

# **Anwendung von Gas-Push-Pull-Tests als neue Methode zur *in-situ*-Messung der Kinetik der Methanoxidation in Deponieabdeckschichten**

**Jan Streese-Kleeberg**

Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg

## **Application of gas push-pull tests as a new method for *in-situ* measurement of methane oxidation kinetics in landfill cover soils**

### **Abstract**

In recent years, the application of biological methane oxidation for the abatement of lean gas emissions from landfills has gained considerable attention. In order to quantify and optimise the amount of methane oxidised in the landfill cover, quantitative methods for *in situ* measurement of the methanotrophic activity are needed. As a possible approach, the method of gas push-pull tests (GPPTs), which has recently been presented by Urmann et al. (2005), was optimised for the conditions in landfill covers and successfully applied at different landfills.

During a GPPT, a gas mixture consisting of one or more reactive gases (e. g., CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>) and one or more conservative tracers (e. g., Argon), is injected into the soil. In the next step, the mixture of injected gas and soil air is extracted from the same location and periodically sampled. From the differences in the breakthrough curves, kinetic parameters for the biological degradation taking place in the soil can be derived.

### **Zusammenfassung**

Der Einsatz der biologischen Methanoxidation wird in den letzten Jahren in zunehmendem Maße als Verfahren zur Verminderung von Schwachgasemissionen aus Deponien und Altablagerungen diskutiert und erforscht.

Um die tatsächlich in der Abdeckschicht oxidierte Methanmenge nachweisen und optimieren zu können, besteht ein Bedarf an quantitativen Messmethoden, mit denen die methanotrophe Aktivität *in situ* gemessen werden kann. Als möglicher Ansatz hierfür wurde die von Urmann et al. (2005) vorgestellte Methode der Gas-Push-Pull-Tests (GPPTs) für die Bedingungen in Deponieabdeckschichten optimiert und erfolgreich angewendet.

Während eines GPPT wird ein Gasgemisch, welches aus einem oder mehreren Reaktivgasen (z. B. CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>) und einem oder mehreren inerten Tracergasen (z. B. Argon) besteht, mittels einer Gaslanze in den Boden eingebracht. Anschließend wird an der gleichen Stelle die Bodenluft, die jetzt aus einem Gemisch aus dem injizierten Gasgemisch und der zuvor vorhandenen Bodenluft besteht, extrahiert und periodisch beprobt. Aus den unterschiedlichen Verläufen der Durchbruchkurven der Tracer und Reaktivgase können kinetische Parameter des biologischen Abbaus ermittelt werden.

### **Keywords**

Deponiegas, Methanoxidation, Kinetik, Methode

# 1 Einleitung

## 1.1 Biologische Methanoxidation in Deponie-Abdeckschichten

In den letzten Jahren hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, dass Deponiegasemissionen nicht nur wegen der mit ihnen einhergehenden Explosionsgefahr und Geruchsbelästigung vermieden werden sollten, sondern vor allem wegen des Beitrags des darin enthaltenen Methans zum Klimawandel. Die Verminderung von Methanemissionen stellt einen besonders wirksamen Beitrag zum Klimaschutz dar, da dieses Gas ein hohes Treibhausgaspotenzial und gleichzeitig eine kurze atmosphärische Lebensdauer hat, sodass sich die Emissionsreduzierungen bereits nach relativ kurzer Zeit auswirken.

Der sinnvollste und effektivste Weg zur Verminderung von Methanemissionen aus Deponien ist die Absaugung und energetische Nutzung des Gases in Gasmotoren oder Blockheizkraftwerken (Bogner et al., 2007). Allerdings ist der Betrieb von Gasmotoren oder auch Fackeln auf Deponien nicht unbegrenzt möglich, da für diese Verfahren bestimmte Mindestanforderungen an die Menge und Methankonzentration des anfallenden Deponiegases erfüllt sein müssen. Gleichwohl können die Restgasemissionen derartiger Deponien noch erheblich sein (Streese und Gebert, 2006). Obgleich bei der aktiven Deponieentgasung Erfassungsgrade von bis zu 90 % des gebildeten Deponiegases erreicht werden können (Spokas et al., 2006), sind die Wirkungsgrade in der Praxis oft deutlich geringer (Börjesson et al., 2007; Lohila et al., 2007; Scharff et al., 2001). Dies gilt besonders während der Einlagerungsphase und in der Zeit vor Aufbringung einer endgültigen Abdichtung auf die Deponieoberfläche - also gerade in der Zeit der höchsten Deponiegasproduktion (Humer-Huber, 2007). In diesen Fällen kann die biologische Methanoxidation durch methanotrophe Mikroorganismen eine Lösung sein.

