

Katharina Standke und Wolfgang Büscher

Sekundärpartikelbildung aus Gasemissionen von Tierställen

Die landwirtschaftliche Tierhaltung ist an der Emission von Gasen, wie z. B. Ammoniak, Stickoxiden oder flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (NMVOC) beteiligt. Diese emittierten Gase sind als Vorläufersubstanzen für die Bildung von sogenannten Sekundärpartikeln mitverantwortlich. Sekundäre anorganische Aerosole gehören in der Regel zu den Partikeln bis zu einer Größe von $0,2 \mu\text{m}$. In ländlichen Gebieten können Sekundärpartikel einen größeren Anteil am Gesamtstaub einnehmen als primär emittierte Partikel mit größerem Durchmesser. Ziel eines Forschungsvorhabens ist es, die Bedeutung der Sekundärpartikel aus Tierhaltungsanlagen für die Feinstaubbelastung in Nordrhein-Westfalen abzuschätzen und die Prozesse der Sekundärpartikelbildung zu identifizieren. Im vorliegenden Beitrag werden eine Übersicht über den Stand des Wissens hinsichtlich der Bildungsbedingungen gegeben, Wissenslücken identifiziert sowie Planung und Durchführung des Forschungsvorhabens erläutert.

Schlüsselwörter

Sekundärpartikel, Staubemission, Ammoniakemission

Keywords

Secondary particles, dust emission, ammonia emission

Abstract

Standke, Katharina and Büscher, Wolfgang

Secondary particle formation from gaseous emissions from livestock buildings

Landtechnik 65 (2010), no. 5, pp. 325-328, 3 figures, 11 references

The agricultural animal husbandry is involved in gas emissions such as ammonia, nitrogen oxides and volatile organic compounds. The emitted gases are suspected to be responsible as precursors for the formation of so called secondary particles. In general secondary inorganic aerosols belong to particle sizes of $< 0,2 \mu\text{m}$. In rural areas secondary aerosols may play a larger role in the total dust concentration, larger than primary particles with a larger diameter do. The aim of a research project is to estimate the importance of secondary particles generated from livestock buildings on the particle matter load in North Rhine-Westphalia and to identify the

processes which lead to secondary particle formation.

This article should give a summary of the state of knowledge for the terms of formation, identify knowledge gaps and describe design and performance of the research project.

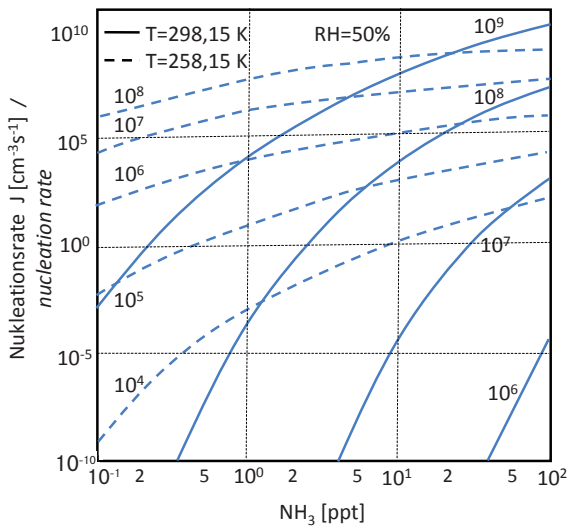
■ Anorganische Sekundärpartikel können auf unterschiedliche Weise gebildet werden; die Tierhaltung ist eine wichtige Quelle. Ihre Umweltwirkung erstreckt sich auf Atmosphäre, Mensch, Tier und Pflanze.

Ammoniak (NH_3) ist das einzige basische Spurengas, das in der Atmosphäre in nennenswerten Mengen vorkommt. In Verbindung mit sauren Luftbestandteilen, vor allem Schwefelsäure (H_2SO_4) und Salpetersäure (HNO_3), reagiert das luftgetragene Ammoniak zu den Salzen Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) und Ammoniumnitrat (NH_4NO_3).

Diese Salze können als sekundäre anorganische Aerosole in erheblichem Maße zur regionalen Feinstaubbelastung beitragen. Nach Messungen [1] können bis zu 40 % der Partikelmasse im ländlichenRaum aufdiesersekundärenPartikelbildungberuhen. Der Anteil des Ammoniaks am Gesamtstaub beträgt bis zu 10 %.

