

Einsatz von Titandioxid zur Reduzierung der Stickoxidbelastung an Straßen

FA 2.288

Forschungsstelle: Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH
Dresden

Bearbeiter: Kühne, J.-V. / Nicolai, J.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr, Bau und
Stadtentwicklung, Bonn

Abschluss: August 2014

1 Einführung

Im Rahmen des Forschungsprojekts "Einsatz von Titandioxid zur Reduzierung der Stickoxidbelastung an Straßen" wurde der Einfluss Titandioxid (TiO₂)-beschichteter Lärmschutzwände auf die Minderung der Emission von Stickoxiden (NO_x) an Autobahnen untersucht. Dazu wurde ein Pilotprojekt an der Bundesautobahn (BAB) A 1 in der Nähe von Osnabrück durchgeführt.

Das Wirkprinzip der TiO₂-Beschichtung beruht auf der photokatalytischen Oxidation von NO_x zu Nitrat (NO₃) im UV-Bereich des Lichts, wobei die natürliche Sonneneinstrahlung genutzt wird (Dalton et al. 2002, Dylla et al. 2011).

Der positive Effekt der Reduktion von Stickoxiden aus der Luft kann zu einer lokalen Erhöhung der Nitratfracht im an der Lärmschutzwand ablaufenden Niederschlagswasser führen.

Ziel des in diesem Bericht dokumentierten Forschungsvorhabens ist daher die messtechnische Erfassung der entstehenden Nitratfracht und deren ökologische Bewertung.

2 Materialien und Methoden

Die von der Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden (UIT) entwickelten Messstationen sind so ausgelegt, dass sie das von den Wänden ablaufende Wasser fassen und zeitlich feinmaschig online die Wasserqualität analysieren. Dadurch wird der Verlauf des Auswaschens von Nitrat aus der Lärmschutzwand während der Regenereignisse erfasst.

Zum Vergleich wird das online analysierte Wasser gesammelt und im Labor als Mischprobe analysiert. Die Labordaten dienen zur Beurteilung der Messqualität der online gemessenen Daten und wurden bei der Quantifizierung der Fracht verwendet.

2.1 Versuchsfeld und -zeitraum

Das Versuchsfeld an der BAB A 1 wurde in zwei Bereiche aufgeteilt. Beide Bereiche sind beidseitig mit Lärmschutzwänden versehen. Diese bestehen aus einem gewellten porösen Betonkörper. In einem Bereich wurden die Lärmschutzwände mit TiO₂ beschichtet, wohingegen der andere unbeschichtet blieb.

Es wurden vier Messstationen, je zwei pro Bereich und Straßenseite, errichtet. Zusätzlich wurde der Niederschlag in einiger Entfernung zur Autobahn analysiert (Hintergrundmesswerte), um die Stickstofffracht im Regen aus der Atmosphäre zu bestimmen.

Die Messkampagne wurde im Zeitraum vom 11.07.2012 bis zum 30.12.2013 durchgeführt.

2.2 Aufbau und Funktion der Messstationen

Über einen Trichter wird das ablaufende Wasser von der Lärmschutzwand gesammelt. Innerhalb der Messstation wird die Wassermenge mit einer Kippwaage quantitativ erfasst. Eine Schlauchpumpe fördert das Wasser durch die Durchflussmesszelle zur Messung der Online-Parameter mittels Messelektroden (siehe Bild 1). In folgender Reihenfolge werden die Elektroden umströmt:

- Temperatur
- Nitrat (ionenselektiv)
- Chlorid (ionenselektiv – nur Messstation 1)
- Leitfähigkeit
- pH-Wert

In der Messstation 4 (unbeschichtete Wand) wurde zusätzlich eine photometrisch arbeitende Sonde für die Nitratmessung zu Referenzzwecken installiert (siehe ebenfalls Bild 1).

Nach der Durchflussmesszelle fließt das Wasser in die Sammelkanister. Der von der UIT entwickelte Datenlogger "Log-Trans 6 – GPRS" übernimmt dabei automatisiert die Datenerfassung und Datenfernübertragung.

