

Anlagen zu:

**Photokatalytische
Oberflächen zur
Minderung von
Stickoxidbelastungen
an Straßen –
TiO₂-Pilotstudie
Lärmschutzwand**

von

Anja Baum
Sebastian Lipke
Udo Löffler
Sergej Metzger
Jan Sauer

Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt)
Bergisch Gladbach

**Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen**

Verkehrstechnik Heft V 309 – Anlagen

baSt

Numerische Simulation der Stickoxidminderung durch photokatalytische Oberflächen an Verkehrswegen

FE 89.234/2009/AP

Dr.-Ing. Lina Neunhäuserer
Dipl.-Phys. Volker Diegmann

IVU Umwelt GmbH
Freiburg im Breisgau

Schlussbericht
Dezember 2010

tio2_bast_schlussbericht.doc

Kurzfassung

Im Vorfeld von In-situ-Untersuchungen der BAST wurde auf der Basis von dreidimensionalen, mikroskaligen Modellrechnungen für verschiedene Konfigurationen eines Autobahnabschnitts abgeschätzt, welchen Einfluss photokatalytische Oberflächen auf die Stickstoffkonzentration in der Luft haben. Der Stickoxidabbau durch photokatalytische Oberflächen wurde dabei im Modell durch einen Depositionsprozess beschrieben. Einer der Arbeitsschwerpunkte im Projekt war daher die Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit.

Als Basisdaten für die Modellrechnungen wurden reale Verkehrs-, Meteorologie- und Vorbelastungsdaten verwendet. Daraus wurden Zeitreihen der Emission und der Depositionsgeschwindigkeit als Eingangsdaten für die Ausbreitungsmodellierung abgeleitet. Als wesentliche Einflussgröße auf die Depositionsgeschwindigkeit wurde die UV-A-Intensität berücksichtigt. Die Modellrechnungen wurden als stündliche Zeitreihen für das Bezugsjahr 2008 mit dem Ausbreitungsmodell LASAT durchgeführt. Es wurden acht verschiedene Konfigurationen modelliert, je vier mit und vier ohne Lärmschutzwände entlang der Fahrbahn.

Es konnte gezeigt werden, dass die Ausrichtung der Lärmschutzwand zur Sonneneinstrahlung hier keinen nennenswerten Effekt auf die deponierte Masse hat, sehr wohl aber die zeitliche Verteilung der UV-A-Intensität und damit der Depositionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur zeitlichen Verteilung der Stickoxidbelastung. Weiterhin wurde gezeigt, dass mit den verwendeten Parametern der Depositionsprozess durch den photokatalytischen Widerstand limitiert wird. Die Stickoxidminderung durch photokatalytisch behandelte Lärmschutzwände erwies sich mit maximal 2.5 % im Jahresmittel als relativ gering, im Nahbereich bis rund 30 m Abstand zur Fahrbahn waren die Lärmschutzwände selbst das effektivste Mittel zur Senkung der Stickoxidbelastung. Für photokatalytische Fahrbahnoberflächen wurde aufgrund niedrigerer Depositionsgeschwindigkeiten eine Stickoxidminderung < 2 % im Jahresmittel berechnet.

Abstract

As a preparation to in situ experiments of the BAST, three-dimensional, micro-scale model calculations were carried out for a motorway section to study the influence of photocatalytic surfaces on nitrogen oxide concentrations in the ambient air. The model uses the approach of a dry deposition process to describe the degradation of nitrogen oxide. Hence, one of the key activities in the project was to determine appropriate deposition velocities.

Model calculations were performed with the dispersion model LASAT for the year 2008. They were based on measured data for traffic, meteorology and background concentration. Hourly time series of emissions and deposition velocities were derived from this data and used as input data for dispersion modelling. As an essential variable on deposition velocities, the UV-A intensity was taken into account. Modelling was done for eight different configurations, four of them with and four without noise barriers along the motorway.

Results showed that the orientation of photocatalytic active noise barriers with respect to the direction of incidence of the solar radiation has no important impact on NO_x degradation for the given input data. The temporal distribution of UV-A intensity and thus of deposition velocity relative to the temporal distribution of the NO_x concentration has a significant influence both on NO_x deposited mass and on NO_x degradation. With the parameters applied for modelling, the deposition process was limited by the photocatalytic resistance of the active surfaces. Degradation of nitrogen oxide by photocatalytic active surfaces turned out to be rather low for the chosen model parameters. With noise barriers, a maximum annual mean degradation of 2.5 % was modelled. Within a distance of 30 m from the motorway, the noise barriers themselves were the most effective measure to reduce NO_x in the ambient air. Due to low deposition velocities, photocatalytic pavement led to annual mean degradation rates < 2 %.

Inhalt

1	Aufgabenstellung	9
2	Vorgehensweise	9
3	Eingangsdaten	11
3.1	Modellgebiet	11
3.2	Meteorologie	12
3.2.1	Ausbreitungsklassen-Zeitreihe	12
3.2.2	Strahlung	12
3.3	Depositionsgeschwindigkeit	14
3.4	Verkehr	21
3.5	Vorbelastung	22
4	Berechnung der Immissionsbelastung	22
4.1	Emissionsmodellierung	22
4.2	Ausbreitungsmodellierung	23
4.3	Gesamtbelastung	23
5	Ergebnisse	25
5.1	Deponierte Masse	25
5.2	Jahresmittelwerte	25
5.2.1	NO _x	25
5.2.2	NO ₂	33
5.2.3	NO	40
5.3	Saisonbezogene Ergebnisse	47
5.4	Tagesgang	52
6	Zusammenfassung	53
	Literatur	55

1 Aufgabenstellung

Die EU-Luftqualitätsrichtlinie, umgesetzt seit August 2010 in der 39. BImSchV, gibt Grenzwerte für verschiedene Schadstoffe vor. Es wird erwartet, dass insbesondere die Einhaltung der Grenzwerte für NO₂ ab 2010 in Ballungsräumen und in der Nähe von Verkehrswegen ein Problem darstellen wird.

Im Rahmen der Straßenplanung muss daher sicher gestellt werden, dass, ggf. durch geeignete Maßnahmen, eine Einhaltung der Grenzwerte möglich ist. Als eine mögliche Maßnahme zur NO₂-Minderung wird die Bereitstellung photokatalytische aktiver Oberflächen erwogen, an denen Stickoxide anlagern und unter Lichteinwirkung zu Nitrat oxidiert werden. Unter photokatalytisch aktiven Oberflächen werden dabei Oberflächen verstanden, die aus einem Material bestehen, das einen photokatalytisch aktiven Stoff enthält, oder mit einem solchen beschichtet sind. Ein Stoff, der in diesem Zusammenhang untersucht wird, ist Titan-dioxid (TiO₂).

Um die Wirksamkeit photokatalytisch aktiver Oberflächen hinsichtlich der Stickoxidminderung in der Umgebungsluft in der Realität zu überprüfen, ist von Seiten der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) geplant, In-situ-Untersuchungen an einem Autobahnabschnitt durchzuführen. Zur Dimensionierung der In-situ-Untersuchungen soll im Vorfeld auf der Basis von dreidimensionalen, mikroskalierten Modellrechnungen für verschiedene Konfigurationen eines Autobahnabschnitts abgeschätzt werden, wie groß eine photokatalytische Oberfläche sein muss, um die Stickstoffkonzentration messbar zu mindern. Dazu hat die BASt das Projekt „Numerische Simulation der Stickoxidminderung durch photokatalytische Oberflächen an Verkehrswegen“ initiiert, zu dem mit diesem Text der Schlussbericht vorliegt.

2 Vorgehensweise

Untersuchungen im Labor, in Feldversuchen oder auf der Basis von Modellrechnungen zeigen, dass TiO₂-haltige Oberflächen das Potential haben, Stickoxide in der Umgebungsluft messbar zu mindern. Die Experimente zeigen dabei die Abhängigkeit der Abbauraten von der UV-A-Intensität und dem vorhandenen Stickoxidangebot (z. B. LUBW, 2007; HÜSKEN ET AL., 2009).

Das für die Modellrechnungen zur Abschätzung der Stickoxidminderung durch photokatalytische Oberflächen verwendete Ausbreitungsmodell LASAT (JANICKE, 2010) berücksichtigt alle relevan-

ten Parameter, d. h. meteorologische Größen, Emissionen und Depositionsgeschwindigkeit, als stündliche Zeitreihen. Die zeitliche Korrelation der Parameter im Tages- und Jahresverlauf ist damit gewährleistet. Die Abhängigkeit des Stickoxidabbaus von der UV-A-Intensität und vom Stickoxidangebot in der Umgebungsluft kann daher bei den Modellrechnungen dargestellt werden.

Um den Einfluss photokatalytischer Oberflächen auf die Stickoxidminderung abschätzen zu können, wurden für acht Konfigurationen eines fiktiven Autobahnabschnitts Modellrechnungen mit LASAT durchgeführt (Tab. 2.1 sowie Bild 2.1 und Bild 2.2). Dabei wurden sowohl die Lärmschutzwände (LSW) als auch die Straße alternativ als unbehandelt und als behandelt betrachtet (Konfigurationen A - D). Für die Konfiguration B (LSW behandelt) wurde die Zeitreihe der Depositionsgeschwindigkeit zweimal variiert (Konfigurationen E und G), für die Konfiguration D (Fahrbahn behandelt) wurde einmal die photokatalytisch behandelte Fläche variiert (Konfiguration F) und einmal die Zeitreihe der Depositionsgeschwindigkeit (Konfiguration H). Eine Beschreibung der Flächen befindet sich in Kapitel 3.1, Tab. 3.1, eine Beschreibung der Zeitreihen in Kapitel 3.3.

ID	LSW	Fahrbahn	photo-katalytische Oberfläche	Depositionsgeschwindigkeit
A	unbehandelt	unbehandelt	--	--
B	behandelt	unbehandelt	Fläche LSW	Zeitreihe TS1
C	ohne	unbehandelt	--	--
D	ohne	behandelt	Fläche FB1	Zeitreihe TS4
E	wie B		Fläche LSW	Zeitreihe TS2
F	wie D		Fläche FB2	Zeitreihe TS4
G	wie B		Fläche LSW	Zeitreihe TS3
H	wie D		Fläche FB1	Zeitreihe TS5

Tab. 2.1: Konfigurationen für die Modellrechnungen

Die Modellrechnungen wurden auf der Basis von realen Verkehrs-, Meteorologie- und Vorbelastungsdaten durchgeführt. Die entsprechenden Eingangsdaten sind in Kapitel 3 dieses Berichts beschrieben. Ein Schwerpunkt bei der Erstellung der Eingangsdaten war die Berechnung der UV-A-Intensität aus der Globalstrahlung in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Lärmschutzwände bzw. der Fahrbahnoberfläche gegenüber der Einfallsrichtung der direkten Strahlung im Tagesverlauf (Kapitel 3.2.2). Ein weiterer Schwerpunkt lag bei der Ermittlung der Zeitreihen der Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der UV-A-Intensität (Kapitel 3.3).

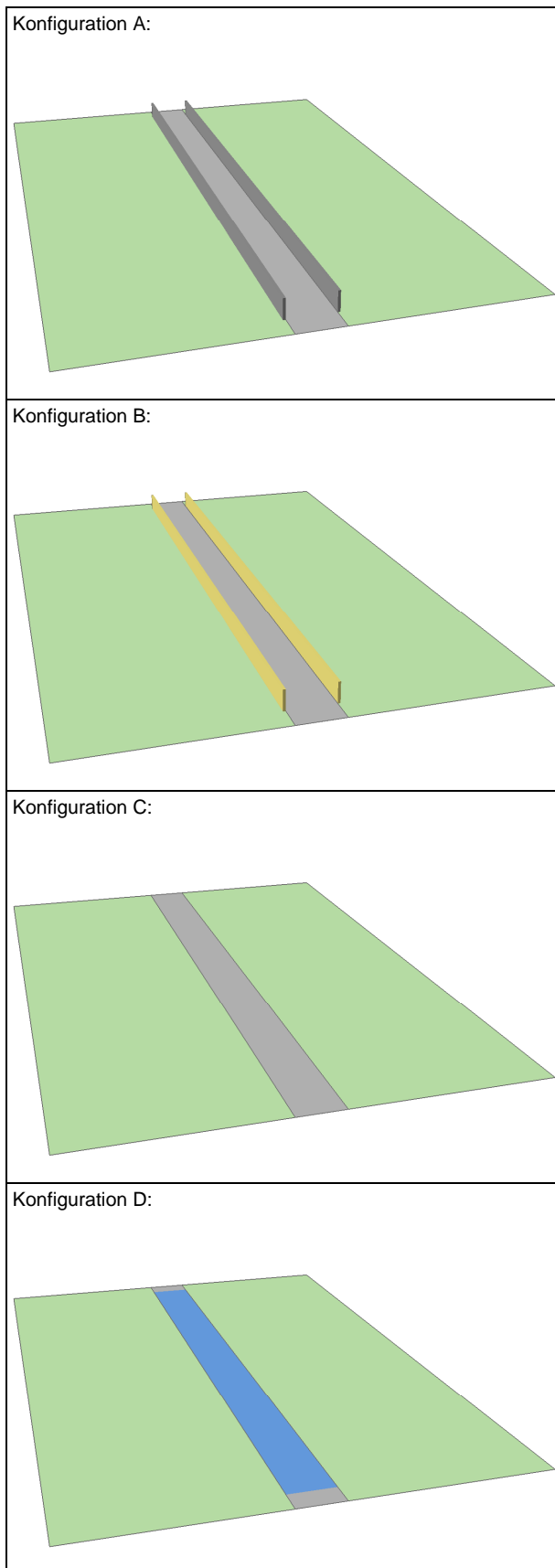


Bild 2.1: Darstellung der Konfigurationen A-D. Grün: Fläche Modellgebiet. Grau: Fahrbahnfläche, unbehandelt. Dunkelgrau: LSW, unbehandelt. Gelb: LSW, TS1. Blau: Fahrbahn, TS4.

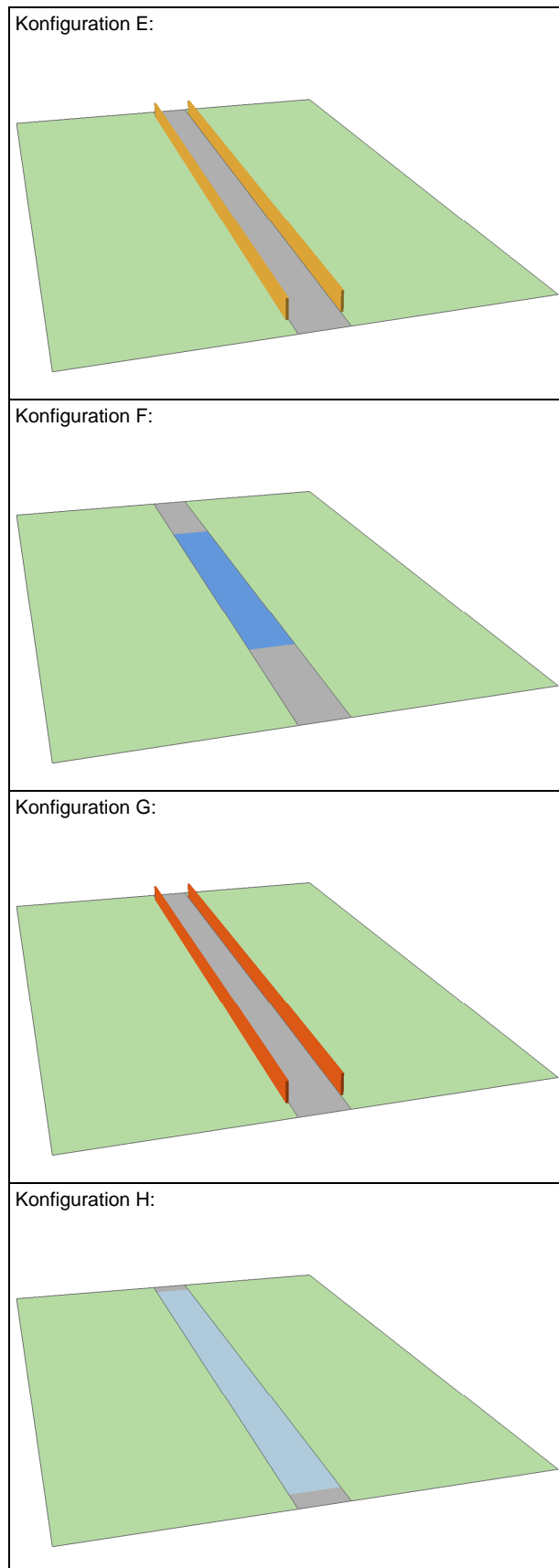


Bild 2.2: Darstellung der Konfigurationen E-H. Grün: Fläche Modellgebiet. Grau: Fahrbahnfläche, unbehandelt. Orange: LSW, TS2. Blau: Fahrbahn, TS4. Rot: LSW, TS3. Hellblau: Fahrbahn, TS5.

Aufbauend auf den Verkehrsdaten aus Kapitel 3.4 wurden mit Hilfe des Programms IMMIS^{em} 5.1 (IVU UMWELT, 2010) auf der Grundlage des HBEfa 3.1 (INFRAS, 2010) die stündlichen Emissionen des Kfz-Verkehrs spurfein berechnet (Kapitel 4.1).

Anschließend wurden die Ausbreitungsrechnungen gemäß Tab. 2.1 mit dem dreidimensionalen, hindernisauflösenden Ausbreitungsmodell LASAT durchgeführt (Kapitel 4.2). Der Stickoxidabbau durch photokatalytische Oberflächen wird in LASAT über eine Depositionsgeschwindigkeit beschrieben. Dieser Ansatz wurde beispielsweise auch in PICADA (2006) oder in LOHMEYER (2009) gewählt. Dazu wurde die aktuelle LASAT-Version 3.1 (JANICKE, 2010) im Rahmen des Projekts durch das Ingenieurbüro Janicke erweitert.

Die Ergebnisse der Ausbreitungsrechnung wurden als stündliche Zeitreihen ausgegeben. Dabei handelt es sich um die aus den eingegebenen Emissionen resultierende Zusatzbelastung. Für die Auswertung wurden diese Daten mit den Vorbelastungsdaten aus Kapitel 3.5 aggregiert (Kapitel 4.3). Die Ergebnisse wurden in Kapitel 5 für Jahresmittelwerte, Jahreszeiten und einen jahresgemittelten Tagesgang zusammengestellt.

3 Eingangsdaten

3.1 Modellgebiet

Die Modellrechnungen wurden für einen fiktiven Autobahnabschnitt durchgeführt. Straßenbreite und Anzahl Spuren wurden von dem Autobahnabschnitt der für die Verkehrsdaten verwendeten Dauerzählstelle NW5040 (Kapitel 3.4) übernommen, der im entsprechenden Bereich fast Nord-Süd-Ausrichtung hat. Es handelt sich um eine sechsstreifige Autobahn mit einem Mittelstreifen und je einem Standstreifen links und rechts. Jedem Streifen wurde eine Breite von 4 m zugewiesen, die Gesamtbreite des Abschnitts beträgt 36 m.

Bild 3.1 zeigt das zugehörige Modellgebiet und Untersuchungsgebiet für die Konfigurationen mit Lärmschutzwand. Während die Modellrechnungen auf dem Modellgebiet durchgeführt wurden, fand die Auswertung der Modellergebnisse nur im Untersuchungsgebiet statt. Das Modellgebiet muss hinreichend groß gewählt werden, um Randeffekte im zu untersuchenden Bereich zu vermeiden.

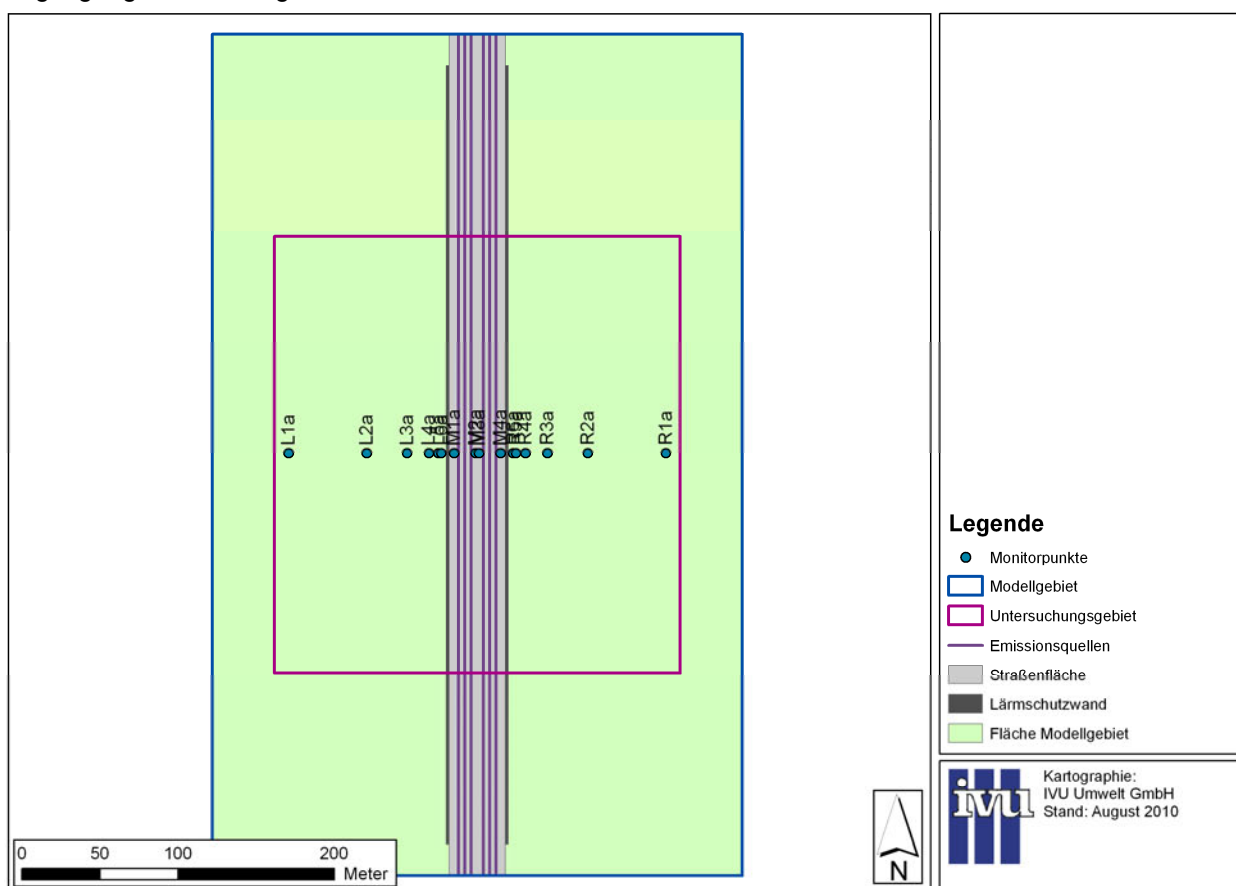


Bild 3.1: Modellgebiet und Untersuchungsgebiet für die LASAT-Modellrechnungen mit Lärmschutzwand

Das Modellgebiet hat eine Größe von 340 m x 540 m, das Untersuchungsgebiet von 260 m x 280 m. Die horizontale Auflösung des Modellgitters beträgt 2 m. Die Länge der Lärmschutzwände beträgt 500 m, ihre Höhe 4 m. Für die Konfigurationen ohne Lärmschutzwände wurde angesetzt, dass die Fahrbahnoberfläche auf einer Länge von 500 m (Konfigurationen D und H) bzw. 300 m (Konfiguration F) photokatalytisch wirksam ist. Damit ergeben sich folgende photokatalytische Oberflächen:

Name	Ort	Konfiguration	Größe [m²]
Fläche LSW	Lärmschutzwand	B, E, G	8032
Fläche FB1	Fahrbahn	D, H	18000
Fläche FB2	Fahrbahn	F	10800

Tab. 3.1: Photokatalytische Oberflächen der verschiedenen Konfigurationen

Um den Einfluss der photokatalytisch aktiven Flächen auf die Konzentrationsverteilung im Querschnitt auszuwerten, wurden in LASAT senkrecht zur Fahrbahn 16 Monitorpunkte in einer Höhe von 1.5 m über Grund (Atemzone lt. 39. BImSchV) gesetzt, je sechs Monitorpunkte links und rechts der Fahrbahn, je einer auf jedem Standstreifen und aus Symmetriegründen zwei auf dem Mittelstreifen (Bild 3.1). Die Abstände der Monitorpunkte zur Lärmschutzwand betragen außerhalb der Lärmschutzwände 101 m, 51 m, 25 m, 11 m, 5 m und 3 m, symmetrisch auf beiden Seiten. Zwischen den Lärmschutzwänden betragen sie von links nach rechts 3 m, 17 m, 19 m und 33 m.

