

Abschlussbericht

Behandlung von Bioaerosol belasteter Stallabluft durch photokatalytische Reinigungssysteme

Kooperation CLEAN AIR

2018 LFE 0002

Koordinator:

Materialforschungs- und -prüfanstalt Weimar

Dr. E.-Peter Kulle

Coudraystraße 9

99423 Weimar



Lynatox GmbH Ilmenau

M.Sc. Daniel Martschoke

Ehrenbergstraße 11

98693 Ilmenau



Agrar GmbH Reinholterode

Agraringenieur Matthias Meise

Langer Rain 6

37308 Reinholterode

Thüringer Aufbaubank

Bereich Agrarförderung, Infrastruktur, Umwelt

Gorkistraße 9

99084 Erfurt



Europäischer Landwirtschaftsfonds
für die Entwicklung des ländlichen Raums



Unterschrift:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Kulle', written in a cursive style.

Dr. E.-Peter Kulle

Projektleiter Kooperation CLEAN AIR

Weimar, 20.02.2022

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung	5
2 Zielstellung	8
3 Grundlagen und Stand der Wissenschaft und Technik	9
3.1 Theoretische Grundlagen	10
3.2 Katalysatormaterial	13
3.3 Vorteile der Photokatalyse	15
4 Material und Methoden	17
4.1 Laborentwicklungen und –messungen	17
4.2 Demonstrator – Entwicklung und Installation	20
4.3 Mikrobiologisch-hygienische Untersuchungen und Bioaerosole	24
4.3.1 Kulturmedien und Indikatororganismen	24
4.3.2 Impaktion und Impinger	25
5 Ergebnisse und Diskussion	26
5.1 Entwicklung der photokatalytischen Technik	26
5.2 Abbau der Schadgase im Labormaßstab	27
5.2.1 Rohrreaktor	27
5.2.2 Helixreaktor	29
5.3 Abluftreinigung mit Demonstrator im Feldversuch	33
5.3.1 Messungen mit solarer Strahlung	33
5.3.2 Messungen mit artifizieller Strahlung	33
5.4 Mikrobiologisch-hygienische Leistungen des Demonstrators	37
6 Zusammenfassung und Ausblick	41
7 Literaturverzeichnis	44
Danksagung	47

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BImSchG	Bundesimmissionsschutz- Gesetz
ca.	zirka
DLED	Direkt LED
DLG	Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft e.V.
EU	Europäische Union
e. V.	eingetragener Verein
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FLI	Friedrich-Loeffler-Institut, Bundesforschungsinstitut für Tiergesundheit
GE	Geruchseinheiten
GIRL	Geruchsmissionsschutz- Richtlinie
h	Stunde(n)
IUM	Institut für Umweltmedizin
KbE	Kolonie bildende Einheiten
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V.
l	Liter
LED	Light Emitting Diode (Leuchtdiode)
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
min.	Minuten
Mio	Millionen
mW	Miliwatt
µm	Micrometer
nm	Nanometer
nrw	Nordrhein-Westfalen
PhS	Photokatalytisches System
ppm	parts per million
%	Prozent
RH	Reinholterode
sog.	sogenannt(e)
t	Zeit
TA	Technische Anleitung
Tab.	Tabelle
TMIL	Thüringer Ministerium für Infrastruktur und Landwirtschaft
UBA	Umweltbundesamt
UV-A	Ultraviolettstrahlung im Wellenlängen-Bereich A (315 – 400 nm)
vgl.	vergleiche
vs.	Versus
V	Volumen
W	Watt

1 Einleitung

Die Weltbevölkerung wächst, zugleich verändert der zunehmende Wohlstand in vielen Schwellen- und Entwicklungsländern das Ernährungsverhalten. Der jährliche Fleischverbrauch hat in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen. Lag der durchschnittliche weltweite Jahreskonsum 1990 noch bei 33,5 Kilogramm pro Kopf, waren es 2018 bereits 42,9 Kilogramm (vgl. Tab. 1).

Um die Nachfrage nach Fleisch und anderen tierischen Produkten zu decken, wurde die Tierhaltung stark ausgeweitet. So wurden 2019 global rund 25,9 Milliarden Hühner gehalten. Das waren rund 80 % mehr als im Jahr 2000.



Abbildung 1: Ferkelhaltung; Quelle forschungsnetzwerk nrw agrar

Die steigende Nachfrage nach tierischen Nahrungsmitteln wie Fleisch, Eiern und Milchprodukten in Deutschland, aber auch weltweit hat seit vielen Jahren eine starke Intensivierung der Nutztierhaltung verbunden mit einer Ausweitung der Stallhaltung zur Folge (vgl. Tab. 1 und 2). So hat sich beispielsweise die Anzahl der in Deutschland gehaltenen Schweine in den letzten 50 Jahren von 19 Mio. auf über 28 Mio. erhöht, während die Anzahl der Schweine haltenden Betriebe im gleichen Zeitraum von etwa 1,3 Mio. auf 27.000 gesunken ist.

Tabelle 1: Durchschnittlicher Fleischverbrauch in 2018, stellvertretende Auswahl

	Geflügel	Schwein	Rind	Sonstige	Insgesamt
	Kilogramm pro Kopf				
Deutschland	18,2	43,2	14,8	2,6	78,8
Frankreich	23,0	31,5	20,7	3,9	79,0
China	14,2	38,3	5,5	4,5	62,4
Indien	2,3	0,2	1,0	0,5	4,1
Nigeria	1,1	1,5	2,0	3,0	7,5
Vereinigte Staaten	56,6	28,0	37,2	1,4	123,2
Welt	15,6	15,6	9,1	2,7	42,9

Geflügel: Huhn, Ente, Gans, Perlhuhn, Pute/Truthahn. Sonstige: Schaf, Ziege und andere. Quelle: FAO

Weltweit wurden 2018 rund 342,4 Millionen Tonnen Fleisch erzeugt. Für die Folgejahre erwartet die FAO - vor allem durch die Ausbreitung der Afrikanischen Schweinepest - einen leichten Rückgang der Gesamtmenge.

Die Stallhaltung ist mit Emissionen verbunden, die über Lüftungsanlagen in sehr konzentrierter Form ins Freie transportiert werden können (vgl. Abb. 2). Die hauptsächlichen, luftgetragenen Schadstoffemissionen in Tierzuchtbetrieben können in chemische und biologische Schadstoffe eingeteilt werden.

Auf der Seite der chemischen Schadstoffe kommt es zu geruchsbildenden Substanzen (Hahne, 2013). Die biologische Belastung von Stallluft wird hauptsächlich von pathogenen Keimen und deren Stoffwechselprodukten bestimmt. Des Weiteren kann es zu einer partikulären Belastung der Luft kommen (Clauß, 2015; Hartung et al., 2014).

Technische Abluftanlagen mit integrierter Abluftbehandlung gewinnen bei dieser Problematik immer mehr an Bedeutung (Hahne, 2016). Grundsätzlich ist eine Abluftbehandlung jedoch nur in Stallungen mit Zwangsbelüftung zu realisieren (LfULG Sachsen, 2017).

Zum jetzigen Zeitpunkt bestehen noch keine bundeseinheitlichen Vorgaben für die Abluftbehandlung von Stallungsanlagen. Jedoch gibt es nach der Technischen Anleitung Luft in der aktuellen Novellierung und der von 2015 im Rahmen des BImSchG Emissionsbegrenzungen für die gefasste Luft von Stallungsanlagen im Hinblick auf Staub und Ammoniak. Die Grenzwerte liegen bei 200 g/h bzw. 20 mg/m³ für den Gesamtstaub und 150 g/h bzw. 30 mg/m³ für Ammoniak (2015).

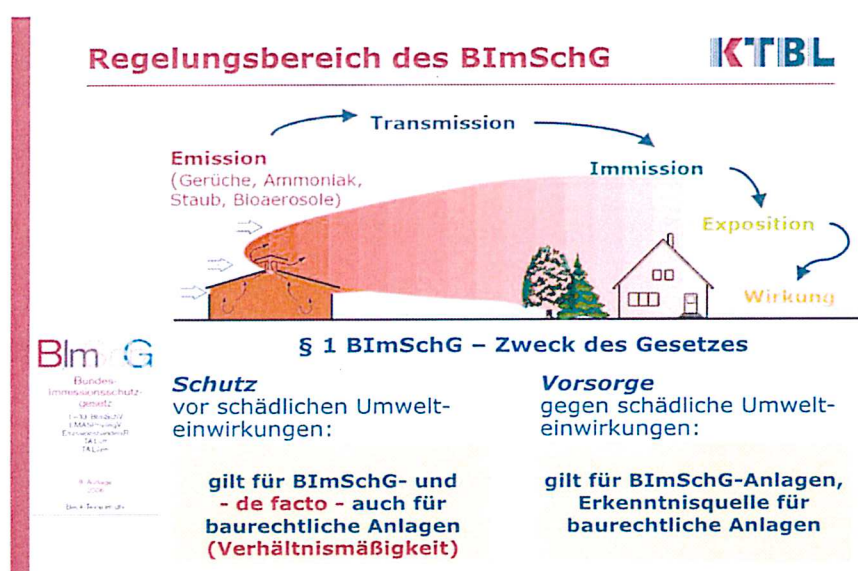


Abbildung 2: Regelungsbereich des BImSchG (nach E. Grimm, KTBL; 2017)

Die EU- und nationalen Klimaschutzziele betreffen unmittelbar die Landwirtschaft. 95% der NH₃-Emissionen in Deutschland stammen aus der Landwirtschaft. Deutschland ist gefordert, bis 2030 eine Reduzierung der Ammoniakemissionen von 29% (gegenüber Bezugsjahr 2005) sicherzustellen. Das Bundeskabinett hat im Dezember 2020 die Novellierung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) beschlossen. Der Bundesrat hat sich mittlerweile mit der Vorlage intensiv beschäftigt und diese an den Gesetzgeber bzw. die Ressorts zurückverwiesen, um die aktuellen Anforderungen an die Tierhaltung (erweiterte Aspekte zum Tierwohl) mit zu berücksichtigen und anzupassen. Erwartet wird, dass die Länder erneut einige Änderungswünsche einbringen werden. Erstmals werden Regelungen zum Schutz vor erheblichen Belästigungen durch Geruchsmissionen in die TA Luft aufgenommen. Grundlage ist die Richtlinie zur Feststellung und Beurteilung von Geruchsmissionen (Geruchsmissions-Richtlinie, GIRL).

Für weitere relevante Verbindungen in der Stallabluft, wie Lachgas und Methan als klimaschädliche Gase gibt es bislang keine Grenzwerte. Diese Verbindungen werden mit herkömmlichen Abluftbehandlungsanlagen nicht oder nicht ausreichend entfernt. Lachgas ist 300-mal, Methan ist 25-mal klimaschädlicher als Kohlendioxid (UBA, 2013). Beide waren aus diesem Grund mit Gegenstand der Betrachtungen im Projekt.

Tabelle 2: Übersicht zu Tierbeständen: weltweit am häufigsten gehaltene Tierarten

	2000	2010	2019	Veränderung 2000-2019
	<i>in Milliarden</i>			<i>in Prozent</i>
Hühner	14,4	20,2	25,9	+80,1
Rinder	1,3	1,4	1,5	+14,5
Schafe	1,1	1,1	1,2	+16,2
Enten	0,9	1,2	1,2	+26,3
Ziegen	0,8	0,9	1,1	+44,2
Schweine	0,9	1,0	0,9	-5,4

Quelle: FAO

Die gesetzlichen Vorgaben zu Bioaerosolen hinsichtlich der Begrenzung mikrobieller Emissionen sind bislang eher allgemein formuliert, werden aus seuchenhygienischer Sicht nach vorliegender Fassung der TA Luft (TA Luft, 2021) im Rahmen von immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen jedoch verbindlich (Tesseraux, 2013; Eckhof, 2017).

2 Zielstellung

Im agrarpolitisch sehr aktuellen Projekt sollte die photokatalytische Oxidation in Bezug auf die Reduktion aller emissions- bzw. geruchsrelevanten Stoffe in der Abluft der Tierhaltung entwickelt und im Labormaßstab erprobt werden. Bei der Photokatalyse werden reaktive Sauerstoffspezies durch die Anregung eines Titandioxidhalbleiters durch UV A Licht gebildet. Die so entstandenen Hydroxylradikale haben das höchste chemische Oxidationspotential aller technisch einsetzbaren Oxidationsmittel. Des Weiteren können auch Zellwände von Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze und deren Sporen sowie Viren angegriffen werden, was eine desinfizierende Wirkung verursacht. Weiterhin bestehen die Möglichkeiten der Oxidation von Methan zu Kohlendioxid und Wasser sowie die Oxidation von Lachgas zu Nitrat. Damit können im Gegensatz zu anderen Verfahren der Abluftbehandlung klimaschädliche Abluftkomponenten entscheidend reduziert werden.

Die Realisierung eines solchen Projektes bedurfte der Zusammenarbeit von Forschungseinrichtungen, Stallbetreibern und technisch versierten Firmen. Dabei musste neben den Reinigungsleistungen auch die energetische Komponente der Systeme und die Möglichkeit eines autarken Betriebs mittels erneuerbarer Energien betrachtet werden.

Die Emission hygienerelevanter Keime über Stäube und Aerosole der Stallluft lässt sich mittels Messung der sogenannten Indikatorbakterien und –pilze erfassen.

Um die Wirkung des geplanten Systems zu verifizieren, musste eine adäquate online Messtechnik für die Demonstrationsanlage entwickelt und erprobt werden. Dabei sollten folgende Parameter bestimmt werden:

- *Ammoniakgehalt der Zu- und Abluft des photokatalytischen Systems (PhS)*
- *Lachgasgehalt der Zu- und Abluft des PhS*
- *Methangehalt der Zu- und Abluft des PhS*
- *Gesamtkeimzahl und Leitparameter der Zu- und Abluft (Hygienerelevanz) des PhS*
- *Rückhalt von (Fein)Staub*

Letztlich sollte die Entwicklung der Grundlagen für technisch und mikrobiologisch-hygienisch sichere, modular nach- und aufrüstbare Stallablufsysteme auf der Basis der Photokatalyse im Rahmen eines Labormusters (Demonstrators) wesentliches Ziel des Projekts sein.

Der „Thüringer Geflügeltag“ am 08.11.2017 in Lehesten unter dem Motto „Hygiene ist Sicherheit“ war auf die fachlichen und rechtlichen Aspekte der Abluftbehandlung in Tierställen detailliert eingegangen und hatte aktuelle und zukünftige Handlungsoptionen für die Landwirte (u.a. bezüglich Abluftbehandlungsanlagen) präsentiert und deutlich gemacht (Präsentationen u.a. *Frau Reinhold*, TMIL; *Dr. Homeier-Bachmann*, FLI; *Dr. Eckhof*, Ingenieurbüro; *Dr. Todte*, Veterinärpraxis). Den aktuellen und zukünftigen Anforderungen sollte sich das Projekt praxisnah und umfänglich stellen.

Wichtigste Projekt- begleitende Zielstellung war ein intensives Monitoring der chemischen und mikrobiologisch- hygienischen Parameter, sowie eine erste energetische Betrachtung. Es sollte ein Labormuster entstehen, das aufgrund der Datenbasis auf eine Stallbelüftung (Prototyp, später Demonstrations- bzw. Pilotanlage) skaliert werden kann. Ferner mussten Bemessungsparameter für die Berechnung solcher Anlagen erarbeitet werden.

3 Grundlagen und Stand der Wissenschaft und Technik

Für die Abluftbehandlung von Stallanlagen wurden bereits mehrere biologische und chemisch-physikalische Verfahren entwickelt, die sich im Einsatz befinden. Chemowäscher sowie Rieselbettfilter und Biofilter (vgl. Abb. 3, 4 und 5) bilden den Stand der Technik in Bezug auf die Stallabluftbehandlung (UBA, 2016). Dabei ist die zu erbringende Reinigungsleistung dieser Systeme durch den DLG Signum Test vorgegeben. Die geruchsseitige Belastung soll demnach auf 300 GE/m³ begrenzt werden. Der Gesamtstaub, der Ammoniak und der Gesamtstickstoff muss um 70% verringert werden. Diese Vorgaben waren und sind Mindestanforderungen für das zu entwickelnde System mittels photokatalytischer Reinigung.

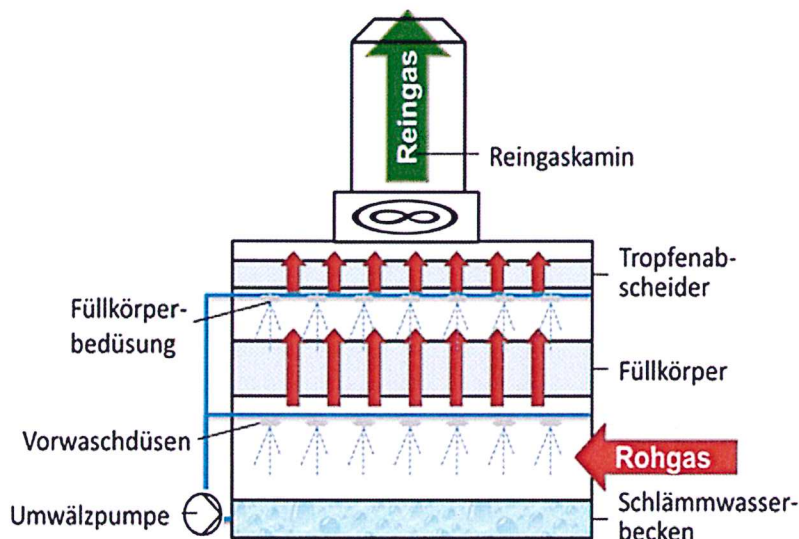


Abbildung 3: Grundprinzip der technischen Stallabluftreinigung

Die photokatalytische Reinigung der Stallabluft wurde bisher noch nicht praktiziert und war auch noch nicht Gegenstand von anwendungsorientierten Forschungsvorhaben. Sie stellt somit eine technische Neuerung dar. Die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen der photokatalytischen Umsetzung von Ammoniak, Methan und Lachgas sowie die desinfizierende Wirkung von Hydroxylradikalen sind bekannt.



Abbildungen 4 und 5: Stallabluftreinigung mit Biofiltern (organische Filtersubstrate)

3.1 Theoretische Grundlagen

Der photokatalytische Effekt an dem Halbleiter Titandioxid ist seit der Entdeckung der photokatalytischen Wasserspaltung durch Honda 1974 ein Forschungsschwerpunkt in der Umwelt- und Energietechnik (Pichat et al., 2013).

Neben Titandioxid gibt es noch eine ganze Reihe andere Metalloxide wie Zinkoxid, Wolframoxid oder Ceroxid, welche photokatalytische und photohalbleitende Eigenschaften besitzen. Aufgrund der Ungiftigkeit und der großen Verfügbarkeit zu geringen Kosten haben sich allerdings Titandioxid und Titandioxid- Nanopartikel als technischer Photokatalysator durchgesetzt. Titandioxid kommt in drei Kristallphasen vor, wobei die *Anatas*- Phase als semistabile Kristallanordnung die höchste photokatalytische Aktivität besitzt. Die *Rutil*- und *Brookit*- Phasen sind photokatalytisch wesentlich inaktiver. *Abbildung 6* zeigt die verschiedenen Kristallphasen des Titandioxids (Kirsch et al., 2012; Römpf, 1999).