## 1.2 Bestehende Methoden zur Quantifizierung der Methanoxidation

### 1.2.1 Laboruntersuchungen

Laboruntersuchungen stellen eine relativ einfache Möglichkeit zur Abschätzung der Methanoxidationsleistung von Deckschichtsubstraten. Hierbei werden Batchansätze oder Versuchssäulen eingesetzt. Bei den Batchansätzen wird eine definierte Substratmenge in eine Glasflasche eingebracht und der Gasraum mit einem Methan-Luft-Gemisch gespült. Durch wiederholte Messungen der Gaszusammensetzung wird die zeitliche Abnahme der Methankonzentration und damit Kinetik des Methanabbaus ermittelt (z.B. He

et al., 2008; Maurice und Lagerkvist, 2004; Christophersen et al., 2000; Kightley et al., 1995). Naturgemäß weichen die Versuchsbedingungen bei diesen Untersuchungen von den Bedingungen *in situ* ab; so werden üblicherweise gestörte Bodenproben verwendet, sodass bei diesen Versuchen kaum Konzentrationsgradienten oder andere Stoffaustauschhemmnisse auftreten. Auch Temperatur und Materialfeuchte weichen oft von den Bedingungen im Feld ab.

Die mit Säulenversuchen erzielten Ergebnisse sind, im Vergleich zu Batch-Ansätzen, eher auf reale Anwendungsfälle übertragbar; sie sind jedoch auch deutlich aufwändiger. Hierbei wird das zu untersuchende Substrat unter möglichst realitätsnahen Bedingungen in Säulen eingebaut, in die von unten ein Methan-Kohlendioxid-Gemisch mit einem Volumenstrom, der auch unter Feldbedingungen erwartet wird, eingebracht wird. Der Kopfraum der Säulen wird mit Luft gespült, sodass sich gegenläufige Konzentrationsgradienten von Methan und Sauerstoff ausbilden. Durch Beprobung der Säulen in verschiedenen Höhen kann die Methanoxidationsleistung der Säulen bestimmt werden (Kettunen et al., 2006; Hilger et al., 2000). Auch eine Entnahme von Feststoffproben, beispielsweise zur Bestimmung von Zellzahlen methanotropher Mikroorganismen, ist bei diesen Aufbauten deutlich störungsfreier und präziser möglich als im Freiland (He et al., 2007).

### 1.2.2 Isotopenfraktionierung

Eine viel versprechende Methode zur Quantifizierung der Methanoxidation unter Freilandbedingungen stellt die Messung stabiler Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffisotope dar. Diese Methode basiert auf der Tatsache, dass methanotrophe Mikroorganismen die leichteren Isotope  $^{12}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  gegenüber den schwereren Isotopen  $^{13}\text{C}$  und  $^2\text{H}$  bevorzugen. In Folge dessen sind die Methan-Restemissionen, die aus der Deponieoberfläche austreten, im Vergleich zum Deponiegas mit „schwerem“ Methan angereichert (Mahieu et al., 2006; Ovsyannikov und Lebedev, 1967). Das Verhältnis der Oxidation von leichtem und schwerem Methan ist an einem Standort und bei gleicher Temperatur konstant. Bei Kenntnis dieses Fraktionierungsfaktors kann aus den Verhältnissen der Isotope im emittierten Methan auf den biologisch oxidierten Anteil geschlossen werden.

Die Methode der Isotopenfraktionierung wurde erfolgreich zur Quantifizierung der Methanoxidation in Biofiltern (Powelson et al., 2007) und Deponieabdeckschichten angewendet (z. B. Stern et al., 2007; Spokas et al., 2006; Chanton & Liptay, 2000; Liptay et

al., 1998). Während das aus der Deponieabdeckschicht austretende Methan für diese Methode üblicherweise mit Gasmesshauben erfasst wird, ist auch die Messung der Isotopenverhältnisse in der Deponiegasfahne bereits erfolgreich praktiziert worden, wodurch die durchschnittliche Methanoxidation einer ganzen Deponie erfasst werden kann (Börjesson et al., 2007; Chanton et al. 1999).