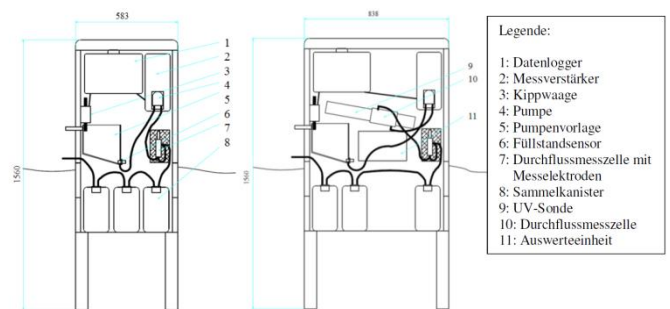


Bild 1: Aufbau Messstation (MS) 1 bis 3 (links) und MS 4 mit zusätzlicher UV-Sonde zur Nitraterfassung

2.3 Daten der Messstationen

Die online gemessenen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Zusätzlich zu den online gemessenen Parametern wurden die Mischproben im Labor analysiert.

Um die Messsignale der Elektroden mit den Laboranalysen vergleichen zu können, werden die Werte der Messstationen nach Intensität und Dauer der einzelnen Regenereignisse gewichtet und für den Zeitraum zwischen zwei Probenahmen gemittelt.

Tabelle 1: Analyisierte Parameter

Parameter	online	Labor
Wasservolumen	✓	✓
Leitfähigkeit	✓	✓
pH-Wert	✓	✓
Temperatur	✓	
Chlorid	Nur MS 1	stichprobenartig
Nitrat	✓	✓
Nitrit		stichprobenartig
Gesamtstickstoff		stichprobenartig
Kjeldahlstickstoff		stichprobenartig

2.4 Einflüsse auf ionenselektive Nitrat-Elektroden

Die Selektivität der Nitrat-Elektroden ist abhängig von der Art der in der Matrix zusätzlich enthaltenen Ionen. Störeffekte treten durch Ionen gleicher Wertigkeit und ähnlicher Ionenradien auf. In diesem Anwendungsfall ist Chlorid als signifikantes Störion zu betrachten, das insbesondere im Winter durch Streusalz in hohen Konzentrationen im Auswaschwasser vorliegen kann.

Die Abhängigkeit des Nitrat-Messsignals von der Cl-Konzentration wurde in Labortests ermittelt. Mit steigender Cl-Konzentration wird ein zu hoher Nitrat-Wert gemessen.

Im Schlussbericht des hier dargestellten Projekts wird ausführlich beschrieben, wie diese empirisch ermittelte Abhängigkeit genutzt wird, um eine Korrekturfunktion für die online gemessenen Nitratkonzentrationen zu erstellen. Über den Parameter "el. Leitfähigkeit" wird die jeweils vorliegende Cl-Konzentration simuliert und für die Korrekturfunktion genutzt.

2.5 Hintergrundmessstellen

Im Regenwasser ist bereits eine gewisse Fracht an regional variierenden Luftschadstoffen enthalten, die als Hintergrundfracht berücksichtigt werden. In Verantwortung der Bundesländer besteht in Deutschland ein relativ dichtes Netz an Depositionsmessstationen, die meist monatlich analysiert werden. Der Niedersächsische Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) hat diesem Projekt Analysewerte im Zeitraum von Juli 2012 bis Oktober 2013 zur Verfügung gestellt.

3 Untersuchungsergebnisse

Für die abschließende Frachtbetrachtung werden die Labordaten der Messstationen aus 2013 herangezogen. In den Diagrammen aus Bild 2 bis 4 werden die Labordaten der einzelnen Messstationen gegenübergestellt.

Der Vergleich der Nitratkonzentrationen an den beschichteten Wänden (MS 1, MS 2) zeigt bei der MS 2 höhere Messwerte bedingt durch den seit Mai 2013 optimierten Auffangtrichter bei MS 2 mit einer geschlossenen Trichterform. Dadurch werden Fremdwassereinflüsse durch direkten Regen und Spritzwasser der Kfz nahezu ausgeschlossen und eine mögliche Verdünnung wie in den MS 1, MS 3 und MS 4 vermieden.

Zusätzlich ist bei der MS 2 die Lärmschutzwand Richtung Süd-südost exponiert und Stickoxide konnten aufgrund intensiverer Sonneneinstrahlung verstärkt photokatalytisch zu Nitrat oxidiert werden.

