 m langen Tunnels bildet sich eine atmosphärische Grenzschicht über der emittierenden Oberfläche, die der Grenzschicht ohne Windtunnel gleicht.

Statische Kammern

Statische Kammern werden vor allem für geringere Quellstärken eingesetzt. Wieder wird die Kammer dicht auf den Boden aufgesetzt. Danach wird in regelmäßigen Abständen die Konzentration gemessen. Aus dem Konzentrationsanstieg Δc über die Zeit t kann bei bekanntem Messvolumen auf die Emissionsrate Q geschlossen werden:

$$Q = \frac{\Delta c \cdot V}{\Delta t} = \frac{\frac{\Delta m}{V} \cdot V}{\Delta t} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad \text{Gl. 29}$$

Solange die Konzentration sich mit der Zeit linear ändert, wird davon ausgegangen, dass die Diffusionsprozesse aus dem Boden nicht durch die Konzentration in der Kammer beeinflusst werden:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \dot{m} \quad \text{für} \quad c(t) \propto t \quad \text{Gl. 30}$$

Der Vorteil dieser Technik liegt in der Anreicherung der Konzentration. Das macht auch bei geringen Quellstärken eine Messung möglich, weil ein deutlicher Unterschied zur Hintergrundkonzentration des in Frage kommenden Gases erzeugt wird. Ist die Quellstärke zu hoch, wird sich

kein linearer Verlauf der Konzentration über der Zeit einstellen. Dies gilt normalerweise für das in hohen Quellstärken emittierte NH_3 . Statische Kammern werden vor allem eingesetzt, um N_2O -Flüsse aus Bodenquellen zu bestimmen.

Über die Anwendung einer "Mega-Chamber" von 28 m Länge berichten GALLE ET AL. (1994). Mit Hilfe der langen Kammer von 64 m² Grundfläche sollte die Inhomogenität der Bodenquellen besser ausgeglichen werden.

3.2.3.2.2 Meteorologische Methoden

Auch bei dieser Technik lassen sich im wesentlichen zwei Herangehensweisen unterscheiden:

- Mikrometeorologische Methoden, bei denen Konzentrationsunterschiede in unterschiedlicher Höhe und Entfernung bezogen auf den Quellort herangezogen werden, um zusammen mit meteorologischen Daten eine Emissionsrate zu errechnen, und
- Ausbreitungsmethoden, die ein Ausbreitungsmodell verwenden, um die Konzentration an Messpunkten in frei wählbarer Höhe und Entfernung bezogen auf den Quellort zu beschreiben und dann von den dort *gemessenen* Konzentrationen auf die tatsächliche Emissionsrate zurückzuschließen.

Mikrometeorologische Methoden

DENMEAD ET AL. (1977) haben mit einer Massenbilanz-Methode die NH_3 -Emission nach der Injektion von wasserfreiem Ammoniak-Dünger untersucht. Dabei wurde ein Sensormast mit Schalenkreuz-Anemometern und passiven NH_3 -Sammlern auf 4 Höhen (max. 2,24 m) bestückt und an der Leeseite des Feldes aufgestellt (Abbildung 16).

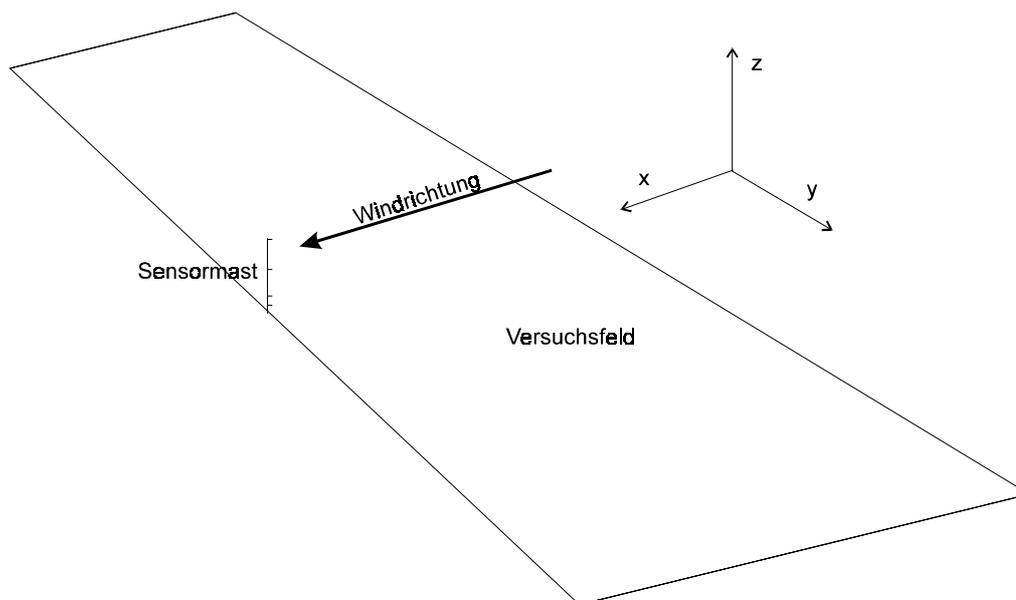


Abbildung 16: Prinzipieller Aufbau der Massenbilanzmethode (nach DENMEAD ET AL., 1977)

Für die Berechnung wird vereinfachend davon ausgegangen, dass

- das emittierte NH_3 nicht höher steigt als der Mast,
- horizontale Diffusion vernachlässigt werden kann,
- laterales Mäandern der von jedem Punkt ausgehenden Abgasfahnen vernachlässigt werden kann,
- die Konzentration über die gesamte Länge des Feldes gleich verteilt ist wie beim Schnitt auf Höhe des Sensormastes,
- die Konzentration in der Zuluft bekannt bzw. auf Hintergrundniveau ist.

Die Emissionsrate pro Fläche Q_A wird dann nach DENMEAD ET AL. (1982) und RYDEN und MC-NEILL (1984) angesetzt zu:

$$Q_A = \frac{1}{x_0} \int_{z_0}^Z u(z)c(z)dz, \quad \text{Gl. 31}$$

wobei Z die Höhe des Mastes ist (z ist die Höhenkoordinate, x die Breitenkoordinate), u die mittlere Windgeschwindigkeit pro Probenahme-Intervall und c die mittlere Konzentration. Die Länge x_0 ist die Entfernung vom luvseitigen Rand des Feldes zum Mast, z_0 die Höhe mit Windgeschwindigkeit 0. Diese flächenbezogene Emissionsrate durch die "Kontrollfläche", aufgespannt durch den Mast entlang der Feldlänge, ist gleich der Emissionsrate vom Feld.

Die gleiche Methode wurde auch in DENMEAD ET AL. (1982) angewandt, um die NH_3 -Emissionen aus Mais nach der Berechnung mit ammonium-angereichertem Wasser zu ermitteln. RYDEN und MCNEILL (1984) haben diese Massenbilanz-Methode angewandt, um die NH_3 -Emission von Weideland zu bestimmen. Dabei wurde auch auf der Luvseite ein Sensormast aufgestellt. Zur Bestimmung der NH_3 -Konzentration wurden Gaswaschflaschen eingesetzt.

WILSON ET AL. (1983) haben diese Methode mit ihrer Z-inst-Methode verglichen. Dabei wurde von einem runden Plot mit Radius 25 m ausgegangen, in dessen Mitte der Mast aufgestellt wurde. Dadurch bleibt unabhängig von der Windrichtung die Länge x_0 gleich. Wieder wurden Gaswaschflaschen zur Bestimmung der NH_3 -Konzentration eingesetzt.

Die Z-inst-Methode geht von einem bestimmten Profil von E_F entlang der Höhe des Mastes aus, das von der Bodenrauigkeit und der Monin-Obukhov-Stabilitätslänge L , die die meteorologischen Bedingungen kennzeichnet, abhängt (WILSON ET AL., 1982). Dabei gibt es eine Höhe Z_{inst} , bei der $c(z)$ kaum mit L variiert. Dadurch reduziert sich der Messaufwand auf die Position dieser Höhe. Z_{inst} lag bei diesem Versuch bei einer Höhe von 1,23 m. Der Vergleich ergab eine maximal 20 %-ige Abweichung der beiden Methoden voneinander.

WILSON und SHUM (1992) haben die Massenbilanz-Methode mit Hilfe eines Lagrange-Ausbreitungsmodells noch einmal theoretisch untersucht und schätzen die Ungenauigkeit auf 20 %, wenn der Radius des Plots mindestens 20 m beträgt. Große Bodenrauigkeiten verlangen dabei größere Radien.

Um mit einer größeren Anzahl von Plots arbeiten zu können, haben GORDON ET AL. (1988) versucht, das dem Z-inst-Modell zu Grunde liegende Ausbreitungsmodell für Plots mit einem Radius von 3,5 m neu zu berechnen. Dabei trat ein großer Unterschied zwischen der 2-dimensionalen (WILSON ET AL., 1982) und einer dreidimensionalen Simulation zu Tage. Z_{inst} wurde bei 0,125 m festgelegt.

Der Versuch zeigte, dass die höhere Anzahl an Versuchsflächen, ermöglicht durch den kleinen Radius der Fläche, durch große Variabilität zwischen den Plots kompensiert wurde. Mit der Methode sind Unterschiede in der Emissionsrate, die kleiner als 30 % sind, statistisch nicht absicherbar.

Zu den mikrometeorologischen Methoden gehört auch die der Gradientendiffusion (BLESS, 1990, DEANMED, 1995 und GRIFFITH UND GALLE, 2000). Dabei wird der Gradient der Gaskonzentration $\partial c / \partial z$ entlang der Höhe eines Mastes mit dem Diffusionskoeffizienten K_g des Gases multipliziert:

$$Q = \frac{\partial c}{\partial z} \cdot K_g \quad \text{Gl. 32}$$

Der Diffusionskoeffizient wird aus meteorologischen Parametern (Sonneneinstrahlung, Bodentemperatur, Lufttemperatur, Gradient der Luftfeuchte und Temperatur), die mit hoher Genauigkeit bestimmt werden müssen, ermittelt. Es handelt sich dabei nicht um molekulare Diffusion, sondern um die von Luftwirbeln. Da K_g nicht bekannt ist, wird angenommen, dass sich ein Tracergas oder die Diffusion von Wärme oder Impuls genauso verhält und hier die Diffusionskonstante bestimmt.

Die Eddy-Correlation-Methode bildet als Maß für die Emissionsrate die Kovarianz aus der Fluktuation von Konzentration c und vertikaler Windkomponente w . Dazu sind für w und c Messungen mit einer Zeitauflösung von 0,05 s nötig. Für die Windgeschwindigkeit bieten sich dazu akustische Geräte an, für die Konzentration z.B. TDL-Geräte (Tunable Diode Laser), die aber noch in der Erprobungsphase sind.

Für die Berechnung wird zwischen einem mittleren Wert für Konzentration und Windgeschwindigkeit (gekennzeichnet durch Querstriche über den Variablen) und einem Fluktuationsanteil (gekennzeichnet durch Striche hinter den Variablen) unterschieden. Dann lautet die Grundgleichung für den flächenbezogenen Massenfluss:

$$Q_A = \overline{w} \overline{c} + \overline{w'c'} \quad \text{Gl. 33}$$

Problematisch ist dabei die Bestimmung der mittleren vertikalen Windgeschwindigkeit, die normalerweise nahe Null liegt, aber durch Multiplikation mit der mittleren Konzentration einen in der gleichen Größenordnung liegenden Anteil zu Q_A wie die Fluktuationsanteile verursachen kann (DEANMED, 1995); \overline{w} kann aber durch die Messung von Wärme- und Wasserdampfströmen bestimmt werden.

Die Methode der Eddy Accumulation vermeidet die Notwendigkeit einer schnellen Konzentrationsbestimmung, in dem Sammelproben hergestellt werden. Durch sehr schnell schaltbare Ventile wird je ein Gasbehälter für aufsteigende oder absteigende Windrichtung gefüllt und später als Sammelprobe analysiert (DEANMED, 1995).

Ausbreitungsmethoden

Ausbreitungsmodelle errechnen abhängig von meteorologischen Bedingungen bei bekannter Quellstärke die Konzentration an einem Punkt in der Abluftfahne. Zur Berechnung einer Emissionsrate wird dieses Verfahren umgekehrt: Aus der gemessenen Konzentration an (möglichst vie-

len) Messpunkten in der Abluftfahne wird auf die Emissionsrate geschlossen ("invertierte Ausbreitungsrechnung").

In der Literatur wird meist zwischen Gaußschen, Lagrangeschen und Eulerschen Ausbreitungsmodellen unterschieden.

Gaußsche Ausbreitungsmodelle gehören zu den *statistischen* numerischen Modellen (EMEIS, 1997 oder SEINFELD und PANDIS, 1998). Sie basieren auf der Diffusionsgleichung für eine vorhandene Konzentration c , die durch die Massenerhaltung vorgegeben ist:

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z}, \quad \text{Gl. 34}$$

mit u , v und w als den Windgeschwindigkeiten in x , y und z -Richtung. Bei der Lösung dieser Gleichung für eine mittlere Windgeschwindigkeit \bar{u} in x -Richtung werden die Windgeschwindigkeiten in einen mittleren und einen Fluktuationsanteil geteilt, die turbulente Diffusion in Hauptwindrichtung durch Dispersionskoeffizienten σ parametrisiert und über die Zeit von 0 bis ∞ integriert:

$$\bar{c}(x, y, z) = Q \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \exp\left(-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2} + \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right). \quad \text{Gl. 35}$$

Dabei ist Q die Emissionsrate. Diese Gleichung hat die Form einer Gaußschen Glockenkurve und ist durch eine analytische Umformung invertierbar. Sie wird auch modifiziert, um zusätzliche Prozesse wie Deposition, Schornsteinüberhöhung o.ä. einzubeziehen. Chemische oder physikalische Prozesse, die während des Transportes auf die untersuchte Komponente wirken, können in die Gleichung nicht mit einbezogen werden. Für Flächenquellen kann über die Punktquellstärken integriert werden. Die Dispersionskoeffizienten werden üblicherweise dargestellt als empirische Gleichungen

$$\sigma_y = Fx^f \quad \text{und} \quad \text{Gl. 36}$$

$$\sigma_z = Gx^g. \quad \text{Gl. 37}$$

F , f , G und g sind abhängig von der Stabilität der Atmosphäre und können Tabellen entnommen werden, die sie gegen Witterungsbedingungen auflisten.

Wie der Begriff "statistisches" Modell schon impliziert, muss bei einer Messung darauf geachtet werden, dass sich über die Messperiode ein statistisches Mittel der Ausbreitung einstellen kann und so das Mäandern der Ausbreitungsfahne durch die den Transport bedingenden Turbulenzen einen vernachlässigbaren Einfluss hat. Wird für die atmosphärische Grenzschicht eine Höhe von

1000 m angenommen und von einer Windgeschwindigkeit von 5 m/s ausgegangen, führen einfache Zeitskalenüberlegungen zu der Forderung nach einer Mittelungszeit von 30 min, bei der die meteorologischen Bedingungen gleich bleiben sollten (EMEIS 1997). PICCOT ET AL. (1996) geben für die Methode zusammen mit FTIR-Offenpfadmessungen Ungenauigkeiten von 20 % an.

Lagrange-Modelle gehören zu den *physikalischen* Ausbreitungsmodellen und verfolgen das Verhalten von Luftpaketen ab einem bestimmten Punkt (z.B. der Emission von der Quelle). Dabei besteht der Nachteil, dass das Windfeld (u, v, w) an jeder Stelle des Koordinatensystems bekannt sein muss. Dies bedeutet entweder einen unrealistisch hohen Messaufwand oder den Einsatz von Vorschaltmodellen (Präprozessoren), die die benötigten Daten für das Ausbreitungsmodell zur Verfügung stellen.

Für die Koordinaten des n -ten Luftpaketes gilt:

$$X_n(t + \Delta t) = X_n(t) + (u + u')\Delta t \quad \text{Gl. 38}$$

und für die Koordinaten Y_n und Z_n genauso. Der Strich steht für die turbulente Größe des Windfeldes, die vom Modell simuliert werden muss. Für die Angabe einer Konzentration an einem Ort wird das so aufgespannte Gleichungssystem gelöst und dann die Anzahl der Luftpakete, die von der Quelle stammend sich in einem Kontrollvolumen VK um den Ort (X_k, Y_k, Z_k) befinden, gezählt:

$$c_{X_k Y_k Z_k} = \frac{1}{V_k} \sum m_n, \quad \text{Gl. 39}$$

mit m_n als der Masse der sich in den Luftpaketen befindlichen Komponente. Der Berechnungsweg ist nicht durch eine analytische Umformung invertierbar, sondern verlangt dazu weitere numerische Methoden. Physikalische oder chemische Prozesse können aber durch eine Änderung von m_n während der Transportzeit dargestellt werden.

Eulersche Ausbreitungsmodelle, auch zu der Gruppe der physikalischen Modelle gehörend, basieren auf Bilanzgleichungen für die Masse (siehe Gl. 34), Energie (Temperatur) und den Impuls an einem Punkt im Koordinatensystem. Die beiden letztgenannten Gleichungen sind durch die allgemeine Gasgleichung gekoppelt; chemische oder physikalische Prozesse können über Quellen und Senken in die Massenerhaltungsgleichung aufgenommen werden. Das so aufgespannte Gleichungssystem kann nur numerisch gelöst werden; dies geschieht für festgelegte Gitterpunkte im Kontrollraum.

Wieder wird bei den Variablen der Gleichungen zwischen einem mittleren und einem Fluktuationsanteil unterschieden; allerdings hängt die Unterscheidung jetzt von der Gitterweite ab. Es wer-

den α , β , und γ -Skalen unterschieden, je nachdem ob die Gitterweite die gesamte Höhe der atmosphärischen Grenzschicht überschreitet, zwischen dieser Höhe und der Quellhöhe liegt oder unter der Quellhöhe. Für die Invertierung gilt das bei den Lagrangeschen Modellen gesagte.

Vergleich der Modelle

Auf Grund der vielen vereinfachenden Annahmen sind Gaußsche Modelle vor allem für einfache Quellkonfigurationen ohne topographische Besonderheiten geeignet. Sie lassen sich relativ einfach berechnen und invertieren, verlangen aber eine Mittelungszeit in der Größenordnung einer halben Stunde.

Lagrange Modelle sagen dagegen die Konzentration einer Luftbeimischung zu einem beliebigen Zeitpunkt vorher, mitteln aber über ein Kontrollvolumen. Sie sind vor allem im Nahfeld der Quelle geeignet, für das man sich bei landwirtschaftlichen Anwendungen interessiert. Bei Eulerschen Modellen hängt die Mittelungszeit und das Mittelungsvolumen von der Wahl der Gitterweite ab. Typischerweise werden sie für Fernfelduntersuchungen eingesetzt. Für beide gilt, dass eine beträchtlicher Aufwand zur Berechnung getrieben werden muss. Bis jetzt sind auch noch keine kommerziellen Programme zur Emissionsratenbestimmung mit invertierten Lagrange- oder Euler-Modellen auf dem Markt.

Linienintegrierende Messverfahren, wie z. B. die FTIR-Spektroskopie, bringen für alle Modelle Vorteile: Bei Gaußschen Modellen lassen sich die Fehler durch starke Vereinfachung über eine (theoretisch unendlich) hohe Anzahl von Messpunkten verbessern. Dadurch lässt sich z.B. die Abgasfahne einer Punktquelle trotz Mäandern der Fahne sicher erfassen. Bei Lagrange-Modellen kann das Kontrollvolumen mit dem Messpfad in der Mitte gewählt werden. Bei Eulerschen Modellen ist je nach Gitterwahl eine Mittelung über mehrere Gitterpunkte möglich.

Anwendung in der Landwirtschaft

MEJER (1987) hat die Anwendung Gaußscher Ausbreitungsmodelle, wie sie z.B. in der TA Luft (BUNDESMINISTER F. UMWELT, 1986) oder in der VDI 3782 (KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT, 1992) beschrieben und für die weiträumige Ausbreitung aus Industrieschornsteinen konzipiert sind, für den Nahbereich landwirtschaftlicher Quellen mit Hilfe von Propan als Tracergas untersucht. Er hält die Übertragbarkeit bei Modifikationen des mathematischen Ansatzes und der Parameter für möglich.

Nach dem Stand der zugänglichen Literatur wurde diese Methode von keiner weiteren Gruppe für die Landwirtschaft untersucht. Eigene Arbeiten zusammen mit dem Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IFU) berichten von Versuchen an Ställen, mit deren Hilfe Gauß-

sche Modelle überprüft und Lagrange-Modelle verbessert und invertiert werden sollen. Dabei konnte die Machbarkeit solcher Messungen auf der Grundlage von Gaußschen Modellen gezeigt werden. Bei wechselnden Windrichtungen können Probleme auftreten (SCHÄFER ET AL. 1997a, b; GRONAUER ET AL. 1997, 1998; AMON ET AL. 1997a). In einem weiteren Experiment wurde durch eine Latten-Folienkonstruktion ein offener Stallbau simuliert und darin eine kontrollierter Methanfluss freigesetzt. Auf 4 FTIR-Messtrassen im Abwind der Quelle wurde die Methankonzentration bestimmt. Mit einer Wetterstation, so wie sie auch in Kapitel 5.2.1.4 beschrieben wird, wurden die meteorologischen Parameter aufgezeichnet. Die Emissionsausbreitung wurde nun mit einem invertiertem Lagrangeschen Modell beschrieben. Die errechneten Emissionsraten wichen von den freigesetzten um 7,6 % ab.

Diese Arbeiten mündeten inzwischen in eine Dissertation von STOCKHAUSE (2000). Darin konnte gezeigt werden, dass Lagrange Modelle sehr gut an die Bedingungen landwirtschaftlicher Quellen angepasst werden können.

3.2.3.3 Zusammenfassung und Bewertung: Bestimmung des Gasmassenstromes von landwirtschaftlichen Quellen

Beim Bau einer *Kammer* muss grundsätzlich ein recht hoher Aufwand betrieben werden, um eine gleichmäßige Durchströmung des Volumens sicherzustellen. Es dürfen sich keine Totzonen ergeben. Die Konzentrations- und Volumenstrom-Messtechnik muss transportsicher ausgelegt werden. Der Transport darf keine Lecks verursachen.

Kammermethoden sind grundsätzlich mit dem Nachteil behaftet, das Klima über der Quelle zu beeinflussen. Dieser Einfluss kann gering sein, wenn es sich z.B. um die Einstreuoberfläche in einem Stall handelt; dann fehlt nur der Einfluss der während die Messdauer entfernten Tiere. Größer ist dieser Einfluss, wenn die Messung im Freien stattfindet, und sich in der Kammer ein "Gewächshausklima" einstellen kann.

Großen Einfluss auf die Emission kann auch die geänderte Überströmung der Quelle haben: Unter natürlichen Bedingungen nimmt die Strömungsgeschwindigkeit mit geringer werdender Höhe über der Quelle stark ab, in einem Windtunnel aber muss, wie oben schon erwähnt, eine gleichmäßige Durchströmung angestrebt werden. Damit wird die Emission eher erhöht (LOUBET ET AL., 1999b).

Weiter muss gerade bei NH_3 mit einer Adsorption des Gases an den Gehäusewänden gerechnet werden. Das Reaktionsgleichgewicht ist feuchte- und vor allem temperaturabhängig; das kann zu Schwankungen in der NH_3 -Konzentration führen, die sich auf die Schwankungen durch Beein-

flussung der Quelle aufaddieren. Bei niedrigen Quellstärken (z.B. in der Abklingphase nach der Ausbringung von Gülle) können diese Effekte in der gleichen Größenordnung wie die eigentliche Quellstärke liegen.

Die in Kapitel 3.2.3.2.2.1 angegebenen Schwankungen der Wiederfindungsraten gehen direkt in die Emissionsratenbestimmung ein. Es muss also mit Ungenauigkeiten von +/- 13 % (KATZ, 1996 oder VAN DER WEERDEN ET AL., 1996) oder auch +/- 22 % (SCHIRMER ET AL., 1997) gerechnet werden. Die eingesetzte Messtechnik trägt oft zu den Unsicherheiten bei. Nur AMON ET AL. (1996) verwenden FTIR-Spektroskopie zur Konzentrationsbestimmung, bei den anderen Bauarten handelt es sich meist um Gaswaschflaschen, die auf NH_3 beschränkt bleiben.

Grundsätzlich gilt, dass nicht im Praxismaßstab gearbeitet werden kann, da die Emissionsquelle nur innerhalb der Kammer vorhanden sein darf, um einen Konzentrationsunterschied zur Zuluft sicherzustellen. Deshalb wird Gülle z.B. mit Gießkannen oder Eimern ausgebracht. Die Messungen können auch erst *nach* der Ausbringung, wenn die Kammer aufgesetzt bzw. der Deckel geschlossen wird, beginnen.

Bei *statischen Kammern*, die nicht von Frischluft durchströmt werden, ist das "Gewächshausproblem" um so größer. Schon JURY (1982) weist auf weitere Probleme wegen der durch Anreicherung veränderten Diffusionskonstanten hin und errechnete mit Hilfe von Diffusionsmodellen Unterschätzungen von bis zu 34 %.

Diese Kammern werden hauptsächlich für N_2O oder CH_4 eingesetzt; dabei kann wegen der kleinen Grundflächen (meist kleiner als 1 m^2) die Inhomogenität der Quellen nur sehr schlecht erfasst werden (FOLORUNSO UND ROLSTON, 1984, SMITH ET AL., 1994, VELTHOFF ET AL., 1996, MOSIER ET AL., 1996). Abhilfe könnten Großkammern schaffen, in denen die Konzentration mit FTIR-Offenpfadmessungen bestimmt wird (GALLE ET AL., 1994). Grundsätzlich kann bei schwachen Quellen auf eine Anreicherung des zu untersuchenden Gases (oder der Gase) nicht verzichtet werden, da sich sonst keine oder nur geringe Konzentrationsunterschiede zur Umgebung einstellen. Deshalb stellen statische Kammern oft die einzige Möglichkeit dar, bei diesen Quellen Emissionsraten festzustellen.

KANEMASU ET AL. (1995) haben die Gradientendiffusions-Methode mit Kammermessungen bei der Bestimmung von CH_4 -Emissionen aus Reis verglichen. Der Diffusionskoeffizient (siehe Gl. 31) wurde mit 3 verschiedenen Methoden bestimmt, zur Konzentrationsbestimmung wurde ein TDL-System eingesetzt. Ungenauigkeiten in der Quellstärkenbestimmung werden vor allem den Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten zugeschrieben, die zwischen 16 und 30 % liegen. Die Windgeschwindigkeiten müssen dabei über 1 m/s liegen.

Es traten große Unterschiede mit einem Faktor 2 zwischen den eingesetzten 4 baugleichen Kammern auf. Die mit den Kammern bestimmten Emissionsraten lagen um den Faktor 2 bis 3 unter denen der mikrometeorologischen Methoden. Es bestanden aber auch Unterschiede in der Vorgeschichte der beiden Versuchsfelder.

Auch CHAN ET AL., 1998 haben diese beiden Methoden verglichen, und zwar auf Torfboden; hier wurde der Diffusionskoeffizient über die Wärmediffusion (Bowen-Verhältnis-Energiebilanz) bestimmt. Allerdings erwies sich die Konzentrationsbestimmung über GC-FID als ungeeignet.

Mikrometeorologische Methoden vermeiden die o.g. Einschränkungen in der Größe der Quelle. Oft bereitet es aber Schwierigkeiten, eine genau kreisrunde Quellkonfiguration mit Praxistechnik bereitzustellen. Probleme in der Genauigkeit der Methode können zum einen wieder durch die verwendete Messtechnik auftreten: oft handelt es sich um passive Sammler oder um Gaswaschflaschen für die NH_3 -Konzentration. Auch die Bestimmung einer Windgeschwindigkeit in niedrigen Höhen (12,5 cm über dem Boden) kann große Probleme bereiten (GORDON ET AL., 1988). Meist kann der Messtechnik-Mast erst *nach* der Ausbringung aufgestellt werden.

Weiter muss hinterfragt werden, ob oder in welchem Umfang die in das Modell eingehenden Voraussetzungen erfüllt werden können: Horizontale Diffusion kann z.B. nach WILSON (1982) bis zu 10 % des Massenstromes ausmachen; die Abgasfahne kann durchaus höher steigen als der Mast, dann ist nur eine Extrapolation der Daten möglich; ein laterales Meandern der Abgasfahne wurde z.B. von der Arbeitsgruppe aus LTW und IFU festgestellt (SCHÄFER ET AL., 1998).

Auch in die Gaußschen *Ausbreitungsmodelle* gehen vereinfachende Annahmen ein. Hier muss vor allem bei der Auswertung darauf geachtet werden, dass über einen längeren Zeitraum (1/2 h) gleichbleibende meteorologische Bedingungen herrschen, um dem statistischen Charakter dieser Methode gerecht zu werden. Evtl. muss dem bei der Wahl des Versuchsortes Rechnung getragen werden. Ein Lagrangesches Modell wurde von STOCKHAUSE (2000) invertiert und an einer diffusen Quelle validiert.

FTIR-Offenpfadmessungen entsprechen dem statistischen Charakter der Gaußschen Ausbreitungsrechnung, indem sie entlang des Messpfades über eine unendlich große Anzahl von Messstellen integrieren. Auch bei anderen Ausbreitungsmodellen ergeben sich Vorteile (EMEIS, 1997) Das Material kann praxisgerecht eingesetzt werden; so sind z.B. bei Ställen keine Modifikationen nötig und bei der Untersuchung von Flüssigmist-Ausbringtechniken können diese im Praxismaßstab angewandt werden.

Nachteile entstehen bei kleinen Quellstärken, wie sie z.B. bei N_2O auftreten können. Vor allem bei größeren Windgeschwindigkeiten stellen sich nur kleine Konzentrationserhöhungen ein, die

nur durch eine Einhausung angereichert werden könnten. Bei kleinen Unterschieden zur Hintergrundkonzentration lassen sich Emissionsraten nicht statistisch absichern.

Probleme können auch bei stark wechselnden Windrichtungen auftreten, da der Messaufbau im Allgemeinen auf eine Hauptwindrichtung ausgerichtet ist. Weiter kann nur mit hohem Mess- und Rechenaufwand zwischen nahe beieinander liegenden Quellen unterschieden werden (LEHNING ET AL., 1994).

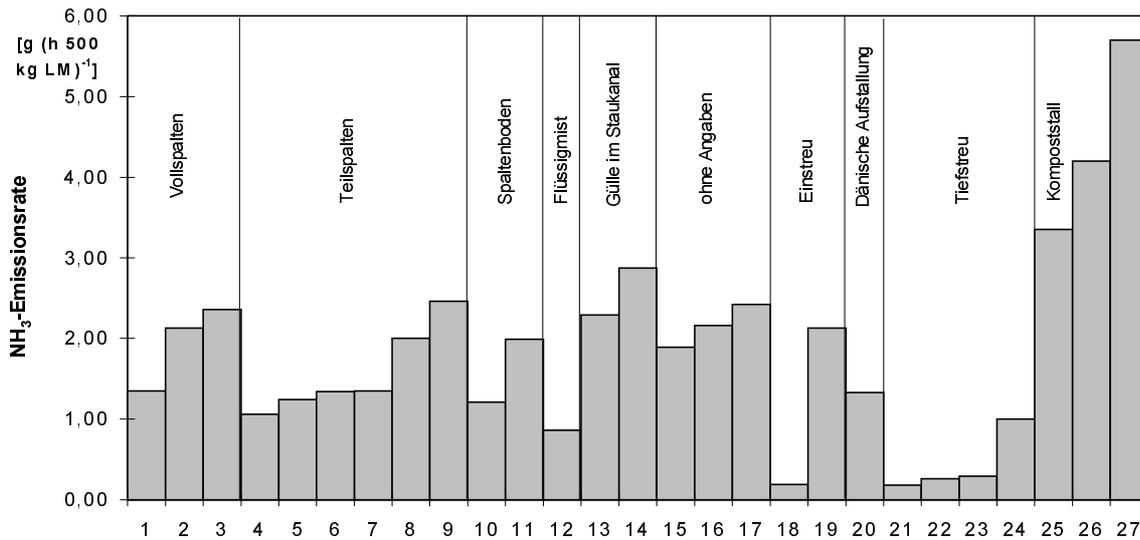
3.3 Emissionsdaten von Spurengasen aus landwirtschaftlichen Quellen

3.3.1 Punktquellen

Über Emissionen aus geschlossenen Ställen liegen inzwischen viele Literaturstellen vor. Sie betreffen vor allem die Haltung von Mastschweinen und Legehennen. Dabei ergibt sich ein sehr uneinheitliches Bild, das eine Hochrechnung auf Gesamtemissionen in Deutschland und politische Vorgaben für Minderungsmaßnahmen schwierig erscheinen lässt, zumal genügend Material nur für das Gas NH_3 vorliegt.

Beispielhaft für die großen Differenzen innerhalb und zwischen verschiedenen Haltungssystemen sind in Abbildung 17 die NH_3 -Emissionen aus dem Stall bei Mastschweinehaltung dargestellt. Hier liegen weitaus mehr Daten vor als für N_2O und CH_4 . Schon dieser Überblick zeigt innerhalb eines Haltungssystems Schwankungsbreiten über 100 %. Die Gründe dafür können u.a. sein:

- Unterschiedliche Messdauer,
- unterschiedliche klimatische Bedingungen,
- unterschiedliches Stallmanagement ("Betriebsleitereinfluss"),
- unterschiedliche Futter-Rationen,
- Unterschiede in der Aufstallung auch innerhalb eines Haltungssystems und
- unterschiedliche Messtechnik und Datenqualität.



1, 4	Klarenbeck (1988)*	10, 11, 21, 22, 23, 24	Munak (1997)
2	Klehr (1990)*	12	Eerden et al. (1981)*
3, 6, 19	Oldenburg (1991)*	13, 14, 25, 26, 27,	Müller (1993)
5	Phillips et al. (1995)	15	Oosthoek et al. (1990)*
7	Oldenburg (1992)	16	Hartung (1991)*
8	MVROM (1993)	17	Gustafsson (1987)*
9, 20	Eerden et al. (1981)*	18	Kowalewsky (1981)*

Abbildung 17: Literaturübersicht (nach GRONAUER ET AL. 1998): Emissionsraten verschiedener Mastschweinehaltungssysteme bezogen auf Einheiten von 500 kg Lebendmasse (LM); *: in ISERMANN (1994)

Für Lachgas und Methan ergibt sich ein ähnlich diffuses Bild (HAIDN ET AL., 2000). Über Messungen, die die wichtigsten Gase gleichzeitig betreffen, wird z.B. von HOY ET AL. (1997) (NH₃ und N₂O), KAISER (1999) (mit Ausführungen zur Datenqualität) und auch von HAHNE ET AL. (1999) berichtet; außer diesen neueren Literaturstellen liegen kaum Multigas-Dauermessungen vor.

In der Rinderhaltung wird die Anzahl belastbarer Messungen geringer, da es sich größtenteils um offene Stallbauten handelt (siehe auch Kapitel 3.3.2 unten). Einen Überblick über NH₃-Messungen gibt z.B. JUNGBLUTH (1996); hier werden Werte zwischen 1,5 und 16,1 kg/(Tier·a) genannt, auf die Probleme bei der Erfassung und die geringe Datenqualität wird hingewiesen. Verschiedene Methan-Messungen, vor allem aus Respirationsversuchen, werden in KIRCHGESSNER ET AL. (1993) genannt. Von Stallmessungen berichten z.B. AMON ET AL. (1997b).

Auch aus der Legehennenhaltung sind Daten größtenteils nur zu NH₃ vorhanden. Eine gute Zusammenfassung findet sich hierzu in NESER (2000).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei allen Tierarten Multigas-Dauermessungen selten sind. Die Qualität der Konzentrationsmessungen ist nur in wenigen Veröffentlichungen dokumentiert und muss in vielen Fällen angezweifelt werden.

3.3.2 Diffuse Quellen

3.3.2.1 Frei belüftete Gebäude

Bei Ställen mit freier Lüftung kommen z. Zt. hauptsächlich die oben dargestellten Methoden Tracergas-, CO₂-, H₂O und Wärmebilanz zum Einsatz.

MÜLLER (1993) führte z.B. Untersuchungen in freigelüfteten Kompostställen für Mastschweine durch. Die Gaskonzentrationen hat er mit dem B&K Multigasmonitor 1302 gemessen. Dabei wurden Gasleitungen aus PTFE eingesetzt, die nicht beheizt wurden. Zur Bestimmung der Volumenströme aus dem Stall setzte er die Tracergasmessung mit Krypton 85 ein. Dabei handelt es sich – auf Grund der Methode zur Volumenstrombestimmung – immer um Kurzzeitmessungen. BREHME (1997) und KAISER (1998c), die beide dieselben Messungen in einem freigelüfteten Teilspaltenstall für die Schweinemast mit dem Nürtinger System beschreiben, haben die Gaskonzentrationen ebenfalls mit dem B&K Multigasmonitor 1302 gemessen, die Volumenströme mit dem Tracergas SF₆. Kritisch ist hier wieder die Vermischung im Stall zu sehen, außerdem ist ein konstanter Luftdurchsatz durch den Stall nicht kontinuierlich gewährleistet (BREHME, 1997).

HOFFMANN UND SEIPELT (1998) berichten von Messungen mit SF₆ als Tracergas und dem auch von den obigen Autoren eingesetzten B&K Multigasmonitor. Sie verwenden ein Schlauchsystem mit kritischen Kapillaren zur Dosierung des Tracers und zur Probenahme, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung bzw. Ansaugung zu erreichen. Wie oben schon geschildert, ist auf die Auswahl der Dosierungs- und Probenahmeorte großer Wert zu legen; eine Querlüftung bei Schweineställen benötigt andere Platzierungen als die Ermittlung des Luftvolumenstroms in Trauf-First-gelüfteten Rinderställen.

Insgesamt existieren wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten nur wenige Messdaten zu frei belüfteten Ställen. Oft handelt es sich nur um kurze Momentaufnahmen des Emissionsgeschehens. Bei längeren Messungen kann die Platzierung der Probenahmeorte nicht den wechselnden Bedingungen angepasst werden; daher werden nicht alle Witterungsbedingungen erfasst.

Einzig in HAIDN ET AL. (2000) kann von Dauermessungen berichtet werden; dazu wurden Messabteile eines offenen Schweinestalles eingehaust und mit einer kontrollierten Querlüftung durch Ventilatoren versehen. Der Volumenstrom ist dabei so geregelt worden, dass in den Messabteilen die

gleiche Stalltemperatur wie in den unbeeinflussten Abteilen erreicht wurde. Er konnte dann mit Messimpellern bestimmt werden. Zur Konzentrationsmessung wurde wieder ein B&K 1302 eingesetzt.

3.3.2.2 Bodennahe Quellen

Die meisten Arbeiten zu Emissionen aus bodennahen Quellen betreffen die offene Lagerung von biologisch abbaubaren Material (Exkrememente, Mist oder Kompost) und die Ausbringung von Düngern. Das Hauptaugenmerk liegt auf den Gasen Ammoniak, Methan und Lachgas, zur Bilanzierung von Kohlenstoffflüssen auch auf Kohlendioxid.

3.3.2.2.1 Emissionen aus Lagerstätten

Die Emissionen bei der Lagerung von tierischen Exkrementen hängen stark von der Art der Lagerung und Behandlung ab. Sie werden oft mit Hilfe von Laborversuchen abgeschätzt. Es zeigen sich aber große Unterschiede zu praxisnahen Lagerbedingungen; im folgenden wird deshalb nur auf solche Versuche eingegangen. Viele Praxisversuche beschränken sich auf die Bestimmung der Stickstoffverluste durch Analyse des Mistes. Dabei lässt sich nicht feststellen, als welches Gas der Stickstoff entwichen ist, und ob dadurch Umweltschäden (z.B. durch NH_3) oder Klimaschäden (z.B. N_2O) zu befürchten sind. Hier werden Beispiele für Gasmessungen gegeben.

BODE (1990) untersuchte mit einem Windtunnel die Wirksamkeit von Abdeckungen für Güllelager. Zur NH_3 -Konzentrationsbestimmungen wurden Waschflaschen mit Phosphorsäure-Vorlage eingesetzt. Unbedeckte Tanks erreichten Emissionsraten von 650 (Schweinegülle) oder 350 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ (Rindergülle). Durch Abdeckungen konnten Reduktionen bis auf Null erreicht werden. Über die Genauigkeit der Messungen wird keine Aussage getroffen.

Auch SOMMER (1993) stellte solche Untersuchungen an. Ebenso verwendete er Windtunnel. Die NH_3 -Konzentration wurde zuerst mit einer elektrochemischen Zelle, dann mit Gaswaschflaschen bestimmt. Die Messdauer betrug 7 Tage nach dem monatlichen Umrühren. Für unbedeckte Lager fand er Ammonium-Stickstoff-Emissionsraten bis zu 1200, im Mittel 400 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$.

Einzig AMON ET AL. (1997b) verwendeten ein Multigas-Gerät, nämlich ein FTIR-Spektrometer, zur Konzentrationsbestimmung. Mit Hilfe von Kammermessungen wurden Emissionsraten bei der Lagerung von Festmist als Kompost oder als herkömmlicher Stapelmist untersucht. Die Gesamtemissionen lagen für NH_3 bei 832 g/t Kompost und 287 g/t Stapelmist, für N_2O bei 49,8 bzw. 74,7 g/t, für CH_4 bei 151,1 bzw. 1493,8 g/t. Die Messeinrichtung ist z.B. in AMON ET AL. (1996) oder AMON ET AL. (1997a) beschrieben und wurde in die Diskussion vorhandener Messtechnik in Kapitel 3.2.2.5 mit einbezogen.

3.3.2.2 Emissionen durch die Ausbringung von Wirtschaftsdüngern

Hier sollen einige Ergebnisse anderer Autoren vorgestellt werden, die zu den unten geschildertem Vergleich verschiedener Ausbringtechniken für Flüssigmist (Kapitel 5.2.1) vergleichbare Messungen bieten. Emissionen nach der Ausbringung von *Festmist* wurden nur von wenigen Autoren untersucht und sollen hier nicht wiedergegeben werden. Die angegebenen Zahlen über $\text{NH}_3\text{-N}$ -Verluste (Ammoniak-Stickstoff-Verluste) in % beziehen sich auf die mit der Gülle ausgebrachte Menge an $\text{NH}_4\text{-N}$ (Ammonium-Stickstoff).

Untersuchungsgegenstand der im folgenden zitierten Autoren war der Einfluss der Ausbringtechnik, also Breitverteilung (herkömmliches Verfahren), Schleppschlauch (die Gülle wird durch Schläuche nahe dem Boden abgelegt), Schleppschuh (vor der Bandablage wird der Bewuchs durch eine Kufe auseinandergeteilt) oder verschiedene Verfahren der Injektion (z.B. durch Anschlitzen des Bodens vor der bandförmigen Ablage). Auch die Auswirkungen von Behandlungsverfahren oder Zusatzstoffen wurden untersucht.

PAAB (1993) untersuchte Ammoniakemissionen nach Gülledüngung auf Grünland. Er verwendete einen Windtunnel aus Blech; die Konzentrationen wurden mit Gaswaschflaschen bestimmt. Bei Versuchen zu verschiedenen Verteiltechniken wurde mit Rindergülle (Trockenmasse 6,6 %, $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt 0,25%) für breitflächige Verteilung ein $\text{NH}_3\text{-N}$ -Verlust von 65%, für bandförmige Ablage von 30 % festgestellt.

SOMMER (1992) hat die Emissionen nach der Ausbringung von Biogas-Gülle mit Windkanälen untersucht. Dabei wurde ein Ammoniakverlust von 42 % festgestellt. Weitere Angaben liegen nicht vor.

MOAL ET AL. (1995) geben für Rindergülle Emissionsverluste von 54 und 75 % des Ammoniakstickstoffes an. Hier wurden die schon in Kapitel 3.2.3.2.2.1 erwähnten Windtunnel zusammen mit Gaswaschflaschen eingesetzt. Die Versuche wurden in den Monaten März und Mai durchgeführt. Die Trockenmassen betragen 6,3 und 7,9 %. Die Gehalte an $\text{NH}_4\text{-N}$ betragen 0,13 und 0,15 %, die Ausbringungsmengen 50 und 40 m^3/ha . Angaben über den Boden und seinen Bewuchs werden nicht gemacht.

LORENZ UND STEFFENS (1996) berichten von Minderungen der NH_3 -Verluste gegenüber der Breitverteilung um 30 % durch Schleppschlauch- und um 70 % durch Schleppschuhverteilung auf Grünland. Sie setzten einen Windtunnel nach Lockyer ein, die NH_3 -Konzentration wurde mit Gaswaschflaschen bestimmt. Dabei herrschten im Tunnel höhere Windgeschwindigkeiten als außen. Die Angaben beziehen sich auf das Mittel verschiedener Güllearten und Böden.

KATZ (1996) untersuchte die NH_3 -Emission nach Güllerausbringung auf Grünland hinsichtlich verschiedener Einflussfaktoren, nicht aber der Verteilgeräte. Er setzte Windtunnel nach Lockyer ein, zur

Konzentrationsbestimmung verwendete er aber Passivsammler. Gleichzeitig unternahm er Versuche nach der mikrometeorologischen Z-inst-Methode (siehe Kapitel 3.2.3.2.1.4) mit rundem Plot. Die Berechnungsformel wurde mit einem Korrekturfaktor versehen. Die Oberflächenrauigkeit, auf Grund derer die Höhe Z_{inst} zu 90 cm bestimmt wurde, wurde auf 7 mm geschätzt. Hier wurden nur Emissionen *nach* dem Ausbringen erfasst. Die NH_3 -Konzentration in 90 cm Höhe wurde wieder mit Passivsammlern bestimmt, die Windgeschwindigkeit mit leicht anlaufenden Schalenkreuzanemometern. Ein direkter Vergleich hat leider nicht stattgefunden.

BLESS (1990) hat mit der Massenbilanz-Methode (runder Plot, Gaswaschflaschen, 4 Messpunkte am Mast mit max. 4 m Höhe) bei der Ausbringung von Rindergülle in Raps bei leider unterschiedlichen Gülle-Parametern für Düsenbalken Verluste von 63 % und für Schleppschlauch von 52 % festgestellt.

HORLACHER UND MARSCHNER (1990) haben die Massenbilanz-Methode nach der Ausbringung von Rindergülle mit schwankenden Trockenmasse- und NH_4 -N-Gehalt auf verschiedene Böden (ohne Grünland) angewandt. Der Einfluss von Temperatur, Niederschlag und Infiltration sollte untersucht werden. NH_3 -Konzentrationen wurden mit Gaswaschflaschen bis 5,5m Höhe, Windgeschwindigkeiten bis 3,2 m Höhe bestimmt. Die Verluste schwanken zwischen 12 und 65 %.

Die Versuche von THOMPSON ET AL. (1986) auf Grünland wurden mit dem Lockyer-Tunnel durchgeführt. Bei einem Trockenmassegehalt von 4,3 % (pH 7,6, NH_4 -N-Anteil 0,13 %) betrug die Verluste für Breitverteilung 74 % (Wintermessung), bei 5 % Trockenmasse (pH 8,3, NH_4 -N-Anteil 0,14 %) 48 % (Sommermessung). Die niedrigeren Werte trotz höherer Temperaturen werden mit besserer Infiltration in den Sommerboden begründet (trotz höherem TM-Gehalt).

Weitere Versuche mit der selben Messtechnik von PAIN ET AL. (1989) beschäftigen sich mit dem Einfluss von Additiven bei der Rindergülle-Ausbringung auf Grünland. Hier schwankten die NH_3 -Verluste bei Breitverteilung ohne Additive zwischen 31 und 84 % (bei sehr hohen Ausbringmengen von $80 \text{ m}^3/\text{ha}$).

SVENSSON (1994) berichtet von Laborversuchen mit Schweinegülle und Feldversuchen mit Rindergülle auf Ackerland. Dabei wurden dynamische Kleinkammern mit passiven Sammlern eingesetzt. Die Laborversuche ergaben gegenüber der Breitverteilung ein 50 %-ige potentielle Reduzierung für Bandablage. Bei den Feldversuchen (Gülleparameter: TM 2,7 %, pH 7,7, NH_4 -N-Gehalt 0,08 %) wurde 4 h lang gemessen und in der Kumulation der Emission kein Unterschied zwischen Bandablage und Breitverteilung festgestellt.

Über erste Ergebnisse mit dem "Hohenheimer Windtunnelsystem" berichten SCHÜRER UND REITZ (1998). Hier wurde die NH_3 -Emission nach breitverteilter, bandförmiger und schlitzzedillter Aus-

bringung über 48 h verglichen. Der TM-Gehalt der Gülle betrug 7,1 %, der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt 0,12 %. Die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Verluste betragen 27 % für Prallteller, 13 % für Schleppschlauch und 6 % für Schlitzdrill. Die genauen Versuchsbedingungen sind in REITZ (2000) nachzulesen.

Verschiedene Versuche berichten also von NH_3 -Emissionen nach der Gülleausbringung. Dabei wurde nur teilweise der Einfluss des Verteilgerätes untersucht. Meist wurden Kammertechniken angewandt, die keine praxismaßstäbliche Ausbringung erlauben. Keine Untersuchungen liegen zu Prallschürzen-Verteilern vor, die nur im Praxismaßstab getestet werden können; dazu ist vor allem eine Untersuchung schon *während* der Ausbringung nötig.

3.3.3 Zusammenfassung und Bewertung: Vorhandene Messungen zu Gasemissionen aus der Landwirtschaft

Die Emissionsdaten aus *Punktquellen* haben ihren Schwerpunkt bei Ammoniak. Erst seit Mitte der 90er Jahre werden Multigas-Messgeräte eingesetzt. Die wenigsten Autoren berichten von ihren Maßnahmen zur Qualitätssicherung der Messergebnisse. Die in Tabelle 2 genannten Anforderungen an die Messgenauigkeit können im Allgemeinen nicht erfüllt werden. Dies muss die Versuche, die Emissionen durch die Tierhaltung in Deutschland zu quantifizieren, behindern (HAIDN, 2000).

Aus *offenen Stallbauten* austretende Emissionsfrachten zu bestimmen, ist eine schwer erfüllbare Aufgabe. Tracergas-Methoden verlangen eigentlich eine komplette und homogene Durchmischung des Gases mit der Stallluft. Die Platzierung der Probenahmestellen kann den sekundlich wechselnden Strömungsbedingungen tatsächlich nie genügend angepasst werden; oft ist nicht einmal sicher, ob es sich um ein- oder ausströmende Luft handelt. Deshalb müssen die auswertbaren Ergebnisse auf wenige Witterungsbedingungen beschränkt werden. Wärme-, Wasserdampf- oder CO_2 -Bilanzmethoden erlauben nur eine Abschätzung der Emissionsraten.

Aus bodennahen Quellen austretende Gasemissionen werden in den meisten Fällen mit Kammertechniken bestimmt. Dabei muss mit davon ausgegangen werden, dass Sonneneinstrahlung, Temperatur und Überströmung der Emissionsquelle beeinflusst werden. Von Messungen mit Multigas-Geräten wird nicht berichtet. Die praxismaßstäbliche Ausbringung von Wirtschaftsdüngern ist in Kammern nicht möglich; auch der Ausbringvorgang selber kann nicht beobachtet werden. Für die in manchen Fällen angewandten mikrometeorologischen Methoden müssen Annahmen über das Strömungsgeschehen getroffen werden, die selten eingehalten werden können. Auch hier wird von Multigasmessungen nicht berichtet.

Aus bodennahen Quellen austretende Gasemissionen werden in den meisten Fällen mit Kammertechniken bestimmt. Dabei muss mit davon ausgegangen werden, dass Sonneneinstrahlung, Tempe-

ratur und Überströmung der Emissionsquelle beeinflusst werden. Von Messungen mit Multigas-Geräten wird nicht berichtet. Die praxismaßstäbliche Ausbringung von Wirtschaftsdüngern ist in Kammern nicht möglich; auch der Ausbringvorgang selber kann nicht beobachtet werden. Für die in manchen Fällen angewandten mikrometeorologischen Methoden müssen Annahmen über das Strömungsgeschehen getroffen werden, die selten eingehalten werden können. Auch hier wird von Multigasmessungen nicht berichtet.

4 Zielsetzung

In den vorhergehenden Kapiteln wurde der Stand der Messtechnik sowie Anwendungen und Ergebnisse bei der Emissionsratenbestimmung dargelegt. Dabei wurde deutlich, dass Defizite vor allem bei der Datenqualität und bei den Einsatzmöglichkeiten der Messtechnik, besonders was diffuse Quellen angeht, bestehen.

Mit der FTIR-Messtechnik wurde eine Methode vorgestellt, die es erlauben würde, diese Lücken zu füllen: Geführte Quellen können im Gaszellenmodus hochgenau erfasst werden. Bei diffusen Quellen kann über eine offene Pfadmessung die Abluftfahne erfasst werden und z.B. mit Hilfe invertierter Ausbreitungsrechnung auf die Quellstärke zurückgerechnet werden.

In diesem Kapitel nun soll die Zielsetzung für die im folgenden geschilderten Arbeiten dargelegt werden. Dabei wird ein Gesamtziel definiert, das in Einzelschritte unterteilt ist. Dieses Gesamtziel entspricht dem Titel der gesamten Arbeit und lautet ausformuliert:

Optimierung und Validierung der FTIR-Spektroskopie zur Erfassung von Spurengas-Emissionsraten aus diffusen und geführten Quellen atmosphärischer Spurengase, insbesondere landwirtschaftlichen Ursprungs.

Die beiden Einzelziele werden im folgenden aufgelistet. Diese Unterteilung wird dann auch für den Ergebnisteil übernommen:

4.1 Weiterentwicklung der FTIR-Messtechnik

Die Hardware der Messtechnik muss für den Einsatz im Stall und im Freien ausgerüstet werden.

Es muss eine Auswertemethode gefunden und implementiert werden, die eine hohe Datenqualität (die Anforderungen sind im Kapitel 3.2.1.1 in der Tabelle 2 definiert) bei online-Auswertung bietet. Die photometrische Genauigkeit der zur Auswertung herangezogenen Spektren muss sichergestellt werden. Die Sicherung der Datenqualität muss nach den einschlägigen Richtlinien (Gründruck der VDI 4211 und Anleitung der US-EPA* für Offenpfadmessungen) erfolgen.

Für die Auswertung auch der Offenpfadmessungen sollen Kalibrationsspektren, die mit einer Gaszelle aufgenommen werden, verwendet werden. Die Übertragbarkeit auf Offenpfadmessungen soll nachgewiesen werden.

* US-EPA: United States Environmental Protection Agency (Umweltbehörde der vereinigten Staaten von Amerika); Literaturstelle US-EPA (1996)

4.2 Einsatz der Messtechnik

Die Einsatzfähigkeit an den verschiedenen Quelltypen muss gezeigt werden. Dazu werden zwei Beispiele herausgegriffen:

4.2.1 Diffuse Quelle: Vergleich der Emissionen während und nach der Ausbringung von Flüssigmist

Bei diesem Beispiel wird die Konzentrations-Messtechnik im Offenpfad-Modus eingesetzt. Vier verschiedene Gülle-Ausbringtechniken werden im Praxismaßstab verglichen. Dabei werden die Konzentrationen über den begüllten Flächen gemessen, alle relevanten meteorologischen Daten aufgenommen und die Emissionsraten mit Gaußscher Ausbreitungsrechnung bestimmt.

4.2.2 Geführte Quelle: Emissionsraten aus einem Schweinestall und Vergleich mit Offenpfadmessungen

Bei diesem Beispiel wird die Konzentrations-Messtechnik im Gaszellen-Modus eingesetzt. Konzentrationen aus der Abluft eines Schweinestalls werden am Abluftkamin gemessen und zusammen mit dem Volumenstrom des Kamins zu einer Emissionsrate verrechnet. Außerhalb des Stalles werden im Offenpfadmodus Konzentrationen gemessen, die zusammen mit meteorologischen Daten in eine invertierte Ausbreitungsrechnung eingehen. Auf diese Weise können die Ergebnisse verglichen werden.

5 Vorgehen und Ergebnisse

Dieses Kapitel ist entsprechend den Teilzielen in Kapitel 4 gegliedert. Erst wird auf die Weiterentwicklung der Messtechnik eingegangen, danach wird der Einsatz an zwei beispielhaften Quellen geschildert: einer geführten Quelle, dem Abluftschacht eines Schweinestalls, und an einer diffusen Quelle, nämlich begüllten Feldern.

5.1 FTIR-Weiterentwicklung

Für die im folgenden geschilderten Arbeiten wurde ein Spektrometer des Typs K300 der Firma Kayser-Threde eingesetzt. Eingehend werden das Spektrometer und die Gaszellen beschrieben. Danach wird das Vorgehen bei der Weiterentwicklung geschildert; schließlich werden die Ergebnisse dargestellt.

5.1.1 Ausgangsmaterial: Beschreibung der Konzentrations-Messtechnik

5.1.1.1 Spektrometer

Das gasdichte Interferometer-Gehäuse aus Aluminiumblech hat die Abmessungen 54 x 54 x 46 cm (B x T x H) und ist nach IP 65 gegen Spritzwasser geschützt. Als Einkoppeloptik für die Offenpfadmessungen wird ein f/6-Cassegrain-Teleskop mit 150 mm Apertur und einem Gesichtsfeld von 3 mrad verwendet. Optisch parallel zum Teleskop ist ein Fernrohr in das Gehäuse eingelassen, mit dessen Hilfe das Gerät auf den Infrarotstrahler ausgerichtet werden kann. Die Frontansicht des Gerätes ist in Abbildung 18 skizziert.

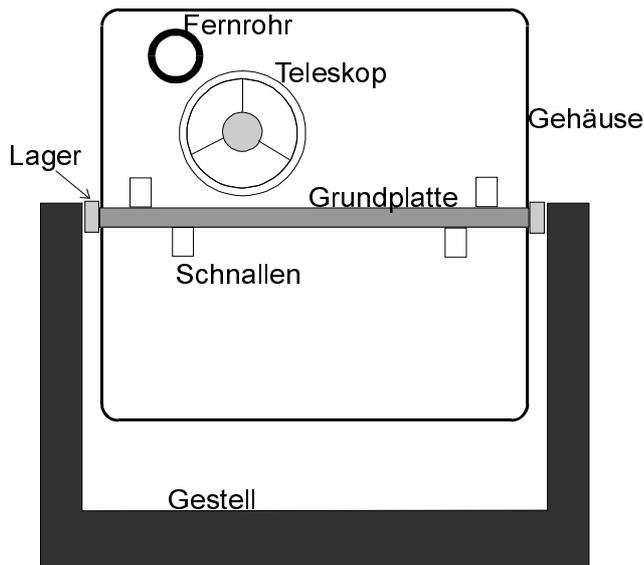


Abbildung 18: Skizze der Frontansicht des Spektrometers K300 (Erklärungen im Text)

Die optischen Bauteile sind im Gehäuse auf einer Aluminium-Grundplatte befestigt. Der obere und der untere Gehäusedeckel werden daran mit Schnallen befestigt. Über Lager ist die Grundplatte so am Gestell aufgehängt, dass die vertikale Lage veränderlich ist. Die Gaszelle kann an einem zweiten optischen Port, der sich an der Rückseite des Gerätes befindet, angekoppelt werden.