3.2 Meteorologie

3.2.1 Ausbreitungsklassen-Zeitreihe

LASAT berücksichtigt die lokalen meteorologischen Bedingungen über eine Ausbreitungsklassen-Zeitreihe. Für die vorliegende Untersuchung wurde die Zeitreihe mit Bezugsjahr 2008 der Messstation Grunewald aus dem Berliner Luftgütemessnetz BLUME verwendet. Die Daten wurden von der Senatsverwaltung Berlin dankenswerterweise für die Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Die Messwerte liegen als stündliche Zeitreihe der Windgeschwindigkeit, der Windrichtung und der Ausbreitungsklasse vor. Bild 3.2 und Bild 3.3 zeigen die Windrose und die Windgeschwindigkeitsverteilung der meteorologischen Zeitreihe. Die mittlere Windgeschwindigkeit für das Jahr 2008 betrug 2.6 m/s. Es dominierten westsüdwestliche und südsüdöstliche Windrichtungen.

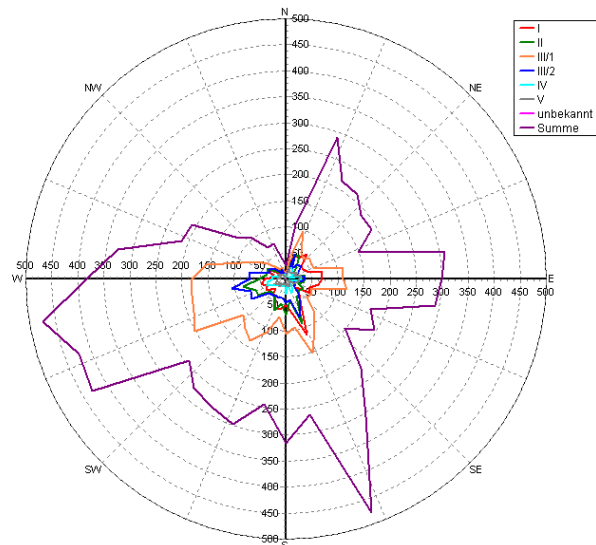


Bild 3.2: Windrichtungsabhängige Häufigkeitsverteilung der Ausbreitungsklassen für die meteorologische Zeitreihe 2008 der Station Grunewald

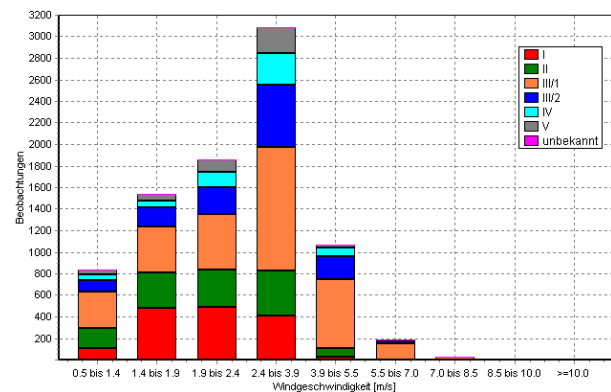


Bild 3.3: Verteilung der Windgeschwindigkeiten, differenziert nach Ausbreitungsklassen, für die meteorologische Zeitreihe 2008 der Station Grunewald

3.2.2 Strahlung

Wie in Kapitel 2 bereits ausgeführt, zeigen Experimente die Abhängigkeit des Stickoxidabbaus durch photokatalytische Oberflächen u. a. von der UV-A-Intensität. Um diese Abhängigkeit bei den Modellrechnungen darstellen zu können, wurden für die verschiedenen Konfigurationen nach Tab. 2.1 Zeitreihen der UV-A-Intensität unter Berücksichtigung der Ausrichtung der photokatalytischen Flächen gegenüber der Einfallrichtung der direkten Strahlung im Tagesverlauf ermittelt.

Grundlage der Berechnungen war die stündliche Zeitreihe der Globalstrahlung für das Bezugsjahr 2008 an der Station Berlin-Dahlem. Die Daten wurden vom Institut für Meteorologie der FU Berlin für das Projekt bereitgestellt. Bild 3.4 zeigt den Jahresgang der Globalstrahlung und daraus beispielhaft für eine Woche den Tagesgang.

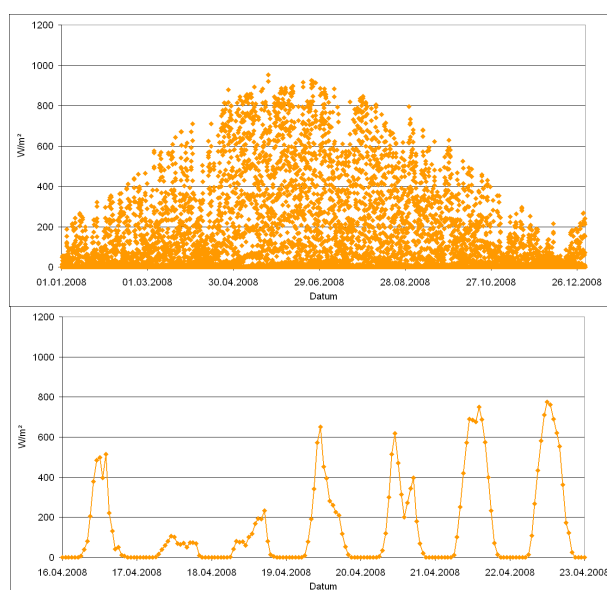


Bild 3.4: Zeitreihe der Globalstrahlung der Station Berlin-Dahlem. Oben: Jahr 2008. Unten: 16.04.2008 – 23.04.2008

Es wurde zunächst der UV-A-Anteil (Wellenlängenbereich 316 nm – 380 nm) an der Globalstrahlung bestimmt. Dieser berechnet sich nach TREPTE ET AL. (2004) zu:

$$UVA = UVA_0 * (G / G_0) \quad (1)$$

mit

UVA gesuchter UV-A-Anteil [W/m²]

UVA₀ UV-A-Anteil in einer trübungsfreien Rayleigh-Atmosphäre [W/m²]

G aktuelle Globalstrahlung [W/m²]

G₀ Globalstrahlung in einer trübungsfreien Rayleigh-Atmosphäre [W/m²]

G₀ berechnet sich nach BERLAGE (1928) zu:

$$G_0 = 0.5 * I_0 * \sin \gamma * (1 + \tau_R m) \quad (2)$$

mit

I₀ mittlere Solarkonstante (1367 W/m²), korrigiert um den Abstand Sonne-Erde für jeden Zeitschritt

γ Höhenwinkel der Sonne über Äquator [°]

τ_R spektraler Transmissionsgrad der Rayleigh-Streuung [-]

m relative optische Luftmasse [-]

Die Gleichungen zur Berechnung der Abstandskorrektur für I₀, des Höhenwinkels γ und des spektralen Transmissionsgrads τ_R können der VDI-Richtlinie 3789 Blatt 3 (KRDL, 2001) entnommen werden. Die relative optische Luftmasse m wurde gemäß KASTEN ET AL. (1989) bestimmt.

UVA₀ berechnet sich analog zu G₀ mit Hilfe der mittleren spektralen Bestrahlungsstärke für den Wellenlängenbereich 316 nm – 380 nm. Die mittleren spektralen Bestrahlungsstärken sind in VDI 3789 Blatt 3, Anhang A, tabelliert.

Der so berechnete UV-A-Anteil wurde aufgespalten in einen Anteil diffuser und einen Anteil direkter Strahlung. Für den Anteil der direkten Strahlung wird die Ausrichtung der photokatalytisch wirksamen Fläche gegenüber der Einfallrichtung gemäß VDI 3789 Blatt 3 berücksichtigt. Der Anteil der diffusen Strahlung wurde für die Konfigurationen mit Lärmschutzwand auf 50 % abgeschätzt. Insbesondere wurde hiermit die Reflexion an Autos berücksichtigt, aus diesem Grund wurde auch die Verschattung der Lärmschutzwände durch Autos vernachlässigt. Für die Konfigurationen mit photokatalytischer Fahrbahnoberfläche wurde ein diffuser Anteil von 20 % angesetzt, da davon ausgegangen wurde, dass die Reflexion an Autos am Boden nicht so stark wirksam ist. Ein Verschattungsanteil wurde auch hier nicht berücksichtigt, eine Abschätzung über DTV und Verkehrssituation erbrachte nur vernachlässigbare Verschattung.

Die Lärmschutzwände weisen im Modell nicht nur zur Fahrbahnseite, sondern auch zur Außenseite und an den beiden Schmalseiten photokatalytische Oberflächen auf, für die die Depositionsgeschwindigkeit nicht räumlich differenziert werden kann (Kapitel 4.2). Um entsprechend eine Zeitreihe der UV-A-Intensität zu erzeugen, wurde die UV-A-Intensität zunächst getrennt für die Fahrbahnseite und die Außenseite berechnet und dann ein Mittelwert gebildet. Dies ist genau dann möglich, wenn der photokatalytische Anteil der Depositionsgeschwindigkeit (Kapitel 3.3) linear von der UV-A-Intensität abhängt. Das ist nach KLEFFMANN ET AL. (2008) für NO₂, eventuell auch für NO, für die dort untersuchte Gebäudefarbe der Fall.

Bild 3.5, oben, zeigt die Häufigkeitsverteilung der mittleren stündlichen UV-A-Intensität für das Bezugsjahr 2008 und den Standort Berlin-Dahlem für die Konfiguration B. Dabei ist der Balken bei 0 W/m², der im Wesentlichen die Nachtstunden repräsentiert, hier wie im Folgenden aus Darstellungsgründen nicht vollständig abgebildet.

Um zu testen, wie sensitiv das System auf die Ausrichtung der photokatalytischen Flächen zur Einfallrichtung der UV-A-Strahlung ist, wurden für Konfiguration E zur Berechnung der gerichteten UV-A-Intensität die Lärmschutzwände gedanklich um 90° gedreht. Die entsprechende Verteilung der mittleren stündlichen UV-A-Intensität ist in Bild 3.5, mitte, dargestellt, sie unterscheidet sich nur geringfügig von der Verteilung für Konfiguration B.

Bild 3.5, unten, zeigt die Verteilung der mittleren stündlichen UV-A-Intensität für die Konfigurationen mit photokatalytisch aktiver Fahrbahnoberfläche. Hier ist der Anteil sehr niedriger, aber auch sehr hoher Werte höher als bei den Verteilungen für die beiden Konfigurationen B und E mit Lärmschutzwand.

In Tab. 3.2 sind die Werte der in Bild 3.5 dargestellten Häufigkeitsverteilungen aufgeführt. Als mittlere UV-A-Intensität über alle Jahresstunden ergibt sich für die Konfiguration B und E ein Wert von 2.2 W/m². Bezogen auf die Tag-Stunden ist der Mittelwert 4.9 W/m². Die entsprechenden Werte für die Konfigurationen mit photokatalytisch wirksamer Fahrbahnoberfläche sind 2.4 W/m² bzw. 5.4 W/m².

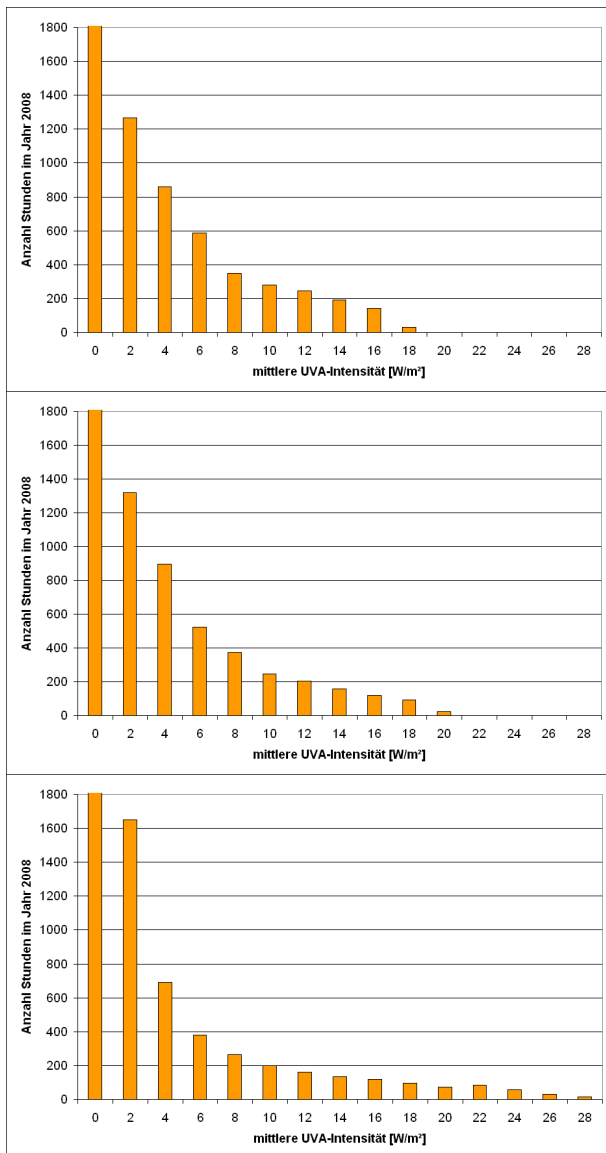


Bild 3.5: Verteilung der mittleren stündlichen UV-A-Intensität, Balken bei 0 W/m²: siehe Tab. 3.2. Oben: LSW, Nord-Süd-Ausrichtung. Mitte: LSW, West-Ost-Ausrichtung. Unten: Fahrbahn.

UV-A-Intensität [W/m ²]	LSW, Nord-Süd	LSW, West-Ost	Fahrbahn
0	4829	4829	4829
2	1266	1321	1650
4	861	895	690
6	588	524	381
8	351	373	263
10	282	245	201
12	244	204	162
14	191	159	134
16	143	121	119
18	29	91	95
20	0	22	73
22	0	0	83
24	0	0	57
26	0	0	31
28	0	0	16

Tab. 3.2: Verteilung der mittleren stündlichen UV-A-Intensität in Abhängigkeit von der Ausrichtung der photokatalytischen Oberfläche.

3.3 Depositionsgeschwindigkeit

Der Abbau von Stickoxiden durch photokatalytisch aktive Oberflächen wird in LASAT als Depositionsprozess beschrieben. Eine der wesentlichen Aufgaben im vorliegenden Projekt war daher die Bestimmung einer Depositionsgeschwindigkeit v_{dep} , mit der der Prozess des Stickoxidabbaus durch photokatalytisch wirksame Oberflächen im Modell abgebildet werden kann. LASAT berechnet die Deposition über die Massenstromdichte M_{dep} , die sich aus der Schadstoffkonzentration c direkt am Boden bzw. hier auch an der Gebäudefläche sowie aus v_{dep} bestimmt:

$$M_{dep} = v_{dep} \cdot c \tag{3}$$

mit

M_{dep} Massenstromdichte [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]

v_{dep} Depositionsgeschwindigkeit [m/s]

c Schadstoffkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Nach VDI 3782 Blatt 5 (KRDL 2006) kann die Depositionsgeschwindigkeit für Gase als der Kehrwert einer Summe von Teilwiderständen interpretiert werden:

$$v_{dep} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \tag{4}$$

mit

r_a, r_b, r_c Teilwiderstände [s/m]

Dabei wird r_a als aerodynamischer Widerstand bezeichnet, der den Transport in der atmosphärischen Grenzschicht beschreibt, welcher von der

atmosphärischen Turbulenz bestimmt wird. r_b ist der quasi-laminare Widerstand, der den Transport unmittelbar oberhalb der Oberfläche beschreibt. r_c beschreibt die Aufnahme in die Grenzfläche, die vom Absorptionsverhalten der Oberfläche und des Spurenstoffes abhängt, und wird als Oberflächenwiderstand bezeichnet.

r_a und r_b lassen sich nach VDI 3782 Blatt 5 (KRDL 2006) berechnen. Beide Widerstände hängen von der Schubspannungsgeschwindigkeit u ab. In r_a geht das Windgeschwindigkeitsprofil ein, r_b hängt von der thermischen Diffusion ab, die durch die Schmidt-Zahl N_{Sch} beschrieben wird. Der Oberflächenwiderstand r_c wird im Projekt durch die photokatalytischen Eigenschaften der Oberfläche bestimmt und im Folgenden auch als photokatalytischer Widerstand bezeichnet. Im Rahmen des Projekts wurde r_c aus Herstellerangaben abgeschätzt und darauf aufbauend v_{dep} in Abhängigkeit der UV-A-Intensität berechnet.

Im Rahmen der Herstellerrecherche haben fünf Hersteller, die im Folgenden mit den Buchstaben A bis E bezeichnet werden, Daten und Informationen zu ihren photokatalytischen Produkten zur Verfügung gestellt. Zusätzlich wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Die gelieferten bzw. in der Literatur gefundenen Daten stammen im Wesentlichen aus Laborversuchen in unterschiedlichen Maßstäben, es gibt inzwischen aber auch einige Feldversuche und Anwendungen im Straßenraum, bei denen der Einfluss photokatalytischer Aktivität auf die Stickoxidbelastung der Luft unter realen Bedingungen untersucht wird, z. B.:

- Testfeld mit drei parallelen Straßencanyons im Maßstab 1:5, Guerville (MAGGOS ET AL., 2005b)
- Canyon-Testfläche: aktive Fläche ~1500 m² (FCN/IME, 2010)
- Antwerpen: aktive Fläche 10000 m² (BEELDENS, 2007)
- Bergamo: aktive Fläche 12000 m² (GUERRINI ET AL., 2007)
- Hengelo: aktive Fläche ~1000 m² (OVERMAN, 2009)
- Erfurt: aktive Fläche ~1500 m² (ERFURT, 2008; FCN/IME, 2010)
- Fulda (geplant für 2010) (HMUELIV, 2010)

Die aufgeführten Daten lassen auf eine im Allgemeinen positive, d. h. mindernde Wirkung der photokatalytisch aktiven Oberflächen auf die Stickoxidkonzentrationen in der Umgebungsluft sowohl

im Labor als auch unter realen Bedingungen schließen. Im Hinblick auf die Bestimmung einer Depositionsgeschwindigkeit und einer funktionalen Abhängigkeit von der UV-A-Intensität zeigte sich jedoch, dass

- die Datenlage aus Herstellerangaben und Literaturrecherche sehr heterogen ist,
- ein Großteil der Daten, insbesondere aus den Feldversuchen, nur den prozentualen Abbau angibt, der durch die getesteten Materialien verursacht wird,
- die angegebenen Randbedingungen der Versuche, auch der Laborversuche, häufig nicht ausreichend für eine Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit aus dem prozentualen Abbau sind,
- Laborversuche auf unterschiedliche Art und Weise mit unterschiedlichen Zielen durchgeführt wurden und werden; dies gilt auch nach Erscheinen der Richtlinie ISO 22197-1:2007, die dann z. B. mit „Versuchsdurchführung in Anlehnung an ISO 22197-1:2007“ zitiert wird,
- z. T. integrale Werte über mehrere Stunden, bei Feldversuchen auch über mehrere Tage, angegeben werden, so dass eine eindeutige Zuordnung zu den Randbedingungen fehlt,
- Daten häufig für den Abbau von NO, z. T. auch für NO₂, selten jedoch für NO_x angegeben werden¹.

Sofern prozentuale Angaben zum Abbau oder Abbauraten in [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] sowie ausreichend Daten zu den Randbedingungen vorlagen, wurden die Werte nach folgenden Gleichungen (z. B. PICADA, 2006; LUBW, 2007) in eine Depositionsgeschwindigkeit umgerechnet:

$$R_d = 100 * (c_{in} - c_{out}) / c_{in} \quad (5)$$

$$R_a = (c_{in} - c_{out}) * Q / A \quad (6)$$

$$v_{dep} = R_a / (0.5 * (c_{in} + c_{out})) \quad (7)$$

mit

R_d Abbaurate [%]

R_a Abbaurate [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]

v_{dep} Depositionsgeschwindigkeit [m/s]

c_{in} Eingangskonzentration oder Konzentration ohne photokatalytische Effekte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

c_{out} Ausgangskonzentration oder Konzentration mit photokatalytischen Effekten [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

¹LASAT rechnet mit NO_x

Q Durchfluss Q [m^3/s] (alternativ das Verhältnis aus Reaktorvolumen V in [m^3] und Zeitdauer des Versuchs in [s])

A aktive Probenfläche [m^2]

Laborversuche zeigen eine lineare Abhängigkeit der Abbaurate R_a von der Stickoxidkonzentration während der Bestrahlung. Insofern erlaubt es die Depositionsgeschwindigkeit nach Gleichung (7), die photokatalytische Aktivität einer Probe unabhängig von der Konzentration zu beschreiben (PICADA, 2006). Dies passt zum Konzept der Deposi-

tionsbeschreibung nach Gleichung (3), wie es z. B. in LASAT verwendet wird. In Tab. 3.3 sind die bisher bestimmten Depositionsgeschwindigkeiten aufgeführt. Konzentrationen, die als Volumenmischungsverhältnis in [ppb] oder [ppm] angegeben waren, wurden dabei entweder nach entsprechender Angabe oder unter Anwendung der Zustandsgleichung idealer Gase mit vorgegebener Umgebungstemperatur (sonst 293.15 K) und einem Druck von 101.3 kPa in Massenkonzentrationen in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] umgerechnet.