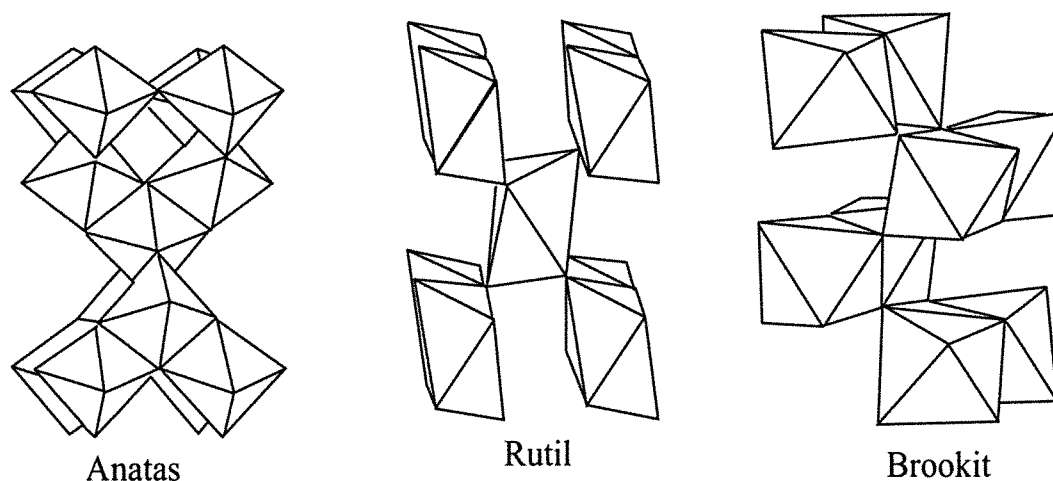
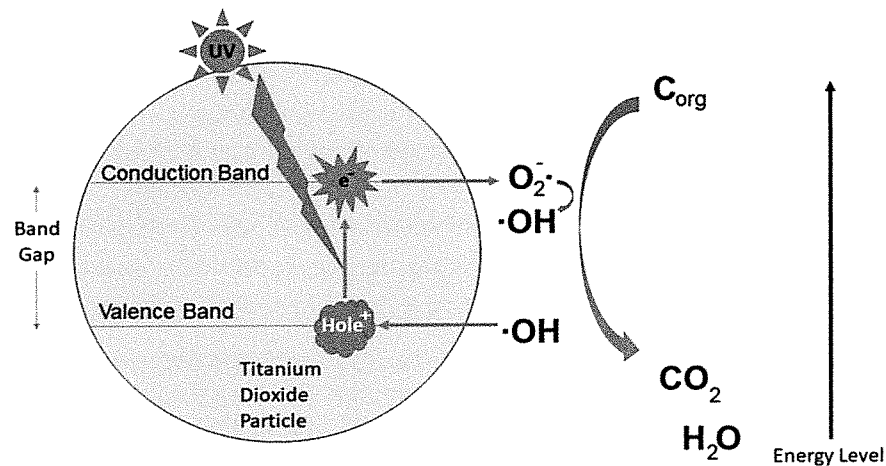


Abbildung 6: Die drei Kristallphasen des Titandioxids (Schnabel, 2020)

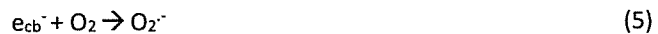
Der photokatalytische Effekt selbst beschreibt die durch Lichtquanten ausgelösten chemischen Reaktionen an der Halbleiteroberfläche. Hierbei müssen Lichtquanten mit einer bestimmten Energie, die der Halbleiterbandlücke entspricht, auf das Katalysatorkristallgitter treffen. Dabei werden Elektronen aus der Kristallstruktur auf höhere Energieniveaus gebracht (Leitungsband), wobei im Kristallgitter (Valenzband) Elektronenfehlstellen übrigbleiben. Diese Ladungsträgertrennung ermöglicht reduktive und oxidative Reaktionen am Halbleiter. Hier können die Elektronenfehlstellen direkt als starkes Oxidationsmittel mit organischen und anorganischen Substanzen reagieren. Die Elektronen am Leitungsband können reduktiv wirken. Wenn die Elektronenfehlstellen nicht schnell genug reagieren, können die Leitungsbandelektronen zurückfallen (Rekombination) und es wird Energie in Form von Wärmestrahlung frei. Die Rekombination am Halbleiter kann unterbunden werden, um die Effizienz der photokatalytischen Reaktion zu erhöhen. Dies kann beispielsweise durch das Anlegen elektrischer Potentiale erfolgen oder durch den Betrieb in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (Penafiel, 2002; Schnabel et al., 2020, 2021; Mehling et al., 2021; Dutschke et al., 2021). Der prinzipielle Ablauf der photokatalytischen Reaktion ist im nachfolgenden Schema dargestellt (vgl. *Abb. 7*).



Changed after Pitre *et al.*, 2017

Abbildung 7: Ablauf der photokatalytischen Reaktion am Titandioxid (Schnabel, 2020)

Hauptsächlich laufen oxidative Reaktionen an Photohalbleitern durch Reaktionen von am Halbleiter gebildeten reaktiven Sauerstoffspezies ab (ROS). Dazu gehören zum Beispiel Hydroxylradikale, Superoxidanionen Radikale, Singulett Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid. Hauptsächlich sind jedoch Hydroxylradikale für die oxidativen Stoffumwandlungen am Halbleiter verantwortlich (Kleinschmitt, 2001; Lindner, 1997; Pfortner, 2012). Die nachfolgenden Formeln geben einen kurzen Überblick über die chemischen Reaktionen am belichteten Titandioxid.



Für die Behandlung von (Ab)Luft durch Photokatalyse können zwei Technologien unterschieden werden:

1. Solare Photokatalyse, bei der Sonnenlicht als Energiequelle genutzt wird,
2. Künstliche Beleuchtung, am besten mit monochromatischem Licht, welches möglichst genau auf der Bandlücke des Photohalbleiters liegen sollte.

Für die Versuche und Demonstrator- Tests im Clean-Air Projekt wurden beide Ansätze verfolgt. Im Laboreinsatz wurden jedoch lediglich Systeme mit künstlicher UV-Beleuchtung mittels Light Emitting Diodes (LEDs) eingesetzt, um bessere und reproduzierbarere Bedingungen im Labor zu generieren. Die Bandlücke des Photohalbleiters gibt die Energie an, welche benötigt wird, um die Ladungstrennung im Halbleiter zu ermöglichen. Diese Energie kann durch die Umrechnung der Photonenenergie in einen Wellenlängenbereich durch die Einstein-Planck Beziehung errechnet werden (Formel 10).

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{h_p * c}{\lambda} = E_{\text{gap}} \quad (10)$$

Für eine Bandlücke von Titandioxid von 3,2 eV Energie ergibt sich hiernach eine Beleuchtungswellenlänge im UV-A Bereich zwischen 320 und 400 nm. Am Markt befindlich sind heutzutage einige UV-A Wellenlängen in diesem Bereich. Eine Aktivitätsanalyse durch den Abbau von Metylenblau in vorangegangenen Projekten konnte die Wellenlänge von 365 nm als am effizientesten identifiziert werden. Die *Abbildung 8* zeigt den Vergleich von verschiedenen UV-A Wellenlängen in Bezug auf die Abbaueffizienz.

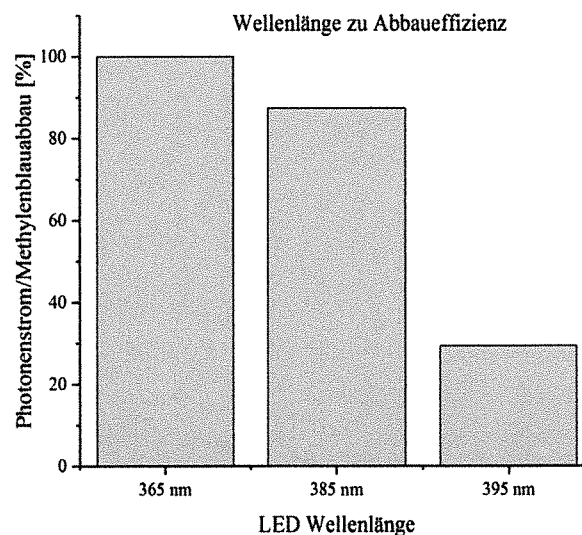


Abbildung 8: Vergleich der Abbaueffizienz verschiedener UV-A LEDs (Schnabel, 2020)

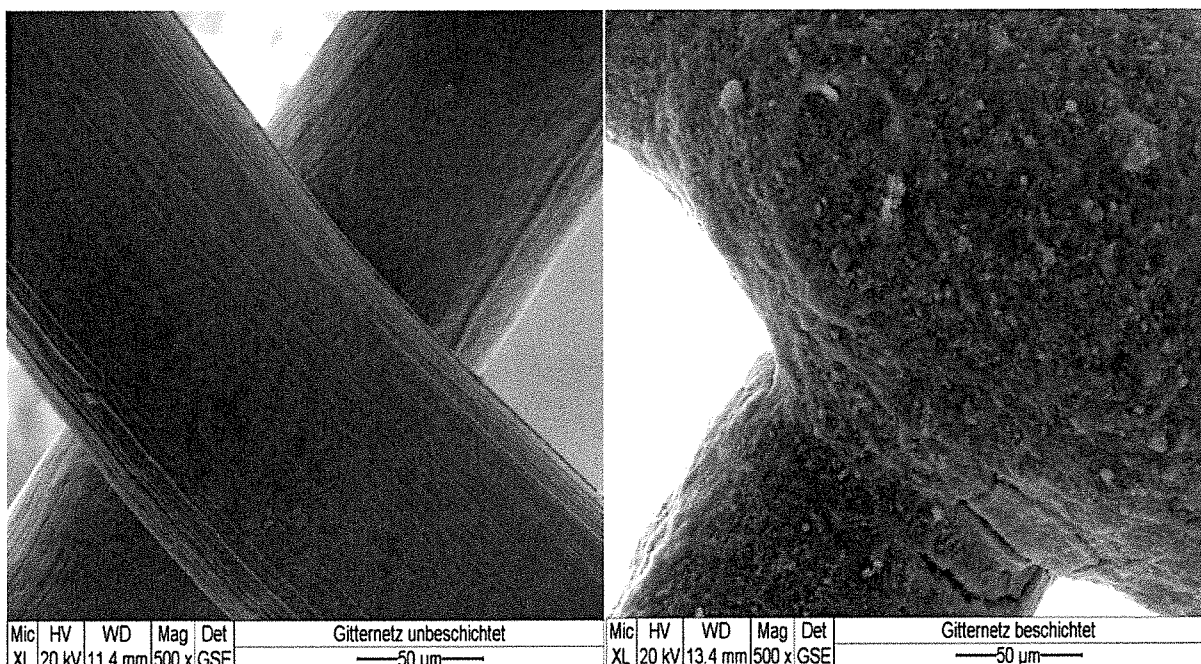
Aufgrund der Effizienz beim Abbau von Metylenblau wurden die Versuche im Labormaßstab mit UV-A LEDs der Wellenlänge von 365 nm durchgeführt.

3.2 Katalysatormaterial

Das Grundmaterial für die Katalysatoren wurde von der Firma Lynatox zur Verfügung gestellt. Die Beschichtung konnte dabei aus nanoskaligem Titandioxid ausgeführt werden. Eine Partikelsuspension wurde auf verschiedene Trägermaterialien aufgebracht. Aus der Gasphase wurde die Suspension auf die vorgeheizten Materialien gesprüht, wobei sich eine fraktale Katalysatorstruktur mit sehr hoher, innerer Oberfläche ausbildet.

Dabei kamen zwei Grundmaterialien zum Einsatz. Zum einen ein V4A Edstahlgewebe mit einer Maschenweite von 200 µm und einer Drahtstärke von ca. 100 µm sowie ein gewebtes Glasfaserfließ, wie es bereits bei anderen Produkten für die Luftreinigung der Firma Lynatox Verwendung findet. Beide Materialien wurden in der gleichen Weise mit einer ähnlichen Flächenbeladung an Katalysatorpartikeln hergestellt. Die Materialien unterscheiden sich wesentlich hinsichtlich ihrer Strömungseigenschaften (Rückdruck) und dem Weg der Verarbeitung. Das Glasfasergewebe ist nicht selbststabilisierend und muss in der Regel in eine mechanische Vorrichtung gespannt werden, wenn es in Reaktorsysteme implementiert wird. Des Weiteren hat es aufgrund der sehr kleinen Poren einen wesentlich höheren Strömungswiderstand als die Edstahlträger.

Der Vorteil liegt bei diesem Material bei der wesentlich homogeneren Verteilung der katalytischen Partikel auf der Bruttooberfläche des Materials, sowie in einer einfachen Herstellung durch flächiges Beschichten. Bei den Edstahlgewebe handelt es sich um eine selbststützende Struktur die prinzipiell auch ohne Halterahmen so geformt werden kann, dass es sich selbst trägt. Weiterhin hat das Edstahlgewebe durch die großen Poren einen wesentlich kleineren Strömungswiderstand, was das Material für die Luftanwendung, wie auch im Labor und der Demonstratoranlage genutzt, wesentlich besser geeignet macht. Auf der negativen Seite ist zu bemerken, dass die Herstellung des Materials und die Plissiertchnik zum Einbau in Helixreaktoren wesentlich komplexer ist als die Herstellung des Glasfasergewebes. Die nachfolgenden *Abbildungen 9* und *10* zeigen Aufnahmen der beschichteten und unbeschichteten Materialien mittels Rasterelektronenmikroskop.



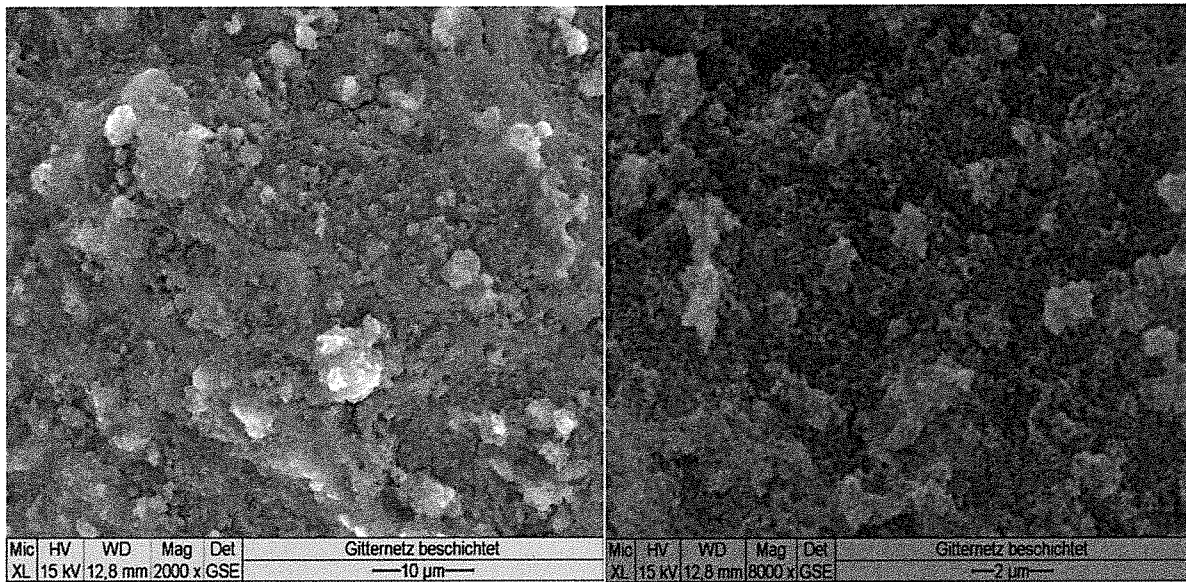


Abbildung 9: Beschichtete und unbeschichtete Edelstahlkatalysatoren der Firma Lynatox bei verschiedenen Vergrößerungen; fraktale Struktur der Oberfläche gut erkennbar (Schnabel, 2020)

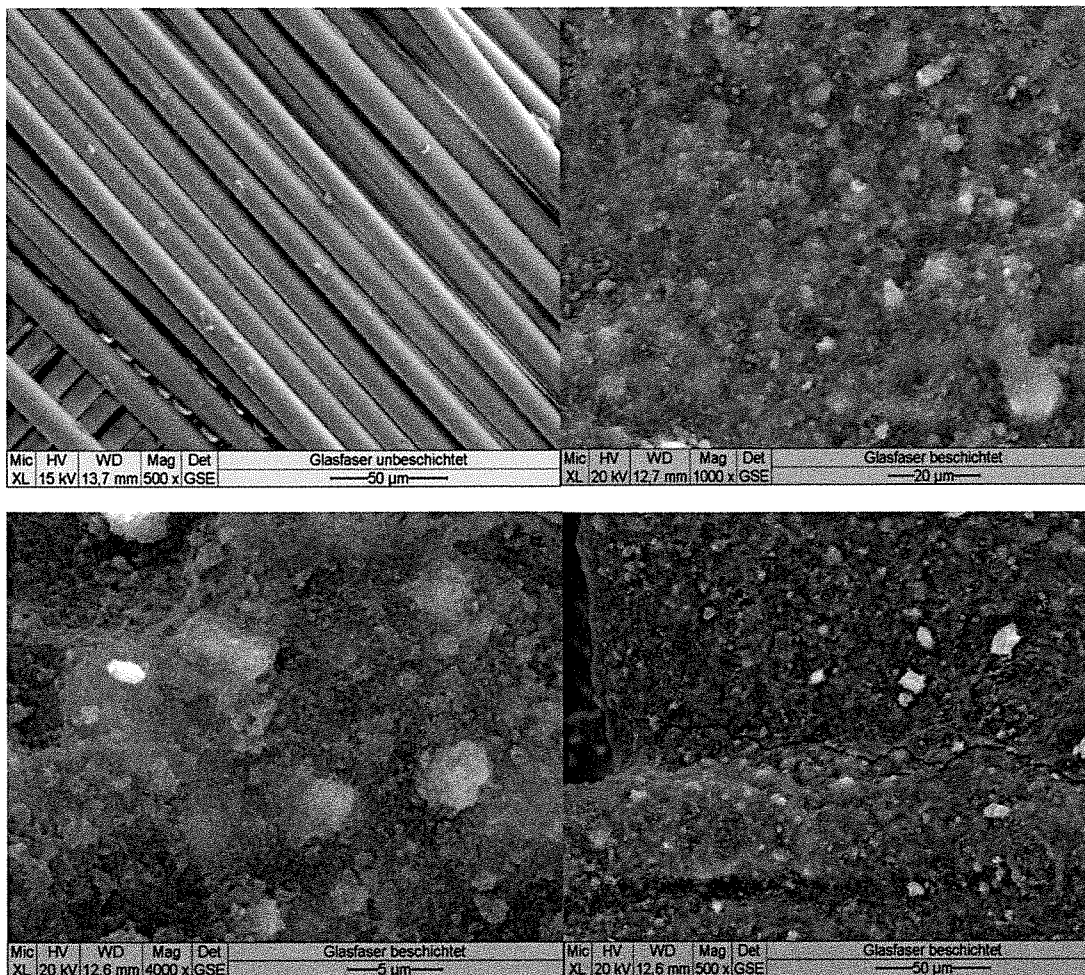


Abbildung 10: Glasfaserkatalysatoren, unbeschichtet und beschichtet in verschiedenen Vergrößerungen (Schnabel, 2020)

Ein Nachteil des Edelstahlmaterials, welcher im Laufe der Projektbearbeitung der Lynatox GmbH wesentlich verbessert wurde, ist die Anfälligkeit des Grundmaterials für Korrosion bei den Edelstahlkatalysatoren. Diese äußert sich durch Bildung kleiner Roststellen, an denen die katalytische Beschichtung mit der Zeit beschädigt wird und somit keine Aktivität mehr hat. Durch die Grundierung des Materials mit bestimmten anorganischen Beschichtungen kann diesen Korrosionserscheinungen entgegengewirkt werden. Die folgende *Abbildung 11* zeigt eine Korrosionserscheinung auf dem Material.

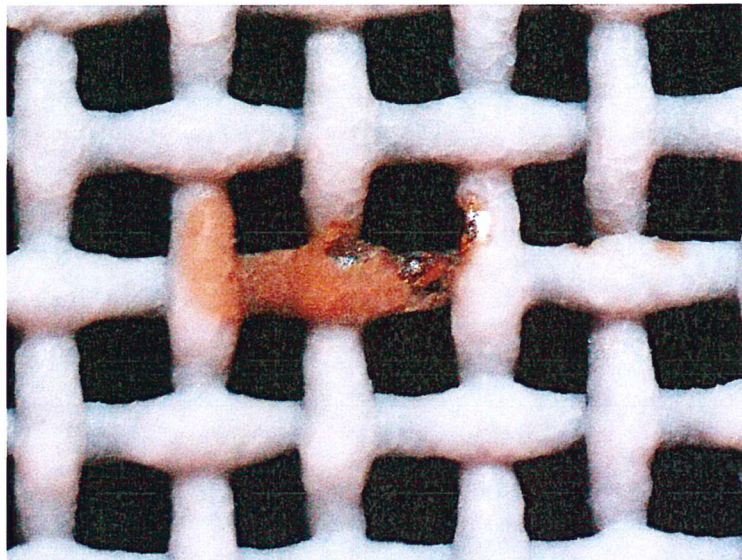
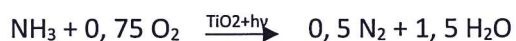


Abbildung 11: Rost am ursprünglichen Katalysatormaterial vor der Verbesserung der Beschichtung (Schnabel, 2020)

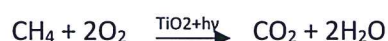
3.3 Vorteile der Photokatalyse

Im Gegensatz zur Chemowäsche oder bei der Nutzung von Biofiltern werden keine hochgradig stickstoffbelasteten Reststoffe wie Abwässer und belastetes Filtermaterial erzeugt. Die Oxidation von Methan verläuft vollständig zu Wasser und Kohlendioxid. Damit wird die klimaschädliche Wirkung des Methans um den Faktor 25 auf das Niveau von Kohlendioxid aus dem natürlichen Kohlenstoffkreislauf reduziert und die Emission in den klimaneutralen Bereich verschoben.

Die Oxidation von Ammoniak mittels Photokatalyse verläuft nach folgender Gleichung (Völker, 2000):



Dabei wird ersichtlich, dass der Ammoniak zu molekularem Stickstoff und Wasser umgesetzt wird.



In ähnlicher Weise kann Lachgas als starkes Klimagas zu klimaneutralem Stickstoff oder Nitrat oxidiert werden. Der Reaktionsweg hängt dabei letztlich von der allgemeinen Zusammensetzung der Abluft ab.

Die Photokatalyse kann für Umweltmedien eine deutliche Verringerung der mikrobiologisch-hygienisch relevanten Keimzahlen und deren Stoffwechselprodukte bewirken. Die Mikroorganismen werden dabei indirekt durch die Oxidation der Zellwandstrukturen inaktiviert und abgetötet.