Abbildung 1 unterstreicht die Bedeutung von Ammoniak für die Nukleation, da die Nukleationsrate mit der Ammoniakkonzentration stark ansteigt [2]. Auch die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate wird hier ersichtlich. Die verschiedenen Linien geben die Schwefelsäurekonzentrationen je cm^3 Luft an. Eine typische Ammoniakkonzentration von $5\text{--}20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Gebieten mit intensiver Tierhaltung [3] entspricht umgerechnet einer Konzentration von ungefähr 10000 ppt. Bei einer mittleren Schwefelsäurekonzentration in der Atmosphäre von $10^7/\text{cm}^3$ (ent-

Abb. 1



Nukleationsraten bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen [2]
 Fig. 1: Nucleation rate as a function of ammonia mixing ratio [2]

spricht 3,7 ppt) [2] entstehen daher nach **Abbildung 1** mindestens 10^{11} Sekundärpartikel pro Tag und m^3 . Die in den genannten chemischen Reaktionen entstehenden Produkte bilden durch homogene Nukleation thermodynamisch stabile Cluster (bestehend aus ungefähr 20 Molekülen). Durch Kondensation weiterer, in der Atmosphäre vorhandener, organischer und anorganischer Moleküle und Koagulation (**Abbildung 2**) wachsen diese Cluster dann zu Aerosolpartikeln heran [4].

Während der Transmission der Partikel ist nicht nur eine Zunahme der Partikelkonzentration zu beobachten. Auch eine Elimination der Partikel aus der Atmosphäre findet statt. Für Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm ist die Diffusion

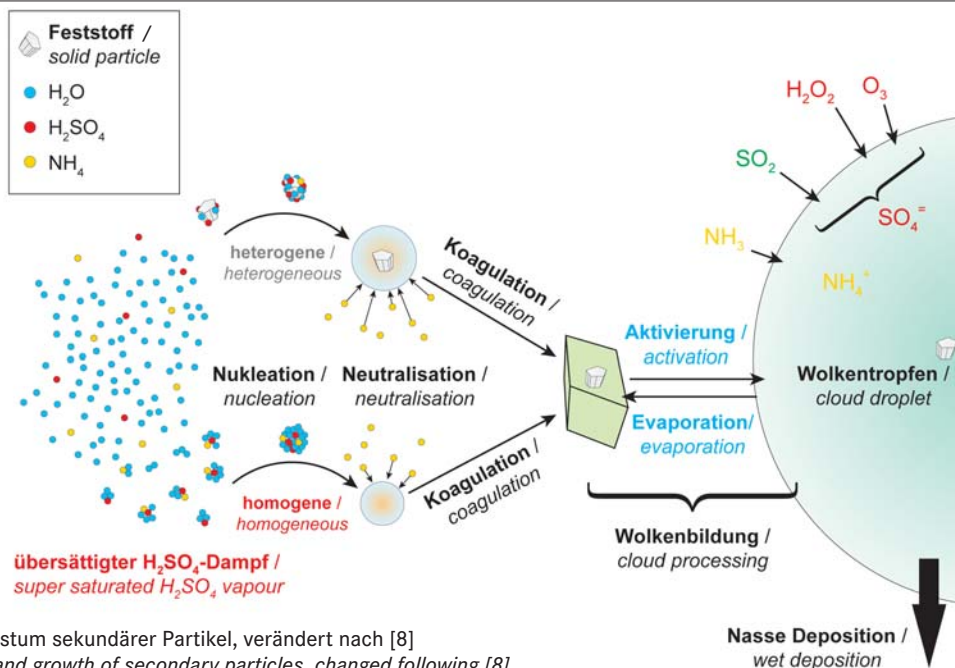
zur Erdoberfläche und die Koagulation der wichtigste Prozess der Elimination aus der Atmosphäre. Für Partikel mit einem Durchmesser zwischen 100 nm und $1 \mu m$ ist die nasse Deposition (d.h. die Auswaschung mit Regen, Nebel usw.) der dominante Prozess. Partikel mit einem Durchmesser größer als $1 \mu m$ verlassen hauptsächlich durch Sedimentation die Atmosphäre.