Testmethode	Probe Nr. / ID	Material	Anteil TiO_2 [%]	UV-A-Intensität [W/m^2]	Stoff	R_d [%]	R_a [$\mu\text{g}/(\text{m}^2/\text{s})$]	v_{dep} [m/s]
PICADA (2006)								
geschlossener Reaktor	B2	--	--	6.8	NO	75.4	0.290	0.0016
geschlossener Reaktor	B2	--	--	6.8	NO_2	10.4	0.170	0.0009
geschlossener Reaktor	B2	--	--	4.6 – 2.1	NO	--	0.212	0.0010
Parkhaus	--	wasserbasierte Acrylfarbe	10	1.0	NO	18.8	0.130	0.0001
Parkhaus	--	wasserbasierte Acrylfarbe	10	1.0	NO_2	14.8	0.120	0.0001
MAGGOS ET AL. (2005a)								
geschlossener Reaktor	C1	Mineralfarbe, 1 mm dick	3	6.8	NO	75.4	0.290	0.00160
geschlossener Reaktor	C1	Mineralfarbe, 1 mm dick	3	6.8	NO_2	10.4	0.170	0.00090
geschlossener Reaktor	T1	Beschichtung	10	6.8	NO	90.3	0.410	0.00260
geschlossener Reaktor	T1	Beschichtung	10	6.8	NO_2	31.5	0.190	0.00110
geschlossener Reaktor	C1	Mineralfarbe, 1 mm dick	3	4.6 – 2.1	NO	82.8	0.210	0.00170
geschlossener Reaktor	C1	Mineralfarbe, 1 mm dick	3	4.6 – 2.1	NO_2	14.2	0.130	0.00060
geschlossener Reaktor	T2	Beschichtung	5	4.6 – 2.1	NO	84.9	0.060	0.00160
geschlossener Reaktor	T2	Beschichtung	5	4.6 – 2.1	NO_2	9.3	0.050	0.00010
HÜSKEN ET AL. (2007)								
ISO TC 206/SC N	D1_1	Betonstein aus Lagerung im Freien	--	10	NO	14.2	0.530	0.00046
ISO TC 206/SC N	D1_2	Betonstein aus Lagerung im Freien	--	10	NO	7	0.261	0.00022
ISO TC 206/SC N	D2_1	Betonstein aus Testfeld im Freien	--	10	NO	41.1	1.534	0.00155
ISO TC 206/SC N	D2_2	Betonstein aus Testfeld im Freien	--	10	NO	37.6	1.403	0.00139
ISO TC 206/SC N	D3_1	Betonstein aus Produktion	--	10	NO	5	0.187	0.00015
ISO TC 206/SC N	D3_2	Betonstein aus Produktion	--	10	NO	5.2	0.194	0.00016
ISO TC 206/SC N	D3_3	Betonstein aus Produktion	--	10	NO	5.2	0.194	0.00016

Testmethode	Probe Nr. / ID	Material	Anteil TiO ₂ [%]	UV-A-Intensität [W/m ²]	Stoff	R _d [%]	R _a [µg/(m ² /s)]	v _{dep} [m/s]
ISO TC 206/SC N	D5_8	Betonstein aus Produktion	--	10	NO	2.5	0.093	0.00008
Hersteller A (es werden Minimum, Mittelwert und Maximum der mitgeteilten Werte aufgeführt)								
Beprobungskammer im Feld	A-BK1 (min)	Dispersionsfarbe	--	--	NO		0.028	0.00066
Beprobungskammer im Feld	A-BK1 (mittel)	Dispersionsfarbe	--	--	NO		0.031	0.00107
Beprobungskammer im Feld	A-BK1 (max)	Dispersionsfarbe	--	--	NO		0.033	0.00180
Beprobungskammer im Feld	A-BK1 (min)	Dispersionsfarbe	--	--	NO ₂		0.005	0.00026
Beprobungskammer im Feld	A-BK1 (mittel)	Dispersionsfarbe	--	--	NO ₂		0.053	0.00084
Beprobungskammer im Feld	A-BK1 (max)	Dispersionsfarbe	--	--	NO ₂		0.110	0.00147
Beprobungskammer im Feld	A-BK2 (min)	Dispersionsfarbe	--	--	NO		0.011	0.00033
Beprobungskammer im Feld	A-BK2 (mittel)	Dispersionsfarbe	--	--	NO		0.023	0.00095
Beprobungskammer im Feld	A-BK2 (max)	Dispersionsfarbe	--	--	NO		0.039	0.00239
Beprobungskammer im Feld	A-BK2 (min)	Dispersionsfarbe	--	--	NO ₂		0.004	0.00010
Beprobungskammer im Feld	A-BK2 (mittel)	Dispersionsfarbe	--	--	NO ₂		0.045	0.00067
Beprobungskammer im Feld	A-BK2 (max)	Dispersionsfarbe	--	--	NO ₂		0.171	0.00252
Hersteller B								
Laborversuch	B-P1	Beschichtung	10	10	NO	71.00	8.854	0.01101
Laborversuch	B-P2	Beschichtung	20	10	NO	63.00	7.856	0.00920
Laborversuch	B-P1	Beschichtung	10	10	NO _x	32.50	6.217	0.00388
Laborversuch	B-P2	Beschichtung	20	10	NO _x	5.50	1.052	0.00057
Hersteller D								
Laborversuch	--	Betonpflasterstein	--	5	NO _x	56.98	0.994	0.00044
Laborversuch	--	Betonpflasterstein	--	10	NO _x	67.43	1.177	0.00056
Laborversuch	--	Betonpflasterstein	--	15	NO _x	73.55	1.283	0.00064
Laborversuch	--	Betonpflasterstein	--	20	NO _x	77.88	1.359	0.00070
Laborversuch	--	Betonpflasterstein	--	25	NO _x	81.25	1.418	0.00075

Tab. 3.3: Angegebene und berechnete Depositionsgeschwindigkeiten aus Literatur und Herstellerrecherche

Aus den Angaben der Hersteller C und E konnten keine Depositionsgeschwindigkeiten ermittelt werden.

Bild 3.6 gibt mit Hilfe von Box-Whisker-Plots einen Überblick über die Verteilung der Daten für NO, NO₂ und NO_x, getrennt nach Beschichtung und Beton. In Tab. 3.4 sind die zugehörigen Streuungs- und Lagemaße aufgeführt. Die Auswertung zeigt insbesondere für NO, für das die meisten Daten vorliegen, sowohl für Beschichtung als auch für Beton eine breite Streuung, mit einigen Ausreißern bei Beschichtungen. Zudem fällt auf, dass die Depositionsgeschwindigkeiten für Beschichtungen höher liegen als für Beton. Dies kann z. B. in der Oberflächenbeschaffenheit, dem Anteil TiO₂ oder

der TiO₂-Partikelgröße, d.h. der spezifischen Oberfläche, begründet sein, aber auch in der Heterogenität der Testmethoden und Randbedingungen, mit denen die Daten ermittelt wurden.

Vom Hersteller D wurde eine funktionale Abhängigkeit der NO_x-Abbauraten R_d und R_a von der UV-A-Intensität im Bereich 5 – 25 W/m² für einen Betonpflasterstein mitgeteilt. Diese lässt sich wie folgt auf die Depositionsgeschwindigkeit übertragen:

$$v_{\text{dep}} = Q \cdot R_d / (A \cdot (100 - 0.5 \cdot R_d)) \quad (8)$$

mit

$$R_d(x) = 15.076 \cdot \ln(x) + 32.719 \quad (9)$$

und

x UV-A-Intensität [W/m²]

HÜSKEN ET AL. (2009) geben für den Betonstein D2_2 aus Tab. 3.3 eine exponentielle Abhängigkeit der prozentualen NO-Abbaurrate R_d von der UV-A-Intensität für den Bereich $< 15 \text{ W/m}^2$ an:

$$R_d(x) = 8.583 \cdot x^{0.431} \quad (10)$$

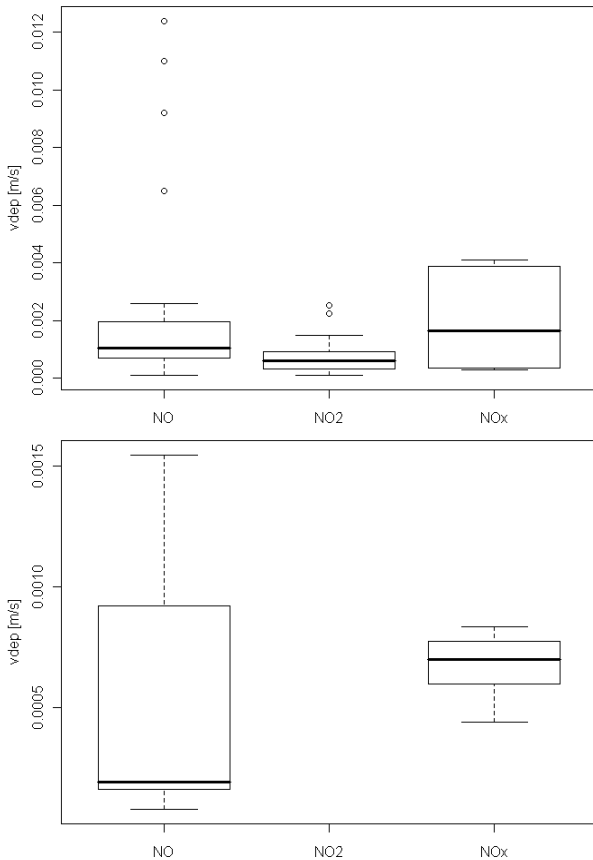


Bild 3.6: Box-Whisker-Plots der Depositionsgeschwindigkeit v_{dep} für NO, NO₂ und NO_x, getrennt nach Beschichtungen (oben) und Beton (unten).

	v_{dep} für NO [m/s]	v_{dep} für NO ₂ [m/s]	v_{dep} für NO _x [m/s]
Beschichtung			
Minimum	0.00010	0.00010	0.00028
1. Quartil	0.00071	0.00032	0.00039
Median	0.00103	0.00060	0.00165
Mittelwert	0.00235	0.00072	0.00198
3. Quartil	0.00188	0.00090	0.00359
Maximum	0.01239	0.00253	0.00410
Beton			
Minimum	0.00008	--	0.00044
1. Quartil	0.00016	--	0.00060
Median	0.00019	--	0.00070
Mittelwert	0.00052	--	0.00067
3. Quartil	0.00069	--	0.00077
Maximum	0.00155	--	0.00083

Tab. 3.4: Streuungs- und Lagemaße zu Bild 3.6

Die berechneten Werte sind aufgrund der unterschiedlichen Testmethoden nur bedingt miteinander vergleichbar und in einen funktionalen Zusammenhang einzuordnen. Zudem stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit der aus Laborversuchen ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten auf das Umfeld eines Autobahnabschnitts. Wie Gleichung (4) zeigt, ist die Depositionsgeschwindigkeit nicht nur von den photokatalytischen Eigenschaften der Oberfläche, sondern auch von r_a und r_b und damit vom Turbulenzzustand der Atmosphäre und der Schubspannungsgeschwindigkeit abhängig. Entsprechend ist auch die Gültigkeit der aus diesen Laborversuchen abgeleiteten Funktionen zur Abhängigkeit des Stickoxidabbaus von der UV-A-Intensität, wie sie z. B. mit Gleichung (9) und (10) gegeben sind, für den Feldmaßstab fraglich. Grundsätzlich wäre die Übertragbarkeit gegeben, wenn r_a und r_b in Labor und Feld ähnlich groß wären. Diese Information aber ist den Angaben zu den Laborversuchen nicht zu entnehmen.

Es wurde daher ein anderer Weg beschritten. Es wurden für die weiteren Arbeiten nur diejenigen Laborversuche betrachtet, die nach ISO 22197-1:2007 oder in Anlehnung daran mit dokumentierten Abweichungen davon durchgeführt wurden. In Tab. 3.3 sind dies die Ergebnisse von HÜSKEN ET AL. (2007) und Hersteller B.

Die Versuche nach ISO 22197-1:2007 basieren auf einer fest vorgegebenen Reaktorgeometrie mit einem laminaren Strömungsregime. Daher kann mit Hilfe des Impulssatzes und den Gleichungen für eine laminare Spaltströmung die für den Laborversuch gültige Schubspannungsgeschwindigkeit und damit auch die Widerstände r_a und r_b berechnet werden. Über Gleichung (4) und die aus dem Laborversuch bestimmte Depositionsgeschwindigkeit (Tab. 3.3) kann dann der photokatalytische Widerstand r_c bestimmt werden. Dessen Kehrwert ist nach KLEFFMANN ET AL. (2008) für NO₂, eventuell auch für NO, linear von der UV-A-Intensität abhängig und geht für eine UV-A-Intensität von 0 W/m² gegen 0, zumindest für die dort untersuchte Gebäudefarbe. Dieser Kehrwert wird im Folgenden als photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit $v_{dep,pk}$ bezeichnet. Damit kann nun der photokatalytische Anteil der Depositionsgeschwindigkeit als Zeitreihe in Abhängigkeit von der UV-A-Intensität berechnet werden:

$$v_{dep,pk} = 1/r_c = m \cdot UVA \quad (11)$$

mit

$v_{dep,pk}$ photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit im Feld [m/s]

r_c photokatalytischer Widerstand im Feld [s/m]

$$m = v_{\text{dep,pk,Labor}} / UVA_{\text{Labor}} \quad (12)$$

UVA UV-A-Intensität der aktuellen Stunde [W/m²]

$v_{\text{dep,pk,Labor}}$ photokatalyt. Depositionsgeschwindigkeit aus Laborversuch [m/s]

UVA_{Labor} UV-A-Intensität im Laborversuch [W/m²]

Auf diese Weise ist r_c im Feld bekannt. Mit Hilfe der Windgeschwindigkeiten aus der meteorologischen Zeitreihe (Kapitel 3.2.1) wurden r_a und r_b im Feld ebenfalls abgeschätzt, so dass mit Gleichung (4) die Depositionsgeschwindigkeit im Feld als Zeitreihe ermittelt werden konnte.

Für die Konfigurationen der Modellrechnungen nach Tab. 2.1 wurden folgende Zeitreihen der Depositionsgeschwindigkeit bestimmt:

Die Zeitreihe TS1 der Konfiguration B basiert auf einer Angabe des Herstellers A für eine Beschichtung, die in Tab. 3.3 nicht aufgeführt ist, weil direkt ein Wert für eine photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit geliefert wurde:

$$v_{\text{dep,pk,Labor}} = 0.0084 \text{ m/s bei } UVA = 9 \text{ W/m}^2.$$

Der Wert wurde für NO₂ bestimmt. Nach Angabe des Herstellers A ist die Depositionsgeschwindigkeit für NO um einen Faktor 2 bis 6 größer als für NO₂, insofern ist die Verwendung der für NO₂ bestimmten Depositionsgeschwindigkeit in Modellrechnungen für NO_x eine untere Grenze. Eine Häufigkeitsverteilung der daraus berechneten Zeitreihe TS1 der Depositionsgeschwindigkeit ist in Bild 3.7, oben dargestellt.

Die Zeitreihen TS2 und TS3 der Konfigurationen E und G wurden auf Basis derselben photokatalytischen Depositionsgeschwindigkeit berechnet, allerdings wurden andere UV-A-Zeitreihen als Eingangsgrößen gewählt. Für Konfiguration E wurde bei der Berechnung der UV-A-Werte gedanklich davon ausgegangen, dass die Lärmschutzwände um 90° gedreht sind (Kapitel 3.2.2), um zu untersuchen, ob der Verlauf der photokatalytischen Aktivität im Verhältnis zur Ganglinie der Emissionen einen Einfluss auf die Stickoxidminderung hat. Für Konfiguration G wurde der Einfluss der UV-A-Intensität weitgehend ausgeschaltet, d. h. es wurde nur noch ein Tag-Nacht-Rhythmus beibehalten und angenommen, dass zu jeder Tag-Stunde eine UV-A-Intensität von 10 W/m² auf die Lärmschutzwand einstrahlt. Auf diese Weise soll der Einfluss des UV-A-Tagesgangs auf die Stickoxidminderung abgeschätzt werden.

Bild 3.7, mitte und unten, zeigt die entsprechenden Häufigkeitsverteilungen der Depositionsgeschwindigkeitszeitreihen TS2 und TS3. In Tab. 3.5 sind

die zugehörigen Werte aufgeführt. Die Häufigkeitsverteilungen der Zeitreihen TS1 und TS2 zeigen keinen großen Unterschied. Die mittlere Depositionsgeschwindigkeit liegt bei 0.004 m/s für Zeitreihe TS1 und TS2, bezogen auf die Tag-Stunden.

Die Verteilung der Zeitreihe TS3 (Konfiguration G) weicht stark von den ersten beiden ab, es gibt ein ausgeprägtes Maximum bei 0.009 m/s, was dem oben angegebenen Wert des Herstellers A, umgerechnet auf 10 W/m², entspricht. Dass es trotz konstanter UV-A-Intensität während der Tag-Stunden neben diesem Wert weitere Werte (außer 0 m/s) gibt, liegt daran, dass die Widerstände r_a und r_b wie bei den Zeitreihen TS1 und TS2 in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit der meteorologischen Zeitreihe berechnet wurden und die Depositionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die mittlere Depositionsgeschwindigkeit liegt mit 0.008 m/s doppelt so hoch wie für die Zeitreihen TS1 und TS2, bezogen auf die Tag-Stunden. Zeitreihe TS3 weist dabei weniger Nacht-Stunden auf als die Zeitreihen TS1 und TS2 (Tab. 3.5), da in Konfiguration G jede Stunde, zu der der Sonnenhöhenwinkel > 0° ist, als Tag-Stunde gewertet wurde. Für alle anderen Konfigurationen wurden Stunden mit Sonnenhöhenwinkeln < 5° als Nacht-Stunden gezählt, da Werte in Horizontnähe zu Fehlern in der Berechnung der Strahlungsanteile führen können (TREPTE, 2010).

Wie die Auswertungen (Tab. 3.3, Bild 3.6) gezeigt haben, ist die Datenlage zur photokatalytischen Aktivität für Beton und Betonsteine dünner als für Beschichtungen, und die berechneten Depositionsgeschwindigkeiten sind generell deutlich niedriger. Als Basis für die Berechnung der Depositionszeitreihen für die Konfigurationen mit photokatalytischer Fahrbahnoberfläche wurde daher die größte für ein Betonprodukt ermittelte Depositionsgeschwindigkeit herangezogen. Verwendet wurden die Daten der Probe D2_1 aus HÜSKEN ET AL. (2007), die auch in Tab. 3.3 aufgeführt ist. Aus der dafür berechneten Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dep}} = 0.00155 \text{ m/s}$ wurde als Basis für die Berechnung der Zeitreihe ermittelt:

$$v_{\text{dep,pk,Labor}} = 0.0018 \text{ m/s bei } UVA = 10 \text{ W/m}^2$$

Im Gegensatz zu dem weiter oben angegebenen Wert des Herstellers A wurde dieser Wert für NO bestimmt. Gelten die Aussagen des Herstellers A zum Verhältnis der Depositionsgeschwindigkeiten von NO und NO₂ auch für die Probe D2_1, so ist die Verwendung des Wertes als Depositionsgeschwindigkeit für NO_x eher optimistisch. Da der Wert aber absolut betrachtet sehr niedrig ist, wurde er für die Bestimmung der Zeitreihe TS4 für die Konfigurationen D und F zunächst verdoppelt, um

überhaupt einen Effekt zu erzielen. Dies erscheint in Anbetracht der dünnen Datenlage auch durchaus als gerechtfertigt. Für die Zeitreihe TS5 der Konfiguration H wurde der Originalwert als Basis verwendet.

Bild 3.8 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der damit berechneten Depositionsgeschwindigkeitszeitreihen TS4 und TS5, die zugehörigen Werte sind in Tab. 3.5 angegeben. Beide Häufigkeitsverteilungen weisen wie erwartet eine Verschiebung hin zu den niedrigeren Geschwindigkeitsklassen auf. Die mittlere Depositionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Tag-Stunden, liegt bei 0.002 m/s für Zeitreihe TS4 und bei 0.001 m/s für Zeitreihe TS5.

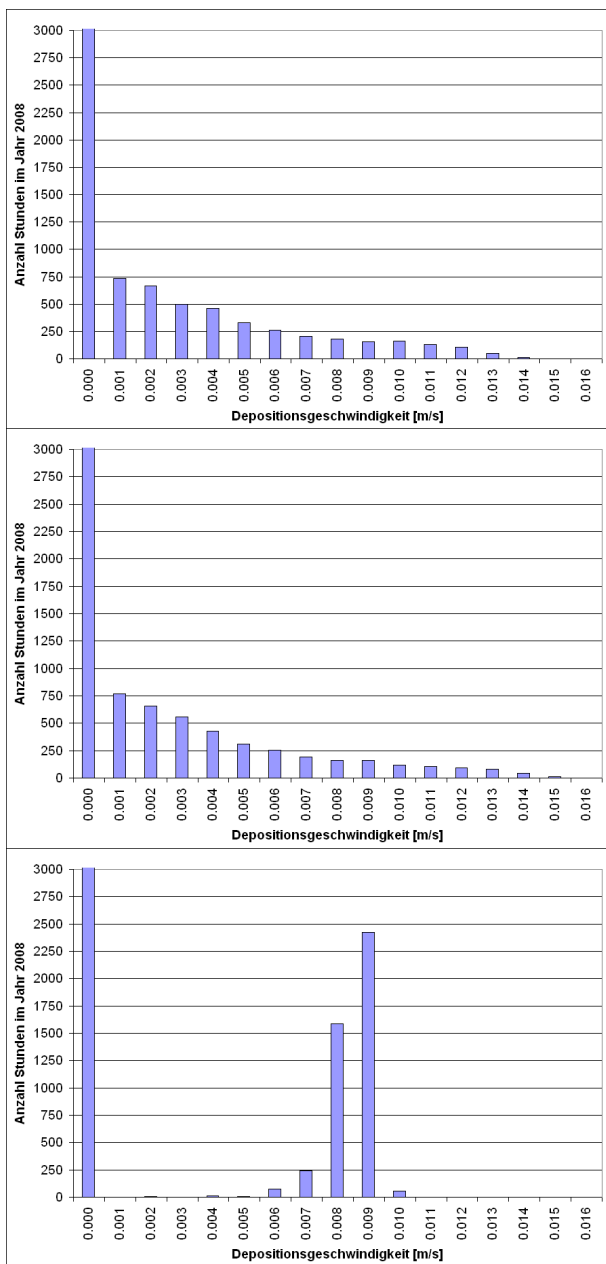


Bild 3.7: Verteilung der mittleren stündlichen Depositionsgeschwindigkeit, Balken bei 0.0 m/s: siehe Tab. 3.5. Oben: TS1. Mitte: TS2. Unten: TS3.

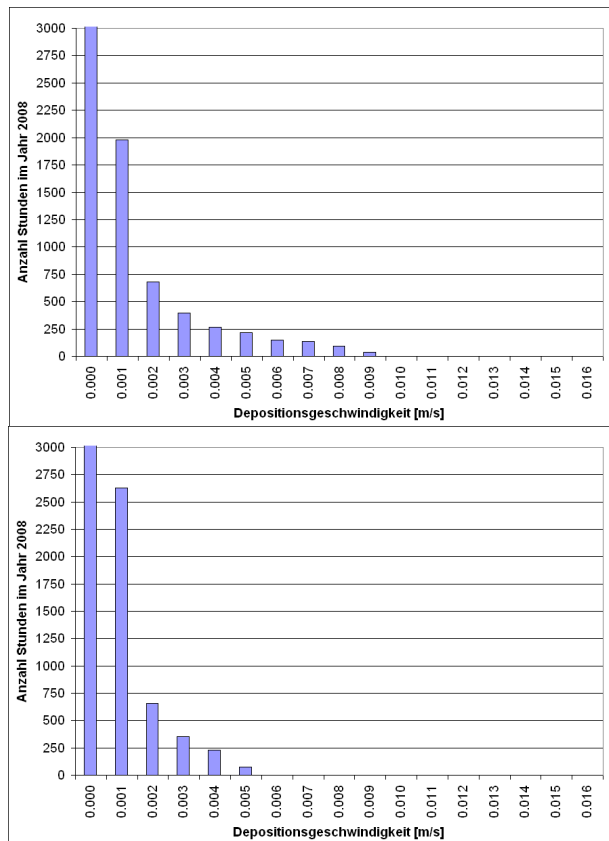


Bild 3.8: Verteilung der mittleren stündlichen Depositionsgeschwindigkeit, Balken bei 0.0 m/s: siehe Tab. 3.5. Oben: TS4. Unten: TS5.

Depositionsgeschwindigkeit [m/s]	TS1 (Konf. B)	TS2 (Konf. E)	TS3 (Konf. G)	TS4 (Konf. D, F)	TS5 (Konf. H)
0.000	4829	4829	4371	4829	4841
0.001	737	769	0	1978	2629
0.002	663	657	6	681	654
0.003	499	560	0	393	353
0.004	458	430	15	268	230
0.005	328	312	8	217	77
0.006	261	256	77	146	0
0.007	207	191	239	134	0
0.008	182	162	1589	95	0
0.009	157	163	2423	40	0
0.010	161	120	56	3	0
0.011	132	106	0	0	0
0.012	107	90	0	0	0
0.013	51	78	0	0	0
0.014	10	43	0	0	0
0.015	2	15	0	0	0
0.016	0	3	0	0	0

Tab. 3.5: Verteilung der mittleren stündlichen Depositionsgeschwindigkeit für die verschiedenen Konfigurationen.

Abschließend wurde auf Basis der verwendeten Zeitreihen das Verhältnis der Summe aus aerodynamischem und quasi-laminarem Widerstand, r_a

und r_b , zum photokatalytischen Widerstand r_c untersucht. Es zeigte sich, dass die Depositionsgeschwindigkeit in den allermeisten Fällen durch r_c dominiert wird, d. h. die Oberflächenreaktivität ist der limitierende Faktor beim Stickoxidabbau.