Die MFPA Weimar hat durch verschiedene Forschungsprojekte im Bereich der Photokatalyse und dem Einsatz der Photokatalyse zur Reduktion von Schadstoffen in Wässern und Wohnräumen ein breites Know-How auf diesem Gebiet. In den letzten Jahren wurden insbesondere photokatalytische Beschichtungen und Materialsysteme mit sehr hoher Abbau- und Energieeffizienz entwickelt und die technische Anwendung vorbereitet. Die Beschichtungssysteme zur Erzeugung von Photokatalysatoren wurden zum Patent angemeldet. Im Gegensatz zu anderen photokatalytischen Systemen kommen bei den von der MFPA und der Firma Lynatox entwickelten Photokatalysatoren speziell zugeschnittene UV A LEDs mit langer Lebensdauer zum Einsatz. Dies bewirkt, neben den geringeren Energiekosten, eine wesentlich längere Standzeit und weniger Wartungsintervalle.

Durch den steigenden Konsum von tierischen Nahrungsmitteln werden Stallanlagen erweitert, erneuert oder neu gebaut. Gleichzeitig steigt auch die Anzahl der Stallanlagen mit Abluftbehandlung um ca. 93 Stück pro Jahr (UBA, 2016). Diese Anlagen werden lediglich auf die im DLG Signum Test vorgesehenen Parameter hin bemessen. Das klimaschädliche Gas Methan und auch die Keimbelastung (Bioaerosole) müssen zukünftig stärker berücksichtigt werden. Ein Forschungsprojekt der Bundesanstalt für Landwirtschaft ergab, dass es bei ordnungsgemäß arbeitenden Abluftreinigungsanlagen einen Rückgang der Keimbelastung (Bioaerosole) um lediglich eine Zehnerpotenz gibt.

Bei den Anlagen nach dem Stand der Technik fallen Reststoffe in unterschiedlichen Mengen an. Diese können zum einen in verbrauchte Filtermaterialien und zum anderen in die Waschflüssigkeiten der Abluftwäscher eingeteilt werden. Diese Reststoffe können nur zum Teil und eingeschränkt als Düngemittel weiterverwendet werden (u.a. Hackschnitzel-, Kompost- oder Wurzelholz- Filter). Jedoch erfordert die Weiterverwertung eine Kontrolle des Materials nach der Düngemittelverordnung. Das Material muss nach der Bioabfallverordnung hygienisch unbedenklich sein (UBA, 2016). Aufgrund der strengen Regulierungen sind Verfahren mit wenigen Abfallprodukten zu bevorzugen. Gleiches gilt für die Abwässer von biologischen und chemischen Abluftbehandlungen. Diese Abwässer müssen einer Kläranlage zugeführt werden und können nicht als Wirtschaftsdünger verwertet werden, so dass ein teures Entsorgungs- bzw. Behandlungsproblem bei den flüssigen Restprodukten besteht.

Die Reinigung von Abluft aus Viehzuchtanlagen mittels Photokatalyse stellt somit ein neues Konzept mit folgenden Vorteilen dar:

- Oxidation von Ammoniak zu N₂ und Wasser, es bleiben keine N- Verbindungen als Abfallstoffe oder in Form belasteter Abwässer übrig,
- Abbau von organischen Spurengasen wie Methan zu Kohlendioxid und Wasser, Neutralisation von klimaschädlichen Spurengasen,
- Abbau bzw. Neutralisierung der geruchsrelevanten Stoffe,
- Aktive Wirkung des Photokatalysators gegenüber pathogenen Keimen (Hygienisierung),
- Geringe Wartungskosten, da langlebige UV- LEDs genutzt werden können; gleichzeitig ist ein relativ geringer Energieeinsatz notwendig.

4 Material und Methoden

4.1 Laborentwicklungen und –messungen

Um die prinzipielle Eignung der photokatalytischen Oxidation für den Abbau von relevanten Stoffen aus Stallabluft zu prüfen sowie eine prinzipielle Unterscheidung von verschiedensten Katalysator-materialien und Reaktorkonzepten durchzuführen, wurde eine Reihe aufwendiger Laborunter-suchungen mit Reinstgasen durchgeführt, wobei im Prinzip zwei Reaktorkonzepte für drei verschiedene Gase betrachtet wurden. Die Methodik hinter den Messungen sowie der apparative Aufbau und die mathematisch-statistische Auswertung wird in diesem Teil beschrieben.

Verwendete Messsysteme

Zur Messung der relevanten Gase wurde ein photoakustischer Gasmonitor der Firma Innova mit sechs Filtern eingesetzt. Die photoakustische Gasanalyse zeichnet sich durch einen sehr linearen Bereich aus, welcher von wenigen ppm Konzentration bis zu 100% genauste Gasanalysen ermöglicht. Bei dem verwendeten System kamen Filter für die Messung des TOC (kalibriert über Toluol), Ammoniak, Lachgas, Methan, Kohlendioxid und Wasserdampf zum Einsatz. Der Gasmonitor kann dabei durch den Wechsel der Filter alle genannten Gase online und beinahe simultan bestimmen. Das Messprinzip beruht auf der Photoakustik. Dabei wird das zu messende Gas in einer Durchflussküvette periodisch (gechoppt) mit infraroter Strahlung einer selektiven Wellenlänge für das jeweilige Gas bestrahlt. Dabei geraten die Gasmoleküle in eine resonante Schwingung, welche einen spezifischen Ton erzeugt, welcher mittels der Auswertelektronik analysiert und in einen Konzentrationswert umgerechnet wird.

Die *Abbildung 12* zeigt den technischen Aufbau des Messsystems sowie den verwendeten Gasmonitor im Laborumfeld.

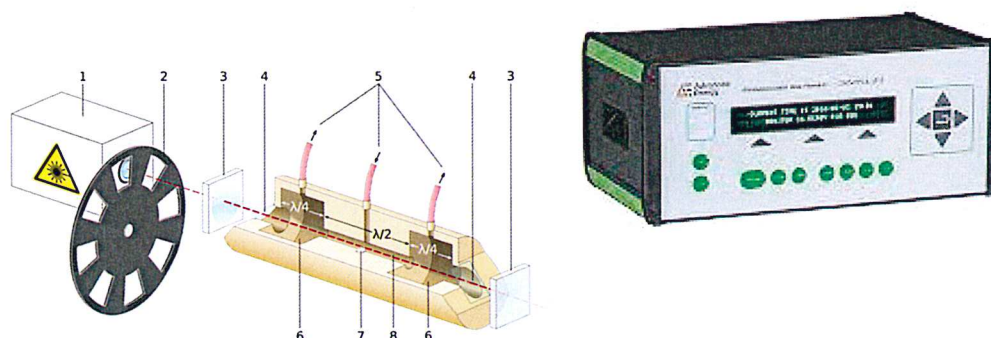


Abbildung 12: Prinzip der photoakustischen Gasmessung und verwendeter Gasmonitor der Firma Innova (Quelle: 7Solutions)

Ein Nachteil der photoakustischen Messung ist die unspezifische Erfassung von *volatile organic compounds* (VOCs). Durch die Kalibrierung auf Toluol werden diese Verbindungen als Summenparameter erfasst. Die Zusammensetzung komplexer Mischungen kann stofflich somit nicht ausgewertet werden.

Aufbau der Laborprüfstände und Versuchsdurchführung

Um den photokatalytischen Abbau der relevanten Gase zu ermitteln, wurden zwei Laborsysteme entwickelt, welche einen Abbauvergleich der Gase TOC (Cyclohexan), Ammoniak, Lachgas und Methan durch die photokatalytische Oxidation beschreiben. Hierzu wurde zum einen ein flächig beleuchteter Rohrreaktor mit einem glasfaserbasierten Gewebe und einer Beleuchtungseinheit mit 6 LEDs (0,9 W UV-A je LED) betrieben.

Der Reaktor war mit einer digitalen Gasuhr ausgestattet, welche das Erfassen des genauen Gasdurchflusses durch den Rohrreaktor ermöglichte. Der Reaktor wurde in einem gasdichten Aquarium mit einem Volumen von ca. 200 Litern betrieben, der Gasmonitor sampelte im Kreislauf kleine Gasmengen aus dem Aquarium was eine online Analytik während des Reaktorbetriebs ermöglichte. Das ganze Messsystem entspricht einem Batchreaktor, der den Vergleich von Abbaugeschwindigkeiten bei verschiedenen Lichtleistungen und Gasdurchflüssen ermöglicht.

Die *Abbildung 13* zeigt die UV-A Beleuchtungseinheit sowie das Schnittbild des Reaktors schematisch. Allerdings wurde nur ein einseitig beleuchteter Katalysator verwendet.

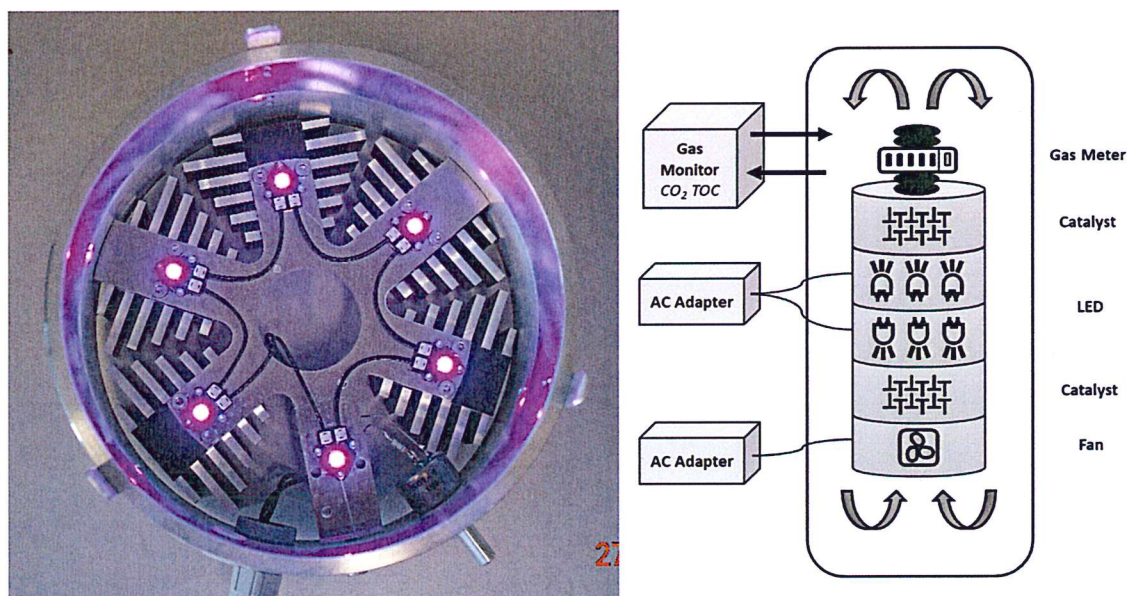
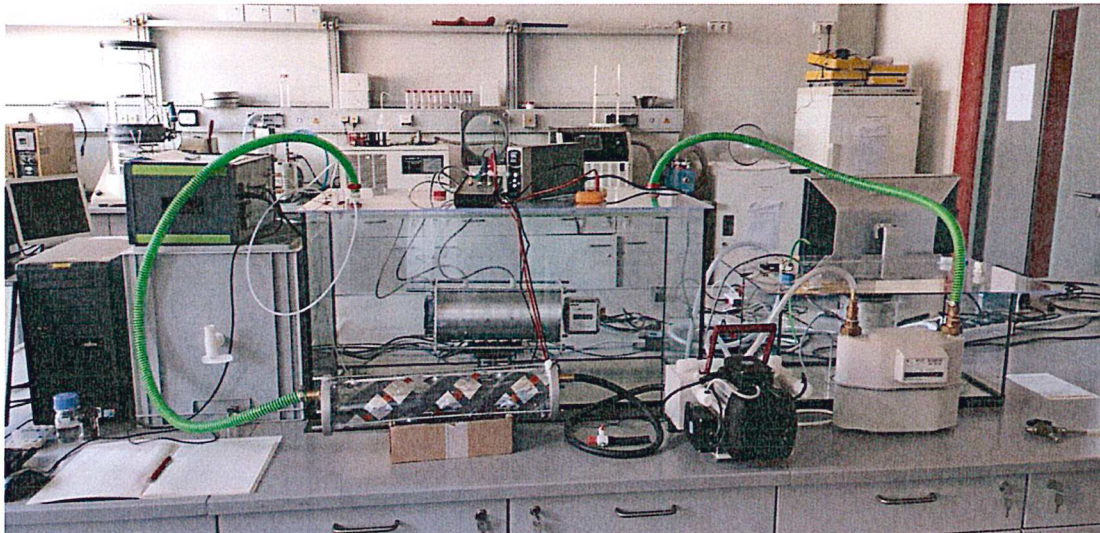


Abbildung 13: LED-Beleuchtungseinheit und Schnitt- bzw. Prinzip-Bild des Rohrreaktors

Als zweiter Reaktorprüfstand wurde ein von der Firma Lynatox im Rahmen des Projekts entwickelter Helix Reaktor verwendet. Hierbei kam das bereits beschriebene Edelstahlgitter als Katalysatorträger zum Einsatz. Das Gitter wurde vor dem Beschichten periodisch gefaltet (plissiert), um die effektive Oberfläche in der Reaktorkonstruktion zu erhöhen.

Das Plissierte Gitter wurde um eine imaginäre Mittelachse zu einer Doppelhelix gedreht, um die Oberfläche zum einen zu erhöhen, zum anderen um eine andichtende runde Form zu generieren, damit die Konstruktion in UV-A transparente Plexiglasröhren eingebaut werden konnte. Der Reaktor war von außen mit insgesamt 10 UV-A LEDs mit einem radiometrischen Output von jeweils 0,9 W bestrahlt. Die *Abbildung 14* zeigt die Anordnung im Labor und den Helix Reaktor im Detail.



Reaktor

Pumpe

Gasuhr

Abbildung 14: Helix-Reaktor im Labor-Versuchsstand mit Pumpe und Gasuhr
(im Hintergrund Rohrreaktor im Aquarium)

Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurde jeweils in beiden Aufbauten die Abbaubarkeit von Ammoniak, TOC, Methan und Lachgas getestet. Hierzu wurde das Aquarium mit einer Ammoniaklösung bzw. dem jeweiligen Prüfgas der zu erreichenden Konzentration gefüllt und durch Starten der Pumpen das Gasvolumen homogenisiert. Nach dem Erreichen eines stabilen Zustands wurden die Photokatalyse-Reaktoren gestartet und bei der vorher festgelegten Lichtleistung der Abbau der Gase durch den Gasmonitor online gemessen. Bei den Versuchen wurden neben der Lichtleistung der Durchfluss und teilweise die Initialkonzentration variiert.

Kinetik zu photokatalytischen Laborversuchen

Die heterogene Katalyse ist durch eine komplexe Kinetik gekennzeichnet. In der Regel ist bei aufeinanderfolgenden Reaktionsprozessen der langsamste Schritt geschwindigkeitsbestimmend. Aus diesem Grund kann die Kinetik der heterogenen Photokatalyse durch den sogenannten Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH-Mechanismus) beschrieben werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit des photokatalytischen Abbaus der relevanten Gase ist in Gleichung (1) angegeben:

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \quad (1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_0 hängt von der Geschwindigkeitskonstante k , der Gleichgewichtskonstante K und der jeweiligen Konzentration C zu einem Zeitpunkt t ab. Im besonderen Fall eines Batch-Systems mit niedriger Schadstoffkonzentration kann angenommen werden, dass $KC \ll 1$ (Asenjo *et al.*, 2013) und daher Gleichung (2) auf eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung reduziert wird (Kumar *et al.*, 2008). Nach Integration ergibt sich die folgende logarithmische Beziehung, vgl. Gleichung (3).

$$r = k_r K C \quad (2)$$

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r K t \quad (3)$$

Aus dieser linearen Beziehung lassen sich die Halbwertszeiten analog zu einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz erster Ordnung (Gleichung 4) berechnen:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{|k_r K|} \quad (4)$$

Somit können die verschiedenen Versuchsparameter und ihr Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit und Kinetik durch die Berechnung oder grafische Abschätzung der Halbwertszeit des jeweiligen Gases spezifisch für die Batchanordnung der Laborversuche verglichen werden.

4.2 Demonstrator – Entwicklung und Installation

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Laboruntersuchungen an Prototypen wie den Rohrreaktor und Helix-Katalysator wurde von der Lynatox GmbH ein Demonstrator entwickelt, welcher im halbertechnischen Maßstab zu Versuchen und Messungen an realer Stallluft am Standort Reinholterode eingesetzt werden konnte.

Die Konzeption des Demonstrators wurde hierbei an eine Auf-Dach-Konstruktion angelehnt, um die solare Strahlung für den Abbau der Schadgase und Bioaerosole nutzen zu können und so den resultierenden Energiebedarf der Anlage zu senken.

Um den Photohalbleiter Titandioxid anzuregen, müssen Photonen im UVA-Bereich eingestrahlt werden. Auch wenn sich nur ca. 6% der solaren Strahlung im relevanten Wellenlängenbereich befinden (Steinmetz, 2014), kann insbesondere, wenn die Sonne im Zenit steht eine deutliche Unterstützung des photokatalytischen Systems erreicht werden. Um Verschattung durch Bewölkung auszugleichen und um bei Abwesenheit der Sonne trotzdem arbeitsfähig zu sein, muss artifizielle UV-Strahlung ergänzend genutzt werden. Aus diesem Grund wurde der Reaktor grundsätzlich aus Glas-Röhren aufgebaut, um sowohl für solare als auch artifizielle Strahlung erreichbar zu sein. Hinter den Helix-Katalysatorröhren wurden Reflektorflächen implementiert, welche die Ausbeute an Strahlungsleistung aus der solaren Strahlung erhöhen.

Da allerdings eine sofortige Umsetzung als Auf-Dach-Modul aufgrund des hohen Anpassungsbedarfs während der Implementierung des Demonstrators auf die reale Stallmatrix abwegig ist, wurde dieser außerhalb des Stallgebäudes betrieben. Um in diesem frühen Stadium der Experimente die größtmögliche Intensität der solaren Strahlung zu gewährleisten, wurde das Katalysatorsystem auf ein Gestell mit Rollen montiert und während der Messung im Vorhof des Stallgebäudes am Stand der Sonne ausgerichtet. Die kontinuierliche Probenahme erfolgte über einen Zuluft- Schlauch, welcher immer an derselben Stelle über einer voll belegten Schweinebox positioniert wurde. Auf diese Weise konnten vergleichbare Messungen erzeugt werden.

Der Aufbau des Demonstrators wird im Detail in der nachfolgenden *Abbildung 15* sichtbar.



Abbildung 15: Demonstrator vor der Stallanlage in Reinholterode im solaren Betrieb

Um zu gewährleisten, dass sich im Katalysator keine anorganische Verstaubung niederschlägt, wurde ein einfacher Staubfilter **(1)** verwendet. Damit konnte der Gasstrom hinsichtlich grober Staubpartikel vorgereinigt werden. Apparativ anschließend befindet sich die Ventilationseinheit **(2)**, welche unter den gegebenen Bedingungen drei verschiedene Fördermengen (50, 75, 100 m³/h) konstant gewährleisten konnte. Diese Werte wurden mit einem geeigneten Anemometer unter Arbeitsbedingungen ermittelt. Die Ventilationseinheit beförderte den Gasstrom in eine Kaskade von vier Katalysatorbausteinen **(3-6)**. Diese in Reihe geschalteten Helixkatalysatoren konnten einzeln betrieben werden, indem die Schadstoffkonzentrationen im Gasstrom über Drei-Wege-Hähne **(7)** vor und nach dem jeweiligen Katalysatorbaustein analysiert wurden. Anschließend wurde das Abgas in die Außenluft abgegeben.

An dieser Stelle konnte die Abbaubarkeit der Bioaerosole mittels Impinger- Messungen charakterisiert werden. Die Intensität der solaren Strahlung wurde mittels Sensor gemessen, der sich in einem abgeschlossenen Messgerät **(8)** mit dem Demonstrator zur Sonne ausgerichtet wurde. Der Sensor befand sich dabei unter einem Fenster, welches das Material der Helix-Röhren wiederspiegelte, sodass eine Messwertverzerrung durch Absorptionseffekte der Glaswand ausgeschlossen werden konnten.

Für die Messungen mit Unterstützung artifizierlicher Strahlung wurden LED-Bänder von außen an die Röhren des Demonstrators geklebt. Diese wurden so angeordnet, dass ein gutes Verhältnis zwischen homogener Beleuchtung der Katalysatorfläche und minimaler Verschattung erreicht werden konnte. Mit diesen LED-Bändern waren pro Helix-Katalysator 6 LEDs auf die Katalysatoroberfläche gerichtet. Zur Beleuchtung des gesamten Demonstrators wurden also 24 LEDs eingesetzt. Diese stufenlos regelbaren Strahlungsquellen hatten bei maximaler Beleuchtung eine elektrische Gesamtleistung von lediglich 109 W.

Aufgrund des effizienten Aufbaus und des hohen Wirkungsgrades von annähernd 50 % konnte auf diese Weise eine maximale Bestrahlungsstärke Φ_{UVA} (bei 365 nm) von 48,4 W erzeugt werden.

Die Anordnung der LED-Bänder wird in *Abbildung 16* verdeutlicht.

