Martin Leinker (Autor)
Entwicklung einer Prinziplösung zur Senkung von Ammoniakemissionen aus Nutztierställen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren

FORSCHUNGSBERICHT AGRARTECHNIK

des Arbeitskreises Forschung und Lehre der
Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI (VDI-MEG) **462**

Martin Leinker

Entwicklung einer Prinziplösung zur Senkung von Ammoniakemissionen aus Nutztierställen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren

Dissertation
Halle (Saale) 2007

CUVILLIER VERLAG
GÖTTINGEN

https://cuvillier.de/de/shop/publications/1602

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1 Einleitung

Stallsysteme zur Haltung landwirtschaftlicher Nutztiere stellen grundsätzlich sowohl eine Quelle gasförmiger Verbindungen wie Ammoniak (NH_3), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4), als auch partikelförmiger luftgetragener Aerosole und Bioaerosole dar. Diese Stoffe werden durch den Organismus der Tiere, die Lagerung der Stoffwechselendprodukte sowie durch Futterkomponenten und Einstreumaterialien gebildet und mit der Luft in die Umwelt freigesetzt (HÄUSSERMANN 2006). Insbesondere stehen dabei die gas- und partikelförmigen Komponenten wegen ihrer hohen klima- und umweltrelevanten Wirkung im Fokus nationaler und internationaler Politikminderungsstrategien und –übereinkommen (Kyoto-Protokoll) (HARTUNG 1995; Keck 1997; UN/ECE 1999; BROSE 2000; MONTENY 2000; REITZ 2000; UBA 2001; DÖHLER et al. 2002; GALLMANN 2003).

Es besteht sowohl auf nationaler- als auch internationaler Ebene breiter Konsens darüber, dass Ammoniakemissionen Umweltschäden in Ökosystemen hervorrufen, eine indirekte klimarelevante Wirkung aufweisen und gesundheitsschädlich für das landwirtschaftliche Nutztier und den Menschen sind, so dass Verpflichtungen zur Minderung bis 2010 und darüber hinaus bis 2015 von den europäischen Staaten eingegangen worden sind (UN 1992; UN 1997; UN/ECE 1999; EU 2001; UBA 2001; DÖHLER et al. 2002; UN/ECE 2007).

Auf europäischer Ebene werden in unterschiedlichen Arbeitsgruppen mit Vertretern der Nationalstaaten unter Abstimmung mit der Environment Directorate-General Commission (DG Environment) und dem Information Exchange Forum (IEF) Richtlinien, Maßnahmenkataloge und Verfahrensweisen über besonders wirkungsvolle Techniken unter anderem für die Landwirtschaft aufgestellt. Die so genannten BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BREF/BAT), sollen auf breiter Ebene ansetzen, um die vereinbarten Schutzziele zu erreichen (UN/ECE 2001; EIPPCB 2007).

Die landwirtschaftliche Tierhaltung ist vor allem der Hauptemittent von Ammoniak, wobei die Rinderhaltung mit rund 49 % den größten Anteil der Nutztierarten einnimmt und der Aktivitätsbereich Stall insgesamt mit etwa 37 % einen wesentlichen Bildungsort für Ammoniakemissionen darstellt (UBA 2001; DÖHLER et al. 2002).

Zusammenfassend zeigen die momentanen und zukünftig zu erwartenden Entwicklungen der internationalen und nationalen Rahmenbedingungen somit sehr deutlich auf, dass ein essentieller Bedarf und hohes öffentliches Interesse an effizienten, finanziell tragbaren und praxistauglichen Maßnahmen zur NH_3-Emissionsreduzierung aus Nutztierställen besteht.

Problemstellung

Die Entstehung von Ammoniakemissionen ist in den meisten Fällen durch eine Vielzahl von Ursachen bedingt. Dabei sind in den vergangenen Jahren unterschiedliche

Maßnahmen zur Minderung untersucht worden, die zum Teil heute Stand der Technik in Tierhaltungssystemen sind beziehungsweise routinemäßig zur Anwendung kommen. Verändert nach JUNGBLUTH et al. (2005) werden diese Ansätze in drei grundsätzliche Maßnahmenkomplexe eingeteilt:

- Fütterungstechnische Maßnahmen (Optimierung des Energie-Protein-Verhältnisses, Einsatz von pansenstabilem Eiweiß zur Verbesserung der mikrobiellen Stickstoffausnutzung);
- Maßnahmen bei Haltung und Entmistung (Leistungssteigerung bei gleichzeitiger Verringerung des Milchkuhbestandes, Großgruppenschweinehaltung (Mega-Gruppen), Ausgestaltung von Stallböden, Reinigungssysteme für Stallböden, Lagerabdeckungen, bodennahe- und elektronisch gestützte Ausbringsysteme);
- Lüftungstechnische Maßnahmen (elektronisch- und sensorgestützte Lüftungsverfahren, Abluftbehandlungssysteme).