Ammoniak stammt zu 90 % aus der Landwirtschaft, die Viehhaltung ist daran mit 82 % beteiligt. Die Hauptemittenten im Tierbereich sind dabei Rinder (49 %) gefolgt von Schweinen (22 %) und Geflügel (7 %). In der Produktionskette entstehen die Emissionen überwiegend im Stall (37 %), bei der Lagerung und Ausbringung von Wirtschaftsdüngern (59 %) und bei der Weidehaltung von Nutztieren (4 %) [5].

Die Säuren werden hauptsächlich aus Vorläufersubstanzen aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Verkehr, Industrie und Haushalt gebildet. Die Oxidation von Schwefeldioxid (SO_2) führt zur Bildung von H_2SO_4 ; HNO_3 wird aus der Oxidation von Stickoxiden gebildet. Zusätzlich können noch flüchtige organische Kohlenstoffverbindungen (VOCs) an der Partikelbildung beteiligt sein. Bei Untersuchungen in einem Milchviehstall [6] konnten über 70 verschiedene VOCs identifiziert werden, die zum größten Teil aus Silagen emittiert wurden. Da aber nur VOCs mit Kettenlängen von mehr als 10 C-Atomen signifikant zur Aerosolbildung beitragen, und der überwiegende Teil VOCs aus Tierhaltungsanlagen kurzkettiger ist, kann davon ausgegangen werden, dass ihnen nur eine sehr geringe Bedeutung in Hinsicht auf die gebildete Partikelmasse zukommt [7].

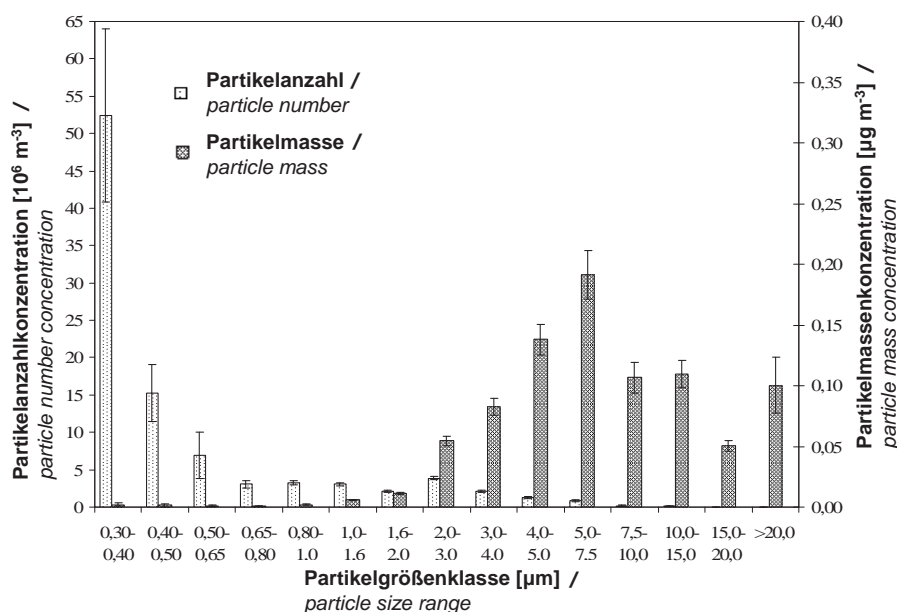
Bei der Untersuchung von sekundären Aerosolen stehen zumeist ihre Anzahlkonzentration und Massendichte, die Größenverteilung der Partikel in einer Probe, die chemische Zusammensetzung sowie die optischen und aerodynamischen Eigenschaften der Partikel im Fokus der Betrachtungen [8].

Abb. 2



Bildung und Wachstum sekundärer Partikel, verändert nach [8]
 Fig. 2: Formation and growth of secondary particles, changed following [8]

Abb. 3



Partikelanzahl- und Partikelmassenverteilung in der Abluft eines Tieflaufstalles [9]

Fig 3: particle number- and particle mass distribution in the outlet air of a deep litter system [9]

Aufgrund der geringen Partikelgröße weisen Sekundärpartikel nur geringe Massen auf (**Abbildung 3**). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Emissionsfrachten in der Stallabluft nicht nennenswert zunehmen und ihr Massenanteil im Nahbereich von Stallanlagen verschwindend gering ist. Dadurch, dass die großen und schweren Staubteilchen relativ schnell sedimentieren, kann der Massenanteil von sekundären Aerosolen in Staubfrachten beim Ferntransport wiederum deutlich höher sein.