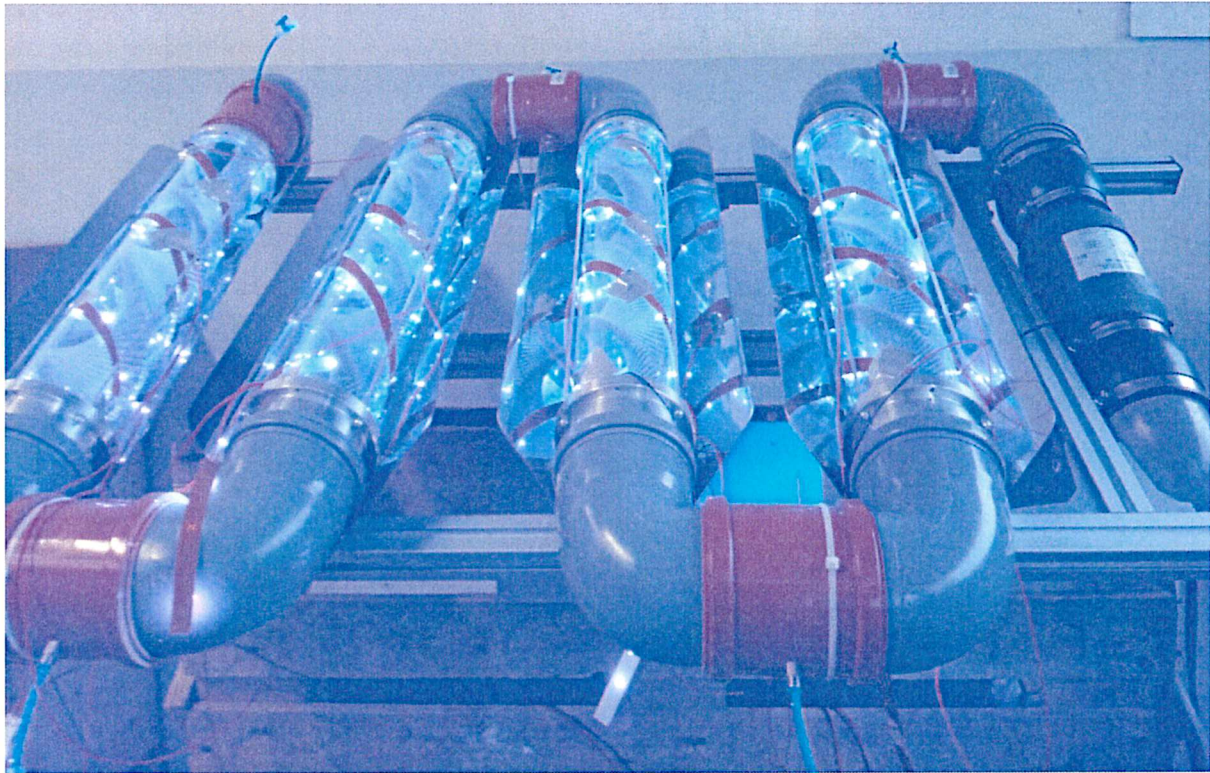


Abbildung 16: Demonstrator mit LED-Bändern im LED-Betrieb

Die Charakterisierung des Abbaus der biogenen Abgase über den Konzentrationsverlauf der Schadgaskonzentrationen wurde mit einem photoakustischen Gasmonitor INNOVA 1512 von Lumasense durchgeführt. Dieses hochpräzise und portable Messgerät ist in der Lage, verschiedene Gase gleichzeitig zu messen und wurde über die vorher beschriebenen Drei-Wege-Hähne an das System angeschlossen. Auf diese Weise konnten die Schadgaskonzentrationen online gemessen und die Auswirkungen der Parametrisierung auf den Abbauprozess aufgenommen werden.

Der Demonstrator wurde sowohl in rein solarer Strahlungssituation als auch mit artifizieller Strahlung betrieben. Für die Messung bei rein solarer Strahlung wurde ein wolkenloser Tag gewählt. Die verfügbare Bestrahlungsleistung richtete sich in diesem Fall nach dem Lauf der Sonne und kulminiert im Zenit der Sonne. Wird artifizielle Strahlung verwendet, können diskret messbare Parameterpunkte angefahren werden. Aus diesem Grund wurde zur Validierung der Daten ein randomisierter Versuchsplan mit den Parametern Durchflussmenge und Beleuchtungsstärke entwickelt und angewendet. Das Abbauverhalten der Schadgase konnte durch Messung der jeweiligen Lokalkonzentration kaskadenaufgelöst erfasst werden.

Der photoakustische Gasmonitor ermittelte Messwerte in einem Zeitinkrement von ca. 1 Minute. Aus diesem Grund wurde jeder Versuchspunkt für 5 Minuten eingefahren, wobei nur die letzten drei Minuten betrachtet wurden, um einen Gleichgewichtszustand der Desorptions-Adsorptions-Prozesse an der Katalysatoroberfläche zu gewährleisten. Aus diesen Werten wurde ein arithmetisches Mittel gebildet. Zur Minimierung von Verschleppungseffekten des Katalysatorsystems wurde eine Doppel-durchführung mit einer nochmaligen Randomisierung der Versuchspunkte durchgeführt.

Die Analytik der Schadgase begrenzte sich auf Ammoniak und Methan als repräsentative Schadgase in biogener Stallabluft von Schweinemastanlagen. Der gesetzliche Rahmen zur Ammoniak- Emission wird hierbei durch die TA-Luft geregelt und ist derzeit auf 30 mg/m^3 festgeschrieben (*TA-Luft, 2021*).

Für Ammoniak gilt in der Nutztierhaltung bereits ein enger Grenzwert von 20 ppm (§ 26 Abs. 3 Nr. 1 TierSchNutzTV). Zwar liegt die innerhalb dieses Projekts angestrebte Nutzung des Katalysatorsystems in der Reduzierung der Schadgaskonzentration im Abgas, allerdings ist eine Implementierung im Stall in weiterer Folge ebenfalls denkbar. Methan ist als Treibhausgas aufgrund seiner ca. 25-fachen Wirkung verglichen mit CO_2 (*UBA, 2020*) von besonderer Relevanz. Die Messung der VOCs erfolgt als Toluol- Äquivalent, was für die erhebliche Bandbreite der in der realen Matrix vorkommenden VOCs insgesamt zu unspezifisch ist.

4.3 Mikrobiologisch-hygienische Untersuchungen und Bioaerosole

Als Bioaerosole werden per Definition luftgetragene organische Partikel biologischer Herkunft bezeichnet. Konkret sind dies u. a. luftgetragene Viren, Bakterien, Schimmelpilzsporen und -hyphen und Pollen, deren Bruchstücke und Stoffwechselprodukte, wie z. B. Endotoxine und Mykotoxine, sowie Fragmente von Hautschuppen, Haaren, Federn, Fäkalien, Einstreumaterial und Futterresten. Bioaerosole entstehen in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung entlang der gesamten Produktionskette, bei der vorgelagerten Produktion von Tierfutter, bei der eigentlichen Aufzucht und Haltung der Tiere, bei Tiertransporten, bei der Schlachtung, bei der Fleischverarbeitung, der Weiterverarbeitung von Eiern, beim Transport und der Ausbringung von Mist oder Gülle als Dünger auf Felder (Jahne et al., 2016; Murayama et al., 2010).

4.3.1 Kulturmedien und Indikatororganismen

Für den Nachweis und die Kultivierung der mikrobiologisch relevanten Organismen (Bioaerosole) werden in der mikrobiologischen Praxis spezifische Labormedien eingesetzt und diese nach Inokulation unter Laborbedingungen geführt, wie die *Abbildung 17* veranschaulicht.

In den Richtlinien VDI 4250 Blatt 3 und VDI 4253 Blatt 3 sind allgemeine Summenparameter („Gesamtbakterien“ und „Gesamtpilze“), in Tierställen spezifisch vorkommende Leitparameter sowie für besondere Fragestellungen relevante „spezielle Messparameter“ angegeben, nebst Kultivierungsverfahren und Bestätigungsreaktionen. Die Auswahl der Leitorganismen scheint dabei rein medizinisch geprägt zu sein und spiegelt nicht unbedingt das tatsächliche Vorkommen der ausgewählten Mikroorganismen in nativen Bioaerosolproben wieder.

Für die Bestimmung der Gesamtmenge bzw. -zahlen von kultivierbaren Mikroorganismen – aerobe Bakterien und Pilze – sowie die selektive Differenzierung von Arten, welche als Indikatoren für Bioaerosole in der Stallluft anzusehen sind, wurden im Rahmen des Projekts etablierte Verfahren entsprechend der Standard– Arbeitsanweisungen des IUM Mikrobiologischen Labors Erfurt (SOP) angewandt.

Es wurden als Bioaerosol- relevante Gruppen *Enterobacteriaceae*, darunter speziell *Escherichia coli*, Enterokokken, Staphylokokken, die Gesamtzahl der Bakterien sowie Schimmelpilze isoliert. Dabei kamen Universalmedien (Caso-, Columbia-Blut-Agar) und Selektivmedien (Rapid- E. coli-, Slanetz-Bartley- Agar) zur Anzucht ausgewählter Bakteriengruppen zum Einsatz. Für Pilze wurden Malzextrakt-, Dichloran-Glycerol- und Potato-Dextrose- Agar verwendet.

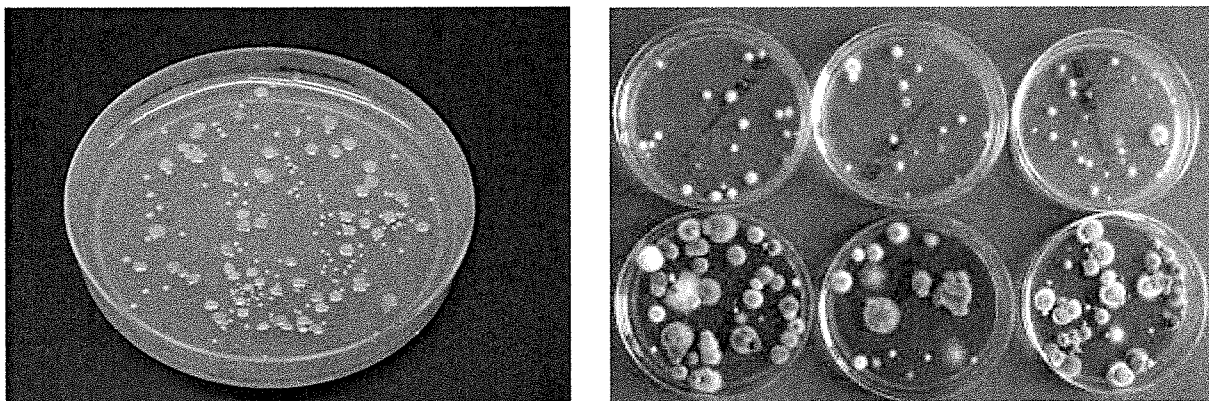


Abbildung 17: Bewachsene Nähragarplatten für Bakterien (Foto links) und Schimmelpilze (Foto rechts)

4.3.2 Impaktion und Impinger

Zur Erfassung der mikrobiologisch-hygienischen Belastung der Stallabluft wurden im Projektverlauf zahlreiche Messungen mittels Impaktion und Impingement vorgenommen (vgl. *Abb. 18*). Die Verfahren eignen sich zur Bestimmung von gramnegativen und grampositiven Bakterien sowie von austrocknungstoleranten Bakteriensporen und Pilz(spor)en. In beiden Verfahren wird eine definierte Menge Luft mithilfe einer Pumpe angesaugt und die in der Luft enthaltenen Bakterien, -sporen und/oder Schimmelpilzsporen in einer sterilen Flüssigkeit (NaCl-Lösung oder Leitungswasser: Impingement) oder direkt auf dem Nährmedium (Impaktion) abgeschieden. Die Messungen erfolgten im Projektverlauf an unterschiedlichen Werktagen zu unterschiedlichen Zeiten wie auch zu verschiedenen Jahreszeiten.



Abbildung 18: a) Impaktor MBASS



b) Impinger- Messungen vor Ort

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Entwicklung der photokatalytischen Technik

Das Messsystem des **Rohrreaktors** entspricht einem Batchreaktor, der den Vergleich von Abbaugeschwindigkeiten bei verschiedenen Lichtleistungen und Gasdurchflüssen ermöglicht. Die *Abbildung 19* zeigt den Aufbau des Rohrreaktor- Systems.

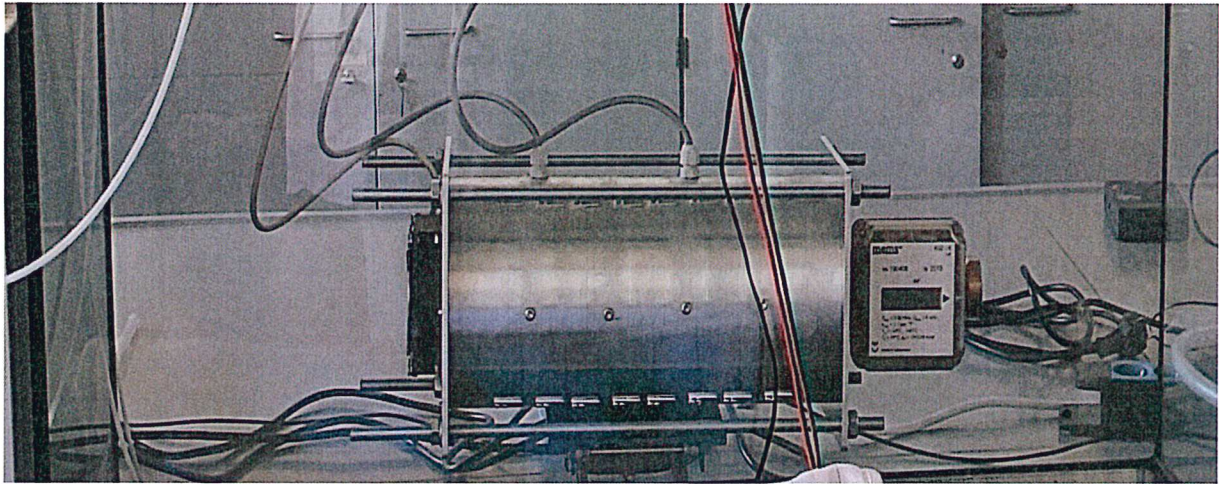


Abbildung 19: Rohrreaktor, eingebaut im Aquarium, mit digitaler Gasuhr

Die Weiterentwicklung des Rohrreaktors zum **Helix-Reaktor** wurde für die Messungen mit Schläuchen über eine externe Pumpe und eine Gasuhr für die Volumenstrommessung mit dem 200l Aquarium als Retentionsbehälter angeschlossen und betrieben. Die nachfolgende *Abbildung 20* zeigt die Anordnung im Labor und den Helix-Reaktor im Detail.

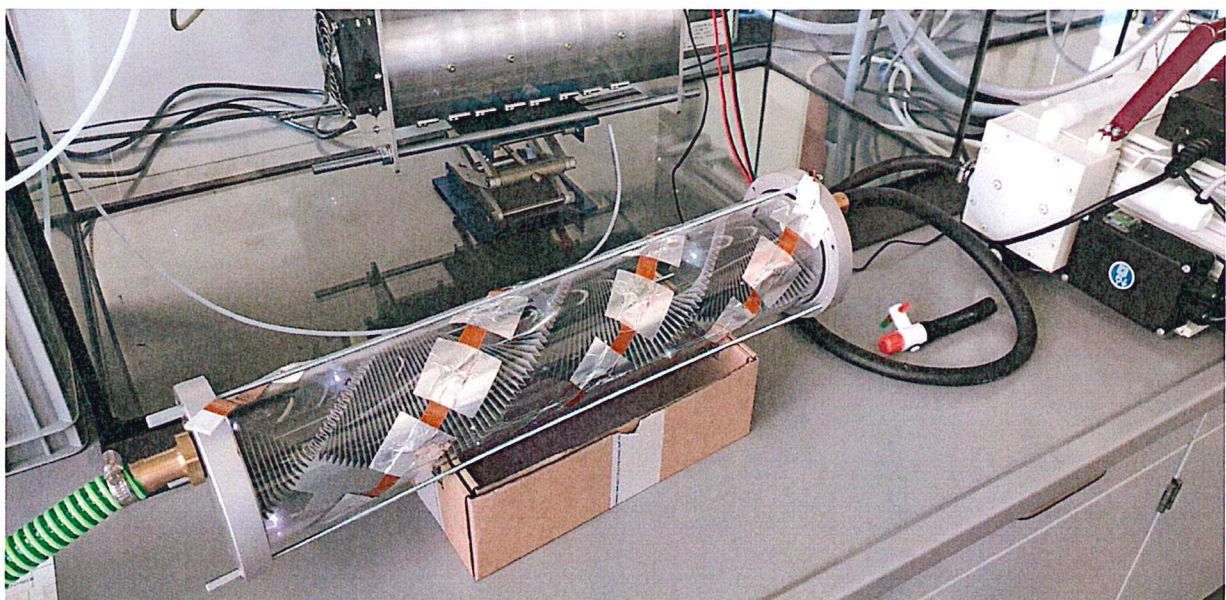


Abbildung 20: Helix-Reaktor im Versuchsstand, im Detail mit Katalysator-Doppelhelix

5.2 Abbau der Schadgase im Labormaßstab

5.2.1 Rohrreaktor

Parameter Durchfluss, TOC- Abbau, Cyclohexan als Testsubstanz

Der Rohrreaktor zeigte im Labor bei niedrigstem Durchfluss von 1 m³/h die besten Abbauleistungen hinsichtlich der TOC- Reduktion am Beispiel der Modellsbstanz Cyclohexan. Bei Durchflüssen von 1,5; 2,5 und 3,5 m³/h gab es eine nahezu identische, aber deutlich geringere Abbaugeschwindigkeit als bei 1 m³/h Durchflussrate (vgl. Abb. 21). Die auffällig höheren Abbauleistungen bei niedrigstem Durchfluss sind den damit verbundenen relativ höheren Aufenthaltszeiten der Modellsbstanz geschuldet und damit nicht überraschend.

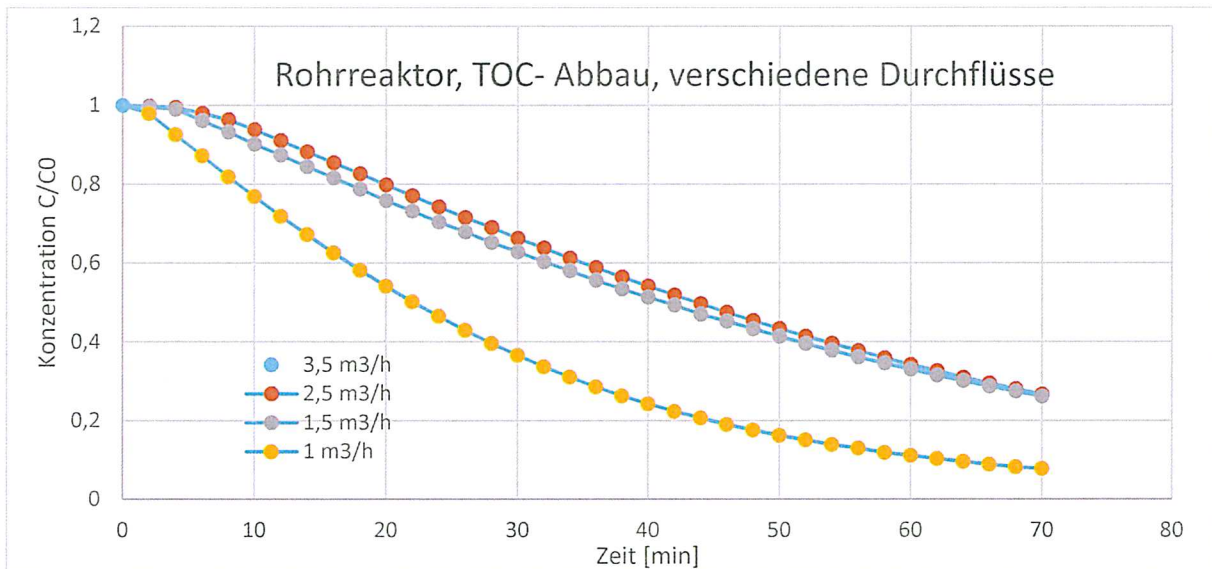


Abbildung 21: Abbauverhalten von TOC (Cyclohexan) im Rohrreaktor bei verschiedenen Durchflüssen

Parameter Durchfluss, NH₃- Abbau

Hinsichtlich des NH₃-Abbaus gab es bei höchstem Durchfluss von 3,5 m³/h die besten Abbauleistungen des Rohrreaktors. Kaum Unterschiede waren bei 1,5 bzw. 2,5 m³/h im Vergleich zu verzeichnen (vgl. Abb. 22).