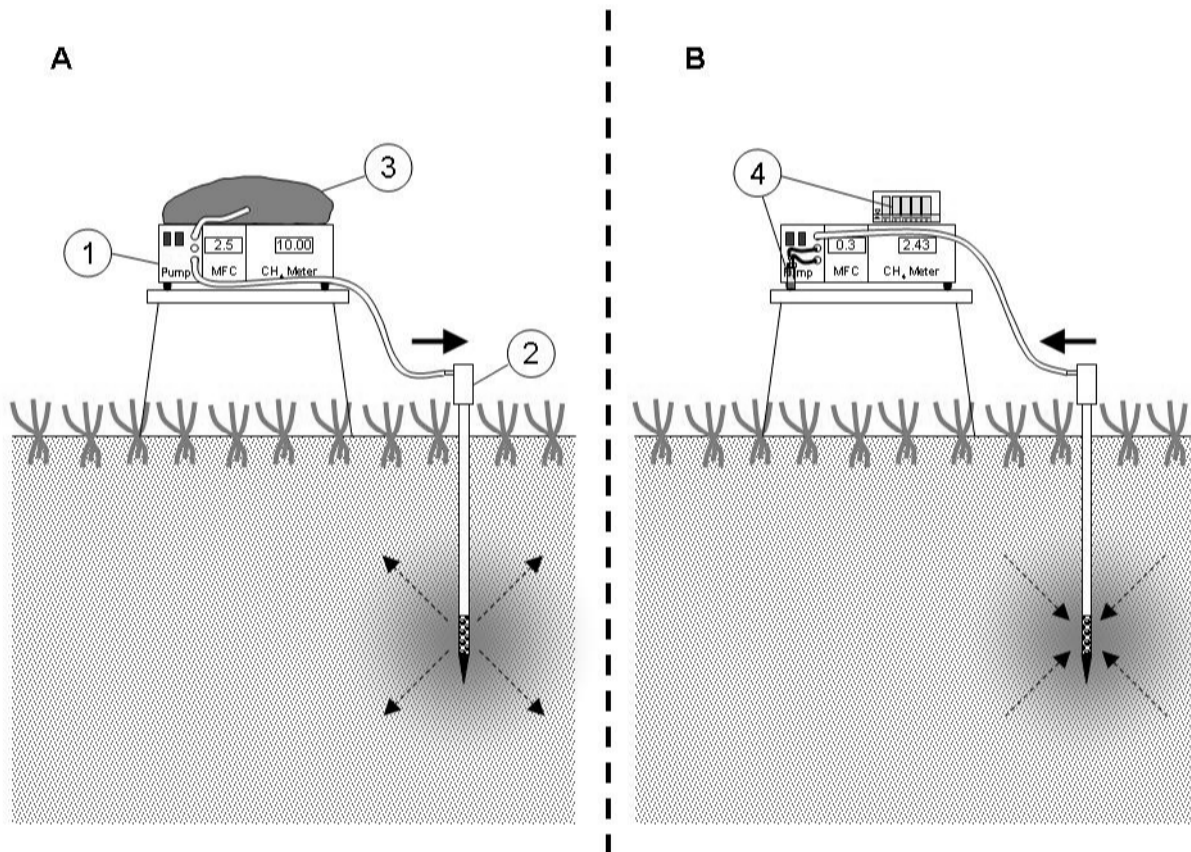
Ein Nachteil der Methode der Isotopenfraktionierung ist die Notwendigkeit der Verwendung spezieller Massenspektrometer. Weiterhin beinhaltet die Methode gewisse Unsicherheitsfaktoren. So sind die Faktoren, durch die der Fraktionierungsfaktor beeinflusst wird, nicht vollständig erforscht. Darüber hinaus kann die biologische Diskriminierung durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Isotope und andere Stofftransportphänomene überlagert werden (Chanton et al., 2008; Urmann et al., 2007; De Visscher et al., 2004). In Fällen, in denen ein großer Teil des Methans abgebaut wird, kann die Methode zu einer Unterschätzung des Abbaugrades führen, da in manchen Bereichen das gesamte Methan, inklusive der schweren Isotope, oxidiert wird (Powelson et al., 2007).

### 1.3 Gas Push-Pull Tests

Es ist offensichtlich, dass ein Bedarf für eine weitere Methode zur *in situ*-Bestimmung der Methanoxidationsleistung besteht. Ein solche Methode könnten die der Gas-Push-Pull-Tests (GPPT) sein, die kürzlich von Urmann et al. (2005) für die Untersuchung der ungesättigten Bodenzone oberhalb kontaminierter Grundwasserleiter vorgestellt wurde und die in unseren Untersuchungen erstmals an Deponieabdeckschichten erprobt wurde. GPPT stellen eine Weiterentwicklung der schon länger bekannten Push-Pull-Tests dar, die zur Untersuchung mikrobieller und anderer Vorgänge in wassergesättigten Grundwasserleitern benutzt werden (z. B. Pitterle et al., 2005; Istok et al., 1997).

Bei einem GPPT wird ein Gasgemisch, welches ein oder mehrere Reaktivgase (z. B. Methan und Sauerstoff) und ein oder mehrere inerte Tracergase (z. B. Argon) enthält, mittels einer Gaslanze in der zu untersuchenden Tiefe in den Boden eingebracht. In einer zweiten Phase des GPPT wird mit Hilfe derselben Gaslanze ein Gemisch aus injiziertem, teilweise umgesetzten Gas und umgebender Bodenluft abgesaugt (Abbildung 1). Während der Absaugphase wird das Gasgemisch periodisch beprobt, sodass Durchbruchkurven der Tracer und reaktiven Gase bestimmt werden können. Die Differenzen zwischen den auf die Ausgangskonzentration bezogenen, relativen Konzentra-

tionen der Tracer und reaktiven Gase können auf mikrobielle Abbauprozesse zurückgeführt werden. Mit Hilfe etablierter Berechnungsmethoden können aus den Messdaten kinetische Reaktionskonstanten nullter oder erster Ordnung ermittelt werden (Schroth und Istok, 2006; Haggerty et al., 1998; Snodgrass & Kitanidis, 1998). Das Verfahren ist auch in Fällen anwendbar, in denen nicht unerhebliche Hintergrundkonzentrationen der Reaktiv- oder Tracergase vorliegen, sofern sich diese ausreichend von den jeweiligen Konzentrationen im injizierten Gasgemisch unterscheiden (Yang et al., 2007).



**Abbildung 1** Aufbau und Ablauf von Gas-Push-Pull-Tests. A: Injektionsphase; B: Extraktionsphase; 1: Gasfördereinheit; 2: Gaslanze; 3: Tedlar®-Beutel mit Injektionsgasgemisch; 4: Probenahmegefäße.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Aufbau und Durchführung von GPPT

Als nicht reaktives Tracergas wurde Argon (Reinheit 4.6) verwendet, da es ein ähnliches Stofftransportverhalten wie Methan aufweist (Gonzalez-Gil et al., 2007; Gomez et al., 2008). Weiterhin wurden Methan (Reinheit 2.5) sowie Umgebungsluft verwendet. Die technischen Gase wurden bei der Westfalen AG, Münster, bezogen.