Auf den optischen Eigenschaften des Aerosolgemisches basiert eine der Hauptwirkungen von sekundären Partikeln in der Atmosphäre. Durch die Fähigkeit, Licht zu reflektieren und zu streuen, sind Sekundärpartikel in der Lage, den Strahlungshaushalt der Atmosphäre zu beeinflussen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Partikel kurzweilige solare Strahlung zurück ins Weltall streuen (indirekter Effekt). Sie fördern aber auch die Wolkenbildung durch die Bereitstellung von Kondensationskeimen (direkter Effekt) und führen somit zu einer Abkühlung der Atmosphäre von -2 W/m^2 [10]. Dieser Prozess kann der globalen Erwärmung in geringem Umfang entgegenwirken. Chemische Reaktionen an der Oberfläche der Aerosole in der Stratosphäre stehen jedoch auch im Verdacht, mitverantwortlich für die Entstehung des Ozonlochs zu sein [8].

Aufgrund ihrer extrem kleinen Partikelgröße sind Sekundäraerosole in der Lage, sehr tief in die Lunge von Mensch und Tier einzudringen. Die Möglichkeit der gesundheitlichen Schädigung durch eine langfristige Exposition führt daher immer wieder zu Diskussionen. Eine negative Wirkung wird den Sekundärpartikeln auch im Hinblick auf die Vegetation zugeschrieben. Lagern sich die entstehenden Salze auf den Oberflächen von Pflanzen ab, so wirken sie als eine Art Trock-

nungsmittel, indem sie aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften Wasser aus den Pflanzen ziehen [11]. Dieser Effekt kann besonders in wasserarmen Regionen weitreichende Konsequenzen haben.

Projektziele

Auf Basis des beschriebenen Wissensstandes lauten die Ziele des Forschungsprojektes:

- Welche Prozesse führen zu einer Sekundärpartikelbildung?
- Was beeinflusst die Bildung (Ursprungsgase, UV-Licht, Lüftungseinflüsse des Stalls)?
- Wo finden die Bildungsprozesse statt? In unmittelbarer Nähe zum Emissionspunkt oder erst mit zunehmender Ausbreitung und Verdünnung?
- Welche Bedeutung hat die landwirtschaftliche Tierhaltung für die allgemeine Feinstaubbelastung in NRW?
- Welche Minderungsmöglichkeiten stehen gegebenenfalls zur Verfügung?

Material und Methode/Versuchsplanung

Bei der Literaturanalyse hat sich gezeigt, dass die Wissensbasis für NH_3 -Emissionsfaktoren in modernen, frei belüfteten Milchviehställen besonders gering ist. Es soll daher ein Beitrag zur Erhöhung der Datendichte auf diesem Gebiet geleistet werden. Die ersten Messungen wurden ab Anfang August 2010 in zwei Milchviehställen durchgeführt.

Als Messparameter stehen die Luftwechselrate, die Ammoniakkonzentration und der -massenstrom sowie die Partikelmasse und Größenverteilung im Außenbereich der Stallanlagen im Mittelpunkt der Betrachtungen. Zusätzlich werden

die meteorologischen Randbedingungen (Temperatur, relative Luftfeuchte, Windgeschwindigkeit, Windrichtung) durch eine Wetterstation ermittelt. Anhand dieser Klimadaten soll im weiteren Untersuchungsverlauf die Wirkung der meteorologischen Bedingungen in der unmittelbaren Umgebung von Stallanlagen auf den Luftvolumenstrom näher bestimmt und damit auch das Freisetzungspotenzial für Ammoniak genauer definiert werden.

Neben den beschriebenen Milchviehställen sollen noch weitere Haltungsverfahren und Tierarten untersucht werden. Nach Möglichkeit sollen neben den Ammoniakmessungen auch Messungen zur Feinstaubkonzentration und dessen chemische Zusammensetzung durchgeführt werden.