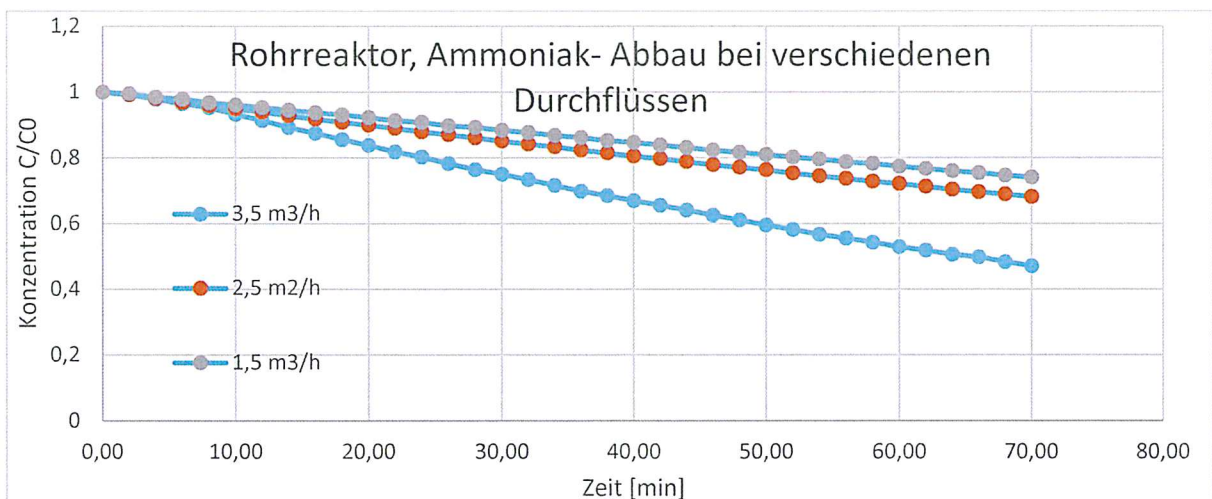


Abbildung 22: Abbauverhalten von NH₃ im Rohrreaktor bei verschiedenen Durchflüssen

Parameter LED Strom, TOC- Abbau, Cyclohexan als Testsubstanz

Die *Abbildung 23* veranschaulicht den TOC- Abbau des Rohrreaktors bei verschiedenen LED- Strömen. Bei höchster Lichtleistung von 0,68 A zeigte sich der auffällig schnellste Abbau der Testsubstanz Cyclohexan im Vergleich zu den Lichtleistungen von 0,15 und 0,44 A.

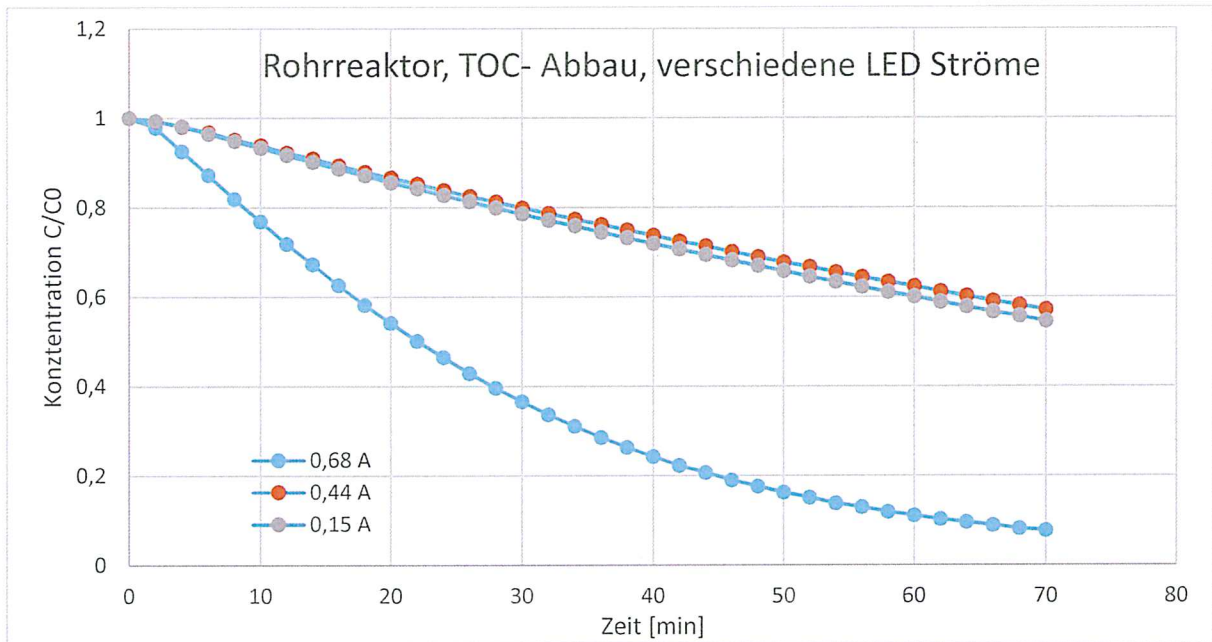


Abbildung 23: Abbauverhalten von TOC (Cyclohexan) im Rohrreaktor bei verschiedenen Lichtleistungen

Parameter LED Strom, NH₃- Abbau

Das Abbauverhalten des Rohrreaktors für Ammoniak bei verschiedenen LED- Strömen bzw. Lichtleistungen wird in *Abbildung 24* veranschaulicht. Bei im Laborexperiment höchster Lichtleistung von 0,68 A gegenüber 0,15 und 0,37 A gab es die besten Abbauergebnisse bzw. -geschwindigkeiten. Diese korrelierten linear und direkt (positiv) mit der angelegten Lichtleistung.

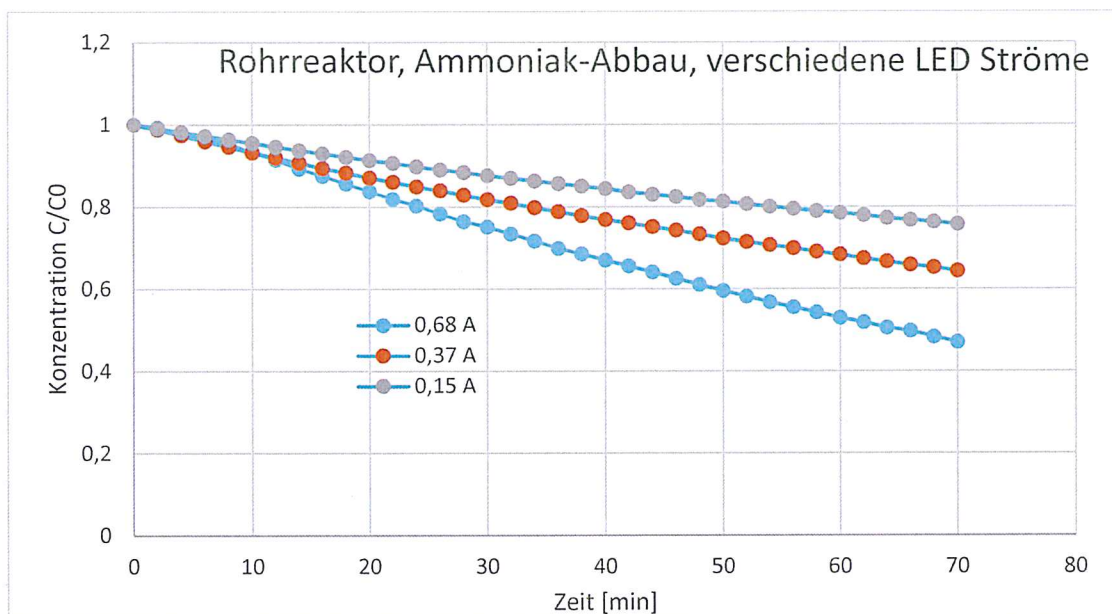


Abbildung 24: Abbauverhalten von NH₃ im Rohrreaktor bei verschiedenen LED- Strömen

Rohrreaktor Vergleich Ammoniak vs. TOC

Wie die *Abbildung 25* zeigt, erfolgte der TOC- Abbau im Rohrreaktor wesentlich schneller als der von Ammoniak. Bereits nach wenigen Minuten Experimentalzeit waren die Unterschiede im Abbauverhalten auffällig.

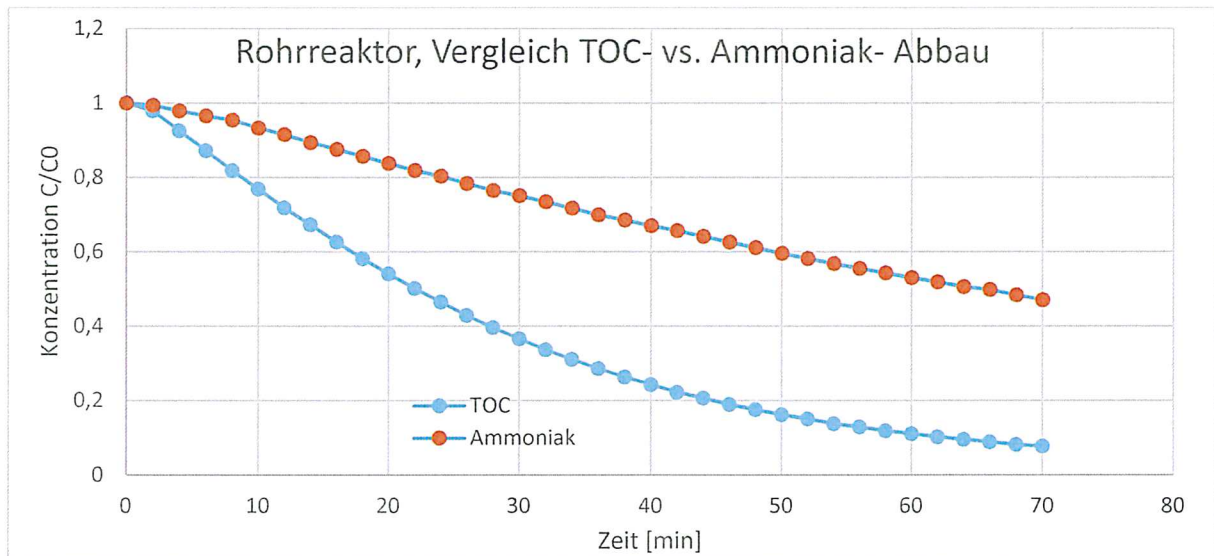


Abbildung 25: Vergleich des Abbauverhaltens von TOC und NH_3 im Rohrreaktor

5.2.2 Helixreaktor

Parameter Durchfluss, Ammoniak- Abbau

Die *Abbildung 26* vergleicht das NH_3 - Abbauverhalten des Helixreaktors bei verschiedenen Volumenströmen. Dabei bestätigte der Helixreaktor die Ergebnisse des Rohrreaktors. Der beste Abbau von NH_3 war bei höchstem (experimentell gewählten) Volumenstrom zu verzeichnen. Bei Volumenströmen von 0,6; 1,38; 2,08 und 2,55 m^3/h waren die Abbaugeschwindigkeiten von Ammoniak einerseits deutlich reduziert, lagen andererseits relativ dicht beieinander.

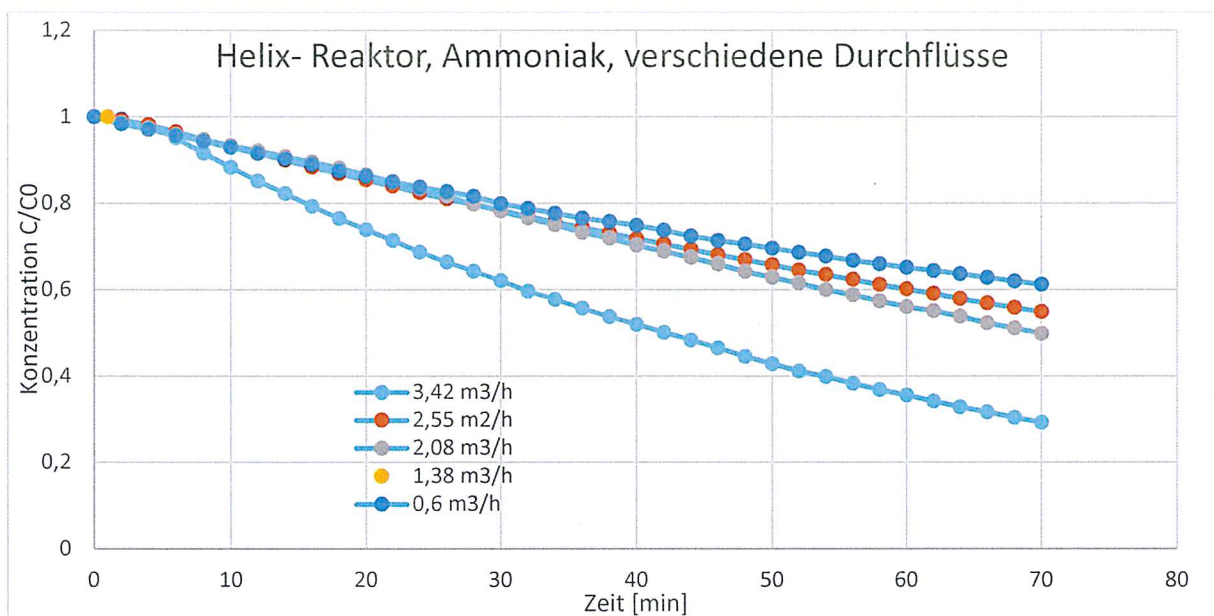


Abbildung 26: Abbauverhalten des Helixreaktors bzgl. NH_3 bei verschiedenen Durchflüssen

Eine erweiterte Messkampagne im Agrarbetrieb zeigte keine nennenswerten Schwankungen in den Konzentrationen von Ammoniak, Methan und TOC. Daher war mit einem gleichbleibenden Konzentrationsgefälle während der Behandlung in der Labordemonstrationseinheit zu rechnen, was wiederum eine entscheidende Bedeutung für die Auslegung des Versuchsmusters für das „Stalllabor“ hatte.

Parameter Durchfluss, TOC- Abbau

In *Abbildung 27* ist der TOC-Abbau bei verschiedenen, ausgewählten Durchflüssen veranschaulicht.

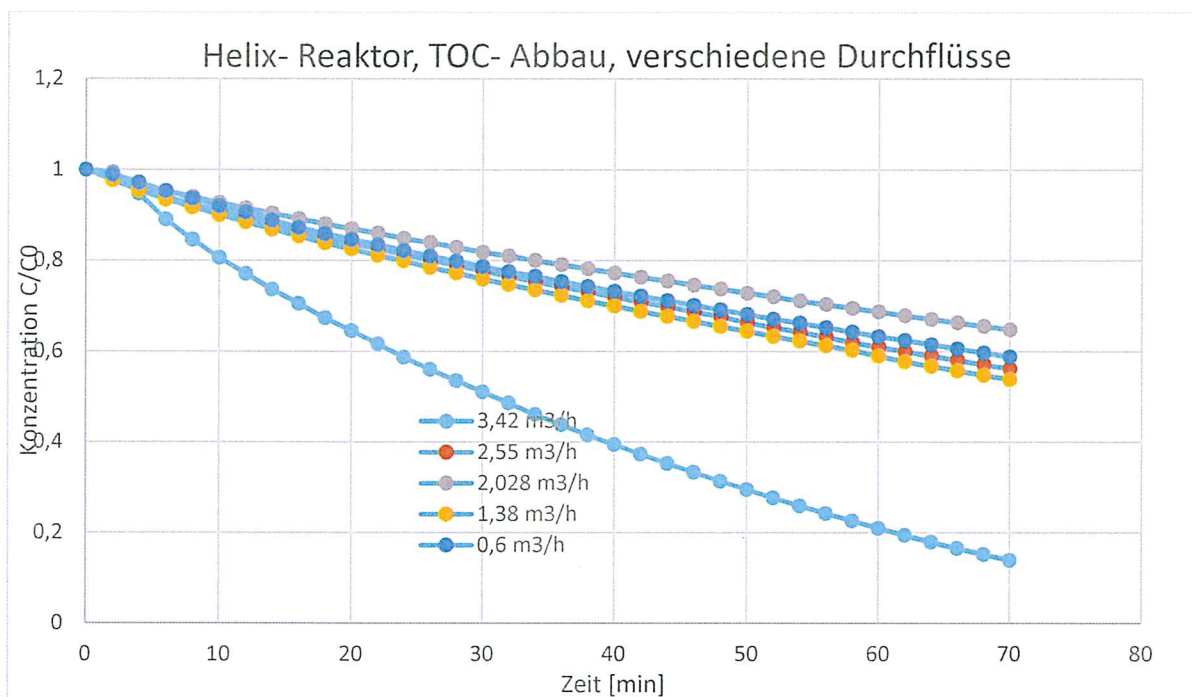


Abbildung 27: Abbauverhalten des Helixreaktors bzgl. TOC bei verschiedenen Durchflüssen

Der beste TOC- Abbau im Helixreaktor zeigte sich beim höchsten Durchfluss von 3,42 m³/h. Bei weiteren, geringeren Volumenströmen von 0,6 – 2,55 m³/h waren die Abbaugeschwindigkeiten sehr ähnlich, aber auffällig reduziert. Der höhere Volumenstrom von 3,4 m³/h erwies sich aufgrund der Parallelität im Abbauverhalten von TOC zu anderen Substanzen für die Anwendung als praktikabel und geeignet.

Parameter Durchfluss, Methan- Abbau

Der Methan- Abbau im Helixreaktor bei verschiedenen Volumenströmen ist in *Abbildung 28* dargestellt. Bei hohen Durchflüssen von 2,55 bzw. 3,42 m³/h zeigte sich das beste Abbauverhalten bzgl. CH₄, d.h. konnten die höchsten Abbaugeschwindigkeiten gefunden werden. Bei Volumenströmen von 0,6; 1,38 und 2,02 m³/h war der Methan- Abbau deutlich ungünstiger.

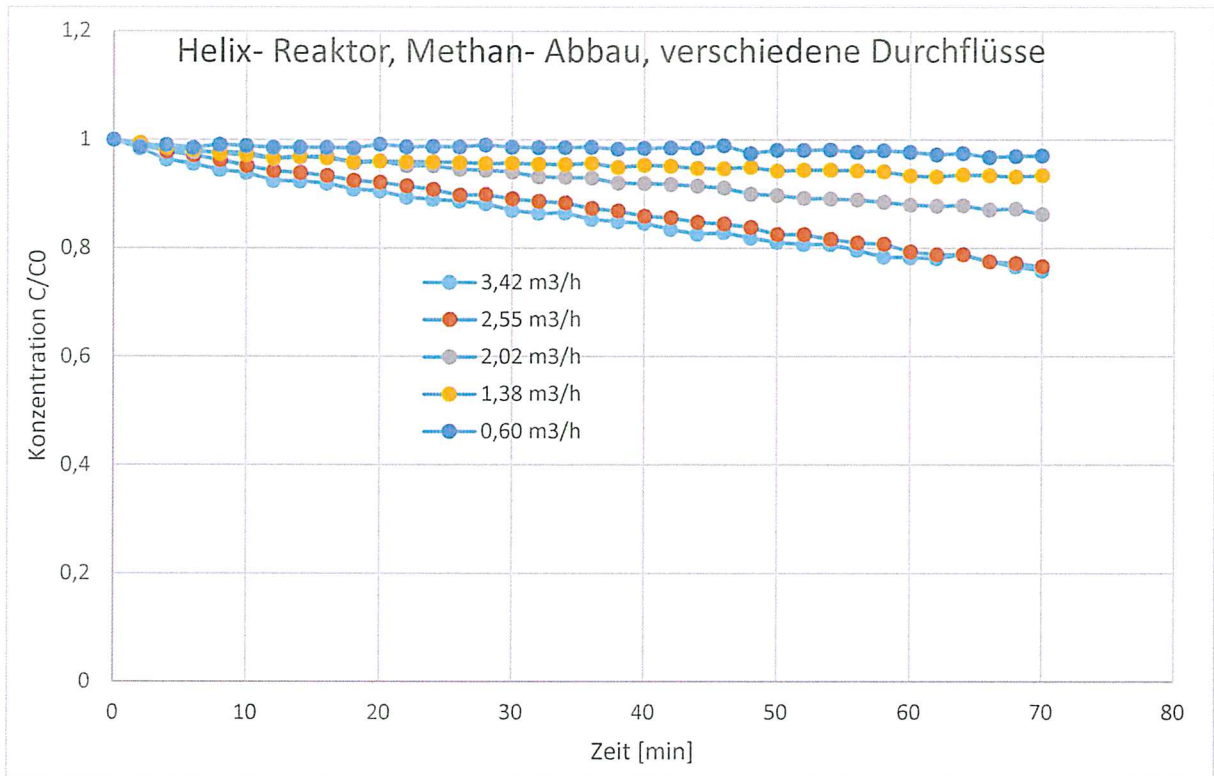


Abbildung 28: Abbauverhalten des Helixreaktors bzgl. Methan bei verschiedenen Durchflüssen

Parameter LED Strom, TOC- Abbau

In der *Abbildung 29* ist das TOC- Abbauverhalten des Helixreaktors bei verschiedenen LED- Strömen gegenübergestellt. Bei maximaler Lichtleistung von 1,5 A konnte die auffällig höchste Abbaugeschwindigkeit für TOC ermittelt werden. Bei Werten zwischen 0,3 – 1,2 A war die TOC- Abbaugeschwindigkeit nahezu linear, aber deutlich reduziert.