Für die Injektion und Extraktion wurde in Anlehnung an Urmann et al. (2005) eine Gasfördereinheit konstruiert, die aus einer Membranpumpe (Typ 7010/18-2,2V, Gardner Denver Thomas GmbH, Puchheim), einem Massendurchflussregler mit digitalem Auswerte- und Regelsystem (Typ HI-TEC, 0,05–2,5 Nl/min, Bronkhorst Mättig GmbH, Unna) sowie einem Infrarot-Methananalysator (Typ MG1, Dr. Heining, Hanstedt) besteht. Für die Verbindungen wurden PTFE-Schläuche (Serto, Fuldabrück) verwendet. Mit der Gasfördereinheit ist die Förderung definierter Gasvolumenströme sowie die integrative Messung des geförderten Volumens möglich.

Für jeden GPPT wurden 35 l eines Injektionsgasgemisches, welches üblicherweise aus ca. 20% Argon und ca. 10% Methan in Luft bestand, mit Hilfe der Gasfördereinheit in einem 40 l-Tedlarbeutel (Analyt MTC, Müllheim) angesetzt.

Am Versuchsort wurde zunächst eine Gaslanze in die gewünschte Tiefe der Deponieabdeckschicht eingebracht und die Bodenluft zur Bestimmung der Hintergrundkonzentration beprobt. Das Injektionsgas wurde unmittelbar vor der Injektion ebenfalls beprobt.

Während der Injektionsphase wurden 30 l des Injektionsgasgemisches mit einem Volumenstrom von 2,5 l/min in den Boden eingebracht. Dieser relativ hohe Volumenstrom wurde gewählt, um die während der Injektionsphase stattfindenden Reaktionen so gering wie möglich zu halten. Unmittelbar im Anschluss an die Injektionsphase wurde mit der Extraktion mit Volumenströmen zwischen 0,3 und 0,5 l/min begonnen. Während der Extraktionsphase wurden im Abstand von 1,25 bis 4 Minuten Proben genommen, wobei die Probenahmeintervalle meist zu Versuchsbeginn verdichtet wurden. Die Extraktionsphase dauerte entweder bis zum Erreichen der Methan-Hintergrundkonzentration oder wurde nach einer bestimmten Zeit, oft nach 44 Minuten, abgebrochen.

## 2.2 Analytik

Für die Gasprobenahme wurden 40 ml-Schraubdeckel-Probenfläschchen (VWR, Darmstadt), die mit PTFE-beschichteten Silikonsepten (23193-U-Septum, VWR, Darmstadt) verschlossen wurden, verwendet. Diese wurden während der Probenahme mit mindestens 400 ml Probe gespült und mit einem Überdruck von ca. 0,5 bar beaufschlagt. Die Proben wurden während des Transportes und der Lagerung mit dem Septum nach unten in Wasser eingetaucht und innerhalb von 48 Stunden analysiert.

Methan, Kohlendioxid, Stickstoff sowie die Summe von Sauerstoff und Argon wurden mit einem GC-WLD (HP 5890, Agilent, Waldbronn) mit einer Kombination aus einer HayeSep N- und einer Molecular Sieve 5A-Säule analysiert.

Da mit der GC-WLD-Methode Argon und Sauerstoff nicht getrennt werden konnten, wurde für die Argon Analytik eine GC-MS-Methode entwickelt, die auf einer Methode von Auwärter et al. (2004) basiert.

Für diese Messungen wurde ein HP 6890 Gaschromatograph mit einem HP 5973 massenselektiven Detektor verwendet, der mit einer HP-5-MS-Kapillarsäule (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm Schichtdicke) ausgestattet war (Agilent, Waldbronn, Germany). Als Trägergas wurde Helium mit einem Volumenstrom von 0.7 ml/min verwendet. Der Injektor wurde im *split*-Modus mit einem Splitverhältnis von 250:1 betrieben. Das injizierte Volumen betrug 50 µl. Es wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: 60 °C für 2 min, Erhöhung um 50 °C/min für 1 min, 110 °C für 1,5 min.

Es wurde im *scan*-Modus im Massenbereich  $m/z$  13-45 gemessen. Argon wurde als Ion  $m/z=40$  ohne chromatographische Trennung im Einspritzpeak gemessen. Die Linearität der Methode wurde mit Hilfe von Standardgasen (2% und 4% Ar in  $N_2$ , Westfalen AG, Münster) sowie mit Gasgemischen, die mit Hilfe der Gasfördereinheit selbst gemischt worden waren, überprüft und erwies sich im Bereich von 0 bis 25% als sehr gut. Eine messtägliche Einpunktkalibrierung mit dem 4%-Standardgas erwies sich als erforderlich und ausreichend.