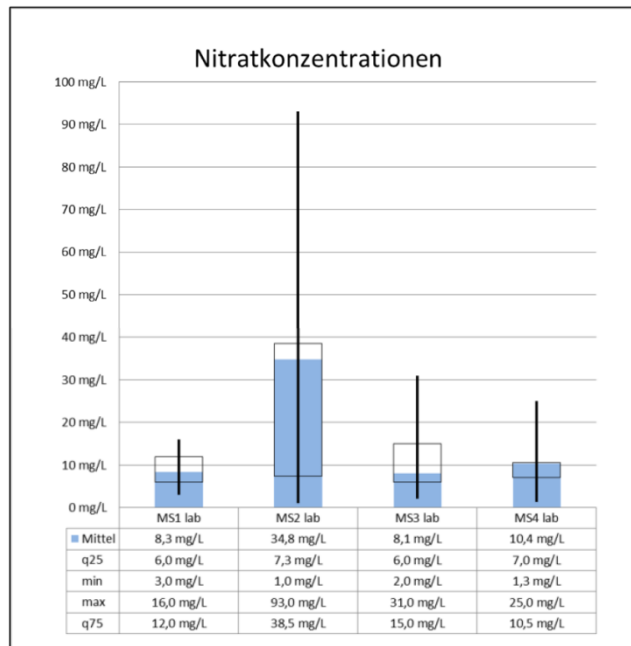


Bild 2: Vergleich der Labordaten aus 2013; Nitrat

Der pH-Wert an beschichteten Lärmschutzwänden ist gegenüber unbeschichteten Wänden leicht erhöht. Die bei der Oxidation gebildete Salpetersäure verwittert den Beton stärker als Wasser, löst Bestandteile heraus und wird dabei neutralisiert. Die Verwitterungsprodukte heben den pH-Wert an. Dies spricht für die Wirksamkeit der TiO₂-Beschichtung. Auch wurden bei der MS 2 (südexponiert) im Vergleich zur MS 1 (nordexponiert) höhere pH-Werte erfasst.

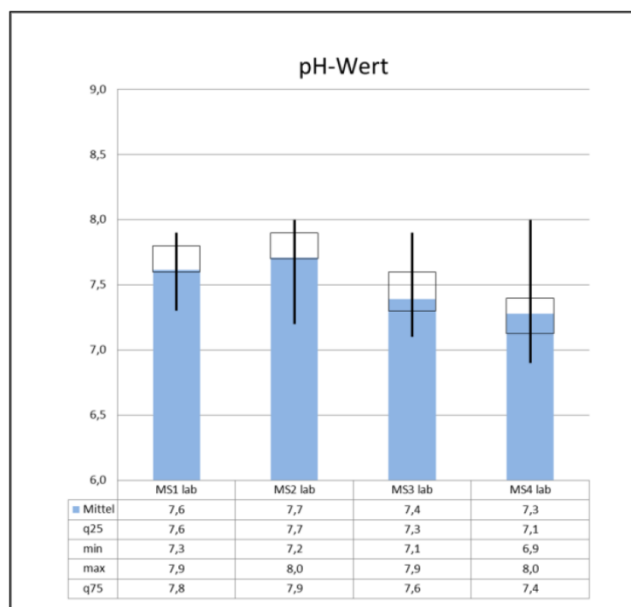


Bild 3: Vergleich der Labordaten aus 2013; pH-Wert

Der Unterschied der Messstationen in der Entfernung zur Fahrbahn hat aufgrund von Staub und Streusalz im Spritzwasser der Kfz einen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Geht man jedoch davon aus, dass die MS 2 aufgrund der größeren Entfernung zum Fahrbahnrand einem geringen Einfluss von Spritzwasser ausgesetzt ist, dann erklärt sich die erhöhte Leitfähigkeit bei der MS 2 nur durch Auswaschungen aus der Lärmschutzwand, unter anderem Nitrat.