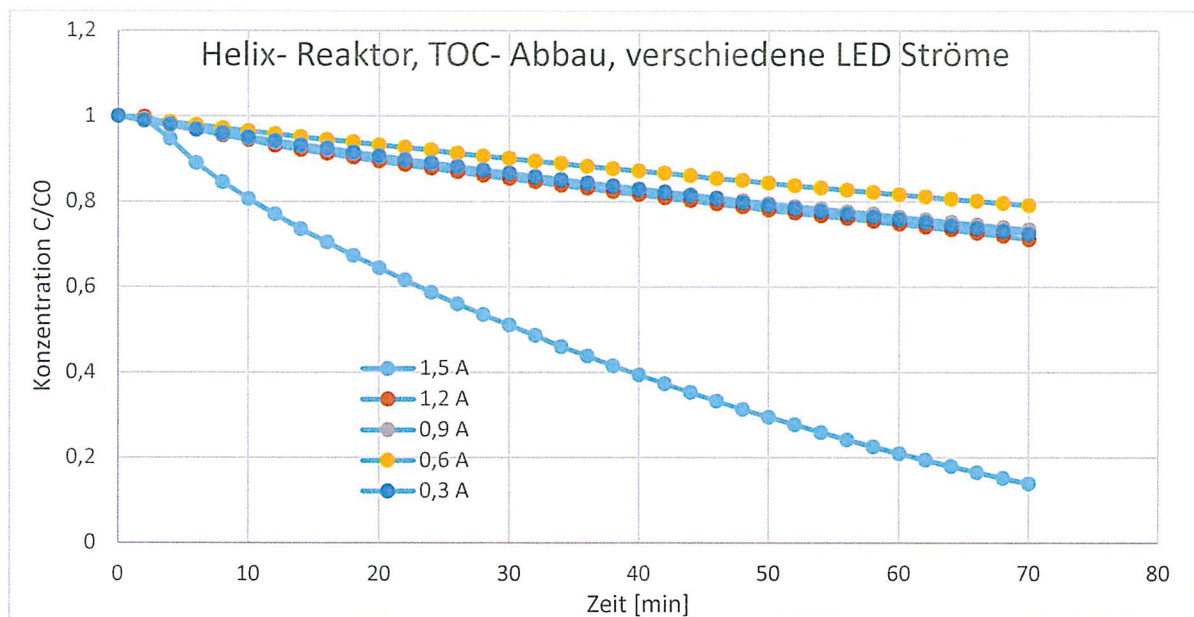


Abbildung 29: Abbauverhalten des Helixreaktors bzgl. TOC bei verschiedenen Durchflüssen

Abbauverhalten, Vergleich Ammoniak, TOC und Methan

Im Vergleich des Abbauverhaltens der Schadstoffe TOC, Ammoniak und Methan zeigte TOC gegenüber Ammoniak und Methan die höchste Abbaugeschwindigkeit (vgl. Abb. 30). Dabei wurde für Methan die auffällig langsamste, aber nahezu lineare Abbaugeschwindigkeit nachgewiesen.

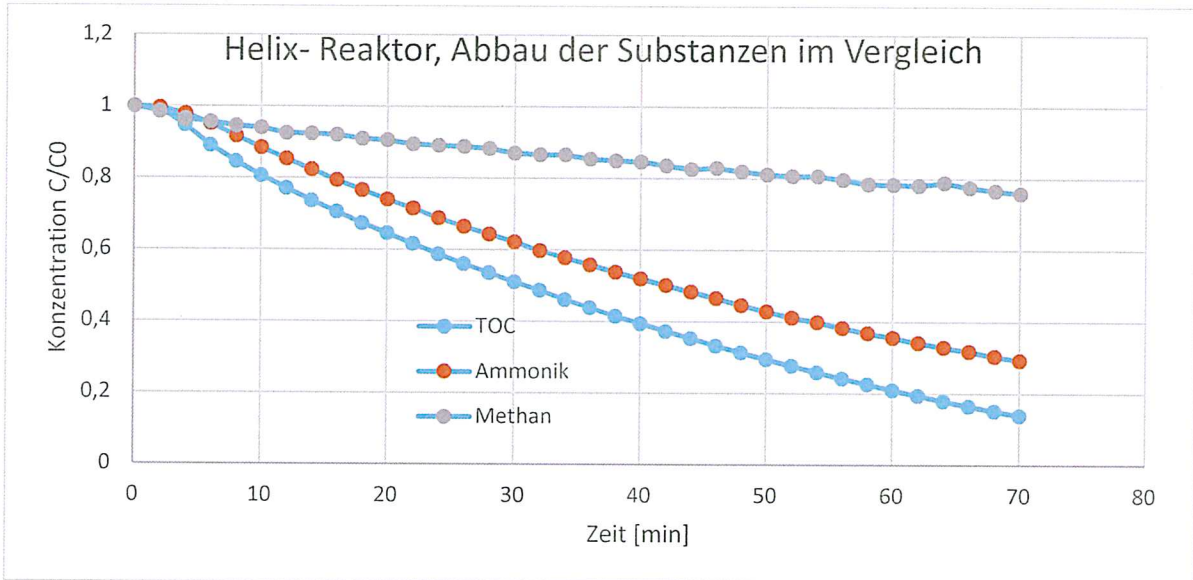


Abbildung 30: Vergleich des Abbauverhaltens von TOC, NH₃ und Methan im Helixreaktor

Vergleich Rohrreaktor vs. Helixreaktor

Die Abbildung 31 stellt das Abbauverhalten hinsichtlich der Schadgase Ammoniak, Methan und TOC des Rohrreaktors dem Helixreaktor gegenüber. Dabei zeigte der Rohrreaktor einen etwas schnelleren Abbau der Substanzen, konnte aber kein Methan abbauen. Der Helixreaktor baute dagegen alle Schadgase bei einer allerdings geringeren Abbaugeschwindigkeit ab.

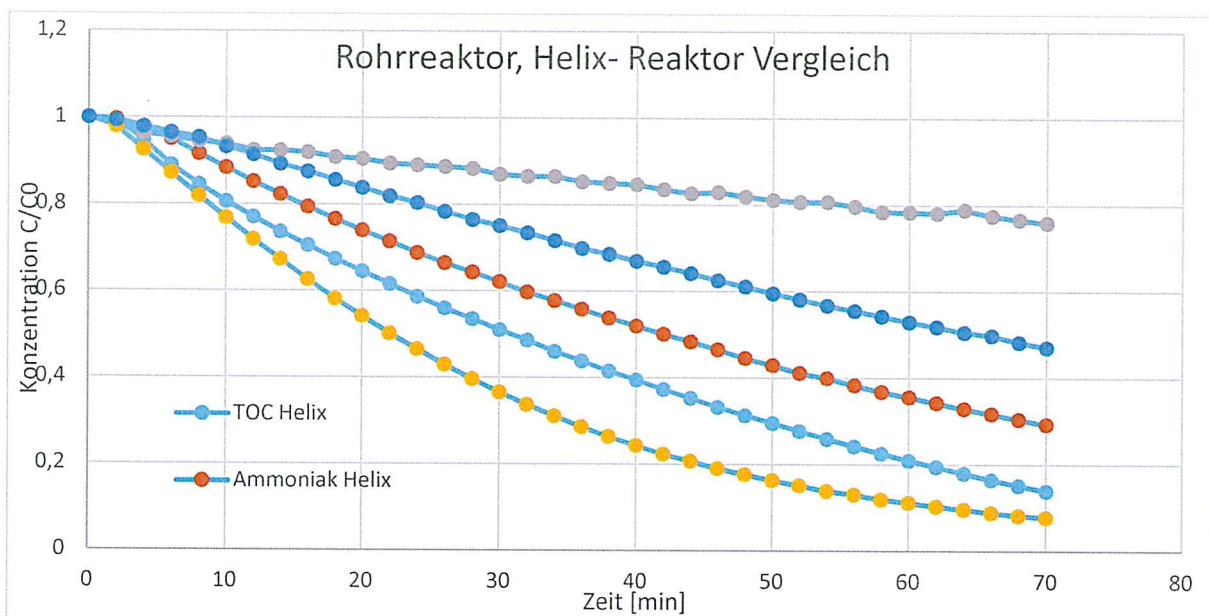


Abbildung 31: Vergleich des Abbauverhaltens von Rohrreaktor und Helixreaktor

5.3 Abluftreinigung mit Demonstrator im Feldversuch

5.3.1 Messungen mit solarer Strahlung

Die Messungen wurden im Agrarbetrieb in Reinholterode durchgeführt, nachdem der Demonstrator vollständig aufgebaut und installiert werden konnte.

Wie aus *Abbildung 32* ersichtlich wird, lag am Messtag lediglich eine maximale Bestrahlungsleistung im relevanten Wellenlängenbereich von ca. 110 mW/m² an der Katalysatoroberfläche an. An typischen Sommertagen dürfte die Bestrahlungsleistung deutlich höher sein. Wenngleich diese relativ geringe Strahlungsintensität zur Reduktion der Bioaerosole ausreichte (*siehe auch 5.4*), konnte kein relevanter Schadgasabbau beobachtet werden. Allerdings konnte selbst bei dieser niedrigen Strahlungsleistung die Geruchsbelästigung erheblich reduziert werden, da geruchsrelevante Stoffe wie Skatol und Kresol aufgrund ihrer Struktur gut abbaubar sind (*Schiffmann, 2001*).

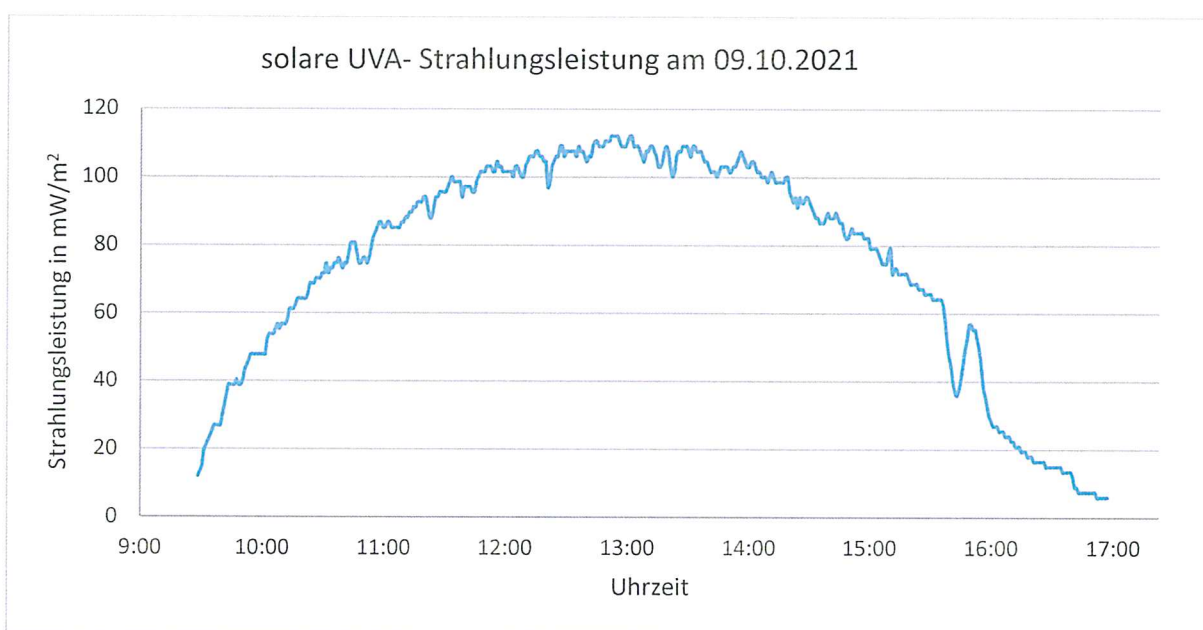


Abbildung 32: Profil der solaren Strahlungsleistung im relevanten Wellenlängenbereich (365 nm, UVA), gemessen am 09.10.2021 in Reinholterode

5.3.2 Messungen mit artifizieller Strahlung

Vorherige Messungen legten nahe, dass für einen relevanten Abbau der ausgewählten Schadgase am Katalysator mindestens eine Strahlungsleistung von 25 W_{UVA} aufgebracht werden muss. Aus diesem Grund wurde der Messplan (*siehe Tabelle 3*) kaskadenaufgelöst durchgeführt. Von oberster Priorität für die Betrachtung der Wirksamkeit des Katalysatorsystems war die Abbaufähigkeit von Ammoniak. Von besonderer Bedeutung für quantitative Aussagen war die zeitaufgelöste Überwachung der Konzentration von Ammoniak in der Zuluft zum Demonstrator. Da mit dem eingesetzten Messgerät nicht mehrere Messungen gleichzeitig realisierbar sind, wurde gemäß Messplan die Zulaufkonzentration für NH₃ in regelmäßigen Abständen mitgemessen. Dabei fiel auf, dass sich diese über den Messzeitraum stark änderte (*Abbildung 33*). Zur Bestimmung der temporären Zulaufkonzentration zu jeder Messzeit wurde als Näherung eine lineare Regression zwischen den beiden relevanten Messpunkten der Konzentration im Zulauf durchgeführt. So konnte die Zulaufkonzentration zu jedem Zeitpunkt an diesem Messtag berechnet werden.

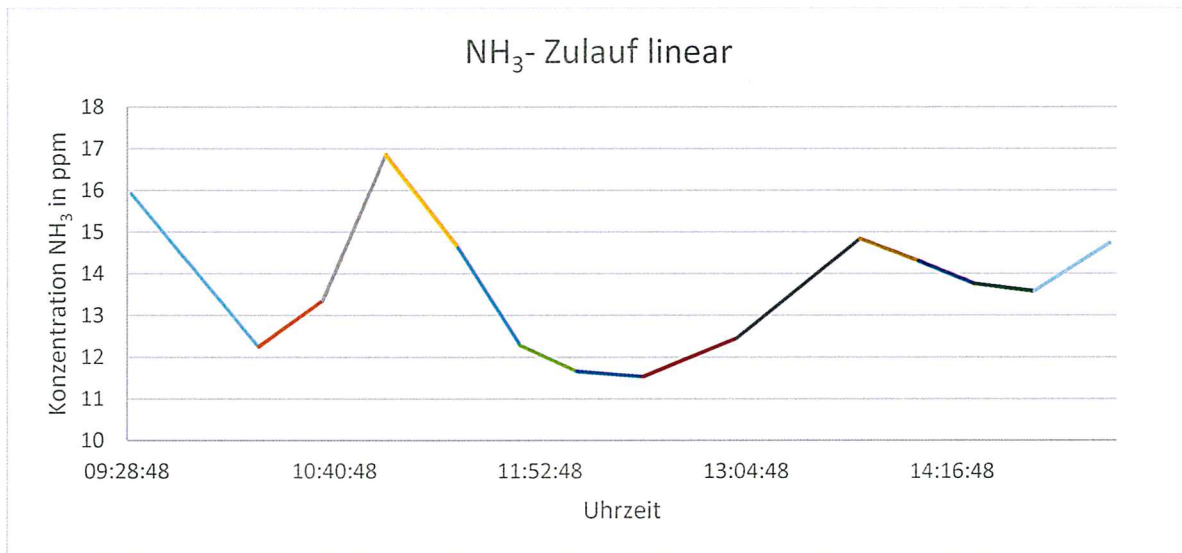


Abbildung 33: Darstellung der Ammoniak- Konzentration in der Stallluft als Tagesprofil

Die nachfolgende *Tabelle 3* zeigt die berechneten Zulaufkonzentrationen in Gegenüberstellung mit den gemessenen Ablaufkonzentrationen an den jeweiligen Kaskaden innerhalb des doppelt randomisierten Messplans.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der gemessenen Ablauf- und der berechneten Zulaufkonzentrationen

Ablaufkonzentration						Zulaufkonzentration					
DG	Φ _{UVA}	V/t m ³ /h	Konzentration NH ₃ in ppm			DG	Φ _{UVA}	V/t m ³ /h	Konzentration NH ₃ in ppm		
			2K	3K	4K				2K	3K	4K
1	48,4	75	11,43	11,13	9,96	1	48,4	75	12,52	12,73	13,10
1	28,7	50	13,14	13,71	14,16	1	28,7	50	14,01	14,83	15,89
1	28,7	75	16,22	15,65	13,95	1	28,7	75	16,49	16,12	15,38
1	48,4	50	12,69	8,44	7,44	1	48,4	50	14,06	13,51	12,95
1	38,6	75	12,09	10,19	11,01	1	38,6	75	12,11	11,98	11,79
1	38,6	50	11,42	11,22	10,72	1	38,6	50	11,64	11,61	11,57
2	38,6	75	10,52	12,69	8,50	2	38,6	75	11,65	11,76	12,06
2	48,4	50	9,74	9,63	8,33	2	48,4	50	12,80	13,03	13,80
2	38,6	50	13,07	11,80	11,93	2	38,6	50	14,70	14,59	14,48
2	28,7	75	13,81	12,54	13,22	2	28,7	75	14,15	14,03	13,88
2	28,7	50	13,13	12,17	11,42	2	28,7	50	13,72	13,68	13,64
2	48,4	75	12,51	12,91	12,80	2	48,4	75	13,83	14,02	14,24

Auf Basis dieser Daten konnten die über die Kaskaden hinweg gemessenen Wiederfindungsraten des Ammoniaks berechnet werden. Hierbei zeigten sich wie erwartet deutliche Unterschiede sowohl bezüglich der Bestrahlungsleistung als auch bezüglich der Durchflussgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in den folgenden *Abbildungen 34* und *35* sowie in *Tabelle 4* dargestellt.

Tabelle 4: Wiederfindungsrate von Ammoniak an den Kaskaden inklusive Schwankungsbreite

Φ_{UVA} W	V/t m ³ /h	Wiederfindungsrate in % an Kaskaden					
		2	SE	3	SE	4	SE
48,4	75	90,87	0,42	89,76	2,33	82,96	6,93
28,7	50	94,74	0,95	90,70	1,74	86,42	2,69
28,7	75	97,98	0,38	93,23	3,85	92,97	2,27
48,4	50	83,17	7,08	68,19	5,72	58,91	1,46
38,6	75	95,07	4,77	96,48	11,42	81,93	11,45
38,6	50	93,51	4,60	88,76	7,88	87,52	5,13

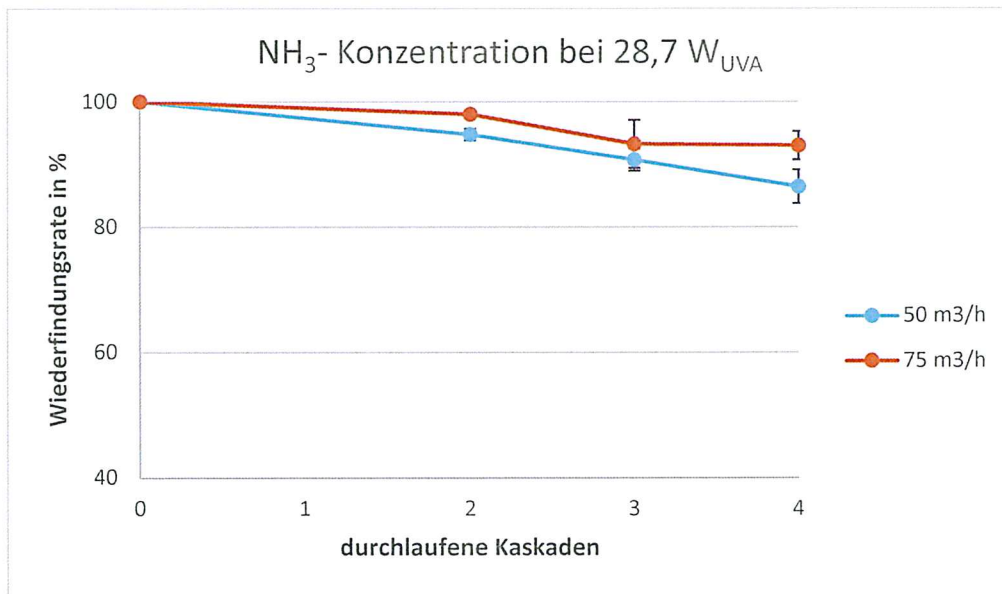


Abbildung 34: Verlauf der Ammoniak-Konzentration kaskadenaufgelöst bei 28,7 W_{UV} bei verschiedenen Durchflussraten

Es zeigte sich, dass bei maximaler Strahlungsleistung und Durchfluss von 50 m³/h ein Abbau von Ammoniak von 41,1% erreicht werden konnte. Die geringe Schwankungsbreite von $\pm 1,5\%$ spricht für eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, besonders hinsichtlich der unterschiedlichen Zulaufszenerarien innerhalb der Doppelbestimmung. Diese Strahlungsleistung entspricht einer elektrischen Systemleistung von 108,8 W. Hinsichtlich seiner Strömungsdynamik und potentieller Totzonen sollten bei weiterer Optimierung des Demonstrators höhere Abbauraten erreichbar sein.