Allen diesen Maßnahmen ist die Verringerung des Stickstoff-Inputs in den Gesamtstickstoffkreislauf gemein, deren Minderungswirkung bis heute aber nur einen Anteil der notwendigen Minderungsmengen an NH_3 ausmacht und somit die Minderungsziele noch nicht erreicht werden. Da die Einbindung von Minderungsmaßnahmen noch nicht generell ein Gegenstand der Guten fachlichen Praxis darstellt, ist die Implementierung auf Betriebsebene erschwert (AID 2003). Die Anwendung von Minderungsmaßnahmen kann zum so genannten „Pollution swapping“ führen. Pollution swapping meint, dass die Minderung von Ammoniak bei einem Verfahren zur verstärkten Bildung von Lachgas (N_2O) oder einer anderen Stickstofffraktion führen kann, die um ein Vielfaches umwelt- beziehungsweise klimarelevanter ist. Dieser Aspekt erfordert hohe Aufmerksamkeit bei der Untersuchung von Minderungsverfahren (MONTENY et al. 2004; AMON und FRÖHLICH 2006).

Zur Verbesserung der Gesamtumweltverträglichkeit sollte deshalb die gesamte Verfahrenskette vom Stall bis zur Ausbringung berücksichtigt werden (MONTENY et al. 2004; AMON und FRÖHLICH 2006).

In Haltungs- und Entmistungssystemen entstehen Ammoniakemissionen auf Stalloberflächen nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) durch den enzymatischen Harnstoffspaltungsprozess (Urease) und beinhaltet die drei aufeinander folgenden Schritte der Bildung, Freisetzung und der Emission von Ammoniak. Fokussiert auf diesem Basisprinzip können unter anderem zwei Wirk- beziehungsweise Einflussmechanismen aufgezeigt werden. Einerseits wird die absolute Harnstoffmenge nach der Ausscheidung auf der Oberfläche durch die Oberflächenstruktur, die Porosität des Bodenmaterials sowie der Ausgestaltung des Stallbodens und damit die Menge des zurückbleibenden Urins beeinflusst. Andererseits wird die Höhe der einsetzenden Harnstoffspaltung durch die Größe der Kontaktoberfläche zwischen Urin und dem Enzym Urease pro Flächeneinheit bedingt. Die Größe der Kontaktoberfläche hängt wiederum von der Oberflächenrauheit und damit auch von dem verwendeten Bodenmaterial ab. Des Weiteren beeinflusst die Ausgestaltung von Stallböden, wie zum Beispiel die

Neigung, die Abführungsgeschwindigkeit des Urins in den Flüssigmistkanal und damit den Abfluss von der emissionsaktivsten Oberfläche. Die Neigung des Stallbodens führt aber auch zu einer Vergrößerung der mit Urin benetzten Bodenoberfläche. Die Geschwindigkeit und das Ausmaß der enzymatischen Harnstoffspaltung werden im Wesentlichen von der Höhe der Harnstoffkonzentration und der temperaturabhängigen Ureaseaktivität auf Stallbelägen positiv beeinflusst (MONTENY 2000; HARTUNG 2001b).

Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Prinziplösung zur Senkung von Ammoniakemissionen aus Nutztierställen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren. Durch die Applikation neuartiger Inhibitoren auf Stallböden sollte über eine Minderung der Harnstoffhydrolyse eine maximale NH_3-Emissionsminderung aus Nutztierställen unter besonderer Berücksichtigung der Rinderhaltung erreicht werden. Damit würden Aspekte des Umweltschutzes und Tiergerechtheit von Haltungssystemen positiv beeinflusst. Es ergaben sich dadurch folgende Teilziele:

- Entwicklung und Aufbau einer Labormessmethode (Windtunnel-Wasserbad-Messsystem) und Ableitung eines Versuchsplanes, um stallähnliche Situationen (NH_3-Freisetzung) reproduzierbar simulieren und die grundsätzlichen Wirkzusammenhänge von Ureaseinhibitoren auf die Harnstoffhydrolyse und damit die NH_3-Freisetzung erfassen zu können;
- Entwicklung eines Versuchsansatzes und Untersuchung der Wirkung von Ureaseinhibitoren auf die Harnstoffhydrolyse und damit auf die NH_3-Freisetzung in einem freibelüfteten Liegeboxenlaufstall und ansatzweise in einem Schweinemaststall;
- Ableitung und Evaluierung eines grundsätzlichen Maßnahmenkataloges zur Anwendung von Ureaseinhibitoren in der Praxis in Kombination mit einer grundsätzlichen betriebswirtschaftlichen Kostenabschätzung des neuartigen Minderungsansatzes.