## 2.3 Auswertung

Die Auswertung erfolgte nach den Berechnungsvorschriften von Yang et al. (2007) für eine Abbaukinetik nullter Ordnung. Bei dieser Methode wird zunächst aus dem Verhältnis der, jeweils um die Hintergrundkonzentration korrigierten, aktuellen und ursprünglich injizierten Konzentration des Tracergases ein Mischungsfaktor berechnet, welcher die Veränderung der Konzentration aufgrund von Verdünnungsvorgängen widerspiegelt:

$$f = (C_{tr} - C_{tr}^b) / (C_{tr}^0 - C_{tr}^b)$$

mit:  $f$ : Mischungsfaktor;  $C_{tr}$ : aktuelle Tracerkonzentration;  $C_{tr}^b$ : Tracer-Hintergrundkonzentration;  $C_{tr}^0$ : injizierte Tracerkonzentration.

Im nächsten Schritt wird der Netto-Massentransfer berechnet, der den Teil der Konzentrationsänderung widerspiegelt, der sich nicht durch Verdünnungsvorgänge erklären lässt, sondern auf biologischen Abbau zurückgeht.

$$\hat{C}_r = C_r - [f \cdot C_r^0 + (1 - f) \cdot C_r^b]$$

mit:  $\hat{C}_r$ : Netto-Massentransfer;  $C_r$ : aktuelle Reaktivgas-Konzentration;  $C_r^0$ : injizierte Reaktivgas-Konzentration;  $C_r^b$ : Reaktivgas-Hintergrundkonzentration.

Die Kinetikkonstante nullter Ordnung, die gleichbedeutend mit der Methan-Abbaurrate ist, lässt sich durch Auftragung des Netto-Massentransfers über die Versuchsdauer und lineare Regression als negative Steigung der Regressionsgeraden bestimmen:

$$\hat{C}_r = -k_0 \cdot t$$

Die Einheit der so ermittelten Abbauraten ist  $[\text{g m}^{-3}_{\text{Bodenluft}} \text{h}^{-1}]$ . Die auf das Bodenvolumen bezogene Abbaurrate lässt sich durch Multiplikation mit dem spezifischen Luftporenvolumen ermitteln.

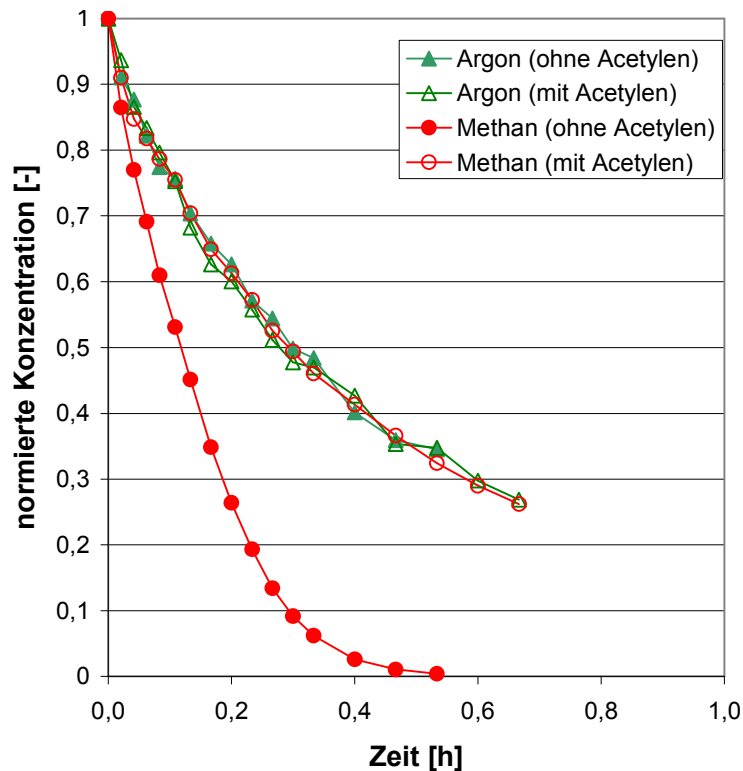
### 3 Anwendung der GPPT-Methode an Deponieabdeckungsschichten

#### 3.1 Überprüfung der Eignung von Argon als Tracer

In verschiedenen Publikationen wurde darauf hingewiesen, dass es für die Interpretation der Ergebnisse von GPPTs von entscheidender Bedeutung ist, dass sich Reaktiv- und Tracergase in ihrem Stofftransportverhalten nicht unterscheiden. Urmann et al. (2007) berichteten, dass in Fällen, bei denen der Stofftransport durch Diffusion geprägt ist, auch Argon als Tracer ungeeignet sei und schlugen vor, die Methan-Durchbruchskurve in diesen Fällen nicht auf einen Tracer, sondern auf die Methan-Durchbruchskurve eines nachfolgenden, mit Acetylen inhibierten GPPT zu beziehen. Acetylen ist als starker, irreversibler Inhibitor für methanotrophe Mikroorganismen bekannt (Prior und Dalton, 1985). Tatsächlich kann Acetylen die methanotrophe Bodenflora so nachhaltig schädigen, dass sie sich mehrere Monate nicht von einem derartigen inhibierten GPPT erholt (Urmann et al., 2008); dies schränkt naturgemäß die Möglichkeit von Reihenuntersuchungen an einem Untersuchungsort ein.