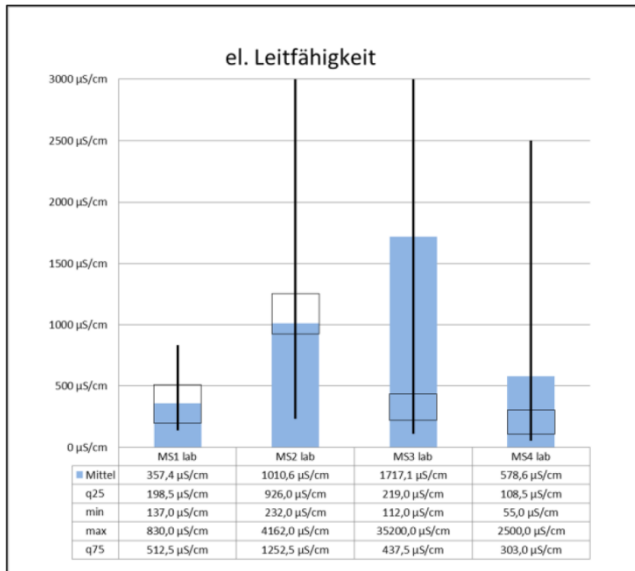


Bild 4: Vergleich der Laboraten aus 2013; Leitfähigkeit

Die gemessenen Hintergrundwerte für Nitrat im Regenwasser an den nächstgelegenen Hintergrundmessstationen sind im Mittel mit 2,9 mg/l (max. 5,8 mg/l) geringer konzentriert als im gesammelten Wandablauf der Messstationen an beschichteten Lärmschutzwänden (21,6 mg/l Mittel aus MS 1 und MS 2 beziehungsweise 34,8 mg/l nur MS 2 – Laborwerte). An nicht beschichteten Lärmschutzwänden liegt der Mittelwert bei 9,2 mg/l Nitrat und somit ebenfalls etwas über dem Bereich der Hintergrundbelastung. Dies deutet auf die Wirksamkeit der Titandioxidbeschichtung der Lärmschutzwände hin.

In Bild 5 sind die vom NLWKN zur Verfügung gestellten Daten der Hintergrundmessstellen zusammengefasst.

In Tabelle 2 sind die spezifischen Frachten der Messstationen aus 2013 in Bezug auf einen Meter Länge der Lärmschutzwand dargestellt. Die spezifischen Frachten ergeben sich, indem die Fracht aus den Stationen durch die Länge der Trichter geteilt wird.

Tabelle 2: Spezielle jährl. Fracht an Nitrat auf 1 m Länge Lärmschutzwand anhand der Laboranalysen des gefassten Wandablaufs in 2013. N-ges.-Verhältnis aus Laboranalysen vom 16.08., 16.10. und 13.11.2013.

Station	spez. Fracht NO ₃	spez. Fracht NO ₃ -N	Verhältnis N ges. zu NO ₃ (N)
MS 1	0,25 g/m	0,06 g/m	3,19
MS 2	0,63 g/m	0,14 g/m	1,45
MS 3	0,33 g/m	0,07 g/m	1,74
MS 4	0,36 g/m	0,08 g/m	2,00

4 Bewertung

Wenn Stickoxide an TiO₂-beschichteten Lärmschutzwänden adsorbieren und photokatalytisch zu Nitrat umgewandelt werden, können diese sich nicht mehr weiträumig in der Atmosphäre verbreiten, was zu einer Entlastung der Atmosphäre und somit zu einer Minderung von Luftschadstoffen führt. Lokal werden die Stickstoffverbindungen in der harmloseren aquatischen Form als Nitrat am Fuße solcher Lärmschutzwände ausgewaschen.

Aus der spezifischen Fracht an NO₃-N von 0,14 g/lfdm (Tabelle 2) ergibt sich der verhältnismäßige Gesamtstickstoff zu 0,20 Gramm pro Meter Lärmschutzwand im Jahr 2013.

Nach den Vorschriften der Düngerverordnung (DüV 2012) dürfen auf Grünland und Feldgras bis zu 230 Kilogramm Gesamt-N je Hektar und Jahr (23 g/m²) ausgebracht werden, was die hier ermittelte Fracht von 0,20 g/m um Größenordnungen übersteigt.