2 Kenntnisstand

2.1 Landwirtschaftliche Ammoniakemissionen

Zur Verringerung der Emissionen hat die Europäische Kommission im Jahr 2001 die so genannte NEC-Richtlinie (National Emission Ceilings RL 2001/81/EG) (EU 2001), die sich derzeit in Überarbeitung befindet (STROGIES 2007), verabschiedet. Mit dieser Richtlinie sind nationale Obergrenzen (Höchstmengen) für Emissionen bestimmter Luftschadstoffe festgelegt, die bis zum Jahr 2010, auch in der Bundesrepublik Deutschland, obligatorisch zu erreichen sind (UN/ECE 1979; UN 1992; UN/ECE 1999; EU 2001). Die deutschen Ammoniakemissionen, an denen die Landwirtschaft mit circa 95 % und die Tierhaltung mit circa 86 % (79 % nach GRIMM 2006) beteiligt ist, sind demnach auf 550 kt a^{-1} zu begrenzen, was bezogen auf das Referenzjahr 1990 einer Minderung um 28 % entspricht. Referenzprognosen gehen jedoch bislang davon aus, dass die NH_3-Emissionen insgesamt im Jahre 2010 auf 610 kt a^{-1} ansteigen werden und sich damit eine Differenz von 60 kt a^{-1} für das Jahr 2010 ergeben würde (UBA 2001; DÖHLER et al. 2002; GRIMM 2006).

Deutschland hat nach DÄMMGEN et al. (2006) jährlich wenigstens zwei Berichte über die landwirtschaftlichen Emissionsinventare vorzulegen. Die Berechnung der Inventare wird aktuell über das Stoffflussverfahren durchgeführt (DÄMMGEN et al. 2006, DÄMMGEN 2007a, DÄMMGEN 2007b). Danach belaufen sich die deutschen Ammoniakemissionen im nationalen Emissionsbericht 2007 für 2005 auf 590 kt a^{-1} (Tab. 1). Rinder und Schweine emittieren dabei mit ungefähr 440 kt a^{-1} den größten Anteil des Ammoniaks.

Tab. 1: Landwirtschaftliches Emissionsinventar 2007 für 2005 für Ammoniak (verändert nach DÄMMGEN et al. 2006; DÄMMGEN 2007a; DÄMMGEN 2007b)

Quelle Einheit	NH_3 kt a^{-1} (2005)	
Emission aus gedüngten landwirtschaftlichen Flächen	81,6	
Emission aus ungedüngten landwirtschaftlichen Flächen	14,0	
Summe Emission aus der Haltung von landwirtschaftlichen Nutztieren, der Lagerung und Ausbringung von Wirtschaftsdüngern	494,1	
Milchkühe		172,9
Andere Rinder		123,4
Schweine		142,5
Geflügel		41,7
Andere Tiere		13,6
Summe	590	

Dabei wird Ammoniak in abnehmender Reihenfolge bei der Ausbringung (39 %), im Stall (37 %), bei der Lagerung (20 %) und bei der Weidehaltung (4 %) mengenmäßig freigesetzt (DÖHLER et al. 2002).

Im Bereich der Anlagen zum Halten oder zur Aufzucht von Nutztieren wird mit Hilfe von Emissionsfaktoren unter Berücksichtigung von Tierart, Nutzungsrichtung, Auf-

stallung und Wirtschaftsdüngerlagerung und den jeweiligen Tierplatzzahlen die unter ungünstigen Bedingungen zu erwartende Ammoniakemission einer Anlage je Jahr berechnet (TA LUFT 2002). Bei den NH_3-Emissionsfaktoren für Rinder ist ersichtlich (Tab. 2), dass Minderungsmaßnahmen im Spannungsfeld von Umweltschutz und Tierschutz stehen. Für Milchvieh wurde ein Emissionsfaktor in Anbindeställen von 4,86 kg NH_3 Tierplatz^{-1} a^{-1} vereinbart, während der Tiefstreustall mit 15,79 kg NH_3 Tierplatz^{-1} a^{-1} bewertet wird.

