

Ein mobiles System zur on-line-Messung der NO_x (NO , NO_2)-Ausgasung aus Böden

Ch. Holtermann

A transportable system for the on-line-measurement of NO_x (NO , NO_2)-emission from soils

1. Einleitung

In der vorindustriellen Zeit waren die Stickoxidemissionen auf natürliche Quellen, u. a. die Nitrifikation und Denitrifikation in Böden, Vegetationsbrände und Gewitterentladungen beschränkt. Sie stellten für die Stabilität der Ökosysteme keine Gefahr dar. Mit der steigenden Verbrennung von Energieträgern in Industrie, Verkehr, Energieerzeugung usw. und der Ausbreitung und intensiven Bewirtschaftung der landwirtschaftlichen Flächen erfolgte ein starker Anstieg der Emissionen. Die Auswirkungen sind für manche

Ökosysteme sehr belastend. NO und NO_2 haben katalytische Funktion bei der troposphärischen Ozonbildung. Sie sind in der Folge auch an der Produktion des sauren Regens (HNO_3) beteiligt. N_2O wirkt am Abbau des stratosphärischen Ozons mit (BECKER et al., 1985; KRAPPENBAUER et al., 1990; KRAPPENBAUER und HOLTERMANN, 1993; WARNECKE, 1991 u. viele andere).

Die Abschätzung der derzeit global emittierten NO_x -Mengen variiert zwischen 13 Millionen Tonnen (MÉGIE, 1991) und 80 Millionen Tonnen (nach verschiedenen Autoren bei CONRAD, 1990; siehe Tabelle 1).

Summary

Nitrogen oxides (NO_x , NO and NO_2) play an essential part in the generation of tropospheric ozone. Combustion processes occurring in industry, traffic etc have been known for a long time to be a source of NO emissions. On the other hand, knowledge about the amount of NO released by soil ecosystems has been insufficient. In order to bring reliable results of NO emissions from soil ecosystems, a transportable NO_x -emission measuring system was developed by the Universität für Bodenkultur (University of Agricultural Sciences, Vienna) for use in the field. This system allows to measure the effects of soil fertilising measures, cultivation methods etc. and its corresponding release of NO_x emissions. Additionally, measurement of the most important abiotic soil parameters and climatic parameters can be performed. In most cases, the system is set-up in a way for continuous measurement, for example, monitoring and registration of annual NO_x -emissions are possible. The system has proved to be functional with achieved positive results.

Key words: NO_x -on-line-measuring system, nitric oxide emission, field measurements.

Zusammenfassung

Die Stickoxide (NO und $\text{NO}_2 = \text{NO}_x$) sind u. a. entscheidend bei der troposphärischen Ozonbildung beteiligt. Als NO -Emissionsquellen sind Verbrennungsprozesse in Industrie, Verkehr etc. seit langem bekannt. Die Ausgasung von NO aus Bodenökosystemen ist dagegen meßtechnisch nur sehr unzureichend erfaßt. Das von der Universität für Bodenkultur entwickelte transportable System zur Messung der NO_x -Emissionen aus Böden ermöglicht es, die Auswirkungen von Düngemaßnahmen, Bewirtschaftungsformen etc. auf die NO_x -Ausgasung zu messen. Gleichzeitig wurden auch die wichtigsten abiotischen Boden- und Klimaparameter erhoben. Das System ist so konzipiert, daß permanente Messungen, also die Erfassung eines Jahresganges der NO_x -Ausgasung möglich sind. Über Meßergebnisse wurde der Nachweis der Funktionalität des Systems erbracht.

Schlagworte: NO_x -on-line-Meßsystem, Stickoxidemission, Feldmessung.

Tabelle 1: Globale Quellen für NO_x (TgN/Jahr) (CONRAD, 1990)Table 1: Global sources für NO_x (TgN/year) (CONRAD, 1990)

Quelle	Enhalt und Drummond (1982)	Crutzen (1983)	Stedman und Shetter (1983)	Logan (1983)
Verbrennung fossiler Brennstoffe	8–19	12–20	18–22	14–28
Verbrennung der Biomasse	6–16	10–40	2–15	4–24
Blitze	2–8	1–10	2–6	2–20
Stratosphärischer Eintrag	1		1–2	< 1
Böden	1–10	1–15	5–20	4–16
Gesamt	19–59	24–85	27–67	26–99

Stickoxidemissionen führen zu trockener und feuchter Deposition in den terrestrischen Ökosystemen. Dabei können bis zu 50 kg Reinstickstoff pro ha und Jahr in der Nähe von Großemittenten, wie Massentierhaltungen (Ammoniakfreisetzung), Ballungsräumen (Verbrennung fossiler Brennstoffe) und stark befahrenen Verkehrswegen (KFZ-Abgase) eingetragen werden. Eine zusätzliche Quelle der Stickstoffzufuhr in die Böden bildet die, besonders in den Industriestaaten angewendete, intensive Düngung landwirtschaftlicher Flächen. Es ist kaum geklärt, wieviel Stickstoffverbindungen bei der Ausbringung von Gülle, aber auch anderer Düngemittel in die Atmosphäre ausgasen. Von den Auswirkungen der intensiven Stickstoffdüngung ist nur die Auswaschung ins Grundwasser einigermaßen dokumentiert. Die gasförmigen Emissionen, sowohl aus der Düngung landwirtschaftlicher Böden, als auch über Recycling eingetragener Stickoxide aus der Atmosphäre in "natürliche" Böden sind geschätzte Werte, bzw. sind nur über geringe Stichprobenanzahlen abgesichert.

In Tabelle 2 ist nach DAVIDSON (1991) ein globales Budget für die biogenen Emissionen von NO wiedergegeben. Die Werte beruhen auf 23 Versuchsergebnissen. Das erscheint für ein globales Budget eher wenig. 44 % des Festlandes sind dabei nicht berücksichtigt.

LOGAN (1983) hat u. a. bei zwei Versuchen NO-Flüsse aus den Böden von Savannen in Venezuela nachgewiesen.