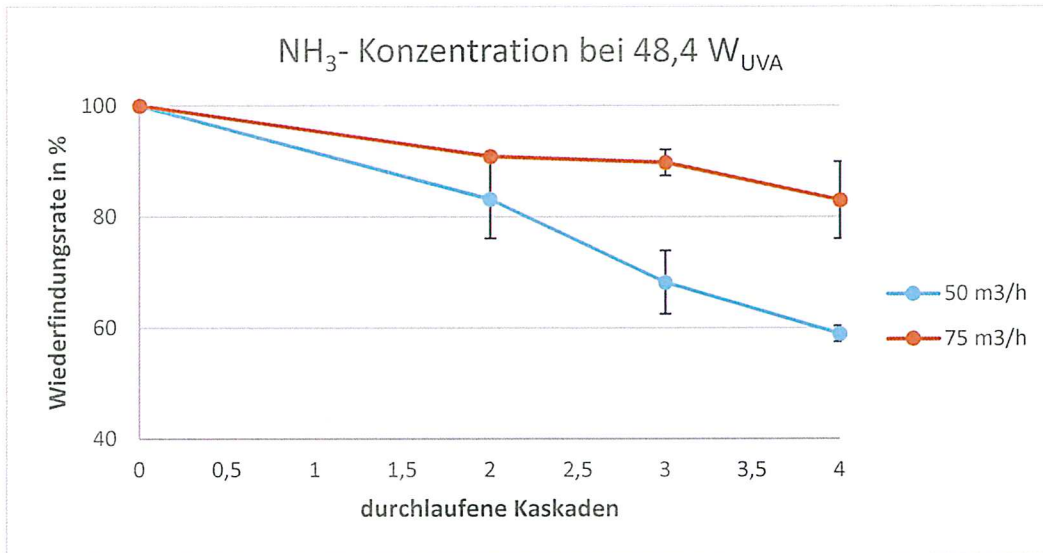


Abbildung 35: Verlauf der Ammoniak-Konzentration kaskadenaufgelöst bei 48,4 W_{UV} bei verschiedenen Durchflussraten

Bei höheren Durchflussraten nimmt die Abbaufähigkeit von Ammoniak deutlich ab. Ausschlaggebend hierfür ist die kürzere Verweilzeit am Demonstrator. Ebenfalls ersichtlich wurde, dass über das gesamte Katalysatorsystem (auch an späteren Kaskaden, vgl. Abb. 35) ein signifikanter Abbau erfolgt, da sich kein Plateau einstellt. Durch die modulare Aufstockung weiterer Kaskaden in Reihenschaltung sollte zukünftig eine weitere Optimierung und Leistungssteigerung des Systems machbar sein.

Ein Aufbau von N₂O konnte ausgeschlossen werden, da die Konzentration dieses Gases ebenfalls vom Messgerät mitgemessen wurde und hier keinerlei signifikanter Anstieg erfolgte. Ebenfalls konnte der Aufbau von NO_x ausgeschlossen werden, da in vorherigen Studien gezeigt wurde, dass NO_x als solches vom Katalysator abgebaut wird (Schnabel, 2021).

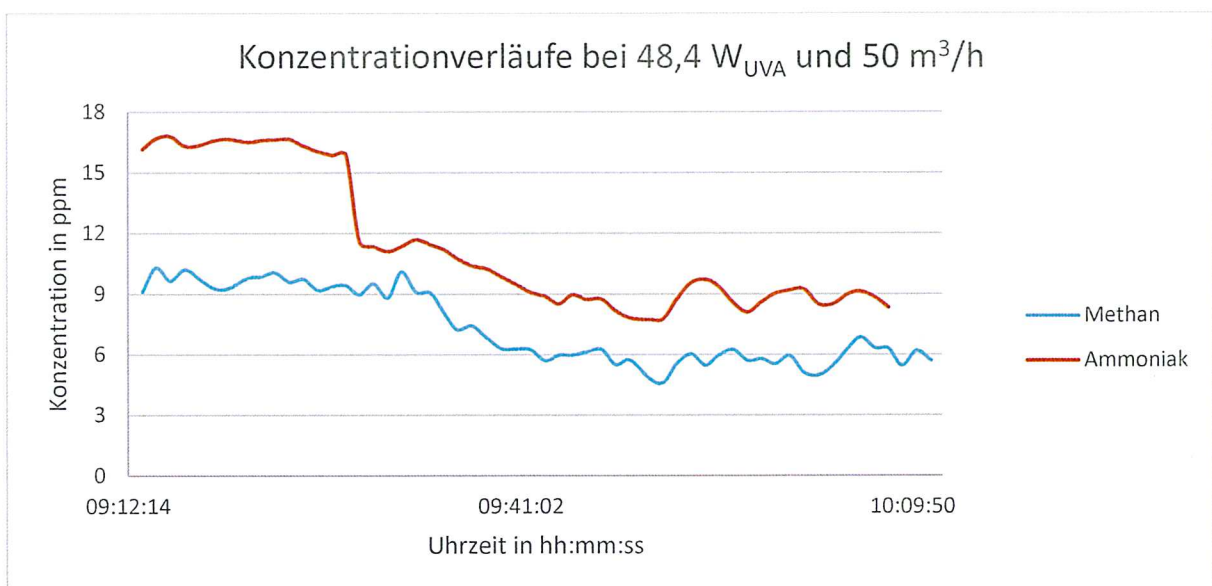


Abbildung 36: Langzeitliche Konzentrationsverläufe von Ammoniak und Methan zur Verdeutlichung der Abbauleistung des Katalysatorsystems

Ebenfalls ersichtlich war ein signifikanter Abbau von Methan. Problematisch für eine scharfe Messung der Methankonzentration erwies sich eine hohe Latenz des Messgeräts bezüglich der Erfassung dieses Schadstoffs. Während die Konzentrationsänderung von Ammoniak sehr schnell erfasst werden konnte, lagen konstante Messwerte für Methan erst nach einigen Minuten vor. In *Abbildung 36* wird dies in besonderer Weise deutlich.

Der Demonstrator wurde von Beginn an in der dargestellten Parametereinstellung betrieben. Das Messgerät nahm bis zum Zeitpunkt des Umschaltens die Zulaufkonzentration auf. Es zeigte sich eine gute Konstanz der Werte (NH_3 16-17 ppm; CH_4 10 ppm). Nach Umschalten änderte sich die aufgezeichnete Konzentration des Ammoniaks schlagartig, sank aber im späteren Verlauf weiter ab. Die Methankonzentration fiel deutlich später ab. Der Versatz lag hier bei ca. 6 min. In beiden Fällen stellte sich ein quasistationärer Zustand nach ca. 30 min. ein, welcher die Abbaufähigkeit des Katalysatorsystems bezüglich der ausgewählten Schadgase verdeutlicht. Bei der Annahme einer relativen Konstanz der Zulaufkonzentrationen konnten die Konzentrationen von Ammoniak um etwa 40% auf ca. 9 ppm und von Methan um ebenfalls etwa 40% auf 6 ppm reduziert werden. Da Abluft-Zulauf und Ablauf am Demonstrator nicht parallel, sondern nur seriell gemessen werden konnten, muss bzgl. des Methans von einer hohen Wahrscheinlichkeit des Abbaus gesprochen werden.

5.4 Mikrobiologisch-hygienische Leistungen des Demonstrators

Die sowohl mit Impaktion als auch Impingement erfassten Bioaerosolbelastungen der Stallabluft in RH wiesen im Vergleich sehr ähnliche Ergebnisse auf. Bei hohen bakteriologischen Belastungen wie z.B. der Gesamtbakterienzahlen war die Impaktion nicht geeignet, da die sie zu einer nicht auszählbaren Überbesiedlung der Nähragarplatten führte. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in *Tabelle 5* gegenüber verfügbaren Literaturdaten dargestellt. Während die Bakterien- Gesamtkeimzahlen und die Staphylokokkenzahl in RH etwas niedriger waren als die in der Literatur geführten Daten, waren die Belastungen bei den Enterokokken, Enterobakterien, inkl. *E. coli*, und Schimmelpilzen erhöht.

Tabelle 5: Roh- Stallabluft, gemessen mit Impaktor und Impinger, im Vergleich zu Literaturdaten

Übersicht	Messungen mit Impinger und Impaktor	
	LITERATUR	CLEAN AIR
[KbE / m^3]		
Gesamtkeimzahl Bakt.	$7,6 \times 10^4 - 2,2 \times 10^7$	$6,5 \times 10^4 - 6,3 \times 10^6$
Intest. Enterokokken	$2,8 \times 10^2 - 2,1 \times 10^4$	$1,6 \times 10^3 - 1,0 \times 10^5$
Staphylokokken	$8 \times 10^2 - 5,5 \times 10^5$	$2 \times 10^2 - 7 \times 10^3$
Enterobacteriaceae	0	10 - $2,0 \times 10^4$
<i>E. coli</i>	0	0 - $3,3 \times 10^3$
Schimmelpilze	40 - $4,8 \times 10^2$	50 - 1×10^4

Die *Tabelle 6* stellt die wesentlichen Rohabluftdaten der Bioaerosolparameter der Stallabluft den durch Photokatalyse- Abbauprozesse erreichten mikrobiologischen Konzentrationen zusammenfassend gegenüber. Dabei wurden die solare wie auch artifizielle Strahlung erfasst. Die solare Strahlung $> 80 \text{ mW/m}^2$ wie auch die artifizielle LED- Strahlung zeigten weitgehende, sehr ähnliche Hygienisierungseffekte sowohl bei 50, 75 wie auch $100 \text{ m}^3/\text{h}$ Volumenstrom. Dies ist durchaus überraschend. Die Keimreduktion lag dabei weit oberhalb der gesetzlich geforderten 70% Reduktion.

Die *Abbildung 37* veranschaulicht graphisch die effektive und sukzessive Reduktion der Bioaerosol-relevanten Parameter durch Photokatalyse bei steigender Strahlungsbelastung. Einzelne „Ausreißer“ wie bei den Enterokokken und Schimmelpilzen bei einer Strahlungsleistung von 23 mW/m² sind einzelnen sehr hohen Werten (bei einer insgesamt zugleich geringeren Gesamtzahl an Daten als bei der Erfassung der Rohabluftbelastung) zuzuschreiben.

Tabelle 6: Daten zu Impinger- (und teilweise Impaktor-) Messungen der Rohstallabluft sowie nach Passage des mechanischen Vorfilters und der Behandlung mittels solarer bzw. artifiziieller Photokatalyse am Demonstrator (MW – Mittelwert; KbE Kolonie bildende Einheiten)

Übersicht	Messungen mit Impinger und Impaktor						
	Stallabluft roh	MW	Mechan. Vorfilter	Photokatalyse solar (23 mW/m ²)	Photokatalyse solar (> 65 mW/m ²)	Photokatalyse solar (> 80 mW/m ²)	Photokatalyse LED
[KbE / m ³]	× 10*2	× 10*2	× 10*2	× 10*2	× 10*2	× 10*2	× 10*2
Gesamtkeimzahl	650 - 63000	26572	123	110	8	11	1
Intest. Enterokokken	16 - 1000	260	8	27	0	0	0
Staphylokokken	2 - 70	22	4	0	0,5	0	0
Enterobacterien	0,1 - 200	30	5	0	1	0	0
E. coli	0 - 33	9	0	0	0	0	0
Schimmelpilze	0,5 - 100	21	12	50	7	2	1

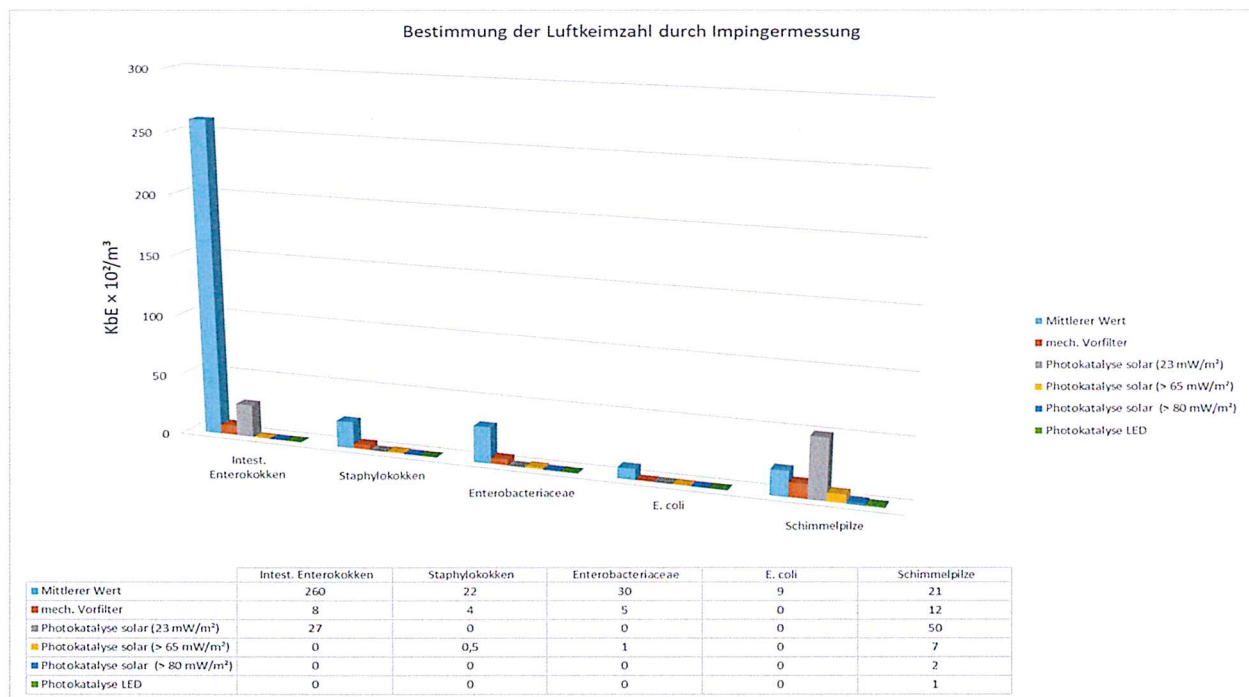


Abbildung 37: Reduktion der Bioaerosol- Luftbelastung mittels Vorfilter bzw. solarer und artifiziieller Photokatalyse

Offensichtlich ist es einfacher, eine mikrobielle Struktur wie z.B. ein Bakterium oder Pilzspore mit Photokatalyse zu immobilisieren oder zumindest so zu beschädigen, dass sie nicht mehr vermehrungsfähig ist, als vergleichsweise ein kleines chemisches Molekül in relevanter Ausbeute zu oxidieren. Vor allem eine Mehrfachbelegung der Katalysatoroberfläche scheint hier relevant zu sein.

Bei der Vielzahl der bisher gefundenen Bioaerosolbestandteile stellt sich die Frage, welche davon besonders charakteristisch für Emissionen aus der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung sind. Nach einhelliger Meinung vieler Autoren sind dies die *Staphylokokken*, da sie direkt von den Tieren stammen und in der Stallluft fast immer in großer Zahl nachgewiesen wurden.

Die Auswahl der Messparameter bei den Bioaerosolen hängt primär von der konkreten Fragestellung ab. Der Summenparameter „Gesamtbakterien“ wird sinnvollerweise zur Einordnung der eigenen Messungen und Prüfung der Plausibilität nahezu immer mit untersucht. Untersuchungen zu (fakultativ) „anaeroben Gesamtbakterien“ waren bisher im Zusammenhang mit Bioaerosolen von wenig Interesse. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sie einen Großteil der aerogenen Mikroflora in Tierställen ausmachen. Sie werden in großer Zahl über die Fäkalien ausgeschieden.

Weltweit wurden in fast jeder zweiten Studie Impaktoren als Bioaerosolsammler eingesetzt. Mit 22 % folgen danach verschiedene Filtersysteme, die vor allem zur Sammlung von Endotoxinen und Schimmelpilzen benutzt wurden. 16 % der Autoren setzten Impinger ein, in den meisten Fällen den AGI-30 (englisch: *All Glass Impinger*). Dieser wird in Deutschland für die Sammlung von Bioaerosolen in der Immission empfohlen.

Immer häufiger werden sog. Zykclone benutzt, die einen Anteil von momentan ca. 5 % ausmachen. Aufgrund ihres hohen Luftdurchsatzes zur Sammlung von Viren, sowie Mikroorganismen, die nur in sehr geringen Konzentrationen in der Luft vorkommen, sind sie besonders geeignet (Clauß, 2016). In immerhin 6 % der wissenschaftlichen Studien wurde mit Beginn der 1960er Jahre noch die Sedimentation auf Nährbodenplatten als einfachste Sammelmethode eingesetzt.

In den Richtlinien VDI 4250 Blatt 3 (2016) und VDI 4253 Blatt 3 (2019) sind die allgemeinen Summenparameter („Gesamtbakterien“ und „Gesamtpilze“), in Tierställen spezifisch vorkommende Leitparameter sowie für besondere Fragestellungen relevante „spezielle Messparameter“ angegeben, inkl. der Kultivierungsverfahren und Bestätigungsreaktionen. Die Auswahl der hier geführten Leitorganismen scheint dabei rein medizinisch geprägt zu sein und spiegelt nicht unbedingt das tatsächliche Vorkommen der ausgewählten Mikroorganismen in nativen Bioaerosolproben wieder.

Bestimmte Gruppen von Mikroorganismen werden weltweit immer wieder in großer Zahl in Tierställen gefunden. Diese Gruppen scheinen spezifisch für Tierhaltungen zu sein und sind als sogenannte „Leitparameter“ für die Tierhaltung geeignet. Unter Leitparameter versteht die VDI 4250 Blatt 3 „Bestandteile von Bioaerosolen, die für die Emission aus einer Anlage charakteristisch sind und mit derzeit zur Verfügung stehenden Probenahme- und Analysemethoden nachweisbar sind“. Letzteres ist besonders wichtig, da z. B. bei den Bakterien generell schätzungsweise nur etwa 0,01 % – 1 % mit den gängigen Standardmethoden über Kultivierung auf Nährmedien überhaupt nachweisbar sind (Oliver, 2005; Chi und Li, 2006).

Enterobacteriaceae sind vor allem Indikatoren für fäkale Verunreinigungen. Sie werden in großer Zahl über die Fäkalien ausgeschieden. Zur Familie der Enterobacteriaceae und zur Gattung *Escherichia* gehört das gramnegative Bakterium *Escherichia coli*. Es handelt sich hierbei um ein stäbchenförmiges Darmbakterium, welches keine Sporen bildet und auf Grund seiner Begeißelung beweglich ist. Da es im Darm von Menschen und Tieren vorkommt, gilt es in den verschiedenen Umweltmedien als wichtiger Fäkalindikator.

Staphylococcus spez. sind typische Hautbesiedler bei Tier und Mensch. *S. aureus* als wichtigster Vertreter ist ein grampositives Kugelbakterium, auch als Kokken bezeichnet. Die Kokken lagern sich meist haufen- oder traubenförmig zusammen. Innerhalb der Gruppe der Grampositiven sind nach Auffassung der meisten Autoren die Staphylococcaceae besonders spezifisch für die landwirtschaftliche Nutztierhaltung und gelten damit als einer der wichtigsten Leitparameter für mikrobielle Luftverunreinigungen aus Tierställen. Zudem sind Staphylococcaceae mit den gängigen Methoden der Kultivierung und den minimalen Laborstandards gut nachzuweisen. Innerhalb dieser Gruppe finden sich einige potentielle Krankheitserreger, die der Risikogruppe 2 zugeordnet werden. Am bekanntesten ist *Staphylococcus aureus*, dessen Anteil an der gesamten Staphylokokkenflora jedoch meist sehr gering ist.

In der Luft von Tierställen wurden Schimmelpilze besonders in den tropischen Ländern intensiv untersucht. Aufgrund der dort vorherrschenden klimatischen Verhältnisse mit i. d. R. ganzjährig hoher Temperatur und Luftfeuchtigkeit haben sie optimale Wachstumsbedingungen und stellen damit ein größeres Problem dar als in unseren gemäßigten Breiten. Selbst bei uns in Deutschland sind bisher mehr als hundert verschiedene Schimmelpilz- Arten in Tierställen nachgewiesen worden, jedoch sind die Konzentrationen vergleichsweise gering. Die Höhe der Konzentrationen und die Zusammensetzung der Schimmelpilzspezies in den Ställen sind meist abhängig vom Vorhandensein und der Qualität von Einstreu (Hartung, 2014). Die häufigsten nachgewiesenen Gruppen sind bei Rindern, Schweinen, Geflügel und Kaninchen die Schimmelpilze *Aspergillus sp.*, *Alternaria sp.*, *Cladosporium sp.*, *Penicillium sp.*, *Fusarium sp.*, *Scopulariopsis sp.*, sowie Hefen der Gattung *Candida* (Zhao, 2011; Miao et al., 2010). Gesundheitlich relevant sind dabei vor allem einige pathogene *Aspergillus*- Arten wie *A. flavus*, *A. fumigatus* und *A. niger* (Wang et al., 2007).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Produktion von tierischen Nahrungsmitteln in Deutschland und weltweit hat seit Jahren eine Intensivierung der Nutztierhaltung verbunden mit einer Ausweitung der Stallhaltung zur Folge. Schadstoffemissionen aus zwangsbelüfteten Großställen gelangen über Lüftungsanlagen in konzentrierter Form in die Umwelt. Deutschland ist gefordert, bis 2030 eine Reduzierung der Ammoniakemissionen von 29% gegenüber Bezugsjahr 2005 sicherzustellen. Das Bundeskabinett hat inzwischen die Novellierung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) beschlossen.

Ein von der MFPA Weimar gemeinsam mit der Firma Lynatox GmbH entwickeltes Photokatalysatorsystem für Wasser/Abwasser wurde für den geplanten Anwendungsfall der Reinigung von hochbelasteter (Stall)Abluft verfahrenstechnisch weiterentwickelt und als Demonstrator genutzt.