Die Auflösung des Gerätes beträgt maximal $0,06 \text{ cm}^{-1}$. Trotz der hohen Auflösung lässt sich durch eine besondere Bauweise des Interferometers als Doppelpendel ein mobiles und gekapseltes Gerät erreichen, das den Bedingungen eines Stalles oder Freibewitterung ausgesetzt werden kann. Statt eines festen und eines linear beweglichen Spiegels wird das Spiegelpaar beim K300 in einer Pendelbewegung geführt.

Abbildung 19 verdeutlicht den Strahlengang: Nachdem das Licht aus der IR-Quelle vom Strahlteiler (Material: Kalium-Bromid KBr, optisch durchlässig zwischen 500 und 4500 cm^{-1}) auf die beiden Schenkel des Interferometers aufgeteilt ist, fällt es über Würfelecken-Spiegel am Pendel auf feststehende Planspiegel. Von dort aus geht es den gleichen Weg zurück, vereint sich wieder im Strahlteiler und wird schließlich auf den Detektor fokussiert. Da durch das Pendel der eine Strahlengang im dem Maße verkürzt wird, wie sich der andere verlängert, und weil sich dieser Effekt durch die Umlenkung auf den Planspiegel noch verdoppelt, lässt sich mit einer kleinen mechanischen Bewegung eine große Änderung des optischen Pfades erreichen. Diese ist wichtig für eine große Auflösung der einzelnen Wellenzahlen im Spektrum. Der maximale Pendelhub beträgt $16,7 \text{ cm}$, die Scanrate liegt bei einer Auflösung von 1 cm^{-1} bei $1,7 \text{ s}^{-1}$.

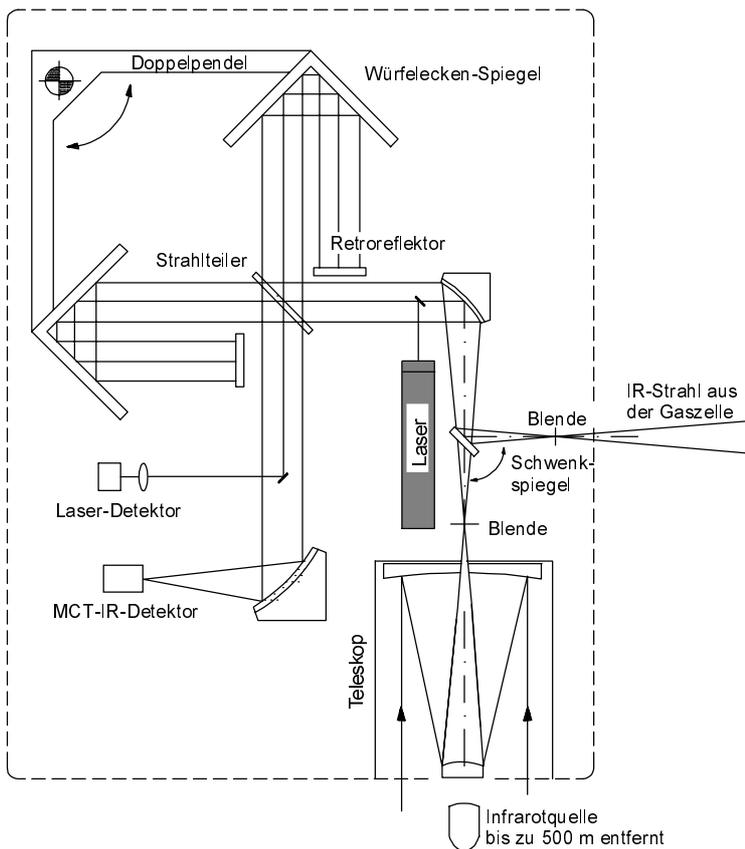


Abbildung 19: Strahlengang im FTIR-Spektrometer K300

Ein Laserstrahl wird kollinear zum Infrarot-Strahlengang über einen ebenen Umlenkspiegel eingekoppelt. Das Laser-Interferogramm wird durch einen eigenen Detektor erfasst. Der Laser dient zur Bestimmung der Pendelposition und -geschwindigkeit.

Zur Intensitätsbestimmung wird ein Quecksilber-Cadmium-Tellurium-Detektor eingesetzt (MCT-Detektor, Mercury-Cadmium-Tellurium), der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Diese Kühlung geschieht über eine Druckgasflasche. Die Druckgasleitung endet in einer Kapillare, an deren Ende das Gas beim Austritt durch den Joule-Thompson-Effekt abgekühlt und verflüssigt wird. Der Inhalt einer 10 l-Flasche Stickstoff genügt für ca. 36 h Messdauer.

Dem Detektor nachgeordnet ist eine Verstärkungsschaltung, die das ausgegebene Signal ca. verdoppeln oder verdreifachen kann. Nach der Digitalisierung des Signals im Mikrokontroller des Gerätes wird das Interferogramm an eine Messkarte im angeschlossenen PC übertragen. Diese Karte führt die Fouriertransformation durch und bildet die Schnittstelle zu einem Aufzeichnungs- und Auswertprogramm.

Die Infrarotstrahlung kann - je nach Stellung eines Umschaltspiegels - sowohl über das Teleskop eingekoppelt werden (Offenpfad-Messung, max. 500 m), als auch über einen zweiten optischen Zu-

gang aus einer Gaszelle. Dabei handelt es sich um einen Glaszylinder, in den das Licht eingekoppelt wird. Über Spiegel an beiden Enden wird das Licht mehrfach reflektiert, um einen längeren Pfad zu erzeugen. Die Gaszelle wird mit Hilfe einer Pumpe mit dem Messgas gefüllt oder gespült und auch zur Kalibration des Gerätes genutzt.

Der IR-Strahler sowohl der Gaszelle als auch des Quellmoduls für Offenpfadmessungen besteht aus einem Silicium-Karbonat-Glühstift, wie er zum Zünden von Gasheizungen eingesetzt wird. Er liefert im gesamten Spektralbereich des Gerätes genügend Strahlung und erreicht eine Maximaltemperatur von 1400 °C. Für Offenpfad-Anwendungen ist er in ein Scheinwerfergehäuse eingebaut, dessen Front mit einem Wabengitter versehen ist, um Wind abzuhalten.

In Tabelle 8 sind noch einmal die wichtigsten Spezifikationen des Gerätes zusammengefasst.

Tabelle 8: Wichtigste Spezifikationen des FTIR-Spektrometers K300

Parameter	Wert/Erläuterung
Messprinzip	Doppelpendel-Michelson-Interferometer
Einkoppelung Offenpfad-Messung	f/6 Cassegrain-Teleskop, Ø 150 mm, Gesichtsfeld 3 mrad
Auflösung	0,06 bis 10 cm ⁻¹ (unapodisiert)
Strahlteiler	KBr
Detektor	MCT
Scanrate	1,7 s ⁻¹ bei 1 cm ⁻¹
Schutzart	Gehäuse IP 65 (spritzwasserfest)
Leistungsaufnahme	50 VA bei 230 V

Das Spektrometer verfügt über einen eigenen Mikrokontroller, der mit einem IBM-kompatiblen PC kommuniziert. Über den PC kann die innere Justage des Spektrometers, die Datenaufzeichnung und die Auswertung gesteuert werden.

Die typischen Absorptionsbreiten der untersuchten Spurengase liegen in einer Größenordnung von 0,2 cm⁻¹. Da das Spektroskop K300 eine Auflösung von bis zu 0,06 cm⁻¹ bietet, muss nicht befürchtet werden, dass die Linienform durch eine schlechte Auflösung beeinflusst wird. Gleiches gilt für Querempfindlichkeiten der zu betrachtenden Gase (CHILDERS, RUSSWURM UND THOMPSON, 1996).

Mit den vorgestellten Eigenschaften und Spezifikationen ist das Erfüllen der in 2.3.2.2 genannten Anforderungen möglich. Allerdings sind dazu Maßnahmen an Hard- und Software nötig.

5.1.1.2 Gaszellen

Zu Beginn der Arbeiten stand eine Gaszelle der Firma Infrared Analysis mit einer Basislänge von 200 mm und einer maximalen optischen Pfadlänge von 7,2 m zur Verfügung. Das Zellvolumen be-

trägt 1 l. Die Spiegel zur Vielfachreflexion des Infrarotstrahls sind in einer optischen Anordnung nach White 1942 (zitiert in GRIFFITH UND DE HASETH, 1986) angebracht. Die Gaszellenfenster bestehen aus anti-Reflex-beschichtetem Zink-Selenid (ZnSe). Die Gaszelle ist zusammen mit dem IR-Strahler und der Transferoptik auf einer Aluminium-Grundplatte montiert. Sie ist über einen zylinderförmigen Ofen auf Temperaturen von max. 200 °C beheizbar.

Um eine niedrigere Nachweisgrenzen zu erreichen, wurde eine zweite Gaszelle der Firma Bastian GmbH mit einer Basislänge von 875 mm angeschafft. Sie erlaubt eine maximale Pfadlänge von 42 m. Durch die Verwendung eines Glaszylinders mit elliptischer Grundfläche wird ein niedriges Zellvolumen von 4,75 l erreicht. Das ist wichtig, um Spülzeiten gering halten zu können. Die Flansche, die die Spiegel tragen, sind über Heizflansche und der Glaskörper durch eine Heizdrahtwicklung auf max. 150 °C beheizbar.

Die Fenster dieser Gaszelle bestehen aus KBr. Dieses zeichnet sich gegenüber ZnSe durch eine höhere Durchlässigkeit im benötigten Wellenzahlbereich von 500 - 5000 cm^{-1} aus, ist aber leicht hygroskopisch. Deshalb wird beim Einsatz unter Stallbedingungen ein Wechsel der Fenster öfter nötig sein; der Preis dieser Fenster liegt aber bei 1/10 des Preises für ZnSe-Fenster.

Diese Gaszelle kann zum Transport in die eigentliche Gaszelle und die Transferoptik mit Strahler getrennt werden. Die Transferoptik kann mit Stickstoff gespült werden. In einer Versuchsreihe wurde die Mindestspüldauer zu 15 min bei einem Durchfluss von 5 l/min bestimmt, bevor mit der Aufnahme von Spektren begonnen werden kann.

5.1.1.3 Software

Zu Beginn der Arbeiten wurde vom Hersteller eine univariate online-Auswertemethode zur Verfügung gestellt, wie sie in Kapitel 3.2.2.4.4.1 geschildert wurde. Sie lief zusammen mit der Datenaufzeichnung unter dem Betriebssystem DOS und wurde größtenteils in der Programmiersprache C geschrieben. Die Fouriertransformation der Interferogramme wurde auf einer Einsteckkarte im Computer vorgenommen, da zur Bauzeit des Spektrometers noch keine genügend leistungsfähigen Prozessoren für PCs zur Verfügung standen.

Es wurde eine Absorptionslinie pro Gas ausgewertet. Die Absorptionskoeffizienten wurden aus einer Simulation gewonnen: Mit Hilfe einer Modifikation des Programmes FASCOD¹⁰, das Spektren aus Spektraldaten modelliert, wurden Spektralbereiche mit den Linien der zu untersuchenden Gase simuliert. Diese Simulation wurde mit Dreiecksapodisierung vorgenommen; für die Linienform wurde ein Voigt-Profil angenommen. Die Spektraldaten stammten aus der Datenbank Hitran92.

¹⁰ Air Force Phillips Laboratory (AFSC), Hanscom Air Force Base, Massachusetts; siehe auch Kapitel 3.2.2.4.4.3

Zur Signaloptimierung konnte über die Tastatur einer der beiden Retroreflektoren so lange verfahren werden, bis das Detektorsignal optimiert war. Bei der Justage von Spektrometer und Strahler konnte genauso verfahren werden. Im gleichen Programmteil war es auch möglich, zwischen Gaszellen- und Offenpfadmessung umzuschalten sowie die Verstärkung des Detektorsignals in 3 Stufen einzustellen.

5.1.2 Vorgehen bei der Weiterentwicklung

5.1.2.4 Hardware

Offenpfad-Betrieb

Zur Aufnahme des Spektrometers wurde zunächst ein Transportwagen konstruiert, der das Gerät sowohl für Offenpfad- als auch für Gaszellen-Messungen aufgenommen hat. Dieser Transportwagen ist als Gestell mit schwenkbaren Rollen ausgelegt. Es nimmt auch die 10 l - Stickstoffgasflaschen auf. Sein Gesamtgewicht beträgt unter 300 kg, kann also auf glattem Untergrund von einer Person bequem bewegt werden. Auf den Rollen konnte die horizontale Lage der Messtrasse für Offenpfad-Messungen bestimmt werden.

Die Erfahrungen beim Betrieb des Messsystems führten zu einigen Verbesserungen an dem Gestell. Dazu gehört eine spielfreie Lagerung des Spektrometers in der Hauptachse, wozu die Originallager ausgetauscht werden mussten, und eine fein einzustellende Drehbarkeit des Spektrometers um die vertikale Achse, da bei der Ausrichtung mit Hilfe der Rollen Bodenunebenheiten Probleme bereiten können. Das IR-Quellmodul wird nun mit Hilfe einer Adapterplatte auf einem stabilen Geostativ anstatt auf einem Kamerastativ befestigt.

Gaszellen-Betrieb

Zur Befestigung der Gaszelle war ein Bock aus hohlem Alu-Vierkantgestänge an der optischen Platte des K300 angeschraubt. Auf diesen wurde wiederum die Gaszelle aufgeschraubt, wobei die genaue Lage nicht über Passstifte fixiert war. Dieser Aufbau ermöglichte zwar eine Ausrichtung der Offenpfadmessung trotz angekoppelter Gaszelle, erwies sich aber als zu unpräzise. Nachdem ein Betrieb mit schnellem Umschalten zwischen Offenpfad- und Gaszellenmessung die Ausnahme bleiben wird, wurde mit Anschaffung der großen Gaszelle ein zweites Gestell für das Spektrometer konstruiert, in dem auch das Netzgerät für den IR-Strahler der Gaszelle und das Regelgerät für die Heizung der Gaszelle untergebracht wurde.

Dabei wurde für die beiden Gaszellen ein von der Lage des Spektrometers unabhängiger Bock vorgesehen. Über zwei unterschiedliche Anbauschielen, die mit Hilfe von Passstiften an der Grundplatte des Spektrometers befestigt werden, können die Gaszellen angekoppelt werden. Die Lage der

Gaszellen ist dabei über Stellschrauben in engen Grenzen einstellbar, das Spektrometer bleibt um die horizontale Achse in seinem Gestell beweglich. Auf diese Weise ist es möglich, durch Verstellen der verschiedenen Schrauben das Signal zu optimieren. Zum Spülen der Transferoptik kann eine zweite Druckgasflasche auf dem Gestell befestigt werden.

5.1.2.5 Software

5.1.2.5.1 Verbesserung der univariaten Auswertemethode

Überprüfungen der Auswertung mit Hilfe von Prüfgasen und der Gaszelle zeigten z.T. hohe Abweichungen von den Sollwerten. Deshalb wurden verschiedene Fehlerquellen, die auch in Kapitel 3.2.2.4.5 genannt sind, identifiziert und Korrekturen angebracht. Über die Arbeiten an der univariaten Auswertemethode soll hier aber nur ein kurzer Überblick gegeben werden; diese Methode wurde eingesetzt, bis leistungsfähigere portable Rechner den Einsatz aufwendigerer Methoden erlaubten. Deshalb liegt der Schwerpunkt auf der multivariaten Auswertemethode (Kapitel 5.1.2.5.2 unten).

5.1.2.5.1.1 Eigenstrahlungskorrektur (SEK1)

Wie in der Darstellung möglicher Fehlerquellen in Kapitel 3.2.2.4.5.1 ausgeführt, kann aus dem Hintergrund des Strahlers Hintergrundstrahlung und aus dem Spektrometer Streustrahlung oder Strahlung vom Rand der Lochblenden oder der Spiegel in das Interferometer und dann auf den Detektor gelangen. In Abbildung 19 ist zu sehen, dass beim K300 *nach* dem Interferometer keine Blende mehr angebracht ist. Deshalb ist die Eigenstrahlung im Spektrum zu sehen, da auch sie durch das Interferometer moduliert wird. Unmodulierte Strahlung könnte dagegen als Gleichspannungsanteil bei der Fouriertransformation des Interferogrammes ausgeschlossen werden.

Wie in Kapitel 3.2.2.4.5.1 gezeigt, verfälscht die Eigenstrahlung das Konzentrationsergebnis; dies allerdings nur bei Auswertungen in dem Spektralbereich, in dem sie auftritt. Abbildung 20 zeigt ein Spektrum, das mit Gaszelle bei 17,5 m Pfadlänge aufgenommen wurde; die untere Kurve zeigt das Eigen- und Hintergrundstrahlungsspektrum dazu.

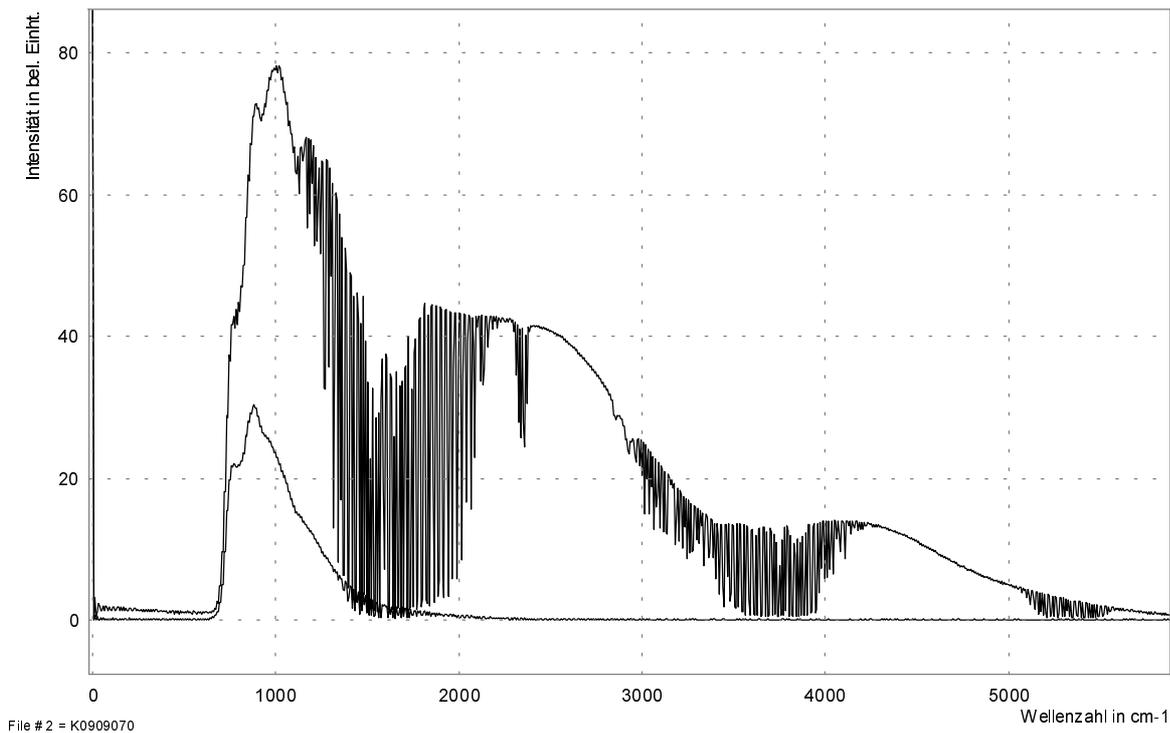


Abbildung 20: Einstrahlungsspektrum Gaszelle mit 17,5 m Pfadlänge bei 5000 ppm H₂O (obere Kurve) und dazugehöriges Eigenstrahlungsspektrum (untere Kurve).

Zur Korrektur wurde der Auswertalgorithmus erweitert. Vor jeder Messreihe muss ein Spektrum bei ausgeschaltetem Infrarotstrahler aufgenommen werden. Es enthält die Eigenstrahlung und die Hintergrundstrahlung hinter der Strahlungsquelle. Bevor die Intensitäten der Absorptionsminima und –maxima aus dem Spektrum ausgelesen werden, wird dieses Spektrum vom eigentlichen Messspektrum abgezogen. Dazu ist es notwendig, dass das Eigenstrahlungsspektrum und das Messspektrum bei gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, was Gerätetemperatur, Umgebungstemperatur, Hintergrundstrahlung und Hintergrundkonzentration angeht.

Diese Bedingungen können aber über den Verlauf einer Messreihe i. Allg. nicht konstant gehalten werden. Der Einfluss der Gerätetemperatur und der Hintergrundstrahlung auf die optischen Abmessungen im Spektrometer und damit auf die Justage des Strahlengangs, die mit Hilfe des verstellbaren Retroreflektors auf hohe Intensität am Detektor optimiert wurde, konnte kompensiert werden. Dazu wurde die Intensität bei 958 cm^{-1} herangezogen: Ein kurz vor oder nach dem Eigenstrahlungsspektrum aufgenommenes Spektrum galt als Referenz für die optische Justage; bei späteren Spektren wurde das Verhältnis der Intensitäten von Mess- und Referenzspektrum gebildet und das Eigenstrahlungsspektrum entsprechend skaliert.

Abbildung 21 zeigt einen Vergleich, der mit der Gaszelle bei 31,5 m Pfadlänge durchgeführt wurde. Deutlich ist zu sehen, dass die Eigenstrahlungskorrektur die angezeigte Konzentration erhöht, wie es nach Gl. 24 zu erwarten ist. Die Skalierung der Korrektur hat in diesem Falle das Eigenstrahlungsspektrum vor dem Abzug mit einem Faktor von ca. 0,94 multipliziert. Deshalb ist die angezeigte Konzentration nach Skalierung etwas niedriger, als ohne Skalierung. Die skalierte Eigenstrahlungskorrektur nach dem oben geschilderten 1. Algorithmus wird mit SEK1 abgekürzt.

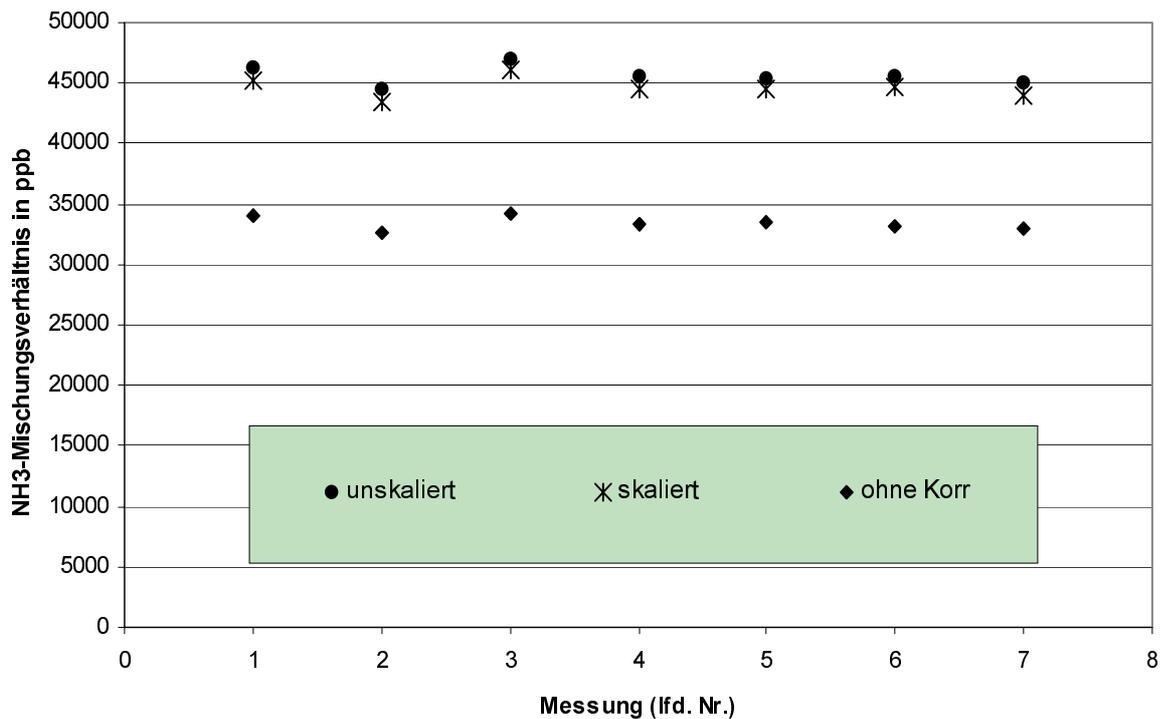


Abbildung 21: Vergleich der univariaten Auswertung am Beispiel NH_3 ohne Eigenstrahlungskorrektur, mit Korrektur und mit skaliertem Korrektur.

5.1.2.5.1.2 Vergrößerung des Messbereiches

Eine Absorptionslinie lässt sich nur dann auswerten, wenn die Absorption größer als das Rauschen ist, aber noch so klein, dass der Gültigkeitsbereich des Beerschen Gesetzes nicht überschritten wird. Die Messbereiche wären damit zu klein, um die in Kapitel 3.2.1 aufgestellten Anforderungen zu erfüllen.

Deshalb wurden für die einzelnen Gase weitere Linien mit kleineren Absorptionskoeffizienten gesucht. Für jedes Gas wurden 3 Linien festgelegt. Ab einer individuell festgelegten Absorbanz springt die Auswertung automatisch zur nächst schwächeren Linie.

Da für CO keine weiteren Linien geeignet erschienen, wurde eine stückweise lineare Funktion für den Absorptionskoeffizienten eingesetzt.

5.1.2.5.1.3 Basislinienkorrektur

Unter Basislinienkorrektur wird im Allgemeinen die Korrektur der Nulllinie bei Absorptionsspektren verstanden. Da in diesem Falle die Auswertung an den Einstrahlspektren vorgenommen wurde, wird hierunter die Korrektur des Wertes für I_0 verstanden (siehe Gl. 6). Dieser Wert wird ja gebildet als Mittelwert der Maxima links und rechts vom Linienschwerpunkt (Minimum).

Das Spektrum ist allerdings von einem Rauschsignal überlagert. Die ausgewerteten Absorptionslinien sind so ausgewählt, dass benachbarte Linien einen Abstand haben, der groß genug ist, damit keine Änderung des I_0 -Wertes durch starke Absorption auftritt. Das bedeutet, dass die I_0 -Linie eine Breite von mehreren Datenpunkten hat (siehe auch Abbildung 14, Seite 56). Aus diesen Datenpunkten wird derjenige mit der höchsten Intensität gewählt, jeweils einmal links vom Linienzentrum und einmal rechts davon. Die gefundenen Maxima sind also immer durch Rauschen verursacht. Dieses Rauschsignal wird an anderer Stelle im Spektrum bestimmt und vom bestimmten I_0 -Wert zur Korrektur abgezogen.

5.1.2.5.1.4 Kalibration

Diese erste Kalibration wurde an einer Gasmischstation des Institutes für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Braunschweig durchgeführt. Das Prinzip so einer Gasmischstation ist in Kapitel 5.1.2.5.2.5 unten geschildert. Im Unterschied zur Gasmischstation der LTW verfügt die der FAL aber über keine geeignete Möglichkeit, H_2O -Konzentrationen einzustellen.

Die Durchflussmessung der Gasmischstation wurde vor der Kalibration mit einem Blasen-Volumenstrommessgerät ("Bubble-Meter") überprüft und mit jeweils 8 Stützpunkten kalibriert. Eine Fehleranalyse ergab eine maximale Ungenauigkeit von 3 % bei niedrigen Flüssen und einen mittleren Fehler von 1,2 % v.M. Die Prüfgase hatten Ungenauigkeiten zwischen 2 und 3 % v.M.

Es wurde die "kleine" Gaszelle mit 1 l Volumen und 7,2 m Pfadlänge eingesetzt. Für jede Auswertelinie des Programms wurden 10 Spektren à 100 Scans aufgenommen. Nach einigen Tagen wurden diese Messungen wiederholt. Die Kalibration wurde für CO_2 , N_2O , CH_4 und NH_3 durchgeführt. Aus den gemessenen Absorptionen wurden zusammen mit den bekannten Konzentrationsvorlagen Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Linien abgeleitet (siehe Gl. 6, Seite 39), die dann in die Auswertesoftware übernommen wurden.

5.1.2.5.2 Multivariate Auswertung

Ziel der Weiterentwicklung der Software war es, die Wiederholbarkeit und die Nachweisgrenze vor allem für NH_3 zu verbessern. Dazu sollte eine Software eingesetzt werden, die möglichst viel der in einem Spektrum gezeigten Information auswertet. Da bei einer Auswertung über größere Spektralbe-

reiche in Kauf genommen werden muss, dass mehrere Gase darin Absorptionen zeigen, müssen multivariate Methoden eingesetzt werden, wie sie in Kapitel 3.2.2.4.4.2 beschrieben wurden.

5.1.2.5.2.1 Auswahl der Auswertemethode

Zur Auswahl standen verschiedene Regressionsverfahren, die in Kapitel 3.2.2.4.4.2 z.T. vorgestellt wurden: CLS (Classical Least Squares), ILS (Inverse Least Squares), PCR (Principle Component Regression) und PLS (Partial Least Squares). Diese Verfahren wurden von THOMAS UND HAALAND (1990) an Hand von simulierten IR-Absorptionsspektren verglichen. Dabei schnitt die ILS-Methode schlecht ab. Die PLS-Methode ist eine Verbesserung der PCR.

Die wichtigsten Anforderungen an das Regressionsverfahren sind geringe Ungenauigkeit, kleine Abweichungen bei der Wiederholbarkeit und möglichst niedrige Nachweisgrenze. Weiter muss das Modell einfach zu kalibrieren und zu verstehen sein. Schließlich muss es möglich sein, dass die Messergebnisse in Echtzeit ausgewertet und dargestellt werden.

Die o.g. Kriterien sind auch von THOMAS UND HAALAND (1990) angewandt worden. Es wurden verschiedene Einflussfaktoren variiert:

- Konzentrationsschwankungen,
- spektrales Rauschen,
- Basislinienverschiebung,
- Anzahl der Datenpunkte (die bei den mit dem K300 aufgenommenen Spektren gleich bleibt, hier also nicht relevant ist),
- Kalibrationsdesign,
- Anzahl der Kalibrationsspektren.

Dabei zeigte sich, dass die Unterschiede zwischen CLS und PLS im Allgemeinen sehr gering waren. PLS ist CLS etwas überlegen, wenn die spektralen Signaturen der Gase sich stark überlappen; umgekehrt ist die CLS-Methode der PLS-Regression etwas überlegen, wenn sich die Basislinie verschiebt oder die Konzentration der Kalibrationsspektren schwankt.

Atmosphärogase haben, verglichen z.B. mit Kohlenwasserstoffen, "kleine" Moleküle und enge Absorptionssignaturen im IR-Spektrum. Dadurch überlappen sich die Absorptionslinien nur wenig; dort, wo einzelne Gase dominieren (z.B. H₂O oder CO₂), muss bei beiden Methoden auf eine Auswertung anderer Gase verzichtet werden. Damit ist dieser Vorteil der PLS-Methode nicht relevant. Basislinienverschiebungen treten dann auf, wenn der Intensitätsverlauf von Hintergrund- und Messspektrum unterschiedlich ist; durch Temperaturänderungen induzierte Änderungen in der optischen Justage des Spektrometers über die Messzeit sind die Hauptursache dafür. Da es nicht immer mög-

lich ist, in kurzen Zeitabständen Hintergrundspektren aufzunehmen, sollte die verwendete Methode gegen Basislinienverschiebungen sehr robust sein.

Soweit deuten diese Erläuterungen schon auf den Einsatz der CLS-Regression hin. Dieser bringt aber auch weitere Vorteile mit sich: Die zur Kalibration nötigen Einzelkomponentenspektren stellen für den Experimentator eine wichtige qualitative Informationsquelle dar. Auch die Residuen der Auswertung können über die Spektralbereiche dargestellt werden und bieten dadurch die Möglichkeit, mögliche Fehler schnell zu erkennen. Schließlich ist der Algorithmus relativ einfach und schnell und damit gut in eine online-Auswertung zu integrieren. Deshalb wurde bei der Auswahl der multivariaten Methode *CLS* der Vorzug gegeben.

5.1.2.5.2 Ausgangsversion der CLS-Methode

Vom Hersteller des Spektrometers wurde ein lauffähiger CLS-Algorithmus geliefert, die auf der Spektralbearbeitungs-Software GRAMS/32 in der Version 4.11c¹¹ unter dem Betriebssystem Windows 95 aufsetzt. GRAMS/32 ist mit einer eigenen Programmiersprache, "Array Basic", versehen, die optimiert ist auf die schnelle Verarbeitung von großen Feldern, wie sie z.B. Spektren darstellen. In die neue Version sind viele Verbesserungsvorschläge eingegangen.

Array Basic wird zur Ablaufsteuerung der Spektrenaufzeichnung und –auswertung genutzt. Da es sich um eine Interpreter-Sprache handelt, die den offen vorliegenden Programmcode während der Ausführung in die Prozessorsprache übersetzt, können leicht Eingriffe vorgenommen werden. Teile der Spektrometersteuerung, der Spektrenaquisition und der Auswertung sind allerdings in C programmiert.

Um starke spektrale Überlappungen der Absorptionen durch die einzelnen Gase auszuschließen und den Zeitaufwand bei der Auswertung im vertretbaren Rahmen zu halten, wurden 11 Wellenzahlsegmente ausgewählt, in denen die Signaturen der einzelnen Gase charakteristisch sind, ohne dass es bei den üblichen Messbedingungen zu Totalabsorptionen kommt. Sie sind in Tabelle 9 aufgelistet. Bei der Auswertung wird schließlich das Konzentrationsergebnis aus dem Segment angegeben, das die geringsten Residuen aufweist. Die Auswertung wurde auf Kalibrationsspektren aufgebaut, die aus der Spektrenbibliothek von Hanst, Infrared Analysis¹² stammen.

¹¹ www.galactic.com

¹² Infrared Analysis Inc., Potomac (MD), USA, "Infrared Spectra for Quantitative Analysis of Gases", Version 1995

Tabelle 9: Wellenzahlsegmente und darin ausgewertete Gase

Lfd. Nr.	Wellenzahlsegment	Gase
1	671,0 - 680,0 cm ⁻¹	CO ₂ , H ₂ O
2	723,0 - 750,0 cm ⁻¹	CO ₂ , H ₂ O
3	750,0 - 820,0 cm ⁻¹	H ₂ O
4	840,0 - 960,0 cm ⁻¹	CO ₂ , H ₂ O, NH ₃
5	970,0 - 1080,0 cm ⁻¹	CO ₂ , H ₂ O, NH ₃
6	1100,0 - 1240,0 cm ⁻¹	H ₂ O, CH ₄ , N ₂ O,
7	2163,0 - 2220,0 cm ⁻¹	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O, CO
8	2770,0 - 2840,0 cm ⁻¹	H ₂ O
9	2855,0 - 2900,0 cm ⁻¹	H ₂ O, CH ₄
10	2900,0 - 2965,0 cm ⁻¹	H ₂ O, CH ₄
11	2996,0 - 3003,0 cm ⁻¹	H ₂ O, CH ₄

Wie bei der Vorversion erfolgt die Justage an Hand des Detektorsignals, wobei einer der Retroreflektoren über die Tastatur des Steuercomputers verfahren werden kann. Praktisch ist dabei eine Großbildansicht des Detektorsignals, so dass es auch aus größerer Entfernung erkennbar ist. Auch die Eigenstrahlungskorrektur wird wie bei der Vorversion durchgeführt.

5.1.2.5.2.3 Korrektur der Detektornichtlinearität (DNK)

Korrekturfunktion

Die Detektornichtlinearität wurde in Kapitel 3.2.2.4.5.2 als mögliche Fehlerquelle bei der Konzentrationsbestimmung genannt. Dieser Fehler ist im Spektrum deutlich zu sehen, da auch unter der Abschneidewellenzahl des Detektors Strahlungsanteile angezeigt werden.

Nach BARTOLI ET AL. (1974) geht die Abhängigkeit des Signals eines typischen MCT-Detektors bei ca. 10^{19} Photonen cm⁻²s⁻¹ von einer linearen in eine Wurzelfunktion über. Der Photonenfluss, der vom Strahler ausgesandt wird, kann wie folgt abgewogen werden: Der Strahler hat eine Maximaltemperatur von 1400 °C, d.h. nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz eine maximale Strahlungsleistung von

$$\frac{P}{A} = \sigma \varepsilon T^4 \cong 5,671 \cdot 10^{-12} \cdot 0,25 \cdot 1673^4 \cong 11,11 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Dabei ist P die Strahlungsleistung in W, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante in $\text{Wcm}^{-2}\text{K}^{-4}$, ε der Emissionsgrad (abgeschätzt als gleich dem von grauem Zink), A die Fläche in cm^2 und T die Temperatur in K. Die Energie in J eines Photons kann mit

$$E = hc\nu \cong 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 100.000 \cong 2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

abgeschätzt werden, dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum in Js, c die Lichtgeschwindigkeit in ms^{-1} und ν die Wellenzahl des Zentrums des aufgenommenen Emissionsspektrums bei 1000 cm^{-1} , in der Formel mit der Einheit m^{-1} . Der Photonenfluss ergibt sich, wenn man die Strahlungsleistung durch die Photonenenergie E teilt, und zwar zu $5,5 \cdot 10^{20}$ Photonen cm^{-2} . Dieser Wert kann durch Reflexionsverluste, Absorption und Streuung durchaus noch um eine Größenordnung verringert werden und liegt damit in dem von BARTOLI ET AL. (1974) genannten Bereich. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die Maximalwerte des Interferogramms bzgl. der Detektorkennlinie im Bereich einer Wurzelfunktion befinden. Gerade diese Maximalwerte tragen einen Großteil der Information, die dann im Spektrum zu sehen ist.

Die Korrektur des Spektrums muss am Interferogramm stattfinden. Das Interferogramm einer Gaszellenmessung bei 17,5 m Pfadlänge und 5000 ppm CO_2 ist in Abbildung 22 so gezeigt, wie es im Steuerrechner des Spektrometers abgespeichert wird. Dabei ist der Gleichstromanteil (siehe auch Gl. 7) schon abgezogen.

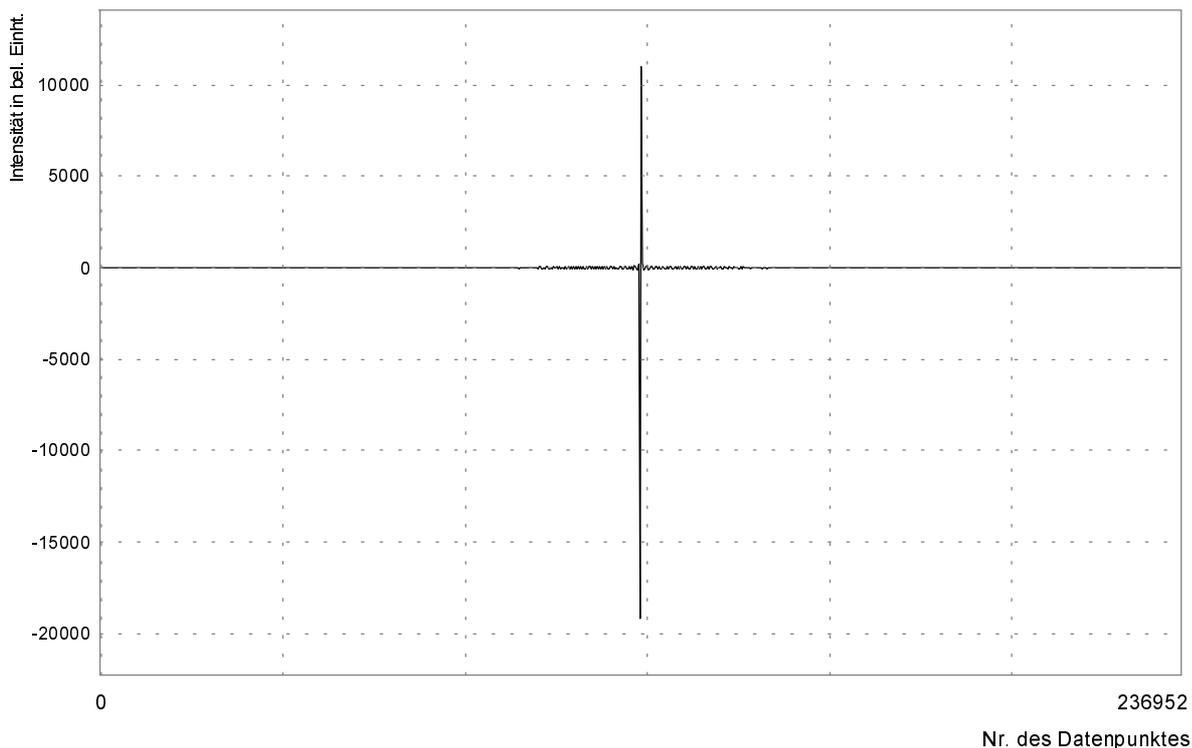


Abbildung 22: Interferogramm einer Gaszellenmessung bei 17,5 m Pfadlänge und 5000 ppm CO_2 . Der Gleichstromanteil ist beim Abspeichern schon abgezogen, deshalb liegt der Mittelwert bei einer Intensität von Null.

Für das folgende wird nicht mehr das gemessene Intensitätssignal im Spektrum mit I bezeichnet, sondern die auf den Detektor treffende Intensität. Die aus dem aufgezeichneten Interferogramm abzulesende Intensität wird *Signal* S genannt.

Zum Signal am Detektor trägt nicht nur die vom Interferometer modulierte Strahlung I_{AC} bei, sondern auch der Gleichstromanteil I_{DC} (siehe auch Gl. 7):

$$I_{ges} = I_{AC} + I_{DC}. \quad \text{Gl. 40}$$

Wie in Abbildung 22 zu sehen ist, ist der Gleichstromanteil aber bereits abgezogen, bevor das Interferogramm abgespeichert und für eine weitere Bearbeitung zur Verfügung gestellt wird. Deshalb wird versucht, mit Hilfe des Modulationsgrades für das K300-Spektrometer den Gleichstromanteil abzuschätzen. Dieser wird in BITTNER UND EISENMANN (1993) mit 50 % angegeben. Bei einem Modulationsgrad von 100 % läge das Minimum des Interferogrammes (das hier *mit* seinem Gleichspannungsanteil betrachtet wird) auf der Nulllinie der Intensität.

Der Modulationsgrad ist hier also definiert als

$$\mu = \frac{I_{max} - I_{min}}{2 \cdot I_{DC}}$$

und beträgt 100 %, wenn der Abstand zwischen I_{max} und I_{min} doppelt so groß ist wie I_{DC} .

Das Minimum der Intensität I_{min} in Abbildung 22 (wo der Gleichstromanteil schon abgezogen ist) geteilt durch den Modulationsgrad μ ist dann gleich dem Betrag des Gleichstromanteils, wenn davon ausgegangen wird, dass für ein lineares Detektorverhalten I_{max} mindesten gleich I_{min} ist:

$$I_{DC} = -\frac{I_{min}}{\mu}. \quad \text{Gl. 41}$$

Nach den im Kapitel 3.2.2.4.5.2 geschilderten Gründen für Detektornichtlinearität geht die lineare Abhängigkeit des Detektorsignals für höhere Strahlungsintensitäten in eine wurzelförmige Abhängigkeit über. Für die Korrektur wird deshalb angenommen, dass ein gewisser Anteil b der Strahlung fälschlicherweise als Wurzelfunktion in ein Signal S (beim K300 0...10 V) übersetzt wird und zum linearen Signalanteil dazu addiert wird, was das gemessene Signal S_{gem} ergibt:

$$S_{gem} = a \cdot S(I_{ges}) + b \cdot S(\sqrt{I_{ges}}). \quad \text{Gl. 42}$$

Der Anteil a des linear von der Intensität abhängenden Signals ist kleiner 1. Zur Korrektur muss der Anteil der Wurzelfunktion wieder vom Gesamtsignal abgezogen und das restliche Signal auf die richtige Höhe gebracht werden:

$$S(I_{ges}) = \frac{1}{a} [S_{gem} - b \cdot S(\sqrt{I_{ges}})].$$

$S(I_{ges})$ ist jetzt das korrigierte Signal. Der Gleichstromanteil in I_{ges} ist aus Gl. 41 bekannt; wie aber kann b gefunden werden? Wie in Kapitel 3.2.2.4.5.2 ausgeführt, hängt nach ABRAMS ET AL. (1994) die Signalhöhe bei 0 cm^{-1} von der einfallenden Strahlintensität und damit der Nichtlinearität ab.

Als Maß für die Nichtlinearität des Interferogrammes wird deshalb dieser Wert bei 0 cm^{-1} in dem Spektrum herangezogen, das durch Fouriertransformation (FT) des Interferogrammes in Abbildung 22 gewonnen wurde (siehe auch Kapitel 3.2.2.4.5.2). Dazu wird der Verlauf des Signals bis zur Wellenzahl von 0 cm^{-1} extrapoliert. Graphisch ist das in Abbildung 23 dargestellt: Der Intensitätsverlauf zwischen 50 und 250 cm^{-1} (graue, durchgezogene Linie) wird bis zu 0 cm^{-1} extrapoliert (punktirierte Linie). Ein direktes Ablesen dieses Wertes ist nicht möglich, da unter der Wellenzahl von 50 cm^{-1} Artefakte durch das Abschneiden des Interferogrammes an den Enden des Spiegelverfahrweges auftreten.

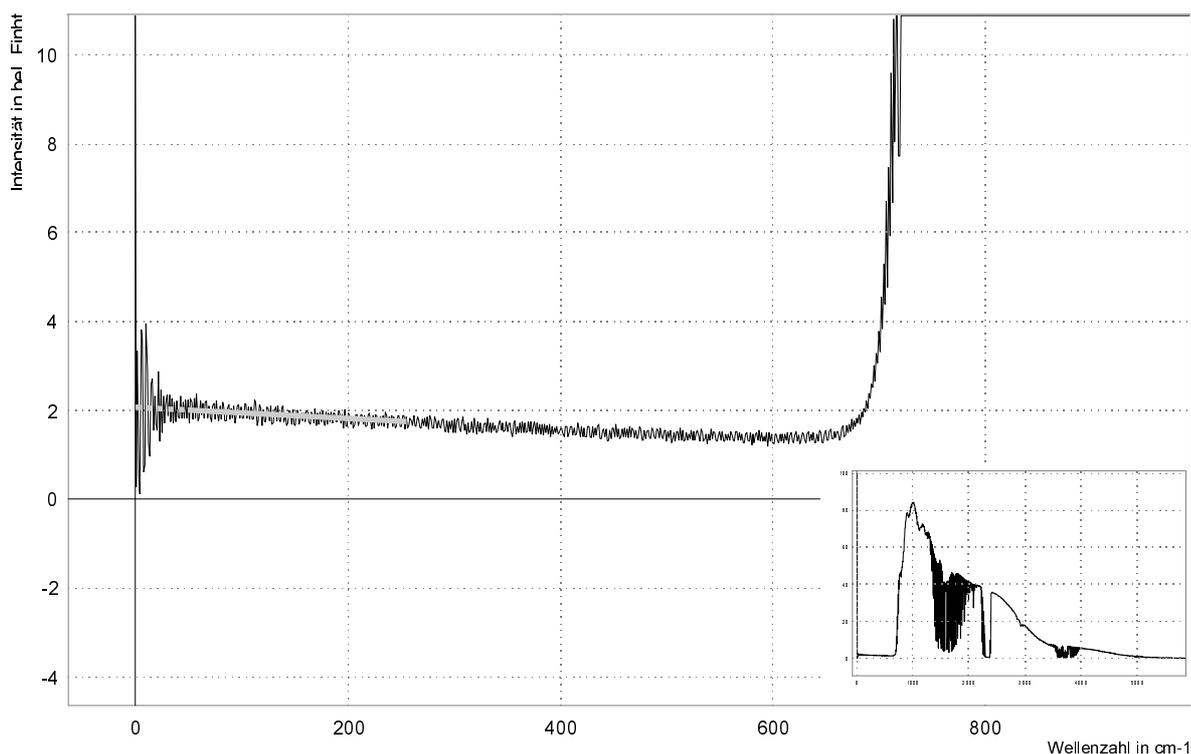


Abbildung 23: Ausschnitt aus dem Spektrum des in Abbildung 22 gezeigten Interferogrammes: Interpolation der durch Nichtlinearität des Detektorsignals entstandenen Intensität im Spektrum auf 0 cm^{-1} (graue Linie). Rechts unten das gesamte Einstrahlspektrum.

Das gleiche Verfahren wird angewandt bei einem Spektrum, das durch Fouriertransformation aus den Wurzeln der Interferogramm-Signalwerte (plus Gleichstromanteil) gewonnen wurde, wie es in Abbildung 24 gezeigt ist. Es stellt ein Spektrum dar, das entstehen würde, wenn alle Anteile des Sig-

nals am Detektor von der Wurzel der eingestrahlten Intensität abhängen unter der Annahme, dass diese Anteile im tatsächlich gemessenen Interferogramm klein sind.

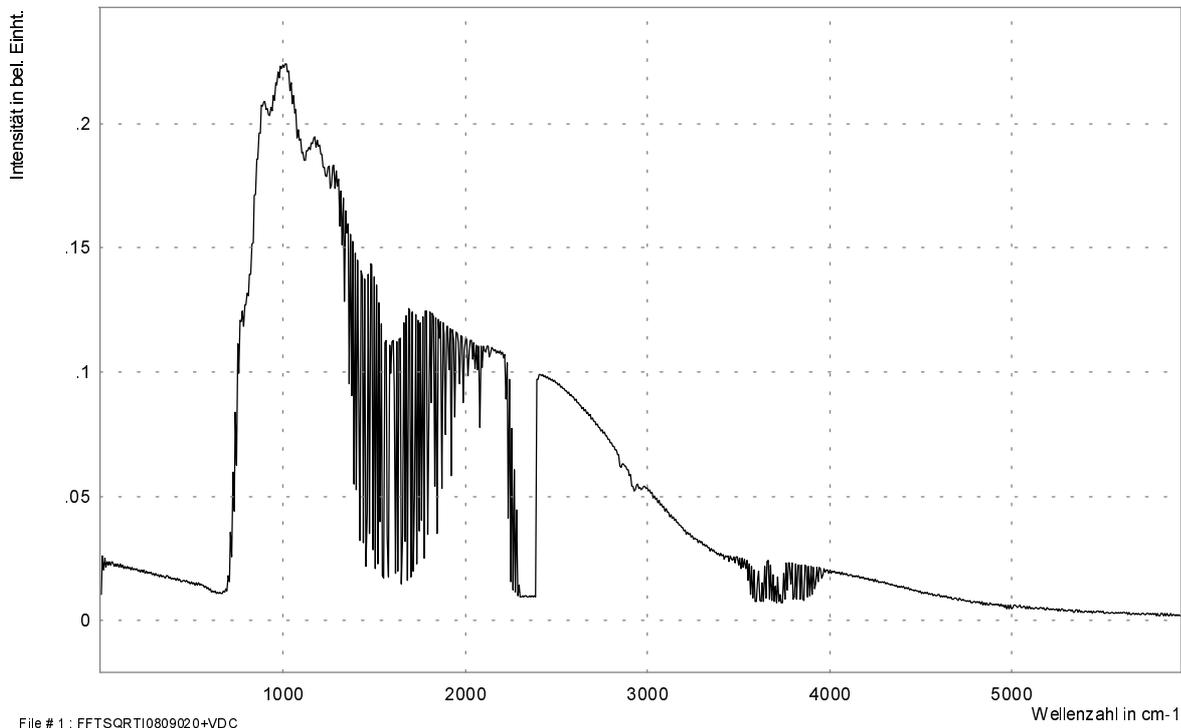


Abbildung 24: Spektrum aus Interferogramm, das durch ziehen der Wurzel aus den Intensitäten des in Abbildung 22 gezeigten Interferogrammes gewonnen wurde

Aus den beiden so gewonnen Achsenabschnittspunkten wird das Verhältnis b gebildet:

$$b = \frac{FT(S_{gem, \nu=0})}{FT(\sqrt{S_{gem, \nu=0}})} \quad \text{Gl. 44}$$

Danach wird dieser Anteil von S_{gem} abgezogen, wie es in der eckigen Klammer in Gl. 43 gezeigt ist. Um das korrigierte Spektrum wieder auf die gleiche Gesamtintensität wie vor der DNK zu bringen, werden die Gesamtintensitäten vor und nach der Korrektur ins Verhältnis gesetzt:

$$a = \frac{\int FT[S(I_{ges})]}{\int FT(S_{gem})} \quad \text{Gl. 45}$$

Auf diese Weise wird der Signalanteil unter der Abschneidewellenzahl des Detektors, der im korrigierten Spektrum fehlt, gleichsam zu den übrigen Wellenzahlen verschoben.

Abbildung 25 zeigt die korrigierte und die unkorrigierte Version des Einstrahlspektrums, das aus dem Interferogramm in Abbildung 22 gewonnen wurde. Deutlich ist zu sehen, dass das Signal unter der Abschneidewellenzahl des Detektors verschwunden ist, die hohen Intensitätssignale um 1000 cm^{-1}

¹ dagegen erhöht wurden. Gleichzeitig wird auch in Bereichen der Totalabsorption die korrekte Intensität wiedergegeben.

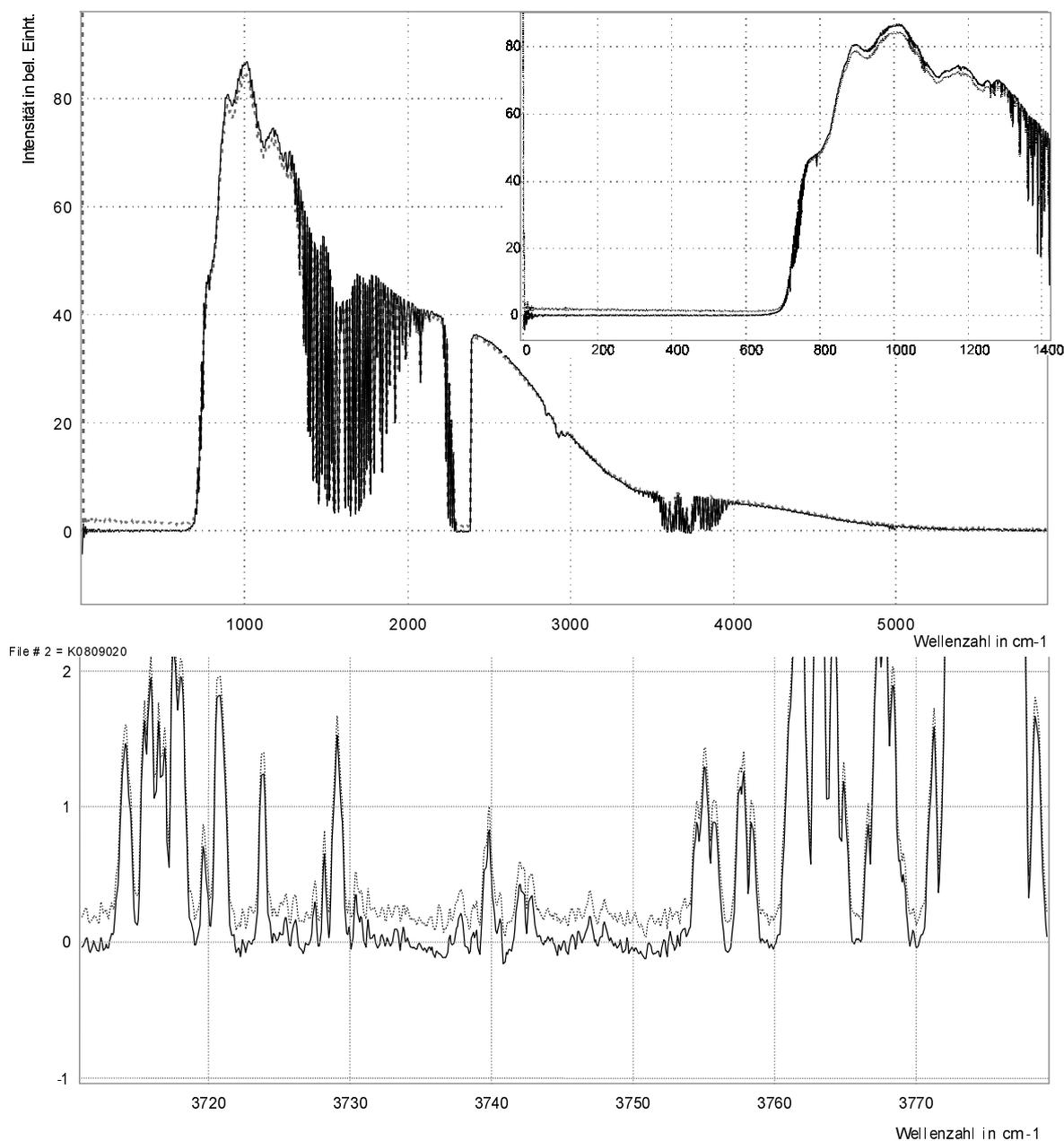


Abbildung 25: Oben: Einstrahlspektrum mit DNK (schwarz) und ohne (grau, gestrichelt). Oben rechts die Vergrößerung zwischen 0 und 1400 cm^{-1} . **Unten:** Zwei Spektren mit Totalabsorption, Ausschnitt bei 3740 cm^{-1} : Auch hier geht die Intensität nur beim korrigierten Spektrum (wieder schwarz) auf Null.

Die Korrektur der Detektor-Nichtlinearität wirkt sich, wie nach den Ausführungen von Kapitel 3.2.2.4.5.2 erwartet, besonders bei hohen Absorbanzen aus. Abbildung 26 zeigt die Unterschiede bei N_2O zwischen der Konzentrationsanzeige mit und ohne DNK. Deutlich ist zu sehen, dass die unkor-

rigierten Werte stärker von der Winkelhalbierenden nach unten abweichen, also von einer stärkeren Nichtlinearität betroffen sind.