Die Entwicklung und der Bau des hier beschriebenen Meßsystems hatte das Ziel eine Möglichkeit zu schaffen, um

- im Feldeinsatz an mehreren Versuchsstandorten Messungen durchführen zu können,
- eine Dauerregistrierung der Emissionswerte von NO_x der einzelnen Versuchspartellen sowie der Klima- und Bodenparameter mit hinreichender Genauigkeit zu ermöglichen,
- die Emission von NO_x aus dem Boden im Vergleich von verschiedenen Düngervarianten mit unbehandelten Flächen (mit oder ohne Feldfrucht) zu erfassen,

– aufgrund der Meßergebnisse durch Änderungen von Bewirtschaftungsmaßnahmen eine Reduktion der NO_x-Ausgasung zu erreichen.

2. Aufbau und Funktionsweise des mobilen NO_x-Meßsystems

Das System besteht aus:

- einem Meßbus, bestückt mit dem Stickoxidmeßgerät (es wird jeweils der NO- und NO_x (NO + NO₂) Gehalt gemessen), der Probenluftsteuerung, den Kalibriereinrichtungen und der Datenspeicherung,
- der Probenluftaufbereitung mittels Küvetten auf den Versuchsflächen,
- den Einrichtungen der Versuchsflächen (Klima-, Bodentemperatur- und Bodenfeuchtemessung).

Mit dem transportablen Meßsystem können pro Versuchsstandort 12 Versuchspartellen mit unterschiedlicher Behandlung (z. B. Düngerarten, Bewässerung) beprobt werden.

Die Probenluftaufbereitung erfolgt über 12 Küvetten auf den jeweiligen Versuchsflächen. Als Vergleichswert wird die Umgebungsluft in 1,8 m Höhe gemessen. Die Küvetten sind durch Teflonschläuche (Länge: 10 m) mit der Steuerung der Probenluftansaugung, bestehend aus 13 Magnetventilen und dem Spülsystem im Bus verbunden. Über das jeweils geschaltete Magnetventil wird die Probenluft der einzelnen Küvetten dem NO_x-Meßgerät zugeführt.

Die Reihenfolge und die Öffnungsdauer der Magnetventile und die Schließzeit des Küvettendeckels werden über ein Computerprogramm und einen Schnittstellenbaustein gesteuert.

Eine weitere Aufgabe des Schnittstellenbausteins ist die Weiterleitung der NO und NO_x-Meßwerte vom Meßgerät zum Computer.

Tabelle 2: Biogene Quellen von Stickstoffmonoxid (NO) gegliedert nach Ökosystemtypen (DAVIDSON, 1991)
Table 2: Biogenic sources of nitrogen monoxide (NO) classified according to types of ecosystems (DAVIDSON, 1991)

Ökosystem	Fläche * (10 ¹² m ²)	Dauer der Vegetationsperiode (Tage)	Fluß (ng Ncm ⁻² h ⁻¹)		Zahl der Flußabschätzungen	Globale Flüsse (tg N/Jahr)
			Mittelwert	Bereich des Flusses		
kultiviertes Land	7	200	6,4	0,2–34	6	2,2
gemäßigt	9	360	6,4		0	5
tropisch **						
Weiden d. gemäß.	8	200	1,5	0,6–3,6	4	0,6
Breiten	9	200	0,2	0,1–0,4	3	0,1
Wälder d. gemäß.						
Breiten.						
Trop. Regenwald	11	360	2,3	0,2–0,44	4	2,2
Trop. Saisonwald	5	360	0,8	0,1–57	1	0,4
Savanne	19	360	4,7	0,1–23	3	7,7
Chaparral, sklerophylle Wälder	4	360	5,8	3,6–7,6	1	2
Mangrove, Sümpfe und Marschland	2	360	< 0,1	0–0,04	1	0
Wüsten u. Halbwüsten	30				0	
Torfland, Mischwälder u. Taiga	19				0	
Tundra, polare Wüsten	8				0	
Total					23	20,2

* Die Flächen wurden von BOLIN et al. (1979) abgeschätzt.

** Es gibt keine Abschätzungen für tropische Landwirtschaftsflächen. Dafür wurde die tägliche Flußrate der Landwirtschaftsflächen der gemäßigten Breiten übernommen.

* The areas were estimated by BOLIN et al. (1979).

** There are no evaluations for tropical agricultural sites. The daily flow rate of agricultural sites in the temperate latitudes was adopted.

Das Meßgerät muß – auf Grund seines Meßbereichs von 0–200 ppb und der damit verbundenen Empfindlichkeit – während eines Meßzyklus alle 24 Stunden kalibriert werden. Dafür ist eine Kalibriereinrichtung mit Kalibrator, Eichgas und Nullluft vorgesehen.

Die gesamte Meßanordnung wird zur besseren Übersicht in funktionale Einheiten zusammengefaßt (siehe Abbildung 1). Diese werden in weiterer Folge einzeln beschrieben.

2.1 Kalibrierung des Stickoxidmeßgerätes (Abbildung 2)

Für die NO+NO_x Messung wird folgendes Meßgerät verwendet:

- Hersteller: Thermo Environmental Instruments Inc.
- Type: 42S
- Meßgrößen: NO, NO₂, NO_x (NO₂ aus NO_x-NO)
- Meßbereiche: 0–5, 10, 20, 50, 100, 200 ppb

– Kleinster meßbarer Wert: 50 ppt

– Durchflußrate: 1 l/min

Das Meßgerät funktioniert nach dem Chemolumineszenz-Prinzip.

Um die Genauigkeit auszuschöpfen, ist es notwendig, mit NO_x-freier Luft (Nullluft) den 0 ppb-Wert einzustellen und mit einem Eichgas (NO-Konzentration < 200 ppb) den oberen Punkt auf der Meßgeraden zu eichen.

Zur Regulation des Durchflusses von Nullluft und Eichgas dient ein Kalibrator (Hersteller: Thermo Environmental Instruments Inc., Type: 146). Mit diesem können auch Ozonmeßgeräte geeicht werden.

Die Nullluftaufbereitung besteht aus einer Druckflasche mit synthetischer Luft (C_nH_m < 0,1 vpm und NO_x < 0,1 vpm). Zur Beseitigung der restlichen Beimengungen von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden wird die Nullluft durch einen Filterzylinder (Länge: 465 mm; Durchmesser: 85 mm), gefüllt mit Purafil und Aktivkohle, geleitet.