Tab. 2: Ammoniakemissionsfaktoren für Haltungs- und Aufzuchtanlagen von Rindvieh (verändert nach TA LUFT 2002)

Tierart	NH_3-Emissionsfaktor [kg Tierplatz^{-1} a^{-1}]
Milchvieh, Anbindehaltung, Fest- oder Flüssigmistverfahren	4,86
Milchvieh, Liegeboxenlaufstall, Fest- oder Flüssigmistverfahren	14,57
Milchvieh, Laufstall, Tiefstreuverfahren	15,79
Milchvieh, Laufstall, Tretmistverfahren	15,79
Mastbullen, Jungvieh inkl. Aufzucht (0,5 bis 2 Jahre)	2,43 bis 3,64

2.1.1 Bildung, Freisetzung und Emission

Nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) wird ein hoher Anteil an den Gesamtammoniakemissionen der Tierhaltung auf dem Stallboden in der Milchviehhaltung gebildet. Dies liegt zum einen an dem hohen Platzanspruch der Tiere, der großen Exkrementmenge die eine Kuh je Tag ausscheidet und zum anderen an der großen Menge Urin mit den darin enthaltenen hohen Harnstoffkonzentrationen. Ineffizienzen und Managementfehler bei Haltung und Fütterung der Tiere verschärfen zudem die Ammoniakbildung. OGINK und KROODSMA (1996) sowie BRAAM und SWIERSTRA (1999) führen aus, dass in deren Arbeiten circa 60 % bis 65 % der Gesamtemissionen vom perforierten Boden ausgingen und 35 % bis 40 % vom darunter befindlichen Flüssigmistlager. ARNINK et al. (2007) berichten von 50 % der Ammoniakemissionen entstünden im Flüssigmist und 50 % von frisch depositioniertem Urin auf dem perforierten Stallboden.

Nach der Deposition von Harnstoff steigt die Ammoniakfreisetzung zunächst stark an und flacht nach der weitgehend abgeschlossenen Harnstoffspaltung im zeitlichen Verlauf wieder ab. Dabei ist die Ammoniakfreisetzung von der Temperatur, der Geschwindigkeit der überströmenden Luft und der depositionierten Stickstoffmenge abhängig (Abb. 1). Weitere Faktoren werden Abbildung 2 aufgeführt.