Schlussfolgerungen

Aus der ausführlichen Studie der aktuellen Literatur zur Bildung anorganischer Aerosole und zu deren Wirkung auf die regionale Feinstaubbelastung ist zu schließen, dass Ammoniak aus Tierhaltungsanlagen eine Schlüsselrolle in der Bildung von Sekundärpartikeln spielt. Der Beitrag der Tierhaltung zur Minderung der Sekundärpartikelbildung sollte deshalb durch die Senkung des NH_3 -Ausstoßes erfolgen. Gleichermaßen ist eine Reduktion von Stickoxid- und Schwefelemissionen notwendig, um die Belastung durch sekundären Feinstaub wirksam und nachhaltig zu senken.

Literatur

- [1] Lohmeyer, A.; Bächlin, E.; Kuhlbusch, T.; Dreiseidler, A.; Baumbach, G.; Giesen, K.-P.; Müller, W.J.; Klasmeier, E.; Schmidt, H. (2003): Aerosolbudget in einem landwirtschaftlich geprägten Gebiet in Niedersachsen. 3. Materialienband für Maßnahmen nach der EU-Richtlinie zur Luftqualität, Im Auftrag des Niedersächsischen Landesamt für Ökologie NLO, Hannover
- [2] Napan, I.; Noppel, M.; Vehkamäki, H. und Kulmala, M. (2002): An improved model for ternary nucleation of sulfuric acid-ammonia-water. *Journal of Chemical Physics* 116 (10), pp. 4221-4226
- [3] Dämmgen U.; Sutton, M. A. (2001): Die Umweltwirkungen von Ammoniak Emissionen. In: Messmethoden für Ammoniak-Emissionen, KTBL-Schrift 401, Hg. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt, S.14-25
- [4] Kulmala, M. (2003): How Particles Nucleate and Grow. *Science* 302, pp. 1000-1001
- [5] Döhler, H.; Eurich-Menden, B.; Dämmgen, U.; Osterburg, B.; Lüttich, M.; Bergschmidt, A.; Berg, W.; Brunsch, R. (2002): BMVEL/UBA-Ammoniak-Emissionsinventar der deutschen Landwirtschaft und Minderungsszenarien bis zum Jahre 2010. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 299 42 245/02
- [6] Sunesson, A.-L.; Gullberg, J.; Blomquist, G. (2001): Airborne chemical compounds on dairy farms. *Journal of Environmental Monitoring* 3, pp. 210-216
- [7] Mentel, T.; Tillmann, R. (2009): Bildungsbedingungen und Möglichkeiten der Modellierung von sekundären Partikeln. Forschungszentrum Jülich, Institut für Chemie und Physik der Geosphäre, persönliche Mitteilung
- [8] Platt, U.: Skript zur Vorlesung Atmosphärenphysik SS 03. www.iup.uni-heidelberg.de/institut/studium/lehre/Atmosphärenphysik/skript2/Aerosole/pdf, Zugriff am 27.10.2009
- [9] Henseler-Paßmann, J. (2010): Untersuchungen zur Emission und Transmission von Feinstäuben aus Rinderställen. Dissertation, Universität Bonn, veröffentlicht als VDI-MEG-Schrift Nr. 490
- [10] Charlson, R.J.; Schwartz, S.E.; Hales, J.M.; Cess, R.D.; Coakley, J. A.; Hansen, J.E.; Hofmann, D.J. (1992): Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255, pp. 423-430
- [11] Burkhardt, J.M.; Koch, K.; Kaiser, H. (2001): Deliquescence of deposited atmospheric particles on leaf surfaces. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 1, pp. 313-321

Autoren

M. Sc. Katharina Standke ist wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Landtechnik der Universität Bonn, Nussallee 5, 53115 Bonn, E-Mail: standke@uni-bonn.de

Prof. Dr. Wolfgang Büscher ist Leiter der Abteilung „Verfahrenstechnik der Tierischen Erzeugung“ am Institut für Landtechnik der Universität Bonn.

Danksagung

Das Projekt wird vom MUNLV Nordrhein-Westfalen im Forschungsschwerpunkt USL gefördert.