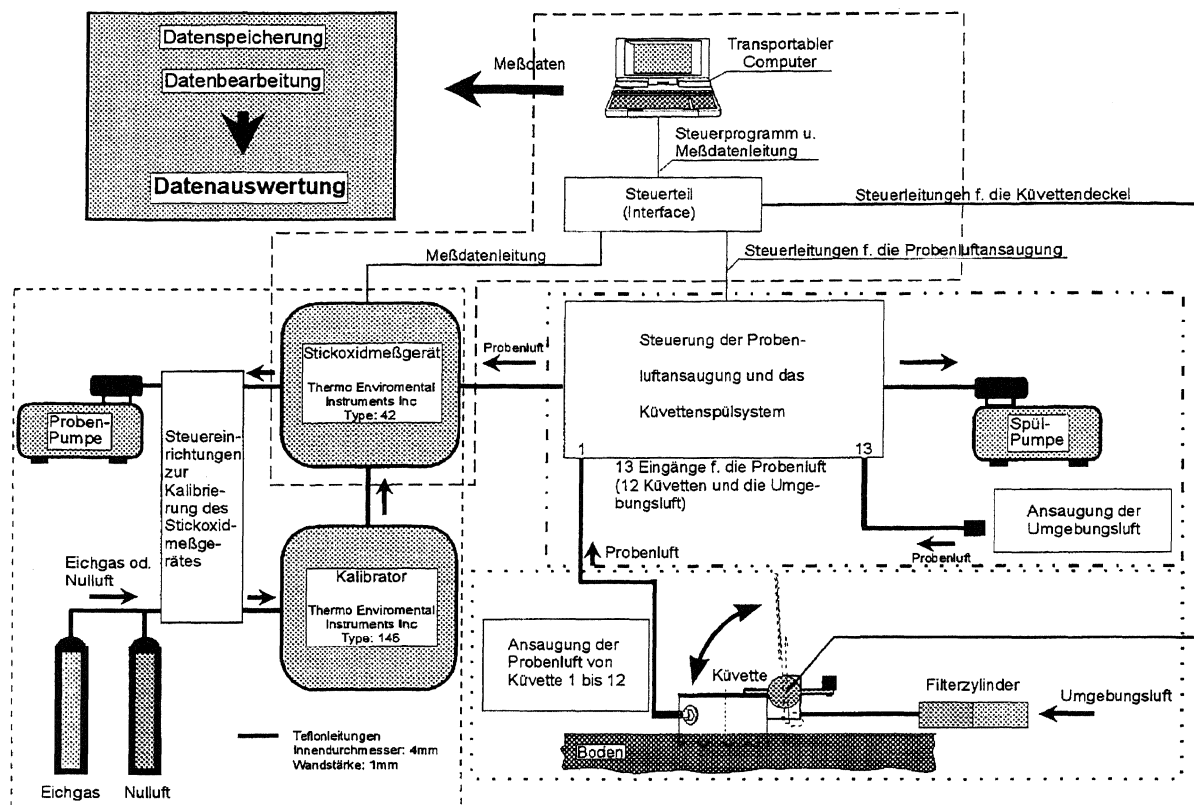
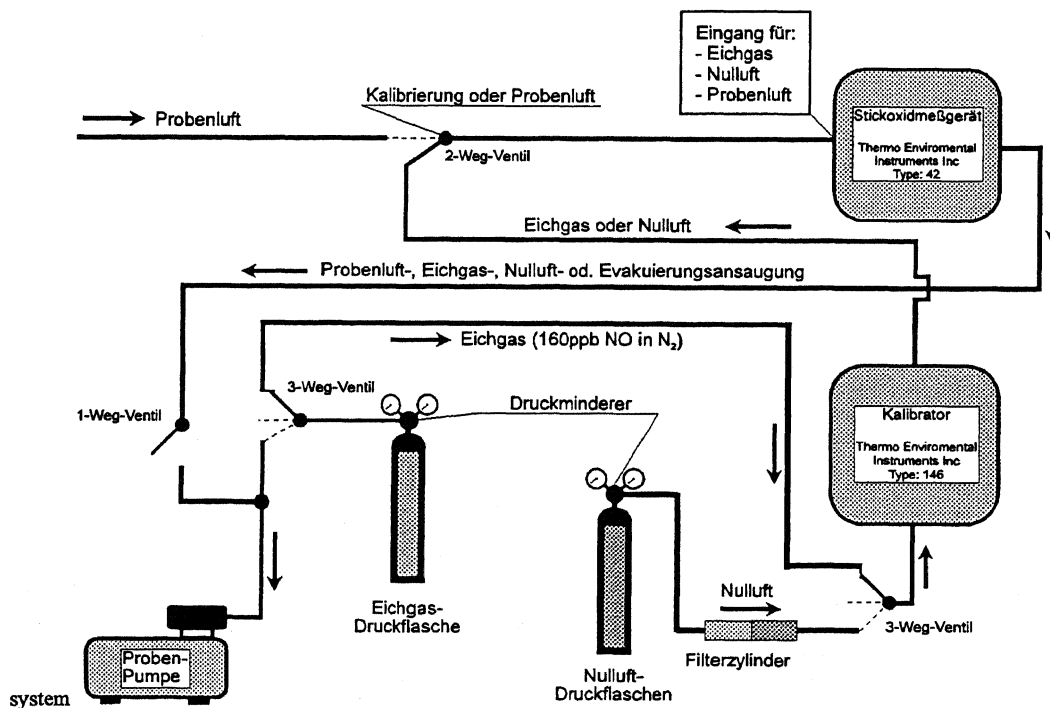
Abbildung 1: Funktionsübersicht des NO_x -MeßsystemsFigure 1: Functional survey of the NO_x -measuring system

Abbildung 2: Kalibrieranordnung des Stickoxidmeßsystems

Figure 2: Calibration device of the nitrogen oxide measuring system

Das verwendete Eichgas hat eine Konzentration von 150 ppb (Toleranz ± 15 ppb) NO in N₂ (Angaben der Lieferfirma) und wurde im Umweltbundesamt (Wien) auf den dortigen Standard geeicht und ein Gehalt von 160 ppb NO in N₂ ermittelt.

Um eine möglichst geringe Beeinflussung der Gase zu sichern, sind die Verbindungen des Meßgerätes mit dem Kalibrator und den Schalthähnen für den Weg des Eichgases und der Nullluft mit Edelstahlrohren (Außendurchmesser: 6 mm, Wandstärke: 1 mm) ausgeführt. Aus demselben Grund sind sämtliche Armaturen (Druckminderer, Stellventile, Verbindungsstücke usw.) der Kalibrieranordnung aus Edelstahl.