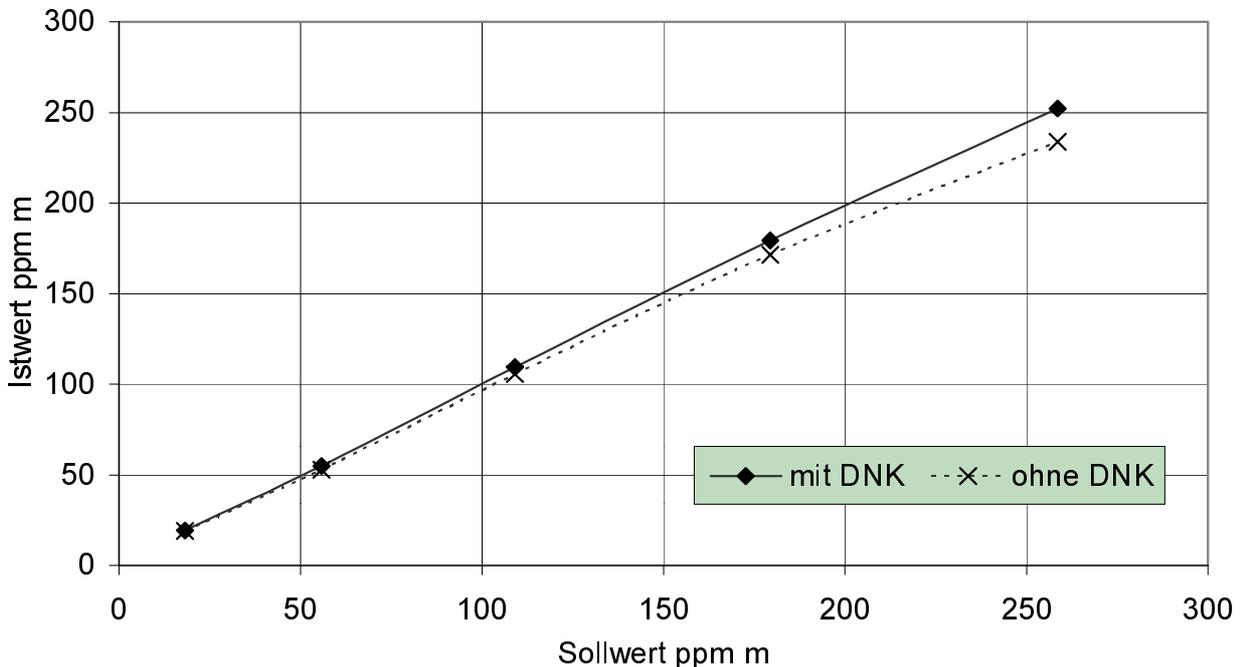


Abbildung 26: Linearität der Konzentrationsanzeige mit DNK (gefüllte Symbole) und ohne DNK. Zur besseren Darstellung sind die Messpunkte mit Linien verbunden.

Korrekturprogramm

Dieses Vorgehen bei der DNK wurde in ein Array Basic-Programm überführt, das auch eine Eigenstrahlungskorrektur durchführt (siehe Kapitel 5.1.2.5.2.4 unten) und Wellenzahlbereiche ausblendet, die bei der Einschränkung und Korrektur der Abweichung vom Beerschen Gesetz Probleme bereiten (siehe 5.1.2.5.2.6 unten). Das Programm erlaubt die bequeme Auswahl von den zu korrigierenden Interferogrammen und speichert die neu entstandenen Spektren unter dem Namen der Interferogramme mit einem Vorsatz ab. Dabei wird ein Überschreiben evtl. schon vorhandener korrigierter Spektren verhindert. Schon korrigierte Spektren oder solche, die keine Nichtlinearität aufweisen, werden als solche erkannt. Mit Ausnahme der DNK werden sie trotzdem verarbeitet, um auch die anderen Korrekturen vornehmen zu können. Allerdings wird der Software-Anwender durch Hinweisse während des Programmablaufs und in den Log-Dateien auf das Spektrum aufmerksam gemacht.

Der FFT-Befehl für Interferogramme in GRAMS/32 untersucht das Interferogramm auf die Lage des Maximums (ZRP: Zero Retardation Point) und entscheidet automatisch, ob es sich um ein einseitiges oder zweiseitiges Interferogramm handelt. Die K300-Interferogramme haben, je nach Alignment der Spiegel, ihren ZRP nicht immer genau in der Mitte der aufgezeichneten Datenpunkte. Deshalb kann es vorkommen, dass von GRAMS/32 eine Phasenkorrektur vorgenommen wird, die bei zweiseitigen

Interferogrammen nicht nötig ist und zu Verfälschungen führt. Deshalb wird jedes Interferogramm, das in die Korrektur der Messspektren mit einbezogen wird, auf die Lage seines ZRP untersucht. Muss davon ausgegangen werden, dass es von GRAMS/32 falsch erkannt wird, wird ein Trick angewandt: Anfangs- und Endpunkt des Spektrums werden vertauscht, wodurch der ZRP auf die andere Seite der Mitte fällt. Nach der FFT wird jeder einzelne Datenpunkt rückwärts in das fertige Spektrum kopiert: Der letzte auf den ersten, der vorletzte auf den zweiten usw. Diese Prozedur kann die zur Berechnung der FFT nötige Zeit verdoppeln.

Skalierung und Wellenzahlachse werden an ein auszuwählendes Einstrahlspektrum angepasst, das die gleichen Messbedingungen haben muss. Aus diesem Spektrum werden auch die Informationen über die Messung übernommen, die von der CLS-Analysesoftware benötigt werden, wie Pfadlänge, Auflösung, Verstärkereinstellung, Apodisation usw., und im Kopfteil der Datei vor den eigentlichen Intensitätsdaten abgespeichert. Zweckmäßigerweise wird dazu ein Spektrum verwendet, das auf herkömmlichen (unkorrigiertem) Wege aus den zu korrigierendem Interferogramm entstanden ist.

Alle Korrekturen, die am Spektrum vorgenommen werden, werden in einer Protokolldatei gespeichert. Zu den gespeicherten Parametern gehören der Spektrenname, sein Speicherort, der Zeitpunkt der Korrektur, die Parameter I_{DC} , a , b , das Interferogramm des Eigenstrahlungsspektrums, der Skalierungsfaktor für das Eigenstrahlungsspektrum, das Referenzspektrum und ein Summenmaß der Signalwerte unter der Abschneidewellenzahl vor und nach der Korrektur. Diese Protokolldatei wird neben einer Textversion auch als csv-Datei angelegt, ein Format, das von Tabellenkalkulationsprogrammen wie Excel eingelesen werden kann.

Die gleichen Parameter werden auch unlöschar mit dem Spektrum selber abgespeichert. Dazu wird der Fußteil der Datei, nach den eigentlichen Intensitätsdaten, genutzt. Die variablen Daten I_{DC} , a und b können hier nicht niedergelegt werden, dafür aber die Apodisation, Zerofilling, der Name und Speicherort des Spektrums, aus dem der Kopfteil übernommen wurde, die Skalierung und ein "Memo"-Eintrag, der bei der Anzeige des Spektrums erscheint und dieses als korrigiertes Spektrum ausweist.

Der Programmcode ist im Anhang dargelegt.

5.1.2.5.2.4 Eigenstrahlungskorrektur SEK2

Die in 5.1.2.5.1.1 oben erläuterte Eigenstrahlungskorrektur muss natürlich auch für die CLS-Methode durchgeführt werden. Die Skalierung muss aber verbessert werden, da sie die Korrektur der Detektornichtlinearität nicht enthält. Weiter kann nicht davon ausgegangen werden, dass bei 958 cm^{-1} keine Absorption stattfindet; diese Wellenzahl befindet sich nahe einer CO_2 -Absorptionsbande bei $957,79\text{ cm}^{-1}$, die z.B. bei 600 ppm und 31,5 m Pfadlänge (Standardpfad der Gaszelle) schon so stark

absorbiert, dass die volle Halbwertsbreite der Absorptionslinie $0,4 \text{ cm}^{-1}$ beträgt und 958 cm^{-1} mit einschließt.

Das von MÜLLER ET AL. (1999) vorgeschlagene Verfahren (siehe Kapitel 3.2.2.4.5.2) wurde für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer auf eine andere Absorptionsbande übertragen und untersucht. Zwischen 719 und $720,8 \text{ cm}^{-1}$ existieren CO_2 -Absorptionslinien, die so stark absorbieren, dass sie ab einer Konzentrationen von 400 ppm bei $31,5 \text{ m}$ Pfadlänge zur Totalabsorption führen. Das Minimum dieser Absorption liegt im Spektrum bei $720,33 \text{ cm}^{-1}$ und sollte auf einer Intensität von 0 liegen, ist aber durch die Eigenstrahlung angehoben. Der Ausschnitt aus einem Spektrum (mit DNK) ist in Abbildung 27 zusammen mit dem Eigenstrahlungsspektrum gezeigt. MÜLLER ET AL. haben eine Linie bei 667 cm^{-1} verwendet; hier ist die Intensität des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers aber üblicherweise zu klein für eine Auswertung.

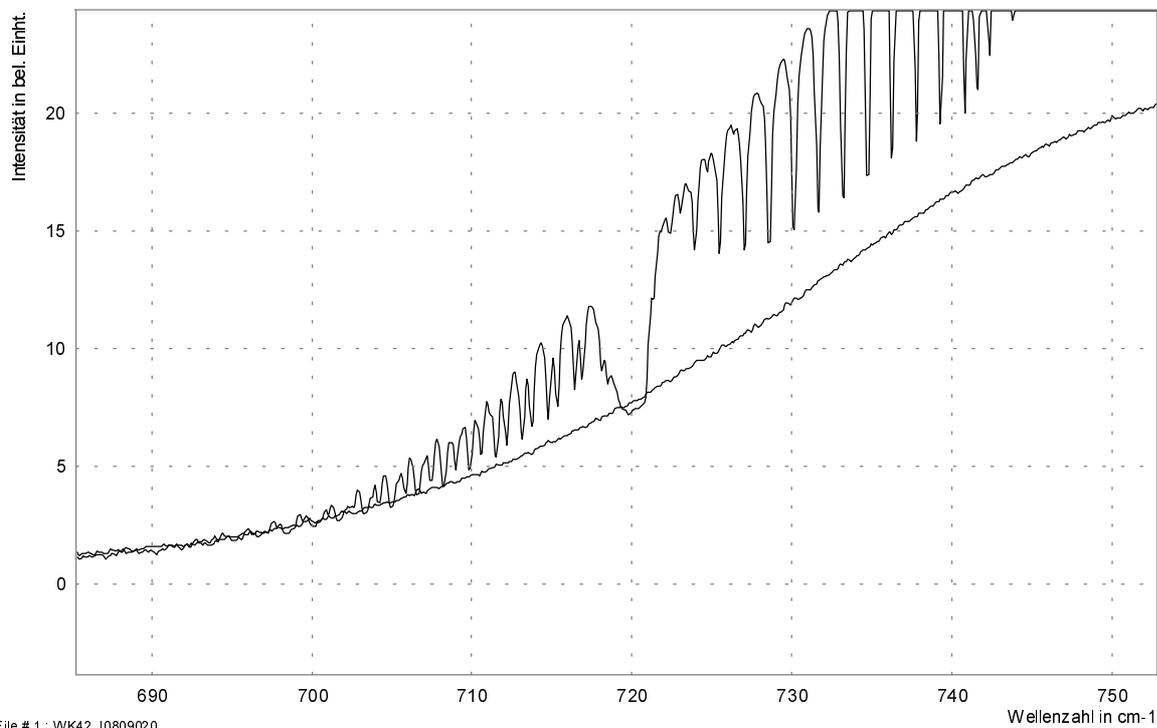


Abbildung 27: Ausschnitt aus einem Messspektrum (mit DNK) mit 5000 ppm CO_2 bei $17,5 \text{ m}$ Pfadlänge (obere Kurve) und dem dazugehörigen Eigenstrahlungsspektrum (untere Kurve) um 720 cm^{-1}

Zur Korrektur wurde das schon um die Detektornichtlinearität korrigierte Spektrum herangezogen. Beim Eigenstrahlungsspektrum kann davon ausgegangen werden, dass es keine nichtlinearen Anteile enthält. Es wurde so skaliert, dass die Intensität des Messspektrums bei 720 cm^{-1} Null wird. Dabei wurde die Mitte des total absorbierenden Bereiches herangezogen; dieser wird um so breiter, je höher

die CO₂-Konzentration ist. Es wurde aber darauf geachtet, dass über mindestens drei Datenpunkte gemittelt wurde. Das korrigierte Spektrum ist in Abbildung 28 gezeigt.

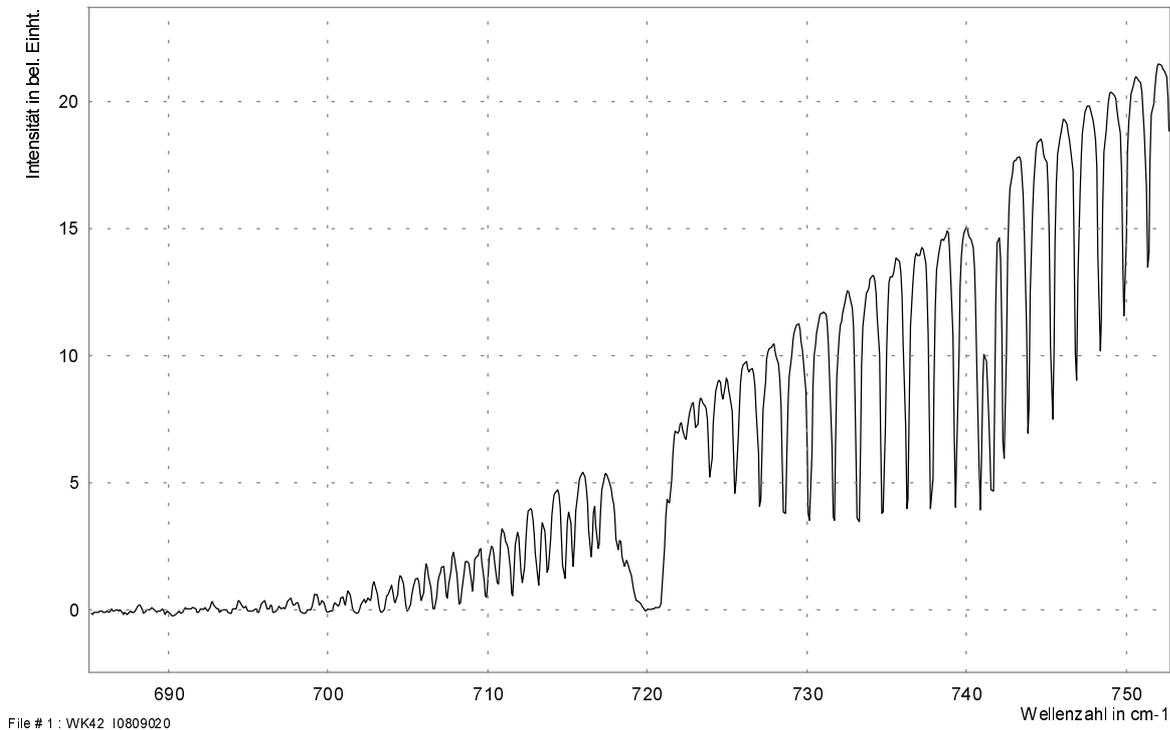


Abbildung 28: Um die Eigenstrahlung korrigiertes Spektrum aus **Abbildung 27**

Der im o.g. Kapitel geäußerte Verdacht, dass die Skalierung an Hand von niedrigen Intensitätswerten sich auf eine geringe photometrische Genauigkeit stützt, wurde allerdings bestätigt. Der Skalierungsfaktor schwankte bei einer 12-stündigen Messreihe um 4,5 %, bezogen auf den Mittelwert. Dadurch werden vor allem die Konzentrationsergebnisse von NH₃ beeinflusst, denn im Wellenzahlbereich um 1000 cm⁻¹ ist auch die Eigenstrahlung am stärksten. Die Spannweite der Konzentrationen betrug 5,7 % v.M. bei 70 ppm und einer Pfadlänge von 31,5 m.

Es muss also versucht werden, die Skalierung an Hand von hohen Intensitätswerten vorzunehmen. Dazu wurden mit Hilfe der Hitran96-Datenbank (ROTHMAN ET AL., 1998) und einer Auswahl von Spektren mit hohen Konzentrationen Wellenzahlbereiche herausgesucht, in denen nicht absorbiert wird: Sie liegen in den in Tabelle 10 genannten Bereichen und umfassen bei einem Abstand der Signalwerte von 0,0904 cm⁻¹ 143 Datenpunkte zur Mittelung.

Tabelle 10: Wellenzahlbereiche zur Skalierung des Eigenstrahlungsspektrums

Anfang in cm^{-1}	Ende in cm^{-1}
860	862,5
896,5	899
997	1003
1019	1021

Die Summe dieser Spektralbereiche bei einem Referenzspektrum, das kurz vor oder nach dem Eigenstrahlungsspektrum aufgenommen wurde, wird geteilt durch dieselbe Summe beim eigentlichen Messspektrum. Mit diesem Faktor wird das Eigenstrahlungsspektrum multipliziert und danach vom Messspektrum abgezogen. Diese skalierte Eigenstrahlungskorrektur mit dem Algorithmus 2 wird mit SEK2 abgekürzt.

5.1.2.5.2.5 Kalibration

Ausgangszustand

Die gelieferte CLS-Software baut die Auswertung auf Reingas-Kalibrationsspektren auf, die aus der Spektrenbibliothek von Hanst, Infrared Analysis stammen. Diese Absorbanzspektren wurden mit unterschiedlichen Geräten bei unterschiedlichen Auflösungen aufgenommen. Die Geräte unterscheiden sich in ihrer Gerätefunktion zu einander und zu dem von der LTW eingesetzten Spektrometer K300. Die unterschiedlichen Auflösungen und Längen der Wellenzahlachsen mussten mit Hilfe einer Interpolationsfunktion, die in GRAMS/32 zur Verfügung gestellt wird, auf das K300 und die Standardauflösung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ angepasst werden. Dabei können weitere Fehler auftreten.

Weiter sind die Interferogramme der Kalibrationsspektren nicht zugänglich; eine nachträgliche DNK ist z.B. nicht möglich. Bei einigen Spektren ist es offensichtlich, dass sie aus unterschiedlich skalierten Messungen bei verschiedenen Konzentrationen oder Pfadlängen zusammengesetzt sind. Die Mischungsverhältnisse von H_2O und CO_2 sind mit 1000 bzw. 100 ppm·m zu niedrig für offene Pfadmessungen.

Aus Überprüfungen an der Gasmischstation ging hervor, dass eine eigene Kalibration notwendig war.

Gasmischstation

Der Aufbau der Gasmischstation ist in Abbildung 29 schematisch dargestellt. Dem Hauptvolumenstrom aus N_2 (3...20 l/min) können in variablen Verhältnissen 7 Prüfgasvorlagen und 2 Gasströme, die aus der Verdampfung von Flüssigkeit entstanden sind, zugemischt werden.

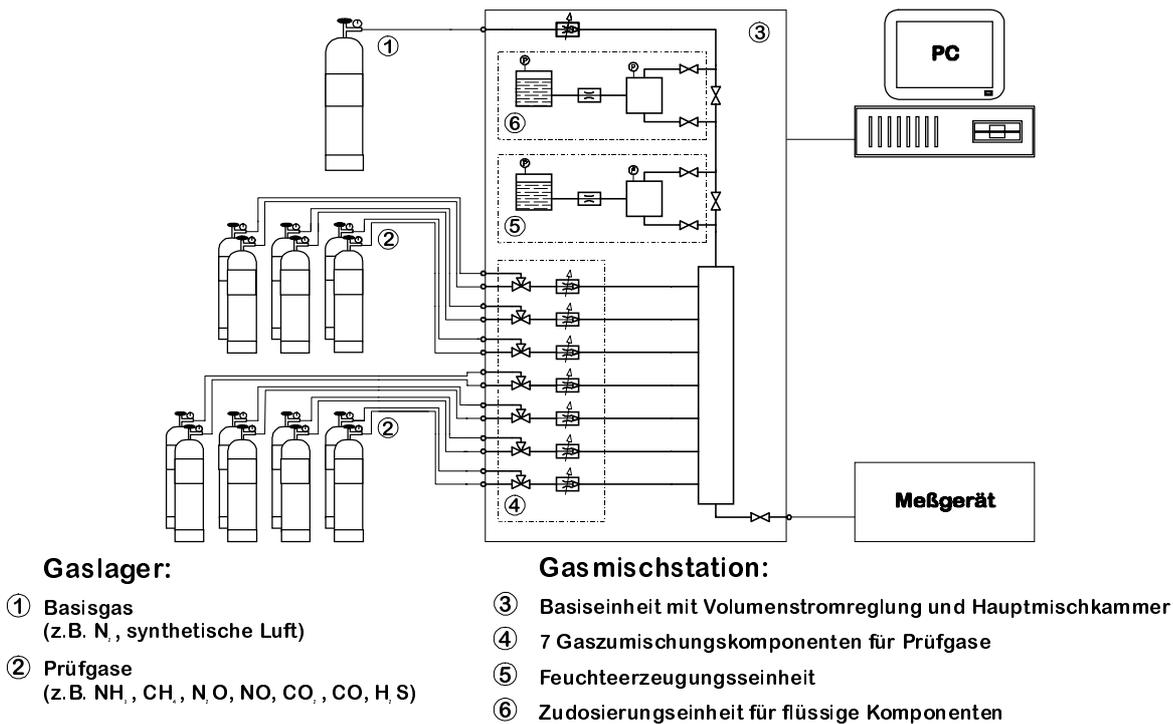


Abbildung 29: Schematischer Aufbau der eingesetzten Gasmischstation

Die Volumenströme werden durch thermische Massenflussregler geregelt, die eine Ungenauigkeit von 0,25 % v.M. + 0,25 % v.M.E. erreichen. Für die Prüfgase sind Maximalflüsse von 10 bis 250 cm³/min möglich. An jedem Prüfgaseingang können zwei Druckflaschen angeschlossen werden, z.B. mit Vorlagen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse. Die Prüfgasflaschen und Gasleitungen für NH₃ werden beheizt, um Adsorptionseffekte möglichst gering zu halten.

Mit einer der Flüssigkeitslinien lassen sich durch die Zugabe von Wasser Luftfeuchtigkeiten simulieren. Das Wasser wird durch eine Kapillare zudosiert, über der der Druck geregelt wird. Nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille ist der Durchfluss durch die Kapillare vom Druckunterschied zwischen Anfang und Ende linear abhängig, so lange es sich um eine laminare Strömung handelt. Änderungen der Viskosität des Wassers durch Änderungen der Temperatur werden durch eine Kalibration erfasst. In einer Verdampfungskammer nach der Kapillare wird das Wasser bei 70 °C verdampft.

Die Genauigkeit der Gasmisch- und Erzeugungsstation (GEMS) wurde von GROTZ (1998) im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht. Für die Gaslinien wurde ein FID mit einer maximalen Ungenauigkeit von 2,5 % v.M. (zusammengesetzt aus der Ungenauigkeit des Kalibriergases von 2 % und dem des FID) eingesetzt. Für Wasser wurde ein Taupunktspiegel verwendet, die Ungenauigkeit der Konzentrationsangabe in ppm beträgt 3 % v.M.

Ergebnis der Überprüfung war, dass die Ungenauigkeit der Gasmischeinheit im Mittel 2,35 % v.M. beträgt. Darin ist die Ungenauigkeit der Prüfgasvorlagen von 1 % enthalten. Bei der Feuchtigkeitslinie treten Probleme mit der Differenzdruck-Einstellung auf. Deshalb wird bei jeder Messung ein Taupunktspiegel in den Gasstrom eingebaut. Damit lässt sich das Mischungsverhältnis auf die o.g. 3 % v.M. genau feststellen.

Durchführung der Kalibration

Eine Kalibration wurde vorerst für die Gase H₂O, CO₂, NH₃, CH₄ und N₂O durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Konzentrationen und Pfadlängen eingestellt, die zu verschiedenen Mischungsverhältnissen in ppm·m führen. Diese sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Mischungsverhältnisse der Reingasspektren bei der Kalibration der CLS-Methode in ppm·m

Gas	Mischungsverhältnis in ppm·m									
H ₂ O	77700	155000	289000	485000						
CO ₂	35000	63000	87500	122000	189000	283000				
NH ₃	0,35	5,25	35	70	140	350	700	940	1260	1570
CH ₄	0,35	5,25	35	70	140	350	700	940	1260	1570
N ₂ O	7	10,5	17,5	52	105	175	252			

Für jedes Mischungsverhältnis wurden 6 Interferogramme à 100 scans aufgenommen. Als Auflösung wurde 0,2 cm⁻¹ gewählt und als Verstärkungsfaktor 1. Vor und nach jedem Mischungsverhältnis wurde ein Spektrum bei mit Stickstoff gespülter Gaszelle aufgenommen, das als Hintergrundspektrum dient. Gleiches gilt für das Eigenstrahlungsspektrum. Vor allem bei NH₃ wurde darauf geachtet, dass sich eine konstante Anzeige des Mischungsverhältnisses eingestellt hatte, um nicht die Anstiegszeit der Konzentration mit in die Kalibration einzubeziehen.

Erstellen der Kalibrationsspektren

Die aufgezeichneten Interferogramme wurden einer DNK, einer Dreiecksapodisation und einem einfachen Zerofilling unterzogen, bevor sie fouriertransformiert wurden. Dadurch bleiben sie zu der vorhandenen Datenbank kompatibel. Die so entstandenen Spektren wurden einer optischen Prüfung unterzogen, um Ausreißer zu eliminieren. Aus den ausgewählten Messspektren, den Hintergrundspektren und den Eigenstrahlungsspektren wurde jeweils der Mittelwert gebildet.

Danach wurde die Eigenstrahlungskorrektur durchgeführt und das Absorbanzspektrum gebildet. Ein Beispiel ist in Abbildung 30 gezeigt. Diese Spektren zeigen eine etwas verschobene Basislinie und enthalten noch Signaturen von H₂O und CO₂, die durch unterschiedliche Restgaskonzentrationen in der Transferoptik der Gaszelle zu Beginn und Ende einer Messreihe entstehen können.

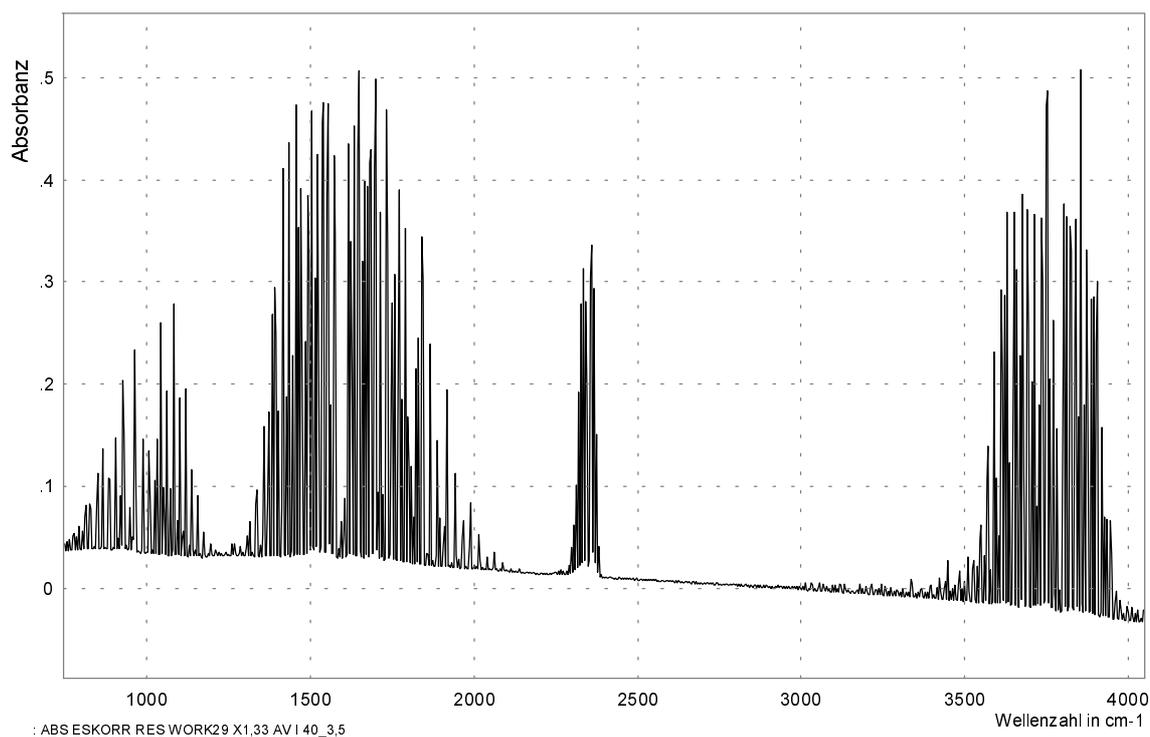


Abbildung 30: Absorbanzspektrum für 40 ppm NH₃ bei 3,5 m Pfadlänge. Deutlich sind die Absorbanzen von CO₂ (2270-2390 cm⁻¹) und die Basislinienverschiebung zu sehen.

Danach wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Dazu wird händisch eine Linie unter die noch verschobene Nulllinie des Absorbanzspektrums gezogen und die damit ausgezeichnete Absorbanz vom Spektrum abgezogen. Dabei wird eine Funktion von GRAMS/32 eingesetzt. Ein Beispiel ist in Abbildung 31 gezeigt.

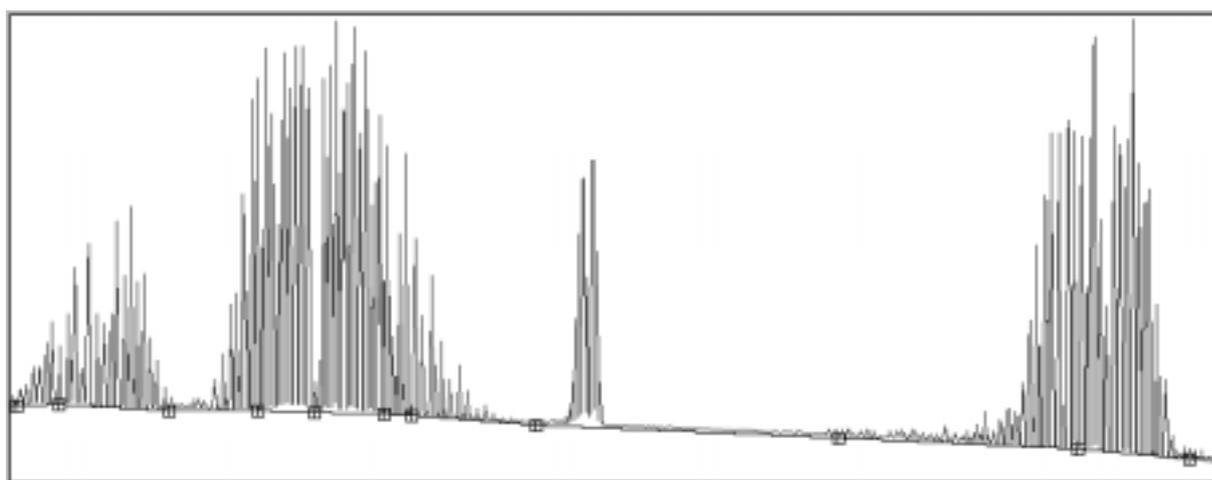


Abbildung 31: Beispiel für das Vorgehen bei der Basislinienkorrektur. Mit den Punkten unter dem Spektrum wird die Lage der Basislinie festgelegt (siehe Text). Nach rechts ist die Wellenzahl aufgetragen, nach oben die Absorbanz.

Zur Elimination der oben schon angesprochenen Linien von H_2O und CO_2 wurde ein Absorbanzspektrum, das aus den beiden Hintergrundspektren gebildet wurde, verwendet. Es wurde mit Hilfe von ungestörten H_2O - und CO_2 -Linien aus dem Kalibrationsspektrum skaliert und dann von dem Kalibrationsspektrum abgezogen. Die so entstandenen Spektren enthalten immer noch überflüssige Information in Wellenzahlbereichen, in denen keine Auswertesegmente definiert sind. Dort werden die Spektren auf Null gesetzt. Ein Ausschnitt aus einem fertigen Spektrum ist in Abbildung 32 zu sehen.

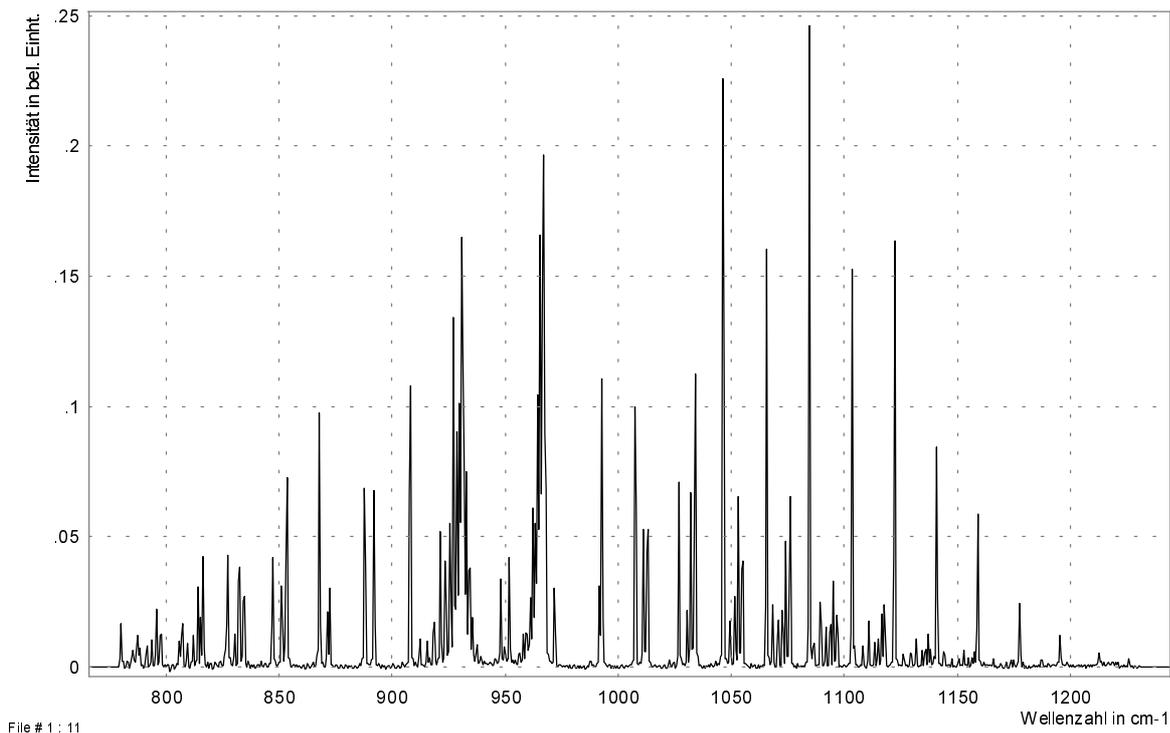


Abbildung 32: Kalibrationsspektrum für NH_3 , 139,545 ppm·m (Ausschnitt des für die Auswertung eingesetzten Spektralbereiches)

Für die angewandte CLS-Methode wird der Software zur Auswertung genau 1 Kalibrationsspektrum pro Gas zur Verfügung gestellt. Um die Information, die durch die Aufnahme verschiedener Konzentrationen in ppm·m zur Verfügung steht, mit in die Kalibration aufzunehmen, wurde dieses Spektrum aus allen vorhandenen Konzentrationen zusammengesetzt.

Dies soll Effekte, die durch die Abweichungen vom Beerschen Gesetz entstehen, besser kompensieren. Dazu wurden die Spektren mit Skalierungsfaktoren multipliziert, die aus den Konzentrationsverhältnissen gewonnen wurden, und dann gemittelt. Zur Mittelung wurde also von einer linearen Abhängigkeit der Absorbanz von der Konzentration ausgegangen.

Vor allem bei Spektren sehr niedriger Konzentration kann aber der Einfluss des Rauschens verglichen mit dem eigentlichen Absorbanzsignal sehr hoch sein. Diese Spektren wurden genauso wenig in die Kalibration mit aufgenommen, wie Spektren mit "unnötig" hoher Konzentration, die im normalen Anwendungsfall der landwirtschaftlichen Quellen nicht auftreten. Solche Konzentrationen sollen durch eine weitere Korrektur in den Messbereich mit aufgenommen werden, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.

Wieder gilt: Alle Manipulationen, die an den Spektren vorgenommen wurden, werden im Fußteil des Spektrums dokumentiert.

5.1.2.5.2.6 Korrektur der Abweichung vom Beerschen Gesetz (BK)

Sowohl für die Auswertung der Messspektren als auch für die Kalibration werden Absorbanzspektren verwendet, die Korrekturen erfahren haben, die *veränderliche* Fehlereinflüsse eliminieren sollen: Die Eigenstrahlung, die Detektor-Nichtlinearität und die Basislinienverschiebung. Die Abweichungen von der Linearität des Beerschen Gesetzes hängen jetzt nur noch von der Konzentration der Gase ab (und auch von der Auflösung der Spektren, die aber fest eingestellt bleibt).

Um diese Abweichungen einzuschränken, kann der Software eine Höchstgrenze der Absorbanz vorgegeben werden, bis zu der die einzelnen Datenpunkte ausgewertet werden. Um die Anzahl der Datenpunkte nicht zu gering werden zu lassen, wird diese Grenze auf 1 gesetzt. Damit werden zwar schon nichtlineare Werte in Kauf genommen, diese können aber korrigiert werden.

Durch eine fehlerhafte Anpassung der Basislinie im Segment 1 und 2 bei Spektren, die schon eine SEK durchlaufen haben, liegen in diesen Segmenten *alle* Absorbanzwerte über der Höchstgrenze. Die Software bricht die Auswertung ab. Deshalb wird dem Benutzer jetzt die Möglichkeit geboten, bei der Korrektur einzelne Segmente aus der Auswertung herauszunehmen, indem die Intensität im Messspektrum für das jeweilige Segment auf Null gesetzt wird.

Die noch verbleibende Abweichung vom Beerschen Gesetz lässt sich über die Kalibrationsspektren gewinnen und in Korrekturfunktionen umsetzen. Es wurde eine kubische Funktion zur Beschreibung ausgewählt, die zur Anpassung in allen Fällen ausreicht und ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0,99$ erreicht. Diese Korrektur wird mit BK (Beer-Korrektur) abgekürzt.

Die Korrekturfaktoren sind im Anhang aufgelistet.

5.1.2.6 Vergleich von Offenpfad- und Gaszellenmessung

Die Kalibrationsspektren werden mit Hilfe einer Gaszelle aufgenommen. Die Messungen werden aber auch im Offenpfadmodus durchgeführt. Prinzipiell bestehen zwischen den beiden Messmodi – bei gleicher Pfadlänge – folgende Unterschiede:

- Anzahl der Fenster: Bei einer Offenpfadmessung wird der IR-Strahl durch 1 Fenster eingekoppelt, bei der Gaszellenmessung durch 2 Fenster der Gaszelle und 1 Fenster des Gerätes, also durch insgesamt 3 Fenster. Dadurch können dem Spektrum breitbandige Absorptionen überlagert werden.
- Anzahl der Spiegel: Bei einer Offenpfadmessung wird der Strahl im Spektrometer über Spiegel gelenkt, zu denen sich bei einer Gaszellenmessung noch die Spiegeldurchgänge der Vielfachreflexion und der Transferoptik (zur Einkoppelung des IR-Strahles in die Zelle und aus der Zelle in das Spektrometer) addieren. Goldbedampfte Spiegel haben im relevanten Wellenzahlbereich eine konstante Reflektivität von typisch $> 96 \%$.
- Unterschiedliche Strahler: Auch wenn gleiche Modelle verwendet werden, ist die Kennlinie (Gesamtintensität über elektrischer Leistung) eines jeden Strahlers unterschiedlich. Zusätzlich müssen die Strahler, da bei der Gaszelle starke Intensitätsverluste durch die Vielfachreflexion und die Fenster entstehen, bei unterschiedlichen Temperaturen und damit unterschiedlichen Planck-Kurven (Intensität über Wellenzahl) betrieben werden.

Wie kann nun überprüft werden, ob zwischen den beiden Messmodi so starke Unterschiede bestehen, dass die Auswertung nicht übertragbar wäre? Dazu wurde ein Versuch in einem alten Lagerkeller der Bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan durchgeführt. Das Tonnengewölbe hat eine Höhe von 4,5 m und eine Grundfläche von 36,5 m x 6 m. Auf diese Weise war es möglich, in der Diagonale einen Messpfad von 35 m aufzubauen, der gerade einer einstellbaren Pfadlänge der Gaszelle entspricht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 33 skizziert.

Über den Messpfad wurden 8 Ansaugstellen für die Gaszelle in Abständen von 4,8 m untereinander verteilt; der Abstand zu IR-Strahler und K300-Teleskop betrug jeweils 0,7 m. Über einen "Baum" aus FEP-Messgasschläuchen (Innendurchmesser 4 mm) wurde garantiert, dass die Probe von jeder Messstelle eine gleich lange Schlauchlänge zu überwinden hat. Eine Pumpe am Ende des Baumes saugte die Luft an; druckseitig war die Gaszelle angeschlossen, die mit einem Durchfluss von 360 l/h durchspült wurde. Bei einem Zellenvolumen von 5 l entspricht das einem 72-fachen Wechsel des Zelleninhaltes pro Stunde.

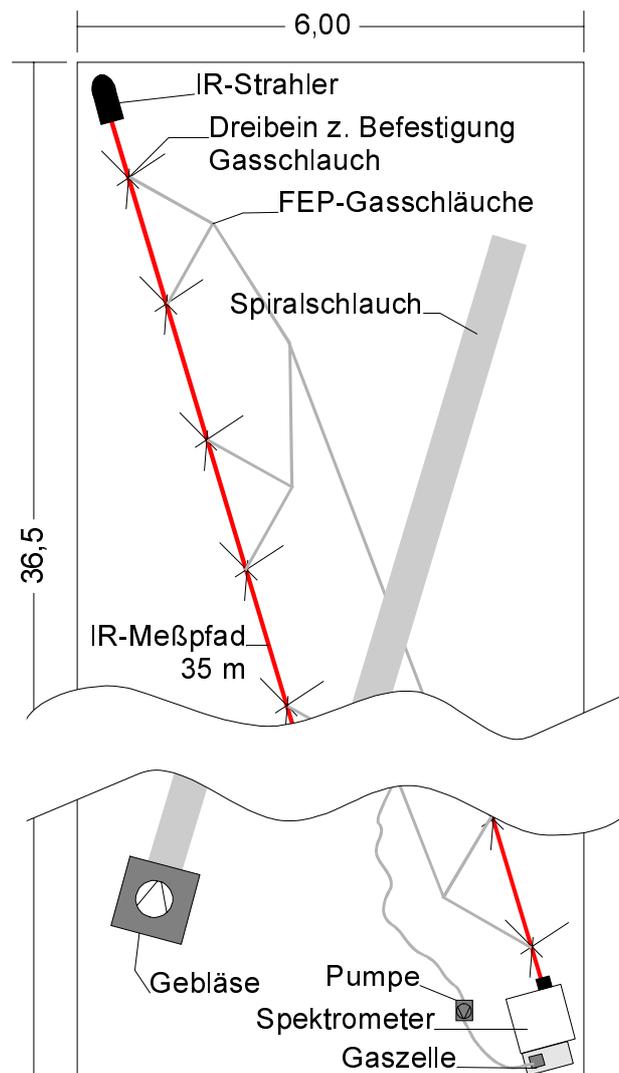


Abbildung 33: Skizze des Versuchsaufbaus (nicht maßstabsgetreu)

Um eine gute Durchmischung des Raumes sicherzustellen, wurde ein Gebläse mit einem Volumenstrom von $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ in der einen Hälfte des Gewölbes installiert, das über einen Spiralschlauch mit 30 cm Durchmesser Luft in die andere Hälfte pumpte. Während der Messungen wurde das Eingangsportal des Kellers mit einer Plane verschlossen. Da ständig Wasser von der Decke des Gewölbes tropfte, wurde eine hohe Luftfeuchtigkeit erreicht.

Um die absoluten Konzentrationen der Gase bestimmen zu können, wurde vor jeder Messreihe ein Hintergrundspektrum aufgenommen, bei dem die Gaszelle mit N_2 gespült wurde. Eigenstrahlungsmessungen wurden für beide Modi getrennt durchgeführt. Dann wurde vor jeder Messung zwischen den beiden Modi umgeschaltet.

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Die verschiedenen Korrekturen zur Optimierung der CLS-Methode sollen im folgendem an einigen Beispielen bewertet werden. Das gleiche wird bei der univariaten Auswertung durchgeführt, allerdings wird hier nur eine Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.

Dazu wird ein Testlauf an der in 5.1.2.5.1.4 geschilderten Gasmischstation herangezogen, der einige typische Konzentrationsmischungen, wie sie bei Stallluft auftreten können, beinhaltet. Dieser Testlauf ist in Abbildung 34 wiedergegeben. Die Konzentrationsvorlagen der Gasmischstation sind mit KV gekennzeichnet, die Messung der H₂O-Konzentration mit dem Taupunktspiegel mit Tps. Die Werte von CO₂ und N₂O wurden mal 10 bzw. 20 genommen, um sie besser darstellen zu können.

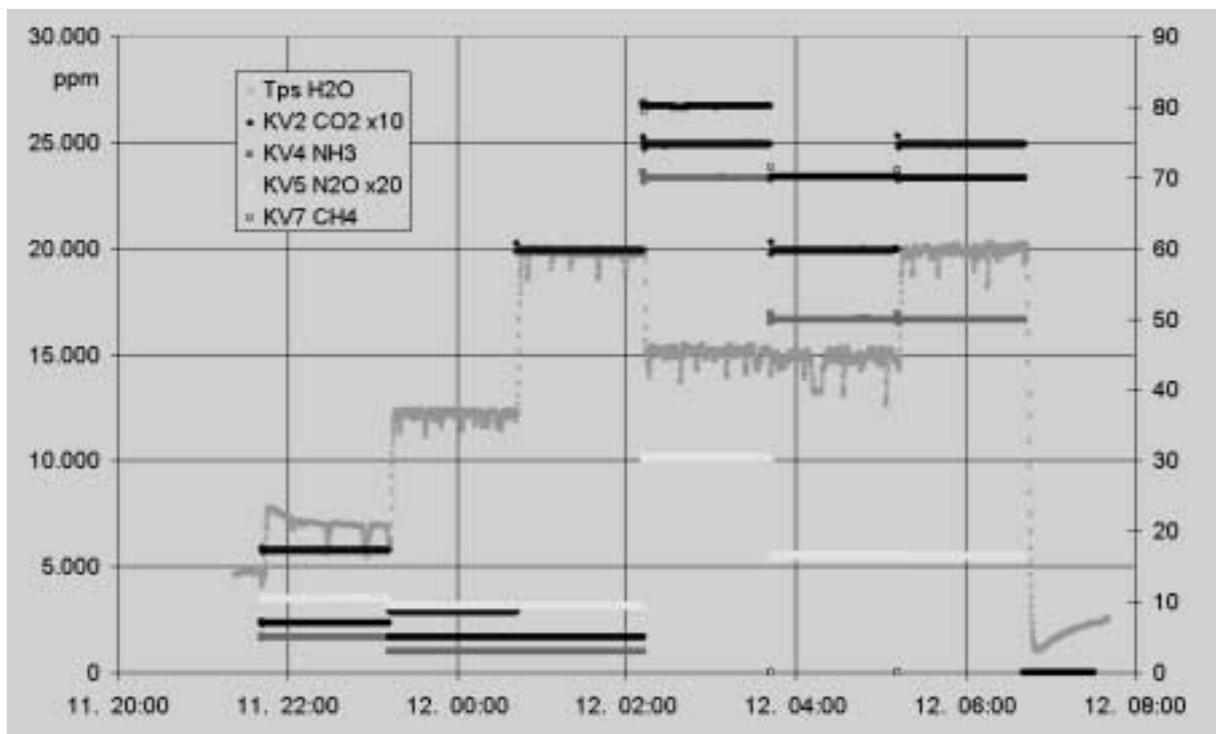


Abbildung 34: Konzentrationsvorlagen für einen Testlauf des FTIR-Spektrometers an der Gasmischstation. Auf der x-Achse sind Tag und Zeit angegeben, auf der linken y-Achse die Konzentrationen von H₂O, gemessen mit Taupunktspiegel, und von CO₂, multipliziert mit dem Faktor 10. Auf der rechten Achse NH₃, N₂O (mal 20) und CH₄.

Der Testlauf hat mit niedrigen Konzentrationen aller Gase begonnen (Phase 1), bis die Konzentration von H₂O auf 12500 ppm erhöht wurde (entspricht ca. 51 % rel. Feuchte bei 20 °C). In dieser Phase 2 lag CO₂ auf 300 ppm (Hintergrund 355 ppm, hier und i. folg. aus SEINFELD UND PANDIS, 1998), N₂O bei 0,48 ppm (Hintergrund 311 ppm, wobei viele Messungen auf höhere Werte hinweisen), CH₄ bei 5 ppm (Hintergrund 1,7 ppm, mit der GEMS nur ungenau realisierbar) und NH₃ bei 3 ppm (Hinter-

grund 5-10 ppb, auch schwer zu realisieren). Danach wurden zuerst die beiden Störgase H₂O und CO₂ in ihrer Konzentration erhöht, dann die anderen Gase variiert. Die einzelnen Phasen sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Konzentrationen in den einzelnen Phasen des Testdurchlaufes

Phase →	1	2	3	4	5	6
Gas ↓						
H ₂ O in ppm	7000	12500	19800	15000	15000	19800
H ₂ O, r.F. in % [*]	29	51	81	62	62	81
CO ₂ in ppm	300	285	2000	2500	2000	2500
N ₂ O in ppm	0,52	0,48	0,48	1,53	0,83	0,83
CH ₄ in ppm	7	5	5	80	70	70
NH ₃ in ppm	5	3	3	70	50	50

^{*} bei 20 °C

Im folgenden werden die Endergebnisse gezeigt und bei einigen (Problem-) Fällen der CLS-Software statistische Größen diskutiert.

5.1.3.1 Univariate Auswertemethode

Auf die erreichten Ergebnisse mit der univariaten Auswertemethode soll hier nur kurz eingegangen werden. Bei der Kalibration ergaben sich z.T. große Abweichungen der gefundenen Absorptionskoeffizienten von denen, die mit Hilfe einer Simulation gewonnen wurden. Sie betragen bis zu 15 % bei NH₃, bei N₂O sogar bis zu 18 %. Die meisten Absorptionskoeffizienten mussten dabei niedriger angesetzt werden.

Im Testlauf wurden die in Tabelle 13 wiedergegebenen Werte erreicht. Sie gelten für eine Pfadlänge von 31,5 m, den Standardwert der "großen" Gaszelle. Die *Nachweisgrenzen* wurden nach einem Verfahren aus der VDI-Richtlinie 2449 Bl.1 (VDI 1995) bestimmt. Anders als in Kapitel 5.1.3.2.6 unten konnten (mit Ausnahme von H₂O) dazu aber nicht Leerwertmessungen herangezogen werden, sondern der 95 %-Vertrauensbereich der Kalibriergeraden bei der Konzentration Null. Die univariate Software bewertet die Konzentration mit Null, wenn die Differenzen von I und I_0 nicht größer als die dreifache Rauschamplitude sind. Die *Ungenauigkeit* bezeichnet die relative Abweichung des Mittelwertes von dem der Vorlage, die *Wiederholbarkeit* wurde nach Gl. 3 in Kapitel 3.2.1 berechnet.

Tabelle 13: Erreichte Nachweisgrenzen, Ungenauigkeit im Testlauf und Wiederholbarkeit der univariaten Auswertesoftware bei 31,5 m Pfadlänge der Gaszelle

Gas	Nachweisgrenze	Ungenauigkeit % rel. z. Sollwert		Wiederholbarkeit % rel. v.M.	
	ppm	niedrige Konz.*	hohe Konz.	niedrige Konz.	hohe Konz.
H ₂ O	1051	-10	-17	37	5,4
CO ₂	170	4,3	12	8,2	6,5
N ₂ O	0,02	-1,2	7,8	9,4	3,6
CH ₄	1,8	-1,5	-3,5	27	3,7
NH ₃	0,02	-20	-12	8,9	4,4

* niedrige Konz.: H₂O, CO₂ Phase 1, N₂O, CH₄ und NH₃ Phase 2; hohe Konz.: H₂O, CO₂, Phase 6, N₂O, CH₄ und NH₃ Phase 4 in Tabelle 12

Die Nachweisgrenzen liegt für NH₃ mit 20 ppb beim Vierfachen des Hintergrundwertes von 5 ppb. Auch bei Methan wird der Hintergrundwert von 1,5 ppm überschritten. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Wasserkonzentration kann mit der fehlenden Möglichkeit zur Kalibration erklärt werden. Bei CO₂ fällt die hohe Ungenauigkeit bei hohen Konzentrationen ins Auge, bei NH₃ bei niedrigen und hohen Konzentrationen. In allen drei Fällen lag die Konzentration in ppm-m so ungünstig, dass bei sehr niedrigen Absorbanzen ausgewertet werden musste.

Dies ist eine prinzipielle Schwäche der Vorgehensweise bei der univariaten Auswertung: die Genauigkeit schwankt über den gesamten Messbereich stark, weil zwischen verschiedenen Linien gesprungen wird, die mal bei niedrigen, mal bei hohen Absorbanzen ausgewertet werden.

Die Wiederholbarkeit kann vor allem bei niedrigen Konzentrationen nicht zufrieden stellen. Auch dieses Manko ist durch das Prinzip der univariaten Software zu verstehen: Da nur drei Intensitätspunkte aus dem Spektrum zur Auswertung herangezogen werden (zwei für die Basislinie, einer für das Minimum – siehe Kapitel 3.2.2.4.4.1), hat das Rauschen einen größeren Einfluss auf das Messergebnis.

5.1.3.2 Multivariate Auswertemethode

5.1.3.2.1 H₂O

Das ursprüngliche Kalibrationsspektrum aus der Hanst-Bibliothek hat eine Konzentration von 1000 ppm-m, was bei einer Pfadlänge von 31,5 m (Standard der Gaszelle) einem Mischungsverhältnis von 32 ppm entspricht und damit bei 20 °C einer relativen Feuchte von 0,13 %. Dieses Spektrum liegt weit außerhalb des typischen Messbereiches, was vor allem bei höheren Konzentrationen auffällt.

Betrachten wir dazu die letzte Phase des Testlaufes bei einer Konzentrationsvorlage von im Mittel 19900 ppm, also 1,99 % absolut. Einige Vergleichswerte sind in Tabelle 14 aufgelistet. Dabei muss man zwischen der Einheit des Mischungsverhältnisses, das hier wegen der großen Werte nicht in ppm, sondern in % angegeben wird, und relativen Bezügen in % unterscheiden.

Tabelle 14: Einige statistische Maßzahlen der Phase 6 des Testlaufes für H₂O (Konzentration gemessen in % absolut). Erläuterungen im Text.

	Vorgabe (Messg. m. TPS*)	Hanst SEK1	Eigen. Kal. SEK1	Eigen. Kal. DNK SEK1	Eigen. Kal. DNK SEK2	Eigen. Kal. DNK SEK2 BK
gültige Fälle	487	18	18	18	18	18
Mittelwert in % abs.	1,99	2,61	1,63	1,64	1,65	2,00
Std.Fehler des MW in % abs.	0,0013	0,0035	0,0039	0,0037	0,0038	0,0050
Std.Abweichung in % abs.	0,0278	0,0150	0,0164	0,0158	0,0162	0,0211
Variationskoeffizient (ohne Einheit)	0,0140	0,0057	0,0101	0,0096	0,0098	0,0105
rel. V.koeffizient in % des MW	0,06	0,14	0,24	0,23	0,23	0,25
Spannweite in % abs.	0,21	0,05	0,06	0,05	0,05	0,07
Wiederholbarkeit in % des MW	3,90	1,71	3,01	2,86	2,93	3,14

* TPS: Taupunktspiegel

Die Abweichung der letztendlich verwendeten Version (Spalte 7 der Tabelle 14) von der Vorlage (Spalte 2, Messung des Taupunktspiegels TPS) beträgt 0,01 % absoluter Wassergehalt, das entspricht einer relativen Ungenauigkeit von 0,75 %. Hier wurde die eigene Kalibration mit Detektor-Nichtlinearitätskorrektur (DNK), skaliertes Eigenstrahlungskorrektur (SEK2) und Korrektur der Abweichungen vom Beerschen Gesetz (BK) verwendet.

Die ursprüngliche Version (Spalte 3) hat eine relative Ungenauigkeit von 32 %. Hier schlägt die viel zu niedrige Konzentration des ursprünglichen Kalibrationsspektrums zu Buche, die von den Anbietern der kommerziellen Spektren-Datenbank gewählt werden musste, um in allen Spektralbereichen eine Totalabsorption zu verhindern. Außerdem treten starke Ungenauigkeiten durch eine Basislinienverschiebung auf, die bei den sehr kleinen Absorbanzwerten des Kalibrationsspektrums in den Segmenten 6 und 7 bei -30 bzw. -70 % des Absorbanzwertes liegt. So ergibt sich im Segment 7 sogar eine ausgewertete Konzentration von 3,6 % abs. Wassergehalt.

Der Variationskoeffizient VK, gebildet aus Standardabweichung und Mittelwert, ist für die Vorgabe am höchsten: Daran sind die kurzzeitigen Schwankungen nach unten Schuld, die auch in Abbildung 35 zu sehen sind. Der VK für die Messungen muss in diesem Fall kleiner sein, da die FTIR-Messung über 5 min mittelt.

Bei den Messwerten ist der VK der ursprünglichen Version am kleinsten: hier trägt die Kalibrationsmatrix mit den sehr geringen Werten auch nur einen geringen Informationsgehalt, deshalb ist die Variation gering. Unter den Messwerten ist der VK der Endversion (Spalte 7) deshalb am höchsten,

weil er durch die Multiplikation mit einem variierenden Faktor (der Korrekturfunktion der BK) vergrößert wird.

Gleiches gilt für den *relativen* Variationskoeffizienten, gebildet aus dem "mittleren Fehler" (in der Tabelle Standardfehler des Mittelwertes genannt) und dem Mittelwert. In der Phase 1, bei einer mittleren Konzentration von 0,69 % abs. Wassergehalt, beträgt er 1,5 % v.M. Der relative Variationskoeffizient der Vorlage ist geringer als bei den Messungen, weil bei seiner Berechnung durch die Wurzel der Anzahl der Messwerte geteilt wird.