3.4 Verkehr

Verkehrsdaten werden als Eingangsdaten für die Emissionsmodellierung (Kapitel 4.1) benötigt. Von der BASt wurden für das Bezugsjahr 2008 für verschiedene Dauerzählstellen an vier- und sechsstreifigen Autobahnen in Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz Verkehrsdaten zur Verfügung gestellt.

Die Daten sind stunden- und fahrstreifenförmig aufgelöst und unterteilt nach den Fahrzeuggruppen

- Kraftfahrzeuge (Kfz)
- Schwerverkehr (SV)

sowie nach den Fahrzeugarten

- Motorräder (Mot)
- Pkw (Pkw)
- Lieferwagen (Lfw)
- Pkw und Lfw mit Anhänger (PmA)
- Busse (Bus)
- Lkw mit zul. Gesamtgewicht > 3.5 t (LoA)
- Lkw mit Anhänger (LmA)
- Sattelkraftfahrzeuge (Sat)
- nicht klassifizierbare Fahrzeuge (Son)

Die Fahrzeuggruppe Kfz entspricht dabei der Summe über alle Fahrzeugarten, die Fahrzeuggruppe SV der Summe über die Fahrzeugarten LoA, LmA, Sat und Bus.

Für die Modellierung wurden Werte für eine durchschnittliche sechsstreifige Autobahn gesucht, um möglichst repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Tab. 3.6 zeigt die entsprechenden Werte für die vier Dauerzählstellen an sechsstreifigen Autobahnen, deren Daten von der BASt zur Verfügung gestellt wurden.

BASSt-Nr.	NW5027	NW5036	NW5040	RP7144
Ort	Lintorf	Godorf	Düsseldorf-Flehe	Girod
Autobahn	A52	A555	A46	A3
Richtung 1	Essen	Köln	Düsseldorf, Wuppert.	Köln
Richtung 2	Düsseldorf	Bonn	Norf, B9, A57	Frankfurt a.M.
DTV [Kfz/d]	106615	68851	75395	83712
sLKW [sLKW/d]	5307	3806	7720	14388
sLKW-Anteil [%]	5.0	5.5	10.2	17.2
ILKW [ILKW/d]	6860	4459	4486	11278
ILKW-Anteil [%]	6.4	6.5	6.0	13.5

Tab. 3.6: Kfz-Werte und Anteile schwerer und leichter Lkw für vier Dauerzählstellen an sechsstreifigen Autobahnen.

Die Werte der A52 bei Lintorf wurden nicht verwendet. Zum einen ist der DTV-Wert relativ hoch bei gleichzeitig relativ niedrigen LKW-Anteilen (bezogen auf den Durchschnitt der Dauerzählstellen in Nordrhein-Westfalen im Jahr 2008). Zum anderen befindet sich die Zählstelle im Bereich der Auf- und Abfahrt zum Dreieck Breitscheid, was möglicherweise den Verkehrsfluss beeinflusst.

Die Werte der A3 bei Girod wurden ebenfalls als nicht repräsentativ genug eingestuft. Zum einen ist hier der LKW-Anteil überdurchschnittlich hoch. Zum anderen hat eine Analyse der Verkehrsdaten der einzelnen Fahrstreifen gezeigt, dass ein außergewöhnlich hoher Anteil leichter Lkw die mittlere und linke Fahrspur benutzt.

Es verbleiben die Daten der Dauerzählstellen NW5036 bei Godorf und NW5040 bei Düsseldorf-Flehe. Beide weisen relativ durchschnittliche Verkehrsdaten ohne große Besonderheiten auf. Für die Modellrechnungen wurden die Daten der Dauerzählstelle NW5040 verwendet.

Bild 3.9 zeigt den mittleren Wochengang der Verkehrszeitreihen an der Zählstelle NW5040, aufgelöst nach Fahrtrichtung und Fahrstreifen sowie getrennt nach Kfz, schweren und leichten Lkw. Die geringere Belegung der mittleren und linken Spur durch schwere Lkw und der linken Spur durch leichte Lkw sowie der Rückgang insbesondere der schweren Lkw am Wochenende werden deutlich.

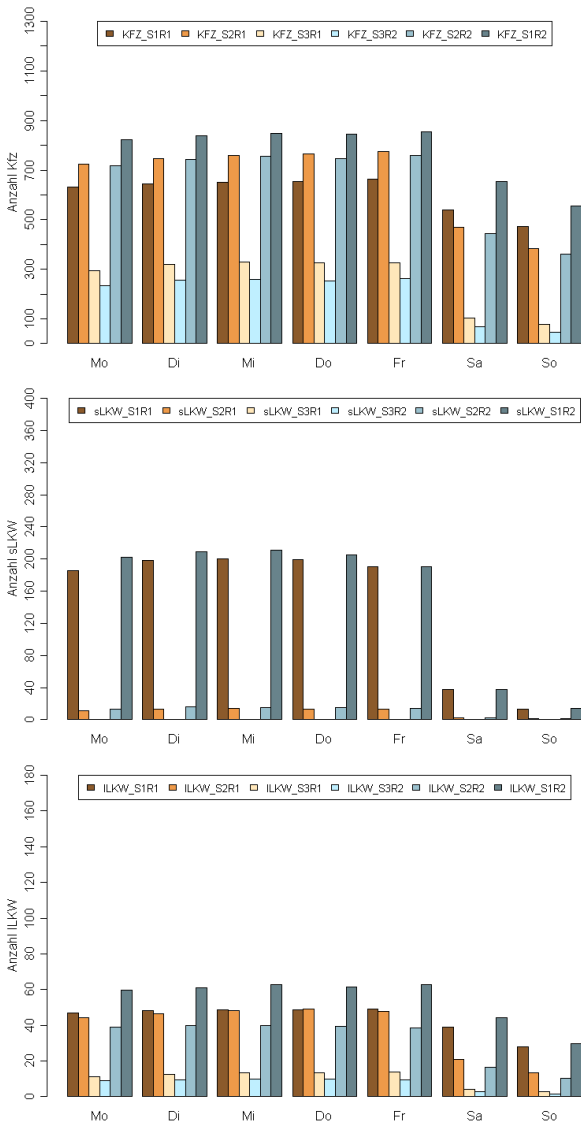


Bild 3.9: Mittlerer Wochengang der Verkehrszeitreihen an der Dauerzählstelle NW5040 bei Düsseldorf-Flehe. Oben: Kfz. Mitte: Schwere Lkw. Unten: Leichte Lkw. S1R1: Fahrstreifen 1 in Richtung 1, S2R1: Fahrstreifen 2 in Richtung 1 etc.

3.5 Vorbelastung

Die Vorbelastung entspricht dem Anteil an der Gesamtbelastung, der durch die nicht im Modellgebiet berücksichtigten Emissionsquellen erzeugt wird, z. B. durch Emissionsquellen außerhalb des Modellgebiets. Um die Vorbelastung abschätzen zu können, wurden Daten der Station Düsseldorf-Lörick aus dem Luftmessnetz des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) für das Bezugsjahr 2008 herangezogen (LANUV, 2008; LANUV, 2009).

Düsseldorf-Lörick ist eine Hintergrundstation in vorstädtischem Gebiet, die ebenso wie die Dauerzählstelle NW5040 bei Düsseldorf-Flehe rheinnah

liegt. Tab. 3.7 gibt den Jahresmittelwert sowie die saisonal gemittelten NO_x -Werte für das Bezugsjahr 2008 wieder. Die Zeiträume der jahreszeitlichen Mittelwerte orientieren sich am Höchst- bzw. Tiefststand der Sonne im Juni bzw. im Dezember.

	zeitlicher Bezug	NO_x [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Jahresmittelwert	Jan – Dez	47.7
Mittelwert Winter	Nov - Jan	58.1
Mittelwert Frühjahr	Feb - Apr	54.2
Mittelwert Sommer	Mai - Jul	31.8
Mittelwert Herbst	Aug - Okt	45.2

Tab. 3.7: Jahresmittelwert und saisonal gemittelte NO_x -Werte der Station Düsseldorf-Lörick für das Bezugsjahr 2008 zur Abschätzung der Vorbelastung

4 Berechnung der Immissionsbelastung

4.1 Emissionsmodellierung

Die Emissionsmodellierung wurde mit dem Emissionsmodell IMMIS^{em} 5.1 (IVU UMWELT, 2010) auf der Grundlage der in Kapitel 3.4 beschriebenen Verkehrsdaten und dem HBEfa 3.1 (INFRAS, 2010) durchgeführt. Es wurden die stündlichen Zeitreihen der NO_x -Emissionen, die in die Ausbreitungsmodellierung mit LASAT eingehen, spurfine berechnet. IMMIS^{em} berücksichtigt dabei unter anderem die Anteile der schweren und leichten Lkw (sLKW und ILKW) sowie die Anteile von Motorrädern und Bussen an der Anzahl Kfz. Bezogen auf die Einteilung der BAST setzt sich die Anzahl der schweren Lkw (sLKW) aus den Fahrzeugarten LoA, LmA und Sat zusammen. Im Vergleich zur Fahrzeuggruppe SV der BAST sind in den sLKW keine Busse enthalten, diese werden in IMMIS^{em} getrennt berücksichtigt. Die leichten Lkw (ILKW) wurden bestimmt als die Summe aus Lfw und PmA.

Bild 4.1 zeigt die jahresgemittelten Tagesganglinien der berechneten NO_x -Emissionen für jede Richtung und jeden Fahrstreifen. Die Emissionen sind auf dem jeweils linken Fahrstreifen, der am stärksten von schweren Lkw benutzt wird, am höchsten und nehmen zum jeweils rechten Fahrstreifen hin deutlich ab. In Richtung Norden (Richtung 1 zur AS Düsseldorf-Bilk) ist insbesondere auf dem rechten Fahrstreifen eine deutliche Morgenspitze zu erkennen, während in Richtung Süden (Richtung 2 zur AS Neuss-Uedesheim) der rechte Fahrstreifen am frühen Abend sein Maximum hat.

Insgesamt wurden im Modellgebiet im Bezugsjahr 2008 14670.58 kg NO_x emittiert.

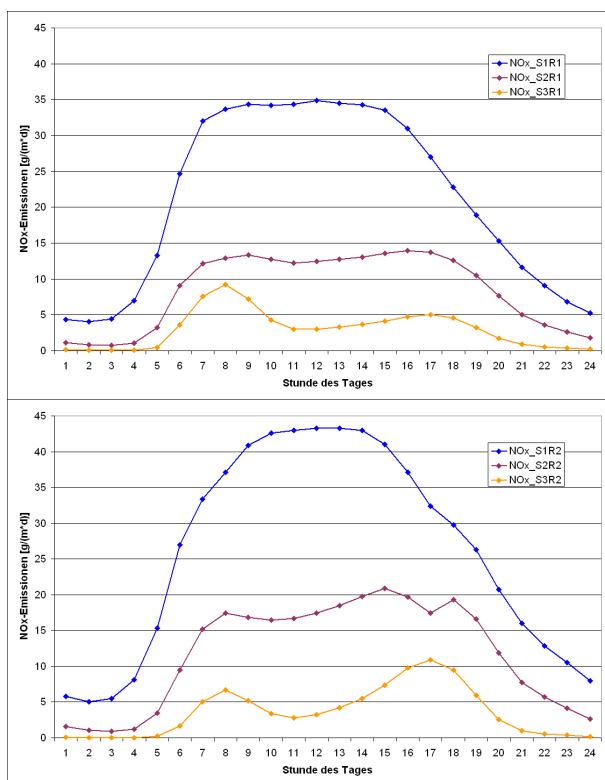


Bild 4.1: Tagesganglinien der NO_x -Emissionen. Oben: Richtung 1 AS Düsseldorf-Bilk. Unten: Richtung 2 AS Neuss-Uedesheim. S1R1: Fahrstreifen 1 in Richtung 1, S2R1: Fahrstreifen 2 in Richtung 1 etc.

4.2 Ausbreitungsmodellierung

Das Ausbreitungsmodell LASAT, das für die Modellrechnungen nach Tab. 2.1 eingesetzt wurde, ist ein Partikelmodell nach Richtlinie VDI 3945 Blatt 3 (KRDL, 2000). Es berechnet für ein vorgegebenes Modellgebiet die Ausbreitung von Spurenstoffen in der Atmosphäre, indem es für ein repräsentatives Ensemble von Spurenstoff-Partikeln die Bewegung mit Hilfe eines stochastischen Prozesses simuliert (Lagrange-Verfahren). Das Ergebnis der Ausbreitungsrechnung ist die Konzentrationsverteilung im Modellgebiet, die aus den berücksichtigten Emissionsquellen resultiert.

LASAT berechnet in der aktuellen Version 3.1 (JANICKE, 2010) Deposition nur am Erdboden. Es wurde daher im Rahmen des vorliegenden Projekts durch das Ingenieurbüro Janicke dahingehend erweitert, dass die Berücksichtigung der Deposition auch an Flächen von Bauwerken möglich ist. Dabei können Wand- und Dachflächen getrennt behandelt werden. Photokatalytische Effekte z. B. an Lärmschutzwänden sind damit erfassbar. Alle Depositionsgeschwindigkeiten können zeitabhängig vorgegeben werden.

Da es sich bei NO_2 und NO um chemisch aktive Substanzen handelt, wurden die Ausbreitungsrechnungen für die Summe NO_x durchgeführt. Wie in Tab. 2.1 angegeben, wurden drei Konfigurationen mit photokatalytisch wirksamen Lärmschutzwänden und drei Konfigurationen mit photokatalytisch wirksamer Fahrbahnoberfläche berechnet. Der Fahrbahnoberfläche können in LASAT die photokatalytischen Eigenschaften ortsabhängig zugewiesen werden. Für Wandflächen hingegen werden in LASAT die photokatalytischen Eigenschaften nicht differenziert. Daher weisen die Lärmschutzwände im Modell nicht nur zur Fahrbahnseite, sondern auch zur Außenseite und an den beiden Schmalseiten photokatalytische Oberflächen auf.

4.3 Gesamtbelastung

Mit LASAT wurde für die Konfigurationen nach Tab. 2.1 die Zusatzbelastung modelliert, die aus den bei den Modellrechnungen berücksichtigten Emissionen resultiert. Die Gesamtbelastung für NO_x ergibt sich aus der Addition dieser Zusatzbelastung und der Vorbelastung. Für die Konfigurationen A und C, d. h. für die Konfigurationen ohne photokatalytisch wirksame Oberflächen, können dafür die Vorbelastungswerte aus Kapitel 3.5 verwendet werden.

Für die anderen Konfigurationen ist zu berücksichtigen, dass die Vorbelastung ebenso wie die Zusatzbelastung durch die photokatalytischen Oberflächen gemindert wird. Zur Abschätzung der Vorbelastung für diese Konfigurationen wurde davon ausgegangen, dass die berechnete Minderungswirkung der photokatalytischen Oberflächen auf die Zusatzbelastung auf die Vorbelastung übertragbar ist. Dementsprechend wurden die Vorbelastungswerte aus Kapitel 3.5 für jede Gitterzelle im Modellgebiet nach folgender Gleichung abgeschätzt:

$$c_{VB,i} = (c_{ZB,i} / c_{ZB,k}) * c_{VB,k}$$

mit

$c_{VB,i}$ Konzentration der Vorbelastung der Konfiguration i, $i = B, D, \dots, H$

$c_{VB,k}$ Konzentration der Vorbelastung der Konfiguration k, $k = A, C$

$c_{ZB,i}$ Konzentration der Zusatzbelastung der Konfiguration i, $i = B, D, \dots, H$

$c_{ZB,k}$ Konzentration der Zusatzbelastung der Konfiguration k, $k = A, C$

Anschließend wurde die NO_x -Gesamtbelastung der Konfigurationen B und D bis H als die Summe

der jeweiligen Vor- und Zusatzbelastung berechnet.

Zur Berechnung der NO₂-Gesamtbelastung stehen grundsätzlich verschiedene Modellansätze zur Verfügung, die das dem Prozess der NO₂-Umwandlung zu Grunde liegende photochemische Gleichgewicht zwischen NO_x, NO₂ und Ozon berücksichtigen (z. B. IVU UMWELT, 2009; DÜRING ET AL., 2009). Im vorliegenden Projekt ist die Anwendung solcher Ansätze jedoch problematisch, weil die photokatalytische Aktivität der Oberflächen genau in dieses Gleichgewicht eingreift. Es wurde daher auf den statistisch basierten Romberg-Ansatz (ROMBERG ET AL., 1996) zurückgegriffen, der den NO₂-Jahresmittelwert der Gesamtbelastung über eine aus einer Regressionsanalyse auf Basis von Messdaten abgeleitete analytische Funktion berechnet. Dieser Ansatz geht davon aus, dass das Verhältnis von NO₂- zu NO_x-Gesamtbelastung in erster Näherung eine Funktion der NO_x-Konzentration ist. Verschiedene Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass in den letzten Jahren NO₂ bei höheren Konzentrationen (> 50 – 60 µg/m³) mit dem Romberg-Ansatz in der Originalparametrisierung tendenziell unterschätzt wird (z. B. IVU UMWELT, 2005; LAMBRECHT, 2006). Für den Romberg-Ansatz wurde daher die aktuellere Parametrisierung nach BÄCHLIN ET AL. (2007) verwendet, die in diesem Bereich höhere Umwandlungsraten liefert:

$$NO_{2,JMW} = \left(\frac{29.0}{NO_{x,JMW} + 35.0} + 0.217 \right) * NO_{x,JMW}$$

mit

NO_{2,JMW} Jahresmittelwert der NO₂-Gesamtbelastung

NO_{x,JMW} Jahresmittelwert der NO_x-Gesamtbelastung

Die NO-Gesamtbelastung wurde aus der Differenz von NO_x und NO₂ unter Berücksichtigung der Molgewichte berechnet.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Modellrechnungen zusammengestellt. Zuerst werden die deponierten, d. h. aus der Luft entfernten Massen mit der im Modellgebiet emittierten Masse verglichen (Kapitel 5.1). Anschließend werden die Ergebnisse für Jahresmittelwerte (Kapitel 5.2), Jahreszeiten (Kapitel 5.3) und einen jahresgemittelten Tagesgang (Kapitel 5.4) vorgestellt.

5.1 Deponierte Masse

LASAT gibt die Massenstromdichte aus, aus der die im Verlauf der Modellrechnung deponierte Masse berechnet werden kann. Tab. 5.1 stellt die deponierten, d. h. aus der Luft entfernten Massen für die verschiedenen Konfigurationen zusammen. Der angegebene Wert stellt die Masse dar, die aufgrund der Konzentration der Zusatzbelastung deponiert wurde. Da die Vorbelastung in LASAT nicht berücksichtigt wird, ist der daraus abgebaute Massenanteil in Tab. 5.1 nicht enthalten.

In Tab. 5.1 ebenfalls aufgeführt ist der Anteil der deponierten Masse an der im Modellgebiet emittierten Masse von 14670.58 kg NO_x (Kapitel 4.1) sowie die flächenbereinigte deponierte Masse in kg/(ha*a). Die jeweiligen Bezugsflächen sind in Tab. 3.1 angegeben.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausrichtung der Lärmschutzwand zur Sonneneinstrahlung keinen großen Effekt auf die deponierte Masse hat (Konfigurationen B und E). Die deponierte Masse der Konfiguration G ist im Verhältnis zu B und E überproportional hoch. Obwohl die mittlere Depositionsgeschwindigkeit für G doppelt so hoch ist wie für B und E (Kapitel 3.3), ist die deponierte Masse für G etwa 2.3-fach so hoch. Ein wesentlicher Grund dafür ist, dass aufgrund der in Konfiguration G konstant gehaltenen UV-A-Intensität die Depositionsgeschwindigkeit verstärkt dann höher ist, wenn auch die Konzentrationen höher sind, z. B. in den Morgenstunden oder im Winter (Kapitel 5.4).

Die Konfigurationen D, F und H mit photokatalytisch wirksamer Fahrbahnoberfläche weisen deutlich geringere flächenbezogene Depositionswerte auf als die Konfigurationen mit Lärmschutzwand. Aufgrund der viel größeren Bezugsfläche ergibt sich für Konfiguration D in der Summe eine deponierte Masse in der Größenordnung der Konfigurationen B und E. Der Faktor 2 der den Zeitreihen der Konfigurationen D und F einerseits und H andererseits zu Grunde liegenden photokatalytischen Depositionsgeschwindigkeiten (Kapitel 3.3) wird im Vergleich der deponierten Massen der Konfiguri-

onen D und H wieder sichtbar. Auch dies zeigt noch einmal die Limitierung des Depositionsprozesses durch den photokatalytischen Widerstand.

Der Anteil der deponierten an der emittierten Masse ist für alle Konfigurationen mit < 1 % gering.

Konfiguration	deponierte Masse NO _x [kg/a]	Anteil an emittierter Masse [%]	deponierte Masse NO _x [kg/(ha*a)]
B	58.47	0.40	72.79
E	57.72	0.39	71.86
G	131.39	0.90	163.59
D	49.01	0.33	27.23
F	29.89	0.20	27.67
H	25.96	0.18	14.42

Tab. 5.1: Deponierte Massen und Anteil an der emittierten Masse für die verschiedenen Konfigurationen

5.2 Jahresmittelwerte

5.2.1 NO_x

Bild 5.1 zeigt die nach Kapitel 4.3 für die Konfiguration A berechnete NO_x-Gesamtbelastung. Ausgewertet wurde die Modellschicht 1 m – 2 m über Grund, die die Atemzone lt. 39. BImSchV (1.5 m über Grund) enthält. Die höchsten Konzentrationen befinden sich im Fahrbahnbereich zwischen den Lärmschutzwänden, außerhalb der Lärmschutzwände sind die Konzentrationen deutlich niedriger.

Bild 5.2 bis Bild 5.4 zeigen die relativen Differenzen der Konfigurationen B, E und G bezogen auf Konfiguration A. Positive Werte bedeuten eine Abnahme gegenüber A. Die Konfigurationen B und E unterscheiden sich kaum. Die höchsten relativen Abnahmen sind direkt außerhalb der Lärmschutzwände zu verzeichnen, ab etwa 25 m Entfernung zur Lärmschutzwand sind die Differenzen zur Konfiguration A ohne photokatalytische Oberflächen < 1 %. Für Konfiguration G ergeben sich mit über 7 % Reduktion in der Nähe der Lärmschutzwände und 2 – 3 % bis in rund 50 m Entfernung deutlich höhere relative Abnahmen als für B und E.

In Bild 5.5 ist der Jahresmittelwert der NO_x-Gesamtbelastung an den Monitorpunkten für die Konfigurationen mit Lärmschutzwand dargestellt sowie die zugehörigen absoluten und relativen Differenzen der photokatalytisch aktiven Konfigurationen. Die Ergebnisse sind aufgrund der asymmetrischen Anströmung ebenfalls asymmetrisch. Wie bereits an Bild 5.2 bis Bild 5.4 gezeigt, findet die größte Minderung durch Konfiguration G statt. Konfiguration B reduziert geringfügig stärker als Konfiguration E. Die höchsten absoluten Abnahmen ergeben sich innerhalb der Lärmschutzwände auf dem Seitenstreifen.