2.2 Steuerung der Probenluftansaugung (Abbildung 3)

Die Probenluft aus den 12 Küvetten und die Umgebungsluft wird über 10 m lange Teflonschläuche (Außendurchmesser: 6 mm, Wandstärke: 1 mm) zum Meßbus geleitet, wo jeder Schlauch an einen T-Verteiler aus Teflon angeschlossen ist. Damit kann, je nach Stellung der Spülmagnetventile und der Probenluftmagnetventile die Probenluft von der Spülpumpe (Kreiselpumpe) oder der Pro-

benluftpumpe (Kolbenpumpe) angesaugt werden. Die Spülmagnetventile sind in Ruhestellung offen, die Probenluftmagnetventile sind in Ruhestellung geschlossen. Die Probenluftventile 1 bis 13 sind paarweise mit den Spülmagnetventilen 1 bis 13 elektrisch parallel an den Ausgängen 1 bis 13 des Interfaces angeschlossen (z. B. Probenluftventil 1 und Spülmagnetventil 1 am Interface-Ausgang 1 etc.). Wird nun im Ablauf des Computerprogramms der Ausgang 1 des Interfaces geschaltet, wird das Probenluftmagnetventil 1 und das Spülmagnetventil 1 gleichzeitig betätigt. Das heißt, der Probenluftstrom von Küvette 1 wird vom Spülsystem zum Stickoxidmeßgerät umgeleitet. Dasselbe gilt für die anderen 12 Probenluft- und 12 Spülmagnetventile (bei dem Probenluftmagnetventil 13 und dem Spülmagnetventil 13 wird die Außenluft in das NO_x-Meßgerät geführt).

Der Sinn des Spülsystems besteht darin, den aktuellen Wert der Ausgasung in den Küvetten über die Teflonleitungen in den Bus zu saugen, um die Spülzeit der Probenluftmagnetventile zu verkürzen und chemische Reaktionen der Luft in den Teflonschläuchen zu verhindern.

Die Ausgänge der 13 Spülmagnetventile sind in einem Sammler zusammengefaßt, an dessen Ausgang die Spülpumpe angeschlossen ist.

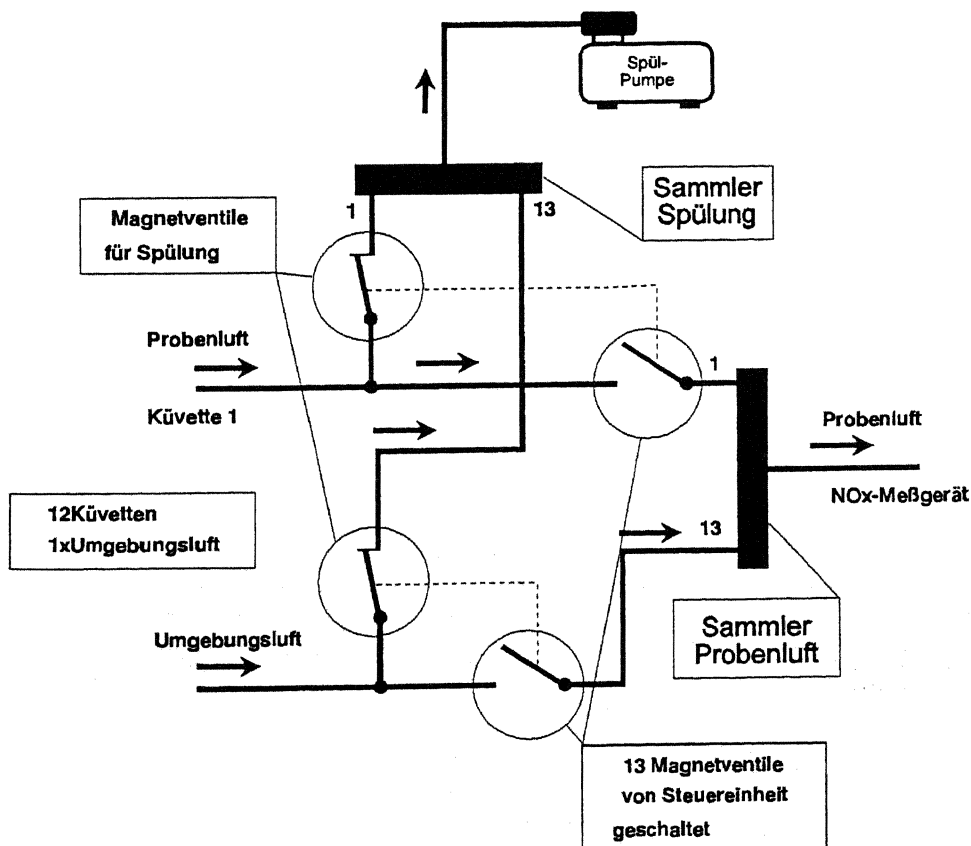


Abbildung 3: Steuerung der Probenluftansaugung
Figure 3: Control unit for the air sampling device

Die Ausgänge der 13 Probenluftmagnetventile sind in einem Sammler aus Teflon zusammengefaßt, an dessen Ausgang das NO_x -Meßgerät angeschlossen ist. Die Probenpumpe bewirkt die Ansaugung der Probenluft (1 l/min) vom Sammler durch das Meßgerät.

2.3 Erfassung der Probenluft (Abbildung 4)

Für die Aufnahme der Probenluft vom Boden dient eine Küvette aus Edelstahl mit dem Durchmesser von 200 mm und der Höhe von 120 mm, mit einem Anschluß zur Absaugung der Probenluft und einem Anschluß zur Einspeisung von gefilterter Außenluft. An der Verbindungsstelle mit der Bodenoberfläche befindet sich ein Zahnkranz, um die Abdichtung des Küvetteninnenraumes gegen die Außenluft zu gewährleisten.

Der Deckel der Küvette besteht aus einer 2,5 mm dicken Plexiglasscheibe mit einem Teflondichtring. Der Deckel wird nur während der Entnahme der Probenluft durch einen Drehmagneten geschlossen. Ein Gegengewicht zur Plexiglasscheibe öffnet nach dem Meßvorgang den Küvettendeckel. Der Drehmagnet der jeweiligen Küvette wird

über ein Hilfsrelais gleichzeitig mit dem Probenluftmagnetventil angesteuert.

Das Öffnen des Küvettendeckels ist notwendig um eine Beeinflussung des Mikroklimas innerhalb der Küvette (Erwärmung über die Außentemperatur, Kondensation, Niederschlag etc.) in vertretbaren Grenzen zu halten.