Die Wiederholbarkeit wird hier berechnet nach VDI 2449 (VDI, 1995) wie in Gl. 3 dargestellt. Sie beträgt 3,14 % v.M. für die hohe Konzentration und 14,6 % v.M. für die niedrigste in Phase 1. Dabei gilt es zu beachten, dass entgegen der Vorschrift in der VDI 2449 nicht von einer konstanten Konzentrationsvorlage ausgegangen werden kann. Die Wiederholbarkeit liegt jeweils bei dem Wert der Vorlage durch die GEMS.

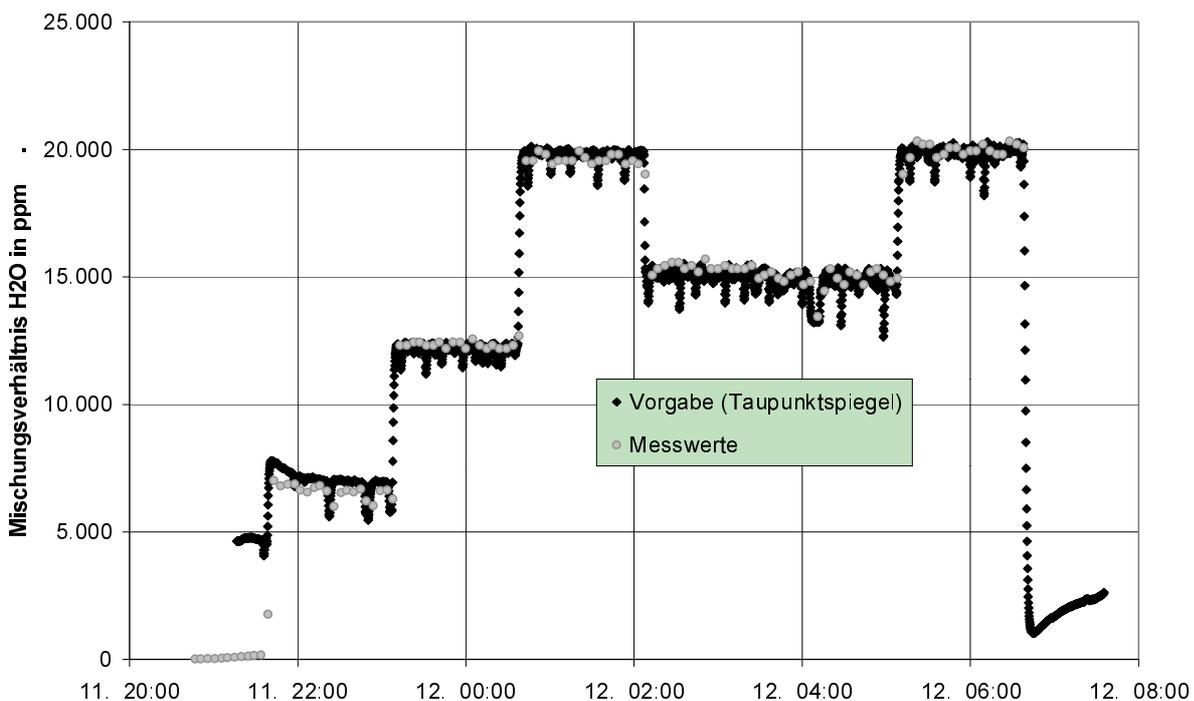


Abbildung 35: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für H₂O (schwarz) und der Messwerte (mit allen Korrekturen, grau) des FTIR-S, aufgetragen über dem Tag und der Zeit in hh:mm

In Abbildung 35 ist der gesamte Konzentrationsverlauf für Wasser zu sehen. Es wird auch deutlich, dass bei der niedrigen Konzentrationen (Phase 1) eine Abweichung von $-0,09$ % abs. Wassergehalt besteht. Hier ist eine weitere Kalibration nötig, bei der noch mehr Spektren bei niedrigen Konzentrationen aufgenommen werden. Die Wasserlinie der GEMS ist aber zur Zeit nicht einsatzbereit.

5.1.3.2.2 CO₂

Auch für CO₂ gilt: Die ursprünglich angesetzte Kalibrationskonzentration von 100 ppm·m ist viel zu gering für eine Auswertung bei Atmosphärenbedingungen oder Konzentrationen darüber. Die Qualität der Messung soll stellvertretend an zwei Phasen diskutiert werden. Tabelle 15 zeigt die Phase 2 mit einer niedrigen Konzentration von 300 ppm.

Tabelle 15: Einige statistische Maßzahlen der Phase 2 des Testlaufes für CO₂ (Konzentration gemessen in ppm)

	Vorgabe (GEMS)	Hanst SEK1	Eigen. Kal. SEK1	Eigen. Kal. DNK SEK1	Eigen. Kal. DNK SEK2	Eigen. Kal. DNK SEK2 BK
gültige Fälle	339	18	18	18	18	18
Mittelwert in ppm	288	15	303	274	276	280
Std.Fehler des MW in ppm	0,04	9	1	12	12	12
Std.Abweichung in ppm	0,70	40	4	51	51	52
Variationskoeffizient (o. Einheit)	0,002	2,69	0,01	0,19	0,18	0,18
rel. V.koeffizient in % des MW	0,013	63,34	0,30	4,37	4,34	4,35
Spannweite in ppm	1	124	12	190	189	192
Wiederholbarkeit in % des MW	0,68	802	3,77	55,4	54,9	55,0

Der Variationskoeffizient der Sollwertvorgabe ist hier sehr niedrig. Die einmal eingestellte Konzentration kann lt. Wertetabelle der GEMS durch die thermischen Massenflussregler (MFC) sehr genau eingehalten werden. Die jeweils angegebene Konzentration wird dabei aus der Istwertmessung der Durchflüsse durch die MFC errechnet.

Der Mittelwert der Ergebnisse in der ursprünglichen Version (Spalte 3) ist völlig inakzeptabel. Die Nachweisgrenze läge bei 31,5 m Pfadlänge der Gaszelle über der Hintergrundkonzentration. Die geringste Abweichung von der Vorlage erzielt wieder die Endversion der Software mit einer relativen Ungenauigkeit von 2,8 %.

Auffällig ist aber die auch in Abbildung 36 zu sehende starke Streuung der Messwerte mit einem relativem Variationskoeffizient des Mittelwertes von 4,35 %, der deutlich höher liegt als der ohne DNK in Spalte 4. Dies ist darauf zurückzuführen, dass alle Versionen mit DNK auch mit einer oberen Absorbanzgrenze von 1 arbeiten; die Absorbanz der ausgewerteten Linien darf also 1 nicht überschreiten, um die Abweichung vom Beerschen Gesetz nicht zu groß werden zu lassen (siehe auch Kapitel 5.1.2.5.2.6). Wie oben gesagt, funktioniert die Auswertung für die Segmente 1 und 2 dann

aber nicht mehr und wird abgebrochen. In diesen Segmenten hätte CO₂ aber stärkere Absorptionslinien.

Dieser Programmfehler könnte nur vom Hersteller behoben werden. Für die Auswertung mit einer Absorbanzgrenze von 1 muss deshalb auf andere Segmente mit schwächeren Linien zurückgegriffen werden, in dem bei der DNK die Segmente 1 und 2 ausgeblendet werden. Diese schwächeren Linien werden durch spektrales Rauschen stärker beeinflusst und führen deshalb zu einer schlechteren Wiederholbarkeit.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei hohen Konzentrationen in der Phase 6. Auch hier weicht der Mittelwert der Endversion am geringsten von der Vorlage ab (0,3 % relative Ungenauigkeit), die Wiederholbarkeit von 12,4 % v.M. ist aber wesentlich schlechter als bei der Version ohne Absorbanzgrenze (Spalte 3).

Tabelle 16: Statistische Maßzahlen der Phase 6 des Testlaufes für CO₂ (Konzentration gemessen in ppm)

	Vorgabe (GEMS)	Hanst SEK1	Eigen. Kal. SEK1	Eigen. Kal. DNK SEK1	Eigen. Kal. DNK SEK2	Eigen. Kal. DNK SEK2 BK
gültige Fälle	344	19	19	19	19	19
Mittelwert in ppm	2492	1294	1945	2412	2416	2484
Std.Fehler des MW in ppm	0,02	1	2	23	23	24
Std.Abweichung in ppm	0,40	6	9	99	99	104
Variationskoeffizient (o. Einheit)	0,0002	0,005	0,005	0,041	0,041	0,042
rel. V.koeffizient in % des MW	0,0009	0,11	0,11	0,95	0,94	0,96
Spannweite in ppm	4	25	37	385	384	401
Wiederholbarkeit in % des MW	0,04	1,43	1,42	12,2	12,2	12,4

Ein weiteres Problem der Auswertung in Segment 7 wird in der Abbildung 36 deutlich: Bei einer Konzentration von 2000 ppm CO₂ besteht noch eine gewisse Querempfindlichkeit zu H₂O (sichtbar in Phase 3). Sie verschiebt den Mittelwert um 4 % des Sollwertes. Bei der geringeren Konzentration von 15000 ppm H₂O tritt dieses Problem nicht auf. Auch dieser Fehler kann behoben werden, sobald eine Auswertung in den Segmenten 1 und 2 möglich ist.

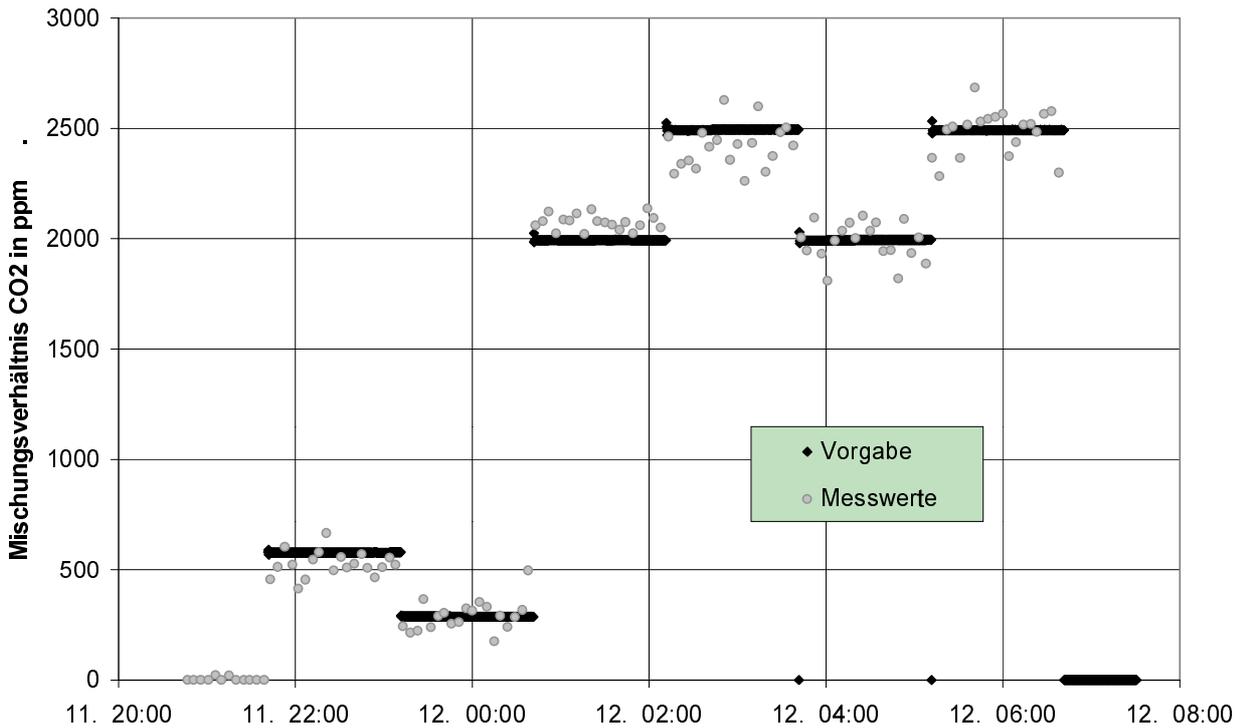


Abbildung 36: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für CO₂ (schwarz) und der Messwerte (mit allen Korrekturen, grau) des FTIR-S, aufgetragen über dem Tag und der Zeit in hh:mm

5.1.3.2.3 N₂O

Auch bei niedrigen N₂O-Konzentrationen muss eine kleine Querempfindlichkeit zu Wasser in Kauf genommen werden: Wie aus Abbildung 37 ersichtlich, steigt die Konzentration von Phase 2 auf Phase 3 leicht an, wenn H₂O auf einen Wert steigt, der 82 % r.F. bei 20 °C entspricht. Dass es sich um H₂O als das Störgas handelt, kann aus Spektralvergleichen geschlossen werden. Die Abweichung des Mittelwertes beträgt dann 1,9 % vom Sollwert. Schon bei der mittleren Konzentration von 0,83 ppm hat ein Anstieg der H₂O-Konzentration keinen Einfluss auf die N₂O Messung mehr (Phase 5 und 6).

Ohne starken H₂O-Einfluss beträgt die Ungenauigkeit bei niedrigen Konzentrationen 0,3 % v.M. und die Wiederholbarkeit 2,17 % v.M. In der Phase 4, bei hohen Konzentrationen, beträgt die Ungenauigkeit nur 0,0017 % v.M, die Wiederholbarkeit liegt bei 0,87 % v.M.

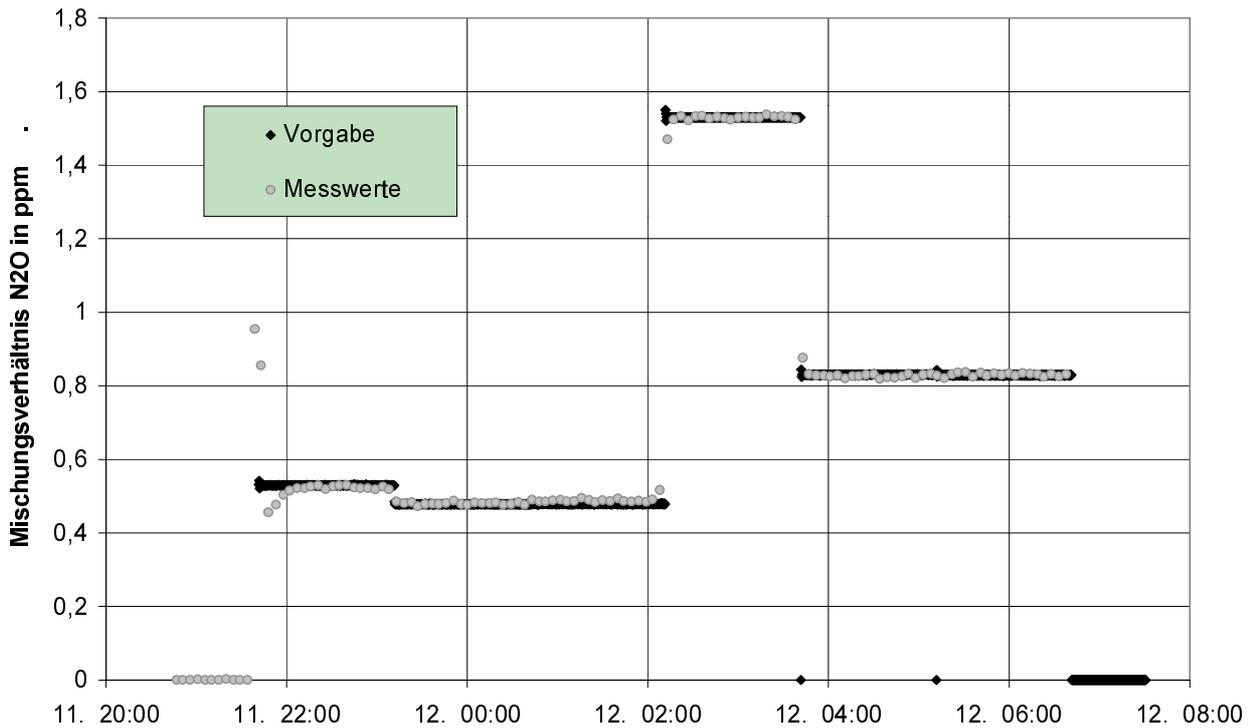


Abbildung 37: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für N₂O (schwarz) und der Messwerte (mit allen Korrekturen, grau) des FTIR-S, aufgetragen über dem Tag und der Zeit in hh:mm

5.1.3.2.4 CH₄

Bei Methan zeigt die Analyse keine Auffälligkeiten. Bei der niedrigen Konzentration in Phase 2 beträgt die Ungenauigkeit 2,5 % v.M., die Wiederholbarkeit 4,53 % v.M.; bei hohen Konzentrationen von 80 ppm in Phase 4 liegt die relative Ungenauigkeit bei 0,25 % v.M., die Wiederholbarkeit bei 0,88 %. Querempfindlichkeiten konnten nicht festgestellt werden. Der gesamte Testlauf ist in Abbildung 38 dargestellt.

Tabelle 17: Statistische Maßzahlen der Phase 4 des Testlaufes für NH₃ (Konzentration gemessen in ppm)

	Vorgabe (GEMS)	Hanst SEK1	Eigen. Kal. SEK1	Eigen. Kal. DNK SEK1	Eigen. Kal. DNK SEK_M	Eigen. Kal. DNK SEK2	Eigen. Kal. DNK SEK2 BK
gültige Fälle	333	18	18	18	18	18	18
Mittelwert in ppm	69,96	35,53	46,79	48,92	50,75	50,92	69,96
Std.Fehler des MW in ppm	0,003	0,02	0,03	0,02	0,22	0,02	0,04
Std.Abweichung in ppm	0,06	0,09	0,12	0,08	0,92	0,11	0,19
Variationskoeffizient (o. Einheit)	0,001	0,003	0,003	0,002	0,02	0,002	0,003
rel. V.koeffizient in % des MW	0,004	0,06	0,06	0,04	0,39	0,05	0,06
Spannweite in ppm	0,20	0,31	0,40	0,35	3,20	0,40	0,71
Wiederholbarkeit in % des MW	0,22	0,78	0,77	0,52	4,92	0,62	0,81

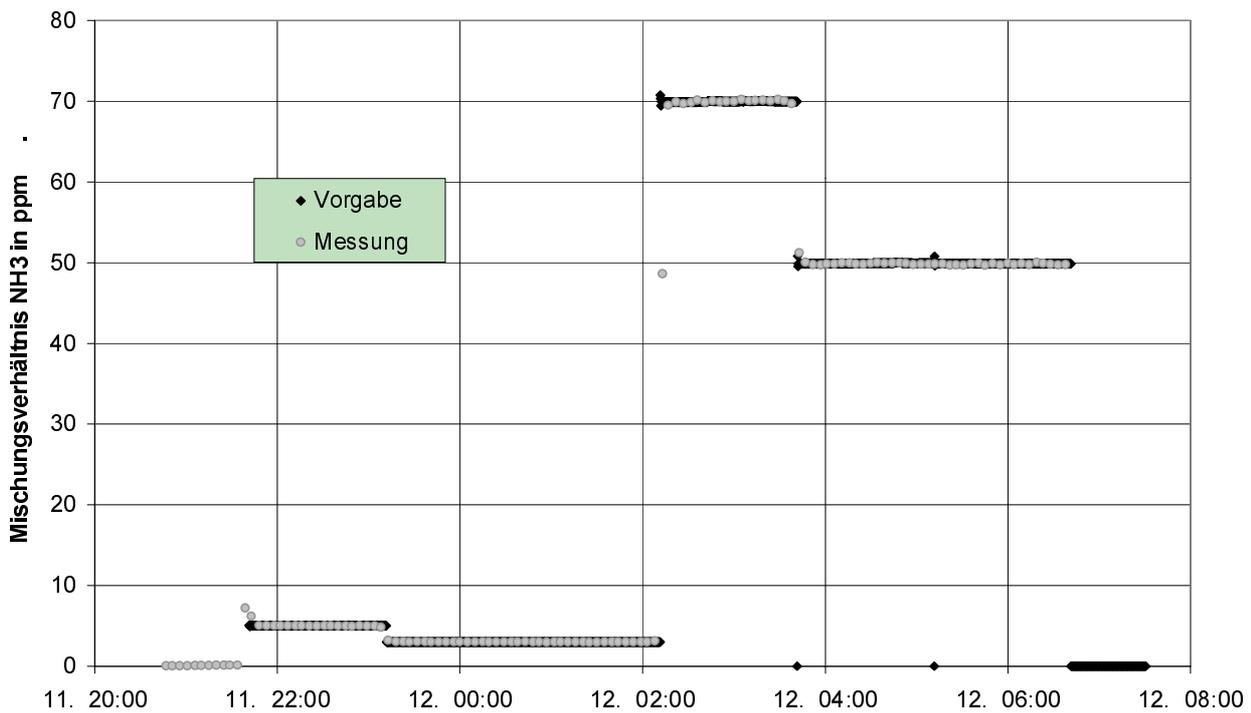


Abbildung 39: Konzentrationsverlauf der Vorgabe für NH₃ (schwarz) und der Messwerte (mit allen Korrekturen, grau) des FTIR-S, aufgetragen über dem Tag und der Zeit in hh:mm

5.1.3.2.6 Nachweisgrenzen der CLS-Methode

Die Nachweisgrenzen wurden nach dem auch in Kapitel 3.2.1 genannten Verfahren aus der DIN 2449 Bl.1 (VDI 1995) bestimmt. Dazu werden Messungen bei der mit N₂ gefüllten Gaszelle vorgenommen. Diese Leermessungen werden bei der Auswertung jeweils aufeinander bezogen. Aus den positiven oder negativen Konzentrationswerten, die trotz der Stickstofffüllung angezeigt werden, wird die Standardabweichung gebildet und nach Gl. 2 in Kapitel 3.2.1 mit dem Studentfaktor multipliziert. Dabei ergaben sich die in Tabelle 18 gezeigten Nachweisgrenzen. Sie sind in ppm·m angegeben und auf die Standardlänge der Gaszelle und auf eine 100 m-Offenpfadmessung umgerechnet.

Tabelle 18: Nachweisgrenzen des FITR-Spektrometers K300 mit CLS- Auswertalgorithmus

Gas	ppm·m	ppm bei 31,5 m	ppm bei 100 m
H ₂ O	11280	358	113
CO ₂	5987	190	60
N ₂ O	0,065	0,002	0,0006
CH ₄	2,76	0,9	0,03
NH ₃	0,19	0,006	0,002

Damit werden auch für CO₂, dessen Wiederholbarkeit oben als nicht zufrieden stellend bewertet werden musste, sowohl in einer typischen Offenpfad- als auch bei Gaszellenmessungen Nachweisgrenzen unter der Hintergrundkonzentration erreicht. Bei Lachgas liegt die Nachweisgrenze schon bei 31,5 m bei unter 1 % der Hintergrundkonzentration nach SEINFELD UND PANDIS (1998) von 311 ppb. Auch bei Methan mit einem Hintergrund von 1,5 ppm wird dieser Wert unterschritten.

Bei NH₃ kann mit der Gaszelle bei 31,5 m der Hintergrund in unbelasteten Gebieten von 5 ppb nicht ganz erreicht werden. Bei Offenpfadmessungen von typisch 100 m Pfadlänge liegt die Nachweisgrenze bei 2 ppb.

Die Nachweisgrenze für Wasser mit der Gaszelle von 0,036 % abs. liegt bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 1,5 % r.F. bei 20 °C und damit weit unter Werten, die z.B. an warmen trockenen Sommertagen erreicht werden können.

5.1.3.3 Vergleich von Offenpfad- und Gaszellenmessung

Dieser Vergleich wurde an Hand der in 5.1.2.6 geschilderten Messungen vorgenommen: Im Messpfad der Offenpfadmessung wird die Probe für die Gaszellenmessung gezogen. Wenn sich die Gaszellen-Kalibration auf den Offenpfadmodus übertragen lässt, sollte bei den unterschiedlichen

Messmodi kein systematischer Unterschied in der Konzentrationsauswertung resultieren. Die Auswertung an Hand der Konzentrationen könnte man sich auf zwei Wegen vorstellen:

1. Die Messspektren beider Modi werden bei der Konzentrationsauswertung auf das Hintergrundspektrum bezogen, das mit der Gaszelle bei N_2 -Spülung aufgenommen wurde. Unterschiede in der Konzentration sind Unterschiede der Modi.
2. Jede Messung in einem bestimmten Modus wird auf die vorhergehende Messung des anderen Modus bezogen. Abweichungen von der Konzentration Null sind Abweichungen der Messmodi.

Beide Vorgehensweisen stoßen auf ein prinzipielles Problem: die Einhüllenden der Messspektren zeigen einen unterschiedlichen Verlauf, der zu einer Basislinienverschiebung führt, wenn aus einem Gaszellenspektrum das Absorbanzspektrum mit Hilfe einer Offenpfadmessung gebildet wird oder umgekehrt. In Abbildung 40 ist das deutlich zu sehen: Die Gaszellenmessung (schwarz) hat um 1000 cm^{-1} eine niedrigere Intensität als die Offenpfadmessung; im weiteren Verlauf dreht sich das Verhältnis um. Beide Spektren sind DNK- und SEK2-korrigiert.

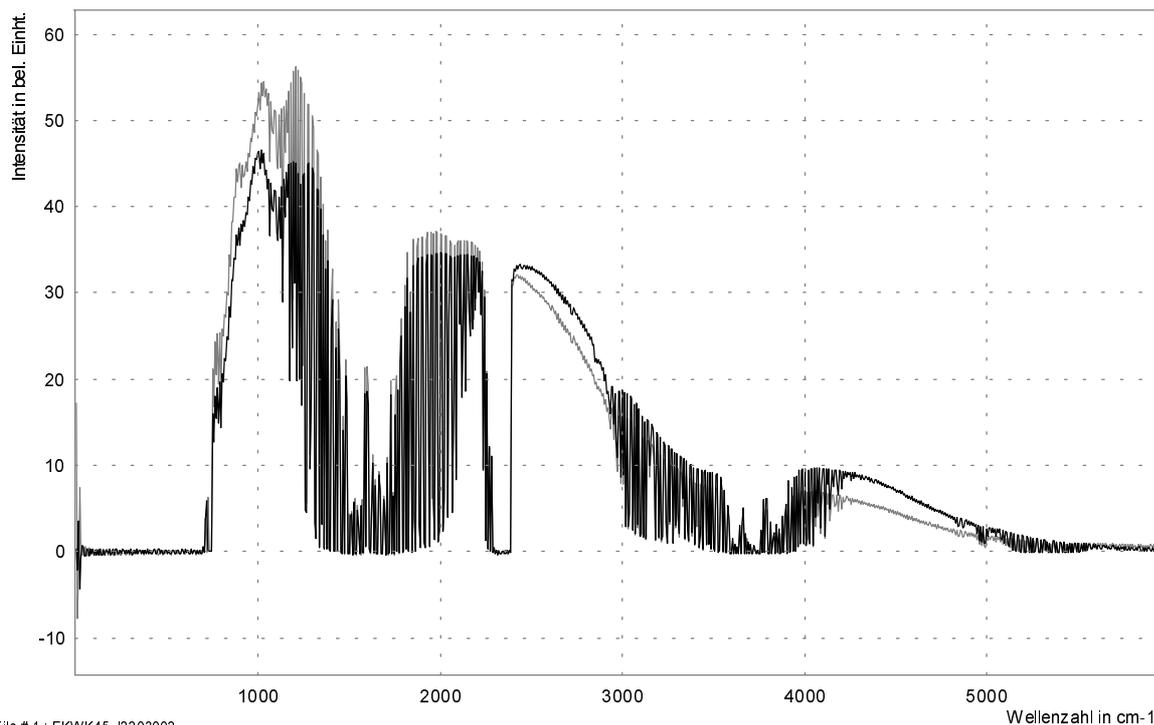


Abbildung 40: Spektrum aus Gaszellenmessung (schwarz) und aus Offenpfadmessung (grau)

Die Gründe für die Unterschiede im spektralen Verlauf der Einhüllenden liegen in den Unterschieden zwischen Gaszellen- und Offenpfadmessung, so wie sie detailliert in Kapitel 5.1.2.6 aufgezählt wurden: Unterschiedliche Strahler, unterschiedliche Anzahl an Fenstern, unterschiedliche Anzahl an

Spiegelungen. Das Absorbanzspektrum, das sich aus diesen beiden Spektren ergibt, hat einen stark gekrümmten Verlauf. Es ist in Abbildung 41 gezeigt.

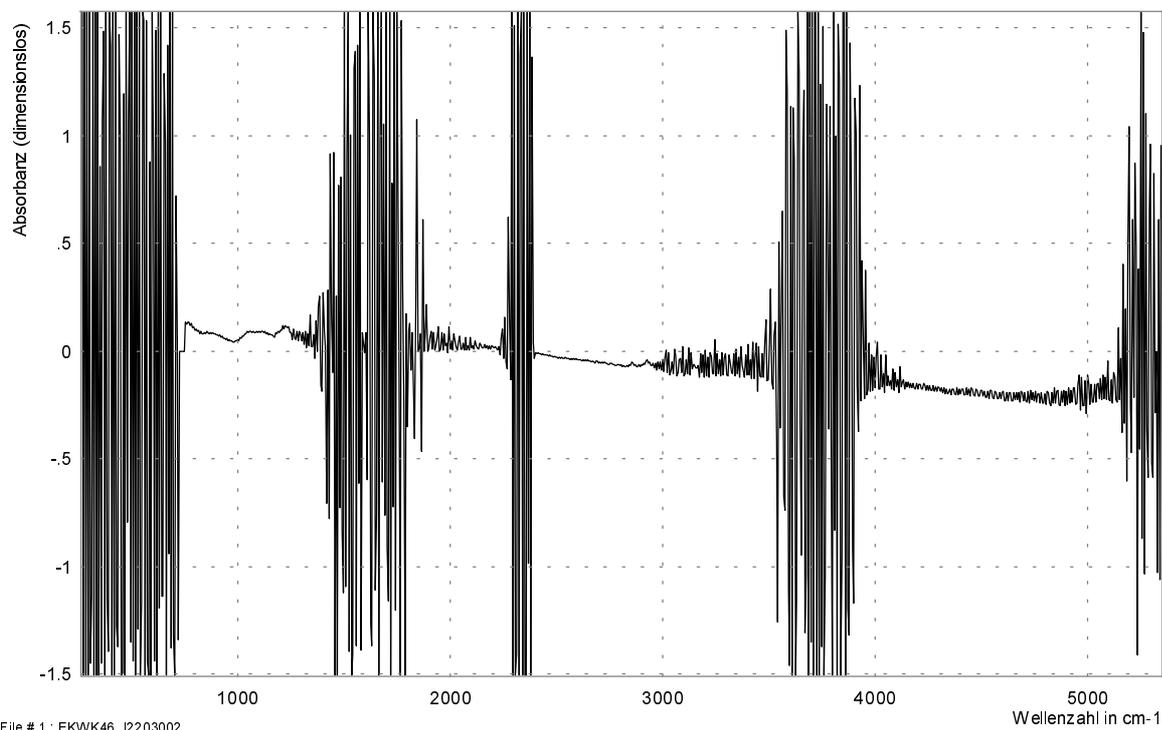


Abbildung 41: Absorbanzspektrum, gebildet aus dem in Abbildung 40 schwarz gezeigtem Gaszellenspektrum mit dem dort grau gezeigtem Offenpfadspektrum als Hintergrund. Außerhalb der Auswertesegmente ist das Spektrum durch starkes Rauschen gekennzeichnet.

Im Bereich unter der Abschneidewellenzahl des Detektors und bei den Totalabsorptionen durch H_2O und CO_2 sind starke Ausschläge zu sehen, die auf Grund des Rauschens entstehen und keine weitere Aussage erlauben¹³. Bis zu 2300 cm^{-1} ist die Basislinie größer Null, danach fällt sie unter Null. Dies deckt sich mit dem Verlauf der Einhüllenden in Abbildung 40, die sich in Mitten der Totalabsorption durch CO_2 bei 2300 cm^{-1} kreuzen. Gerade im Bereich zwischen 750 und 1200 cm^{-1} zeigt sich die Basislinie geradezu gewellt.

Solch starke und durch eine quadratische Funktion nicht mehr darstellbare Schwankungen der Basislinie kann die Auswertesoftware nicht kompensieren. Die Schwankungen sind um eine Zehnerpotenz größer als etwaige Absorbanzen durch Konzentrationsunterschiede. Eine Auswertung nach den beiden o.g. Methoden ist nicht möglich, da jeweils Spektren der beiden unterschiedlichen Messmodi aufeinander bezogen werden müssten.

¹³ Das Absorbanzspektrum wird mit Hilfe eines GRAMS/32-Befehls erstellt, der $-\log(\text{Spektr1}/\text{Spektr2})$ berechnet. Ist einer der beiden Spektralwerte negativ oder der erste gleich Null, wird ein Wert von 30 ausgegeben. Dieser Wert wurde

Da Messungen an Emissionsquellen entweder im Offenpfad- *oder* im Gaszellenmodus stattfinden, tritt dieses Problem im Einsatz auch nicht auf. Trotzdem sollte versucht werden, eine Aussage über die Übertragbarkeit zu machen. Dazu lassen sich zwei Möglichkeiten aufzählen:

1. Die Spektren werden "händisch" auf Absorbanzlinien untersucht.
2. Wie in Kapitel 5.1.2.6 beschrieben, wurde der Lagerkeller während einer Messung geschlossen; die hohe Luftfeuchtigkeit sollte durch den fehlenden Austausch und das Tropfwasser von der Decke während einer Messreihe weiter ansteigen. Es sollten also Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Messungen eines Messmodus bestehen, die mit den Konzentrationsunterschieden innerhalb des anderen Modus verglichen werden können. Auch bei der "händischen" Auswertung sollten leichte Unterschiede festzustellen sein.

5.1.3.3.1 Optische Untersuchung der Spektren

In Abbildung 42 ist ein Ausschnitt aus dem oben gezeigten Absorbanzspektrum zwischen 750 und 1240 cm^{-1} zu sehen. In diesem Abschnitt liegen die Auswertesegmente 3 bis 6 für H_2O , CO_2 , NH_3 und N_2O . In dieser Vergrößerung ist die starke Krümmung der Basislinie noch deutlicher zu sehen. Ab 1175 cm^{-1} sind 6 Peaks zu sehen, die durch H_2O entstanden sind. An diesen Peaks wird ein weiteres Problem deutlich, dass bei der Auswertung an Hand eines Absorbanzspektrums aus den beiden Modi zu Tage tritt: eine leichte Verschiebung der Wellenzahlachse durch die unterschiedlichen Strahlengänge. Wird aus zwei nur leicht verschobenen Absorptionslinien die Absorbanz gebildet, wird diese Absorbanz erst einen Ausschlag nach oben und dann nach unten oder umgekehrt zeigen, je nach dem ob das Hintergrundspektrum nach rechts verschoben ist oder das Messspektrum.

Dieses Verhalten lässt sich an einfach simulierten Absorptionen in Form einer Lorenzkurve nachvollziehen. Abbildung 43 zeigt zwei simulierte Absorptionslinien; die untere Kurve zeigt die Absorbanz $-\ln(I/I_0)$ mit der linken Kurve als Messspektrum I und der rechten als Hintergrundspektrum I_0 . Obwohl beide Kurven den gleichen Verlauf haben, erscheint im Absorbanzspektrum ein Peak (das Verhalten ist andersrum als in Abbildung 42, dort ist das Hintergrundspektrum die "linke" Kurve).

für die Darstellung mit Hilfe eines eigenen kleinen Programms auf 0 gesetzt, um das Absorbanzspektrum übersichtlicher anzeigen zu können.

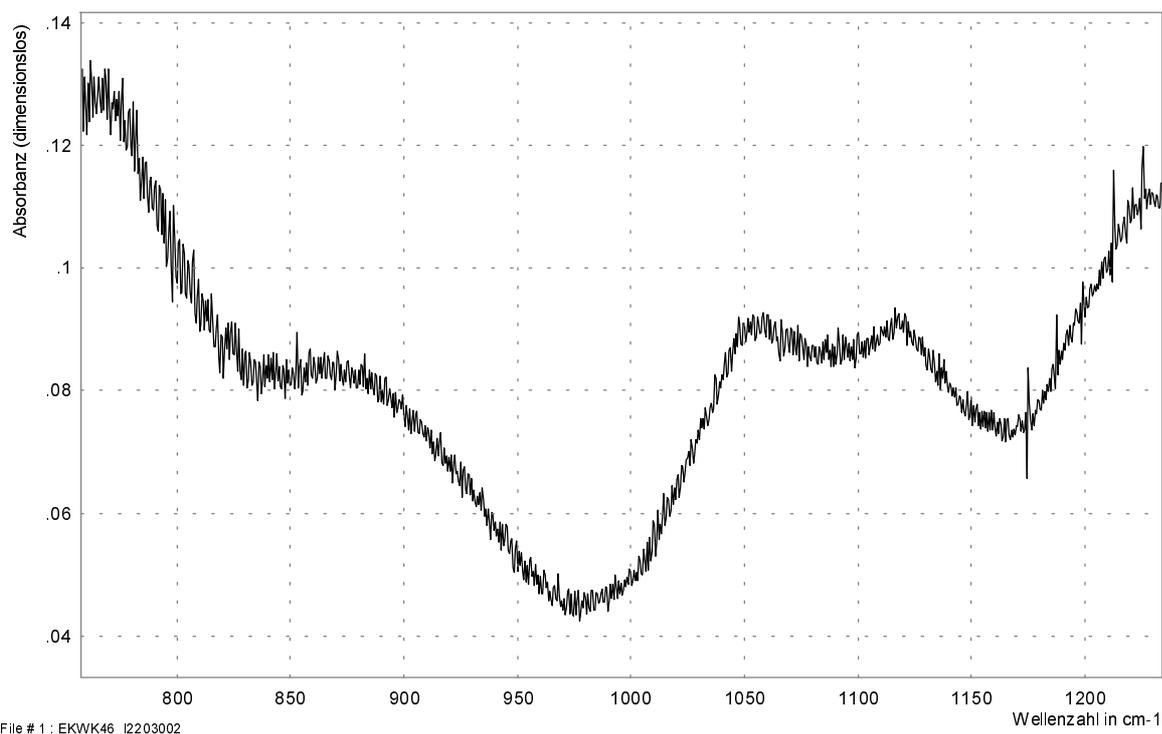


Abbildung 42: Ausschnitt aus dem in **Abbildung 41** gezeigtem Spektrum zwischen 750 und 1240 cm^{-1} . 6 Peaks von H_2O sind zu erkennen, die durch Spikes entstanden sind.

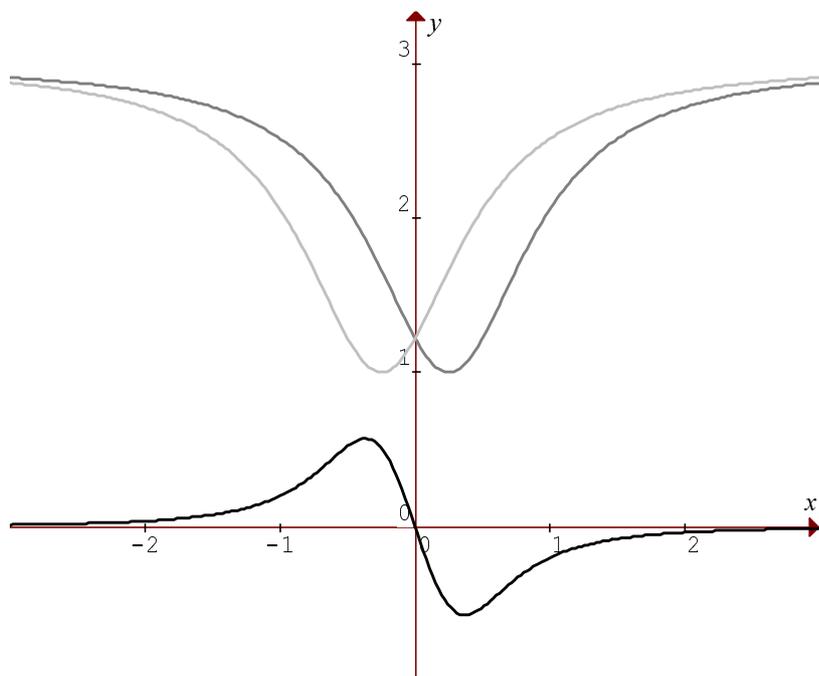


Abbildung 43: Zwei simulierte Absorptionen in Form einer Lorentzkurve und die daraus gebildete Absorbanz mit der linken Kurve als Messspektrum

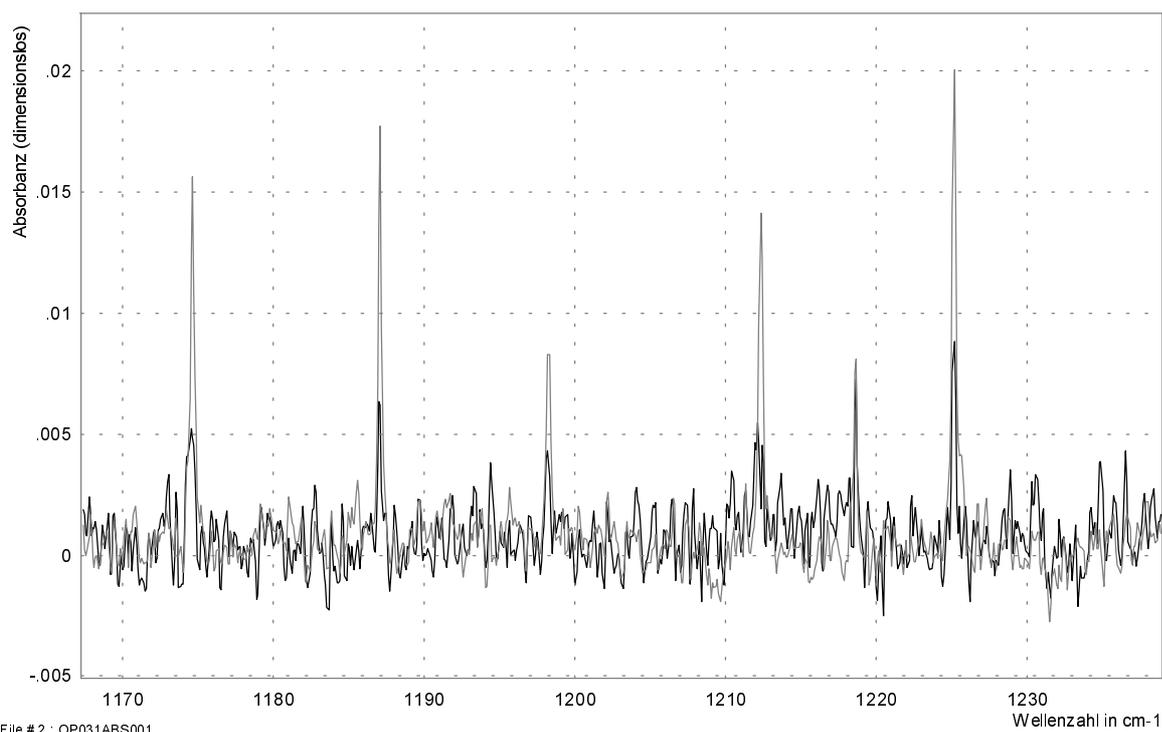
Die so entstandenen "Spikes" dürfen nicht mit Linien, die durch Konzentrationsunterschiede entstanden sind, verwechselt werden. Ein Vergleich aller Gaszellen- und Offenpfadspektren hat gezeigt, dass keine auswertbaren Absorbanzen vorliegen, die nicht als Spikes bezeichnet werden müssen. Beim Vergleich der Spektren jeweils eines Messmodus untereinander treten keine Spikes auf.

5.1.3.3.2 Vergleich der Konzentrationsunterschiede innerhalb der Messmodi

Wenn der Konzentrationsanstieg für H₂O innerhalb der Messzeit konstant ist, dann sollte zwischen zwei Gaszellenmessungen der gleiche Anstieg festzustellen sein, wie zwischen zwei Offenpfadmessungen. Dabei stößt das Verfahren aber an eine prinzipielle Grenze: Alle Messwerte liegen unterhalb der Nachweisgrenzen. Es lässt sich statistisch abgesichert kein Anstieg der Konzentrationen zwischen zwei Messungen feststellen. Es könnte aber gelingen, Messungen, die zeitlich weiter von einander entfernt sind, auf einander zu beziehen. Doch auch hier liegen die Offenpfadmessungen knapp, die Gaszellenmessungen etwas mehr unter der Nachweisgrenze. Für alle anderen Gase sind nur Werte unter der Nachweisgrenze gefunden worden.

Dieser Effekt zieht sich durch alle Vergleiche: Der Konzentrationsanstieg in der Gaszelle geht langsamer vonstatten als im offenen Pfad. Ein optischer Vergleich der Spektren bestätigt, dass es sich dabei nicht um eine Fehlinterpretation der Auswertesoftware handelt. Abbildung 44 zeigt einen Ausschnitt aus dem Auswertesegment 6 zwischen 1170 und 1240 cm⁻¹. Grau sind die Absorbanzen der Offenpfadmessung gezeichnet. Deutlich sind die stärkeren Absorptionen zu sehen, die sich in höheren Absorbanzen niederschlagen. Es ist also tatsächlich weniger H₂O in die Gaszelle gelangt; die Unterschiede liegen in der Probenahme.

Bei der Probenahme für die Gaszelle wird die Luft durch einen Schlauchweg von 18 m Länge gesaugt. Zwar besteht der Schlauch aus PFE, einem Material mit besonders geringer Adsorption polarer Gase an der Oberfläche, trotzdem muss mit solchen Effekten gerechnet werden. Gleiches gilt für die Gaszelle, an deren Oberflächen genauso Adsorption und Desorption stattfindet. Dieses Einpendeln eines Gleichgewichtes zwischen H₂O in der Gasphase und adsorbiertem H₂O führt zu einer Zeitverzögerung bei Gaszellenmessungen, der die berührungslose Offenpfadmessung nicht unterliegt.



File # 2 : OP031ABS001

Abbildung 44: Ausschnitt aus dem Segment 6 (1100 bis 1240 cm^{-1}) mit Wasserlinien. Grau: Offenpfadmessung; schwarz: Gaszellenmessung

Damit kann festgehalten werden: Die Unterschiede in den Konzentrationssteigerungen zwischen den beiden Messmodi beruhen nicht auf systematischen Unterschieden der FTIR-Messungen. Sie können durch die unterschiedliche Probennahme erklärt werden. Insgesamt liegen die Unterschiede aber unter der Nachweisgrenze.

Damit kann festgehalten werden: Die Unterschiede in den Konzentrationssteigerungen zwischen den beiden Messmodi beruhen nicht auf systematischen Unterschieden der FTIR-Messungen. Sie können durch die unterschiedliche Probennahme erklärt werden. Insgesamt liegen die Unterschiede aber unter der Nachweisgrenze.

5.2 Einsatz der FTIR-Messtechnik

5.2.1 Material und Methode Ausbringversuch

Diese Versuche fanden im Rahmen des Programmes "Stickstoff 2000" (BAYSTMELF, 1995) statt und wurden zusammen mit dem Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung (IFU) durchgeführt. Sie bieten ein hervorragendes Beispiel, um die Vorzüge der Offenpfadmessung für diffuse landwirtschaftliche Gasemissionsquellen aufzuzeigen.

Ziel von "Stickstoff 2000" war eine Halbierung des Ammoniakaustrages aus der Tierhaltung in Bayern bis zum Jahr 2000. Dabei wurde die Einsparungsmöglichkeit durch neue Gülle-Ausbringtechniken auf über 20 % geschätzt. Um die Umstellung auf neue Geräte zu erleichtern, wurde ein Förderprogramm aufgelegt.

Durch neue Techniken soll vor allem die mit der Gülle benetzte Oberfläche verringert werden, um die Emission zu erschweren. An die zu fördernden Geräte muss neben einer hinreichenden Verteilgenauigkeit also die Anforderung gestellt werden, dass die Emission von Stickstoff an die Atmosphäre gegenüber der herkömmlichen flächenförmigen Verteiltechnik in der Praxis wirklich verringert wird.

Wie in Kapitel 3.3.2.2.2 vorgestellt, berichten verschiedene Autoren von Versuchen zur Erfassung und Reduktion von NH_3 -Emission nach der Gülleausbringung. Dabei wurde nur teilweise der Einfluss des Verteilgerätes untersucht, in wenigen Fällen auf Grünland. Meist wurden Kammertechniken angewandt, die keine praxismaßstäbliche Ausbringung erlauben. Keine Untersuchungen liegen zu Prallschürzen-Verteilern vor, die nur im Praxismaßstab getestet werden können; dazu ist vor allem eine Untersuchung schon *während* der Ausbringung nötig. Deshalb sollte ein Vergleich der NH_3 -Emission nach Gülleausbringung auf Grünland durch verschiedene Verteiltechniken unter folgenden Voraussetzungen erfolgen:

- Die Messmethode sollte eine praxisgerechte Ausbringung erlauben.
- Die Messmethode sollte ohne Beeinflussung des Kleinklimas der Emissionsquelle arbeiten.
- Die Messmethode musste die Emissionen schon *während* der Ausbringung verfolgen.
- Die Messmethode sollte bei verschiedenen Witterungsbedingungen einsetzbar sein.
- Vier verschiedene Verteiltechniken sollten unter sonst gleichen Bedingungen verglichen werden.
- Die Messmethode sollte sich nicht nur auf die Emissionen von NH_3 beschränken, sondern auch andere Gase erfassen können.

Die Verteiltechniken sind in Kapitel 5.2.1.6.1 eingehend erklärt.

5.2.1.1 Vorgehensweise

Die Gülle wurde auf vier nebeneinander liegenden Gründlandstreifen ausgebracht. Quer über die Streifen wurden die FTIR-S-Messtrassen gelegt. Zusammen mit meteorologischen Daten konnten mit Hilfe einer invertierten Ausbreitungsrechnung die Emissionsraten berechnet werden.

Es fanden zwei Messkampagnen statt, eine im Herbst und eine im Sommer. In diesem Kapitel und im folgenden werden die nötigen Einzelheiten und Daten jeweils unter einer Überschrift zusammengefasst. Auf diese Weise ist ein direkter Vergleich zwischen den beiden Messungen möglich.

5.2.1.2 Versuchsort, Bewuchs, Boden

Um die Abhängigkeit von wechselnden Windrichtungen zu reduzieren, wurde ein Standort in einem Tal gesucht, der durch ein möglichst konstantes Berg-/Tal-Windsystem charakterisiert ist. Es wurden mehrere Standorte besichtigt und eine Meteorologiestation über mehrere Wochen in Graswang bei Linderhof und im Tal zwischen Krün und Wallgau eingesetzt. Aus räumlichen Gründen wurde Krün gewählt, da hier vier verschiedene Ausbringtechniken auf nebeneinander liegenden Plots parallel zur Windrichtung zum Einsatz kommen konnten.

Die Versuchsfläche liegt auf einer Heuweiden-Fläche zwischen den Gemeinden Krün und Wallgau; sie wird von 5 Landwirten bewirtschaftet. Krün liegt 880 m über NN, bei 11°16'30" öL und 47°30'40" nBv Greenwich. Das Grünland der Versuchsfläche hatte während der Herbstmessung eine Bewuchshöhe von 12 bis 14 cm, während der Sommermessung von 14 bis 16 cm. In dem recht krautigen Bestand wurden zwischen 23 und 25 verschiedene Pflanzenarten gefunden. Entsprechend der Einordnung von KLAPP (1965) handelt es sich um Glatthafer- und Berggoldhaferwiesen.

Bodenproben wurden auf jedem Versuchsplot an jeweils 2 Stellen in 10 Bodenhorizont-Abschnitten entnommen. Da sich zwischen den einzelnen Probenahmestellen kaum Unterschiede zeigten, werden in Tabelle 19 die Mittelwerte der für die Versuchsanstellung interessanten oberen Schicht (0 bis 2 cm) wiedergegeben:

Tabelle 19: Mittelwerte der wichtigsten Bodenparameter zw. 0 und 2 cm Tiefe

pH	P ₂ O ₅ in mg/100 g Boden	K ₂ O	C _T in %	N _T
6,8	9,3	56,7	10,0	18,2

5.2.1.3 Versuchsaufbau

Die Versuchsfläche ist zusammen mit den messtechnischen Geräten in Abbildung 45 (Seite 154) skizziert. Ihre gesamten Ausmaße haben 200 mal 400 m betragen. Die einzelnen Plots hatten eine Breite von 36 m und eine Länge von 200 m. Sie sind in der Mitte leicht geknickt, da die beiden Windrichtungen (Berg- und Talwind) nicht genau senkrecht aufeinander stehen. Die Versuchsfelder wurden mit Hilfe von farbig markierten Dachlatten und Flutterbändern ausgesteckt.

Es wurden zwei im wesentlichen baugleiche Spektrometer des Typs K300 eingesetzt. Diese wurden in der Mitte jeweils zweier Plots auf Drehlager gesetzt, um einen schnellen Schwenk zwischen jeweils zwei der vier IR-Strahler zu erlauben. Die Drehlager wurden auf Betonfundamenten über eine verstellbare Dreipunktlagerung angebracht und in den Boden versenkt, um die Trassenhöhe auf 1 m einzustellen, dabei ausbreitungstheoretischen Überlegungen folgend. Mit Hilfe eines Theodoliten konnte über die verstellbare Dreipunktlagerung erreicht werden, dass ohne weitere Justage direkt von einem Strahler auf den anderen geschwenkt werden kann.

Zwei der Strahler wurden in der Anfangsphase des Versuches mit Batterien versorgt, da die Stromversorgungskabel erst nach der Ausbringung quer über das Versuchsfeld gelegt werden konnten.

Zwei Wetterstationen nahmen Windgeschwindigkeit und -richtung, Sonneneinstrahlung, Feuchtigkeit, Luftdruck und Temperatur auf, eine auch Niederschlag. An einem 10 m-Mast wurde der Temperaturunterschied zwischen 2 und 10 m Höhe gemessen, ein Maß für die Stabilität der Atmosphäre. Zwei Laser-Szintillometer wurden eingesetzt, um pfadgemittelte Querwindgeschwindigkeiten zu bestimmen, ein drittes für Turbulenzparameter.

Alle Geräte wurden über ein eigens berechnetes Leitungssystem, dass vor allem für die Messgeräte eine konstante Spannung garantieren musste, von einem Generator versorgt. Die bis zu 400 m langen Kabel hohen Querschnittes wurden mit Hilfe eines Schleppers verlegt.

Während der ersten Messung (Herbst 1996) wurden vier Verteilsysteme verglichen, während der zweiten (Sommer 1998) drei. Der erste Plot diente dann für eine Leermessung.

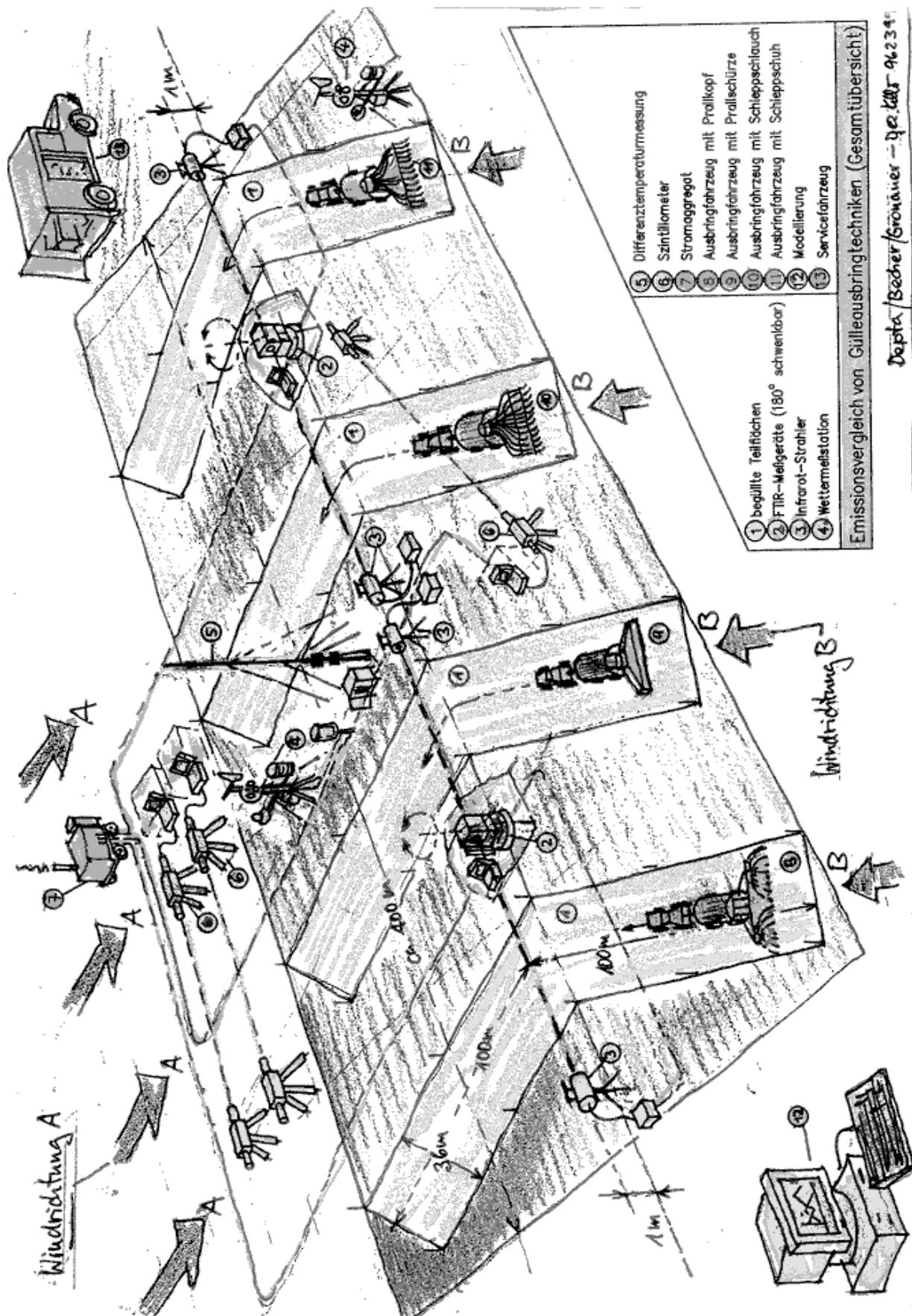


Abbildung 45: Versuchsgelände und Messtechnik

5.2.1.4 Meteorologische Messtechnik

Neben der Konzentration gehen meteorologische Parameter in die Ausbreitungsrechnung ein. Dabei wurden mehr Daten aufgenommen, als für die eigentliche Messung nötig sind, um die Modellierung zu überprüfen und den Datensatz auch für neue Modelle, die noch in Entwicklung sind, anwenden zu können.