Um zu überprüfen, ob sich das Stofftransportverhalten von Argon und Methan unter den hier vorgestellten Untersuchungsbedingungen unterscheidet, wurden an einem Versuchstag zwei aufeinander folgende GPPT durchgeführt, wobei das Injektionsgasgemisch des zweiten GPPT zusätzlich 2% Acetylen enthielt. In Abbildung 2 sind die Durchbruchskurven des Inhibitionsversuchs dargestellt, wobei alle Konzentrationen um die Hintergrundkonzentration korrigiert und auf die jeweilige, ebenfalls hintergrundkorrigierte Konzentration im injizierten Gasgemisch bezogen sind. Der Verlauf der Methankonzentrationen des inhibierten GPPT deckt sich exakt mit den Verläufen der Argonkonzentrationen beider Versuche. Hieraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der schnellere Rückgang der Methankonzentrationen bei dem nicht inhibierten Experiment tatsächlich vollständig auf biologischen Methanabbau zurückzuführen ist.





**Abbildung 2** Verlauf der normierten Konzentrationen von Methan und Argon während eines inhierten und eines nicht inhierten GPPT

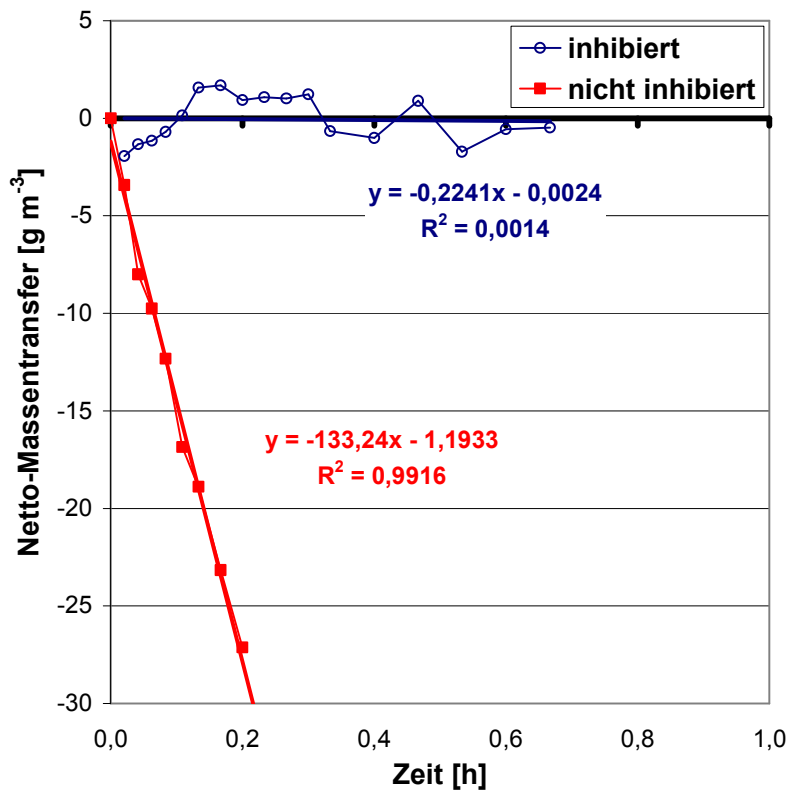
### 3.2 Ermittelte Abbaukinetiken

Generell folgte der Netto-Massentransfer in der oben beschriebenen Auftragung bei allen Messungen zumindest anfangs einem linearen Verlauf, wodurch die Annahme einer Kinetik 0. Ordnung gerechtfertigt wird. Beispielhaft ist in Abbildung 3 der Verlauf der Netto-Massenkonzentrationen im oben genannten Inhibierungsversuch dargestellt. In diesem Falle ergab sich für den nicht inhierten Versuch eine Abbaurrate von  $133,2 \text{ g m}^{-3}_{\text{Bodenluft}} \text{ h}^{-1}$ , während die Regressionsgerade beim inhierten Versuch praktisch kein Gefälle aufwies, also kein Abbau stattfand.

In einigen Fällen nahm das Gefälle des Verlaufs der Netto-Massenkonzentration im Laufe der Versuchsdauer ab. Dies kann ein Hinweis auf einen konzentrationsbedingten Übergang zur Kinetik erster Ordnung sein. Im Weiteren werden stets die Anfangs-Abbauraten betrachtet.

Es wurden bislang 29 GPPT an sechs verschiedenen Altdeponien bzw. Altablagerungen durchgeführt. Die gemessenen Abbauraten lagen im Sommer zwischen 30 und  $230 \text{ g m}^{-3}_{\text{Bodenluft}} \text{ h}^{-1}$ . In einem Falle wurde sogar eine Abbaurrate von  $440 \text{ g m}^{-3}_{\text{Bodenluft}} \text{ h}^{-1}$  unterhalb eines in einer Deponieabdeckschicht angelegten Gemüsebeetes festgestellt. In Böden, die in der Vergangenheit nicht mit Methan in Kontakt gekommen waren, lagen die Abbauraten nur bei etwa  $10 \text{ g m}^{-3}_{\text{Bodenluft}} \text{ h}^{-1}$ .

Bislang liegen nur wenige Ergebnisse aus dem späten Frühjahr sowie dem Herbst vor. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuten erwartungsgemäß auf einen starken Temperatureinfluss hin.