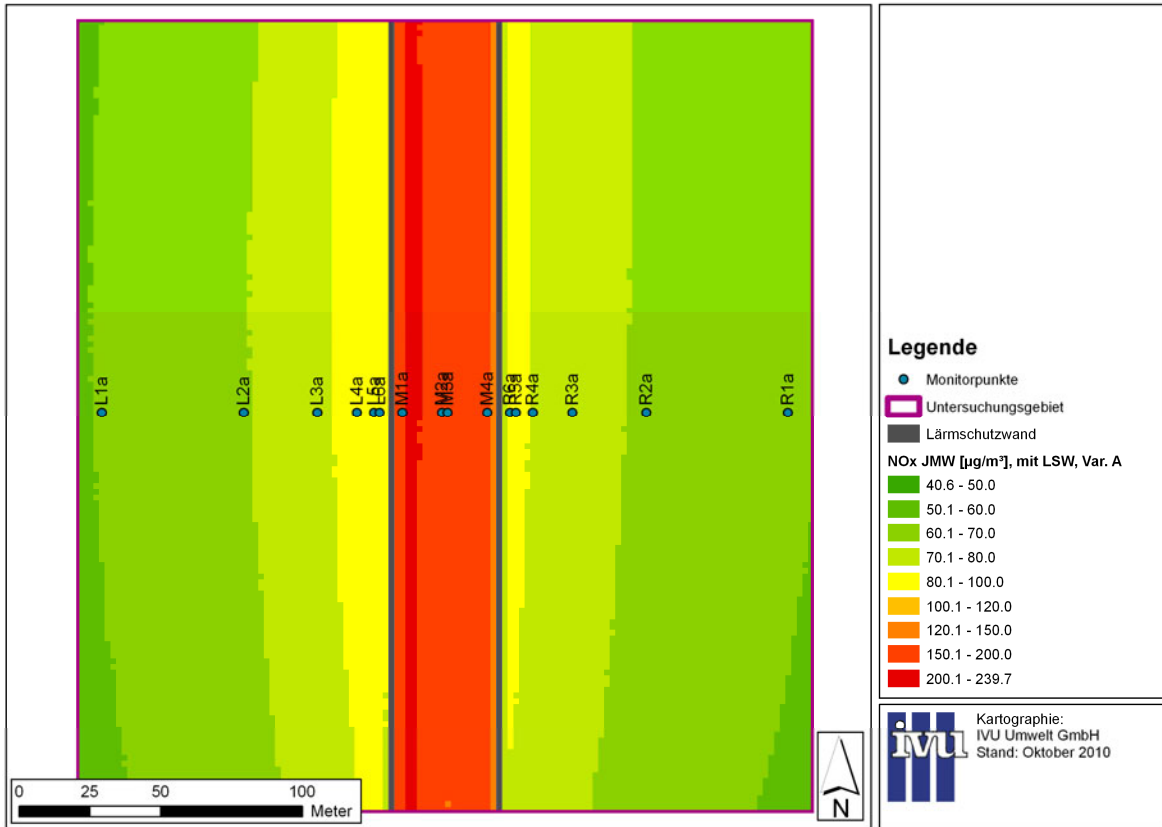


Bild 5.1: Jahresmittel der NO_x-Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration A, Höhe 1.5 m über Grund.

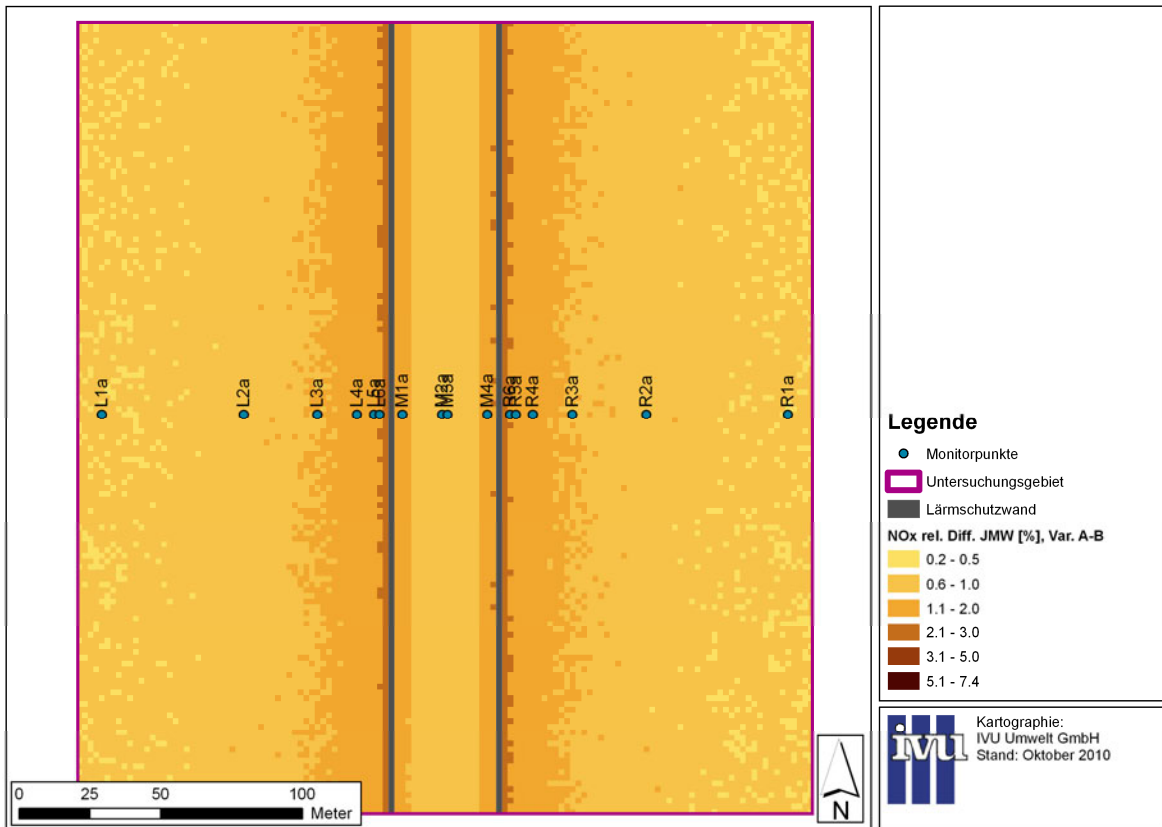


Bild 5.2: Relative Differenzen der NO_x-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und B, Höhe 1.5 m über Grund.

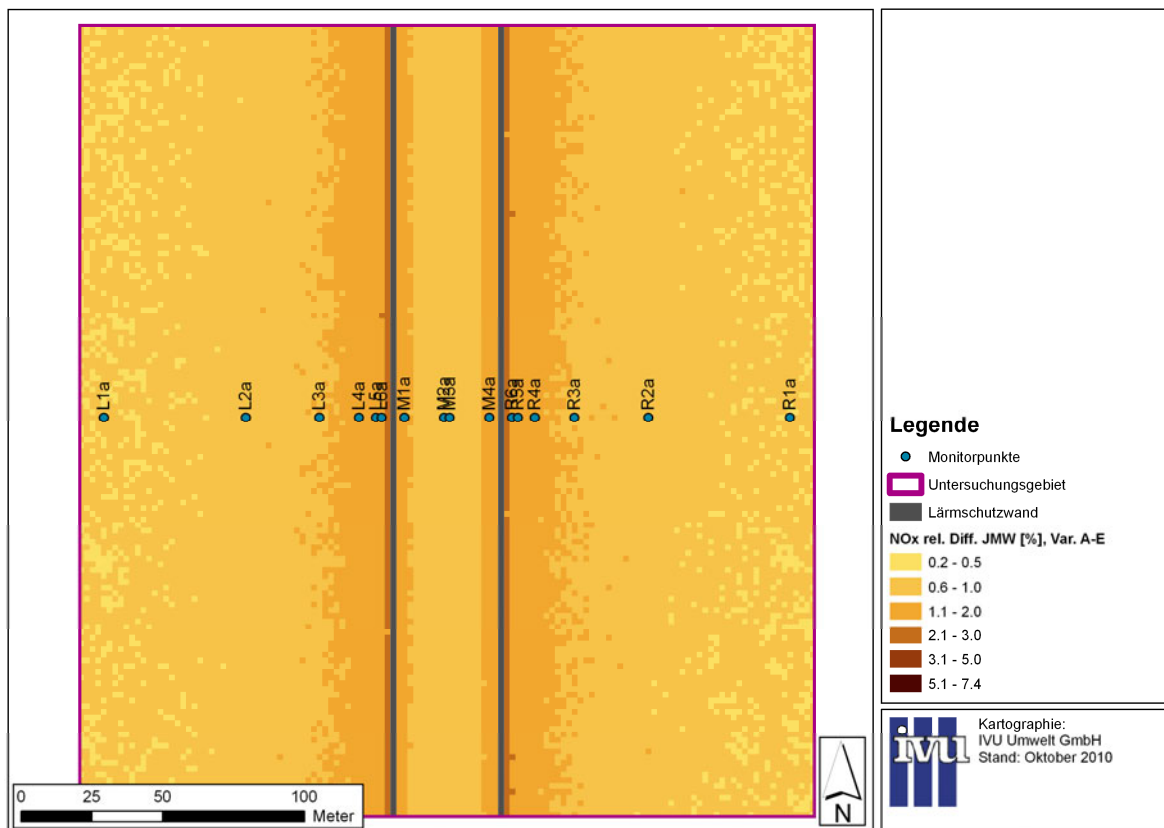


Bild 5.3: Relative Differenzen der NO_x-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und E, Höhe 1.5 m über Grund.

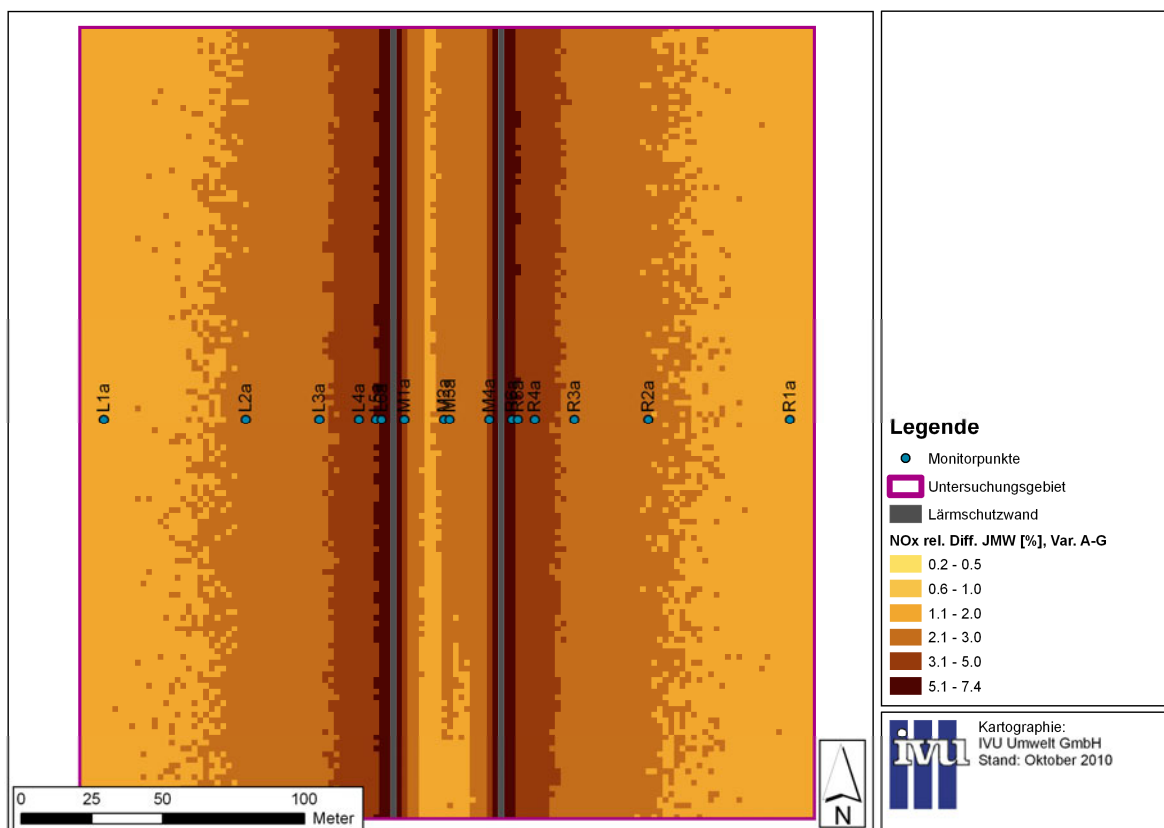


Bild 5.4: Relative Differenzen der NO_x-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und G, Höhe 1.5 m über Grund.

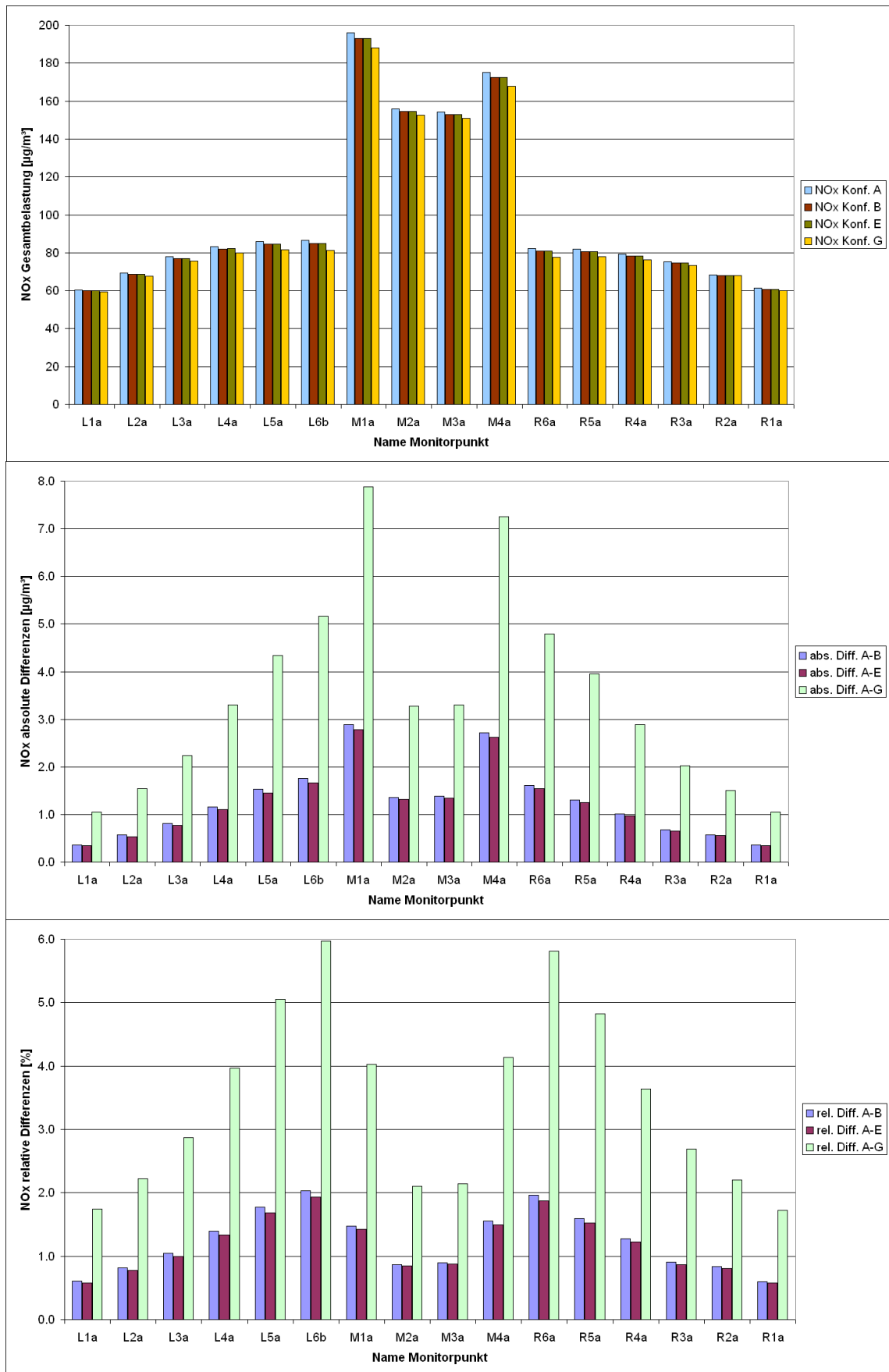


Bild 5.5: Ergebnisse an den Monitorpunkten. Oben: NO_x-Gesamtbelastung der Konfigurationen mit LSW. Mitte: Absolute Differenzen der Konfigurationen B, E, G zu A. Unten: Zugehörige relative Differenzen.

In Bild 5.6 ist der Jahresmittelwert der NO_x -Gesamtbelastung für die Konfiguration C dargestellt. Ausgewertet wurde wie zuvor die Modellschicht 1 m – 2 m über Grund, die die Atemzone lt. 39. BImSchV (1.5 m über Grund) enthält. Ohne die begrenzenden Lärmschutzwände sind die Konzentrationen über der Fahrbahn deutlich niedriger als für Konfiguration A, während die Konzentrationen im Nahbereich abseits der Fahrbahn deutlich höher sind. In etwa 50 m Entfernung von der Fahrbahn gleichen sich die Konzentrationen mit und ohne Lärmschutzwand (Konfigurationen A und C) aneinander an.

Bild 5.7 bis Bild 5.9 zeigen die relativen Differenzen der Konfigurationen D, F und H bezogen auf Konfiguration C. Positive Werte bedeuten eine Abnahme gegenüber C. Die Abnahmen sind mit $< 2\%$ geringer als für die Konfigurationen mit Lärmschutzwand, für Konfiguration H mit maximal 1.5% Abnahme deutlich geringer. Das Auftreten negativer relativer Differenzen liegt darin begründet, dass die Ergebnisse von LASAT, das ein Lagrange'sches Partikelmodell ist (Kapitel 4.2), mit einem statistischen Fehler behaftet sind. Der Fehler liegt bei den hier vorgestellten Ergebnissen im Jahresmittel im gesamten Modellgebiet unter 1% . Dies ist üblicherweise mehr als ausreichend. Da die in Bild 5.7 bis Bild 5.9 dargestellten relativen Differenzen zwischen den Konfigurationen aber zum Großteil kleiner sind als der statistische Fehler,

und zwar um so mehr, je größer der Abstand zur Fahrbahn ist, kommt der statistische Fehler hier in der Form negativer Werte zum Tragen.

Bild 5.10 zeigt die Jahresmittelwerte der NO_x -Gesamtbelastung an den Monitorpunkten für die Konfigurationen ohne Lärmschutzwand sowie die zugehörigen absoluten und relativen Differenzen. Die Ergebnisse an den äußeren Monitorpunkten sind aufgrund des im Abschnitt zuvor diskutierten Einflusses des statistischen Fehlers auf die Differenzenbildung zu vernachlässigen. Anhand der Werte der Gesamtbelastung wird im Vergleich mit den Ergebnissen der Konfigurationen mit Lärmschutzwand (Bild 5.5) deutlich, dass die Lärmschutzwände selbst für den Bereich bis etwa 30 m Abstand von der Fahrbahn die effektivste Methode zur Senkung der Konzentrationen sind. Der Vergleich der Ergebnisse für die Konfigurationen D und F zeigt, dass die Größe der photokatalytischen Oberfläche sich zwar auf die Gesamtsumme der deponierten bzw. abgebauten Masse auswirkt (Kapitel 5.1), nicht aber auf die Konzentrationen im Querschnitt, sofern die photokatalytische Fläche im Querschnitt gleich bleibt. Eine stärkere Reduktion der Konzentrationen im Querschnitt wäre demnach beispielsweise nur mit einer höheren photokatalytisch behandelten Lärmschutzwand zu erzielen, nicht mit einer längeren Lärmschutzwand.

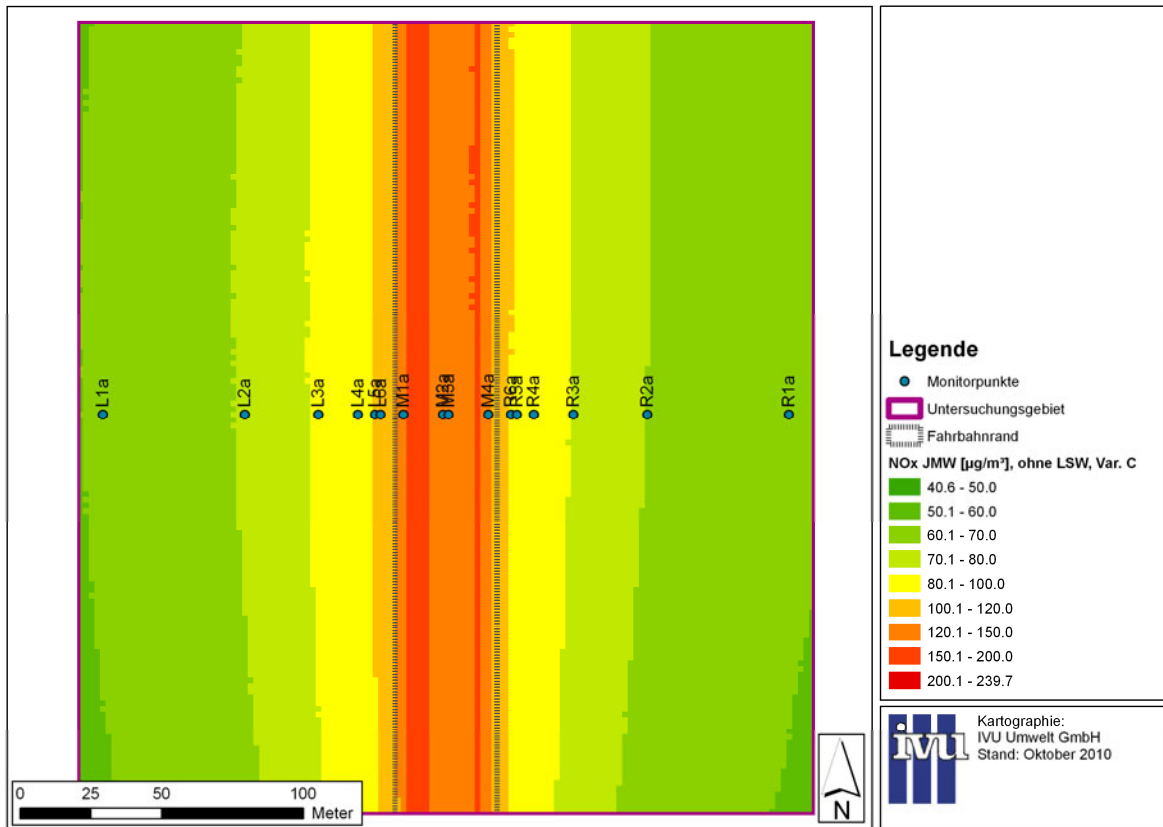


Bild 5.6: Jahresmittel der NO_x-Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration C, Höhe 1.5 m über Grund.