Es wurden zwei Wetterstationen mit 2,50 m Höhe zur Bestimmung von Temperatur, Feuchte, Sonneneinstrahlung, Luftdruck, Windgeschwindigkeit und Windrichtung eingesetzt. Die einzelnen Messwertgeber sind an dem Mast so befestigt, dass sie sich gegenseitig nicht beeinflussen. Die Daten können als Mittel- und Extremwerte eines zu bestimmenden Zeitraumes auf einer Speicherkarte abgelegt werden.

Die relative Luftfeuchtigkeit wird über die Längenänderung von Haar-Messelementen, die ihre Länge in Abhängigkeit von Feuchtigkeitsschwankungen verändern, bestimmt. Die Temperaturerfassung erfolgt mit Hilfe eines Pt100-Widerstandsthermometers. Die Bestrahlungsstärke ergibt sich aus der Sonneneinstrahlung und aus der diffusen Strahlung, die aus der darüberliegenden Hemisphäre einfällt. Sie wird im Wellenlängenbereich von ca. 0,3 bis 3 μm mit einem Pyranometer gemessen.

Der kombinierte Windgeber ist mit Schalenkreuzanemometer und Windfahne ausgestattet. Dies ermöglicht die Erfassung von Windgeschwindigkeit und -richtung. Der Barogebir dient zur Messung des aktuellen Luftdrucks. Als Messelement dient ein elastischer Aneroid-Dosensatz. Dieser Dosensatz ändert seine Länge proportional zum Luftdruck der ihn umgebenden Atmosphäre.

Der 10 m-Mast war zunächst in 2 und 10 m Höhe mit jeweils einem Temperatursensor zur Bestimmung der Differenztemperatur zwischen diesen beiden Höhen ausgerüstet. Die Sensoren waren spezielle Pt100-Widerstands-Thermometer, die mit einem Strahlungsschutz versehen wurden und von Luft, die durch den Mast gesaugt wird, umströmt sind. Die Differenztemperatur wird mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ K bestimmt. Während der zweiten (Sommer-) Messkampagne war eine Ultraschallsonde zur Bestimmung von dreidimensionalen Windvektoren an der Spitze des 10 m-Mastes angebracht. Sie bestimmt die Windgeschwindigkeit in drei Richtungen und errechnet daraus Windvektoren in horizontaler und vertikaler Richtung sowie Stabilitätsparameter.

3 Laser-Szintillometer, die die Querwindgeschwindigkeit quer zu 2 parallelen Laserstrahlen durch die Szintillation von mit dem Wind transportierten Wirbeln messen, wurden während der Herbstmessung im Norden des Versuchsfeldes und in der Mitte eingesetzt. Eines wurde verwendet, um Turbulenzparameter aufzuzeichnen.

5.2.1.5 Ausbreitungsrechnung

Für die Berechnung der Emissionsraten wurde das Gaußsche Modell PAL (Point Area Line, PETERSEN und RUMSEY, 1987), anerkannt und validiert von der Amerikanischen Umweltbehörde US-EPA (United States Environmental Protection Agency), eingesetzt. Dabei können mehrere Flächenquellen gleichzeitig berücksichtigt werden. Das Programm unterstützt inverse Modellierung zur Berechnung von Emissionsraten nicht direkt, sondern gibt für eine angegebene Emissionsrate die Konzentration c des Stoffes an 99 beliebig platzierbaren Aufpunkten k an. Da die Gauß-Gleichung (Gl. 35) die Konzentration über eine direkte Proportionalität mit der Emissionsrate Q verknüpft, was auch als

$$c = Q \cdot f(\bar{u}, \sigma_x, \sigma_y, x, y, z) \quad \text{Gl. 46}$$

geschrieben werden kann, kann die Emissionsrate Q_R für die Berechnung beliebig gesetzt werden und die eigentliche Emissionsrate Q aus dem Verhältnis der gemessenen Konzentration c und der errechneten Konzentration c_R gebildet werden:

$$\frac{Q}{Q_R} = \frac{c}{c_R} \Rightarrow Q = Q_R \frac{c}{c_R}. \quad \text{Gl. 47}$$

Abbildung 46 zeigt das Ablaufschema bei der Berechnung der Emissionsrat noch einmal graphisch.

Die 99 Aufpunkte der Konzentration werden entlang einer Messtrasse gelegt und für die anfangs höhere Quellstärke in jeweils einer Messtrasse die Emission aller Plots berücksichtigt, da der Wind nicht die gesamte Versuchsdauer aus den beiden Hauptwindrichtungen geweht hat. Wenn diese Emissionen gleichzeitig berücksichtigt werden, kann durch Aufstellen eines Gleichungssystemes für die Konzentrationen über den einzelnen Plots die Emissionsrate jedes einzelnen Plots angegeben werden. In dem Mathematikprogramm *Mathematika* wurde dieses System am IFU aufgestellt und über Batch-Routinen mit PAL kombiniert. Weitere Routinen wurden für die Ein- und Ausgabe der Datensätze erstellt. In die Berechnungen ging die während der Ausbringung je nach Plot unterschiedlich steigende begüllte Fläche mit ein.

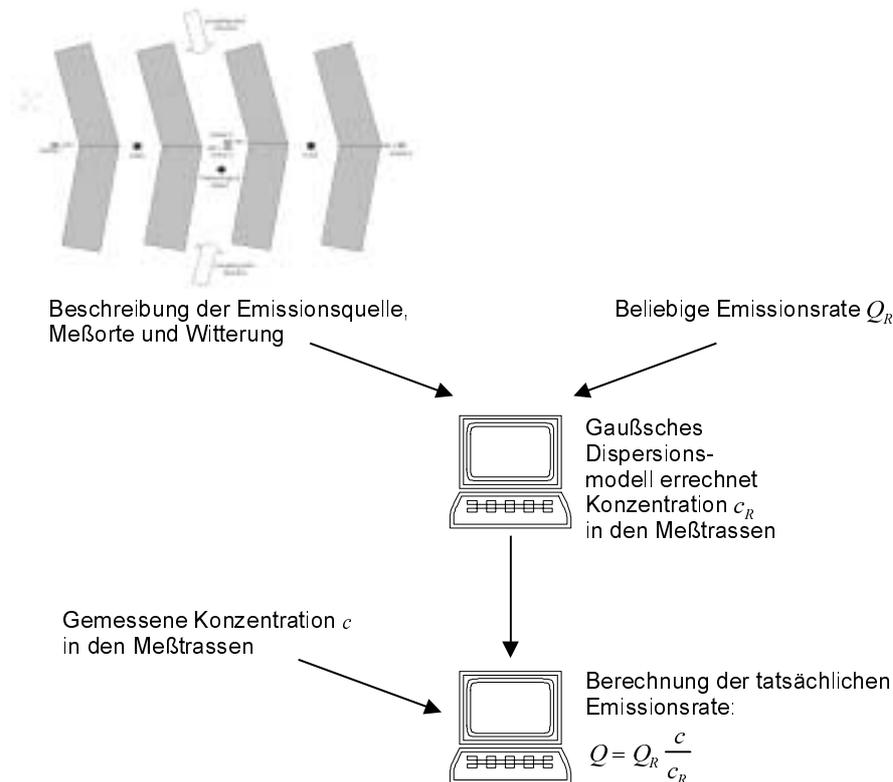


Abbildung 46: Ablaufschema bei der Berechnung der Emissionsrate

5.2.1.6 Gülleausbringung

5.2.1.6.1 Verteiltechniken

Im Herbstversuch wurden vier, im Sommersversuch drei verschiedene Verteilgeräte auf den Plots eingesetzt:

- Plot 1: Eisele-Duplex-Prallkopf-Verteiler (Sommermessung: Leerplot),
- Plot 2: Prallschürze System Fendt (nur Herbstversuch; Sommermessung: Prallkopf),
- Plot 3: BSA-Schleppschlauch-Verteiler und
- Plot 4: Eisele-Schleppschuh-Verteiler.

Beim ersten System trifft die Gülle aus einer Düse auf einen Prallkopf, von dem aus sie breitflächig auf den Boden verteilt wird. Durch zwei Prallköpfe wird ein gleichmäßigeres Verteilbild erreicht. Beim zweiten System wird mit nur einem Prallkopf gearbeitet. Das Volumen um den Prallkopf ist entlang der Arbeitsbreite mit schweren Gummischürzen versehen, die eine Aerosolverfrachtung durch Wind verhindern sollen und die Verteilbreite eingrenzen. Das dritte System, der Schleppschlauch-Verteiler, besteht aus einem Verteilerkopf, aus dem die Gülle auf Schläuche verteilt wird, die in einer Reihe über die Arbeitsbreite knapp über dem Boden hängen. Durch diese Schläuche wird die Gülle auf dem Bewuchs abgelegt.

Beim vierten System, dem Schleppschuh-Verteiler, wird die Gülle wieder über einen Verteilerkopf auf Schläuche verteilt; diese sind aber in Fahrtrichtung hinter Kufen angebracht, die über den Boden gezogen die Blattmasse auseinanderteilen und so eine Ablage der Güllestreifen unmittelbar auf dem Boden zwischen dem Bewuchs ermöglichen. Nach der Kufe schließt sich die Blattmasse wieder und verringert so zusätzlich den Austausch mit unbelasteter Umgebungsluft.

Die vier Systeme wurden vor dem Versuch auf entfernt gelegenen Flächen mit der auch im Versuch eingesetzten Gülle ausgelitert, um festzustellen, welche Vorfahrtsgeschwindigkeit bei welcher Ventilstellung zu der gewünschten Ausbringmenge von 30 m³/ha führt.

5.2.1.6.2 Versuchsgülle

Die bei allen vier Versuchsflächen eingesetzte Gülle stammt aus einem ortsansässigen Milchviehbetrieb. Die Tiere werden nachts in Anbindehaltung auf Spaltenboden gehalten, tagsüber auf die Weide geführt. Die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 20 aufgeführt. Die Ausbringmenge betrug 30 m³/ha.

Tabelle 20: Die wichtigsten Analysedaten des im Versuch verwendeten Flüssigmistes. Abkürzungen: TM: Trockenmasse, N_T: Gesamt-Stickstoffgehalt

Messung	pH	TM in %	N _T in %	NH ₄ -N in %
Herbstmessung	7,2	7,67	0,32	0,15
Sommernessung	6,98	8,56	0,39	0,17

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ausbringung dauerte - je nach Vorfahrtsgeschwindigkeit und Arbeitsbreite - zwischen 50 und 120 min. Um die Fässer wieder aufzufüllen, wurde zu dem nahegelegenen Hof gefahren (je nach Wahl des Weges 1 -1,5 km).

5.2.2.7 Meteorologische Parameter

Die im folgenden wiedergegeben Daten und Verläufe beschränken sich auf die wichtigsten Parameter. Sie gehen nur dort auf die Meßdatenquelle ein, wo sich Unterschiede zwischen den Messgeräten zeigen.

5.2.2.7.1 Temperatur

Die Lufttemperatur beeinflusst die Emission von NH₃: Je wärmer es ist, um so stärker ist die Emission (GRONAUER, 1993). Der Temperaturverlauf in 2 m Höhe während der ersten Messung ist in Abbildung 47 wiedergegeben. Vor allem in der Anfangsphase des Versuches herrschten damit

recht niedrige Temperaturen für einen Versuch, dessen Emissionsstärke stark von der Temperatur abhängt.

Nach der Ausbringung stieg die Temperatur von 10,6 °C auf 11,5 °C an (14:20 Uhr) um dann bis 19:00 Uhr auf 9,5 °C abzufallen. Zwischen 11:00 und 19:00 Uhr betrug das Temperaturmittel 10,4 °C, von 19:00 bis 07:00 Uhr am 10.10. betrug das Mittel 8,6 °C. Am folgenden Tag ergab sich das gleiche Bild; erst am 11. stieg die Temperatur auf ein Maximum von 14,7 °C, am 12. gar auf 16,5 °C.

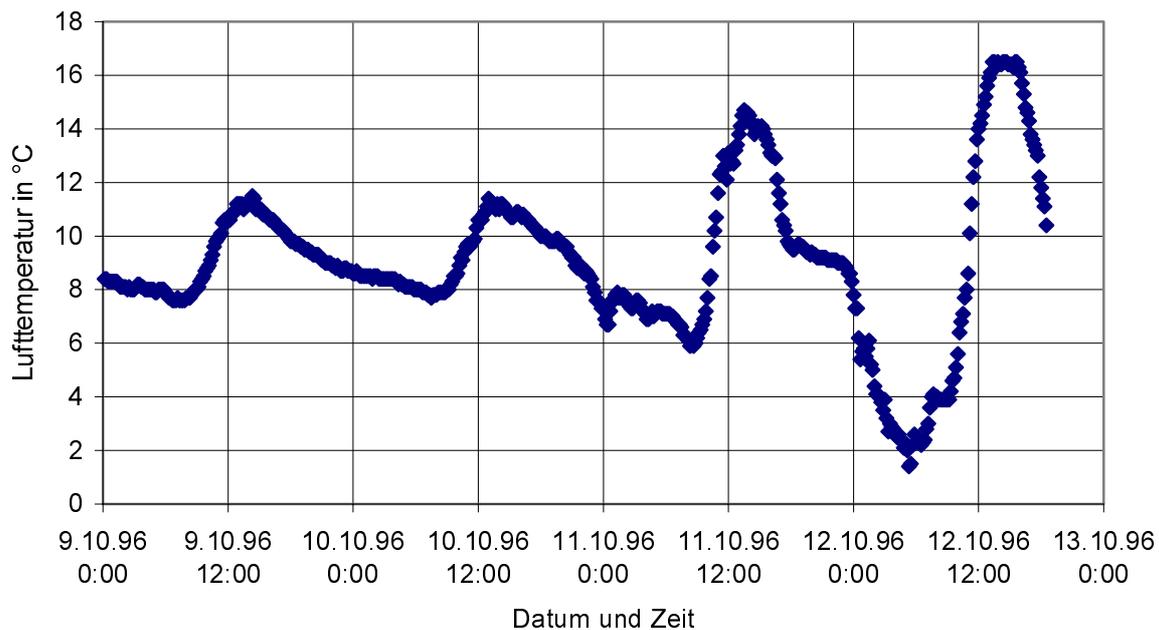


Abbildung 47: Verlauf der Lufttemperatur während der 1. Messung auf dem Versuchsfeld in Krün

Während der 2. Messung herrschten wärmere Temperaturen vor (Abbildung 48, Seite 160): Nach der Ausbringung stieg die Temperatur von 19,1 °C auf 21,6 °C an (16:30 Uhr) um dann bis 21:00 Uhr auf 14,8 °C abzufallen. Zwischen 12:00 und 20:00 Uhr betrug das Temperaturmittel 20,5 °C, von 20:00 bis 07:00 Uhr am 7.8. betrug das Mittel 9,8 °C. Die Nächte waren also im Mittel ähnlich kalt wie im Herbstversuch, wenn auch tiefere Minimaltemperaturen erreicht wurden.

An den folgenden Tagen ergab sich ein ähnlicher Verlauf; dabei stieg die Tageshöchsttemperatur immer weiter an bis auf ein Maximum von 29,1 °C am 10.8.

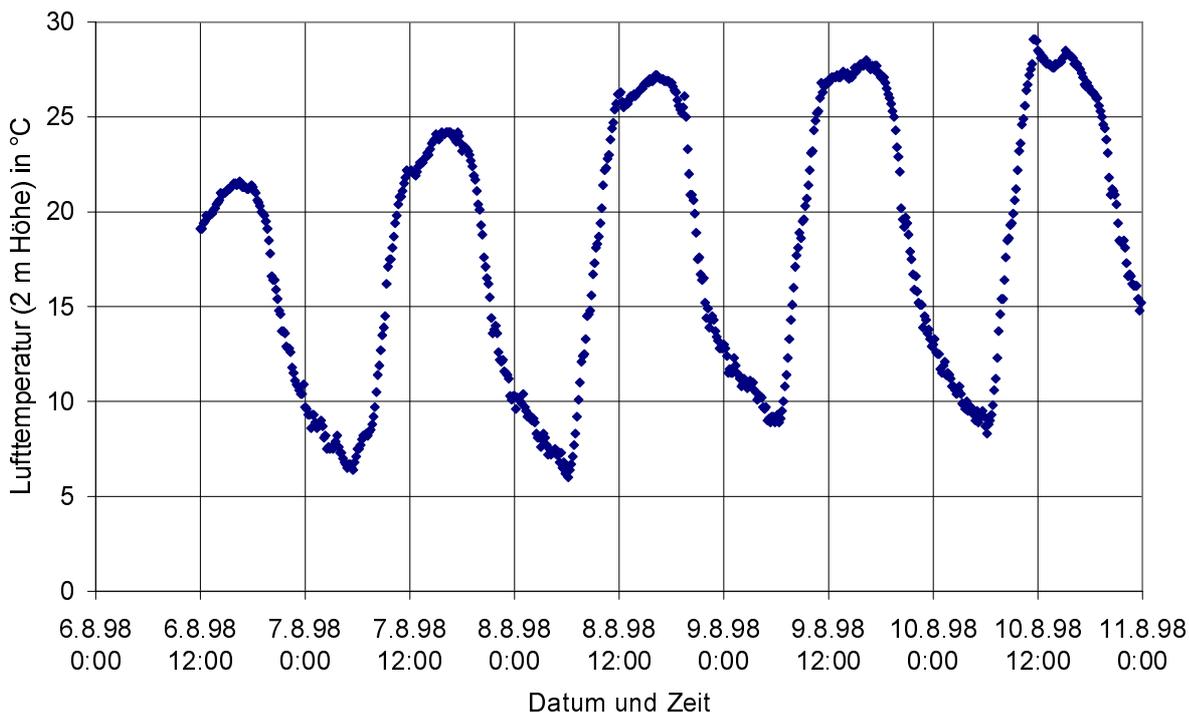


Abbildung 48: Verlauf der Lufttemperatur während der 2. Messung auf dem Versuchsfeld in Krün

5.2.2.7.2 Globalstrahlung

Der Einfluss der Sonneneinstrahlung auf die Emission von NH_3 aus der ausgebrachten Gülle ist nicht geklärt. KATZ (1996) hat bei Windtunnel-Versuchen diese mit Vorhangstoff abgedeckt; er hoffte, dabei die übrigen Parameter unbeeinflusst gelassen zu haben. Dabei konnte kein Einfluss der Globalstrahlung auf die Emissionsrate festgestellt werden. Bei einem Freilandversuch, wie er hier vorliegt, sind allerdings Temperatur und Stabilität der Atmosphäre von der Globalstrahlung abhängig.

Am ersten Versuchstag des Herbstversuches (Abbildung 49), während der Hauptemission, wurde ein Maximum von 182 W/m^2 erreicht. Zwischen 11:00 und 19:00 Uhr betrug das Mittel 98 W/m^2 . Am zweiten Versuchstag lag das Maximum bei 315 W/m^2 , am dritten und vierten bei 625 W/m^2 .

Beim Sommersversuch (Abbildung 50) lagen die Werte deutlich höher: Das Maximum am ersten Versuchstag lag bei 890 W/m^2 , an den folgenden Tagen nur unwesentlich darunter. Zwischen 12:00 und 20:00 Uhr betrug das Mittel 568 W/m^2 .

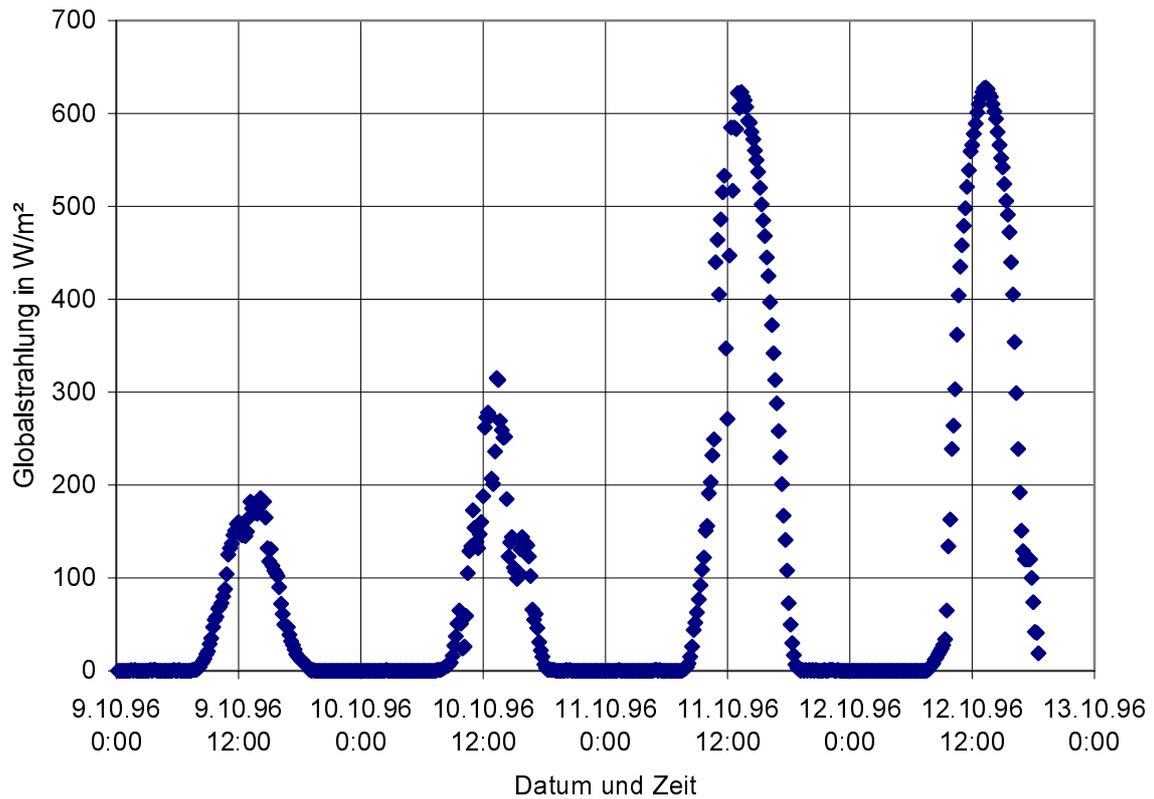


Abbildung 49: Verlauf der Globalstrahlung während des Herbstversuches über dem Versuchsfeld in Krün

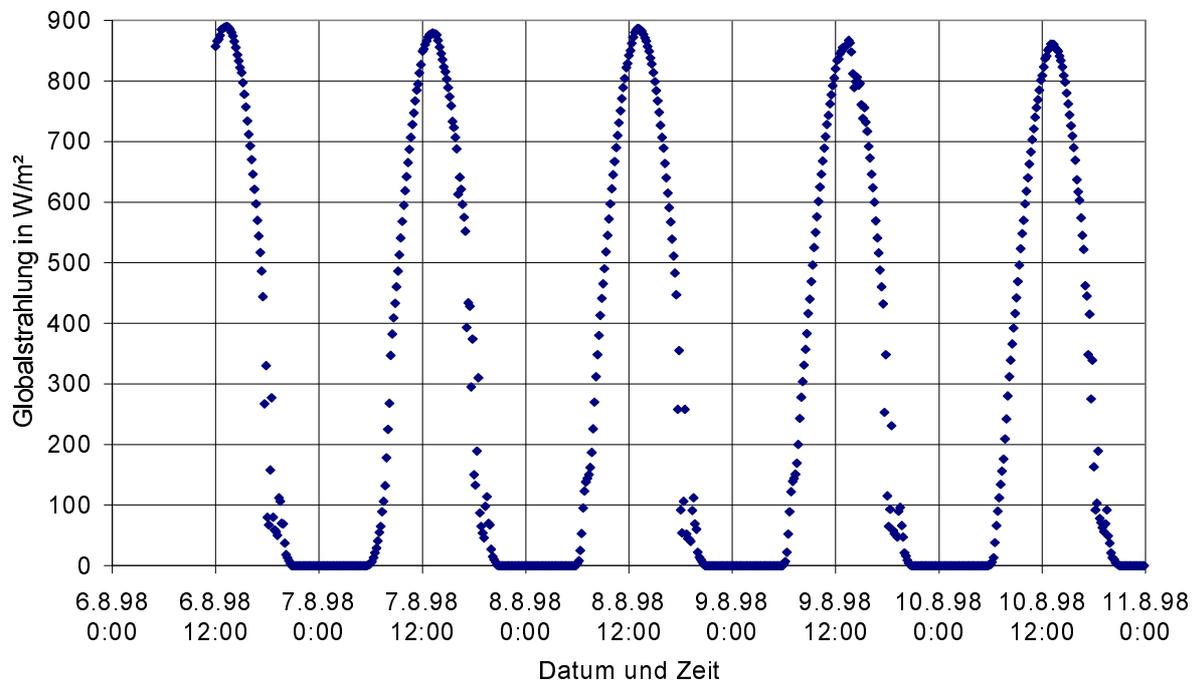


Abbildung 50: Verlauf der Globalstrahlung während des Sommersversuches über dem Versuchsfeld in Krün

5.2.2.7.3 Windgeschwindigkeit

Der Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die Emissionsrate ist vor allem in der Anfangsphase der Emission deutlich zu erkennen: je höher die Windgeschwindigkeit, desto höher die Emissionsrate. Die Windgeschwindigkeiten der Herbstmessung sind in Abbildung 51 wiedergegeben.

Während des ersten Versuchstages wurde ein Maximum von 2,3 m/s erreicht, während der Mittelwert von 11 bis 24 Uhr bei 1,3 m/s lag. Jeweils am frühen Nachmittag wurden die Maxima erreicht, am zweiten Versuchstag waren es 3,6 m/s, am dritten 4,2 und am vierten 3,8 m/s.

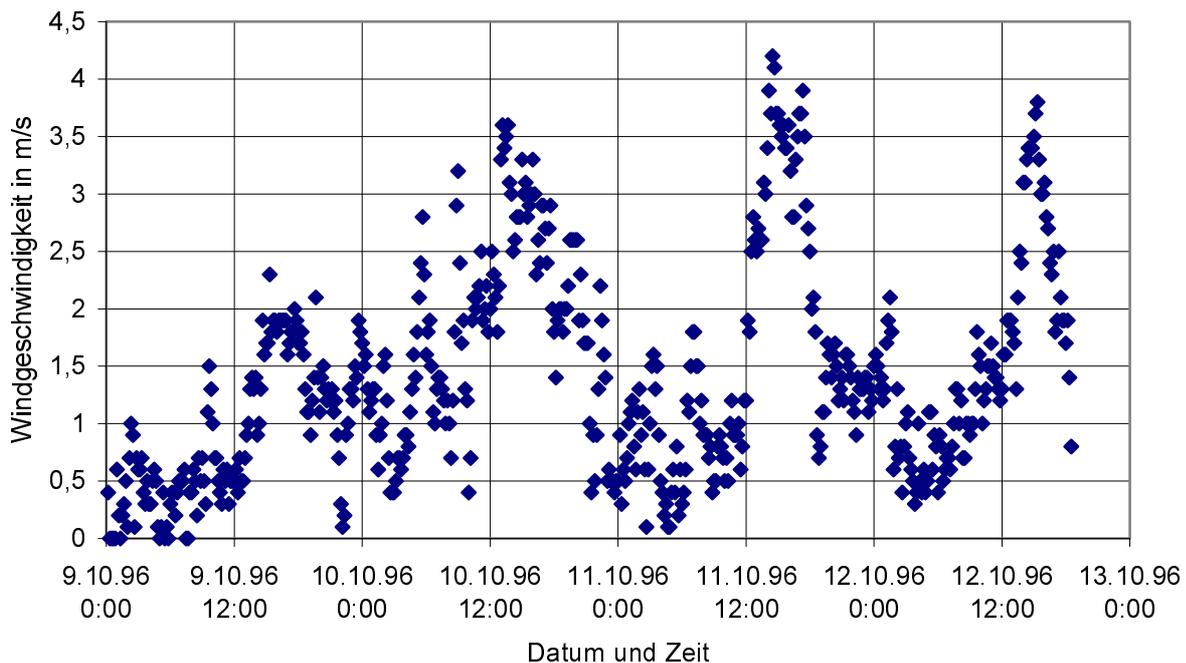


Abbildung 51: Verlauf der Windgeschwindigkeit (Herbstversuch) in 2,5 m Höhe über dem Versuchsfeld in Krün

Im Sommersversuch wurde schon am ersten Tag um 13:10 ein Maximum von 4,7 m/s erreicht, während der Mittelwert von 12 bis 20 Uhr bei 3,4 m/s lag. Am zweiten Versuchstag lag das Maximum der Windgeschwindigkeit ebenfalls bei 4,7 m/s, am dritten bei 4,6, am vierten bei 4,9 und am fünften bei 4,5 m/s.

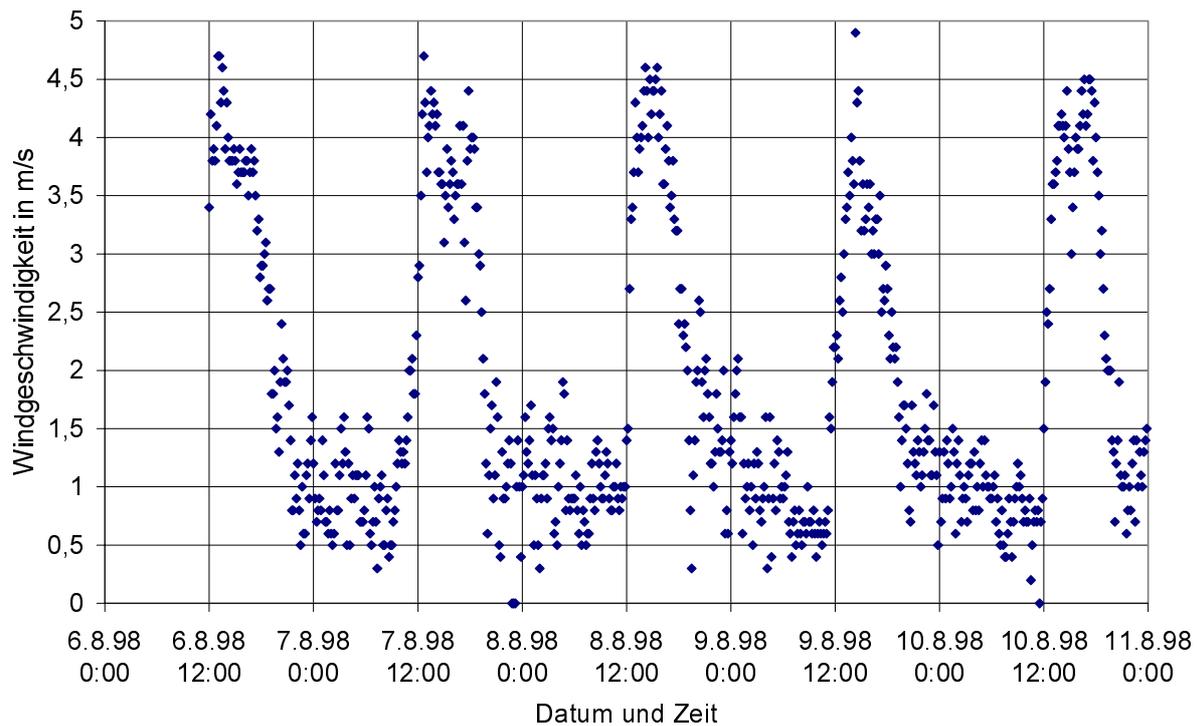


Abbildung 52: Verlauf der Windgeschwindigkeit (Sommerversuch) in 2,5 m Höhe über dem Versuchsfeld in Krün

5.2.2.7.4 Windrichtung

Ein Wechsel in der Windrichtung, vor allem ein Schwenk aus der Hauptwindrichtung, kann dazu führen, dass die Fortluft eines Plots in die Messtrasse des benachbarten getragen werden kann. Dem muss die Ausbreitungsmodellierung Rechnung tragen.

Messwerte bei Windgeschwindigkeiten kleiner als 0,8 m/s sind als ungenau zu bewerten. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 53 (Herbstmessung) zwischen Messungen bei Windgeschwindigkeiten größer 0,7 m/s und kleiner 0,8 m/s unterschieden.

Es zeigte sich, dass vor allem in der ersten Versuchsphase, direkt nach der Ausbringung, gute Bedingungen für die invertierte Ausbreitungsrechnung zur Bestimmung der Emissionsraten herrschten. Am frühen Morgen des zweiten Tages kam es zu einer kurzen Flaute; gleiches gilt für den Vormittag des 11. und des 12.10. In der Nacht von den 11. auf den 12.10 hat der Wind auf südliche Richtungen gedreht, um im Verlaufe des 12.10. wieder auf die Hauptwindrichtung einzuschwenken.

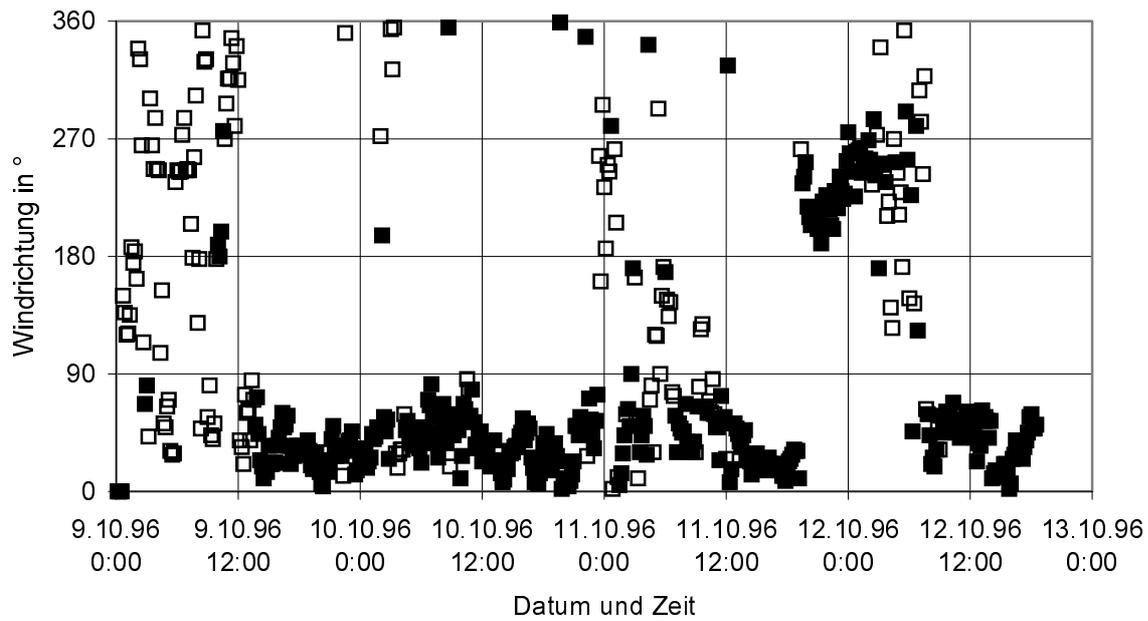


Abbildung 53: Verlauf der Windrichtung in 2,5 m Höhe während der Herbstmessung. Gefüllte Datenpunkte (■): Messung bei Windgeschwindigkeit > 0,7 m/s; sonst (□): Windgeschwindigkeit < 0,8 m/s.

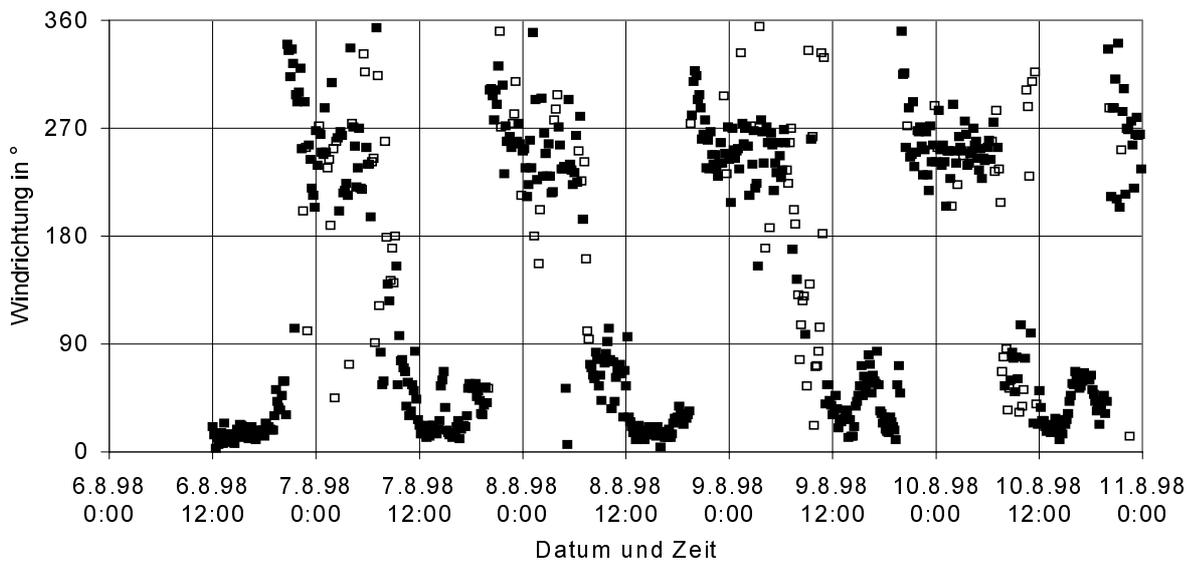


Abbildung 54: Verlauf der Windrichtung in 2,5 m Höhe während der Sommermessung. Gefüllte Datenpunkte (■): Messung bei Windgeschwindigkeit > 0,7 m/s; sonst (□): Windgeschwindigkeit < 0,8 m/s.

In Abbildung 54 sind die Daten für die Sommermessung auf gleiche Weise dargestellt. Unsichere Messwerte treten hier vor allem nachts und in den Morgen- und Vormittagsstunden auf.

5.2.2.7.5 Niederschlag

Ein Niederschlag hat weitreichende Konsequenzen auf das Emissionsgeschehen: Während des Niederschlags kommt es zu einer Absorption des gasförmigen NH_3 an Wasser, dass die Plots wieder beregnet; deshalb sinkt dann die errechnete Emission. Weiter wird die Gülleablagerung auf oder zwischen dem Bewuchs durch Regen verändert: Die flüssigen Anteile der Gülle werden in den Boden gewaschen. Je nach Dicke und Form der Schicht und nach Stärke des Niederschlages kann aber auch die trockene Oberfläche der Gülle nur aufgeweicht werden, ohne dass eine Auswaschung der darunter liegenden Schicht stattfindet. Wird die Gülle schließlich zwischen den Pflanzen abgelegt, ist sie vor geringem Niederschlag teilweise geschützt.

Die Niederschläge während des Herbstversuches sind dargestellt in Abbildung 55. Nach der Anfangsphase kam es in der Nacht vom ersten auf den zweiten Versuchstag zu Regen, der um 21:40 Uhr begann. Bis Mitternacht nahm er an Stärke zu; dabei kann vor allem in der Anfangszeit noch davon ausgegangen werden, dass die deponierten Mengen an $\text{NH}_3\text{-N}$ gering sind. In der Nacht kam es zwischen 3 und 4 Uhr früh und am nächsten Morgen zwischen 8 und 9 Uhr noch einmal zu geringen Niederschlägen. Die Gesamtniederschlagsmenge zwischen 21:00 Uhr und 24:00 Uhr des ersten Versuchstages betrug 1,6 mm und ist damit als gering einzuschätzen.

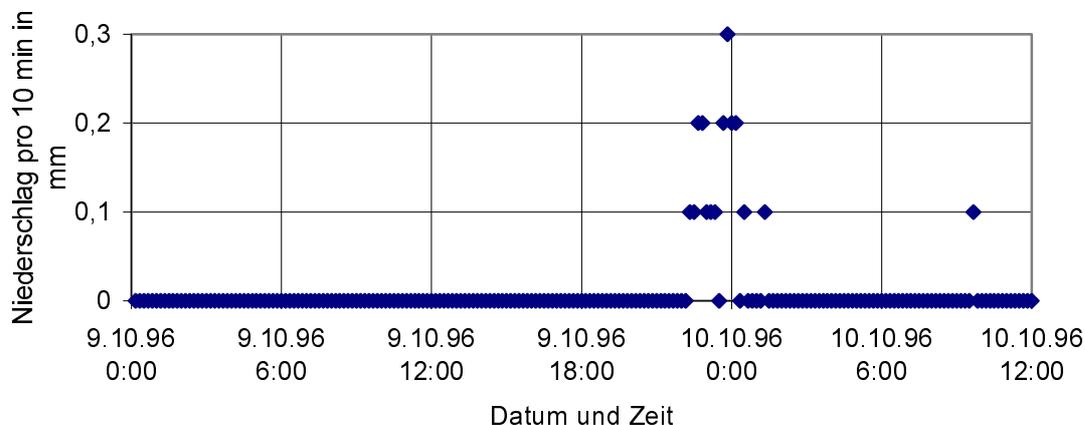


Abbildung 55: Verlauf des Niederschlages (10 min - Werte) über dem Versuchsfeld in Krün. Die Darstellung wird nach dem 10.10 12:00 Uhr abgebrochen, da danach keine Niederschläge mehr stattfanden.

Während des Sommersversuches kam es zu keinen Niederschlägen.

5.2.2.8 Konzentrationen bzw. Mischungsverhältnisse

Das Hauptaugenmerk lag bei diesem Versuch auf dem Gas NH_3 . Es sollte aber auch untersucht werden, ob eine Emission anderer Gase festzustellen ist. Mikrobiologische Erwägungen führen zu

dem Schluss, dass bei der Umsetzung der Gülle N_2O emittiert werden kann. Stellen sich anaerobe Zustände ein, kann auch CH_4 abgasen.

5.2.2.8.1 Ammoniak

Der Verlauf der Ammoniak-Mischungsverhältnisse für den Herbstversuch ist in Abbildung 56 dargestellt.

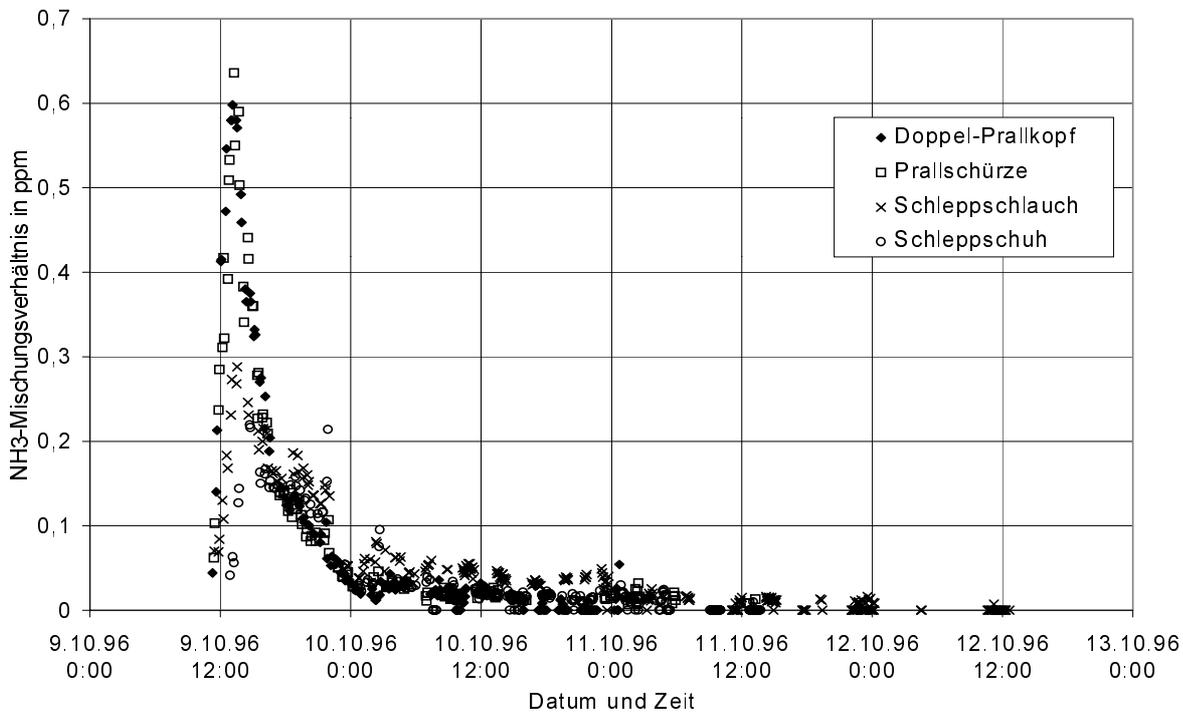


Abbildung 56: Verlauf des NH_3 -Mischungsverhältnisses über den Versuchsplots, aufgetragen gegen die Zeit (Herbstmessung)

Die niedrigen Spitzen der Mischungsverhältnisse müssen der geringen Lufttemperatur zugeschrieben werden. Trotzdem lassen sich schon hier deutliche Unterschiede ausmachen.

Im Sommersversuch traten die Unterschiede der Mischungsverhältnisse zwischen der breitflächigen und den streifenförmigen Verteiltechniken wesentlich deutlicher zu Tage. Die Lücke in der Messwertreihe in den Morgenstunden des 7.8. wurde durch Nebel verursacht. Bei der Breitverteilung liegt das Maximum des NH_3 -Mischungsverhältnisses beim 3,3-fachen des Herbstversuches. Tabelle 21 gibt die maximalen Mischungsverhältnisse über den Plots wieder.

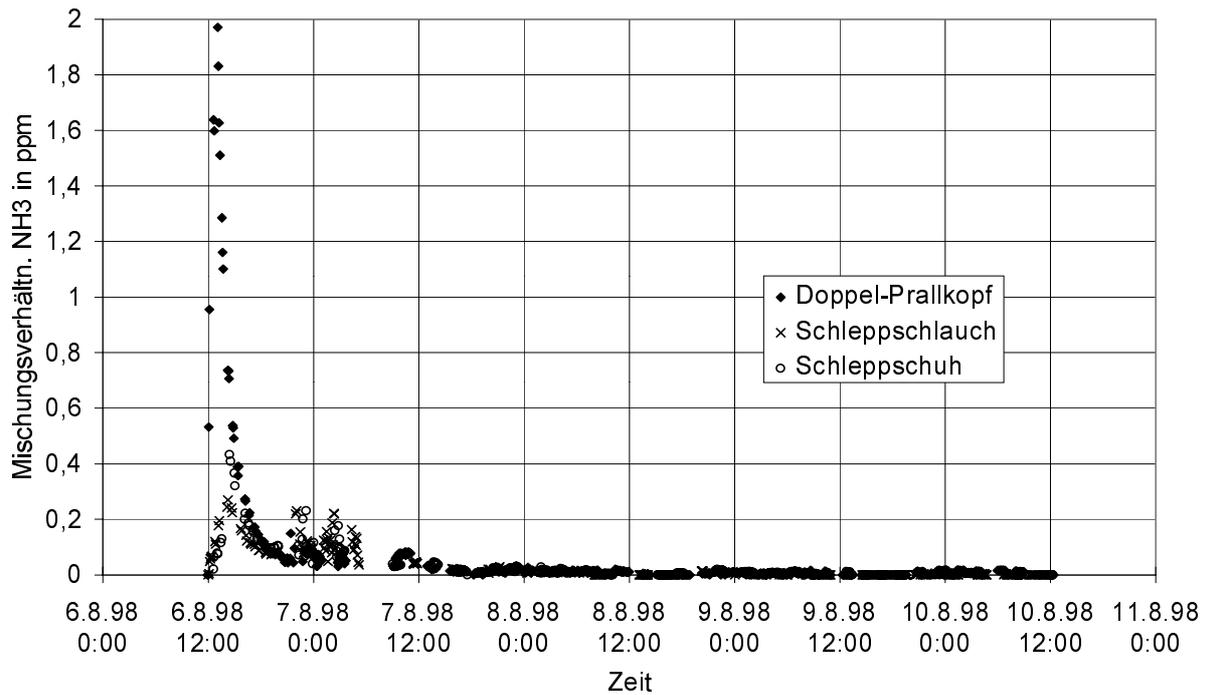


Abbildung 57: Verlauf des NH₃-Mischungsverhältnisses über den Versuchsplots, aufgetragen gegen die Zeit (Sommermessung)

Tabelle 21: Maxima der Mischungsverhältnisse gemessen über den Plots in ppm

Verteilsystem	Doppel-Prallkopf	Prallschürze	Schleppschauch	Schleppschuh
Messung				
Herbstmessung	0,60	0,64	0,29	0,22
Sommernessung	1,97	-	0,27	0,43

5.2.2.8.2 Weitere Gase

Mischungsverhältnisse wurden auch für die Gase Methan, Lachgas, CO₂ und H₂O aufgenommen. Dabei konnten zwischen den einzelnen Plots keine Unterschiede festgestellt werden. Deshalb, und um die Grafiken übersichtlich zu halten, werden die Konzentrationsverläufe der weiteren Gase von Interesse (Methan und Lachgas) hier nur für Plot 1 dargestellt.

Methan

Die Methan-Mischungsverhältnisse sowohl der Herbstmessung (Abbildung 58) als auch der Sommermessung (Abbildung 59) zeigen keinen absicherbaren Zusammenhang mit der Ausbringung. Die Abbildung 58 zeigt die Messungen ab 8:00 Uhr. Die etwas erhöhten Werte am 9.10. zwischen 11:00 und 12:00 Uhr fallen zwar mit dem Beginn der Ausbringung zusammen; allerdings wurden solche Werte auch am 11.10. um 1:00 Uhr und noch höher am 12.10.96 um 7:00

Uhr festgestellt. Die Maxima fallen mit Minima der Windgeschwindigkeit zusammen. Besonders niedrige Methanwerte wurden bei leichtem Frühnebel gemessen.

Die Werte liegen durchgängig etwas über der üblichen Hintergrundkonzentration von 1,7 ppm (SEINFELD UND PANDIS, 1998), was auf stetige Quellen in der Nähe schließen lässt (Rinderhaltung, Stalmisthaufen, Güllegruben...).

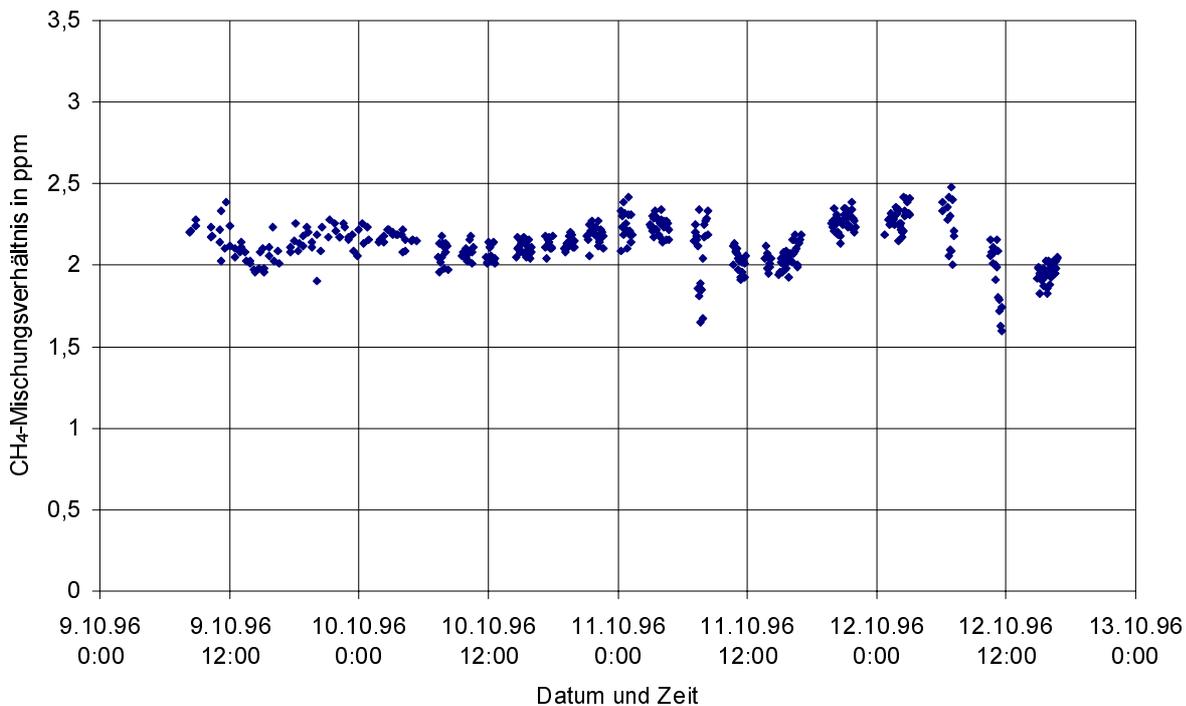


Abbildung 58: Methan-Mischungsverhältnisse (Herbstmessung) über die Versuchszeit

Während der Sommermessung (Abbildung 59) war der Tagesgang im CH₄-Mischungsverhältnis wesentlich ausgeprägter. Die Maximalwerte lagen bei 2,34 ppm und traten in den frühen Morgenstunden immer dann auf, wenn der Wind aus West-West-Süd-Richtung (260°) kam, also aus Richtung der Feuchtwiesen um den ca. 2 km entfernt liegenden Barmsee. Die Minima am frühen Abend fallen mit Windrichtungen aus Nord-Nord-Ost (30°) zusammen, also aus den Tälern der Isar und des Obernachkanals hinter der Gemeinde Wallgau.

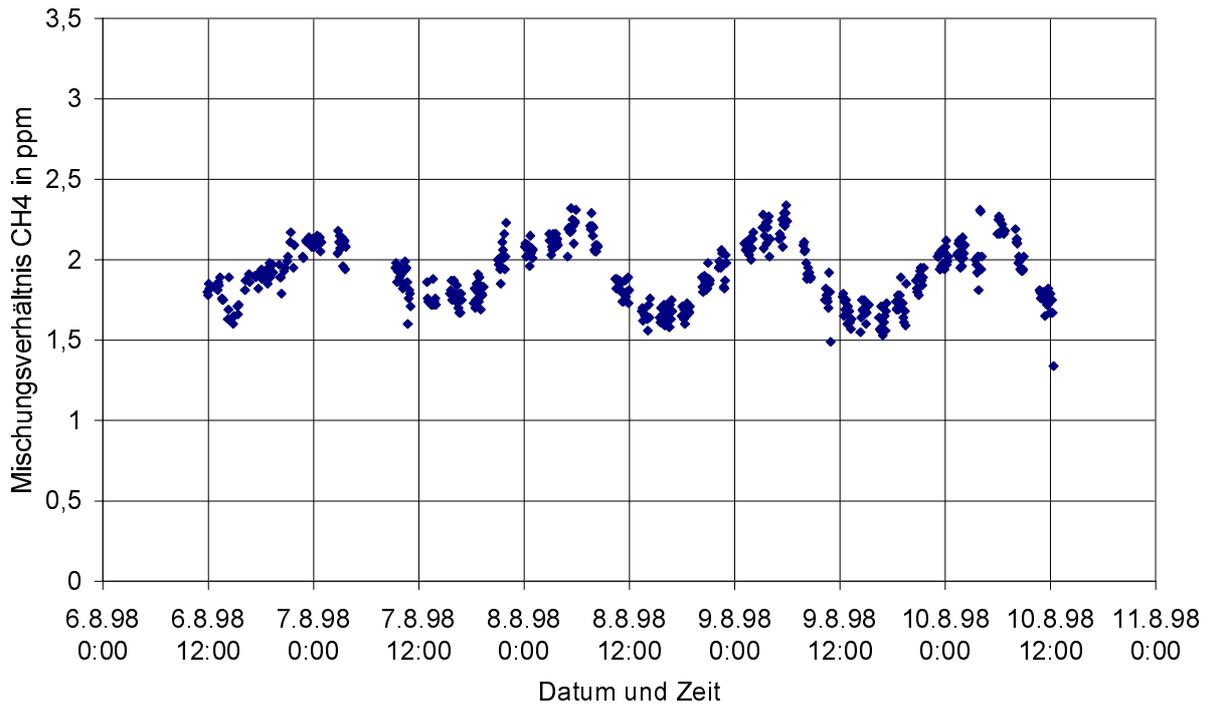


Abbildung 59: Methan-Mischungsverhältnisse (Sommermessung) über die Versuchszeit

Lachgas

Auch bei den Lachgas-Mischungsverhältnissen lässt sich kein Zusammenhang mit der Ausbringung feststellen. Hier liegen die Werte sowohl der Herbst- als auch der Sommermessung (Abbildung 60 und Abbildung 61) wieder etwas höher als der Hintergrundwert von 0,311 ppm, was auf Quellen durch mikrobielle Umsetzungsprozesse in der Nähe schließen lässt (Landwirtschaft). Auch andere Forschergruppen berichten von höheren Hintergrundwerten¹⁴. Die Werte der Sommermessung zeigen wieder einen deutlicheren Tagesgang, dessen Zusammenhang mit der Windrichtung der gleiche ist, wie er für Methan gilt.