Die Außenluft wird durch einen mit Purafil und Aktivkohle gefüllten Filterzylinder (Länge: 465 mm; Durchmesser: 85 mm) geführt, dabei werden Luftverunreinigungen, welche die Werte der Bodenausgasung beeinflussen könnten, wie Stickoxide, Kohlenwasserstoffe, Ozon etc., entfernt. Pro Filterzylinder werden über einen Verteiler 4 Küvetten mit gereinigter Luft versorgt. Insgesamt gibt es 3 Filterzylinder, die 12 Küvetten mit gereinigter Luft versorgen.

Die Befestigungslaschen – angeordnet im Abstand von 120° – außen an der Küvette, ermöglichen eine Erhöhung der Küvette, damit Messungen auch bei höheren Pflanzenbeständen möglich sind. Dabei werden der Küvettendeckel und der Drehmagnet entfernt und ein oder mehrere Edelstahlringe mit den Abmessungen der Küvette ohne den Zahnkranz aufgesetzt und über die Befestigungslaschen mit Gewindestangen verschraubt.

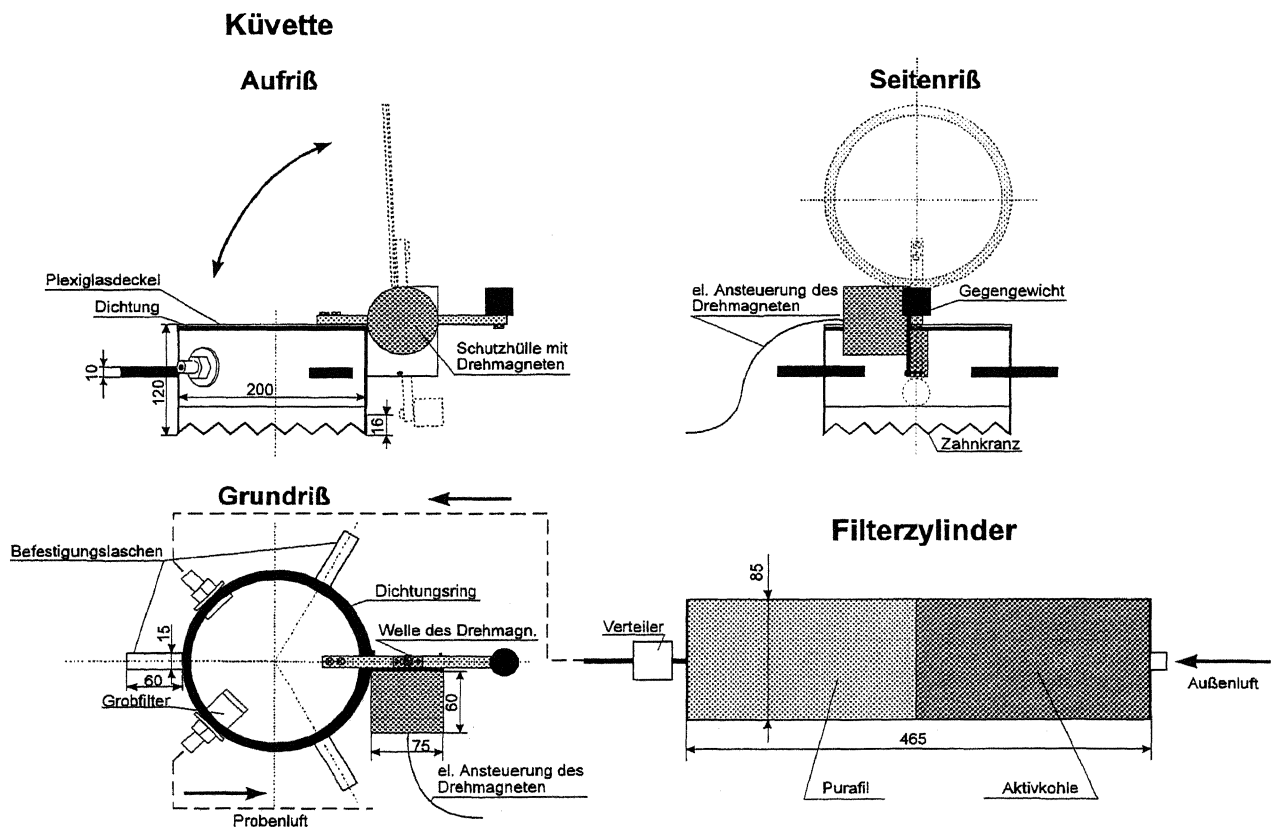


Abbildung 4: Skizze der Probenluftnahme der transportablen Stickoxid (NO_x)-Meßeinheit

Figure 4: Illustration of the air sampling device of the transportable nitrogen oxide (NO_x)-measuring system

Der Kuvettendeckel und der Drehmagnet werden dann am obersten Edelstahling montiert.

Mit Teflonschläuchen (Außendurchmesser: 6mm, Wandstärke: 1mm) wird die Verbindung zwischen den Kuvetten und den Verteilern der Filterzylinder hergestellt.

2.4 Steuerungsteil und Meßdatenerfassung

Das Programm in einem transportablen Computer (Laptop) schaltet über die Steuereinheit (Interface) die Probenluftmagnetventile (die Spülmagnetventile und die Drehmagneten der Kuvetten) und speichert die Meßdaten von NO und NO_x .

Die Einschaltzeit jedes Magnetventils und damit die Schließzeit der Kuvette setzt sich zusammen aus der Spülzeit und der Meßzeit, welche unabhängig voneinander programmiert werden.

Die Spülzeit wird benötigt, um die Probenluft der zuvor gemessenen Kuvette aus dem Probenluftsammler, der Zuleitung zum Stickoxidmeßgerät und aus den Leitungen und Reaktionskammern des Meßgerätes zu entfernen und durch die Probenluft der aktuellen Kuvette zu ersetzen. Die Spülzeit beträgt für die Kuvetten 60 Sekunden (die Spülpumpe fördert ca. 3,4 l/min) und für die Umgebungsluft 70 Sekunden. Die Verlängerung der Spülzeit für die Umgebungsluft ist durch die mögliche große Differenz der Meßwerte zwischen der Kuvette 12 und der Umgebungsluft und der damit längeren Zeit für die Meßwerterfassung des Stickoxidmeßgerätes gegeben.