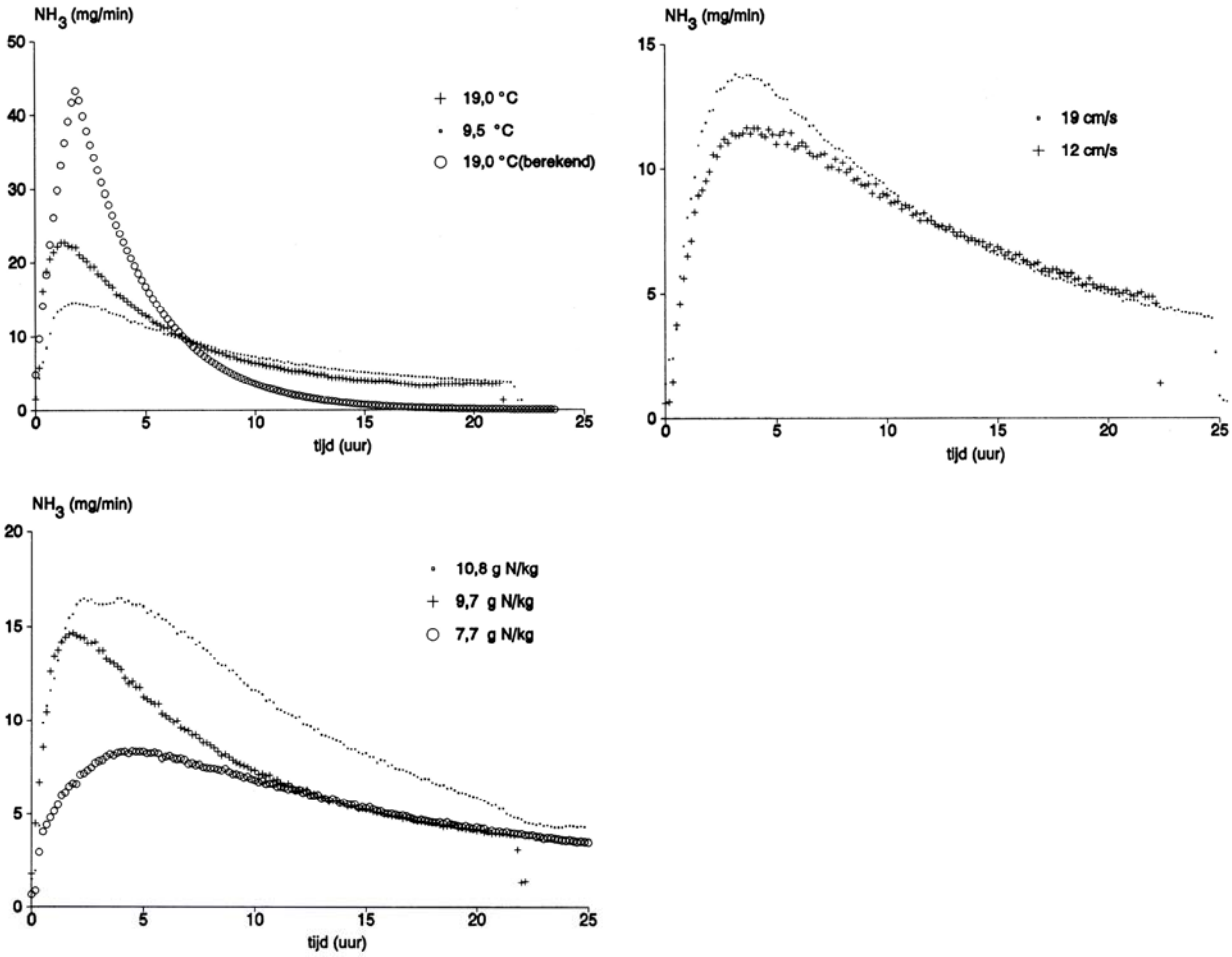

Abb. 1: Typische Ammoniakfreisetzungskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei abgestuften Temperaturen (oben links), Luftgeschwindigkeiten (oben rechts) und Stickstoffaufgabemengen (unten links) (verändert nach ELZING et al. 1992a; ELZING et al. 1992b)

Der eigentliche Prozess des Stoffüberganges findet in der Grenzschicht zwischen dem auf der Oberfläche liegenden Substrat und der darüber strömenden Luft statt (HARTUNG 1995). Im Wesentlichen sind folgende Prozesse nach HARTUNG (1995) und MONTENY (2000) bei der Bildung von Ammoniak und der Freisetzung gasförmigen Ammoniaks von emittierenden (beschmutzten) Stallböden beteiligt:

- Enzymatische Harnstoffhydrolyse

<u>Stoffgebundene Einflussfaktoren</u>, wie

- Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium und gelöstem Ammoniak;
- Ammoniaknachlieferungspotential des Substrates;
- Beschaffenheit der emissionsaktiven Oberfläche.

Kontaktflächengebundene Einflussfaktoren, wie

- Partialdruckdifferenz;
- Luftströmung in- und an der Grenzschicht;
- Größe der emittierenden Kontaktoberfläche.

Enzymatische Harnstoffhydrolyse

Der im Urin der Tiere enthaltene Harnstoff wird beim Auftreffen auf den mit Kot beschmutzten Stallboden in der flüssigen Phase vom Enzym Urease zu NH_3 und CO_2 hydrolysiert (Gleichung 2.1), das durch die im Kot enthaltenen Mikroorganismen gebildet wird und ubiquitär auf dem Stallboden vorhanden ist.

$$CO\,(NH_2)_2 + H_2O \overset{\text{Urease}}{\Rightarrow} 2\,NH_3 + CO_2 \qquad (2.1)$$

Die Ammonifizierung beginnt sowohl bei Rindern als auch bei Schweinen ungefähr 20 Minuten bis 60 Minuten nachdem der Harnstoff ausgeschieden wurde und mit der Urease in Kontakt kommt und kann in Abhängigkeit der Umweltbedingungen bereits nach zwei Stunden fast vollständig abgeschlossen sein (ELZING und SWIERSTRA 1993; AARNINK 1997, ELZING und MONTENY 1997; MONTENY und ERISMAN 1998). MUCK und STEENHUIS (1981) berichten von einer vollständigen Harnstoffhydrolyse 24 Stunden nach Urindeposition sogar bei Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt. Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit des Harnstoffabbaues wird von der Höhe der Harnstoffkonzentration und der temperaturabhängigen Ureaseaktivität positiv beeinflusst.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Enzym-Substrat-Systemen folgt der so genannten Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT-Regel; van't Hoff'sche Regel). Sie besagt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor zwei bis drei erhöht, wenn die Temperatur um zehn Kelvin (10 °C) erhöht wird. Es handelt sich dabei aber um eine Annäherung, die überschlägig viele Phänomene in Biochemie, Physiologie und Ökologie abzuschätzen hilft. Je nach Enzym-Substrat-System kann der Erhöhungsfaktor statt zwei bis drei auch 1,5 oder vier betragen (KEIDEL 1973).

Da die Ureaseaktivität insgesamt sehr hoch ist, wird die Konzentration des Harnstoffes als der eigentliche limitierende Faktor für die NH_3-Freisetzung angesehen (MONTENY 2000; HARTUNG 2001b).