Zur Bestimmung der realen Belastungssituation in der Abluft aus dem Schweinestall des Kooperationspartners sowie zur Untersuchung des Abbauverhaltens der Luftschadstoffe Ammoniak, TOC und Methan sowie mikrobiologisch-hygienisch relevanter Parameter wurden zahlreiche experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Dabei standen Probenahmen am/im Stall mit anschließender Analytik im Labor, umfangreiche prinzipielle Abbauprobversuche der typischen Stallabluftbestandteile (synthetische Komponenten) mittels photokatalytischer Oxidation in einer Laboremmissionskammer, Testung und Parametrierung verschiedener Reaktor- Funktionsmuster (inkl. kleintechnischem Demonstrator) zur Behandlung großer Volumenströme, Aufbau und Testung eines mikrobiologisch-hygienischen Abluftprobenahmesystems mittels Impingment bzw. Impaktion sowie Messungen zur realen mikrobiellen Ausgangsbelastung der Stallluft im Fokus der Projektarbeiten.

Stallluftproben wurden an verschiedenen Punkten in Gasbags entnommen und mittels photoakustischer Gasmessstechnik im Labor untersucht, um die Belastungssituation mit den genannten Gasen zu ermitteln. Des Weiteren wurden große Gasmengen auf Aktivkohle entnommen und mittels GC-MS auf die Anwesenheit von organischen, leichtflüchtigen Verbindungen VOC (*volatile organic compounds*) untersucht. Parallel wurde ein photokatalytischer Messreaktor für eine Emissionskammer entwickelt und hinsichtlich der prinzipiellen Abbaukinetik des Gases *Cyclohexan* (als Modellsubstanz der VOC), Methan und Ammoniak getestet. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich alle relevanten Gase photokatalytisch abbauen lassen. Die Reaktionsgeschwindigkeit war bei Ammoniak und den organischen VOC's am größten, somit der Abbau auch am effizientesten. Parallel wurde ein kleintechnisches Reaktormodell entwickelt, an dem sich ebenfalls die vorherigen Messungen bestätigten. Es konnten die Parameter der Abbaukinetik im Hinblick auf verschiedene Lichtleistungen, Konzentrationen und Durchflüsse ermittelt werden.

Während der laborativen Systemexploration wurden alternative Reaktorkonzepte entwickelt und getestet. Hier ist die Entwicklung eines Helixreaktor zu nennen, welcher mit einem neuartigen Katalysatormaterial ausgestattet wurde. Hierzu wurden hochlegierte Edelmetallnetze mit einer Maschenweite von 200 μm und einer Drahtstärke von 20 μm mit einer Katalysatorschicht aus Titandioxid belegt und spiralförmig als Doppelhelix in einem Rohrreaktor verbaut. Der Rohrreaktor wurde mit den bereits genannten Gasen auf sein Abbauverhalten unter künstlicher UV-A Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 365 nm getestet. Dabei war der Reaktor aus lichtdurchlässigem Material aufgebaut, das eine direkte Nutzung von Sonnenlicht (statt oder ergänzend zu Licht aus LED) zur Verbesserung der Gesamtenergiebilanz zuließ.

Weiterführende Untersuchungen am und mit dem Helixreaktor umfassten die Parametrierung zur Berechnung eines geeigneten Demonstrationsmodells. Hierzu wurden verschiedene Ausgangskonzentrationen der Gase, verschiedene Lichtverteilungsmuster und verschiedene Lichtleistungen getestet. Die ausgewerteten Messdaten flossen in die Konstruktion des Helixreaktors als Doppelhelix-Struktur mit einer Einrichtung zur Reduktion der Staubfracht in dem zu behandelnden Gasstrom ein.

Hierzu wurde ein mechanischer Abscheider vor das eigentliche photokatalytische System eingeplant. Die Systemkonstruktion umfasst fünf seriell verschaltete Helix- Reaktoren, deren Einlassgeometrie für höhere Luftdurchsätze neu konstruiert wurde. Die Einkopplung des UV-A Lichts der LEDs wurde dahingehend verändert, dass es nicht zu einer Verschattung des Katalysators durch Sonnenlicht kommen konnte. Die Rückseite der Helix- Reaktionsröhren wurde mit einem Spiegel versehen, um das eingestrahlte Sonnenlicht effizienter nutzen zu können. Das System wurde direkt an der Stallanlage getestet, um geeignete Messdaten für den Abbau, den Energiebedarf, das Verhalten bei der Nutzung von Sonnenlicht und der Auswirkung der Staubfracht aufnehmen zu können. Hierbei fungierte der Stall als quasi „ausgelagertes Labor“, da die komplexe Zusammensetzung der realen Stallluft, insbesondere die Staubbelastung und die Belastung mit Bioaerosolen nicht im Labor nachgestellt werden konnte.

Bei maximal eingesetzter Strahlungsleistung und einem Durchfluss von 50 m³/h konnte ein Abbau von Ammoniak von > 40% erreicht werden. Bei höheren Durchflussraten nahm die Abbaufähigkeit von Ammoniak auffällig ab. Es wurde deutlich, dass über das gesamte Katalysatorsystem ein signifikanter Abbau erfolgte. Ebenfalls auffällig war ein signifikanter Abbau von Methan. Die photokatalytisch behandelte Stallabluft war olfaktorisch geruchsfrei. Damit bestätigten sich die Laboruntersuchungen zu den einzelnen Schadgasen im Realbetrieb am Demonstrator vor Ort.

Alle Messungen erfolgten für eine bessere statistische Sicherheit in dreifacher Ausführung. Mittels photoakustischer Spektrometrie konnte eine ausreichende Selektivität und Sensitivität für online-Messungen bereitgestellt werden. Bei der Untersuchung des Helix- Reaktors stellte sich heraus, dass der konstruktive Aufwand erheblich höher war als bei anderen Reaktorkonfigurationen. Für eine sachgemäße Bemessung des technischen Systems für die Anwendung im Stall müssen weitere Untersuchungen zur Lichtverteilung und Reaktorgeometrie durchgeführt werden, um ein energetisches Optimum zu finden.

Die mit Impaktion und Impingement erfaßten Bioaerosolbelastungen der Stallabluft in RH wiesen im Vergleich untereinander wie auch mit Literaturdaten sehr ähnliche Ergebnisse auf. Die solare wie auch artifizielle Photokatalyse am Demonstrator führte bei steigender Strahlungsbelastung zu einer effektiven und sukzessiven Reduktion der Bioaerosol- relevanten Parameter um > 90%.

Nachdem die prinzipielle Eignung des Abluftreinigungssystems für synthetische Gase bzw. reale Abluftkomponenten nachgewiesen wurde, ist als nächster Entwicklungsschritt eine Maßstabsvergrößerung notwendig, um technisch geeignete Lösungen für die Behandlung realer und größerer Abluftmengen zu entwickeln. Alle bisherigen Messungen an den neuartigen Helixreaktoren bedürfen damit **weiterer technischer Entwicklungs- und Optimierungsarbeiten**.

Über Prozessmodellierungen und Simulationsrechnungen sind zukünftig der Energiebedarf zu ermitteln und Wege für eine Minimierung zu finden. Die bisherige Eingrenzung der Untersuchungen auf Abluft aus einem Schweinestall mit Spaltenböden ist um **Untersuchungen an Einstreu- Haltung** (und ggf. Geflügelhaltung) zu ergänzen. Da die Haltung auf Einstreu immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist zukünftig mit höheren Belastungen der Stallabluft mit Stäuben und Bioaerosolen zu rechnen. Erst danach können Auslegungskriterien für unterschiedliche Stalltypen abgeleitet werden. Weitere offene, wichtige Fragestellungen, die in der Phase der Erprobung des verfahrenstechnischen Funktionsmusters betrachtet werden müssen, sind die Bildungsrate von molekularem Stickstoff im Vergleich zur eventuellen Bildung von Nitraten (Prozessbedingungen in die Richtung der N₂- Bildung verlagern), Betrachtungen zu anthropogenen Spurenstoffen in der Stallabluft durch LC-MS Screenings, Stäuben und Bioaerosolen, die Desinfektionsleistung hinsichtlich pathogener- und multiresistenter Keime sowie experimentelle Strömungsbetrachtungen und –berechnungen.

Es muss erreicht werden, dass die notwendige Energiemenge für die UV A Bestrahlung des Katalysators möglichst niedrig bleibt, um einen wirtschaftlich sinnvollen Einsatz des Systems zu gewährleisten.

Deshalb ist es zweckmäßig, die Abbaueffizienz des Photokatalysesystems weiter zu steigern. Dies kann ggf. durch geeignete Vorbehandlungsverfahren, wie z.B. Ozonierung, Vakuum-UV, Hochspannung oder ein Luftwäscheverfahren erreicht werden. Entsprechende experimentelle Versuche sollen an den Funktionsmustern aus dem Projekt *Clean Air* durchgeführt werden. Die geeignetste Lösung soll in die hier zu entwickelnde Demonstrationsanlage unter „Stalllabor“- Bedingungen integriert werden.

Die Auslegung der aktiven Katalysatoroberfläche in der Demonstrationsanlage ist so zu gestalten, dass die Verweilzeit des durchströmenden Gases möglichst gering gehalten wird, da über diesen Parameter die notwendige Anlagengröße bestimmt wird. Die zu behandelnde Abluftmenge soll praxisnah über Module anpassbar sein. Eine Einbindung in Systeme zur Erzeugung von erneuerbaren Energien wie Solaranlagen auf dem Stalldach oder benachbarte Biogasanlagen soll vorbereitet werden.

Da noch keinerlei Erfahrungswerte auf dem Gebiet der photokatalytischen Behandlung der Stallabluft vorliegen, kann dieser energetische Anspruch bisher noch nicht mit Leistungsdaten unteretzt werden.

Vor diesem Hintergrund ist die Bearbeitung eines Fortsetzungsprojektes CLEAN AIR im Rahmen der experimentellen Forschung zielführend und notwendig. Für die fachliche Begleitung des Projekts ist die Mitwirkung von Herrn Dr. Mußlick (TMIL) im Rahmen der Forschungsarbeiten vorgesehen. Auch die Einbeziehung der Interessengemeinschaft Schwein (IGS) und des Geflügelwirtschaftsverbandes Thüringen e.V. soll erfolgen.

Im Ergebnis des Projekts soll ein parametrierbares Versuchsmuster vorliegen. Weitere notwendige Entwicklungsschritte wären dann die Umsetzung in eine fertigungsgerechte Konstruktion, die Differenzierung nach Schweine- oder Geflügelhaltung, die Schaffung eines Baukastensystems zur modularen Auslegung von Abluftreinigungsanlagen usw.

Der ökologische und Kostendruck auf dem europäischen wie auch globalen Agrarmarkt wird weiter steigen und sich verschärfen (Globalisierung, Freihandelsabkommen). Das **innovative, technologisch neuartige Verfahren** zur Abluftbehandlung und die verfahrenstechnische Umsetzung sollen nicht nur über die Ansprüche der TA Luft hinausgehen, sondern auch insbesondere in Ausführung und Betrieb kostengünstig und robust sein. Die Agrarbetriebe selbst, inklusive das Tierwohl wie auch die Umwelt (im weitesten Sinne) können unmittelbar, mittel- und langfristig profitieren.

Am 30.11.2021 fand im Agrarbetrieb ein **Workshop** der Operationellen Gruppe CLEAN AIR mit Vertretern der lokalen Behörden, Kommune und Thüringer Aufbaubank statt. Dabei konnten die Ergebnisse des Projekts diskutiert und die Notwendigkeit und Sinnfälligkeit einer Fortsetzung der innovativen Neuentwicklungen evaluiert und bestätigt werden.

Die mittlerweile erfolgte Fortsetzung des Projekts CLEAN AIR (Januar 2022) stellt sich den genannten, praxisorientierten Ansprüchen umfänglich. Wichtige Ergebnisse sollen in *peer reviewed* Zeitschriften publiziert werden.

7 Literatur

- Asenjo, N. G., Santamaría, R., Blanco, C., Granda, M., Álvarez, P., R. Menéndez (2013): Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon* 55: 62–69. 10.1016/j.carbon.2012.12.010.
- Chi, M.-C.; C.-S. Li (2006): Analysis of bioaerosols from chicken houses by culture and non-culture methods. *Aerosol. Sci. Technol.* 40 (12): 1071 – 1079.
- Clauß, M. (2015): Particle size distribution of airborne microorganisms in the environment – a review, *Landbauforschung, Appl. Agricultural Forestry Res.*
- Dutschke, M., T. Schnabel, F. Schütz, and C. Springer (2022): Degradation of Chlorinated Volatile Organic Compounds from Contaminated Ground Water Using a Carrier-Bound TiO₂/UV/O₃-System. *Journal of Environmental Management* 304 (February): 114236. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114236>.
- Eckhof (2017): Hygiene ist Sicherheit. Vortrag auf Thüringer Geflügeltag; Lehesten.
- FAO Datenbank (2018): „New food balances“ (Fleischverbrauch pro Kopf), „Live Animals“ (Tierhaltung), „Livestock Primary“ (Fleischerzeugung).
- FAO Food Outlook (2020): Daten zur Fleischproduktion.
- Hahne, J. (2016): Vortrag „Wissenschaftliche Erkenntnisse zur Abluftreinigung für die Nutztierhaltung“, 12. Informationsveranstaltung „Umweltverträgliche Landwirtschaft“, Mai 2016.
- Hahne, J. (2013): Verlauf und Umfang von Spurengasemissionen aus der Geflügelhaltung als Grundlage zur Ableitung von Vermeidungs- und Verminderungsstrategien. In: 11. Tagung: Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung, 24.-26. September in Vechta. Darmstadt: KTBL, S. 312-317.
- Hartung, J., Habig, C., M. Clauß (2014): Minderungsmaßnahmen für Bioaerosol-Emissionen aus Nutztierställen. *Umweltmed. Hygiene Arbeitsmed.* 19(4): 326.
- Jahne, M.A.; Rogers, S.W.; Holsen, T.M.; Grimberg, S.J.; Ramler, I.P.; S. Kim (2016): Bioaerosol deposition to food crops near manure application: quantitative microbial risk assessment. *J. Environ. Qual.* 45: 666 – 674.
- Kisch, Horst (2015): *Semiconductor Photokatalysis- Principles and Applications*. Wiley VCH.
- Kleinschmidt, Olaf (2001): *Photokatalytische Oxidation von Alkenen Und Alkanen Mit Sauerstoff an Belichtetem Titandioxid*. Universität Hannover.
- Kumar, K. V., Porkodi, K., F. Rocha (2008): Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications* 9 (1): 82–84. 10.1016/j.catcom.2007.05.019.
- LfULG Sachsen (2017): *Innovative Abluftreinigung in der Tierhaltung. Machbarkeitsstudie*, Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Eds.: D. Grahn, T. Puritz, F. Rebbe, A. Köhler; Schriftenreihe, Heft 2, ISSN 1867-2868; Dresden.
- Lindner, M. (1997): *Optimierung Der Photokatalytischen Wasserreinigung Mit Titandioxid: Festkörper- und Oberflächenstruktur Des Photokatalysators*. Universität Hannover.

Mehling, S., T. Schnabel, J. Londong (2021): Photocatalytic Ozonation in an Immersion Rotary Body Reactor for the Removal of Micro-Pollutants from the Effluent of Wastewater Treatment Plants. *Water Science and Technology*, 10 (December), wst2021617. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.617>.

Miao, Z.; Chai, T.; Qi, C.; Cai, Y.; Liu, J.; Yuan, W.; M. Yao (2010): Composition and variability of airborne fungi in a closed rabbit house in China. *Aerobiologia* 26: 135 – 140.

Murayama, M.; Kakinuma, Y.; Maeda, Y.; Rao, Y.R.; Matsuda, M.; Xu, J.; Moore, P.J.; Millar, B.C.; Rooney, P.J.; Goldsmith, C.E.; Loughrey, A.; Ann, M.; McMahon, S.; McDowell, D.A.; J-E. Moore (2010): Molecular identification of airborne bacteria associated with aerial spraying of bovine slurry waste employing 16S rRNA gene PCR and gene sequencing techniques. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73: 443 – 447.

Oliver, J.D. (2005): The viable but non-culturable state in bacteria. *J. Microbiol.* 43: 93 – 100.

Peñafiel Ayala, Ródney (2002): Photokatalytische Behandlung von Biologisch Schwer Abbaubaren Wasserverunreinigungen Mit Titandioxid Und Simuliertem Sonnenlicht. Technische Universität Berlin.

Pfoertner, K.-H., T. Oppenländer (2012): Photochemistry. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, edited by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, a19_573.pub2. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_573.pub2.

Pichat, P. (2013): Photokatalysis and Waterpurification. Wiley VCH. *Römpf Chemie Lexikon*. 10th ed. Thieme, 1999.

Schnabel, T., N. Jautzus, S. Mehling, C. Springer, J. Londong (2021): Photocatalytic Degradation of Hydrocarbons and Methylene Blue Using Floatable Titanium Dioxide Catalysts in Contaminated Water. *Journal of Water Reuse and Desalination* 11, no. 2 (June): 224–35. <https://doi.org/10.2166/wrd.2021.118>.

Schnabel, T., S. Mehling, M. Dutschke, C. Springer (2022). Determination of Photocatalytic Properties of Supported Catalysts with Low-Cost NO_x Sensors and the Arduino Platform. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 424 (February): 113611. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113611>.

Schnabel, T., S. Mehling, J. Londong, C. Springer (2020): Hydrogen Peroxide-Assisted Photocatalytic Water Treatment for the Removal of Anthropogenic Trace Substances from the Effluent of Wastewater Treatment Plants. *Water Science and Technology*, (October), wst2020481. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.481>.

Schnabel, T., C. Springer, S. Hörnlein, S. Mehling, S. Beier, J. Londong (2020): Titandioxid basiertes photokatalytische Material für den Abbau von Pharmaka aus dem Kläranlagenablauf, 9.

Schnabel, T. (2021): <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113611>

Steinmetz, M. (2014): „Aktuelle solare UV-Situation in Deutschland“, UMID 1.

TA-Luft (2021): Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft, Berlin.

Tesseraux (2013): Aktueller Sachstand VDI-Regelwerk zu Bioaerosolen; Fachsymposium Hannover.

UBA (2022): https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/publikationen/uv-situation_11-17_0.pdf

UBA (2020): <https://www.umweltbundesamt.de/themen/boden-landwirtschaft/umweltbelastungen-der-landwirtschaft/lachgas-methan> abgerufen am 24.01.2022

UBA (2016): Aktuelle Entwicklung Kosten-Nutzenanalyse und Vollzugsempfehlungen für den Einsatz von Abluftreinigungsanlagen in der Tierhaltung. Eds.: J. Hahne, F. Arends, R. Beverborg, A.-L. Niehoff, S. Bönsch, A. Hortmann-Scholten; UBA- Texte 61, Dessau-Roßlau, ISSN 1862-4804.

UBA (2013): Klimaschutz und Emissionshandel in der Landwirtschaft. <http://www.uba.de/uba-info-medien/4397.htm>; UBA-Heft 01/2013, Dessau-Roßlau. Eds.: B. Lünenbürger, A. Benndorf, M. Börner, A. Burger, H. Ginzky, C. Ohl, D. Osiek, D. Schulz, M. Strogies.

VDI 4250 Blatt 3 (2016): Bioaerosole und biologische Agenzien - Anlagenbezogene, umweltmedizinisch relevante Messparameter und Beurteilungswerte; VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss.

VDI 4253 Blatt 3 (2019): Erfassen luftgetragener Mikroorganismen und Viren in der Außenluft - Verfahren zum quantitativen kulturellen Nachweis von Bakterien in der Luft - Verfahren nach Abscheidung in Flüssigkeiten; VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss.

Völker, G. (2000): Photokatalytisches Verfahren zur Reinigung NH₃- und NO- haltiger Abgase. Dissertation, FB Chemie Universität Hannover.

Wang, Y; Chai, T.; Lu, G.; Song, C.; M. Yao (2007): The airborne fungi from indoor air of animal houses. XIII. International Congress of Animal Hygiene, ISAH-Tartu, Estonia, 571 – 577.

Zhao, Y. (2011): Effectiveness of multi-stage scrubbers in reducing emissions of air pollutants of pig houses. Trans ASABE 54 (1): 285 – 293.

Danksagung

Die Operationelle Gruppe CLEAN AIR möchte dem Thüringer Ministerium für Infrastruktur und Landwirtschaft (TMIL) und dem Projektträger Thüringer Aufbaubank (hier nach Richtlinie zur Förderung der Zusammenarbeit in der Land-, Forst- und Ernährungswirtschaft in Thüringen, LFE) für die großzügige Bereitstellung der finanziellen EU- und Landesmittel im Rahmen der Förderinitiative Ländliche Entwicklung in Thüringen, ELER, ganz herzlich Dank sagen. In besonderer Weise gilt dies Frau Beetz und ihren MitarbeiterInnen, die stets freundlich, geduldig und hilfsbereit den Projektverlauf begleiteten und unterstützten.

Ein besonderer Dank gilt dem Thüringer Landesamt für Landwirtschaft und Ländlichen Raum (TLLLR) für die sehr freundliche fachliche Begleitung, Förderung und Unterstützung. In diesem Zusammenhang sei ein großer Dank an Herrn Knape, dem Gutachterausschuss sowie den Innovationsdienstleistern Herrn Hildebrandt und Frau Bader für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung gerichtet.

Nicht zuletzt wollen wir uns in besonderer Weise bei dem im Projekt integrierten Agrarbetrieb Agrar GmbH Reinholterode, ihrem Betriebsleiter Herrn Meise und den KollegInnen vor Ort für die immer sehr freundliche, offene und zuverlässige Mitarbeit und Unterstützung bedanken.