Während der Meßzeit werden die vom Meßgerät ausgegebenen Werte von NO und NO_x vom Steuerteil jede Sekunde gespeichert. Danach wird für jeden der beiden Meßwerte ein Mittelwert über die gesamte Meßzeit gebildet, wobei die gespeicherten Meßwerte gegen Ende der Meßzeit stärker gewichtet werden. Die Mittelwerte der beiden Meßwerte von NO und NO_x werden als Ausgasung der jeweiligen Kuvette oder der Umgebungsluft zugeordnet und mit Datum und Tageszeit im Computer abgespeichert. Die Dauer der Meßzeit ist im allgemeinen 20 Sekunden.

3. Berechnung der Emissionswerte von NO und NO_2

Aus dem Durchmesser der Kuvette von 20 cm ergibt sich eine Kuvettengrundfläche von 314 cm^2 und durch die freie Kuvettenhöhe von 10,4 cm ein Kuvettenvolumen von 3270 cm^3 (3,27 Liter).

Bei Beginn der Messung wird die Kuvette geschlossen und um eine Beeinflussung des Ausgasungswertes durch die in der Kuvette befindliche Umgebungsluft zu vermeiden, durch die Spülpumpe „evakuiert“. Das heißt, die Kuvettenluft wird durch gereinigte Außenluft (reaktive Gase wie O_3 und Radikale sowie NO , NO_2 werden entfernt) ersetzt. Danach saugt die Probenluftpumpe (1 l/min) die durch die Diffusion von NO und NO_2 aus dem Boden angereicherte Kuvettenluft durch das Meßgerät und ermittelt den Meßwert. Durch die Zuführung von gereinigter Außenluft ist ein Verdünnungseffekt der Kuvettenluft unvermeidlich. Auf Grund der extrem geringen Konzentration der NO - und NO_2 -Moleküle (ppb) in der Kuvette ist die Auswirkung des Verdünnungseffektes auf den Meßwert (Verringerung gegenüber dem tatsächlichen Ausgasungswert) vernachlässigbar klein. Eine weitere Einschränkung der Meßgenauigkeit stellt die Entfernung von NO und NO_2 in der zugeführten Außenluft dar. Die Ausgasung von NO_x wird neben den Bodenparametern durch den Konzentrationsunterschied des Gases zwischen Boden und Atmosphäre bestimmt. Durch die Zuführung von NO_x -freier Luft in die Kuvette wird ein Konzentrationsgefälle vorgetäuscht, welches zu erhöhten Ausgasungswerten führt. Der Grund, warum trotzdem ein Außenluftfilter Verwendung fand, ergab sich nach einer einwöchigen Meßserie auf der in Punkt 5 beschriebenen Versuchsfläche (21. 7. bis 27. 7. 1994) wobei die O_3 - und die NO_x -Konzentration in Bodennähe (20 cm Höhe) gemessen wurde. Die O_3 -Meßwerte waren der Jahreszeit mit Schönwetterlage entsprechend hoch, mit Tagesmittelwerten von ca. 32 ppb und einem ausgeprägten Tagesgang der Meßwerte. Im Gegensatz dazu waren die NO -Meßwerte niedrig, mit Tagesmittelwerten von ca. 2 ppb (Tagesmittelwerte von NO_2 ca. 4,5 ppb) ohne einem ausgeprägten Tagesgang der Meßwerte. Eine Zufuhr von dieser mit O_3 belasteten Außenluft in die Kuvette hätte durch die Reaktionen von O_3 mit dem NO der Bodenausgasung keine Messung der Bodenausgasung von NO_x ermöglicht, währenddessen die kleinen NO und NO_2 -Konzentrationen in der Außenluft, welche nicht in die Kuvette gelangen, nur bei geringer Bodenemission eine maßgebliche Erhöhung des Meßwertes ergeben. Eine annähernde Kompensation dieser Erhöhung wird durch die Subtraktion der NO und NO_2 -Werte der Außenluft von den Ausgasungswerten erreicht.

Die Erfassung des NO - und NO_2 -Meßwertes des Stickoxidmeßgerätes beginnt nach der Spülzeit der Kuvette, wobei zuerst 50 Sekunden die Probenluft durch das Meßgerät gepumpt wird, um eine Einstellung des Meßgerätes auf den aktuellen Meßwert zu erreichen. 50 Sekunden haben sich

als ausreichend lange für die Einstellung erwiesen. Danach wird vom Meßwerterfassungsinterface über 20 Sekunden (pro Sekunde ein Meßwert) ein Mittelwert mit einer stärkeren Gewichtung der letzten Meßwerte gebildet. Dabei wurde den 20 Meßwerten (x_i) eine aufsteigende lineare Gewichtung (g_i) zugeteilt. Von den einzelnen Meßwerten (x_i) wird ein Wert ($\bar{a}$), der sich aus dem arithmetischen Mittelwert der letzten 4 Meßwerte zusammensetzt, subtrahiert ($b_i = x_i - \bar{a}$). Der gewichtete Mittelwert der 20 Meßwerte berechnet sich aus der Formel:

$$\bar{x} = a + \frac{\sum b_i * g_i}{\sum b_i}$$

Eine gemessene Konzentration von 50 ppb NO bei 20° C und Normaldruck ergibt einen Umrechnungswert von 62,3 µg/m³. Bezogen auf das Küvettenvolumen sind es 0,204 µg NO pro 3,27 Liter Küvettenvolumen, welche auf einer Fläche von 314 cm² in der Zeit von 1 Minute ausgasen.

Bei Umrechnung auf einen Quadratmeter ergibt sich ein Wert von $10.000/314 * 0,187 = 5,952$ µg in einem Luftpaket von einem Quadratmeter Grundfläche und 10,4 cm Höhe, in welches in einer Minute 5,952 µg NO aus dem Boden diffundieren.

Die Berechnung kann auf die gleiche Weise für Stickstoffdioxid durchgeführt werden.

4. Messung der Klima- und Bodenparameter

Zur Messung der wichtigsten Klimaparameter wurde eine transportable Klimameßeinheit gebaut mit der Aufgabe, folgende Parameter zu messen und die Meßdaten zu speichern:

- Lufttemperatur (°C),
- relative Luftfeuchte (%),
- Windgeschwindigkeit (m/s),
- Globalstrahlung (kW/m²),
- Photosynthetisch aktive Strahlung (PHAR) (µmolm⁻²s⁻¹),
- Windrichtung,
- Bodentemperatur (°C).