¹⁴ Gärtner, A. (Landesumweltamt NRW): mündliche Mitteilung 1997

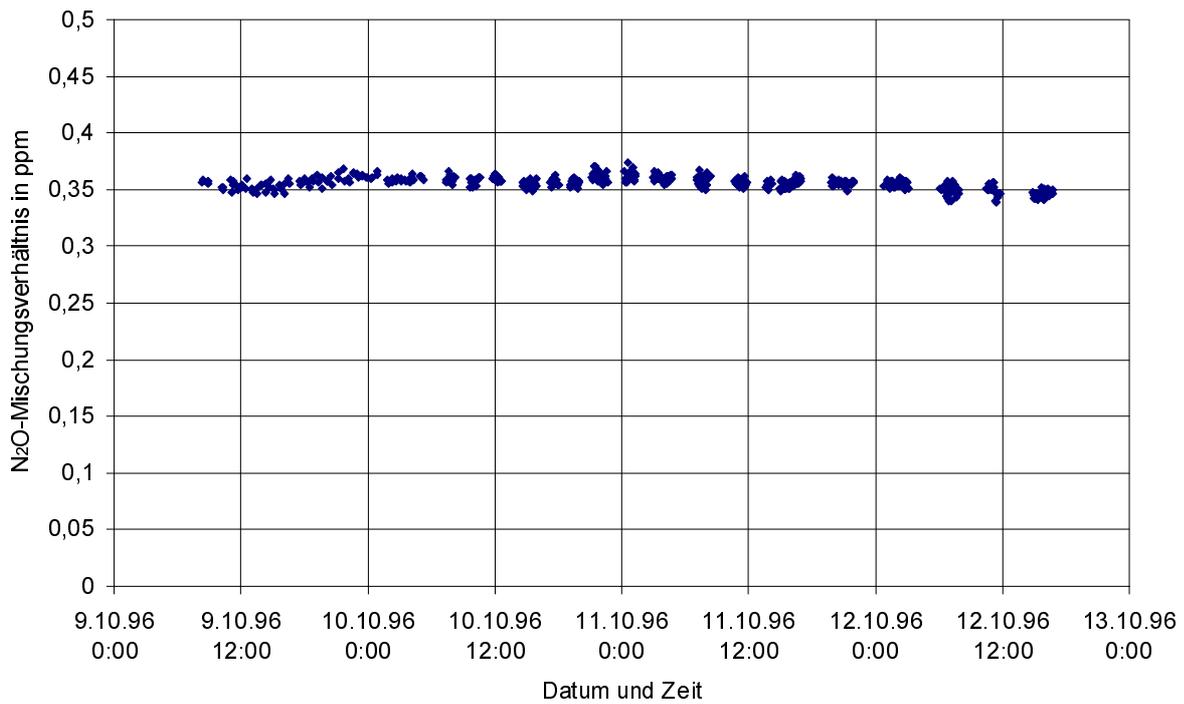


Abbildung 60: Lachgas-Mischungsverhältnisse über die Versuchszeit (Herbstmessung)

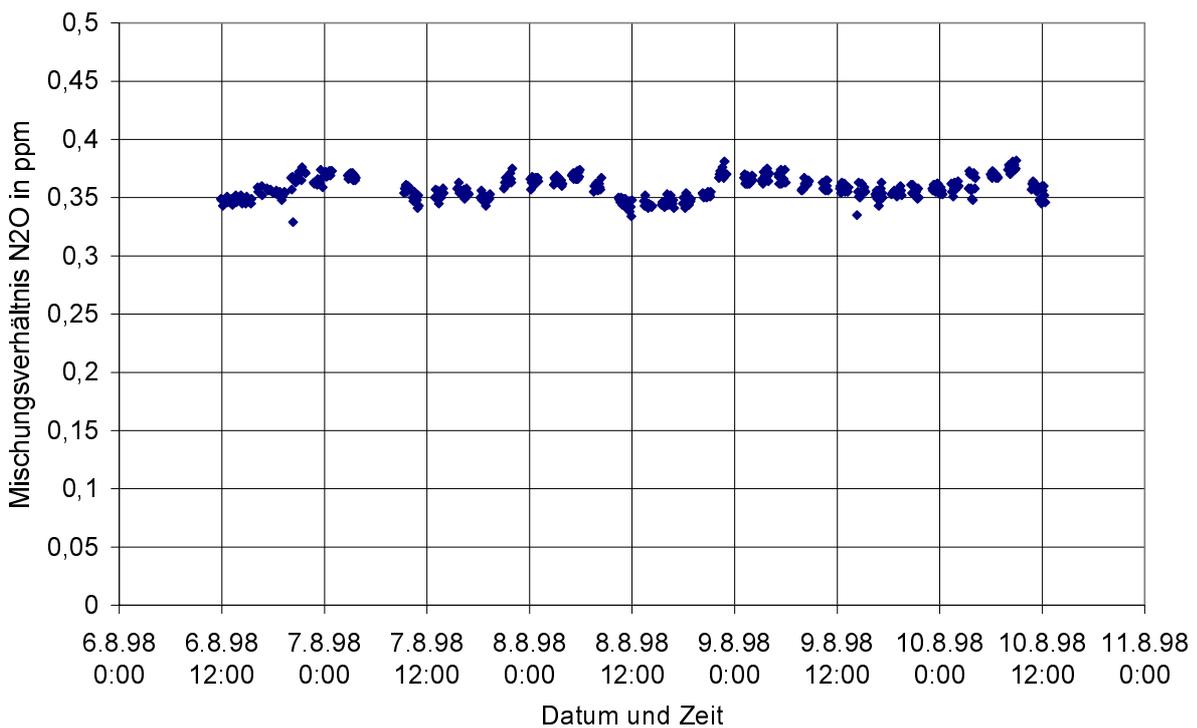


Abbildung 61: Lachgas-Mischungsverhältnisse während der Sommermessung

5.2.2.9 Emissionen

Emissionen konnten auf Grund der vorliegenden Messungen nur bei NH_3 festgestellt werden. Wie schon in Kapitel 5.2.1.5 ausgeführt, wurde für die Anfangszeit der Emissionen bei relativ hoher Quellstärke die Emission aller Plots in eine Messtrasse berücksichtigt, da hier auf Grund leicht schwankender Windrichtungen mit Quereinträgen gerechnet werden muss. Später kann bei geringen Quellstärken davon ausgegangen werden, dass keine Beeinflussung der Plots untereinander auftritt (KATZ, 1996).

5.2.2.9.1 Emissionsraten

Die Grafiken in Abbildung 62 (nächste Seite) geben die mit PAL berechneten Emissionsraten der Herbstmessung wieder. Die höchste Emissionsrate von $0,058 \text{ mg/m}^2\text{s}$ wurde ca. 1 h 50 min nach Beginn der Ausbringung bei der Prallschürze gefunden. Etwas niedriger ($0,055 \text{ mg/m}^2\text{s}$) lag das Maximum beim Doppel-Prallkopf. Deutlich niedriger lagen Schleppschlauch und Schleppschuh mit $0,036$ bzw. $0,026 \text{ mg/m}^2\text{s}$. In Tabelle 22 (Seite 175) sind die Maxima der Emissionsrate zusammengefasst.

Die Emissionsraten zeigen den erwarteten Verlauf: Während und nach der Ausbringung steigen sie stark an, erreichen innerhalb von ca. 2 h ein Maximum, um dann langsam wieder abzuklingen. Entsprechend der Tatsache, dass die beiden Ausbringetechniken mit Breitverteilung die größere emittierende Oberfläche zur Verfügung stellen, werden hier höhere Emissionsraten festgestellt.

Beim Schleppschlauch können am längsten Emissionsraten angegeben werden. Hier wird die Gülle in Bändern auf den Pflanzen abgelegt, die zwar eine geringere Fläche zur Emission anbieten, aber durch die dickere Gülleschicht länger emittieren können, da sie langsamer abtrocknen. Dieser Effekt wurde durch den leichten Niederschlag in der Nacht nach der Ausbringung und die höheren Temperaturen und Sonneneinstrahlungen an den folgenden Tagen noch verstärkt.

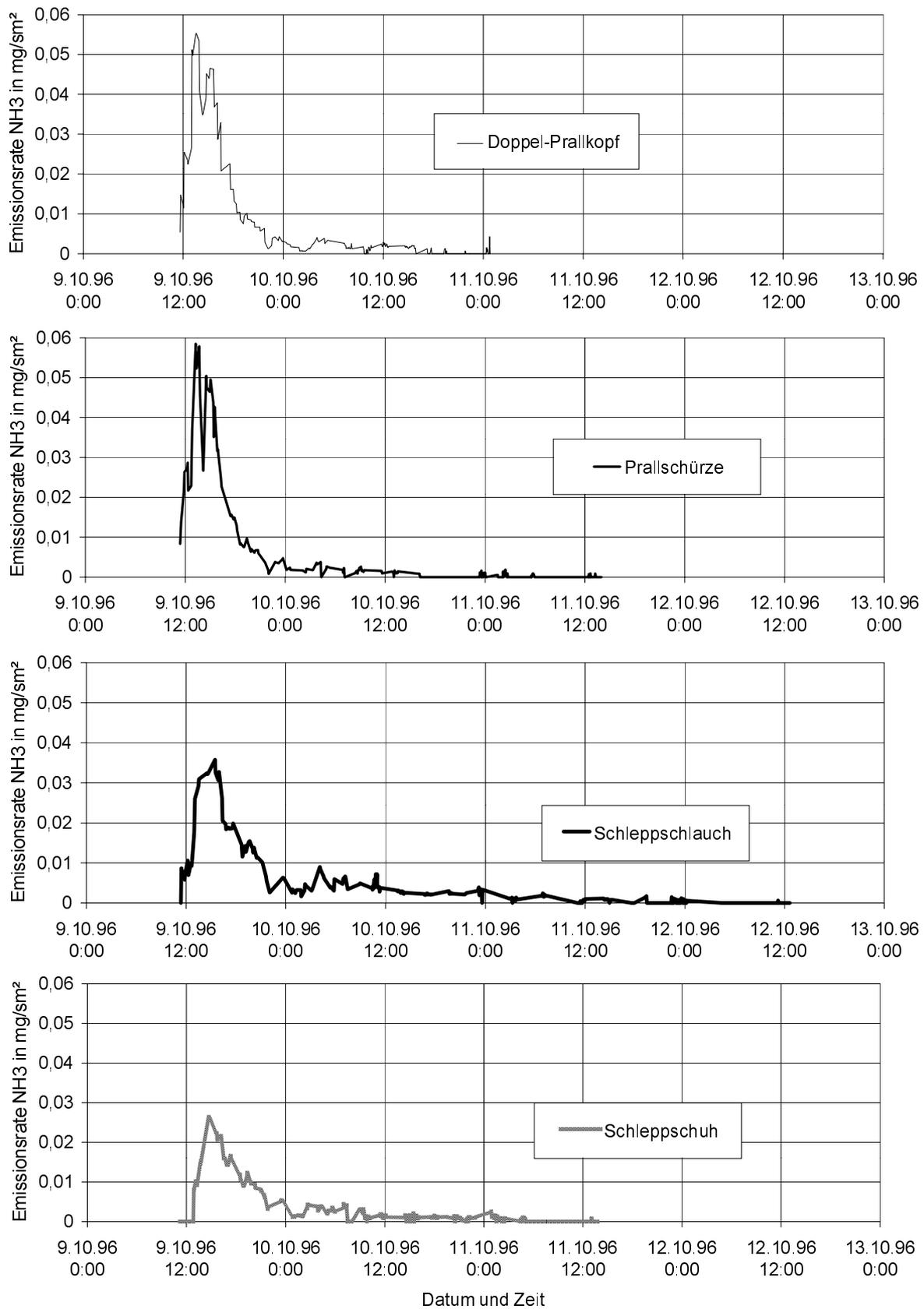


Abbildung 62: NH₃-Emissionraten über den Plots (Herbstmessung)

Die Emissionsraten der Sommermessung sind unten dargestellt:

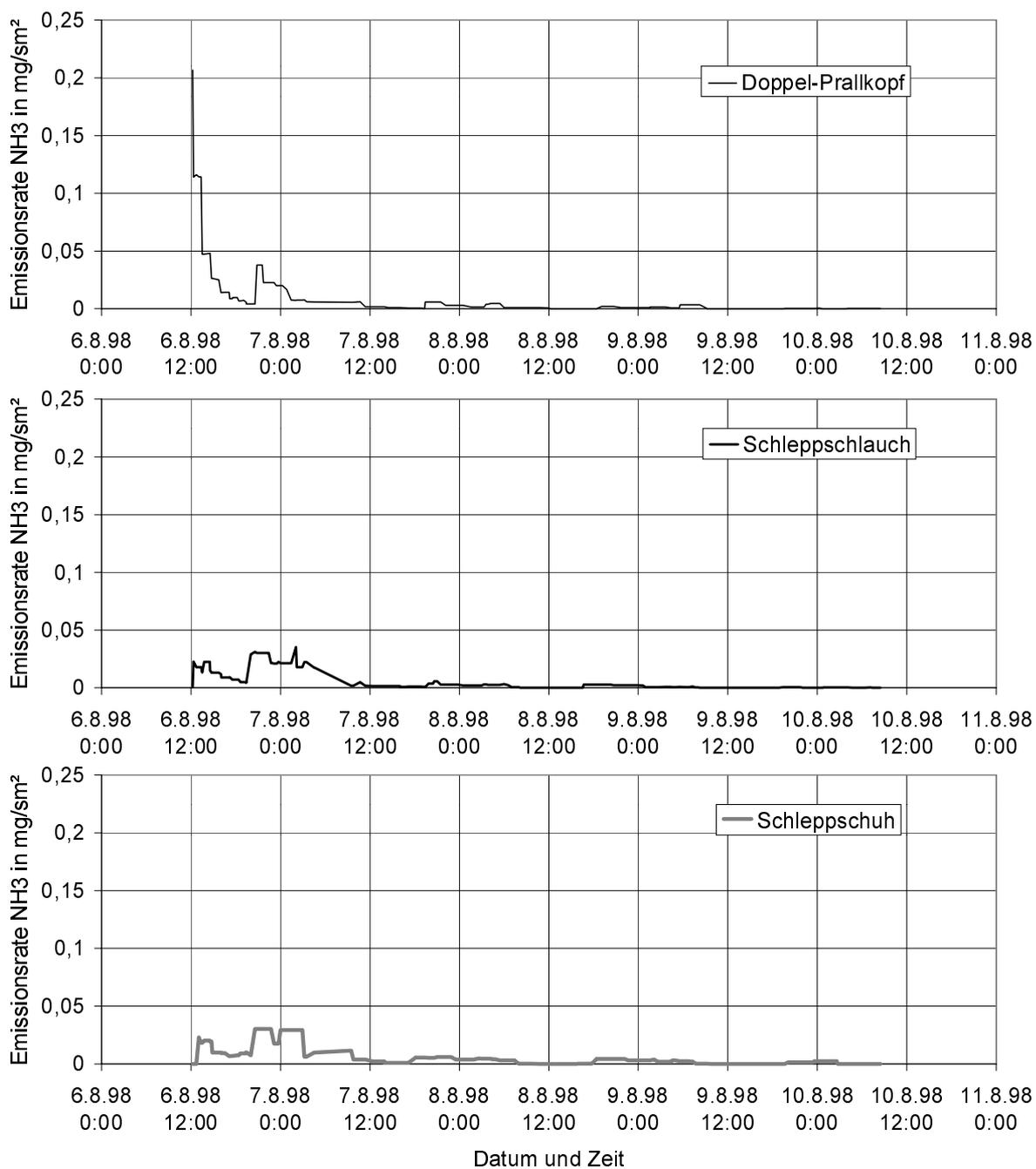


Abbildung 63: NH₃-Emissionraten über den Plots (Sommermessung)

Während der Sommermessung betrug die maximale NH₃-Emissionsrate beim Doppel-Prallkopf das nahezu 4-fache der Herbstmessung, nämlich 0,207 mg/m²s. Bei Schleppschlauch und Schleppschuh lagen die Maxima in der Größenordnung der Herbstmessung, nämlich bei 0,035 bzw. 0,030 mg/m²s. Tabelle 22 zeigt die Maxima im Überblick.

Tabelle 22: Maxima der Emissionsraten der einzelnen Ausbringtechniken in $\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$

Verteilssystem Messung	Doppel- Prallkopf	Prallschürze	Schleppschlauch	Schleppschuh
Herbstmessung	0,055	0,058	0,036	0,026
Sommernessung	0,207	-	0,035	0,030

Auch bei der Sommermessung zeigt der Verlauf der Emissionsrate keine Überraschungen.

5.2.2.9.2 Kumulierte Emission

Interessanter noch als der Verlauf der Emissionsrate, der Aufschluss nur über die Spitzenbelastungen und die Dauer der Emission geben kann, ist die Gesamtemission von den einzelnen Plots. Dazu wird zwischen den einzelnen Emissionswerten zur Interpolation eine Gerade gezogen - in den Grafiken der Abbildung 62 oder 63 ist dies bereits so gezeigt. Dann wird die Emissionsrate über die Versuchszeit aufsummiert. Dies entspricht dem Zuwachs der Fläche unter den gezeigten Emissionsraten.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die sich so ergebenden Werte auf den mit dem Flüssigmist ausgebrachten Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) bezogen, wie er laut Analyse vorlag. Das Ergebnis ist für die Herbstmessung in Abbildung 64, für die Sommermessung in Abbildung 65 gezeigt.

Zu beachten ist, dass Konzentrationsmessung mit dem Wert 0 bedeuten, dass der Wert des NH_3 -Mischungsverhältnisses unter der Nachweisgrenze lag, nicht aber unbedingt 0 sein muss. Trotzdem muss - mangels anderer Beweise - für die Berechnung der Emissionsrate eine Konzentration von 0 angesetzt. Das bedeutet für die kumulierten Werte eine leichte Unterschätzung der Gesamtemissionen. Der dabei mögliche Fehler ist sehr gering und in Kapitel 5.2.2.11 dargelegt.

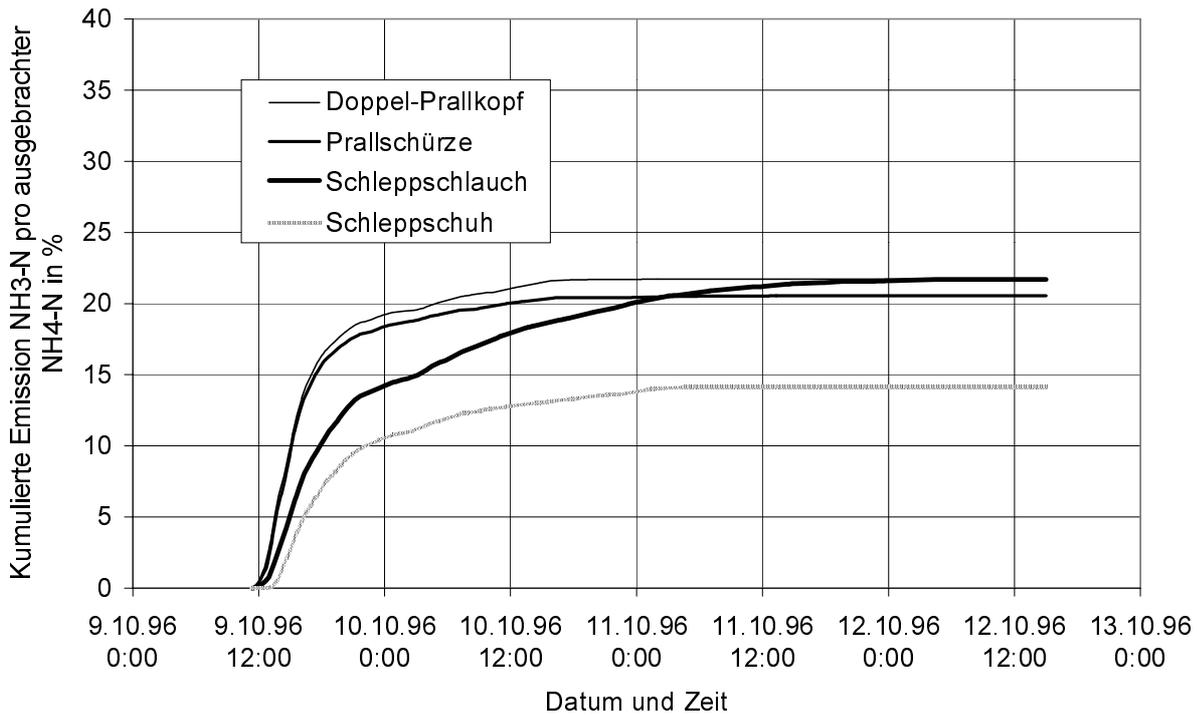


Abbildung 64: Über den Versuchszeitraum kumulierte Emission an NH₃-N pro ausgebrachten NH₄-N in % bei der Herbstmessung

Während nach den ersten 12 h die emittierte Gesamtmenge deutlich von der zur Emission zur Verfügung gestellten Oberfläche bestimmt wird, zeigt sich im weiteren Versuchsverlauf, dass die Ausbringtechnik "Schleppschlauch" bei den gegebenen Witterungsverhältnissen länger und stärker emittiert. Nach 12 h liegen die Breitverteilungs-Techniken bei 18 bzw. 19 % des ausgebrachten NH₄-N, die bandförmigen Ablagen deutlich tiefer. Zum Ende des Versuches kann diese Aussage nur noch für den Schleppschuh getroffen werden. Er liegt bei 14 %, wohingegen Schleppschlauch und Doppel-Prallkopf bei 22 % des NH₄-N liegen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 23: Kumulierte Emission an NH₃-N, bezogen auf den mit der Gülle ausgebrachten NH₄-N nach verschiedenen Versuchszeiten (Herbstmessung)

Kumulierte Emission NH ₃ -N/NH ₄ -N in % (Herbstmessung)				
Zeit ab Versuchsbeginn	Doppel-Prallkopf	Prallschürze	Schleppschlauch	Schleppschuh
12 h	19	18	14	10
72 h	22	21	22	14

Bei der Sommermessung (Abbildung 65) beträgt nach den ersten 12 h die Emission der bandförmigen Ablagen (14 bzw. 13 % Verluste an NH₃-N) ca. 3/5 der Emission durch Breitverteilung (24

% Verlust). Die Werte liegen schon hier höher als die der Herbstmessung. Erst im weiteren Verlauf steigt die Emission des Schleppschuh-Verteilers auf 32 % an und liegt damit höher als die des Schleppschlauch-Verteilers mit 29 %. Die Breitverteilungstechnik Doppel-Prallkopf kommt auf 35 %. Diese Werte sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

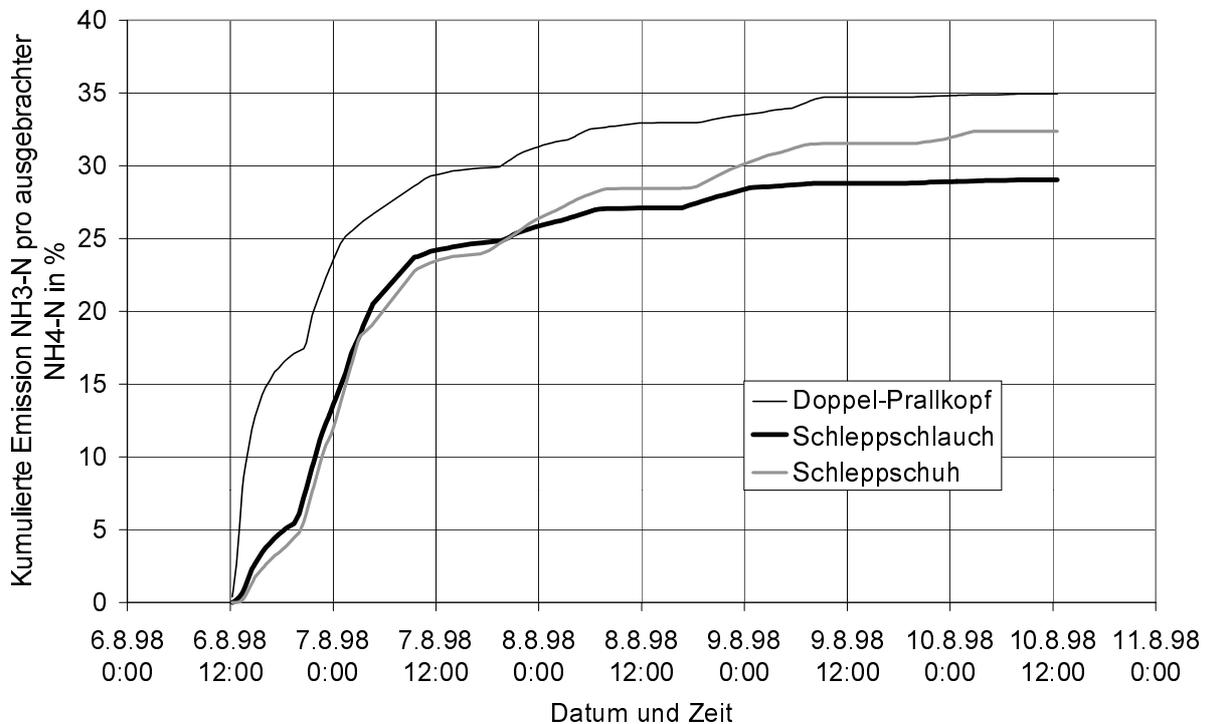


Abbildung 65: Über den Versuchszeitraum kumulierte Emission an NH₃-N pro ausgebrachten NH₄-N in % bei der Sommermessung

Die insgesamt höheren Emissionen des Schleppschuh-Verteilers verglichen mit dem Schleppschlauch können wohl zwei Faktoren zugeschrieben werden: Zum einen lag die Höhe des Bewuchses bei ca. 14-15 cm, was dazu führte, dass auch der Schleppschlauch-Verteiler die Gülle zwischen dem Bewuchs auf niedrigere Pflanzen oder den Boden ablegen konnte. Des weiteren war der Abstand der Gülle-Bänder beim Schleppschlauch geringer, was zu einer höheren Emissionsoberfläche führt.

Tabelle 24: Kumulierte Emission an NH₃-N, bezogen auf den mit der Gülle ausgebrachten NH₄-N nach verschiedenen Versuchszeiten (Sommermessung)

Kumulierte Emission NH ₃ -N/NH ₄ -N in % (Sommermessung)				
Zeit ab Versuchsbeginn	Doppel-Prallkopf	Prallschürze	Schleppschlauch	Schleppschuh
12 h	24	-	14	13
72 h	35	-	29	32

Einen Vergleich der Ausbringtechniken, bezogen auf die Breitverteilung, zeigt Tabelle 25.

Tabelle 25: Endwerte der NH_3 -Emission bezogen auf Doppel-Prallkopf in %

Ausbring- technik Jahreszeit	Doppel- Prallkopf	Prallschürze	Schleppschlauch	Schleppschuh
Herbst	100	95	100	65
Sommer	100	-	83	93

Für eine Beurteilung der Emissionsminderung ist auch der kumulierte Wert nach 12 h Versuchszeit wichtig, da eine wichtige Maßnahme zur Emissionsminderung ja die Ausbringung vor Niederschlägen ist, die die Emission beenden können. Diese Werte sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Kumulierte NH_3 -Emission bezogen auf Doppel-Prallkopf nach 12 h Versuchszeit

Ausbring- technik Jahreszeit	Doppel- Prallkopf	Prallschürze	Schleppschlauch	Schleppschuh
Herbst	100	96	72	55
Sommer	100	-	59	52

Dabei zeigt sich, dass nach der Hauptphase der Emission die Vorteile der bandförmigen Ablage stärker hervortreten, als über den gesamten Versuchszeitraum. Die Reduktion beträgt bei Schleppschlauch bzw. Schleppschuh 28 bzw. 45 % (Herbstmessung) und 41 bzw. 48 % (Sommermessung). Damit ist dieser Effekt in der warmen Jahreszeit von um so stärkerer Bedeutung.

5.2.2.10 Einfluss auf den Pflanzenbestand

7 Monate nach der Ausbringung wurde der Pflanzenbestand durch Mitarbeiter der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau daraufhin untersucht, ob die Ausbringtechnik einen Einfluss auf den Bewuchs der Flächen hatte. Die Bestandsaufnahme von Zahl und Anteil der Arten sowie der Wertzahlen ergab, dass keine Beziehung zur Art der Gülleausbringung hergestellt werden konnte.

5.2.2.11 Fehlerbetrachtung

Für das Versuchsziel, den Vergleich der Ausbringtechniken bezüglich ihrer NH_3 -Emission, sind nur relative Fehler zwischen den einzelnen Plots von belang. Fehler in der Angabe des Endergebnisses können entstehen durch

- fehlerhafte Messungen der Mischungsverhältnisse,
- fehlerhafte Messung der meteorologischen Parameter und durch
- fehlerhafte Bestimmung der Emissionsraten.

Die Mischungsverhältnisse wurden mit zwei baugleichen Spektrometern bestimmt, die Unterschiede nur in der Detektorkennlinie aufweisen können. Ein Vergleich vor den Messungen und die Ergebnisse bei den von der Ausbringung offensichtlich unbeeinflussten Mischungsverhältnissen von Methan und Lachgas während des Experimentes zeigen aber, dass dieser eventuelle Unterschied keinen Einfluss auf die Bestimmung der Mischungsverhältnisse hatte.

Die Mischungsverhältnisse bei niedrigen Konzentrationen sind mit einem größeren relativen Fehler behaftet. Dieser Fehler kann sich in der kumulierten Kurve aber nur gering auswirken, da die Beiträge verglichen mit denen der ersten 24 h sehr klein sind. Dieser Fehler ist weiterhin, da durch das thermische Rauschen der Detektoren verursacht, von stochastischer Natur - er sollte sich also über die Länge des Versuchszeitraumes ausmitteln.

Die meteorologischen Parameter wurden durchwegs mit Messgeräten der höchsten Genauigkeitsklasse für Feldmesstechnik nach WMO (World Meteorological Organisation) durchgeführt. Sollten sich hier gerichtete Fehler ergeben, wirken sie auf alle Plots gleichermaßen; sollten die Fehler stochastischer Natur sein, mitteln sie sich aus.

Die Absolutwerte der Emissionsraten lassen sich bei trassengemittelten Messungen mit Gaußschen Ausbreitungsmodellen mit einer Genauigkeit von 20 % ermitteln (PICCOT ET AL., 1996). Die dabei entstehenden Fehler, die vor allem aus der Tatsache entstehen, dass in das Modell immer Vereinfachungen eingehen müssen, sind aber gerichtet und für alle Plots gleich; für den *Vergleich* der Ausbringtechniken entstehen dadurch keine Probleme. Für die absoluten Endwerte muss allerdings von dieser Fehlerspanne ausgegangen werden; dazu addiert sich der Fehler der Konzentrationsbestimmung.

Gerichtete Fehler im Vergleich können dann auftreten, wenn sich die Plots gegenseitig beeinflussen, ohne dass dieser Tatsache in der Simulation Rechnung getragen wird. Teilweise waren die Windrichtungen derart, dass eine solche Beeinflussung möglich war. Deshalb wurde bei der Herbstmessung für die ersten 12 h des Versuches, bei vergleichsweise hohen Mischungsverhältnissen, eine mögliche Beeinflussung berücksichtigt. In der späteren Zeit des Versuches ist die Gefahr einer Beeinflussung kleiner (KATZ, 1996) und würde sich auch kaum noch auf die kumulierte Emissionsrate auswirken. Bei der Sommermessung wurde eine mögliche Beeinflussung zu allen Zeiten mit eingerechnet.

Dieser Fehler wäre so gerichtet, dass auf Grund der gemessenen Windrichtungen nur NH_3 von Plots mit höherer Nummer zu denen mit niedrigerer gelangen könnte. Geht man z.B. bei der Herbstmessung davon aus, dass bei sehr konservativer Schätzung 10 % des in der Messtrasse von Plot 3 gemessenen Ammoniaks von Plot 4 stammen, so ergibt sich dort in der Kumulation ein gerichteter Gesamtfehler von -3,5 % der kumulierten Gesamtemission, bei Plot 2 beträgt dieser Fehler -1,1 %, bei Plot 1 beträgt er -1,3 %.

Eine leichte Unterschätzung der kumulierten Emission kann durch die Tatsache verursacht werden, dass Werte unter der Nachweisgrenze der Konzentrationsmessung als 0 ppm in die Berechnung der Emissionsraten eingingen. Theoretisch wäre es möglich, dass die Konzentration bei solchen Messungen nicht 0, sondern 0,003 ppm betragen hat. Eine Fehlerabschätzung dafür zeigt bei der Breitverteilung einen maximal möglichen *relativen* Fehler von -0,05 % des NH_3 -N-Verlustes, beim Schleppschlauch -0,005 %, beim Schleppschuh -0,2 %. Sie wurde durchgeführt, indem für die Zeiten ohne Emission gleiche meteorologische Bedingungen angenommen wurden, wie für die letzte Messung davor, und der mögliche Anteil zur Kumulation aus dem Verhältnis der letzten Konzentrationsmessung vor der Anzeige von 0 ppm und der o.g. Nachweisgrenze gebildet wurde. Aus den angegebenen Werten ist ersichtlich, dass diese Fehler vernachlässigbar sind.

5.2.2.12 Einordnung der Ergebnisse

Über verschiedene Versuche, mit unterschiedlichen Methoden Emissionen nach der Ausbringung von Gülle zu bestimmen, wurde schon im Kapitel "Stand des Wissens" berichtet. In Tabelle 10 werden diese Ergebnisse noch einmal zusammengefasst. Dabei wurden nur Messungen aufgenommen, die ähnliche Versuchsbedingungen bieten.

Tabelle 27: $\text{NH}_3\text{-N}$ -Verluste in % des mit der Gülle ausgebrachten $\text{NH}_4\text{-N}$ für Messungen mit Milchviehgülle auf Grünland

Autor	Meßtechnik	Versuchsdauer in h	pH Gülle	TM Gülle in %	Ausbringtechnik	Verlust in %	Bemerkung			
Pain 1989	Massenbilanz	76	7,6	10,3	Breitverteilung	39				
Paaß 1993	Windtunnel	50	7,3	6,6	Breitverteilung	67	k.A. zu Umgebungsbedingungen			
					Bandabst. 30 cm	32				
			7,4	6,5	Breitverteilung	90				
			7,3	6,4	Breitverteilung	78				
					Bandabst. 15 cm	64				
Moal 1995	Windtunnel	k.A.	7,2	6,3	Breitverteilung	75	März			
			7,7	7,9	Breitverteilung	54	Mai			
Katz 1996	ZINST	k.A.	k.A.	3,0-5,4	Breitverteilung	27-69				
Thompson 1989	Windtunnel	384	7,6	4,3	Breitverteilung	74	Dezember			
			8,3	5	Breitverteilung	48	April/Mai			
Pain 1989	Windtunnel	408	7,5	6	Breitverteilung	64	Nov./Dez.; 40 m ³ /ha			
					84	Nov./Dez.; 80 m ³ /ha				
			312	7,4	4,3	Breitverteilung	37	März; 40 m ³ /ha		
							31	März; 80 m ³ /ha		
Schürer 1998	Windtunnel	48	k.A.	7,1	Breitverteilung	27	Juni			
					Bandablage	13				
					Schlitzdrill	6	höhere Lachgasemis.			
<i>Eigene</i>	FTIR / Ausbreitg.s- rechnung	72	7,2	7,7	Breitverteilung	22	Oktober			
					Prallschürze	21	kalte Witterung Regen 12 h nach Ausbringung			
					Schleppschlauch	22				
					Schleppschuh	14				
					72	7,0	8,56	Breitverteilung	35	August
								Schleppschlauch	29	Nachts starker Tau
Schleppschuh	34									

Zusätzlich geben Lorenz und Steffens (1996) an, im Mittel verschiedener Güllearten, Witterungen und Böden durch den Schleppschlauch eine Reduktion um 30 % der Verluste bei Breitverteilung und beim Schleppschuh um 70 % zu erreichen. Diese Messungen wurden mit Windtunneln vorgenommen, die Versuchsdauer betrug 48 h, dabei wurde aber auf verschiedenen Parzellen im Abstand von jeweils 4 h gemessen.

SVENSSON (1994) berichtet von Versuchen mit Rindergülle auf Grünland, bei denen eine kleine transportable Klimakammer eingesetzt wurde. Hier wurde Breitverteilung mit Bandablage verglichen; während nach 2 h Versuchsdauer die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Verluste beim Schleppschlauch noch deutlich geringer waren, als bei Breitverteilung, egalisierte sich dieses Verhältnis schon nach 4 h Versuchsdauer.

Verglichen mit Literaturwerten scheint der Gesamtverlust vor allem bei der Herbstmessung recht niedrig. Nur SCHÜRER ET AL. (1998) bzw. REITZ (2000) berichten von ähnlich niedrigen Werten. Dabei muss beachtet werden, dass die im Versuch eingesetzten Breitverteilungstechniken sich durch die relativ großen Tropfen schon relativ günstig in der Emission verhalten.

Weiter lässt sich die geringe Emission vor allem durch die beiden Einflussfaktoren Temperatur und pH-Wert erklären. Beide lagen relativ niedrig, was zur geringeren Emissionen führen kann.

Die Konzentration von NH₃ in der Flüssigkeit $c_{NH_3(L\ddot{o}sg.)}$, aus der das gasförmige NH₃ ausgast, wird neben der Temperatur auch durch die Konzentrationen von H⁺- und OH⁻- Ionen bestimmt, also vom pH-Wert. Die Temperaturabhängigkeit wurde z.B. von EMERSON ET AL. (1975, zitiert in GRONAUER 1993) bestimmt. Danach kann die NH₃-Konzentration in der Lösung beschrieben werden durch

$$c_{NH_3(L\ddot{o}sg.)} = \frac{c_{NH_3+NH_4}}{1 + 10^{\left(0,09018 + \frac{2729,92}{T - pH}\right)}} \cdot \quad \text{Gl. 48}$$

Der pH-Wert der Sommermessung lag noch niedriger als der der Herbstmessung, was zu einer weiteren Reduktion des Emissionspotentials führt. Setzt man die pH-Werte der verwendeten Gülle in Gl. 48 ein, so ergibt sich für das Emissionspotential ein Verhältnis von Herbstmessung (pH 7,2) zu Sommermessung (pH 7,0) von 1,6. In Tabelle 28 wurden die Verluste der Sommermessung auf einen pH von 7,2 hochgerechnet. Alle anderen Parameter wurden dabei nicht modelliert, sondern gehen als Einfluss direkt in die Messung ein.

Tabelle 28: Kumulierte Gesamtverluste der beiden Messungen, standardisiert auf einen Gülle-pH von 7,2

Ausbringtechnik	Herbstmessung, Emis. NH ₃ -N in % pH 7,2	Sommermess., Emis. NH ₃ -N in % pH 7,0 standardisiert auf pH 7,2
Breitverteilung	22	56
Schleppschlauch	22	46
Schleppschuh	14	54

In Tabelle 29 wird das Endziel dieses Versuches, der Vergleich von Ausbringtechniken bzgl. ihrer NH₃-Emissionminderung, noch einmal in den Rahmen der dazu bekannten Literatur gestellt.

Tabelle 29: Emissionsminderung gegenüber Breitverteilung durch verschiedenen Ausbringtechniken in % (Breitverteilung = 100 %)

Autor	Ausbringtechnik	Emissionsminderung in %	Bemerkung
Lorenz 1996	Schleppschauch	30	Mittel über versch. Böden und Güllen
	Schleppschuh	70	
Paaß 1993	Bandablage	18-59	18 % bei Bandabstand 15 cm
Svensson 1994	Bandablage	0	
Schürer 1998 bzw. Reitz 2000	Bandablage	52	dafür höhere Lachgasemis.
	Schlitzdrill	78	
<i>Eigene</i>	Prallschürze	5	Herbstmessung
	Schleppschauch	0	
	Schleppschuh	35	
	Schleppschauch	17	Sommernessung
	Schleppschuh	7	

5.2.3 Material und Methode Stallversuch

Bei diesem Versuch wurde die Emissionsrate aus einem unterdruckbelüfteten Schweinestall am Kamin bestimmt (geführte Quelle) und mit Offenpfad-Messungen in der Abluftfahne verglichen. Dadurch sollte die Anwendbarkeit der Quelltermrückrechnung aus Immissionsmessungen überprüft werden. Dieses Verfahren könnte z.B. eingesetzt werden, um Emissionen aus offenen Stallbauten, bei denen sich die Lüftungsrate nur schwer bestimmen lässt, zu erfassen.

5.2.3.1 Vorgehensweise

Am zentralen Abluftkamin des Stalls wurde im Gaszellenmodus die Konzentration der Schadgase in der Fortluft bestimmt. Mit einer Netzmessung wurde der Volumenstrom gemessen und so die Emissionsrate errechnet.

In der Abluftfahne wurden in verschiedenen Entfernungen Offenpfad-Messtrassen aufgebaut, auf denen Gaskonzentrationen bestimmt wurden. Zusammen mit meteorologischen Parametern, die mit Hilfe von Wetterstationen gewonnen wurden, erfolgte eine Ausbreitungsrechnung und aus deren Inversion die Angabe der Emissionsrate. Die so errechneten Emissionsraten wurden mit der Kaminmessung verglichen. Die Messkampagne wurde wieder zusammen mit dem Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung (IFU) durchgeführt, das für die Außenmessungen verantwortlich war.

5.2.3.2 Versuchsobjekt

Bei dem Versuchsobjekt handelt es sich um einen Mastschweinegestall mit ca. 900 eingestallten Schweinen in Bronnen bei Mindelheim. Er wird kontinuierlich betrieben. Die Luft wird über Rieseldecken zugeführt und unter dem Vollspaltenboden abgesaugt.

Der Stall ist in 10 geschlossene Stallräume unterteilt, die einzeln in einen großen Lüftungsschacht entlüftet werden. Diese Stallräume sind wiederum in Buchten unterteilt. Über einen zentralen Abluftkamin in 8,80 m Höhe auf dem Dachfirst wird die Fortluft aus dem Lüftungsschacht abgeblasen.

Der Standort befindet sich mehrere Kilometer von den umliegenden Ortschaften entfernt. Um den Stall liegen flache Felder, nahe dem Stall sind junge Birken gepflanzt. Das Versuchsobjekt kann also vom Wind frei angeströmt werden, die Ausbreitung der Gase wird durch keine Bebauung oder Wald beeinflusst.

5.2.3.3 Versuchsaufbau

Kurz nach dem "Fuchs", an dem der Abluftkanal von der Horizontalen in die Vertikale übergeht (Querschnittsfläche 1,25 m x 2,5 m), wurde im Gaszellenmodus die Konzentration der Schadgase in der Fortluft bestimmt. Mit einem Messimpeller bzw. einer Netzmessung nach VDI 2640-3 (VDI 1983) wurde der Volumenstrom gemessen.

In der Abluftfahne wurden in verschiedenen Entfernungen Offenpfad-Messtrassen aufgebaut, auf denen Gaskonzentrationen bestimmt wurden. Zur Bestimmung der konkreten Lage der Messtrassen wurden wieder mit dem Gaußschen Ausbreitungsmodell PAL Simulationsrechnungen zur Konzentrationsverteilung von NH_3 in der Abluftfahne mit den zu erwartenden Emissionsraten und meteorologischen Verhältnissen berechnet (SCHÄFER ET AL., 1998). Mit den Horizontal- und Vertikalschnitten dieser Verteilungen wurden Trassenlängen und Abstände der Trassen zum Kamin ermittelt.

Ein SODAR (Sound Detection and Ranging) des IFU nahm Windprofile ab 15 m Höhe auf, ein 10 m-Wettermast die Differenztemperatur zwischen 2 und 10 m Höhe und Wind-Parameter. Diese Parameter können dazu dienen, die Ausbreitungsrechnung zu überprüfen, vor allem wenn weitere Modelle auf das Datenmaterial angewandt werden.

Die Messtechnik wurde über spezielle Kabel mit großem Querschnitt mit Strom versorgt. Das LIDAR-Messsystem war abseits aufgestellt und erhielt darum die Stromversorgung über einen Generator.

Einen Gesamtüberblick über den Versuchsaufbau gibt Abbildung 66.

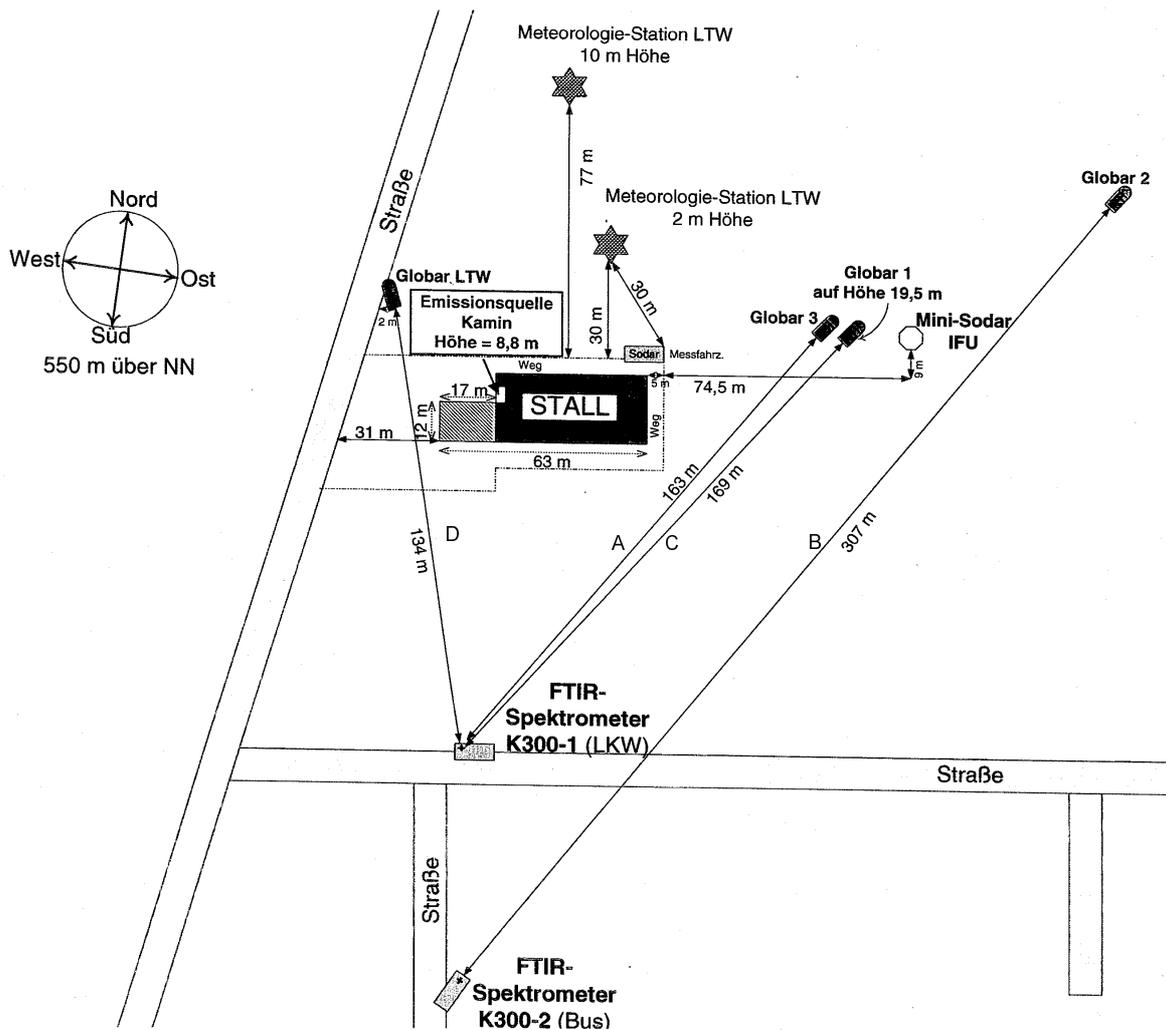


Abbildung 66: Skizze des Versuchsaufbaus

5.2.3.4 Meteorologische Messtechnik

Wetterstationen

Die einzelnen Messwertgeber der 2m-Wetterstationen sind in Kapitel 5.2.1.4 beschrieben.

10 m-Mast zur Messung meteorologischer Parameter in 2 und 10 m Höhe

Der 10 m-Mast war zunächst in 2 und 10 m Höhe mit jeweils einem Temperatursensor zur Bestimmung der Differenztemperatur zwischen diesen beiden Höhen ausgerüstet. Die Sensoren waren Pt100-Widerstands-Thermometer. Die Differenztemperatur wird mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ K bestimmt. In 10 m Höhe wurden Windgeschwindigkeit und Windrichtung gemessen. Die Charakteristik der Sensoren war die gleiche, wie in Kapitel 5.2.1.4 angegeben.

5.2.3.5 Messtechnik zur Emissionsratenbestimmung am Kamin

5.2.3.5.1 Volumenstrombestimmung: Kontinuierliche Netzmessung

Im Frühjahr gibt es vor allem zwischen den relativ warmen Tagen und kalten Nächten große Unterschiede in der Lüftungsrate, die wegen der resultierenden Schwankungen im Geschwindigkeitsprofil der Strömung keine Definition eines Referenzpunktes erlauben. Deshalb wurde die in VDI 2640-3 (VDI 1983) beschriebene Netzmessung kontinuierlich durchgeführt.

Dazu wurde neben dem Kamin, der sich an der Schmalseite des Stallbaus befindet, ein Gerüst aufgebaut. An diesem Gerüst wurde eine x - y -Traversierung befestigt. Sie platziert einen Schlitten mit Hilfe von elektrischen Schrittmotoren, die Spindeln antreiben, auf 1/100 mm genau. Mit Hilfe eines an diesem Schlitten befestigten Armes, der das Flügelrad-Anemometer trägt, konnten 36 Messpunkte über dem Kaminquerschnitt angefahren werden.

Die Steuerung der Traversierung startet und beendet über eine Steuerleitung zum Datalogger die Aufzeichnung von drei Geschwindigkeitsmessungen pro Messpunkt, sobald der Punkt angefahren ist. Die Geschwindigkeitswerte wurden als Analogsignal von 0 bis 1 V vom Datalogger aufgezeichnet und auf einem PC abgespeichert.

5.2.3.5.2 Konzentrationsbestimmung mit FTIR K300 und Gaszelle

Zur Konzentrationsbestimmung im Kamin wurde das FTIR-Spektrometer K300 im Gaszellen-Modus eingesetzt. Die Probe wurde über eine Messlanze, die entlang ihrer Achse mit Bohrungen unterschiedlichen Durchmessers (zur Kompensation des über die Länge der Lanze steigenden Strömungswiderstandes) versehen ist, über den gesamten Kaminquerschnitt verteilt entnommen. Die Messlanze war kurz nach dem Fuchs des Kamins platziert.

Nach einem Filter und der Pumpe ist kurz vor der Gaszelle ein Differenzdruckgeber eingebaut, mit dessen Hilfe sich der Überdruck in der Gaszelle bestimmen lässt. Die Gaszelle und die Messgasleitung wurde beheizt.

5.2.3.6 Gaseinleitung

Zur temporären Erhöhung der Gaskonzentrationen von N_2O und NH_3 wurde kurzzeitig über Schläuche, die in 25 m Entfernung vom Fuchs des Kamins aus in den Abluftschacht eingebracht wurden, die Reingase N_2O und NH_3 eingeleitet. Dies sollte zu erhöhten Konzentrationen in der Abluftfahne führen. Da der Schlauchauslass auf 8 Punkte über den ca. 3 m² großen Kanalquerschnitt verteilt und weit genug vom Fuchs entfernt war, sollte sich auch dank der hohen Luftgeschwindigkeiten und der verwinkelten Bauweise am Kaminauslass eine homogene Durchmischung eingestellt haben.

5.2.3.7 Messtechnik für Offenpfadmessungen in der Abluftfahne

Entsprechend der sich bei Versuchsaufbau einstellenden vorherrschenden Windrichtung erfolgten die Messungen in der Abluftfahne auf 3 Trassen von 160 bis 300 m Länge. In der Nähe des Stalls waren 2 Trassen mit dem Messfahrzeug (Lkw) errichtet, auf denen die Infrarotstrahler eine Höhe von 2 bzw. 19,5 m hatten und die nacheinander gemessen wurden. Der hohe Strahler wurde mit Hilfe einer Hubplattform platziert. Da die Position nach dem Ausrichten des Strahlers nicht wieder angefahren werden konnte, musste sich das Personal nach der Justage von der Plattform abseilen.

Gleichzeitig wurde auf einer weiteren Trasse von einem Fahrzeug (Bus) aus in 2 m Höhe gemessen. Die Hintergrund-Konzentrationen wurden mit dem Messfahrzeug im wechselnden Messregime auf einer weiteren Trasse gemessen, die in einem Winkel von ca. 90° zu den Trassen in der Abluft des Stalls angeordnet war.

5.2.3.8 Ausbreitungsrechnung

Die optimale Anordnung der einzelnen Messtrassen wurde durch Simulationen mit dem Gaußschen Modell PAL unter Annahme verschiedener meteorologischer Bedingungen bestimmt. Die Datenauswertung erfolgte zum Test auch mit dem Modell SPECTRAMET für die Berechnung von Emissionsraten. Die endgültige Auswertung erfolgte nach der in Kapitel 5.2.1.5 beschriebenen Weise.

5.2.3.9 Weitere Messtechnik

Eine Gruppe des Instituts für Tierhygiene und Tierschutz der Tierärztlichen Hochschule Hannover war zu den Experimenten eingeladen worden, da die Ausbreitung der partikelgeladenen Abluftwolke und deren Erfassung durch LIDAR untersucht werden sollte. Die Gruppe setzte am Boden in der Abluftfahne und im Hintergrund Staubimpaktoren (High-Volume Sampler) ein, deren Filter anschließend nach Mikroorganismen untersucht wurden.

5.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Hier werden entsprechend dem Schwerpunkt dieser Dissertation die Ergebnisse der Emissionsratenbestimmung am Kamin und durch die Offenpfadmessung wiedergegeben. Die Verfolgung der Ausbreitungsfahne und der Windrichtungen und -geschwindigkeiten in größeren Höhen sind z.B. in SCHÄFER ET AL. (1998) genauer geschildert.

5.2.4.10 Emissionsratenbestimmung am Kamin

5.2.4.10.1 Volumenströme

Der Mittelwert betrug 518 m³/min. Wegen der hohen Anzahl an Datenpunkten müssen die Ergebnisse in zwei Abbildungen zusammengestellt werden (Abbildung 67 und Abbildung 68).

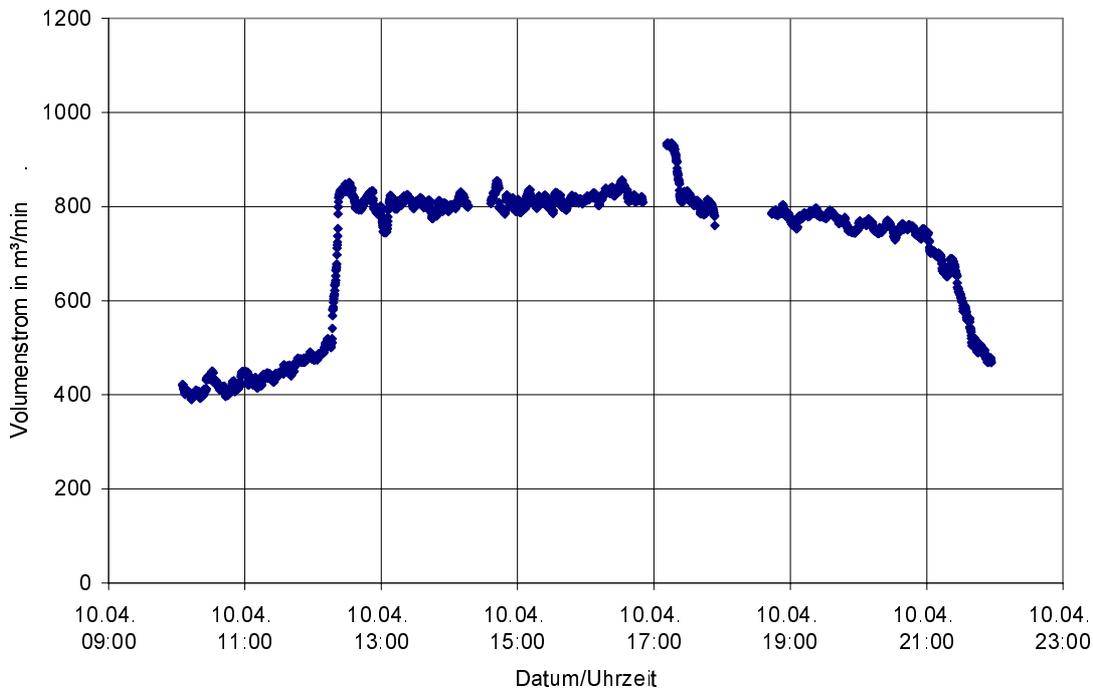


Abbildung 67: Volumenstrom am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen (Teil 1)

Der Volumenstrom zeigt einen typischen Tagesgang, der auch die Konzentrationswerte stark beeinflusst. Der Variationskoeffizient beträgt 47,7%. Bezogen auf den Tierbesatz ergibt sich eine mittlere Lüftungsrate von 190 m³/(h·500 kg LM) mit LM als der Lebendmasse der Tiere.

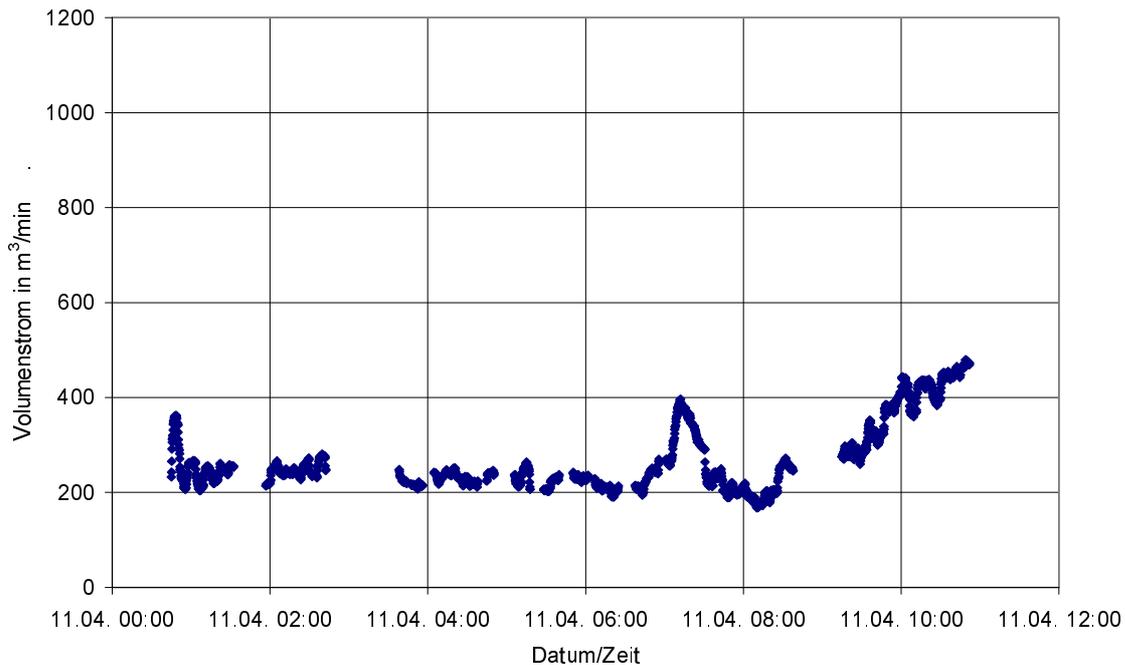


Abbildung 68: Volumenstrom am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen (Teil 2)

Die zeitlichen Lücken in der Volumenstrombestimmung müssen mehreren Ursachen zugeschrieben werden: Stromausfälle im umfangreichen Außennetz, Blockade des Flügelrad-Anemometers durch Fliegen, Probleme der Traversierung mit Kälte (Nachttemperaturen unter 0°C) und des Controllers der Traversierung mit Spannungsspitzen. Insgesamt zeigt sich, dass für diese Art der Volumenstrombestimmung der Aufwand noch erhöht werden muss (Heizung der Traversierung, Puffern der Stromversorgung, robusterer Sensor).