**Abbildung 3** Verlauf der normierten Konzentrationen von Methan und Argon während eines inhibierten und eines nicht inhibierten GPPT

## 4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Methode der Gas-Push-Pull-Tests wurde erfolgreich an die Gegebenheiten in Deponieabdeckschichten angepasst und erwies sich für die *in-situ*-Bestimmung von Methanabbaukinetiken als sehr gut geeignet.

In weiteren Untersuchungen soll die temporale und spatiale Variabilität der mittels GPPT ermittelten Abbaupotenziale weiter untersucht werden. Neben der Quantifizierung der Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt soll hierbei vor allem auch der Einfluss der in der Abdeckschicht verwendeten Bodenarten und -strukturen betrachtet werden.

Für die Zukunft wäre es wünschenswert, die Gaszusammensetzung während der GPPTs online messen zu können. Zurzeit ist dies wegen der Schwierigkeit der Argonanalyse allerdings noch nicht möglich. Wenn es gelänge, einen Tracer zu finden, der sowohl ein geeignetes Stofftransportverhalten aufweist als auch mobil analysierbar ist, würde sich der Aufwand für GPPTs erheblich verringern.

## 5 Danksagug

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundvorhabens „MiMethox“ durchgeführt.

## 6 Literatur

- Auwärter, V.; Pragst, F. und Strauch, H. 2004 Analytical investigation in a death case by suffocation in an argon atmosphere. *Forensic Science International* 143, Nr. 2-3, S. 169-175
- Bogner, J.; Abdelrafie Ahmed. M.; Diaz, C.; Faaij, A.; Gao, Q.; Hashimoto, S.; Mareckova, K.; Pipatti, R. und Zhang, T. 2007 Waste Management. In: *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, New York
- Börjesson, G.; Samuelsson, J. und Chanton, J. 2007 Methane oxidation in Swedish landfills quantified with the stable isotope technique in combination with an optical method for emitted methane. *Environmental Science & Technology* 41, Nr. 19, S. 6684-6690
- Chanton, J. P.; Powelson, D. K.; Abichou, T. und Hater, G. 2008 Improved field methods to quantify methane oxidation in landfill cover materials using stable carbon isotopes. *Environmental Science & Technology* 42, Nr. 3, S. 665-670
- Chanton, J. P.; Rutkowski, C. M. und Mosher, B. 1999 Quantifying methane oxidation from landfills using stable isotope analysis from downwind plumes. *Environmental Science & Technology* 33, Nr. 21, S. 3455-3760
- Chanton, J. und Liptay, K. 2000 Seasonal variations in methane oxidation in a landfill cover soil as determined by an in situ stable isotope technique. *Global Biogeochemical Cycles* 14, Nr. 1, S. 51-60
- Christophersen, M.; Linderoth, L.; Jensen, P. E. und Kjeldsen, P. 2000 Methane oxidation at low temperatures in soil exposed to landfill gas. *Journal of Environmental Quality* 29, Nr. 6, S. 1989-1997
- De Visscher, A.; De Pourcq, I. und Chanton, J. 2004 Isotope fractionation effects by diffusion and methane oxidation in landfill cover soils. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (=D)* 109, Nr. D18, S. Article No. D18111

- Gebert, J.; Streese-Kleeberg, J.; Berger, J.; Melchior, S. und Pfeiffer, E. M. 2006 Optimisation of microbial methane oxidation in landfill top covers for the mitigation of greenhouse gas emissions (project MiMethox). In: SARDINIA 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium, Proceedings. CISA, Cagliari
- Gomez, K.; Gonzalez-Gil, G.; Schroth, M. H. und Zeyer, J. 2008 Transport of methane and noble gases during gas push-pull tests in variably-saturated porous media. *Environmental Science & Technology* 42, Nr. 7, S. 2515-2521
- Gonzalez-Gil, G.; Schroth, M. H. und Zeyer, J. 2007 Transport of methane and noble gases during gas push-pull tests in dry porous media. *Environmental Science & Technology* 41, Nr. 9, S. 3262-3268
- Haggerty, R.; Schroth, M. H. und Istok, J. D. 1998 Simplified method of "push-pull" test data analysis for determining in situ reaction rate coefficients. *Ground Water* 36, Nr. 2, S. 314-324
- He, R.; Ruan, A. D. und Shen, D. S. 2007 Effects of methane on the microbial populations and oxidation rates in different landfill cover soil columns. *Journal of Environmental Science & Health Part A* 42, Nr. 6, S. 785-793
- He, R.; Ruan, A.; Jiang, C. und Shen, D.-S. 2008 Responses of oxidation rate and microbial communities to methane in simulated landfill cover soil microcosms. *Bioresource Technology* 99, Nr. 15, S. 7192-7199
- Hilger, H. A.; Wollum, A. G. und Barlaz, M. A. 2000 Landfill Methane Oxidation Response to Vegetation, Fertilization, and Liming. *Journal of Environmental Quality* 29, S. 324-334
- Huber-Humer, M. 2007 Dwindling landfill gas - Relevance and aftercare approaches. In: Waste matters. Integrating views. Proceedings 2nd BOKU Waste Conference, Wien. Facultas, Wien, 978-3-7089-0060-5, S. 123-142
- Istok, J. D.; Humphrey, M. D.; Schroth, M. H.; Hyman, M. R. und O'Reilly, K. T. 1997 Single-well, "push-pull" test for in situ determination of microbial activities. *Ground Water* 35, Nr. 7-8, S. 619-631
- Kettunen, R. H.; Einola, J.-K. M. und Rintala, J. A. 2006 Landfill methane oxidation in engineered soil columns at low temperature. *Water, Air & Soil Pollution* 177, S. 313-334