Zur Erfassung der Bodentemperatur, als ein wesentlicher Parameter für die Aktivität der Bodenlebewesen und damit der Ausgasung von Stickoxiden, wurden Temperaturfühler nach dem Prinzip der Thermolemente verwendet. Sie messen die Küvetten- und Bodentemperatur in 10 cm, 20 cm und 30 cm Tiefe. Gespeichert werden die Boden- und Küvetten- und Bodentemperaturwerte in der Klimameßeinheit.

Zur Bestimmung der Bodenfeuchte sind in den Versuchsflächen Edelstahlrohre mit einer Länge von 1 m und einem Durchmesser von 4 cm versenkt. Mittels Tiefenson-

de (Fabrikat: TROXLER, Type: Modell 3221) wird der Wassergehalt des Bodens in 10 cm, 20 cm, 30 cm und 70 cm Tiefe gemessen.

Die Oberflächensonde (Fabrikat: TROXLER, Type: Modell 3411 B) dient zur Messung des Wassergehaltes bis 10 cm Bodentiefe.

5. Meßergebnisse

Auf einem Ackerstandort in der Lobau bei Wien wurden vom 31. 7. 1994 bis 12. 8. 1994 die NO- und NO₂-Ausgasungen auf 12 Versuchspartzen (Größe: 1,4 m x 1,4 m) in Abhängigkeit von der Düngung und der Bewässerung erfaßt.

Aufgrund der geringen Variabilität der Emission auf Ackerstandorten durch die regelmäßige Durchmischung der oberen Bodenschicht und bereits vorangegangener Messungen auf den Versuchspartzen ist ein Tag ausreichend, um eine repräsentative Aussage über das Ausgasungsverhalten der Versuchspartzen ohne Behandlung zu erlangen. Am 1. 8. 1994 wurden alle Versuchspartzen gedüngt und am 8. 8. 1994 mit 30 l/m² bewässert.

Die Düngung der Partzen war wie folgt:

- jeweils 3 Partzen mit *Phacelia sp.* wurden mit Kompost in einer Gabe von 30 t/ha (= 7,68 kg/Partze), das entspricht 12 g Stickstoff pro Partze, gedüngt;
- jeweils drei Partzen *Phacelia sp.* wurden mit Nitramoncal in einer Gabe von 180 kg/ha (= 46 g KAS/Partze), das entspricht 12 g Stickstoff pro Partze gedüngt;
- jeweils 3 Partzen mit *Phacelia sp.* blieben unbehandelt;
- jeweils 3 Partze blieben vegetationslos und unbehandelt.

Der SCHEFFE-Test für die Ausgasungswerte der Versuchspartze vor der Düngung ergab das für landwirtschaftlich genutzte Böden typische homogene Ausgasungsverhalten.

Zum Vergleich der Auswirkungen der Behandlungen der Partzen wurden die einzelnen Behandlungsarten (die beiden Dünger, unbehandelte Brache, unbehandelte Partzen mit Gründüngung) zu 4 Gruppen mit jeweils gleicher Behandlung zusammengefaßt.

Kodierung:

- 1 unbehandelte Brache
- 2 Kompost
- 3 Nitramoncal
- 4 unbehandelt, mit Gründüngung

Der SCHEFFE-Test dazu zeigte ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den Behandlungsgruppen.

Der SCHEFFE-Test für die Ausgasungswerte der Ver-

suchspartzele nach der Düngung und vor der Bewässerung ergab folgende Werte:

Tabelle 3: Ergebnisse eines SCHEFFE-Tests für den Meßzeitraum vom 1. 8. 1994 bis 8. 8. 1994 auf Block 2 der Versuchsfläche Lobau

Table 3: Results of a SCHEFFE-test for the measuring period from 01-08-1994 to 08-08-1994 on plot 2 of the testing site in Lobau

Mittelwert in ppb	Fläche	11	4	1	3	12	9	8	10	5	2	6	7
4,8	4												
4,9	1												
5,0	11												
5,1	8												
5,2	9												
5,4	12												
5,4	10												
5,5	2												
5,6	7												
6,5	5												
8,6	6	*	*	*	*	*							
8,7	3	*	*	*	*	*							

Der SCHEFFE-Test der Behandlungsgruppen ergab folgende Werte:

Tabelle 4: Ergebnisse eines SCHEFFE-Tests der Behandlungsgruppen für den Meßzeitraum vom 1. 8. 1994 bis 8. 8. 1994 auf Block 2 der Versuchsfläche Lobau

Table 4: Results of a SCHEFFE-test of treatment groups for the measuring period from 01-08-1994 until 08-08-1994 on plot 2 on the test site in Lobau

Mittelwert in ppb	Gruppe	1	4	3	2
5,1	1				
5,5	4				
6,2	3				
6,7	2	*	*		

Nach der Düngung unterschieden sich die mit Kompost gedüngten Flächen signifikant von den Bracheflächen und den ungedüngten Flächen mit *Phaselia sp.* Auch bei den mit Nitramoncal gedüngten Flächen ergab sich gegenüber allen ungedüngten Flächen eine deutliche Steigerung der Ausgasung. Signifikante Unterschiede in der Ausgasung ergaben sich nach dem SCHEFFE-Test allerdings nicht.

Der SCHEFFE-Test für die Ausgasungswerte der Versuchspartzele nach der Düngung und nach der Bewässerung ergab folgende Werte:

Tabelle 5: Ergebnisse eines SCHEFFE-Tests für den Meßzeitraum vom 8. 8. 1994 bis 12. 8. 1994 auf Block 2 der Versuchsfläche Lobau

Table 5: Results of a SCHEFFE-test for the measuring period from 08-08-1994 to 12-08-1994 on plot 2 of the testing site in Lobau

Mittelwert in ppb	Fläche	11	8	12	10	1	7	2	9	5	3	6	4
9,6	11												
10,6	8												
10,9	12												
11,8	10												
12,3	1												
12,6	7												
13,6	2												
16,5	9												
18,7	5	*											
27,0	3	*	*	*	*	*	*	*	*	*			
46,4	6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		
50,1	4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		

Der SCHEFFE-Test der Behandlungsgruppen ergab folgende Werte:

Tabelle 6: Ergebnisse eines SCHEFFE-Tests der Behandlungsgruppen für den Meßzeitraum vom 8. 8. 1994 bis 12. 8. 1994 auf Block 2 der Versuchsfläche Lobau

Table 6: Results of a SCHEFFE-test of treatment groups for the measuring period from 08-08-1994 until 12-08-1994 on plot 2 on the test site in Lobau

Mittelwert in ppb	Gruppe	1	4	3	2
11,6	1				
14,2	4				
18,4	2	*	*		
35,8	3	*	*	*	

Nach der Bewässerung waren die deutlich höchsten Ausgasungswerte auf dem mit Nitramoncal gedüngten Flächen festzustellen. Die mittlere Ausgasung war doppelt so hoch wie auf allen übrigen Flächen. Die kompostgedüngten Flächen unterscheiden sich weiterhin signifikant von den ungedüngten Flächen.