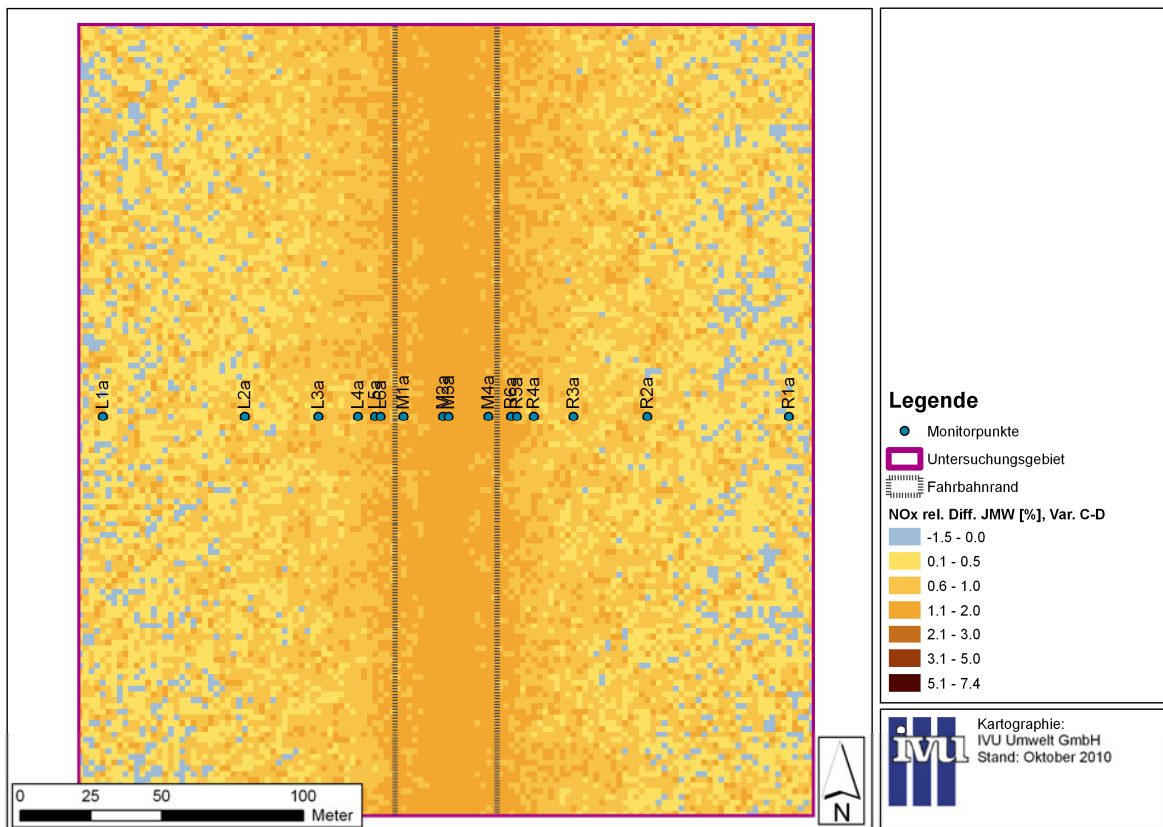


Bild 5.7: Relative Differenzen der NO_x-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und D, Höhe 1.5 m über Grund.

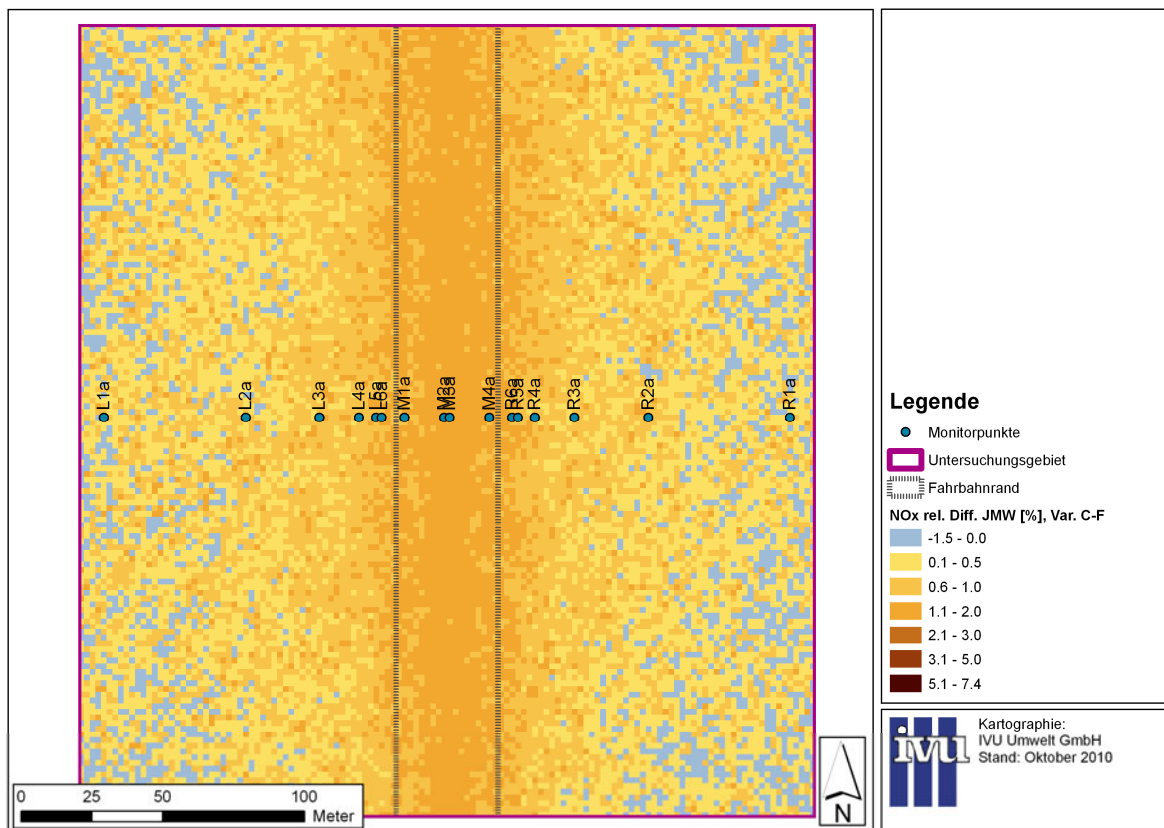


Bild 5.8: Relative Differenzen der NO_x-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und F, Höhe 1.5 m über Grund.

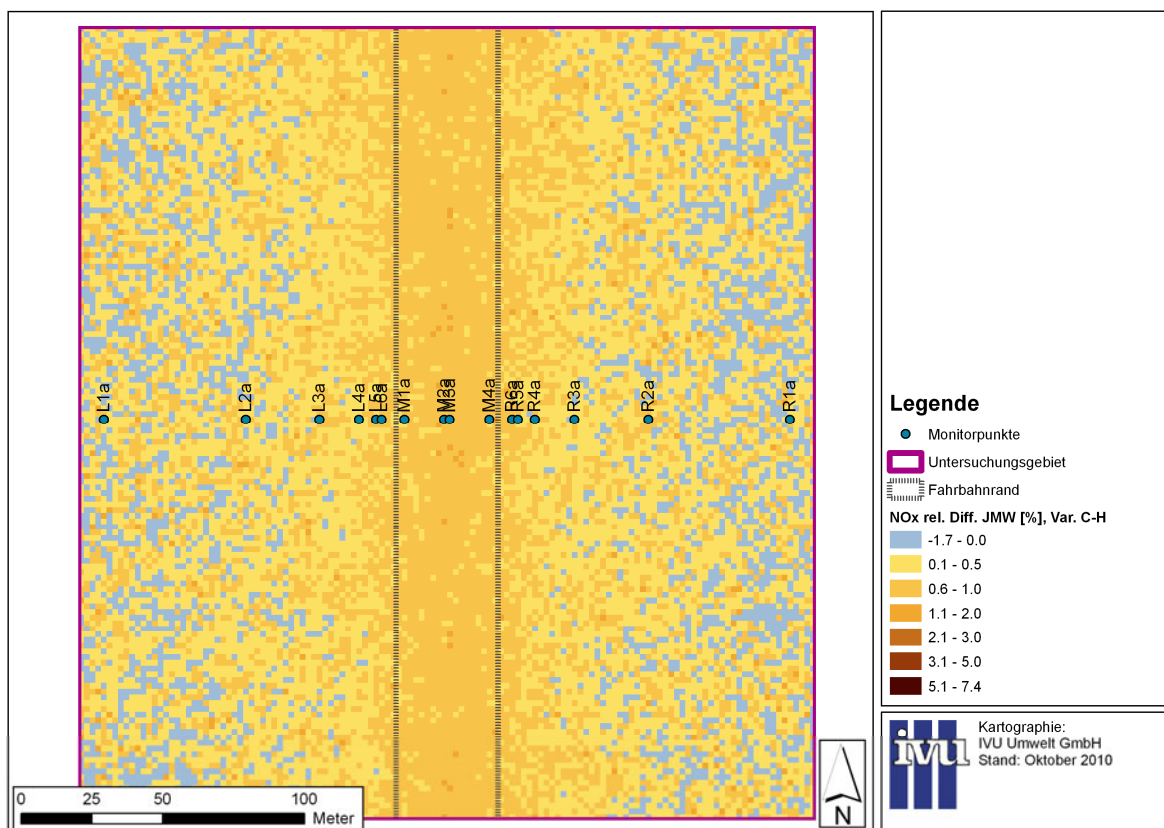


Bild 5.9: Relative Differenzen der NO_x-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und H, Höhe 1.5 m über Grund.

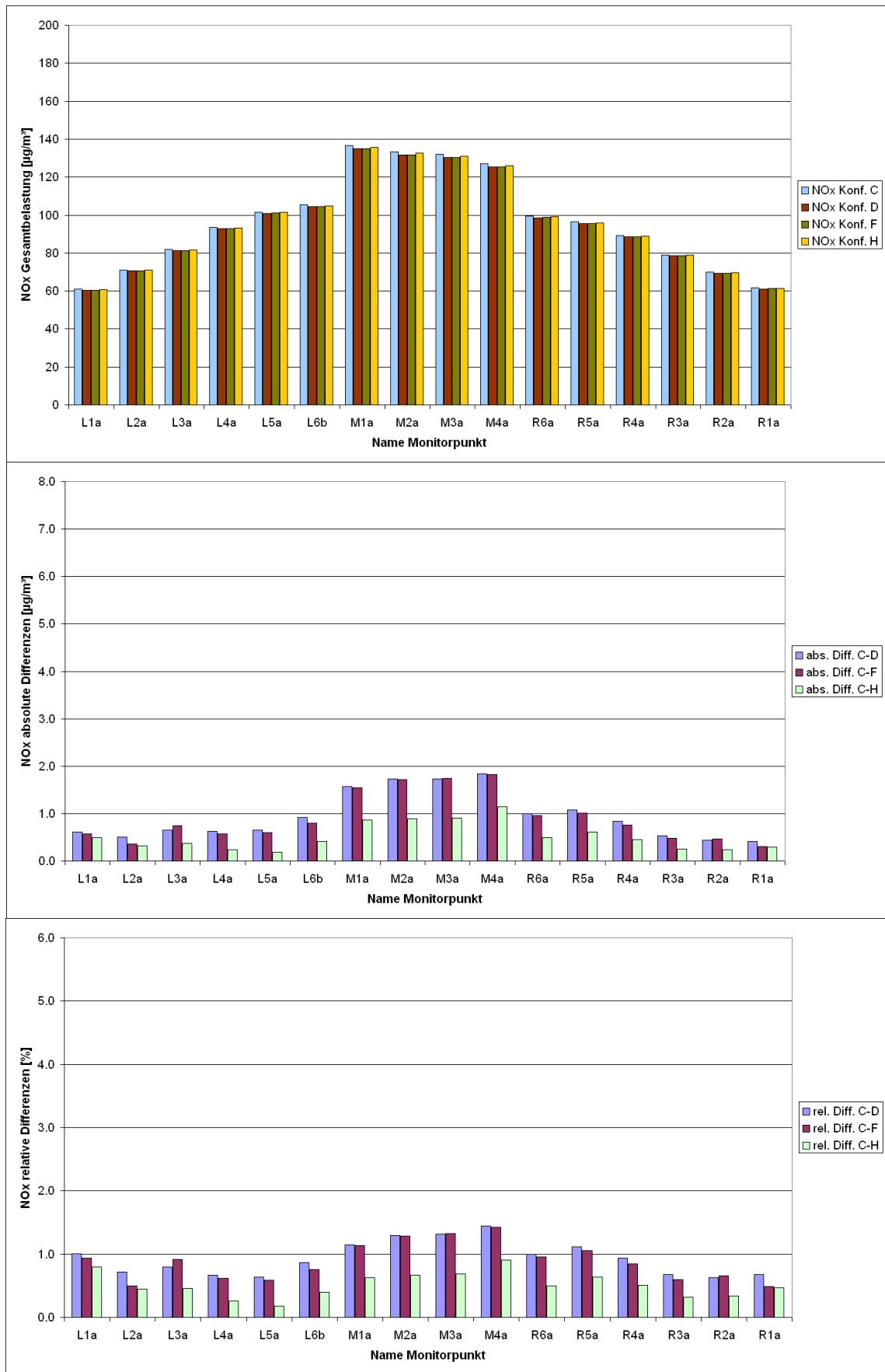


Bild 5.10: Ergebnisse an den Monitorpunkten. Oben: NO_x-Gesamtbelastung der Konfigurationen ohne LSW. Mitte: Absolute Differenzen der Konfigurationen D, F, H zu C. Unten: Zugehörige relative Differenzen.

5.2.2 NO₂

Bild 5.11 zeigt die nach Kapitel 4.3 für die Konfiguration A berechnete NO₂-Gesamtbelastung. Ausgewertet wurde wie für NO_x die Modellschicht 1 m – 2 m über Grund, die die Atemzone lt. 39. BImSchV (1.5 m über Grund) enthält. Die Struktur der Ergebnisse entspricht der für NO_x. Wie dort befinden sich die höchsten Konzentrationen im Fahrbahnbereich zwischen den Lärmschutzwänden, außerhalb der Lärmschutzwände sind die Konzentrationen deutlich niedriger.

Bild 5.12 bis Bild 5.14 zeigen die relativen Differenzen der Konfigurationen B, E und G bezogen auf Konfiguration A. Positive Werte bedeuten eine Abnahme gegenüber A. Insgesamt sind die relativen Differenzen niedriger als für die NO_x-Ergebnisse der entsprechenden Konfigurationen. Analog zu NO_x unterscheiden sich die Konfigurationen B und E kaum. Die höchsten relativen Abnahmen sind mit rund 1.5 % direkt außerhalb der Lärmschutzwände zu verzeichnen, und schon ab etwa 5 m Entfernung zur Lärmschutzwand sind die Differenzen zur Konfiguration A ohne photokatalytische Oberflächen < 1 %. Für Konfiguration G ergeben sich mit fast 5 % in der Nähe der Lärmschutzwände deutlich höhere relative Abnahmen, in rund 50 m Entfernung liegen die relativen Abnahmen bei knapp 1.5 %.

In Bild 5.15 ist der Jahresmittelwert der NO₂-Gesamtbelastung an den Monitorpunkten für die Konfigurationen mit Lärmschutzwand dargestellt sowie die zugehörigen absoluten und relativen Differenzen der photokatalytisch aktiven Konfigurationen. Wie für NO_x findet die größte Minderung durch Konfiguration G statt, Konfiguration B reduziert geringfügig stärker als Konfiguration E, und die höchsten absoluten Abnahmen ergeben sich innerhalb der Lärmschutzwände auf dem Seitenstreifen. Aufgrund des Verlaufs der gebrochenrationalen Funktion des Romberg-Ansatzes, der zur Berechnung von NO₂ aus NO_x verwendet wurde (Kapitel 4.3), ist das Verhältnis NO₂/NO_x bei den hohen NO_x-Werten über der Fahrbahn deutlich niedriger als außerhalb der Lärmschutzwände, wo die NO_x-Gesamtbelastung sehr viel niedriger

ist als auf der Fahrbahn. Entsprechend ist die Differenz in der NO₂-Belastung innerhalb und außerhalb der Lärmschutzwände geringer als für NO_x.

In Bild 5.16 ist der Jahresmittelwert der NO₂-Gesamtbelastung für die Konfiguration C dargestellt. Ausgewertet wurde wie bisher die Modellschicht 1 m – 2 m über Grund. Analog zu den NO_x-Ergebnissen sind die Konzentrationen ohne die begrenzenden Lärmschutzwände über der Fahrbahn deutlich niedriger als für Konfiguration A, während die Konzentrationen im Nahbereich abseits der Fahrbahn deutlich höher sind. In etwa 50 m Entfernung von der Fahrbahn gleichen sich die Konzentrationen mit und ohne Lärmschutzwand (Konfigurationen A und C) aneinander an.

Bild 5.17 bis Bild 5.19 zeigen die relativen Differenzen der Konfigurationen D, F und H bezogen auf Konfiguration C. Positive Werte bedeuten eine Abnahme gegenüber C. Die Abnahmen sind mit maximal rund 1 % geringer als für die NO_x-Ergebnisse der entsprechenden Konfigurationen und auch geringer als für die NO₂-Ergebnisse der Konfigurationen mit Lärmschutzwand. Das Auftreten negativer relativer Differenzen liegt wie bei NO_x darin begründet, dass die relativen Differenzen kleiner sind als der eigentlich sehr niedrige statistische Fehler der Modellergebnisse.

Bild 5.20 zeigt die Jahresmittelwerte der NO₂-Gesamtbelastung an den Monitorpunkten für die Konfigurationen ohne Lärmschutzwand sowie die zugehörigen absoluten und relativen Differenzen. Die Ergebnisse an den äußeren Monitorpunkten sind aufgrund des bereits diskutierten Einflusses des statistischen Fehlers auf die Differenzbildung zu vernachlässigen. Analog zu NO_x gilt, dass für den Bereich bis etwa 30 m Abstand von der Fahrbahn die Lärmschutzwände selbst die effektivste Methode zur Senkung der Konzentrationen sind. Und auch für NO₂ zeigt der Vergleich der Ergebnisse für die Konfigurationen D und F, dass sich die Gesamtgröße der photokatalytischen Fläche nicht wesentlich auf die Konzentration im Querschnitt auswirkt, sofern die photokatalytische Fläche im Querschnitt gleich bleibt.

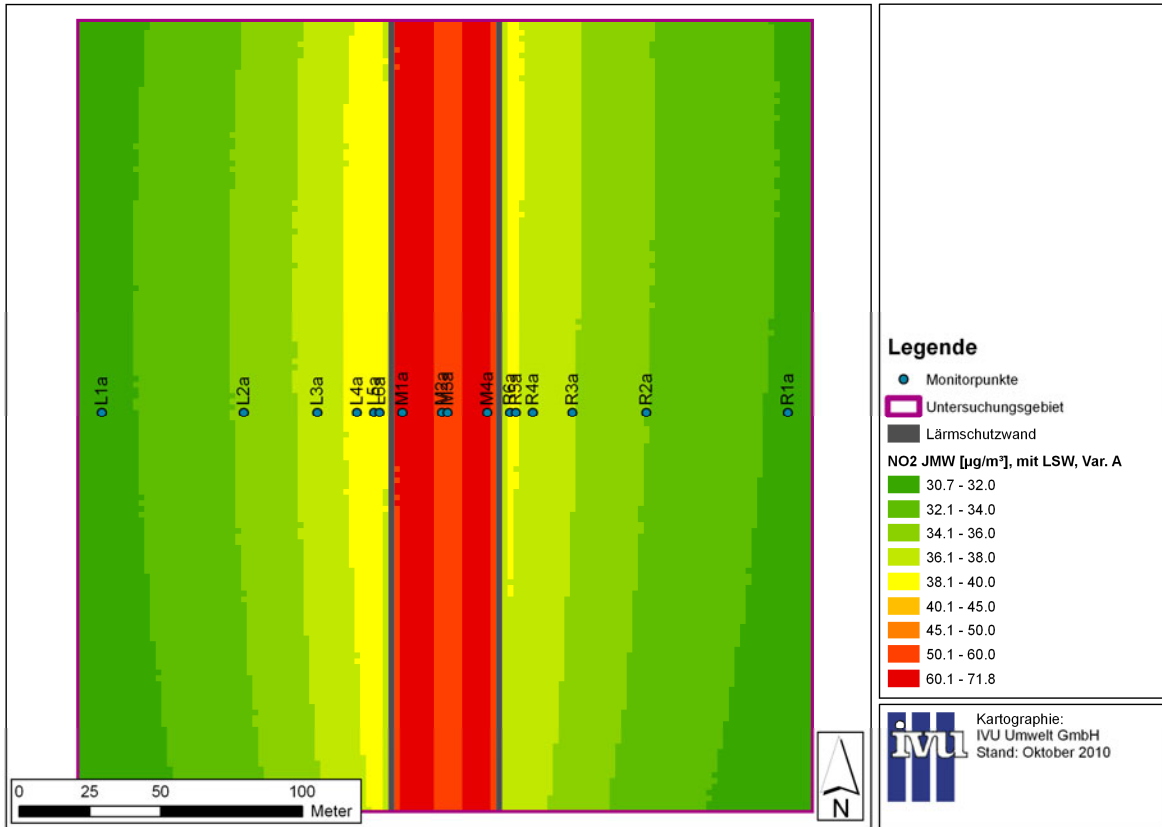


Bild 5.11: Jahresmittel der NO₂-Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration A, Höhe 1.5 m über Grund.

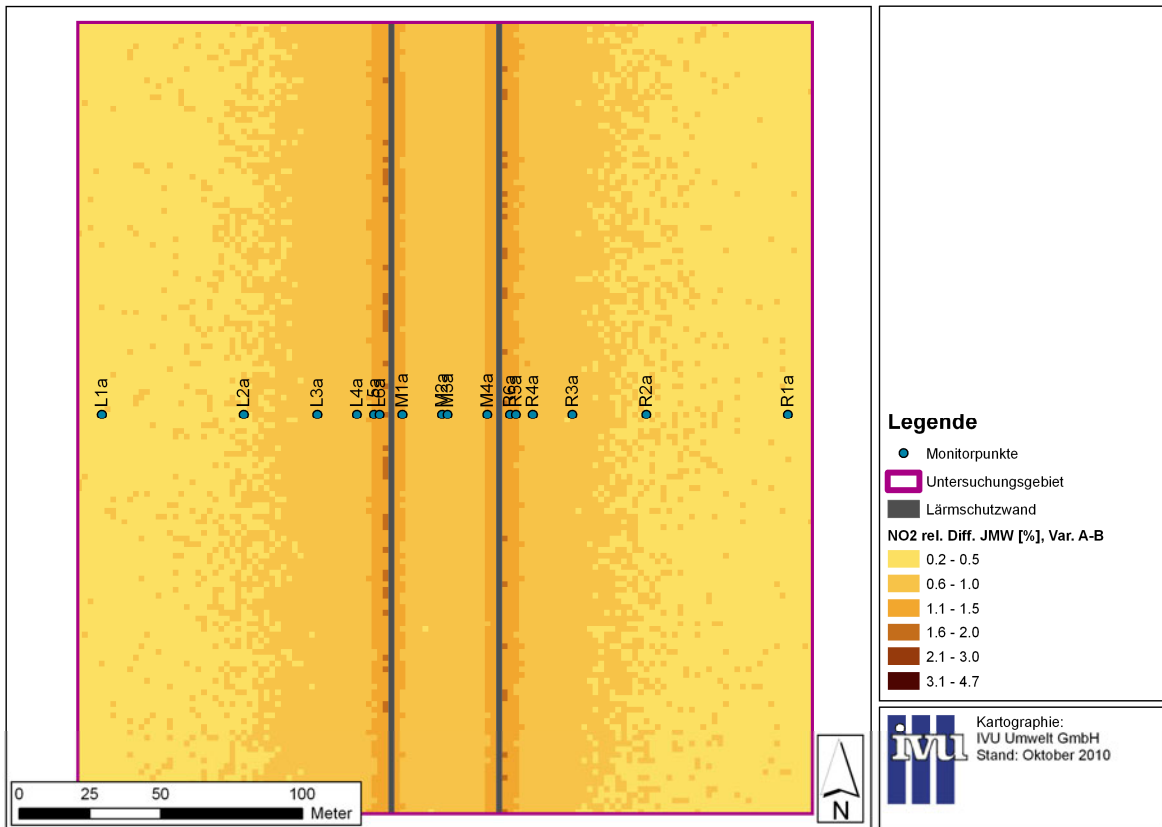


Bild 5.12: Relative Differenzen der NO₂-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und B, Höhe 1.5 m über Grund.