Dissoziationsgleichgewicht zwischen NH_4^+ und gelöstem NH_3

Das bei der Ammonifizierung gebildete NH_3 ist in Wasser leicht löslich. In der flüssigen Phase herrscht ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammoniak und ionisier-

tem Ammonium (NH_4^+) (Gleichung 2.2). Der relative Anteil von Ammoniak am gesamten ammoniakalischen Stickstoff (TAN = entspricht der Summe von NH_3 und NH_4^+) ist dabei vom pH-Wert und der Temperatur abhängig. Ein Temperaturanstieg von fünf Kelvin (5 °C) führt dabei zu einer Erhöhung des relativen Anteils von Ammoniak um etwa zehn Prozent (LOEHR 1977; MONTENY 2000).

$$NH_3 + H_2O \xleftrightarrow{pH,\ T} NH_4^+ + OH^- \qquad (2.2)$$

Im sauren Bereich (pH 6,0) liegt dabei der gesamte Stickstoff dissoziiert in Form von nicht flüchtigem NH_4^+ vor. Ab pH-Werten die über sieben liegen, steigt der Anteil an NH_3 überproportional an und bei pH-Werten ab elf liegt der Stickstoff hauptsächlich in Form von flüchtigem NH_3 vor. Gleiche Anteile von NH_3 und NH_4^+ in einer wässrigen Lösung liegen je nach Temperatur bei pH-Werten zwischen 8,5 und 9,5 vor (LOEHR 1977). In Untersuchungen von MONTENY (2000) erhöhte sich der pH-Wert nach dem Absetzen des Urins auf dem Stallboden im Zeitraum von zehn Stunden im Durchschnitt um 1,03 pH Stufen. CANH et al. (1996) und AARNINK und ELZING (1997) ermittelten Ausgangs-pH-Werte von Mastschweineurin von sieben. Der pH-Wert stieg sehr stark nach der Urindeposition beziehungsweise der Harnstoffhydrolyse auf pH 8,5 nachdem 11 % des Harnstoffes hydrolysiert waren und weiter auf 9,1, als 95 % des Harnstoffes durch die Urease hydrolysiert worden sind. Die pH-Wert Zunahme wird auf die ansteigende Konzentration von NH_3 und CO_2 zurückgeführt, die wiederum begünstigend auf die NH_3-Bildung wirkt.

Beschaffenheit der emissionsaktiven Oberfläche

Das Verhältnis von Volumen zur emissionsaktiven Oberfläche spielt eine wichtige Rolle bei der Beschreibung von Einflussfaktoren auf Emissionen und charakterisiert das Ammoniaknachlieferungspotenzial einer Emissionsquelle. Nach HARTUNG (1995) lassen sich Emissionsquellen wie folgt einteilen: Flache Quellen (hauptsächlich mit Harn verunreinigte Oberflächen im Stall), flache Quellen fester und flüssiger Bestandteile (mit Harn und Kot verschmutzte Oberflächen im Stall) und dicke Quellen fester und flüssiger Bestandteile (mit Harn-Kotgemisch gefüllte Flüssigmistkanäle und –lager im Stall)

Wird Harnstoff auf neue Stallböden oder gereinigte Stallböden abgesetzt, kommt es zu keiner ausgeprägten Hydrolyse, da der Boden noch nicht mit Bakterien beimpft ist (HARTUNG 1995). Ist der Bodenbelag aber erst einmal mit Exkrement verschmutzt und je dicker dabei die Substratschicht ist, desto größer ist das Potenzial für die Nachlieferung des Ammoniaks bis an die Grenzschicht und desto kontinuierlicher läuft die Ammoniakfreisetzung ab. Bei flachen Quellen kann sich nur eine konstante Nachlieferung einstellen, wenn eine gleichmäßige Verschmutzung der Oberfläche vorliegt.

KROODSMA et al. (1993) verglichen die NH_3-Freisetzung von emittierenden Oberflächen bei der Rinderhaltung in einem Lindvall-Kanal (Windkanal) bei definierten Randbedingungen. Dabei zeigte sich, dass die NH_3-Freisetzung von einem verschmutzten planbefestigten Betonboden genauso hoch ist, wie die Summe der NH_3-Freisetzung von einem Spaltenboden und dem darunter liegenden Flüssigmistkanal.

MISSELBROOK et al. (2004) untersuchten die NH_3-Freisetzung und Minderungsstrategien bei planbefestigten Laufhöfen in der Rinder- und Schafhaltung, die in England eine bedeutende Quelle für NH_3-Emissionen darstellen. Dabei waren das Abschieben und Sauberspülen der Oberflächen oder die Verkleinerung der Laufflächen wirkungsvolle Maßnahmen. Inhibitoraufgabe zeigte keine eindeutigen Minderungsergebnisse.

