

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.

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