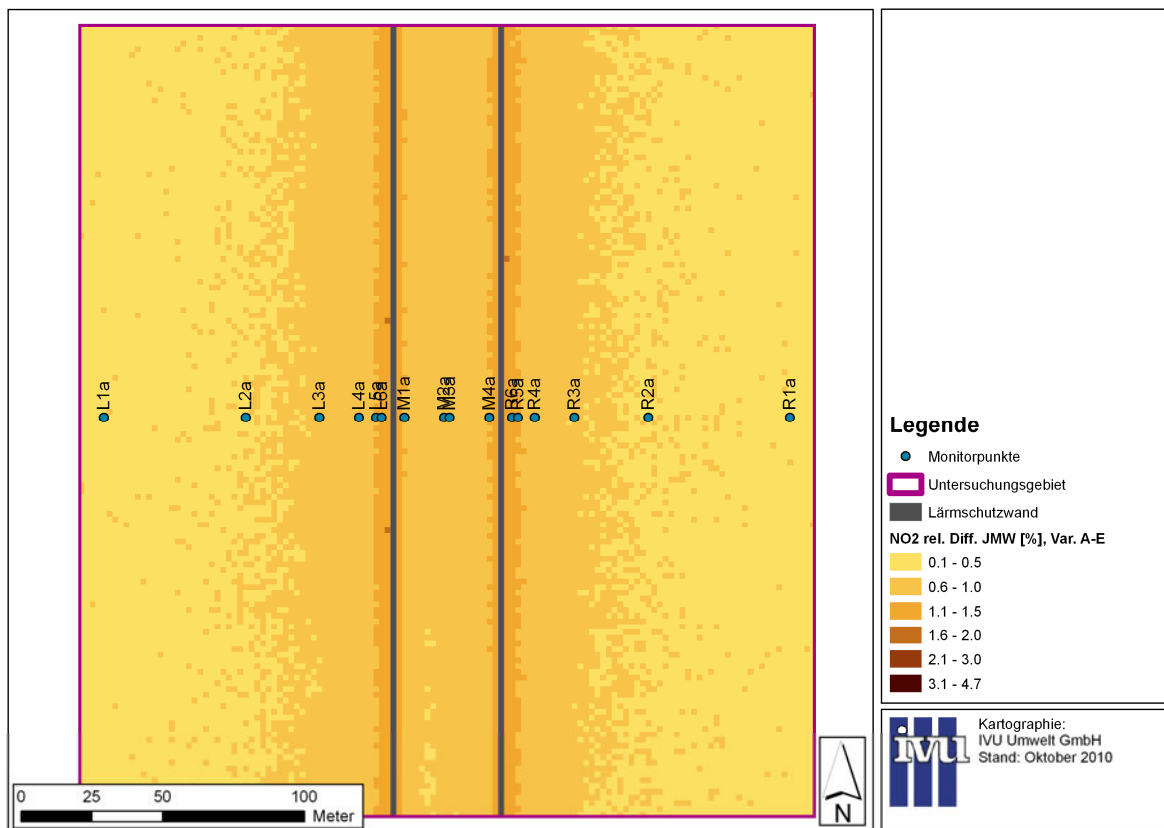


Bild 5.13: Relative Differenzen der NO₂-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und E, Höhe 1.5 m über Grund.

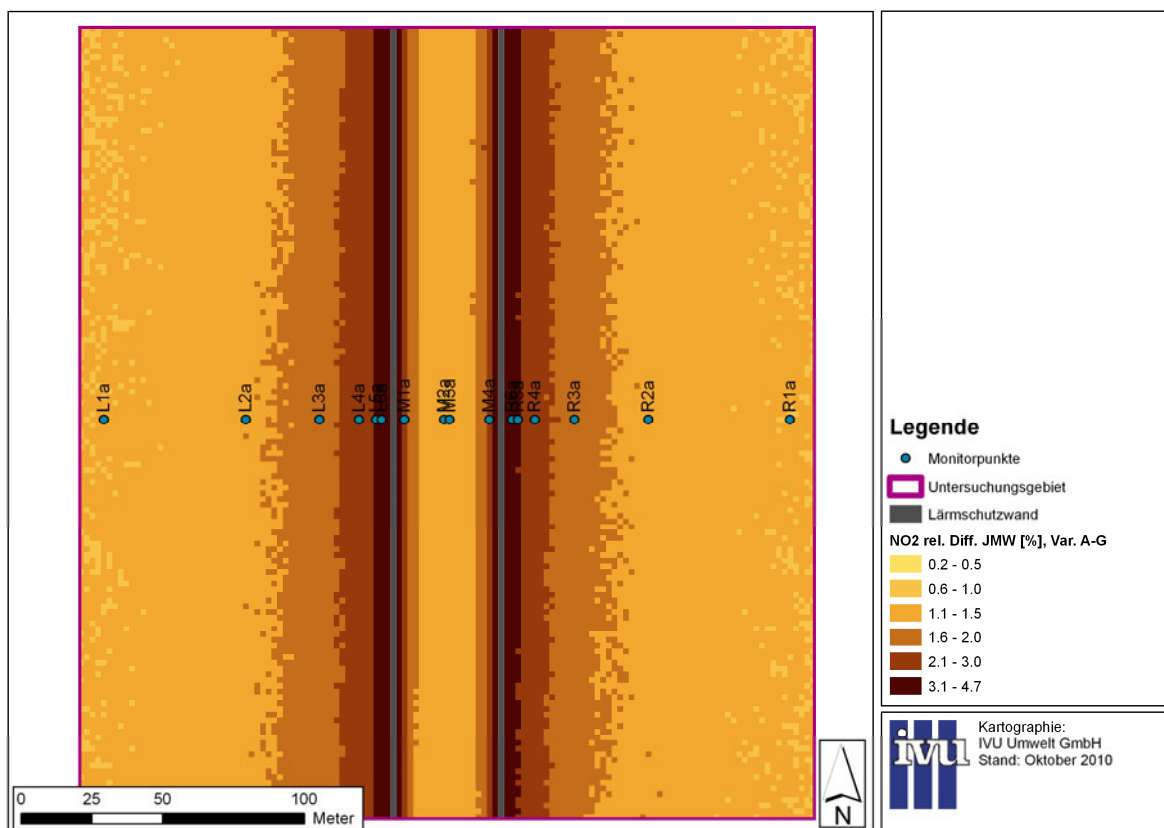


Bild 5.14: Relative Differenzen der NO₂-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und G, Höhe 1.5 m über Grund.

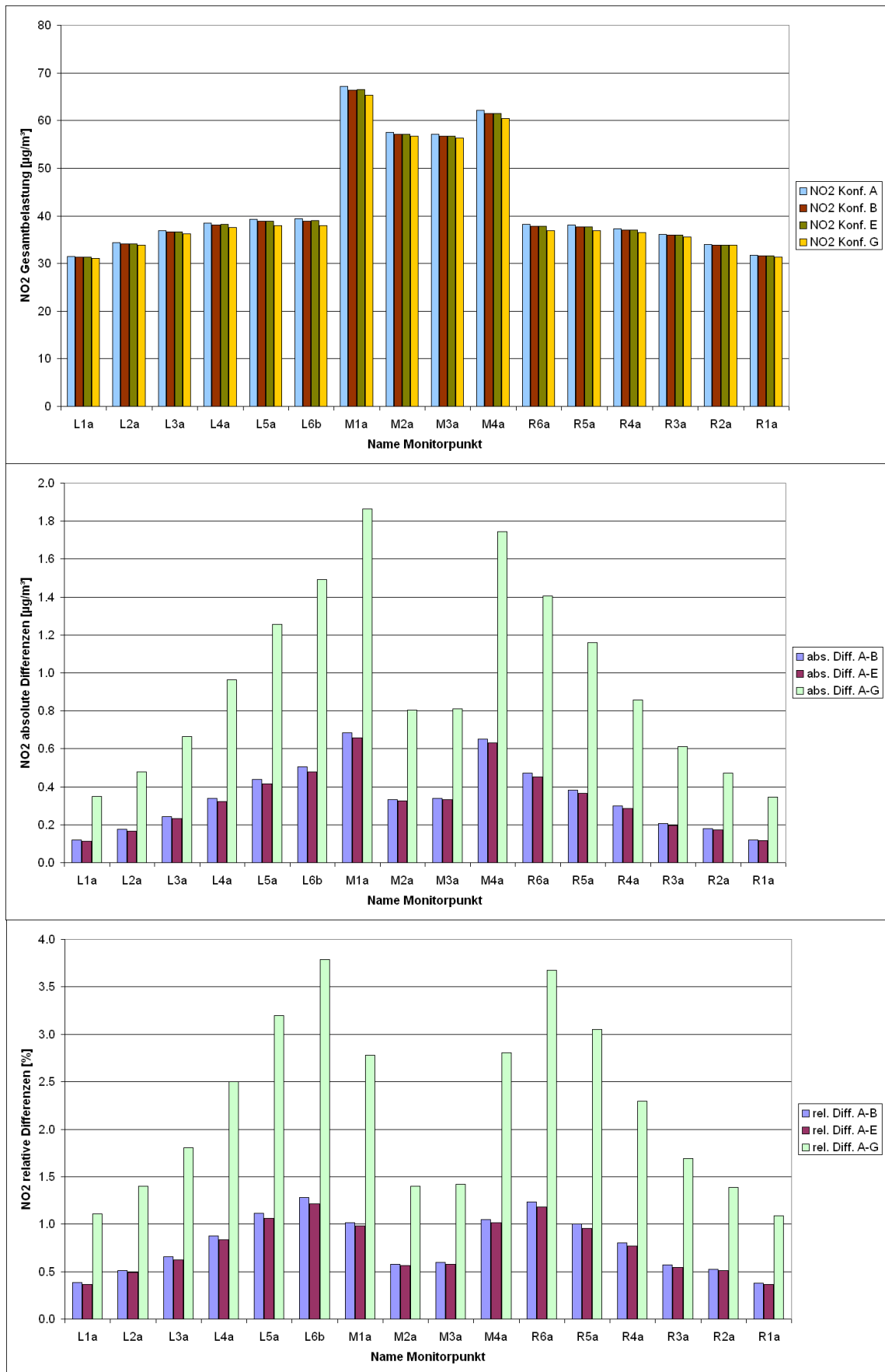


Bild 5.15: Ergebnisse an den Monitorpunkten. Oben: NO₂-Gesamtbelastung der Konfigurationen mit LSW. Mitte: Absolute Differenzen der Konfigurationen B, E, G zu A. Unten: Zugehörige relative Differenzen.

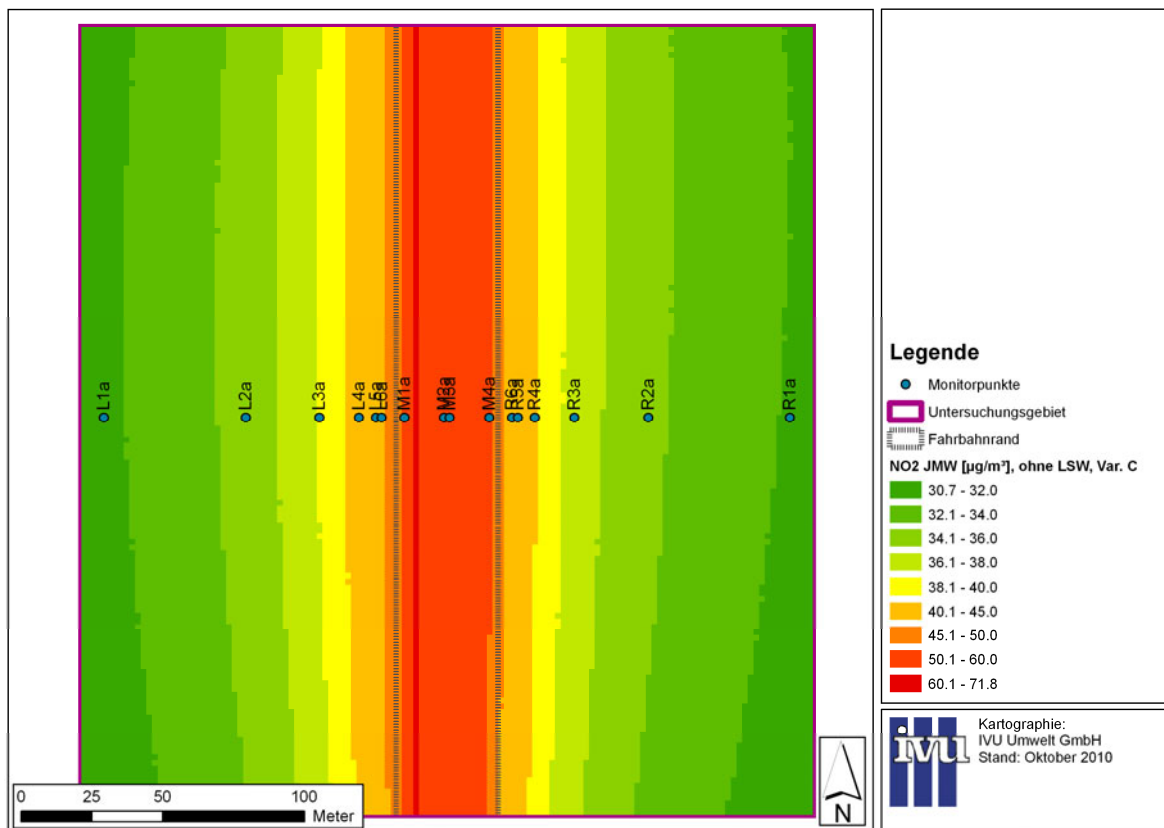


Bild 5.16: Jahresmittel der NO₂-Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration C, Höhe 1.5 m über Grund.

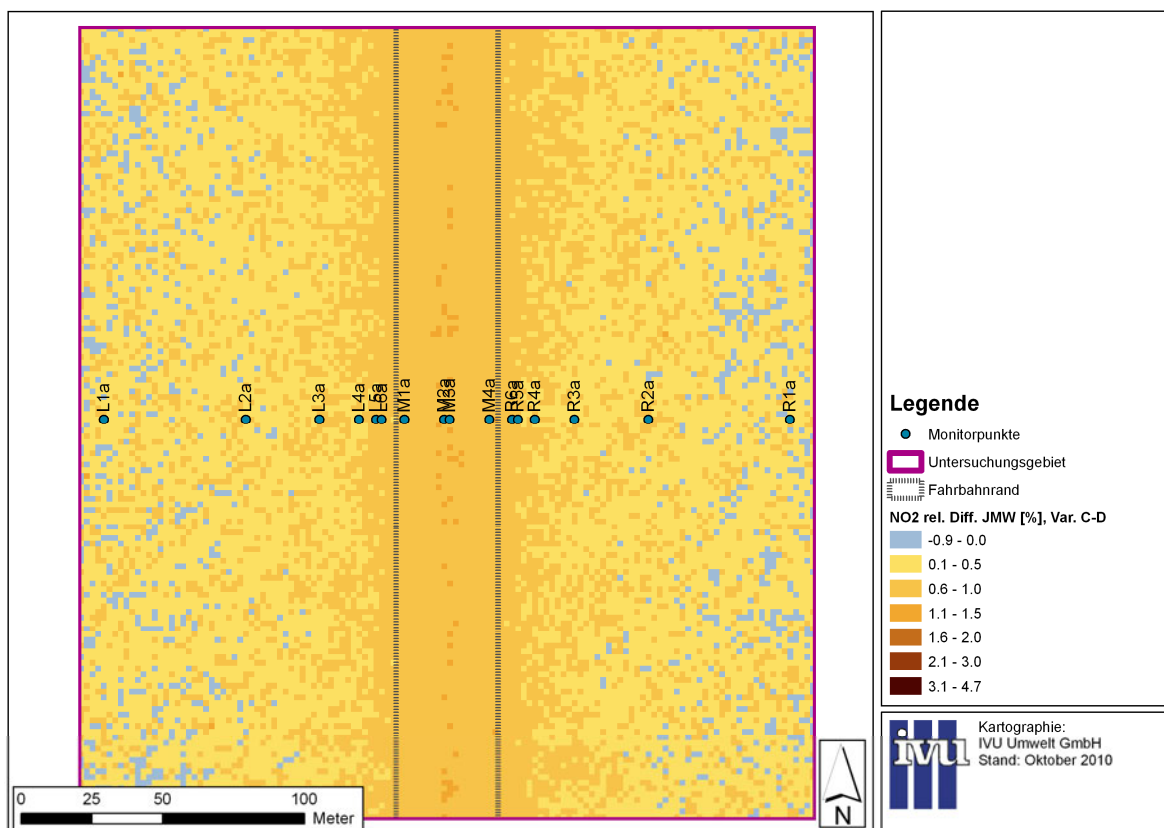


Bild 5.17: Relative Differenzen der NO₂-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und D, Höhe 1.5 m über Grund.

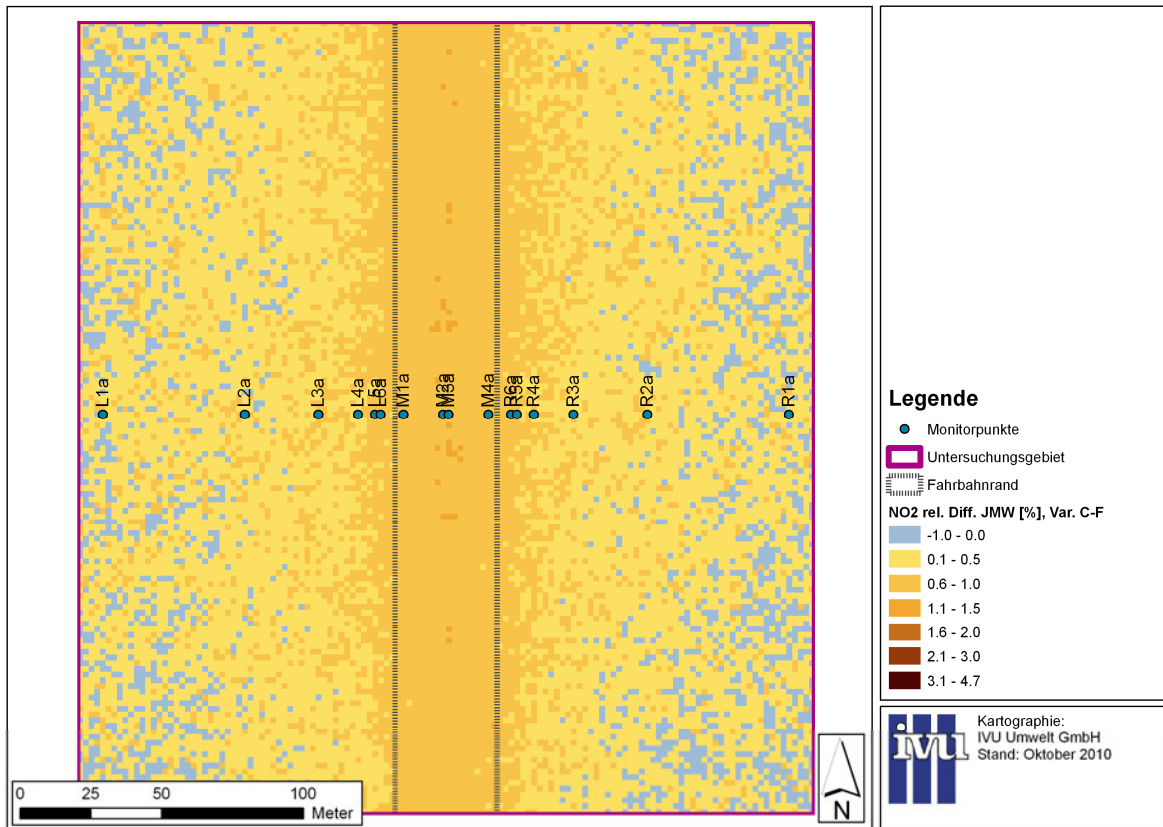


Bild 5.18: Relative Differenzen der NO₂-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und F, Höhe 1.5 m über Grund.

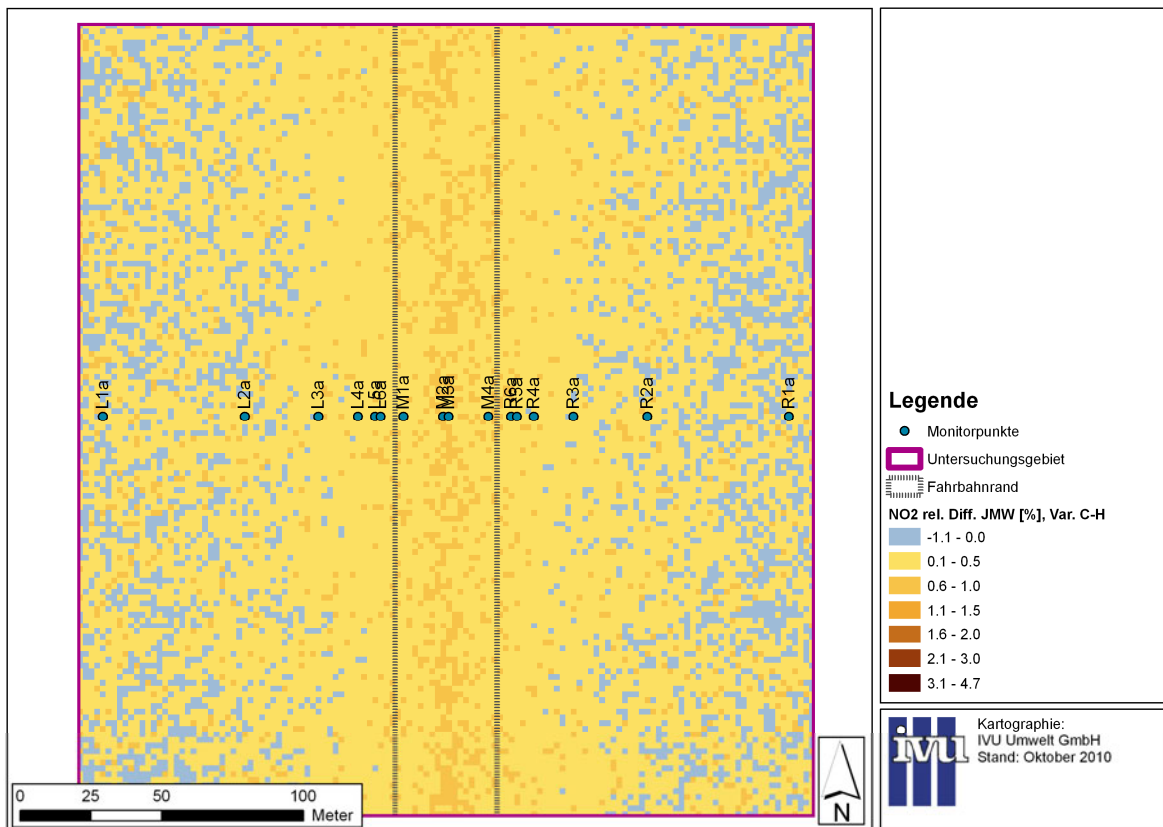


Bild 5.19: Relative Differenzen der NO₂-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und H, Höhe 1.5 m über Grund.