- Kightley, D.; Nedwell, D. B. und Cooper, M. 1995 Capacity for methane oxidation in landfill cover soils measured in laboratory-scale soil microcosms. *Applied and Environmental Microbiology* 61, Nr. 2, S. 592-601
- Liptay, K.; Chanton, J.; Czepiel, P. M. und Mosher, B. 1998 Used of stable isotopes to determine methane oxidation in landfill cover soils. *Journal of Geophysical Research* 103, Nr. D7, S. 8243-8250
- Lohila A.; Laurila T.; Tuovinen J. P.; Aurela M.; Hatakka J.; Thum T.; Pihlatie M.; Rinne J. und Vesala, T. 2007 Micrometeorological measurements of methane and carbon dioxide fluxes at a municipal landfill. *Environmental Science & Technology* 41, Nr. 8, S. 2717-2722
- Mahieu, K.; de Visscher, A.; Vanrolleghem, P. A. und van Cleemput, O. 2006 Carbon and hydrogen isotope fractionation by microbial methane oxidation: Improved determination. *Waste Management* 26, S. 389-398
- Maurice, C. und Lagerkvist, A. 2004 Assessment of the methane oxidation capacity of soil. *Waste Management & Research* 22, Nr. 1, S. 42-48
- Ovsyannikov, V. M. und Lebedev, V. S. 1967 Isotopic composition of gases of biochemical origin. *Geochemistry International* 4, S. 453-458
- Pitterle, M. T.; Andersen, R. G.; Novak, J. T. und Widowson, M. A. 2005 Push-pull tests to quantify in situ degradation rates at a phytoremediation site. *Environmental Science & Technology* 39, Nr. 23, S. 9317-9323
- Powelson, D. K.; Chanton, J. P. und Abichou, T. 2007 Methane oxidation in biofilters measured by mass-balance and stable isotope methods. *Environmental Science & Technology* 41, Nr. 2, S. 620-625
- Prior, S. D. und Dalton, H. 1985 Acetylene as a suicide substrate and active side probe for methane monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath). *FEMS Microbiology Letters* 29, S. 105-109
- Scharff, H.; Oonk, H.; Vroon, R.; Hensen, A. und Göschl, R. 2001 Verbesserte Methanoxidation durch Zwangsbelüftung unter einer Deponieabdeckung. *Müll und Abfall*, Nr. 10, S. 591-595
- Snodgrass, M. F. und Kitandis, P. K. 1998 A method to infer in situ reaction rates from push-pull experiments. *Ground Water* 36, Nr. 4, S. 645-650
- Spokas, K.; Bogner, J.; Chanton, J. P.; Morcet, M.; Aran, C.; Graff, C.; Moreau-Le Golvan, Y. und Hebe, I. 2006 Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems?. *Waste Management* 26, S. 516-525

- Stern, J. C.; Chanton, J.; Abichou, T.; Powelson, D.; Yuan, L.; Escoriza, S. und Bogner, J. 2007 Use of a biologically active cover to reduce landfill methane emissions and enhance methane oxidation. *Waste Management* 27, Nr. 9, S. 1248-1258
- Streese, J. und Gebert, J. 2006 Deponiegasmonitoring - Wie können Restgasemissionen bilanziert und gemessen werden? In: *Deponietechnik 2006. Hamburger Berichte 29*. Verlag Abfall aktuell, Stuttgart, S. 275-294.
- Urmann, K.; Gonzalez-Gil, G.; Schroth, M. H. und Zeyer, J. 2007 Quantification of microbial methane oxidation in an alpine peat bog. *Vadose Zone Journal* 6, Nr. 4, S. 705-712
- Urmann, K.; Gonzalez-Gil, G.; Schroth, M. H.; Hofer, M. und Zeyer, J. 2005 New field method: Gas push-pull test for in-situ quantification of microbial activities in the vadose zone. *Environmental Science & Technology* 39, Nr. 1, S. 304-310
- Urmann, K.; Schroth, M. H. und Zeyer, J. 2008 Recovery of in-situ methanotrophic activity following acetylene inhibition. *Biogeochemistry* 89, S. 347-355
- Yang, C. B.; Park, M. und Zhu, C. 2007 A method for estimating in situ reaction rates from push-pull experiments for arbitrary solute background concentrations. *Environmental & Engineering Geoscience* 13, Nr. 4, S. 345-354

**Anschrift des Verfassers:**

Dr.-Ing. Jan Streese-Kleeberg  
Technische Universität Hamburg-Harburg  
Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft  
Gruppe Biokonversion und Emissionsminderung  
Harburger Schloßstraße 36  
D-21079 Hamburg  
Telefon +49 40 428 78 23 56  
Email [streese@tu-harburg.de](mailto:streese@tu-harburg.de)  
Website: [www.tu-harburg.de/iue](http://www.tu-harburg.de/iue); [www.mimethox.de](http://www.mimethox.de)