6. Diskussion

Die Untersuchungen über das NO_x-Ausgasungsverhalten von Böden, insbesondere der Einfluß von Bodenmikroorganismen auf das Ausgasungsverhalten, wurden mehrheitlich an Hand von Bodenproben im Labor durchgeführt (z. B. BAUM-

GÄRTNER, 1991). Sowohl diese Methoden als auch die Messungen im Feld sind nicht dafür konzipiert – wie etwa bei ANEJA (1994) beschrieben –, um eine ganzjährige Dauerregistrierung der Ausgasungen von mehreren Versuchspartnern pro Versuchsstandort zu ermöglichen. Die verwendeten geschlossenen Küvetten führen zur Erwärmung des Küvetteninnenraums und ermöglichen eine Kondensation in der Küvette. Durch den Bau einer Küvette mit nur bei der Probenahme geschlossenem Deckel ist dieses Problem behoben. Die Verwendung von, wenn auch nur während der Probenahme geschlossenen, Küvetten machen einen Druckausgleich bei der Entnahme von Küvetteninnenluft für die Spülung und für die Probenluftnahme notwendig. Für diesen Druckausgleich wird üblicherweise die ungereinigte Außenluft benutzt. Auf Grund der in Punkt 3 beschriebenen Gründe konnte bei unserem Meßaufbau nur gereinigte Außenluft verwendet werden. In Hinblick auf die Messung eines Jahresganges der NO_x -Emission mit abnehmender Ozonkonzentration in der Außenluft in den kühleren Monaten ist diese Vorgangsweise gegebenenfalls zu revidieren.

Literatur

- ANEJA, V. (1994): Intercomparison of methodologies for soil NO_x emissions. Department of Marine, Earth and Atmospheric Science, North Carolina State University, Raleigh.
- BECKER, K. H. und J. LÖBEL (1985): Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- BAUMGARTNER, M. (1991): Umsetzung von Stickoxiden (NO_x) in Böden, auf Gebäudeoberflächen und in Mikroorganismen. Diss. der Univ. Konstanz.
- BOLIN, B., E. T. DEGENS, P. DUVIGNEAUD und S. KEMPE (1979): The global biochemical carbon cycle. Zit. in: E. DAVIDSON (1991): Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. In: ROGERS, E. J. and W. B. WHITMAN (eds.): Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethans. American society for microbiologie, Washington, 219–235.
- CONRAD, R. (1990): Flux of NO_x between soil and atmosphere: Importance and soil microbial metabolism. In: REVSBECH, N. P. and J. SØRENSEN (eds.): Denitrification in soil and sediment. Plenum press, New York, 105–129.
- CRUTZEN, P. J. (1983): Atmospheric interactions – homogenous gas reactions of C, N and S containing compounds. Zit. in: R. CONRAD (1990): Flux of NO_x between soil and atmosphere: Importance and soil microbial metabolism. In: REVSBECH, N. P. and J. SØRENSEN (eds.): Denitrification in soil and sediment. Plenum press, New York, 105–129.
- DAVIDSON, E. (1991): Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. In: ROGERS, E. J. and W. B. WHITMAN (eds.): Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethans. American society for microbiologie, Washington, 219–235.
- ENHALT, D. M. and J. W. DRUMMOND (1982): The tropospheric cycle of NO_x . In: GEORGII, H. W. and W. JAESCHKE (eds.): Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere, 219–251. Zit. in: R. CONRAD (1990): Flux of NO_x between soil and atmosphere: Importance and soil microbial metabolism. In: REVSBECH, N. P. and J. SØRENSEN (eds.): Denitrification in soil and sediment. Plenum press, New York, 105–129.
- HOLTERMANN, Ch. und E. ESTERHAMMER (1995): Endbericht 1994 zum Forschungsprojekt Stickoxidausgasung aus Böden. Gefördert von der Gemeinde Wien; unveröffentlicht.
- KRAPFENBAUER, A. und Ch. HOLTERMANN (1993): Ozon in der Troposphäre – trotz Reduktion von Vorläufersubstanzen – unverändert oder weiter steigend! Selbstverlag, Wien.
- KRAPFENBAUER, A., J. GASCH und O. DAVIAS (1990): Luftverschmutzung – Photooxidantien welche Hoffnung bleibt? Selbstverlag, Wien.
- LOGAN, J. (1983): Nitrogen oxides in the troposphere: global and regional budgets. Zit. in: R. CONRAD (1990): Flux of NO_x between soil and atmosphere: Importance and soil microbial metabolism. In: REVSBECH, N. P. and J. SØRENSEN (eds.): Denitrification in soil and sediment. Plenum press, New York, 105–129.
- MÉGIE, G. (1991): Ozon, Atmosphäre aus dem Gleichgewicht. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- STEDMAN, D. M. and E. SHETTER (1983): The global budget of atmospheric nitrogen species. In: SCHWARTZ, S. E. (eds.): Trace atmospheric constituents. Zit. in: R. CONRAD (1990): Flux of NO_x between soil and atmosphere: Importance and soil microbial metabolism. In: REVSBECH, N. P. and J. SØRENSEN (eds.): Denitrification in soil and sediment. Plenum press, New York, 105–129.
- WARNECKE, G. (1991): Meteorologie und Umwelt, eine Einführung. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.

Anschrift des Verfassers

Dipl.-Ing. Dr. Christian Holtermann, Institut für Freiraumgestaltung und Landschaftspflege der Universität für Bodenkultur, Peter-Jordan-Strasse 82, A-1190 Wien.

Eingelangt am 15. Juli 1996

Angenommen am 23. September 1996