5.2.4.10.2 Mischungsverhältnisse

Die Messwerte sind der Übersicht halber auf zwei Abbildungen aufgeteilt (Abbildung 69 und Abbildung 70).

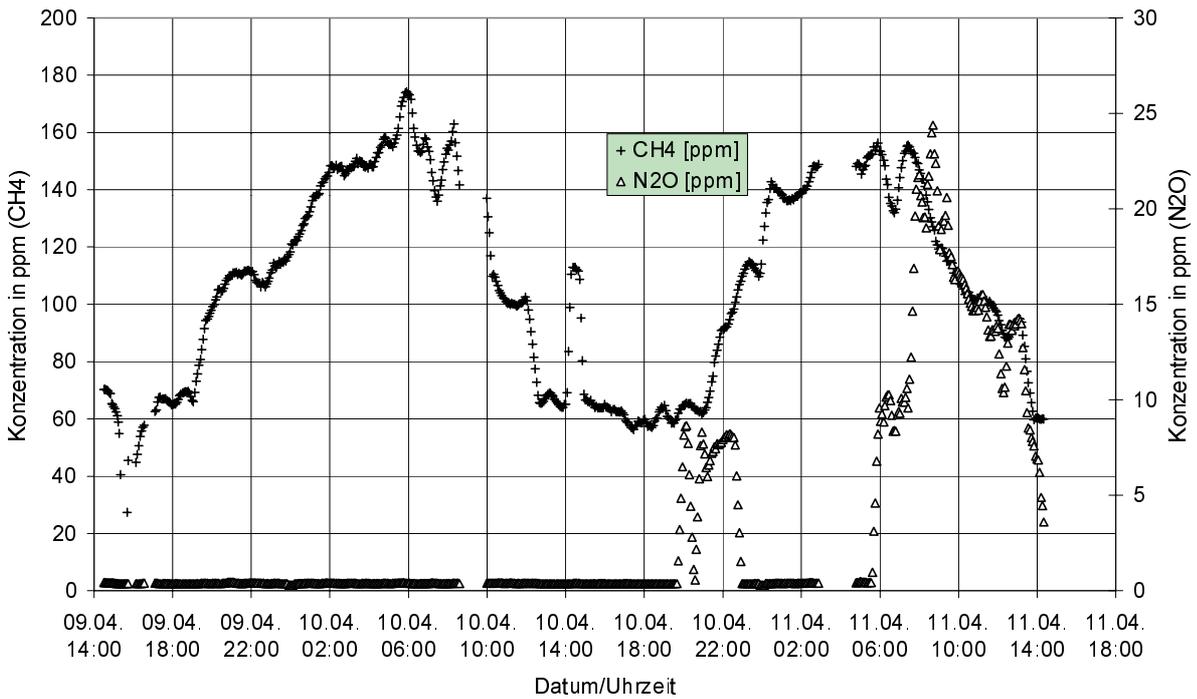


Abbildung 69: Mischungsverhältnisse von CH₄ und N₂O am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen

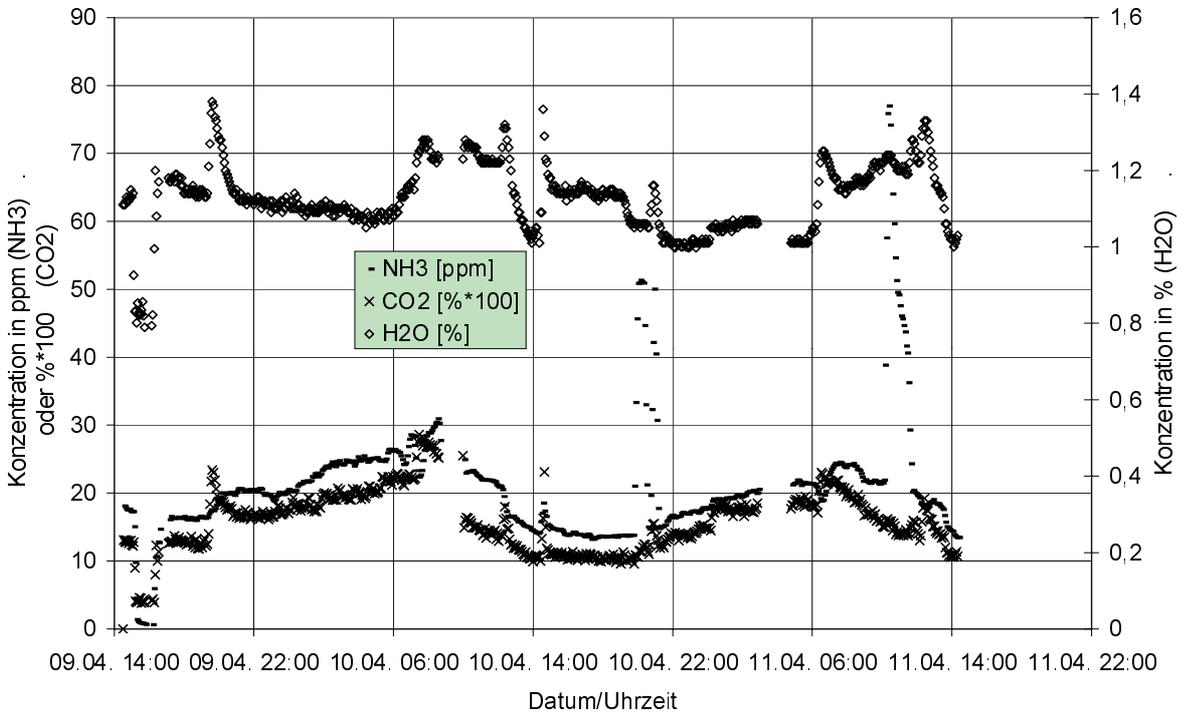


Abbildung 70: Mischungsverhältnisse von NH₃, CO₂ und H₂O am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen

Die CO₂-Konzentration ist gegenläufig zum Volumenstrom: hohe Konzentrationen treten bei niedrigen Volumenströmen auf und umgekehrt. Der Mittelwert beträgt 0,16 %. Die kleinen Spitzen stimmen mit Spitzen im Temperaturverlauf überein und können sowohl durch Regelschwankungen der Lüftung als auch durch die Fütterung erklärt werden. Bei Anlaufen der automatischen Fütterung steigt die Tieraktivität im Stall sehr stark an. Dies führt zu erhöhter Respiration und damit zu einem Anstieg der CO₂-Konzentration in der Stallatmosphäre.

Bei der vorliegenden Haltungsform können keine wesentlich erhöhten Lachgas-Konzentrationen erwartet werden. Deutlich sind aber in beiden Grafiken die Spitzen durch Einleiten von N₂O bzw. NH₃ zu sehen. Der Konzentrationsverlauf von NH₃ folgt dem Bild der CO₂-Konzentration. Der Mittelwert liegt bei 18,9 ppm, erreicht aber durchaus Höchstwerte von 30 ppm. Diese Konzentrationsbereiche überschreiten die in der Schweinehaltungs-Verordnung (BGBL, 1994) empfohlene Höchstgrenze von 20 ppm im Tierbereich. Bei der hier eingesetzten Unterflurabsaugung sind allerdings im Tierbereich niedrigere Konzentrationen als im Lüftungssystem zu erwarten. Bei Messungen in anderen Schweineställen wurden Werte über 80 ppm gefunden.

Methan zeigt vergleichsweise hohe Werte, was auf hohe Güllestände und niedrige Volumenströme im noch kalten Frühjahr zurückgeführt werden kann. Der Verlauf folgt im wesentlichen der CO₂-Konzentration. Der Mittelwert liegt bei 65 ppm.

5.2.4.10.3 Emissionsraten

In 15-min-Mittelwerten ergibt sich das in Abbildung 71 gezeigte Bild. Der CO₂-Verlauf gibt im wesentlichen die Schwankung der Kohlendioxidproduktion durch Atmung der Tiere wieder. Die Emissionsrate von Methan beträgt im Mittel 10,1 g CH₄/(h·500 kg LM). Für Lachgas lässt sich die Emissionsrate zwar darstellen, sie ist aber nur im Zusammenhang mit der Gaseinleitung interessant. Bei NH₃ ist der Zusammenhang mit der Luftwechselrate deutlich, die aufgesetzten Spitzen lassen sich mit Phasen erhöhter Tieraktivität in Zusammenhang bringen. Der Mittelwert der NH₃-Emission liegt bei 2,1 g/(h·500 kg LM).

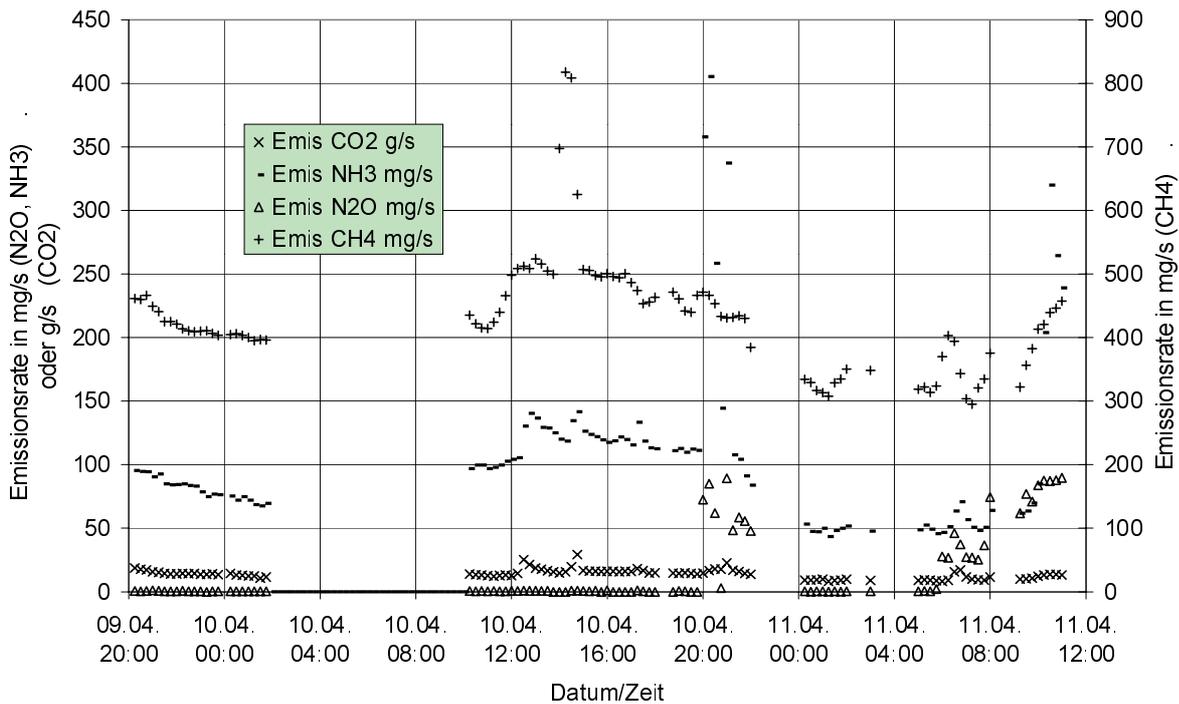


Abbildung 71: Emissionsraten am Abluftkamin des Schweinestalls Bronnen

5.2.4.11 Emissionsratenbestimmung im Feld

5.2.4.11.1 Konzentrationen auf den Offenpfad-Messtrassen

Es wurden keine erhöhten CH₄-Konzentrationen auf den Trassen, die durch die Stallabluft verursacht sein könnten, gemessen. Die N₂O-Messungen ergaben Werte bei der Hintergrundkonzentration.

Die Abbildung 72 zeigt die Messergebnisse der Konzentrationsmessung von NH₃ auf den Trassen B (Bus - Global 2), C (Lkw - Global 1) und D (Lkw - Global LTW), die in Abbildung 66 dargestellt sind. Zum Beginn des Aufbaus der Messsysteme wurde die ideale Lage der Trassen – senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Abluftfahne – gesucht. Für Trasse B und C war das eine Ausbreitungsrichtung von 315° und für Trasse D von 80°. Diese Verhältnisse waren bis 19 Uhr am 10.4. gegeben. In dieser Zeit ist die Konzentration auf Trasse C, die näher am Stall liegt, höher als die von Messtrasse B.

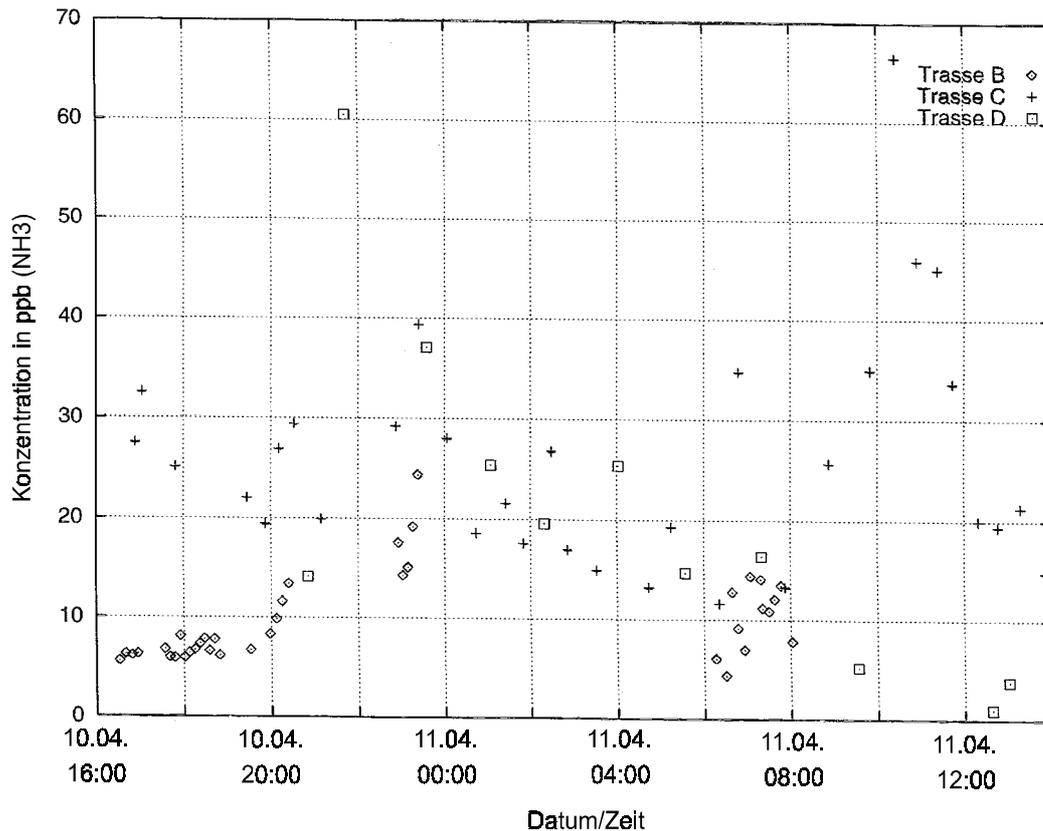


Abbildung 72: Auf den Offenpfad-Messtrassen gemessene NH_3 -Konzentrationen in ppb

Die zusätzliche Freisetzung von NH_3 von ca. 20 Uhr bis ca. 21:30 Uhr am 10.04. sowie am 11.04. von ca. 10 bis 11 Uhr ist an deutlich erhöhten Konzentrationen in Abbildung 72 zu erkennen.

Die relativ hohen Konzentrationen in der Nacht trotz eines Abdrehens des Windes sind einerseits mit Emissionen durch Gülledüngung auf entfernten Feldern, die in der Anströmrichtung des Windes lagen, zu erklären. Andererseits weisen die höheren Konzentrationswerte auf den in Stallnähe gelegenen Trassen C und D gegenüber Trasse B darauf hin, dass die geringen Windgeschwindigkeiten von 1 bis 2 m/s zu einem Heruntermischen der Abluft des Kamins auf relativ kleinen Entfernungen geführt hat. Es wurde darum die Emissionsrate nur mit den Werten von Trasse B am 10.04.1997 von 16 bis 18 Uhr bestimmt. Leider war die Windrichtung am 11.04.1997 für eine Bestimmung der Emissionsrate nicht optimal.

Die Messungen der N_2O -Konzentration zeigten keine erhöhten Werte, die direkt der zusätzlichen Freisetzung von N_2O zuzuordnen waren. Die Freisetzung von N_2O erfolgte in Zeitperioden, die durch stark variable Windverhältnisse gekennzeichnet waren. Es wird somit die Schlussfolgerung gezogen, dass für diese Bedingungen die Emissionsraten der Freisetzung von N_2O zu klein waren.

5.2.4.11.2 Ergebnisse der Ausbreitungsrechnung

Den zeitlichen Verlauf der NH₃-Emissionsrate aus Messungen auf Trasse B zeigt Abbildung 73. Für die Auswertung wurde ein Hintergrundwert von 3 ppb aus den auf Trasse D gemessenen Konzentrationen während westlicher Anströmung von ca. 250° bestimmt, da sich Trasse D zu dieser Zeit im Luv der Quelle befunden hat. Die auch für diesen Zeitraum simulierten Emissionsraten unterschätzen die gemessenen leicht, was die Repräsentativität dieses Hintergrundwertes unterstreicht. In dem zur Verfügung stehenden Zeitraum von 1,5 h ist die mittlere Abweichung der im Kamin gemessenen (0,12 g/s) und mittels inverser Modellierung aus den mit FTIR-Absorptionsspektroskopie im Abwind der Anlage gemessenen mittleren NH₃-Konzentrationen und meteorologischen Messungen bestimmten Emissionsraten (0,10 g/s) kleiner als 20 %.

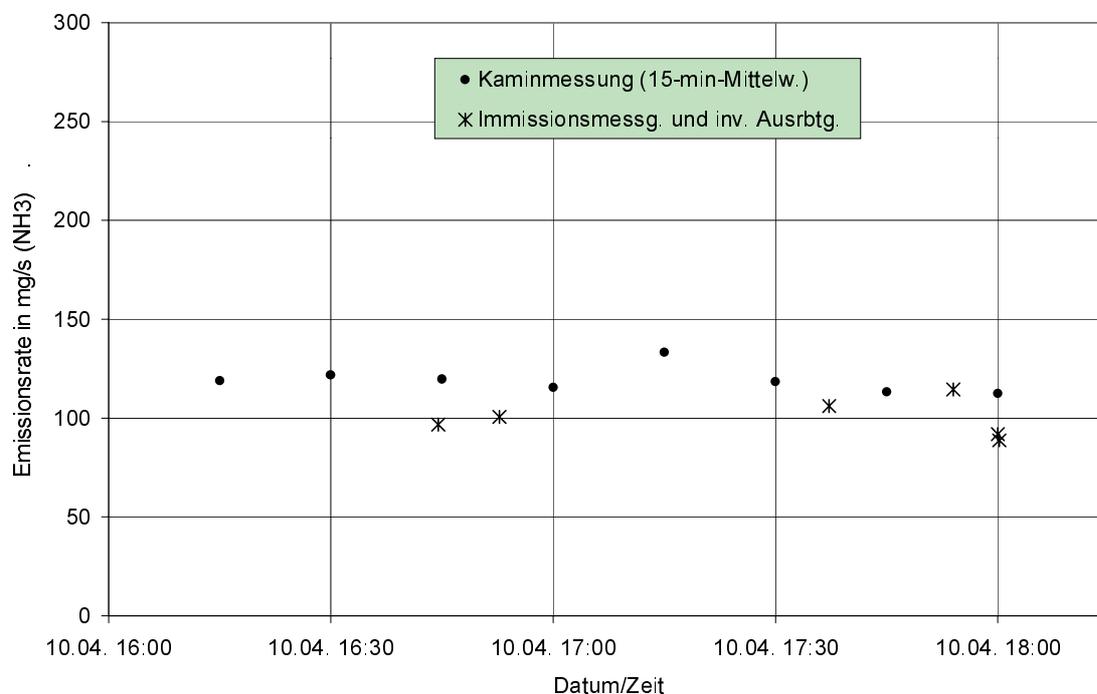


Abbildung 73: Vergleich der am Kamin bestimmten Emissionsrate mit der aus den Immissionsmessungen errechneten

5.2.4.12 Einordnung der Ergebnisse

Nicht zuletzt mit diesen Messungen konnte die Einsatzfähigkeit der Gaszellenkonfiguration im schwierigen Stallmilieu bewiesen werden. Weitere Messungen haben z.B. in Legehennenställen (NESER ET AL., 1997b) oder in anderen Schweinemastanlagen stattgefunden (HAIDN ET AL., 2000).

Die für NH₃ gefundene Emissionsrate, bezogen auf 500 kg LM, liegt im Rahmen der in Abbildung 17 gezeigten Werte. Dort schwanken die Angaben zwischen 1 und 2,8 g/(h·500 kg LM) für Spal-

tenböden, die Messungen ergaben 2,1 g/(h·500 kg LM). Dabei gilt es zu beachten, dass es sich um eine Kurzeitmessung handelte, die nicht die Emissionsbewertung der Haltungform zum Ziel hatte.

Längere Messungen, die sich mit den Emissionsraten bei Unterflurabsaugung beschäftigen, wurden z.B. von BÜSCHER ET AL. (1992) in einem Abferkelabteil einer Ferkelproduktionsanlage durchgeführt. Zwei baugleiche Versuchsabteile mit je 8 Sauen im Kastenstand (also nicht auf Spalten) unterschieden sich lediglich in der Art der Abluftführung: Ober- und Unterflurabsaugung. In der Abluft der Unterflurabsaugung wurden um 55% höhere NH₃-Konzentrationen als in der Oberflurabsaugung gemessen. Die NH₃-Emissionsrate bei der Unterflurabsaugung lag mit 6,6 g/(h·500 kg LM) recht hoch und ebenfalls um 55 % über der der Oberflurabsaugung.

Auf diesen Untersuchungen aufbauend verglichen HARTUNG ET AL. (1994) eine Anlage zur Jungsauenaufzucht mit abwechselnder Ober- und Unterflurabsaugung in einer Sommer- und einer Wintersituation. Hierbei handelte es sich um Teilspaltenböden. Bei der Höhe der NH₃-Emissionsrate ist keine eindeutige Tendenz zu erkennen gewesen, für die Unterflurabsaugung lagen sie im Sommer bei 4 und im Winter bei 3,5 g/(h·500 kg LM). Hingewiesen wird darauf, dass zwischen Spaltenboden und Gülleoberfläche ein Abstand von mindestens 0,5 m bzw. von 0,35 m zwischen Gülleoberfläche und Absaugöffnung eingehalten werden soll.

Auch andere Autoren berichten, dass im Vollspaltenstall bei der Schweinemast kaum N₂O-Emissionen entstehen (HAHNE ET AL., 1999; KAISER, 1999; VAN DEN WEGHE ET AL., 1998). Einzig bei Tiefstreuställen oder Kompostställen (KAISER, 1999) werden Werte zwischen 0,05 bis 2,89 g/(h·500 kg LM) erreicht.

Bei Methan ergibt sich aus einer Literaturübersicht bei Vollspaltenställen eine weite Spannbreite der CH₄-Emissionsraten von 1,38 bis 11,01 g/(h·500 kg LM) (AHLGRIMM ET AL., 1998, HAHNE ET AL., 1999; KAISER, 1999; VAN DEN WEGHE ET AL., 1998). Hier spielt vor allem das Alter, die Temperatur und die Zusammensetzung der Gülle eine Rolle, da Methan bei anaeroben Vergärungsprozessen entsteht ("Biogas"). Der bei diesen Messungen ermittelte Wert von 10,1 g CH₄/(h·500 kg LM) liegt am oberen Ende; die Lagerkapazität der Gülle unter den Spalten war erreicht und der Landwirt hatte die Ausbringung schon geplant.

Bei der Emissionsratenbestimmung aus Messungen in der Abluftfahne trat vor allem ein Problem auf, dass sich bei den in unseren Breite herrschenden Witterungsverhältnissen nur in Sonderfällen in den Griff bekommen lässt: Wechselnde Windrichtungen würden es eigentlich verlangen, den Aufbau der FTIR-Messtrassen jeweils anzupassen. Da der Aufbau und die korrekte Ausrichtung von Strahler und Spektrometer mindestens eine Stunde dauert, ist das nur schwer möglich.

Wo eine Auswertung vorgenommen werden konnte, stimmten die Ergebnisse gut überein. Zur Auswertung wurde ein Gaußsches Ausbreitungsmodell herangezogen (siehe auch Kapitel 3.2.3.2.2.2). Mit einem Lagrangeschen Modell wurden in anderen Versuchen der Landtechnik Weihenstephan zusammen mit dem IFU Abweichungen von 7,6 % erreicht (STOCKHAUSE, 2000). Diese Versuche werden in Kapitel 6.2.2 kurz vorgestellt.

Zur Bestimmung von Emissionsfaktoren für die Tierhaltung sind Langzeitmessungen nötig, die unterschiedliche Jahreszeiten und unterschiedliche Bedingungen im Stall (Alter der Tiere, Lagerzustand der Gülle etc.) umfassen. Mit Hilfe von Immissionsmessungen und invertierter Ausbreitungsrechnung ist diese Forderung nicht zu erfüllen. Dieses Verfahren ist vor allem sinnvoll, wenn Spitzenbelastungen oder solche zu bestimmten eingegrenzten Wetterlagen erfasst werden sollen, wie das häufig bei Industrieanlagen oder Anlagen der Abfallwirtschaft der Fall ist. Die letztgenannten Anwendungsfälle waren auch die Motivation für die Gründung der VDI-DIN-Arbeitsgruppe 4285 ("Emissionen aus diffusen Quellen"), in der auch der Autor dieser Arbeit mitarbeitet.

6 Schlussfolgerungen und Bewertung

In diesem Kapitel sollen die erreichten Ergebnisse noch einmal zusammengestellt und in den Kontext der Literaturstellen sowohl aus der Landwirtschaft als auch aus der Umweltforschung gestellt werden, so wie er im Stand des Wissens dargelegt wurde.

6.1 Erreichte Qualitätsparameter

Im folgenden werden aus den Ergebnissen in Kapitel 5.1.3.2 die Qualitätsparameter nach Tabelle 2 abgeleitet.

Die *Nachweisgrenzen* sind in Kapitel 5.1.3.2.6 ausführlich vorgestellt worden. Sie liegen – mit Ausnahme von NH_3 – alle unter der Hintergrundkonzentration. Nur bei NH_3 kann bei der üblichen Gaszellen-Pfadlänge von 31,5 m mit einer Nachweisgrenze von 6 ppb der Hintergrundwert von 5 ppb nicht ganz erreicht werden. Allerdings werden Gaszellenmessungen selten in unbelasteten Gebieten durchgeführt, so dass die Einschränkung klein bleibt.

Die Nachweisgrenzen werden für 31,5 m Pfadlänge, dem Standardwert der Gaszelle, und für 100 m Pfadlänge, einem typischen Wert für Offenpfadmessungen, angegeben. Da sich für Offenpfadmessungen in diesem Bereich das SNR (Signal-zu-Rausch-Verhältnis) gegenüber 31,5 m in der Gaszelle nicht verschlechtert, eher verbessert, kann man die Werte der Gaszelle einfach mit dem Verhältnis der Pfadlängen multiplizieren, um die Werte für 100 m anzugeben.

Dem *Messbereich* wird in der VDI 2449 Blatt 1, die Prüfkriterien von Messverfahren vorschreibt, keine Bedeutung beigemessen; dort wird keine Vorschrift zur Bestimmung gegeben. Die Definition in Blatt 2 verlangt, dass die angegebene Ungenauigkeit in % v.M. (vom Messwert) für den angegebenen Messbereich gelten muss. Deshalb liegt die Untergrenze des Messbereiches bei den niedrigsten Testmessungen mit ausreichend niedriger Ungenauigkeit. Zur experimentellen Überprüfung wurde die Gasmischstation eingesetzt; mit ihr lassen sich aber nicht beliebig hohe Konzentrationen einstellen. Deshalb können hier keine Obergrenzen angegeben werden.

Der Messbereichsbeginn der jeweiligen Gase erreicht nur bei der Gaszelle und nur für NH_3 die in Tabelle 2 gesetzte Grenze nicht. Hier waren 0,1 ppm gefordert, erreicht wurden 0,15 ppm. Die größere Ungenauigkeit unter diesem Wert kann aber in Kauf genommen werden: Für die Errechnung einer Emissionsrate ist der Konzentrationsunterschied zwischen Zu- und Abluft von Belang. Bei geführten landwirtschaftlichen Quellen liegen die Abluftkonzentrationen meist über dem 20fachen der Zuluft, so dass die Ungenauigkeit der Zuluft nicht mehr ins Gewicht fällt, wenn sie unter 0,15 ppm liegt. Darüber beträgt die Ungenauigkeit 2 % v.M.

Die maximale *Ungenauigkeit* liegt also an der Untergrenze des Messbereiches, weil die Ungenauigkeit zu höheren Konzentrationen hin abnimmt. Anzumerken ist hier, dass die Überprüfung mit der Gasmischstation stattgefunden hat, mit der auch die Kalibration vorgenommen wurde. Bei der Kalibration (siehe Kapitel 5.1.2.5.2.5) wurden einzelne Gase vorgelegt, bei der Überprüfung Gas-Gemische (siehe Kapitel 5.1.3.2). Beide Vorlagen sind mit der Ungenauigkeit des Prüfgases und der Gasmischstation behaftet, deren Summe im Mittel aber unter 2,35 % v.M. bleibt (GROTZ, 1998). Bei H₂O wird die Vorlage zusätzlich mit einem Taupunktspiegel (Ungenauigkeit 3 % v.M.) kontrolliert.

Die in Tabelle 30 genannten Ungenauigkeiten liegen alle unter der in 3.2.1 aufgestellten Forderung von 3 % v.M., die vor allem Messungen zur Bewertung von landwirtschaftlichen Systemen gefordert wird. Wird die Unsicherheit der Prüfgase und der Gasmischstation dazu addiert, wird diese Grenze vor allem bei CO₂ und CH₄ überschritten. Die Probleme bei der CO₂-Auswertung wurden in Kapitel 5.1.3.2.2 diskutiert; wenn der Fehler in der Hersteller-Software behoben ist, lässt sich auch dieser Wert senken.

CH₄ hat verglichen mit den anderen Gasen grundsätzlich niedrigere Absorptionskoeffizienten, also schwächere Signaturen im Spektrum. Dazu kommt, dass die stärkeren Linien im Bereich von 3000 cm⁻¹ liegen, in dem die Intensität des Strahlers schon auf 1/3 der Intensität um 1000 cm⁻¹ abgefallen ist, das SNR also niedriger ist. Bei hohen Konzentrationen, z.B. bei 80 ppm, beträgt die Ungenauigkeit nur mehr 0,25 % v.M.

Für die *Wiederholbarkeit* wurde in Tabelle 2 eine Obergrenze von 4 % genannt. Gute Wiederholbarkeiten sind vor allem dann von Belang, wenn Einzelwerte von Messungen eine Rolle spielen, z.B. beim Vergleich von Messtechniken. Soll eine Aussage über die Emissivität von landwirtschaftlichen Quellen getroffen werden, sind Langzeitmessungen nötig; dann fällt der statistische Fehler nicht mehr ins Gewicht.

Die angegebenen Werte liegen wieder an der unteren Grenze des Messbereiches. Dort ist die Wiederholbarkeit von CO₂ sehr schlecht. Die Ursache dafür wurde oben schon genannt. Auch für CH₄ wird die Obergrenze leicht überschritten, wieder ist die Ursache bei der Diskussion der Ungenauigkeit schon genannt worden. Bei 80 ppm beträgt die Wiederholbarkeit 0,9 % v.M.

Querempfindlichkeiten müssen bei den Gasen CO₂ und CH₄ in Kauf genommen werden, jeweils zu H₂O. Bei CO₂ lässt sich das Problem lösen, wenn der Software-Fehler vom Hersteller behoben ist (siehe Kapitel 5.1.3.2.2). Bei N₂O resultiert die Querempfindlichkeit aus einzelnen Wasser-Peaks, die bei hohen H₂O-Konzentrationen und niedrigen N₂O-Konzentrationen das Messergebnis leicht verfälschen können. In der VDI 2449 Blatt 1 wird gefordert, dass die Querempfindlichkeit nicht

mehr als 6 % v.M. betragen soll. Dieser Wert wird mit 1,9 % deutlich unterschritten. Die Vorgabe aus Tabelle 2 wird knapp eingehalten.

Tabelle 30: Qualitätsparameter des K300-Spektrometers mit CLS-Auswertung

Parameter	Gas				
	H ₂ O	CO ₂	N ₂ O	CH ₄	NH ₃
Nachweisgrenze bei 31,5 m in ppm	358	190	0,002	0,9	0,006
Nachweisgrenze bei 100 m in ppm	113	60	0,0006	0,03	0,002
Messbereichsbeginn bei 31,5 m in ppm	12.000	340	0,3	2	0,15
Messbereichsbeginn bei 100 m in ppm ab	3.800	100	0,1	1	0,05
max. Ungenauigkeit in % v.M. im Messbereich	1,2	2,8	0,3	2,8	2
max. Wiederholbarkeit bei 31,5 m in % v.M. im Messbereich	k.A. ¹	55	2,2	4,5	3,5
Querempfindlichkeit	–	H ₂ O ²	H ₂ O ³	–	–

¹ da keine konstante Konzentrationsvorlage keine Angabe möglich; ² bei niedrigen CO₂-Konzentrationen zu hohen H₂O-Konzentrationen: 4 %; ³ bei niedrigen N₂O-Konzentrationen zu hohen H₂O-Konzentrationen: 1,9 % v.M

Bei CO₂ sind also Nachbesserungen nötig. Dieses Gas spielt zwar bei der Bilanzierung von Stoffströmen eine Rolle, nicht aber bei der Emissionsbestimmung. Insgesamt kann gesagt werden, dass mit dem erreichten Ergebnis die Anforderungen an eine hochgenaue Messtechnik zur Konzentrationsbestimmung an landwirtschaftlichen Quellen erfüllt werden.

6.2 Anwendungsfälle

6.2.1 Geführte Quellen

Die o.g. Qualitätsparameter können nur mit sporadischen Einzelangaben aus der Literatur verglichen werden, wie schon in Kapitel 3.2.2.5 gezeigt. Für Messungen mit dem photoakustischen (PAS-IR-) Gerät B&K 1302 zeigen HINZ UND LINKE (1998) einen Vergleich von NH₃-Messungen mit einem FTIR-Gerät zwischen 4 und 8 ppm, allerdings ohne Aussagen zur Ungenauigkeit. RØM (1994) hat bei einer Kalibration zwischen 3 und 23 ppm Ungenauigkeiten von 3 % abgeschätzt, bei einer Vergleichsmessung am Stall mit Gaswaschflaschen eine Ungenauigkeit von 7 % gefunden. Damit ist sein Messbereich vergleichsweise klein und seine Ungenauigkeit größer als die mit dem K300 erreichte. Gegenüber einem PAS-IR hat der Gaszellenmodus beim FTIR-Spektrometer vor allem den Vorteil, dass er im Durchfluss arbeitet und so die Adsorption und Desorption von NH₃ und H₂O besser ausgleichen kann.

Wie in Kapitel 3.2.2.5 berichtet, werden auch in der Agrarforschung FTIR-Messgeräte im Gaszellenmodus eingesetzt. Weder GALLE ET AL. (1994), AMON ET AL. (1997a), GRIFFITH UND GALLE (2000) noch KRAHL ET AL. (1996) geben aber Nachweisgrenzen, Messbereiche und Genauigkeiten

der Auswertung an. HELLEBRAND UND KALK (2000) schätzen ihre Fehler bei CH₄, NH₃ und N₂O auf 20 %, bei Konzentrationen im niedrigen ppm-Bereich auf bis zu 40 % v.M.

Vorteile – Nachteile

Bei Messungen an geführten Quellen kann also mit dem Spektrometer K300 im Gaszellenmodus eine bessere Datenqualität erreicht werden, als mit den bisher in der Agrarforschung eingesetzten Geräten. Der Langzeiteinsatz auch über mehrere Monate unter schwierigen Stallbedingungen wurde mehrfach erfolgreich durchgeführt. Die aufgezeichneten Spektren und Interferogramme können auch einer nachträglichen Untersuchung auf weitere Gase dienen.

Verglichen mit photoakustischen Geräten muss allerdings ein größerer Aufwand getrieben werden: Das Gerät ist deutlich schwerer und größer als ein übliches PAS-IR-Gerät, hat nicht die Möglichkeit einer eigenständigen Messdatenaufzeichnung sondern benötigt einen PC und muss mit N₂ zur Kühlung des Detektors und Spülung der Gaszellenoptik versorgt werden.

6.2.2 Diffuse Quellen

Der offene Pfadmodus ist in der Agrarforschung bisher nur von GALLE ET AL. (1994) eingesetzt worden. Er hat mit einem Spektrometer von 1 cm⁻¹ Auflösung in einem 28 m langem Folientunnel den Konzentrationsanstieg von N₂O untersucht. Die mittlere Ungenauigkeit gibt er mit 5 % v.M. an.

In Literaturstellen außerhalb der Agrarforschung (z.B. WEBER ET AL. 1999, GÄRTNER ET AL., 1997 oder PHILLIPS ET AL., 1997, siehe Kapitel 3.2.2.5) wird zwar von Kalibrationen und Vergleichsmessungen berichtet, allerdings werden keine Qualitätsparameter angegeben. Keine einzige Literaturstelle beschäftigt sich mit der Verifizierung der Übertragbarkeit von Gaszellenkalibrationen auf Offenpfadmessungen. Nur WIEBE ET AL., 1990, die von einem Vergleichsexperiment für NH₃ berichten, geben eine Nachweisgrenze (1,44 ppm) und eine Ungenauigkeit (im Mittel 1,44 ppm, maximal 2,4 ppm) an, und zwar für einen 1150 m langen optischen Weg einer offenen Spiegelanordnung mit 25 m Basislänge. Der Vergleich mit Filterpacks und Denudertechniken ergab Unterschiede von im Mittel 20 %. Es wurde aber keine bekannte Menge freigesetzt, sondern je nach Windrichtung Hintergrundkonzentrationen oder die Abluftahme einer Farm gemessen, so dass kein im statistischen Sinne "wahrer Wert" angegeben werden kann.

Das Anwendungsbeispiel in Kapitel 5.2.1 zeigt, dass Messungen unter praxismaßstäblichen Bedingungen möglich werden, wo bisher nur mit Kammern oder Windtunneln gearbeitet werden konnte. Damit werden die Vorteile einer berührungslosen Messmethode voll ausgespielt, die ohne jede Verfälschung der Quelle durch die Probenahme arbeiten kann. Zur Bestimmung der Emissionsrate werden also Konzentrationsmessungen im Abwind der Quelle eingesetzt, mit Hilfe von

meteorologischen Daten und Ausbreitungsmodellen kann auf die Quellstärke zurückgerechnet werden. Die dabei erreichte Ungenauigkeit liegt in der gleichen Größenordnung wie der Variationskoeffizient VK der Wiederfindungsrate von Kammertechniken. Bei dem geschilderten Experiment war es von großem Vorteil, dass auf Grund der Tallage im Regelfall nur zwei Windrichtungen aufgetreten sind.

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung konnte auch gezeigt werden, wie die Methode an offenen Stallbauten eingesetzt werden kann (STOCKHAUSE, 2000). In einem Experiment auf dem gleichen Versuchsfeld wurde durch eine Latten-Folienkonstruktion so ein Stallbau simuliert und darin eine kontrollierter Methanfluss freigesetzt. Auf 4 FTIR-Messtrassen im Abwind der Quelle wurde die Methankonzentration bestimmt. Mit einer Wetterstation wurden die meteorologischen Parameter aufgezeichnet. Die Emissionsausbreitung wurde mit einem invertiertem Lagrangeschen Modell beschrieben. Die errechneten Emissionsraten wichen von den freigesetzten um 7,6 % ab.

PICCOT ET AL. (1994) haben einen ähnlichen Versuch beschrieben, bei dem mit einem Gaußschen Ausbreitungsmodell gearbeitet wurde. Bei neutralen Stabilitäten der Atmosphäre konnten die Ungenauigkeiten unter 20 % gehalten werden.

Vorteile – Nachteile

Mit der Offenpfadmessung wird die Untersuchung von weiter ausgedehnten Quellen zusammen mit der Quelltermrückrechnung durch invertierte Ausbreitungsmodelle möglich. Viele Untersuchungen, bei denen bisher Kammermethoden eingesetzt werden mussten, können dadurch auf den Praxismaßstab übertragen werden.

Allerdings ist der Einsatz dieser Messmethode gewissen Einschränkungen unterworfen, wie sich auch in Kapitel 5.2.3 gezeigt hat. Wechselnde Windrichtungen können es erforderlich machen, entweder einen die Quelle einschließenden optischen Zaun aufzubauen oder den Messpfad immer wieder umzusetzen. Dieser Aufwand kann aber nur in Ausnahmefällen gerechtfertigt werden; ein optischer Zaun z.B. bei der Überwachung industrieller Anlagen mit hohem Gefahrenpotential (LAWSON UND HAUSLER, 1996). Um die Emissivität von landwirtschaftlichen Quellen beurteilen zu können, sind aber Dauermessungen nötig; unter üblichen Wetterbedingungen können diese bei vertretbarem Aufwand nicht durchgeführt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die Agrarwirtschaft, insbesondere die Tierhaltung, ist gefordert, ihre Emissionen klima- und umweltschädigender Gase zu reduzieren. Dazu werden genaue Daten über das Ausmaß dieser Emissionen und die Wirksamkeit von Minderungsmaßnahmen benötigt.

Die Nachweisgrenzen bei der Konzentrationsmessung sollten bei der atmosphärischen Hintergrundkonzentration der einzelnen Gase liegen. Die Ungenauigkeit sollte 3 % nicht überschreiten, Querempfindlichkeiten zu Störgasen müssen vermieden werden. Viele der bisher eingesetzten Techniken erfüllen die gestellten Anforderungen nicht oder nur zum Teil. Nur bei Verfahren, die im IR arbeiten, ist eine Multigasmessung möglich. Diese ist aber nötig, weil die Reduktion der Emission eines Gases die Erhöhung eines anderen zur Folge haben kann.

Die FTIR-Spektroskopie kann diese Ansprüche erfüllen: Das Gas zwischen IR-Quelle und Spektrometer absorbiert Strahlung; aus der Wellenzahl der Absorption kann auf die Gasart, aus der Stärke der Absorption auf die Gaskonzentration geschlossen werden. Im Spektrometer arbeitet ein Michelson-Interferometer. Die Rohdaten werden als Interferogramme aufgezeichnet und vom Computer in Spektren transformiert. Einzig dieses Verfahren erlaubt eine Auflösung der spektralen Signaturen, die der Breite der Absorptionslinien der Gase entspricht. Da das gesamte Spektrum der Lichtquelle verwendet wird, geht dieser Vorteil mit einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis einher. Die Spektren und Interferogramme werden aufgezeichnet und stehen als "digitalisierte Probe" für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

Ein weiterer großer Vorteil liegt in der Möglichkeit zur berührungslosen Messung auf einem offenen Pfad von bis zu 500 m Länge, was für weiträumige diffuse Quellen besonders geeignet ist. An geführten Quellen wird die Probe durch einen Glaszylinder gesaugt, der mit Spiegeln versehen ist (Gaszelle). Zwischen den Spiegeln wird der IR-Strahl geführt. Bekannte Auswertalgorithmen wurden vorgestellt, auf mögliche Fehlerquellen wurde eingegangen. Dazu gehört vor allem die Eigenstrahlung des Spektrometers und die Nichtlinearität des Detektors.

An der Landtechnik Weihenstephan (LTW) wurde ein FTIR-Gerät angeschafft, mit dem die oben genannten Probleme gelöst werden können. An Punktquellen kann die nötige Genauigkeit erreicht werden, diffuse Quellen lassen sich ohne Beeinflussung zusammen mit invertierter Ausbreitungsrechnung erfassen.

Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, diese Messtechnik für landwirtschaftliche Anforderungen zu optimieren und zu validieren. Dazu musste die Hardware an die Bedingungen der Landwirtschaft angepasst werden. Eine Auswertemethode sollte gefunden werden, die mögliche Fehlerquellen berücksichtigt. Die Übertragbarkeit der Kalibration mit Hilfe der Gaszelle auf offene Pfadmessungen musste gezeigt werden. Ein weiteres Ziel war es, die Einsatzfähigkeit an typischen Quelltypen zu beweisen. Dazu wurde die Emissionsratenbestimmung am Abluftkamin eines Schweinestalls als Beispiel für eine geführte Quelle gewählt. Hier wurde die Gaszelle eingesetzt. Als Beispiel für eine diffuse Quelle dient der Vergleich verschiedener Ausbringtechniken für Gülle.

Bei der Verbesserung der Auswerte-Algorithmen wurden Fortschritte erreicht, die vor allem für Feldmessungen wichtig sind, bei denen die Strahlungsverhältnisse je nach Messort und -dauer variieren: Bei den aufgezeichneten Interferogrammen wird zuerst die Detektor-Nichtlinearität korrigiert. Dazu wird ein neuer Algorithmus eingeführt, der auf einem Vergleich des unkorrigierten Spektrums mit einem Spektrum aus den nichtlinearen Anteilen des Interferogrammes beruht. Danach wird die Eigenstrahlung aus dem Gerät und die Hintergrundstrahlung hinter der IR-Quelle korrigiert. Diese Strahlungsanteile würden das Messergebnis stark verfälschen. Da sich die optische Ausrichtung der Bauteile im Spektrometer und die Strahlungsverhältnisse außerhalb über den Verlauf einer Messung ändern können, wird eine Skalierung für diese Korrektur mit Hilfe eines Referenzspektrums eingeführt. Die beiden Korrekturen werden also dynamisch auf Grundlage der momentanen Messung durchgeführt.

Erst danach kann die eigentliche Auswertung vorgenommen werden. Dabei wird ein robuster CLS-Algorithmus eingesetzt, der für Atmosphärgase am besten geeignet ist. Die nichtlinearen Abweichungen vom Beerschen Gesetz werden korrigiert. Die Kalibrationsspektren wurden mit Hilfe der Gaszelle an der dynamischen Gasmisch- und Erzeugungsstation der LTW erstellt, die auch die Einstellung einer H₂O-Konzentration erlaubt.

Die o.g. Gasmischstation wurde auch benutzt, um Nachweisgrenzen, Ungenauigkeit und Wiederholbarkeit bei verschiedensten Konzentrationsverhältnissen der einzelnen Gase festzustellen. Die Nachweisgrenzen liegen für alle untersuchten Gase bei oder unter der Hintergrundkonzentration. Einzig für CO₂ sind Wiederholbarkeit und Ungenauigkeit vor allem bei niedrigen Konzentrationen noch ungenügend. Dieser Fehler muss vom Lieferanten des CLS-Algorithmus behoben werden.

Diese Kalibration wird auch für die Offenpfadmessungen herangezogen. Für diese an sich übliche Vorgehensweise findet sich keine Literaturstelle, die von einem Vergleichsexperiment berichtet. Deshalb wurde ein solches Experiment in einem Lagerkeller der Staatsbrauerei Weihenstephan

durchgeführt. Auf den offenen Messpfad von 35 m wurden acht Ansaugstellen verteilt, aus denen die Probenluft in eine Gaszelle mit ebenfalls 35 m Pfadlänge gesaugt wurde. Die möglichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Messmodi liegen unterhalb der Nachweisgrenzen.

Als erster Anwendungsfall wurde der Vergleich 4 verschiedener Ausbringtechniken für Flüssigmist bezüglich ihrer NH_3 -Emissionen geschildert. Auf dem Versuchsfeld in einem Gebirgstal wurde die Gülle in 36 m breiten und 200 m langen Streifen ausgebracht. Die Streifen lagen entlang der Talachse und damit der Hauptwindrichtung. Zwischen jeweils zwei Streifen wurde ein auf einen Drehteller montiertes Spektrometer gesetzt, das um 180° zwischen den Streifen hin und her geschwenkt werden konnte. Begleitend wurden meteorologische Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse zusammen mit den Gaskonzentrationen in eine invertierte Ausbreitungsrechnung eingingen.

Auf diese Weise konnte der emissionsmindernde Effekt streifenförmig applizierender Ausbringtechniken im Praxisversuch bewiesen werden. Im Gegensatz zu Kammertechniken sind auch Messungen während des Ausbringens möglich. Die Beeinflussung der Quelle durch die Kammer kann vermieden werden. Die gefundene Emissionsminderung stimmt mit Literaturdaten überein.

Als Beispiel für geführte Quellen wurde die Emissionsmessung an einem Schweinestall mit zentraler Unterflurentlüftung herangezogen. Die Gaskonzentration wurde am Abluftkamin mit Hilfe der Gaszelle bestimmt. Der Volumenstrom wurde mit einer kontinuierlichen Netzmessung nach VDI 2640-3 erfasst. Die gefundenen Emissionsraten liegen im Rahmen von Literaturdaten. Zur Validierung der invertierten Ausbreitungsrechnung wurden im Immissionsbereich des Stalles Offenpfadmessungen aufgebaut. Die so errechneten Emissionsraten wurden mit den Kaminmessungen verglichen. Dabei zeigte sich die Schwierigkeit, bei schwankenden Windrichtungen die Abluffahne korrekt zu erfassen. Wo dies möglich war, lagen die Unterschiede zwischen den aus Immissionsmessungen und den aus Kaminmessungen bestimmten Emissionsraten unter 20 %.

Mit den erreichten Fortschritten bei der FTIR-Spektroskopie für die Umweltforschung wurde der Agrarwissenschaft ein Instrument an die Hand gegeben, mit dem sich die gasförmigen Emissionen aus der gesamten Prozesskette der Tierhaltung erfassen lassen. Eine genaue Quantifizierung ist möglich, die Effizienz von Minderungsmaßnahmen kann belegt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind inzwischen in die VDI-DIN-Richtlinien 4211 für FTIR-Messungen (liegt als Gründruck vor) und 4285 für Emissionsbestimmung an diffusen Quellen (ist noch in der Entwurfsphase), sowie in die KTBL-Richtlinie "Ammoniakmessung" (Entwurfsphase) eingeflossen.

7.2 Ausblick

Die FTIR-Spektroskopie lässt sich nicht nur für die Messung von anorganischen Klima- und Umweltgasen einsetzen, sondern auch für organische Komponenten (VOC: Volatile Organic Compounds). Damit kann das Einsatz-Spektrum auch auf Industrieanlagen ausgedehnt werden; dazu ist eine Kalibration der zu messenden Stoffe nötig. Da organische Stoffe in der Regel breitere Signaturen im Spektrum haben, könnte sich ein PLS-Algorithmus als vorteilhaft erweisen.

Organische Stoffe sind auch maßgeblich für die Geruchsbelastung von Anwohnern sowohl industrieller als auch agrarwirtschaftlicher Anlagen. An der LTW sind Arbeiten im Gange, die bisher für Geruchsmessungen eingesetzte menschliche Nase ("Olfaktometrie") mit all ihren Unwägbarkeiten durch Messgeräte zu ersetzen. Dazu werden 18 unspezifische Metalloxidsensoren (Multi-Sensor-Array) eingesetzt, deren Widerstandsänderungen durch die Geruchsstoffe ein Muster abbilden, ähnlich wie die unspezifischen Sensoren in der menschlichen Nase.

Die dabei eingesetzten Methoden der Mustererkennung lassen sich auch auf Spektralbereiche der FTIR-Spektren übertragen. Damit könnten mit einem Gerät sowohl Gaskonzentrationen als auch Geruchseinheiten gemessen werden. Diese Vorgehensweise wurde bereits zum Patent angemeldet, ein Projekt bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurde beantragt.

Die dabei eingesetzten Methoden der Mustererkennung lassen sich auch auf Spektralbereiche der FTIR-Spektren übertragen. Damit könnten mit einem Gerät sowohl Gaskonzentrationen als auch Geruchseinheiten gemessen werden. Diese Vorgehensweise wurde bereits zum Patent angemeldet, ein Projekt bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurde beantragt.

8 Literatur

- Abrams, M.C., Toon, G.C., Schindler, R.A. (1994): Practical example of the correction of Fourier-transform spectra for detector nonlinearity. In: *Applied Optics* 33, Nr. 27, 6307 – 6314
- Ahlgrimm, H.J., Breford, J. (1998): Methanemissionen aus der Schweinemast. In: *Landbauforschung Völkenrode* 1/98, S. 26-34.
- Amon, B., Amon, T., Boxberger, J., Pöllinger, A. und Zaussinger, A. (1996): Entwicklung einer Messeinrichtung zur Erfassung umweltrelevanter Gasemissionen - Development of a method to determine emission rates from agriculture. In: *Die Bodenkultur* 47, 247-253.
- Amon, B., Boxberger, J., Amon, T., Gronauer, A., Depta, G., Nesor, S. und Schäfer, K. (1997a): Emissions from agrarian sources: FTIR measurements techniques with white-cell, large chamber or open-path. In: *International Symposium Ammonia and odour control from animal production facilities, Vinkeloord, 6-10 October 1997. Bd. 1. NVTL, Rosmalen, 161-168.*
- Amon, B., Boxberger, J., Amon, T., Zaussinger, A. und Pöllinger, A. (1997b): Emission Data of NH₃, CH₄ and N₂O from Fattening Bulls, Milking Cows and during different Ways of Storing Solid Manure. In: *Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities. Proceedings of the International Symposium Bd. 2. (Hrsg.: Voermans, J.A.M. und Monteny, G.J.) EurAgEng, Vinkeloord, 397-404.*
- Amon, B., Amon, T. und Boxberger, J. (1999): Emissionen von NH₃, N₂O und CH₄ aus der Festmistverfahrens-kette Milchviehanbindehaltung Stall-Lagerung-Ausbringung. In: *Bau, Technik und Umwelt 1999 in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung. Landtechnik Weihenstephan, Freising, 57-62.*
- Bayer. Staatsministerium f. Ernährung, L. und F. (1995): Aktionsprogramm Stickstoff 2000.
- Beudert, B., Döhler, H. und Aldag, R. (1988): Ammoniakfreisetzung aus mit Wasser verdünnter Rindergülle im Modellversuch. In: *Kongressband 1988, Teil II. Ausgb. VDLUFA-Schriftenreihe Bd. 28, 1355-1364.*
- Bittner, H. und Eisenmann, T. (1993): Fernerkundungsmessungen zur interferometrischen Bestimmung der Emission halogenierter Kohlenwasserstoffe im Infraroten. Bericht für das Bundesministerium für Forschung und Technologie. München, Kayser-Threde GmbH, 103 S.
- Bless, H.-G. (1990): Ammoniak- Emissionen nach der Ausbringung von Flüssigmist. Studie im Auftrag des Ministers für Ernährung, Landwirtschaft, Forsten und Fischerei des Landes Schleswig-Holstein.
- BMELF (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten) (1996), Referat 615: Waldzustandsbericht der Bundesregierung 1995, Ergebnisse der Waldschadenserhebung, Bonn, 1996.
- Bode, de, M.J.C. (1991): Odour and Ammonia Emissions from Manure Storage. In: *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming. (Hrsg.: Nielsen, V.C., Voorburg, J.H. und L'Hermite, P.) Elsevier Applied Science., 59-66.*
- Bolle, J. J.; Seiler, W.; Bolin, B. (1986): Other Greenhouse gases and aerosols, assessing their role for atmospheric radiative transfer. P. 157-197. In: B. Bolin ET AL.: *The greenhouse effect, climate change and ecosystems. SCOPE 29. John Wiley & Sons, New York.*
- Bouwman, A. F.; Van den Born, G. J.; Swart, R. J. 1991: Land use related sources of CH₄ and N₂O; Stellungnahme der Sachverständigen zu dem Fragenkatalog für die öffentliche Anhörung am 25./26. November, Enquete Kommission „Schutz der Erdatmosphäre“ des Deutschen Bundestages, Kommissionsdrucksache 12/1-a, 207-267. in: Heyer, J. (1994): *Methan. Studie C in : Enquete-Kommission „Schutz der Erdatmosphäre“ des Deutschen Bundestages (Hrsg.) Band 1 Landwirtschaft Studienprogramm Teilband 1. Economia Verlag, Bonn, 1994.*

- Bouwman, A.F. (1990): Analysis of global nitrous oxide emissions from terrestrial natural and agroecosystems. Transactions 14th International Congress Soil Science, Kyoto, Japan, August 1990 (Rev)
- Brehme, G. (1997): Modellierung des Ausbreitungsverhaltens und Quantifizierung der gasförmigen Emissionen in einem einstreulosen Mastschweinstall mit freier Lüftung. Dipl.-Ing. agr. Thesis, Georg-August-Universität Göttingen. 111 p.
- Bronstein, I.N. und Semendjajew, K.A. (1979): Taschenbuch der Mathematik. BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig und Verlag Nauka, Moskau, 840 Seiten.
- Brunsch, R., Gurk, S. und Kaufmann, O. (1995): Ermittlung von Emissionen aus Tierställen auf der Grundlage verschiedener Kalkulationsmodelle. In: Bau und Technik in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung. (Hrsg.: Hörnig, G.) Institut für Agrartechnik Bornim, Humboldt-Universität zu Berlin, Potsdam-Bornim, 165-172.
- Brunsch, R. (1997): Methodical Aspects Relating the Results of Multigas monitoring and Multipoint sampling. In: Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities. Ausgb. Proceedings of the International Symposium Bd. 1. (Hrsg.: Voermans, J.A.M. und Monteny, G.J.) NVTL, Rosmalen, 185-191.
- Bundesminister f. Umwelt, N. und R. (1986): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft.
- Bundesminister für Umwelt, N.und R. (Hrsg.) (1996): Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag- Sechster Immissionsschutzbericht der Bundesregierung. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn. 163 Seiten.
- Capper, P. (1994): Direct energy gap of HgCdTe. In: Properties of Narrow Gap Cadmiumbased Compounds. (Hrsg.: Capper, P.) INSPEC, London, 207-211.
- Carangelo, R.M., Hamblen, D.G. und Brouillette, C.R. (1992): Method and System for Photoconductive Detector Signal Correction. (an: Advanced Fuel Research, Inc.) USA United States Patent 5136154, erteilt 4. Aug. 1992.
- Carangelo, R.M., Duran, A.J. und Kudman, I. (1995): Detector Signal Correction Method and System. (an On-Line Technologies, Inc. & Graseby Electro-Optics, Inc.) USA United States Patent 5432336, erteilt 11. Jul. 1995.
- Chan, A.S.K., Prueger, J.H. und Parkin, T.B. (1998): Comparison of Closed-Chamber and Bowen-Ratio Methods for Determining Methane Flux from Peatland Surfaces. In: Journal of Environmental Quality 27, 232-239.
- Chance, K., Jucks, K.W., Johnson, D.G. und Traub, W.A. (1994): The Smithsonian Astrophysical Observatory Database SAO92. In: Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 52, 447-457.
- Chase, D.B. (1984): Nonlinear Detector Response in FT-IR. In: Applied Spectroscopy 38 Nr. 4, 491-494
- Childers, J.W., Russwurm, G.M. und Thompson, E.L. (1996): Instrumental Parameters and Their Effects on Open-Path FT-IR Data. In: 89th Annual Meeting & Exhibition, Nashville, Tennessee, June 23-28 1996. Air & Waste Management Association, Nashville, Tennessee, USA, Nr. 96-MP5.07.
- Chu, P.-M., Rhoderick, G.-C., Lafferty, W.-J. und Guenther, F.-R. (1996): A Quantitative Infrared Spectral Database of Hazardous Air Pollutants. In: 89th Annual Meeting & Exhibition, Nashville, Tennessee, June 23-28 1996. Air & Waste Management Association, Nashville, 1-12.
- Crutzen, J.; Aselmann, I.; Seiler, W. (1986): Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna and humans. Tellus (1986), 38 B, 3-4, S. 271-284.