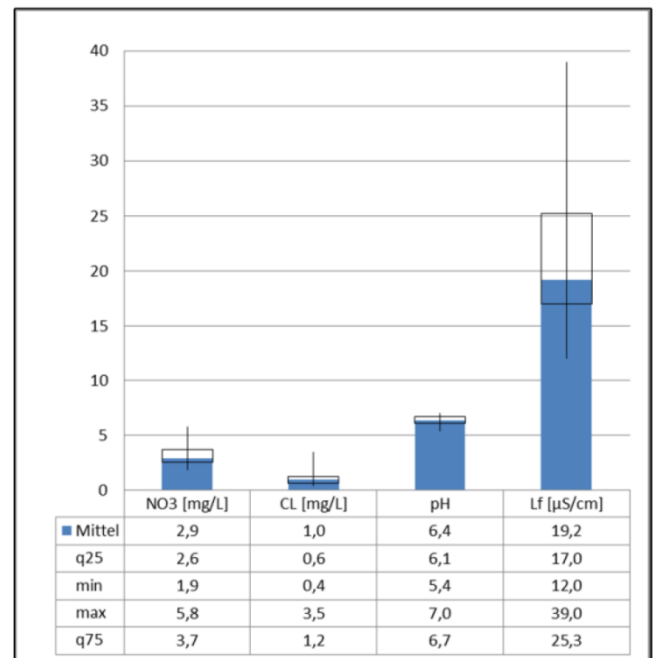


Bild 5: Regenanalytik von Hintergrundmessstellen des NLWKN. Analysiert wurden Monatswerte aus Mischproben von Nov. 2012 bis Okt. 2013. Die drei Standorte wurden zusammengefasst

5 Fazit/Schlussfolgerung

Wirkmechanismen: Durch die Online-Messtechnik kann Folgendes abgeleitet werden:

- Das Porensystem der Lärmschutzwand stellt einen großen Regenwasserspeicher dar, welcher einen sofortigen Abfluss verhindert (Abflussverzögerung ca. 6 Stunden) und aus dem Wasser bei Trockenwetter wieder verdunsten kann.
- Die oxidierten Stickoxide konzentrieren sich als Nitrat im Porensystem der Wand auf und werden nur bei starken Regenereignissen ausgespült.

Nitratfrachten: In Abschnitt 3 werden die Frachten der Hintergrundmessstellen denen der Messstationen gegenübergestellt. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass

- eventuell ein Teil des auf Lärmschutzwände treffenden Niederschlags bei Trockenwetter wieder verdunstet beziehungsweise
- die in der Lärmschutzwand gespeicherte Ammoniumfracht aus der nassen Deposition weiter zu Nitrat oxidiert werden könnte.

Dabei würde eine Korrektur des ersten Effekts zu einer kleineren Konzentration von Nitrat führen. Ohne den zweiten Effekt wäre sogar die jährliche Nitratfracht kleiner als hier dargestellt. Um diesen Anteil abschätzen zu können, wäre die Quantifizierung der auf die Wand treffenden Regenmenge erforderlich. Dazu könnte die Fassung des Regenwassers an einer glatten Wand in unmittelbarer Nähe zur zu bewertenden Wand zum Vergleich herangezogen werden.

Schlussfolgerung: Aufgrund der hier aufgezeigten geringen Einträge (0,20 g/m N-gesamt in 2013) im Vergleich zu landwirtschaftlichen Einträgen (erlaubt sind bis zu 23 g/(m²*a) N-gesamt) oder der nassen Deposition (1,19 g/m² N-gesamt in 2013), auf einem lokal sehr begrenzten Raum, bedarf es nach momentanem Kenntnisstand keiner Behandlungsmaßnahmen für Niederschlagswasser aus titandioxidbeschichteten Lärmschutzwänden entlang von Autobahntrassen.

6 Literaturverzeichnis

Bundesministerium der Justiz (2012): Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung – DüV 2012). Geladen am 16.01.2014 von http://www.gesetze-im-internet.de/d_v/.

Dalton, J. S., Janes, P. A., Jones, N. G., Nicholson, J. A., Hallam, K. R., Allen, G. C. (2002): Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach. in: Environmental Pollution, vol. 120, p. 415 – 422.

Dylla, H., Hassan, M. M., Schmitt, M., Rupnow, T., Mohamed, L. N. und Wright, E. (2011): Effects of Roadway Contaminants on Titanium Dioxide Photodegradation of Nitrogen Oxides. in: Journal of the Transportation Research Board, Nr. 2240, p. 22 – 29.

Reichl, F.-X., Benecke, J., Benecke, M., Eckert, K. G., Erber, B., Golly, I. C., Kreppel, H., Liebl, B., Mückter, H., Szinicz, L., Zilker, T. (2002): Taschenatlas der Toxikologie – Substanzen, Wirkungen, Umwelt. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 349 Seiten.