Zunehmende Oberflächenrauheiten der Bodenmaterialien haben einen fördernden Einfluss auf die Ammoniakfreisetzung, da sich in größeren Poren ein Mikroklima ausbilden kann, dass die ureasebildende Mikroflora positiv beeinflusst. Erst sehr glatte, jedoch dann nicht mehr trittsichere und damit nicht praxis- und tiergerechte Oberflächenüberzüge, erzielen geringere Ureaseaktivitäten (AARNINK 1997; BRAAM und SWIERSTRA 1999; MONTENY 2000).

Partialdruckdifferenz und Luftströmung an der Kontaktoberfläche

Der Stoffübergang von NH_3 der flüssigen Phase in die gasförmige Phase (Luft) unterliegt den Gesetzmäßigkeiten des konvektiven Stoffüberganges (Gleichung 2.3). Nach BRAAM und SWIERSTRA (1999) verläuft dabei folgender Harnstoffspaltungsprozess durch die drei aufeinander folgenden Schritte der Bildung, Freisetzung und der Emission: Harnstoff $\rightarrow NH_4^+ \rightarrow NH_{3(wässrig)} \rightarrow NH_{3(gasförmig)}$ (Innenluft) $\rightarrow NH_{3(gasförmig)}$ (Außenluft). Entsprechend der Henry Konstante stellt sich ein Partialdruckgleichgewicht zwischen der NH_3-Konzentration in der flüssigen Phase und der NH_3-Konzentration in der gasförmigen Phase an der Phasengrenzschicht ein. Die Höhe der Ammoniakfreisetzung hängt dabei von der Konzentrationsdifferenz zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ab, die wiederum von der Größe der Phasengrenzfläche, dem Stoffdurchgangskoeffizienten für Ammoniak, der Temperatur und der Geschwindigkeit der überströmenden Luft beeinflusst wird (HERR 1994; MONTENY 2000).

$$NH_{3\ (gasförmig,\ Grenzfläche)} \overset{A,\ T,\ v}{\Rightarrow} NH_{3\ (gasförmig,\ Luft)} \qquad (2.3)$$

Die überströmende Luft (Luftgeschwindigkeit und Strömungsform (Turbulenz)) sorgt für ein ständiges Abführen des gasförmigen Ammoniaks über der Grenzschicht. Durch das damit verursachte Konzentrationsgefälle hält die NH_3-Freisetzung an. Zwischen zunehmender Luftgeschwindigkeit und NH_3-Freisetzung besteht ein nahe-

zu linearer Zusammenhang (HARTUNG 1995). Solange die NH_3-Freisetzung von der Flüssigmistoberfläche bestimmt wird, führen höhere Luftgeschwindigkeiten über der Kontaktoberfläche zu erhöhter Freisetzung. Wird das freigesetzte Ammoniak hingegen über der emittierenden Oberfläche abgeführt, so bestimmt das Nachlieferungspotential aus dem Substrat über die Freisetzung (CHRISTIANSON et al. 1993; KECK 1997).

Des Weiteren hat die Evaporation von Flüssigkeitsmolekülen einen Einfluss auf die NH_3-Freisetzung. Ist die emittierende Oberfläche vollständig oder nur teilweise abgetrocknet, wird der konvektive Stoffübergang unterbrochen und die NH_3-Freisetzung setzt im Extremfall aus. Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Evaporation einer Flüssigkeit wird vornehmlich durch das Wasserdampfsättigungsdefizit, den Flüssigkeitsdampfdruck, die Größe der Flüssigkeitsoberfläche und die Oberflächenspannung sowie durch die Expositionsdauer zur Luft beeinflusst. Folgende Einflussfaktoren sind daher von Bedeutung: Umgebungstemperatur, relative Luftfeuchte, Art der Flüssigkeit, Flüssigkeitstemperatur, Tropfenradius und Volumenstrom (FISCHER et al. 1997; HÄUSSERMANN 2006).

Die Entstehung, Freisetzung und Emission von Ammoniak im Stall besteht somit aus einer Vielzahl von Einflussfaktoren die in Wechselwirkung zueinander stehen (Abb. 2).