- Denmead, O.T. (1995): Measuring Fluxes of Greenhouse Gases Between Rice Fields and the Atmosphere. In: *Climate Change and Rice*. (Hrsg.: Peng, S., Ingram, K.T., Neue, H.U. und Ziska, L.H.) International Rice Research Institute (IRRI), 15-29.
- Denmead, O.T., Freney, J.R. und Simpson, J.R. (1982): Dynamics of Ammonia Volatilization during Furrow Irrigation of Maize. In: *Soil Science of America Journal* 46, 149-155.
- Denmead, O.T., Simpson, J.R. und Freney, J.R. (1977): A Direct Measurement of Ammonia Emission After Injection of Anhydrous Ammonia. In: *Soil Science of America Journal* 41, 1001-1004.
- DIN (1995): Normenausschuß Einheiten und Formelgrößen (AEF) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Deutsche Elektronische Kommission im DIN und VDE (DKE), Normenausschuß Qualitätsmanagement Statistik und Zertifizierungsgrundlagen (NQSZ) im DIN: Grundlagen der Messtechnik Teil 1: Grundbegriffe. In: *DIN Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 1319-1*, 2-35.
- Eichner, M.J. (1990): Nitrous oxide Emissions from fertilized Soils: Summary of available Data. *Journal of environmental quality* 19 (1990) S. 272-280.
- Ellenberg, H. (1994): Ökologische Veränderungen in Biozönosen durch Stickstoffeintrag. In: *KTBL und VDI (Hrsg.). Ammoniak in der Umwelt. KTBL-Schriften, 1990, S. 44.1-44.24. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt, 1990.*
- Emeis, S.M. (1997): Numerical dispersion models for emission monitoring by spectroscopic remote sensing methods. In: *Spectroscopic Atmospheric Monitoring Techniques. Proceedings of SPIE Bd. 3106*. (Hrsg.: Schäfer, K.) SPIE, Bellingham, 120-127.
- Falk, R. (1994): Entwicklung und Einsatz eines Windtunnels zur Messung der Ammoniakemission bei der Ausbringung von Festmist. *Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft (MEG), Dissertation 248, 5-98.*
- Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau. Hrsg.: Hydro Agri Dülmen GmbH. Verlagsunion Agrar, Münster-Hiltrup, 1993.
- Fiedler, O. (1992): Strömungs- und Durchflußmeßtechnik. Oldenbourg Verlag, München, Wien. 360 Seiten.
- Folorunso, O.A. und Rolston, D.E. (1984): Spatial Variability of Field-Measured Denitrification Gas Fluxes. In: *Soil Science of America Journal* 48, 1214-1219.
- Galle, B., Klemendtsen, I und Griffith, D.W.T. (1994): Application of a Fourier transform IR system for measurements of N₂O fluxes using micrometeorological methods, an ultralarge chamber system, and conventional field chambers. In: *Journal of Geophysical Research* 99, 16,575-16,583.
- Giese-Bogdan, S., Levine, S.P. und Molt, K. (1997): Methods for Background Correction in Open Path Fourier Transform Infrared Spectroscopy - The Shifting Method as a new Tool. In: *Spectroscopic Atmospheric Monitoring Techniques. Proceedings of SPIE Bd. 3106*. (Hrsg.: Schäfer, K.) SPIE, Bellingham, 199-209.
- Grant, W.B., Kagann, R.H. und McClenny, W.A. (1992): Optical Remote Measurement of Toxic Gases. In: *Journal of the Air & Waste Management Association* 42, No. 1, 18-30.
- Griffith, D.W.T. (1996): Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FT-IR spectra. *Applied Spectroscopy* 50, 59-70
- Griffith, D.W.T. und Galle, B. (2000): Flux measurements of NH₃, N₂O and CO₂ using dual beam FTIR spectroscopy and the flux-gradient technique. In: *Atmospheric Environment* 34, 1087-1098.
- Griffiths, P.R. und de Haseth, J.A. (1986): *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Bd. 83. (Reihe Hrsg.: Elving, P.J., Winefordner, J.D. und Kolthoff, I.M. Chemical Analysis.) John Wiley & Sons, New York. 656 Seiten.

- Gronauer, A. (1993): Einflussfaktoren auf die Ammoniakfreisetzung aus Flüssigmist als Grundlage verfahrenstechnischer Verbesserungen. Dissertation. "Gelbes Heft" Nr.47. Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, München. 160 Seiten.
- Gronauer, A., Depta, G., Nesor, S., Schön, H., Schäfer, K. und Steinicke, I. (1997a): Emissionsrateanalyse variabler Emissionsquellentypen in der Landwirtschaft mittels open-path- und extrahiver FTIR-Spektroskopie. In: Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung, Beiträge zur 3. Internationalen Tagung 11-12 März 1997, Kiel. Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, 361-368.
- Gronauer, A., Depta, G., Stegbauer, B., Nesor, S., Becher, S.C., Stanzel, H. und Schön, H. (1998): Emissionsratenanalyse landwirtschaftlicher Quellen mit Fouriertransformierter Infrarot- (FTIR-) Spektroskopie. In: Agrobiological Research, im Druck.
- Gronauer, A., Stanzel, H., Nesor, S., Depta, G., Schäfer, K., Haus, R., Heinz, S., Krahl, J., Luther, W., Munack, A., Hopf, H., Boxberger, J., Amon, T., Kießling, B., Salow, C. und Sci-borski, J. (1995): Anforderungen und Lösungsansätze zur Bestimmung von Emissionraten öko-system- und klimarelevanter Gase aus der Landbewirtschaftung. Bau und Technik in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung. (Hrsg.: Hörnig, G.) Institut für Agrartechnik Bornim, Humboldt-Universität zu Berlin, Potsdam-Bornim, 147-156
- Gronauer, A., Stegbauer, B., Depta, G., Nesor, S. und Schäfer, K. (1997): Methoden der Emissionsratenanalyse aus landwirtschaftlichen Quellen auf Basis FTIR und Stand der Emissionsratenanalyse in Deutschland. In: 109. VDLUFA-Kongreß in Leipzig 1997, im Druck. (VDLUFA Schriftenreihe)
- Hahne, J., Hesse, D., Vorlop, K.D. (1999): Spurengasemissionen aus der Mastschweinehaltung. In: Landtechnik 54/3, S. 180-181.
- Haidn, B., Hornauer, N., Rathmer, B. (2000): Bau und Nutzung eines Schweinestalles auf Flüssigmistbasis als Außenklimastall mit Teilspaltenboden und Ruheboxen. Bericht für das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (514-33.21/96UM005). Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Freising-Weihenstephan,
- Heyer, J.; 1994: Methan. Studie C in : Enquete-Kommission „Schutz der Erdatmosphäre“ des Deutschen Bundestages (Hrsg.) Band 1 Landwirtschaft Studienprogramm Teilband 1. Economia Verlag, Bonn (1994)
- Hinz, T. und Linke, S. (1998): A Comprehensive Experimental Study of Aerial Pollutants in and Emissions from Livestock Buildings. Part 1: Methods. In: J. agric. Engng. Res. 70, 111-118.
- Hoffmann, A. und Seipelt, F. (1998): Tracergastechnik - Methodik zur Bestimmung von Luftwechselraten in frei gelüfteten Milchvieh- und Mastschweineställen. In: Landtechnik 53 (1), 30-31.
- Horlacher, D. und Marschner, H. (1990): Schätzzahlen zur Beurteilung von Ammoniakverlusten nach Ausbringung von Rinderflüssigmist. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 153.
- Hoy, S., Müller, K., Willig, R. (1997): Untersuchungen zu Konzentration und Emission von Ammoniak und Lachgas bei verschiedenen Tiefstreuhaltungssystemen für Mastschweine und bei Vollspaltenbodenhaltung. In: Berliner und Münchener Tierärztliche Wochenschrift 110, S. 90-95.
- Isermann, K. (1994): Ammoniak-Emissionen der Landwirtschaft, ihre Auswirkungen auf die Umwelt und ursachenorientierte Lösungsansätze sowie Lösungsaussichten zur hinreichenden Minderung. Studie E. In: Enquete-Kommission „Schutz der Erdatmosphäre“ des Deutschen Bundestages (Hrsg.) Band 1 Landwirtschaft Studienprogramm Teilband 1. Economia Verlag, Bonn.
- Isermann, K. (1994): Ammoniak-Emissionen der Landwirtschaft, ihre Auswirkungen auf die Umwelt und ursachenorientierte Lösungsansätze sowie Lösungsaussichten zur hinreichenden Minderung. Studie E in: Enquete-Kommission „Schutz der Erdatmosphäre“ des Deutschen Bundestages (Hrsg.) Band 1 Landwirtschaft Studienprogramm Teilband 1. Economia Verlag, Bonn.

- Jockel, W. (1995): Überwachung von Abgasemissionen - Mehrkomponenten-Messeinrichtungen auf optischer Basis. In: Entsorgungspraxis 6, 52-60.
- Jungbluth, T. (1996): Bewertung von Haltungsverfahren für Rinder und Schweine bezüglich Tier-schutz, Umweltschutz und Kosten. In: Landinfo, Informationen für die Landwirtschaftsverwaltung in Baden-Württemberg. Landwirtschaftlicher Hochschultag 1996 der Universität Hohenheim am 25. April 1996. Bd. 3. Ministerium für Ländlichen Raum, Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Ho-henheim, 26-31.
- Jury, W.A., Letey, J. und Collins, T. (1982): Analysis of Chamber Methods Used for Measuring Ni-trous Oxide Production in the Field. In: Soil Science of America Journal 46, 250-256.
- Kaiser, S. (1999): Analyse und Bewertung eines Zweiraumkompoststalls für Mastschweine unter be-sonderer Berücksichtigung der gasförmigen Stoffströme. Dr. agr. Dissertation, Fakultät für Agrarwis-senschaften der Georg-August-Universität Göttingen. 279 Seiten.
- Kanemasu, E.T., Powers, W.L. und Sij, J.W. (1974): Field Chamber Measurements of CO₂ Flux From Soil Surface. In: Soil Science of America Journal 118, 233-237.
- Katz, P. (1996): Ammoniakemissionen nach der Gülleanwendung auf Grünland. Dissertation., Zürich. 71 Seiten.
- Keens, A. und Simon, A. (1990): Correction of Non-Linearities in Detectors in Fourier Transform Spectroscopy. (an Bruker, Analytische Messtechnik GmbH) USA United States Patent 4927269, er-teilt 22.5.1990.
- Kessel, M. (1990): Überblick über Messtechniken für gasförmiges Ammoniak. In: Ammoniak in der Umwelt. Kreisläufe, Wirkungen, Minderung. (Hrsg.: Döhler, H. und Weghe, H.van den) KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag Münster-Hiltrup und VDI, Darmstadt, 16.1-16.14.
- Kirchgessner, M., Roth, F.-X. und Windisch, W. (1993): Verminderung der Stickstoff- und Methan-ausscheidung von Schwein und Rind durch die Fütterung. In: Übersichten zur Tierernährung 21, 89-120.
- Klapp (1965): Grünlandvegetation und Standort. P. Parey, Berlin und Hamburg 1965
- Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, A.G.A. (1992): Ausbreitung von Luftverunreini-gungen in der Atmosphäre, Gaußsches Ausbreitungsmodell für Luftreinhaltepläne. In: VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1 VDI 3782, Blatt 1, 1-28.
- Lawson, A.J. und Hausler, D.W. (1996): Controlled Releases and Detection Using FT-IR and Mode-ling. In: 89th Annual Meeting & Exhibition, Nashville, Tennessee, June 23-28 1996. Air & Waste Ma-nagement Association, Nashville, Tennessee, USA, Nr. 96-TP26B.02
- Lehning, M., Shonnard, D.R., Chang, D.P.Y. und Bell, R.L. (1994): An Inversion Algorithm for De-termining Area-Source Emissions from Downwind Concentration Measurements. In: Journal of the Air & Waste Management Association 44, 1204-1213.
- Lockyer, D.R. (1983): A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatili-sation. In: J.Sci.Food Agric. 35, 837-848.
- Lorenz, F. und Steffens, G. (1996): Gülleeinsatz auf Grünland mit unterschiedlichen Verteiltechniken. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V (KTBL), Darmstadt. 92 Seiten.
- Lorenz, F. und Steffens, G. (1996): Gülleeinsatz auf Grünland mit unterschiedlichen Verteiltechniken. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V (KTBL), Darmstadt. 92 Seiten.
- Loubet, B., Cellier, P., Flura, D. und Genermont, S. (1999a): An Evaluation of the Wind-tunnel Tech-nique for Estimating Ammonia Volatilization from Land: Part 1. Analysis and Improvement of Accu-racy. In: Journal of Agricultural Engineering Research 72, 71-81.

- Loubet, B., Cellier, P., Genermont, S. und Flura, D. (1999b): An Evaluation of the Wind-tunnel Technique for Estimating Ammonia Volatilization from Land: Part 2. Influence of the Tunnel on Transfer Processes. In: Journal of Agricultural Engineering Research 72, 83-92.
- LUFA Oldenburg (1992): in: Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau. Hrsg.: Hydro Agri Dülmen GmbH. Verlagsunion Agrar, Münster-Hiltrup (1993).
- Martens, H. und Naes, T. (1989): Multivariate Calibration. John Wiley and Sons, Chichester, . 419 Seiten.
- Mejer, G.J. (1987): Messungen zur Ausbreitung gasförmiger luftfremder Stoffe im Bereich bodennaher Punktquellen. In: Grundlagen der Landtechnik Band 37 Nr. 6, 221-227.
- Moal, J.-F., Martinez, J., Guiziou, F. und Coste, C.-M. (1995): Ammonia volatilization following surface-applied pig and cattle slurry in France. In: Journal of Agricultural Science 125, 245-252.
- Mosebach, H., Eisenmann, T., Bittner, H., Resch, M., Müller, U., Heise, H.-M., Depta, G., Becher, S. und Gronauer, A. (1996): Advantages of OP/FT-IR Monitoring with High (at least 0,2 cm⁻¹) Spectral Resolution: Theoretical Considerations and Relevant Experiments. In: International Symposium on Optical Sensing for Environmental and Process Monitoring, Dallas, Nov. 1996, 1-11.
- Mosier, A.R., Duxbury, J.M., Freney, J.R., Heinemeyer, O. und Minami, K. (1996): Nitrous oxide emissions from agricultural fields: Assessment, measurement and mitigation. In: Plant and Soil 181, 95-108.
- Müller, H., J, Gläser, M. und Kuhn, E. (1995): Luftwechselbestimmungen mit Tracer-Gasen. In: Landtechnik 3/95 3, 2.
- Müller, H.-J.; 1993: Messung von Geruchs- und Schadgasemissionen aus Tierhaltungen. In: Technik und Verfahren in der Tierhaltung. Bornimer Agrartechnische Berichte, H. 3, S. 122-147. Potsdam-Bornim, 1993.
- Müller, U., Mosebach, H. und Heise, H.M. (1999): Multivariate Verfahren - Forschungsbericht für das Bundesministerium f. Bildung, Forschung und Technologie. Institut v. Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund.
- Munak, A. (1997): Schriftliche Mitteilung zur Emissionsratenbestimmung in der Landwirtschaft, 1997.
- Musil, R. (o. J): Der Mann ohne Eigenschaften. Roman. Hrsgb.: Adolf Frisé. Rowohlt Verlag GmbH, Reinbeck bei Hamburg, 1987. (Erste Version "in den 30er Jahren" bei Rowohlt erschienen.)
- MVROM (Ministerie van Volkshuisvesting, R.O. en M.) (1993): Groen Label, emissie-arme stallen, beoordelings-richtlijn., Gravenhage, 1993
- Neser, S. (2000): Gasförmige Emissionen aus Haltungssystemen für Legehennen - messtechnische und verfahrenstechnische Verbesserungen - . Dissertation, Institut für Landtechnik der TU München-Weihenstephan, im Druck.
- Neser, S., Depta, G., Gronauer, A. und Schön, H. (1997a): Stoffstrombilanzierung in der Legehennenhaltung. In: Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung, Beiträge zur 3. Internationalen Tagung 11-12 März 1997, Kiel. Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, 397-404.
- Neser, S., Depta, G., Stegbauer, S., Gronauer, A. und Schön, H. (1997b): Mass Balance of the Compounds Nitrogen and Carbon in Housing Systems for Laying Hens. In: Proceedings of the International Symposium Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities, Vinkeloord, Niederlande, 6. - 10. Oktober 1997. Bd. 1. (Hrsg.: Voermans, J.A.M. und Monteny, G.J.) NVTL, Rosmalen 1997

- Oldenburg, J, Pessara, H., Thölking, L. und Brenner, Klaus-V. (1992): Lässt sich die Ammoniakemission senken? In: Deutsche Geflügelwirtschaft und Schweineproduktion (1992), Heft 3.
- Ouwerkerk, E.N.J.van (1993): Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen. Bd. 16. Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, Dienst Landbouwkundig Onderzoek (DLO), Wageningen. 178 Seiten.
- Ouwerkerk,van, E.N.J. und Pedersen, S. (1994): Application of the carbon dioxide mass balance method to evaluate ventilation rates in livestock buildings. In: Proceedings XII World Congress on Agricultural Engineering, Milano, August 29 - September 1, 1994. CIGR - General secretariat, Merelbeke, Belgium, 516-529.
- Paaß, F. (1993): Ammoniakemissionen nach Gülledüngung auf Grünland. Dissertation, Bonn. 128 Seiten.
- Pain, B.F., Thompson, R.B., Rees, Y.J. und Skinner, J.H. (1989): Reducing gaseous lossing of nitrogen from cattle slurry applied to grassland by the use of additives. In: J.Sci.Food Agric., 141-153.
- Petersen, W.B. und Rumsey, E.D. (1987): User's guide for PAL 2.0 (abbr.) - a gaussian plume algorithm for point, area and line sources. Tech. Rep. EPA 600/8-87/009, US-EPA, Research Triangle Park, NC 27711
- Phillips, V.-R., Holden, M.-R., White, R.-P., Sneath, R.-W., Demmers, T.-G.-M. und Wathes, C.-M. (1995): Measuring and reducing gaseous and particulate air pollution from UK Livestock buildings. In: 7th International Symposium on Agricultural and Food Processing Wastes (ISAFPW95); Chicago, 18-20 June 1995, Chicago, 1995.
- Phillips, B., Brown, D., Russwurm, G., Childers, J., Thompson, E. und Tussey, L. (1997): Non-Linear FTIR Open Path Data Reduction Algorithm. In: Spectroscopic Atmospheric Monitoring techniques. Ausgb. Proceedings of SPIE Bd. 3106. (Hrsg.: Schäfer, K.) SPIE, Bellingham, 33-43.
- Piccot, S.D., Masemore, S.S., Lewis-Bevan, W., Ringler, E.S. und Harris, D.B. (1996): Field Assessment of a New Method for Estimating Emission Rates from Volume Sources Using Open-Path FTIR Spectroscopy. In: Journal of the Air & Waste Management Association 46, 159-171.
- Raatschen, W. (1995): Tracergasmessungen in der Gebäudetechnik - Luftaustausch -Messung und Simulation. In: gi - Gesundheitsingenieur, 116, Hefte 2 und 3, 22.
- Rank, M. (1988): Untersuchungen zur Ammoniakverflüchtigung nach Gülledüngung (Dissertation). Freising-Weihenstephan. 108 Seiten.
- Reitz, P. (2000): Untersuchungen zur Reduzierung der Ammoniakemissionen nach der Ausbringung von Rinderflüssigmist auf Grünland. Dissertation Dr.-Ing. agr., Universität Hohenheim. Inst. f. Agrartechnik, Universität Hohenheim, Stuttgart. 163 Seiten.
- Richardson jr., R.T., Yang, H. und Griffiths, P.R. (1998a): Effects of Detector Nonlinearity on Spectra Measured on Three Commercial FT-IR Spectrometers. In: Applied Spectroscopy 52/4, 572-578.
- Richardson, R., Yang, H. und Griffiths, P. (1998b): Evaluation of a Correction for Photometric Errors in FT-IR Spectrometry Introduced by a Nonlinear Detector Response. In: Applied Spectroscopy 52, Nr. 4, 565-571.
- Røm, H.B. (1994): Evaluation of Photoacoustic Ammonia Detection in Livestock Buildings, Report N. 94-C-032 of AGENG Milano
- Rothman, L.S., Rinsland, C.P., Goldman, A., Massie, S.T., Edwards, D.P., Flaud, J.M., Perrin, A., Camy-Peyret, C., Dana, V., Mandin, J.Y., Schroeder, J., McCann, A., Gamache, R.R., Wattson, R.B., Yoshino, K., Chance, K.V., Jucks, K.W., Brown, L.R., Nemtchinov, V. und Varanasi, P. (1998): The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition. In: Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 60, 665-710.

- Russwurm, G.M. und Childers, J.W. (1996): FT- IR Open Path - Monitoring Guidance Document. ManTech Environmental Technology Inc., Research Triangle Park, North Carolina, USA. 120 Seiten.
- Russwurm, G.M. (1997): Methodological questions in application of spectroscopic techniques. In: Spectroscopic Atmospheric Monitoring Techniques. Ausgb. Proceedings of SPIE Bd. 3106. (Hrsg.: Schäfer, K.) SPIE, Bellingham, 2-6.
- Ryden, J.C. und McNeill, J.E. (1984): Application of the Micrometeorological Mass Balance Method to the Determination of Ammonia Loss from a Grazed Sward. In: J.Sci.Food Agric. 15, 1311-1317.
- Schäfer, K., Haus, R. und Heland, J. (1994): Inspection of non-CO₂ Greenhouse Gases from emission sources and in ambient air by Fourier-Transform-Infrared-Spectrometry: Measurements with FTIS-Maps. Environmental Monitoring & Assessment 31. In: Non-CO₂ Greenhouse-Gases: Why and How to Control, Proceedings of an International Symposium, Maastricht, NL. Ausgb. Environmental Monitoring & Assessments Bd. 31. (Hrsg.: van Ham, J., Jansen, L.J.H.M. und Swart, R.J.) Kluwer academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 191-196.
- Schäfer, K., Steinecke, I., Reitebuch, O., Emeis, S., Depta, G., Naser, S., Gronauer, A., Seedorf, J. und Hartung, J. (1997): Test von Ausbreitungsmodellen zur Emissionsratenbestimmung aus diffusen landwirtschaftlichen Quellen. In: Bau, Technik und Umwelt in der Landwirtschaftlichen Nutztierhaltung. Beiträge zur 3. Internationalen Tagung, 11-12 März 1997, Kiel. Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, 414-421.;
- Schäfer, K., Steinecke, I., Emeis, S., Stockhause, M., Sussmann, R., Trickl, T., Reitebuch, O., Hoechstetter, K., Sedlmaier, A., Depta, G., Gronauer, A., Seedorf, J. und Hartung, J. (1998): Inverse modelling on the basis of remote sensing to determine emission rates. In: Meteorologische Zeitschrift 7, 7-10.
- Schäfer, K., Heland, J., Emeis, S., Hoffmann, H., Reitebuch, O., Sedlmaier, A. und Stockhause, M. (1999): Berührungslose Bestimmung von Emissionsquellstärken mit bodengebundener Fernerkennung: Neue Ergebnisse und Validierung. In: VDI Berichte 1443, 707-718.
- Schirmer, P. und Kutzbach, H.-D. (1997): Messung von Ammoniakemissionen mit einem Windtunnel nach der Ausbringung von Flüssigmist auf Grünland. In: Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft. Frühjahrstagung Münster 1997. AP1 Landwirtschaft und Klima. Physik-Verlag, Münster, 1035
- Scholten, R., Klarenbeek, J.V. und Bruins, M.A. (1988): Control of ammonia emissions with biofilters and bioscrubbers. In: Volatile emissions from livestock farming and sewage operations. (Hrsg.: Nielsen, V.C., Voorburg, J.H. und L'Hermite, P.) Elsevier applied science, London and New York, 196-208.
- Seinfeld, J.H. und Pandis, S.N. (1998): Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc., Canada. 1326 Seiten.
- Smith, K.A., Clayton, H., Arah, J.R.M., Christensen, S., Ambus, P., Fowler, D., Hargreaves, K.J., Skiba, U., Harris, G.W., Wienhold, F.G., Klemendsson, L. und Galle, B. (1994): Micrometeorological and chamber methods for measurement of nitrous oxide fluxes between soils and the atmosphere: Overview and conclusions. In: Journal of geophysical research 99, 16,541-16,548.
- Sneath, R.W., Holden, M.R., Phillips, V.R., White, R.P., Wathes, C.M. (1996): An Inventory of Emissions of Aerial Pollutants From Poultry Buildings in the UK in International Conference on Air Pollution from Agricultural Operations, Kansas City, Missouri, 1996
- Sommer, S.G. (1992): Ammonia evaporation from cattle and pig slurry. In: Plant Nutrition, 34-37.
- Sommer, S.G., Christensen, B.T., Nielsen, N.E. und Schjørring, J.K. (1993): Ammonia volatilization during storage of cattle and pig slurry: effect of surface cover. In: Journal of Agricultural Science 121, 63-71.

- Söntgerath, B.; Döhler, H.; Kuhn, E. (1992): Wirtschaftsdüngeranfall - Jährliche Anfallmengen von Wirtschaftsdüngern tierischer Herkunft in der Bundesrepublik Deutschland. *Landtechnik* 7/8 1992, 47. Jahrg., Darmstadt.
- Stegbauer, B. (1996): Eignungstest verschiedener Ammoniakmessgeräte auf ihre Einsatztauglichkeit für Langzeitmessungen in Ställen. Dipl.-Ing. agr. Diplomarbeit, Institut für Landtechnik der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau an der Technischen Universität München. 119 p.
- Stegbauer, B., Nesper, S., Grotz, W., Gronauer, A. und Schön, H. (1998): Qualitativer Vergleich von NH₃-Betriebsmesstechniken - Dauermessungen im Stallbereich. In: *Landtechnik* 53, 2, 70-71.
- Stockhause, M. (2000): Bestimmung von Emissionsraten diffuser Quellen mit Hilfe inverser Modellierung. Dissertation, Meteorologisches Institut der Universität Hamburg. 113 p.
- Svensson, L. (1994): Ammonia volatilization following application of livestock manure to arable land. *Journal agricultural Engineering Research* 58, 241-260.
- Thomas, E.V. und Haaland, D.M. (1990): Comparison of Multivariate Calibration Methods for Quantitative Spectral Analysis. In: *Analytical Chemistry* 62, 1091-1099.
- Tatry, V., Bocquet, N. Menard, T. Nomine (1999): Experimental underground facility to evaluate optical remote sensing instruments. In: *Quality Assurance and Standardization of Optical Remote Sensing Methods, Proceedings of SPIE Bd. 3821* (Hrsg.: Weber, K.), SPIE, Bellingham, Art.-Nr. 3821-65, im Druck.
- Thompson, R.B., Ryden, J.C. und Lockyer, D.R. (1986): Fate of nitrogen in cattle slurry following surface application or injection to grassland. In: *Journal of Soil Science* 38, 689-699.
- U.S.-EPA (1996): Long path open path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases, Compendium Method TO-16, U.S.-EPA.
- UBA (Umweltbundesamt) (1996): Zitiert in: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.) (1996): Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag - Sechster Immissionsschutzbericht der Bundesregierung. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Bonn, 1996.
- Van der Weerden, T.J., Moal, J.F., Martinez, J., Pain, B.F. und Guiziou, F. (1996): Evaluation of the Wind-Tunnel Method for Measurement of Ammonia Volatilization from Land. In: *Journal agricultural Engineering Research* 64, 11-14.
- Van den Weghe, H., Kaiser, S., Arkenau, E.F., Wickler, C., Hartwig, A. (1998): Assessment of a New Deep Litter System and a Slatted Floor Housing System for Fattening Pigs on Indoor Air Quality Animal Behaviour and Systematic Injuries. In: *Proceedings of the 49th Annual Meeting of the European Association for Animal Production*, 24.-27. August 1998, Warschau.
- VDI/VDE (1983): Netzmessungen in Strömungsquerschnitten, Bestimmung des Gasstromes in Leitungen mit Kreis-, Kreisring- oder Rechteckquerschnitt. In: *VDI/VDE-Handbuch Messtechnik I, VDI-Handbuch Energietechnik* 2640, Blatt 3, 3-36.
- VDI (1975): Kommission Reinhaltung der Luft: Messung gasförmiger Emissionen, Messen der Kohlenwasserstoff-Konzentration, Flammen-Ionisations-Detektor (FID). In: *VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft* VDI 3481, Blatt 1, 1-4.
- VDI (1987): Kommission Reinhaltung der Luft: Grundlagen zur Kennzeichnung vollständiger Messverfahren – Begriffsbestimmungen. In: *VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft Band 5, VDI 2449, Blatt 2*.
- VDI (1995): Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. Arbeitsgruppe Prüfkriterien von Meßverfahren, A.M.S. (1995): Prüfkriterien von Meßverfahren. Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für die Messung gasförmiger Schadstoffe (Immission). In: *VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5 VDI 2449, Blatt 1, (Neufassung)*.

- VDI (1998): VDI 4211. Fernmeßverfahren - Messungen in der bodennahen Atmosphäre nach dem FTIR-Prinzip - Messen gasförmiger Emissionen und Immissionen - Grundlagen. In: VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5 VDI 4211, Blatt 1, 39.
- Velthof, G.L., Jarvis, S.C., Stein, A., Allen, A.G. und Oenema, O. (1996): Spatial Variability of Nitrous Oxide Fluxes in Mown and Grazed Grasslands on a Poorly Drained Clary Soil. In: Soil Biology Biochemie 28 (9), 1215-1225.
- Walter, A., Falk, R. und Kutzbach, H.-D. (1994): Windtunnelsystem zur Messung der Ammoniakemission. In: Landtechnik - Fachzeitschrift für Agrartechnik und ländliches Bauen 49, 364-365.
- Weber, K., Ropertz, A., Lamp, T. und Haren van, G. (1999): Neuere Entwicklungen bei der FTIR-Langwegabsorptionsspektroskopie zur Messung von Luftverunreinigungen. In: VDI 1443, 269-305.
- Wiebe, H.A., Anlauf, K.G., Tuazon, E.C., Winer, A.M., Biermann, H.W., Appel, B.R., Solomon, P.A., Cass, G.R., Ellestad, T.G., Knapp, K.T., Peake, E., Spicer, C.W. und Lawson, D.R. (1990): A comparison of measurements of atmospheric ammonia by filter packs, transition-flow reactors, simple and annular denuders and fourier transform infrared spectroscopy. In: Atmospheric Environment 24A, .
- Wilson, J.D. und Shum, W.K.N. (1992): A re-examination of the integrated horizontal flux method for estimating volatilisation from circular plots. In: Agricultural and Forest Meteorology 57, 281-295.
- Wilson, J.D., Catchpole, V.R., Denmead, O.T. und Thurtell, G.W. (1983): Verification of a simple micrometeorological method for estimating the rate of gaseous mass transfer from the ground to the atmosphere. In: Agricultural Meteorology 29, 183-189.
- Wilson, J.D., Thurtell, G.W., Kidd, G.E. und Beauchamp, E.G. (1982): Estimation of the Rate of Gaseous Mass Transfer from a Surface Source Plot to the Atmosphere. In: Atmospheric Environment 16, No. 8, 1861-1867.

Wilson, J.D., Thurtell, G.W., Kidd, G.E. und Beauchamp, E.G. (1982): Estimation of the Rate of Gaseous Mass Transfer from a Surface Source Plot to the Atmosphere. In: Atmospheric Environment 16, No. 8, 1861-1867.

A Anhang

Programm zur Korrektur der Detektornichtlinearität

Dieses Programm verwendet den in Kapitel 5.1.2.5.2.3 geschilderten Algorithmus zur Korrektur der Detektornichtlinearität und der Eigenstrahlung. Gleichzeitig können Wellenzahlsegmente ausgeblendet werden, um die Auswertung darin zu verhindern.

Im folgenden wird der Programmcode in Array Basic wiedergegeben.

```
'Nichtlin-Korrektur gd
'
'Direkte Korrektur des Interferogrammes mit Param aus Spektralvergleichen
'Abzug des Eigenstrahlungsspektrums eingebaut
'Version 46.2

free
dim zeile(256) 'Menüzeilen
dim spc(256) '#s Name - wird am Schluss vor Abspeichern geändert
dim listfile(256) 'zu bearbeitende Files
dim listfile2(256) 'w.o., nur Pfad alleine
dim name(50) 'w.o., nur ohne Pfad
dim ipo(256) 'Name des für die Auflösungsangleichung/Kopie herangezogenen Spektrums
dim ipo2(256) 'w.o., nur Pfad alleine
dim loginfo(300) 'Audit trail infos
dim sppfad(250) 'Pfad der zu speichernden Dateien
dim logfile(256) 'Name und Pfad logdatei
dim logtab(256) 'w.o., nur csv-Format
dim logbin(256) 'Vorbelegungen
dim esigram(256) 'Name des Eskorr-I'grams
dim esigram2(256) 'w.o., nur Pfad alleine
dim refigram(256) 'Name und Pfad der Eigenstrahlungsreferenz; nach dem Laden in refspc
dim refigram2(256) 'w.o. ...
kfak = 1 'Vorbelegung Faktor für eskorr
ref = FALSE 'Vorbelegung für Indikator Referenzspektrum (FALSE = normales Messigram; TRUE =
Refigram)
binvorh = FALSE
alle = FALSE
ok = FALSE
viewstore
viewload
see
onpaint 21000

1  if getsfile() then noshow : goto 1  'memory slots frei machen

'  Speicherpfad
string sppfad, GETDIR 'momentanes Dateiverzeichnis in $sppfad schreiben
menufile sppfad, " DNK/SEK Vers. 46: Speicherpfad Spektren und Logfiles  [*\]", 8  '8 bie-
tet GETDIR als Voreinstellg an
string logfile = $sppfad + "keekorr46.log"
open #1, $logfile
seek #1, -0      'gehe ans Ende der Datei
print #1, " "
print #1, "Neuer Lauf:"
string logtab = $sppfad + "keekorr46.ssf" 'semi-col. separat. file
onerror 3 'Überspringen, wenn noch nicht vorhanden
open "0", #2, $logtab
seek #2, -0 : print #2, " " : goto 5
3  open #2, $logtab
   print #2, " Name;VDC;a;b;EK-spc;SEK2Fakt;KorrDat;KorrZeit;Ref-spc"

5  'Auslesen der Vorbelegungen
string logbin = $sppfad + "keekorr46.bin" 'Dateiname, Pfad für Vorbelegungs-Datei
onerror 7 'Überspringen, wenn noch nicht vorhanden
open "0", #3, $logbin 'Fehler, wenn nicht vorhanden -> Sprung zu 7
binvorh = TRUE
7  onerror -1 'Wieder auf alle Fehler mit Abbruch reagieren
```

```

'   Mit Eskorr?      Mit Ausblenden?
dialogbeg " DNL/ES Korrektur: Auswahl des Vorgehens "
    dialogloc 1,0,10
    dialogtxt 1,0,0, ".\abicons.dll#11"
    dialogloc 1,30,7
    print "Eigenstrahlungskorrektur vornehmen?"
    print
    dialogloc 1,30,20
    print "(Entstandenes Eigenstrahlungsspektrum wird nicht abgespeichert;"
    print "Referenzspektrum z. Skalierg. d. Eigenstrahlungskorrektur auch nicht)"
    dialogloc 1,70,40
    dialogask esk, 3 + 64, 200, 210, "_Ja_____ _Nein__ _Programmende"
    dialogloc 1,30
    dialogloc 1,70,50
    print
    print " Wellenzahlbereiche ausblenden?"
    print " (Werden im korr. Spektrum auf 0 gesetzt.)"
    dialogloc 2,180
    dialogask wz1, 3, 200, 210, "Segment_&1:_671.0_-_680.0_cm-1?"
    dialogask wz2, 3, 200, 210, "Segment_&2:_723.0_-_750.0_cm-1?"
    dialogask wz3, 3, 200, 210, "Segment_&3:_750.0_-_820.0_cm-1?"
    dialogask wz4, 3, 200, 210, "Segment_&4:_840.0_-_960.0_cm-1?"
    dialogask wz5, 3, 200, 210, "Segment_&5:_970.0_-_1080.0_cm-1?"
    dialogask wz6, 3, 200, 210, "Segment_&6:_1100.0_-_1240.0_cm-1?"
    dialogask wz7, 3, 200, 210, "Segment_&7:_2163.0_-_2220.0_cm-1?"
    dialogask wz8, 3, 200, 210, "Segment_&8:_2770.0_-_2840.0_cm-1?"
    dialogask wz9, 3, 200, 210, "Segment_&9:_2855.0_-_2900.0_cm-1?"
    dialogask wz10, 3, 200, 210, "Segment_&10:_2900.0_-_2965.0_cm-1?"
    dialogask wz11, 3, 200, 210, "Segment_&11:_2996.0_-_3003.0_cm-1?"
    print
dialogend

if (esk = 0) then goto 10
if (esk = 1) then goto 20
if (esk = 2) then goto 1000

'   Vorbereiten Eskorr
10  if (binvorh = TRUE) then input #3, "DUMMY", $esigram
    if (binvorh = TRUE) then string esigram, SETDIR
    menufile esigram, " Interferogramm für Eigenstrahlungskorrektur: *.spc", 8 '8: Vorbelegung
gung
    loadspc $esigram
    dialogon ""
    dialogloc 1,5,10 : print "Eigenstrahlungs-Interferogramm wird transformiert . . ."
    print " "
    dialogoff 20
    'FFT: Start mit Test auf korrekte Lage ZOPD - wenn nicht, Trick: xflip
    zop = index0(abs(#s)-max(#s))
    offset = freq(#s(#zop)) - 2962.204
    if (offset < -1.25) then goto 15
    onerror 15
    compute #s,2 : ok = TRUE : esok = 1 'FFT mit ZF2 und Dreiecksapo / Momentanes #1 und #s
    onerror -1
15  if (ok = TRUE) then 18
    'Fehlerbehandlung, wenn I'gram-Peak nicht in der Mitte
    onerror -1
    ffp1 = getffp() : flp1 = getflp()
    xflip
    compute #s,2
    flp = index(#s(getflp()))
    xflip
    newspc fertig(npts(#s))
    for i = 0 to (npts(#s))
        #s(#i) = #2(#(flp-i))
    next i
    setffp ffp1, flp1
    #2 = #s
    noshow

18  ok = FALSE
    dialogend -20
    if (binvorh = TRUE) then input #3, "DUMMY", $refigram
    if (binvorh = TRUE) then string refigram, SETDIR
    menufile refigram, " Interferogramm f. Referenz z. Eigenstrahlungs-Skalierg.", 8

    'Laden der sonst nötigen Dateien
20  if (esk = 1) then newspc fake(12) 'Nummern der slots nicht durcheinander bringen

```

```

    if (binvorh = TRUE) and (esk = 1) then input #3, "DUMMY", $esigram : input #3, "DUMMY",
$refigram 'Auslesen nicht durcheinander bringen
    if (binvorh = TRUE) then input #3, "DUMMY", $ipo
    if (binvorh = TRUE) then string ipo, SETDIR
    menufile ipo, " Kopie Header (glei. Auflösg., Pfadlg. etc.) u. Auflösg.-angl.: *.spc", 8
    loadspc $ipo 'damit #s und #1
    if (binvorh = TRUE) then input #3, "DUMMY", $listfile
    if (binvorh = TRUE) then string listfile, SETDIR
    menufile listfile, "Zu korrigierende(s) Interferogramm(e): *.spc", 8+2 'Liste der umzu-
wandelnden Dateien laden (2: Liste, + 8: Vorbelegung)
    waiton 'Sanduhr an

'File Header, AuditLog in $ipo schreiben: (Anm: File Header kann auch mit Prozedur aus
absuite ü'nommen werden; nicht nötig, da korr Datei nicht in newspc abgespeichert wird
portout -43, 3 'Audit Compute
DBLOG SPC, -3, "2fach Zerofill, Dreiecksapo"
DBLOG SPC, -3, "Korr der Detektornichtlin durch Abzug von b*Wurzel(I) im I'gram."
if (esk = 0) then portout -43, 19 'Abzug eines Spektrums
if (esk = 0) then string loginfo = "Eigenstrahlungskorrek. d. skalierten Abzug der FT v. "
if (esk = 0) then string loginfo = $loginfo + $esigram
if (esk = 0) then DBLOG SPC, -3, $loginfo
if (esk = 0) then string loginfo = "Referenzinterferogramm zur Skalierg. d. Eigenstr.-
korr: "
if (esk = 0) then string loginfo = $loginfo + $refigram
if (esk = 0) then DBLOG SPC, -3, $loginfo
portout -43, 9 'Audit Resolution match
string loginfo = "Auflösung und Wellenzahlbereich angeglichen an: " + $ipo
DBLOG SPC, -3, $loginfo
DBLOG SPC, -3, "Spektrum zur Skalierung mit 237.4 multipliziert."
if (wz1 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 1 (671.0,680.0) = 0"
if (wz2 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 2 (723.0,750.0) = 0"
if (wz3 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 3 (750.0,820.0) = 0"
if (wz4 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 4 (840.0,960.0) = 0"
if (wz5 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 5 (970.0,1080.0) = 0"
if (wz6 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 6 (1100.0,1240.0) = 0"
if (wz7 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 7 (2163.0,2220.0) = 0"
if (wz8 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 8 (2770.0,2840.0) = 0"
if (wz9 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 9 (2855.0,2900.0) = 0"
if (wz10 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 10 (2900.0,2965.0) = 0"
if (wz11 = 1) then portout -43, 26 : DBLOG SPC, -3, "Segment 11 (2996.0,3003.0) = 0"
string "KORR. SPECTRUM", -6 'Memo

'Schreiben in Vorbelegungsdatei:
open #3, $logbin
strname 2, $listfile2 = $listfile : string $listfile2 = $listfile2 + "*.spc" 'Pfad extra-
hieren, *.spc anhängen
strname 2, $ipo2 = $ipo : string $ipo2 = $ipo2 + "*.spc"
if (esk = 0) then strname 2, $esigram2 = $esigram : string $esigram2 = $esigram2 + "*.spc"
if (esk = 0) then strname 2, $refigram2 = $refigram : string $refigram2 = $refigram2 +
"*.spc"
if (esk = 1) then string $esigram2 = "*.spc"
if (esk = 1) then string $refigram2 = "*.spc"
print #3, $esigram2
print #3, $refigram2
print #3, $ipo2
print #3, $listfile2
close #3

if (esk = 0) then 28
dialogon ""
dialogloc 1,5,10 : print " Korrektur ohne SEK gestartet . . . "
print ""
dialogoff 20
28 dialogon ""
dialogloc 1,5,10 : print " Gestartet mit Korrektur des Referenz-Interferogrammes . . . "
print ""
dialogoff 20

'Sonderbehandlung Referenzspektrum
if (esk = 0) then ref = TRUE : loadspc $refigram
if (esk = 0) then 42

goto 40 'erstes Auslesen der Folgeeinträge in Liste überspringen - erster Eintrag ist
schon drin

'
*****
'***** Liste abarbeiten *****
30 onerror 1000 'Bei Listenende aufhören

```

```

    menufile listfile,"",3
    onerror -1 'Bei sonstigen Fehlern wieder abbrechen
40 if (ref = TRUE) then ref = FALSE
    nexttime = -1
    loadspc $listfile
42 if (ref = TRUE) then esk = 1
    string $spc, -1
    korrl = -1
    newspc orig(npts(#s))
    newspc origram(npts(#s))
    orig = #3
    origram = #3
    'FFT: Start mit Test auf korrekte Lage ZOPD - wenn nicht, Trick: xflip
    zop = index0(abs(orig)-max(orig))
    offset = freq(orig(#zop)) - 2962.204
    if (offset < -1.25) then goto 43
    onerror 43
    compute orig : ok = TRUE : origok = 1
    onerror -1
43 if (ok = TRUE) then 44
    'Fehlerbehandlung, wenn I'gram-Peak nicht in der Mitte
        onerror -1
        'setfile 2
        ffp1 = getffp() : flp1 = getflp()
        xflip
        compute orig
        flp = index(orig(getflp()))
        xflip
        newspc fertig(npts(orig))
            for i = 0 to (npts(orig))
                #s(#i) = orig(#(flp-i))
            next i
        setffp ffp1, flp1
        orig = #s
        noshow
        'setfile 1
44 ok = FALSE
    nlm = sum(orig(37.5,300)) 'Nichtlin-maß des akt Spektrums
    if (nlm < 2) then gosub 10000 'keine Korr vornehmen und das anzeigen!
    if (nlm < 2) then goto 400
'
    *** Faktorenberechnung ***

    'Wurzelspektrum:
    free ysqr, yorig
    VDC = min(origram) * (-2) 'Offset bei Modulationsgrad 0,5
    mu = 2 'Mindestanzahl an Punkten für linearen Fit
    Anz = npts(orig(50,250))

    free tx, ty : dim tx(Anz),ty(Anz) 'Arrays für x, y der Eingabedaten für den Fit
    newspc sqr(npts(origram))
        sqr = sqrt(origram + VDC)
        'FFT: Start mit Test auf korrekte Lage ZOPD - wenn nicht, Trick: xflip
        zop = index0(abs(sqr)-max(sqr))
        offset = freq(sqr(#zop)) - 2962.204
        if (offset < -1.25) then goto 100
        onerror 100
        compute sqr : ok = TRUE
        onerror -1
100 if (ok = TRUE) then 150

        'Fehlerbehandlung, wenn I'gram-Peak nicht in der Mitte
        onerror -1
        ffp1 = getffp() : flp1 = getflp()
        xflip
        compute sqr
        flp = index(sqr(getflp()))
        xflip
        newspc fertig(npts(sqr))
            for i = 0 to (npts(sqr))
                #s(#i) = sqr(#(flp-i))
            next i
        setffp ffp1, flp1
        sqr = #s
        noshow

150 ok = FALSE

```

```

newspc bereich(npts(#s))
  bereich = #2(50,250)
  tx = bereich.x
  ty = row(bereich)
noshow 'bereich
noshow 'sqr

free ym,sm,cm : dim ym(mu,1),sm(mu,1),cm(mu,mu)

'Belegen der Matritzen:
for i = 0 to mu-1
  for j = 0 to mu-1
    cm(i,j) = sum(tx^(i+j))
  next j
next i
for i = 0 to mu-1
  ym(i,0) = sum((tx^i)*ty)
next i

'Lösungsmatrix:
invert cm
sm = cm [#] ym
ysqr = sm(0,0)

'Originalspektrum (orig schon vorher erzeugt)
newspc bereich(npts(#s))
  bereich = orig(50,250)
  tx = bereich.x
  ty = row(bereich)
noshow 'bereich

free ym,sm,cm : dim ym(mu,1),sm(mu,1),cm(mu,mu)

'Belegen der Matritzen:
for i = 0 to mu-1
  for j = 0 to mu-1
    cm(i,j) = sum(tx^(i+j))
  next j
next i
for i = 0 to mu-1
  ym(i,0) = sum((tx^i)*ty)
next i

'Lösungsmatrix:
invert cm
sm = cm [#] ym
yorig = sm(0,0)

'
  *** Korrektur ***
  b = -yorig / ysqr
  #3 = #3 + (sqrt(#3 + VDC) * b)
400 'FFT: Start mit Test auf korrekte Lage ZOPD - wenn nicht, Trick: xflip
  zop = index0(#3-max(#3))
  np = npts(#3)
  if (zop < (np/2)-50) then goto 430
  onerror 430
  compute #3,2 : ok = TRUE 'FFT mit 2fach Zerofill und Dreiecksapo
  onerror -1

430 if (ok = TRUE) then 450
  'Fehlerbehandlung, wenn I'gram-Peak nicht in der Mitte
  onerror -1
  setfile 3 'mache #3 zu #s für getXXX unten
  ffpl = getffp() : flpl = getflp()
  xflip
  compute #3,2
  flp = index(#3(getflp()))
  xflip
  newspc fertig(npts(#3))
  for i = 0 to (npts(#4))
    #s(#i) = #4(#(flp-i))
  next i
  setffp ffpl, flpl
  #4 = #s
  noshow
  setfile 1

```

```

450   ok = FALSE 'Bestimmung von a und Korrektur zur alten Intensität - nötig für Eigenstrahlungsabzug
      'FFT: Start mit Test auf korrekte Lage ZOPD - wenn nicht, Trick: xflip
      zop = index0(abs(origram)-max(origram))
      offset = freq(origram(#zop)) - 2962.204
      if (offset < -1.25) then goto 455
      onerror 455
      compute origram,2 : ok = TRUE 'FFT diesmal mit Dreiecksapo und ZF2
      onerror -1

455 if (ok = TRUE) then 460   'Fehlerbehandlung, wenn I'gram-Peak nicht in der Mitte
      ffpl = getffp() : flp1 = getflp()
      xflip
      compute origram,2
      flp = index(origram(getflp()))
      xflip
      newspc fertig(npts(origram))
      for i = 0 to (npts(origram))
        #s(#i) = origram(#(flp-i))
      next i
      setffp ffpl, flp1
      origram = #s
      noshow
      onerror -1

460 ok = FALSE
      a = sum(origram)/sum(#3)
      #3 = #3 * a
      nlmwork = sum(#3(37.5,300))
      if (ref = TRUE) then refi = sum(#3(430,431.25)) + sum(#3(448.25,449.5)) +
sum(#3(498.5,501.5)) + sum(#3(509.5,510.5))
      noshow 'origram aus Speicher
      noshow 'orig aus Speicher; jetzt ist zu korr spc #1 und #s

      'Eigenstrahlungskorrektur SEK2
      if (esk = 1) then 480 'überspringen wenn ohne SEK
      messi = sum(#1(430,431.25)) + sum(#1(448.25,449.5)) + sum(#1(498.5,501.5)) +
sum(#1(509.5,510.5))
      kfak = messi / refi
      #1 = #1 - (#3 * kfak)

480 '          *** Logdatei anlegen ***
      print #1, " "
      print #1, " Spektrum: "; $spc; " am "; clock(-5);".";clock(-6);".";clock(-7); " um ";
clock(-4);".";clock(-3);".";clock(-2)
      if (nlm < 2) then print #1, "nlm orig < 2 - KEINE KORREKTUR DURCHGEFÜHRT! "
      if (ref = TRUE) and (nlm >= 2) then print #1, "Referenz für SEK2 - Korrekturfaktoren:"
      if (ref = FALSE) and (nlm >= 2) then print #1, "Korrekturfaktoren:"
      if (nlm >= 2) then print #1, "VDC: "; VDC; " a: "; a; " b: "; b; " nlmwork: "; nlmwork;
" nlm orig: "; nlm
      if (esk = 0) then print #1, "SEK2 mit: "; $esigram; " mal Fakt. "; kfak
      if (esok = 0) then print #1, "SEK2-spc mit XFLIP"
      if (origok = 0) then print #1, "Orig mit XFLIP"
      if (nlm < 2) then print #2, " "; $spc; " "; "KEINE KORREKTUR"; " "; " "; " "; " "; " "; " ";
clock(-5);".";clock(-6);".";clock(-7); " "; " "; clock(-4);".";clock(-3);".";clock(-2)
      if (esk = 0) and (nlm >= 2) then print #2, " "; $spc; " "; VDC; " "; a; " "; b; " "; $e-
sigram; " "; kfak; " "; clock(-5);".";clock(-6);".";clock(-7); " "; clock(-4);".";clock(-
3);".";clock(-2); " "; $refigram
      if (esk = 1) and (nlm >= 2) and (ref = FALSE) then print #2, " "; $spc; " "; VDC; " "; a;
" "; b; " "; "(ohne SEK)"; " "; "(ohne SEK)"; " "; clock(-5);".";clock(-6);".";clock(-7);
" "; clock(-4);".";clock(-3);".";clock(-2); " ";
      if (ref = TRUE) and (nlm >= 2) then print #2, " "; $spc; " "; VDC; " "; a; " "; b; " ";
"(SEK-Ref)"; " "; "(SEK-Ref)"; " "; clock(-5);".";clock(-6);".";clock(-7); " "; clock(-
4);".";clock(-3);".";clock(-2); " ";

      if (nexttime = false) then dialogend -20 'Startanzeige ausschalten
      if (ref = TRUE) then noshow
      if (ref = TRUE) then esk = 0
      if (ref = TRUE) then 40 'fertig korrigiert, ist aus Speicher gelöscht

'          *** Neues Spektrum Achse korrigieren, ausblenden, anzeigen, mit Memo, Audit
Log abspeichern ***
      'Achsenkorr, Skalierung:
      setffp 3.96E-13,11848.94
      #1 = intrp(#2,#1)
      #1 = #1 * 237.4
      'Ausblenden

```

```

if (wz1 = 1) then #1(671.0,680.0) = 0
if (wz2 = 1) then #1(723.0,750.0) = 0
if (wz3 = 1) then #1(750.0,820.0) = 0
if (wz4 = 1) then #1(840.0,960.0) = 0
if (wz5 = 1) then #1(970.0,1080.0) = 0
if (wz6 = 1) then #1(1100.0,1240.0) = 0
if (wz7 = 1) then #1(2163.0,2220.0) = 0
if (wz8 = 1) then #1(2770.0,2840.0) = 0
if (wz9 = 1) then #1(2855.0,2900.0) = 0
if (wz10 = 1) then #1(2900.0,2965.0) = 0
if (wz11 = 1) then #1(2996.0,3003.0) = 0

'Anzeigen
setleft 0, 5000
setmin -5, 90
see
printline 1
strname 4, $name = $spc
pauseoff
print "VDC: "; VDC; " a: "; a; " b: "; b; " nlmwork: "; nlmwork; " nlm orig: "; nlm; "
von: "; $name; " SEK2_Fakt.: "; kfak
if (esok = 1 and origok = 1) then print "FFT: ohne Tricks..." : origok = 0
if (esok = 0 and origok = 0) then print "FFT: SEK-I'gram und Mess-I'gram mit XFLIP"
if (esok = 1 and origok = 0) then print "FFT: Mess-I'gram mit XFLIP"
if (esok = 0 and origok = 1) then print "FFT: SEK-I'gram mit XFLIP" : origok = 0

'Speichername:
if (esk = 0) then string $spc = "ekwk46_" + $name else string $spc = "wk46_" + $name
string $spc = $spfad + $spc

onerror 500 'Sprung zu speichern, wenn noch nicht vorhanden
if alle = TRUE then 500 'alle überschreiben eingeschaltet
open "O", #4, $spc 'Fehler, wenn nicht vorhanden -> Sprung zu Speichern
onerror -1 'Wieder auf alle Fehler mit Abbruch reagieren

' Überschreiben?
close #4
beep : waitoff 'Sanduhr aus
dialogbeg " Korrigiertes Spektrum mit gleichem Dateinamen schon vorhanden!"
  dialogloc 1,0,10
  dialogtxt 1,0,0, ".\abicons.dll#11"
  dialogloc 1,30,7
  dim dosstring(300)
  string dosstring = "Spektrum: "
  string dosstring = $dosstring + $spc
  print $dosstring
  free dosstring
  print
  dialogloc 1,30,20
  print " Überschreiben oder nächste Korrektur in Liste?"
  dialogloc 1,70,30
  dialogask mc, 3 + 64, 200, 210, "Überschreiben __Nächste__ Alle überschreiben"
  print " (Mit ESC kann das Programm abgebrochen werden)"
  print " "
dialogend : waiton 'Sanduhr wieder an

if mc = 0 then goto 500 ' Ü'schreiben
if mc = 2 then alle = TRUE : goto 500 'Alle überschreiben
if mc = 1 then noshow : goto 30 ' Speichern überspringen, nächstes I'gram

500 onerror -1
#2 = #1 '#2 ist Header-spc
noshow 'korr spc aus Speicher -> Header-spc ist #1 und #s
savespc $spc 'Speichern/Überschreiben

goto 30 'Gehe zu nächstem Interfero in Liste

' *****
' *** Ende der Schleife ***

1000 !Tone
noshow 'ipo (Angleich-spc)
noshow 'eskor-spc
close #1 'Logdatei schließen
close #2
string spfad, SETDIR 'Verzeichnis für das nächste mal setzen
waitoff
dialogbeg

```

```

if (esk = 2) then print "Programm wurde abgebrochen."
if (esk <> 2) and (mc <> 2) then print "FERTIG!"
print ""
if (korr1 = true) then print "Soll das letzte korrig. Spektrum angezeigt werden?"
print ""
dialogend

loadspc $spc
setleft 0, 5000
setmin -5, 90
see

end

10000 'Falls es sich um ein schon korr oder ES-spc handelt:
b = 0 : VDC = 1
beep
dialogoff -20
waitoff
dialogon ""
dialogloc 1,5,10 : print " Korrekturfaktor auf 0 gesetzt! "
print " Eigenstrahlungsspektrum? Schon korrigiert? "
print ""
dialogoff 5, 3 '5 sec sichtbar
beep
waiton
return

21000
see
return

```

Faktoren für die Beer-Korrektur (BK)

Gas	ppmm	ppmm ²	ppmm ³
H ₂ O	1,12970759	1,6631E-07	
CO ₂	1,01291495	1,9121E-07	
N ₂ O	1,13330412	-0,01048341	0,00011798
CH ₄	1,12292367	-4,8126E-05	5,5859E-08
NH ₃	1,20165374	-5,3658E-05	1,0045E-07