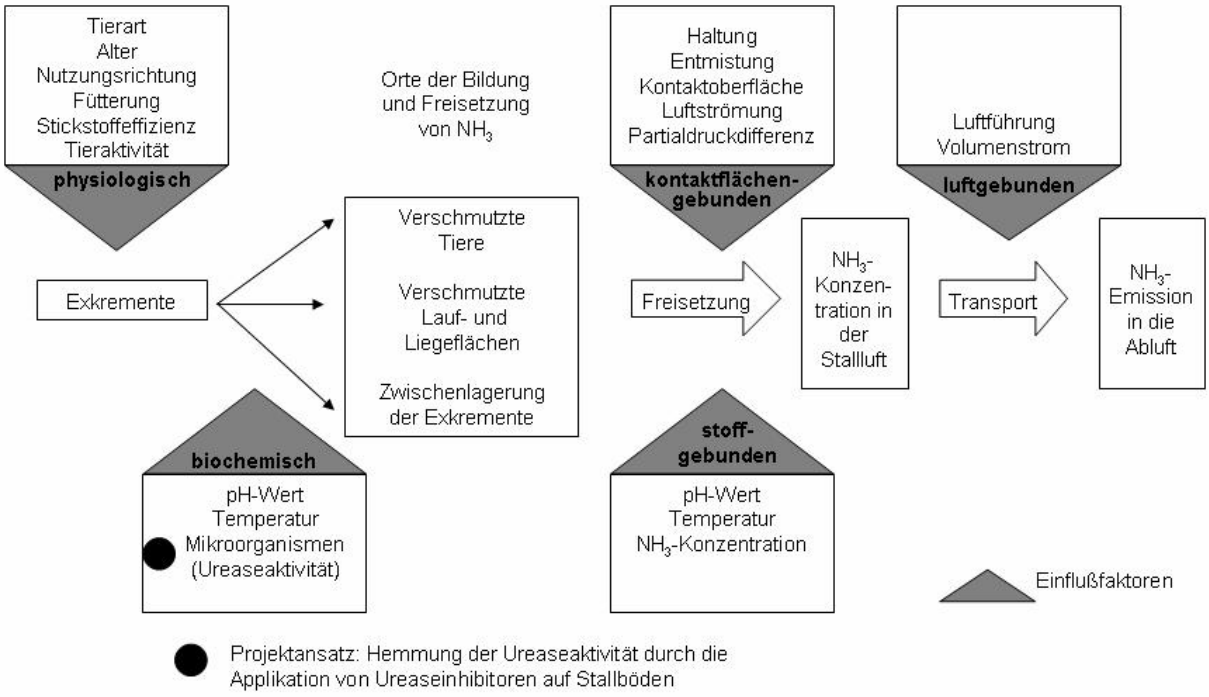

Abb. 2: Schema der Bildung, Freisetzung und Emission von Ammoniak im Stall (verändert nach KECK 1997)

Potentielle Minderungsmaßnahmen sind im Maßnahmenbündel zu betrachten da die einzelne Maßnahme nur jeweils einen Anteil zur Minderung beitragen kann.

2.1.2 Berechnung der Emission

Die Konzentration eines Stoffes in der Luft wird bei Gasen und Dämpfen als Verhältnis aus Gewichtseinheit pro Volumeneinheit in der Regel in parts per million [ppm] angegeben. Zur Berechnung der Emission muss die volumenbezogene Gaskonzentration [ppm] in die massenbezogene Konzentrationseinheit [mg m^{-3}] mittels eines Faktors unter Berücksichtigung des Luftdruckes (1013 hPa) und der Umgebungstemperatur (20 °C) umgerechnet werden. Für NH_3 gilt: 1 ppm NH_3 = 0,7084 mg m^{-3} (GALLMANN 2003). Nach Gleichung 2.4 ergibt sich aus dem Produkt von Ammoniakkonzentration c_{NH3} und dem Abluftvolumenstrom $\dot{V}$ der emittierte Massenstrom $\dot{m}$ von Ammoniak (HARTUNG 1995; KECK 1997).

$$\text{Emission } E \text{ [g h}^{-1}\text{]} = \text{NH}_3\text{-Konzentration } c \text{ [g m}^{-3}\text{]} \bullet \text{Abluftvolumenstrom } \dot{V} \text{ [m}^3\text{ h}^{-1}\text{]} \quad (2.4)$$

Bei der Messung von Emissionen sind nach HARTUNG (1995) drei Bedingungen zu erfüllen:

- Der Volumenstrom der Abluft muss repräsentativ und exakt erfasst werden;
- Repräsentative und exakte Ermittlung der Gaskonzentration in der Zu- und Abluft (Differenzmethode aus Hintergrundkonzentration und NH_3-Bildung);
- Die Zuluft muss die gleiche Dichte haben wie die Abluft.

2.1.3 Konzentrationsbestimmung von Ammoniak und Ammonium

Zur Bestimmung von Gaskonzentrationen generell sowie Gaskonzentrationen in und aus landwirtschaftlichen Nutztierställen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Messverfahren, die alle zu deren Erfassung geeignet sind (Tab. 3).