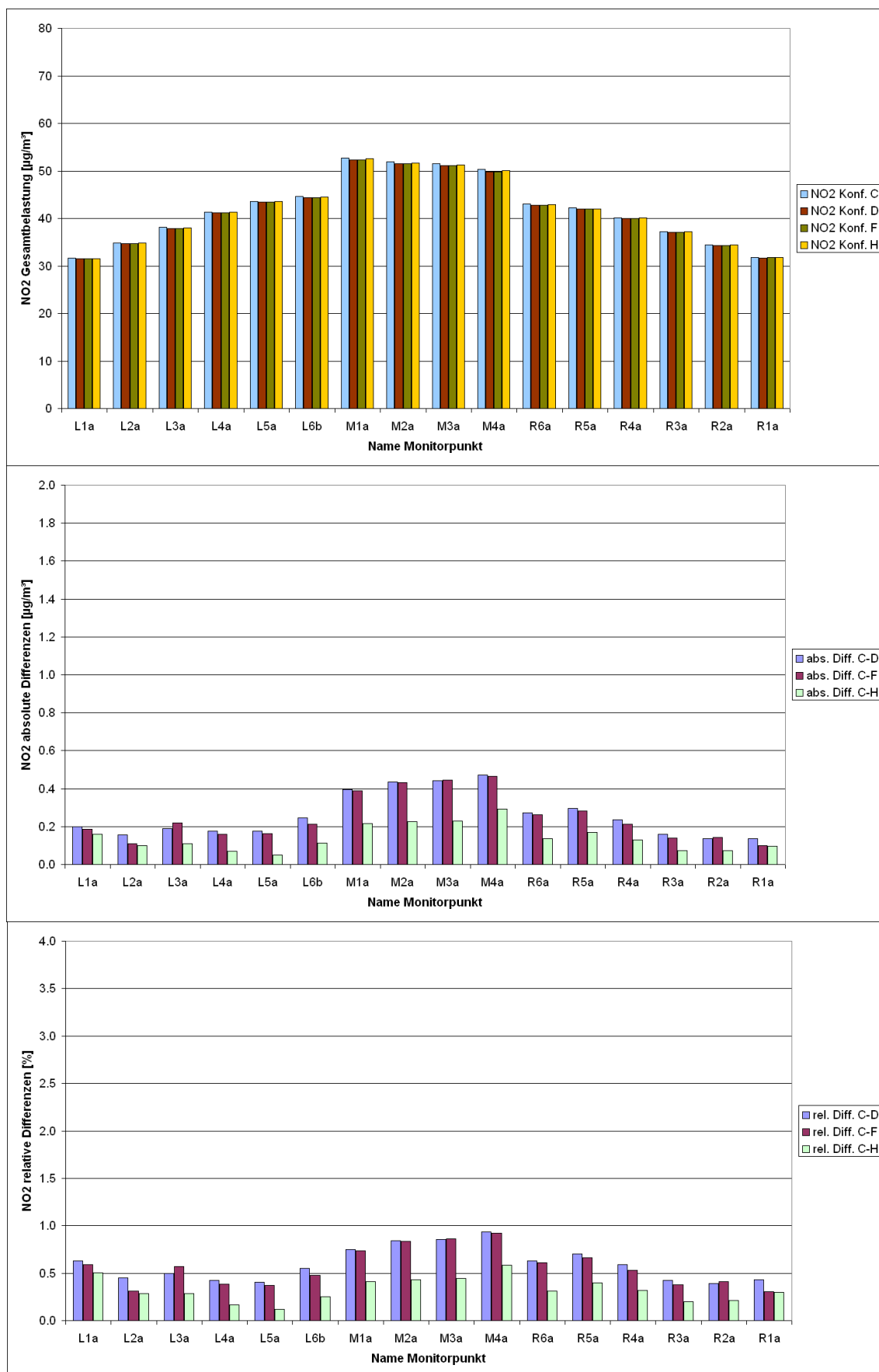


Bild 5.20: Ergebnisse an den Monitorpunkten. Oben: NO₂-Gesamtbelastung der Konfigurationen ohne LSW. Mitte: Absolute Differenzen der Konfigurationen D, F, H zu C. Unten: Zugehörige relative Differenzen.

5.2.3 NO

Bild 5.21 zeigt die nach Kapitel 4.3 für die Konfiguration A berechnete NO-Gesamtbelastung. Ausgewertet wurde wie für NO_x und NO_2 die Modellschicht 1 m – 2 m über Grund, die die Atemzone lt. 39. BImSchV (1.5 m über Grund) enthält. Die Struktur der Ergebnisse entspricht der für NO_x und NO_2 . Wie dort befinden sich die höchsten Konzentrationen im Fahrbahnbereich zwischen den Lärmschutzwänden, außerhalb der Lärmschutzwände sind die Konzentrationen deutlich niedriger.

Bild 5.22 bis Bild 5.24 zeigen die relativen Differenzen der Konfigurationen B, E und G bezogen auf Konfiguration A. Positive Werte bedeuten eine Abnahme gegenüber A. Insgesamt sind die relativen Differenzen höher als für die NO_x -Ergebnisse der entsprechenden Konfigurationen. Analog zu NO_x unterscheiden sich die Konfigurationen B und E kaum. Die höchsten relativen Abnahmen sind mit etwas über 3% wie bisher direkt außerhalb der Lärmschutzwände zu verzeichnen, ab etwa 40 m Entfernung zur Lärmschutzwand sind die Differenzen zur Konfiguration A ohne photokatalytische Oberflächen $< 1\%$. Für Konfiguration G ergeben sich mit fast 10 % Reduktion in der Nähe der Lärmschutzwände und knapp 3 % in rund 50 m Entfernung deutlich höhere relative Abnahmen als für B und E.

In Bild 5.25 ist der Jahresmittelwert der NO-Gesamtbelastung an den Monitorpunkten für die Konfigurationen mit Lärmschutzwand dargestellt sowie die zugehörigen absoluten und relativen Differenzen der photokatalytisch aktiven Konfigurationen. Wie für NO_x und NO_2 findet die größte Minderung durch Konfiguration G statt, Konfiguration B reduziert geringfügig stärker als Konfiguration E, und die höchsten absoluten Abnahmen ergeben sich innerhalb der Lärmschutzwände auf dem Seitenstreifen. Da NO aus der Differenz von NO_x und NO_2 bestimmt wurde (Kapitel 4.3), ist das Verhältnis NO/NO_x im Umkehrschluss zu NO_2 bei den hohen NO_x -Werten über der Fahrbahn deutlich höher als außerhalb der Lärmschutzwände, wo die NO_x -Gesamtbelastung sehr viel niedriger ist als auf der Fahrbahn. Entsprechend ist die Diffe-

renz in der NO-Belastung innerhalb und außerhalb der Lärmschutzwände höher als für NO_x .

In Bild 5.26 ist der Jahresmittelwert der NO-Gesamtbelastung für die Konfiguration C dargestellt, wie bisher für die Modellschicht 1 m – 2 m über Grund. Analog zu den NO_x - und NO_2 -Ergebnissen sind die Konzentrationen ohne die begrenzenden Lärmschutzwände über der Fahrbahn sehr viel niedriger als für Konfiguration A, während die Konzentrationen im Nahbereich abseits der Fahrbahn deutlich höher sind. In etwa 50 m Entfernung von der Fahrbahn gleichen sich die Konzentrationen mit und ohne Lärmschutzwand (Konfigurationen A und C) aneinander an.

Bild 5.27 bis Bild 5.29 zeigen die relativen Differenzen der Konfigurationen D, F und H bezogen auf Konfiguration C. Positive Werte bedeuten eine Abnahme gegenüber C. Die Abnahmen sind mit maximal etwas über 2% etwas höher als für die NO_x -Ergebnisse der entsprechenden Konfigurationen, aber analog zu NO_x und NO_2 geringer als für die NO-Ergebnisse der Konfigurationen mit Lärmschutzwand. Das Auftreten negativer relativer Differenzen liegt wie bei NO_x darin begründet, dass die relativen Differenzen kleiner sind als der eigentlich sehr niedrige statistische Fehler der Modellergebnisse.

Bild 5.30 zeigt die Jahresmittelwerte der NO-Gesamtbelastung an den Monitorpunkten für die Konfigurationen ohne Lärmschutzwand sowie die zugehörigen absoluten und relativen Differenzen. Die Ergebnisse an den äußeren Monitorpunkten sind aufgrund des bereits diskutierten Einflusses des statistischen Fehlers auf die Differenzbildung zu vernachlässigen. Analog zu NO_x und NO_2 gilt, dass für den Bereich bis etwa 30 m Abstand von der Fahrbahn die Lärmschutzwände selbst die effektivste Methode zur Senkung der Konzentrationen sind. Und auch für NO zeigt der Vergleich der Ergebnisse für die Konfigurationen D und F, dass sich die Gesamtgröße der photokatalytischen Fläche nicht wesentlich auf die Konzentration im Querschnitt auswirkt, sofern die photokatalytische Fläche im Querschnitt gleich bleibt.

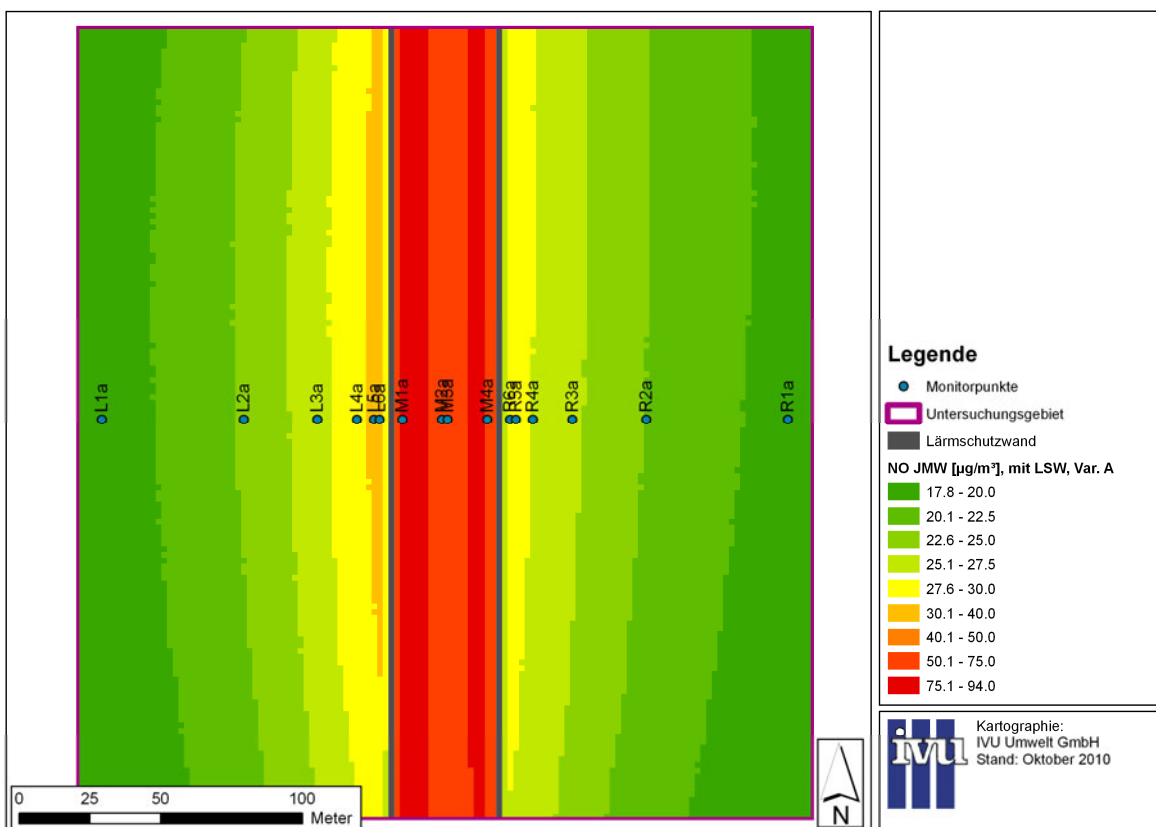


Bild 5.21: Jahresmittel der NO-Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration A, Höhe 1.5 m über Grund.

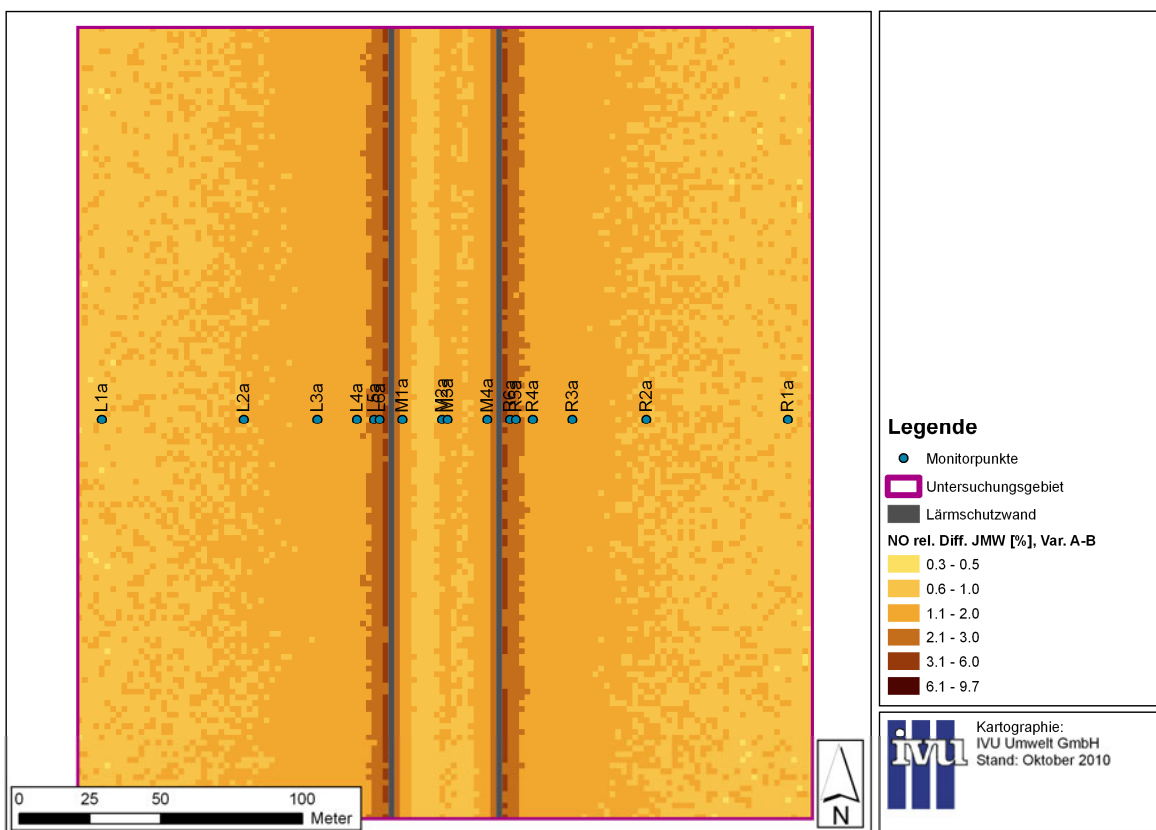


Bild 5.22: Relative Differenzen der NO-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und B, Höhe 1.5 m über Grund.

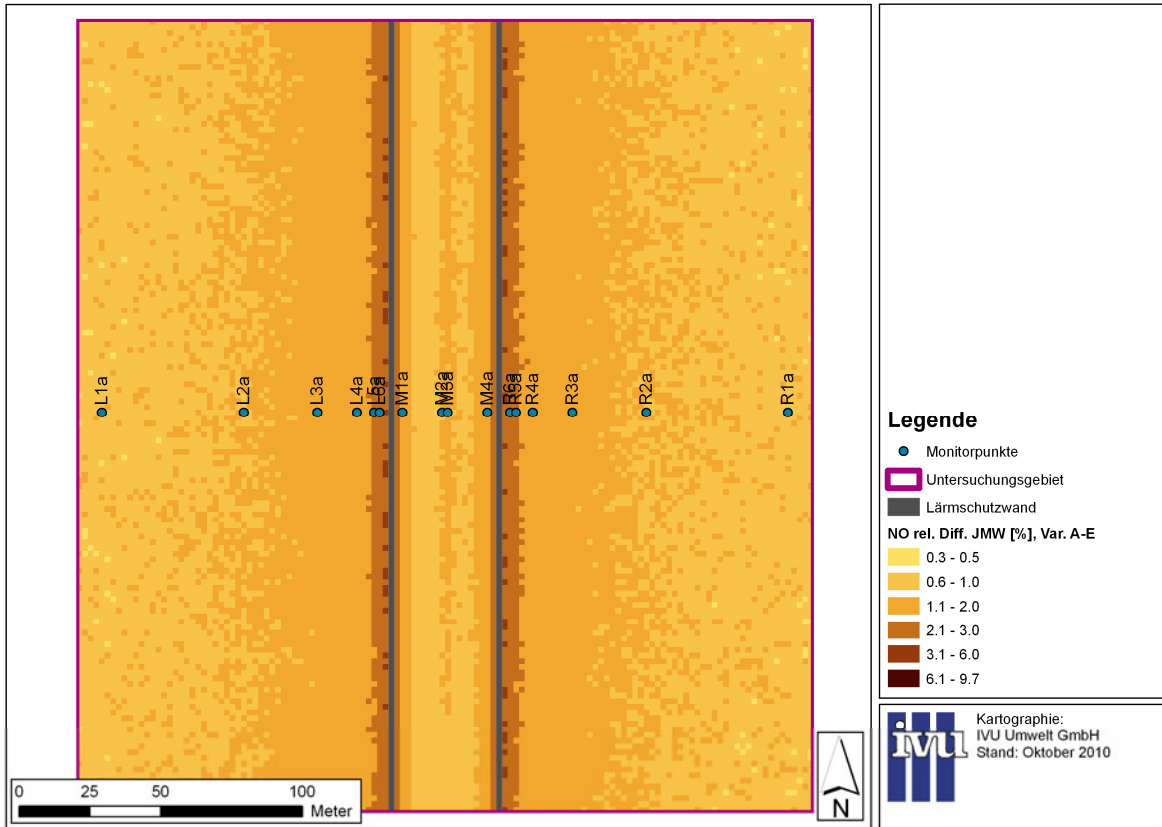


Bild 5.23: Relative Differenzen der NO-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und E, Höhe 1.5 m über Grund.

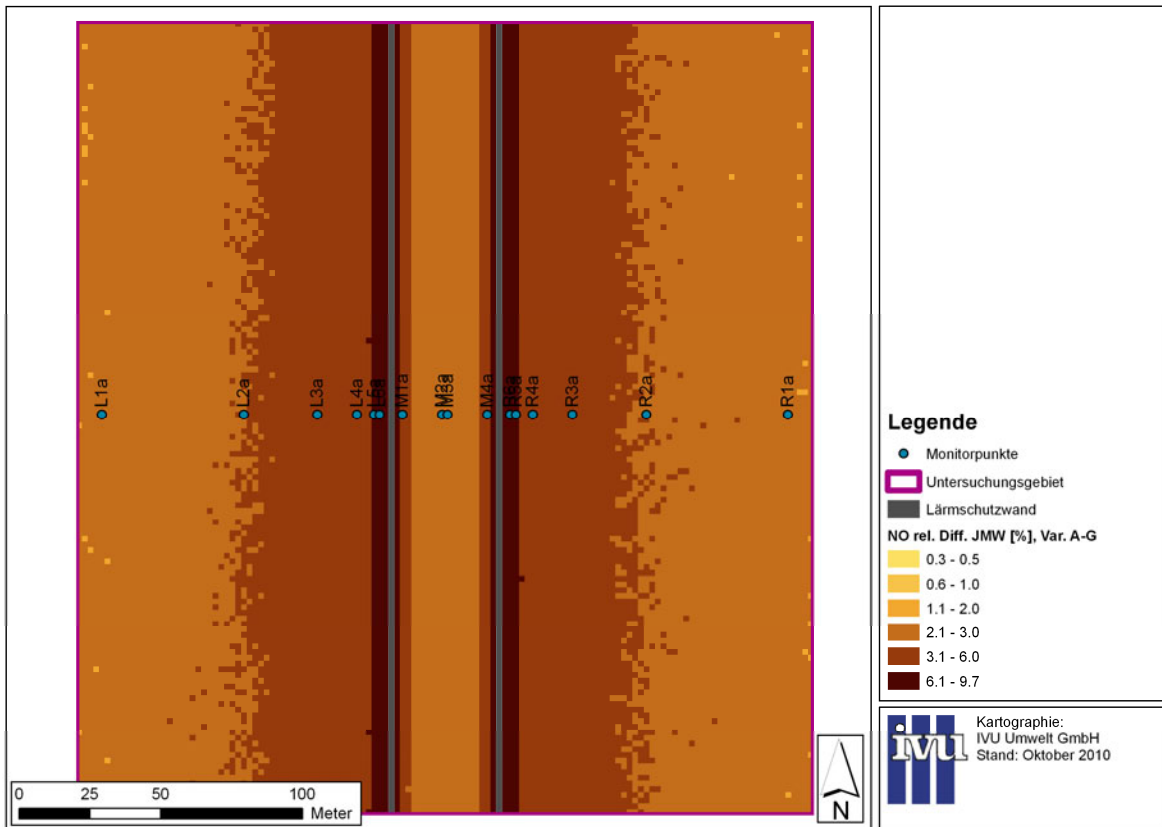


Bild 5.24: Relative Differenzen der NO-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration A und G, Höhe 1.5 m über Grund.

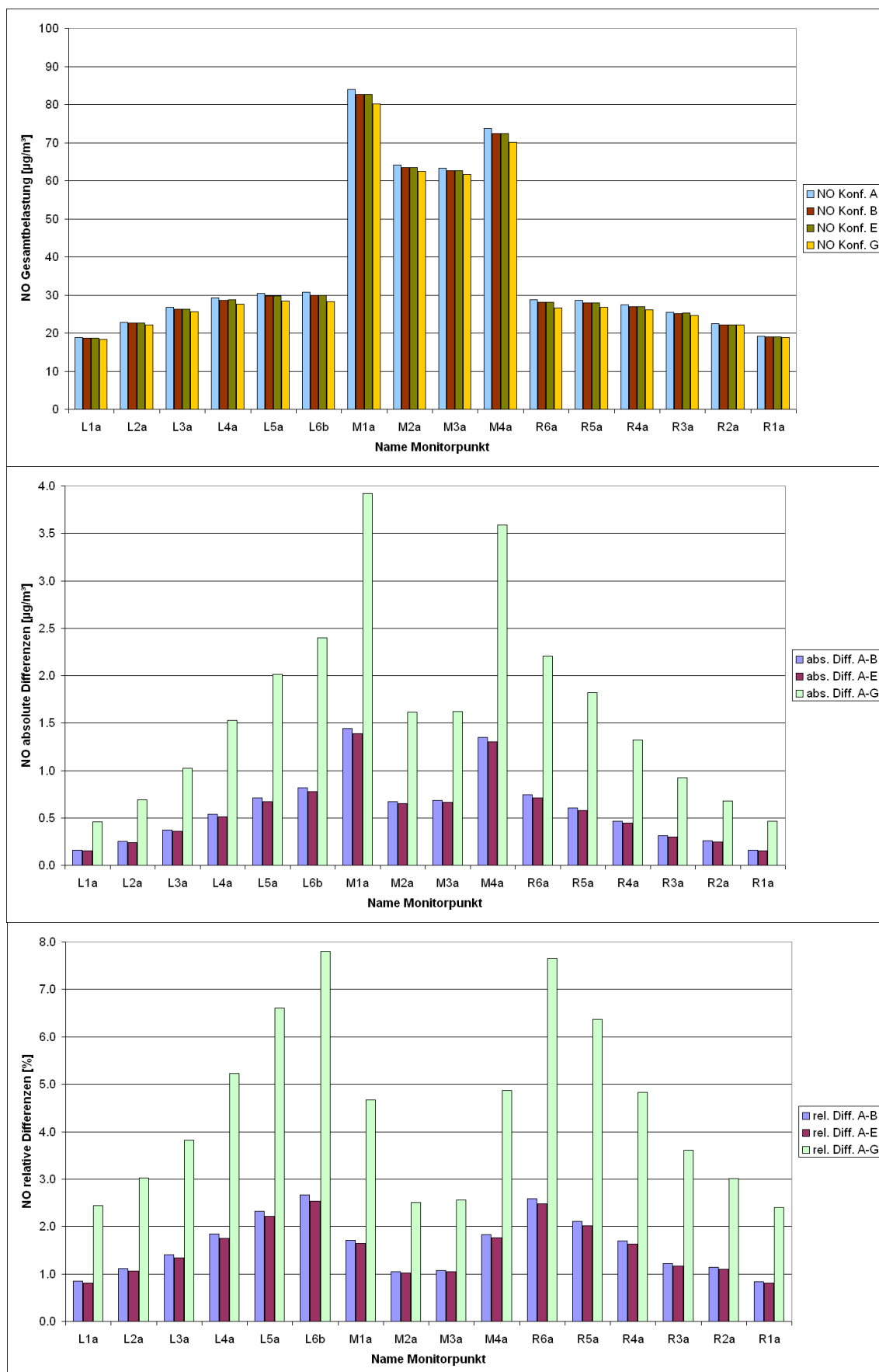


Bild 5.25: Ergebnisse an den Monitorpunkten. Oben: NO-Gesamtbelastung der Konfigurationen mit LSW. Mitte: Absolute Differenzen der Konfigurationen B, E, G zu A. Unten: Zugehörige relative Differenzen.

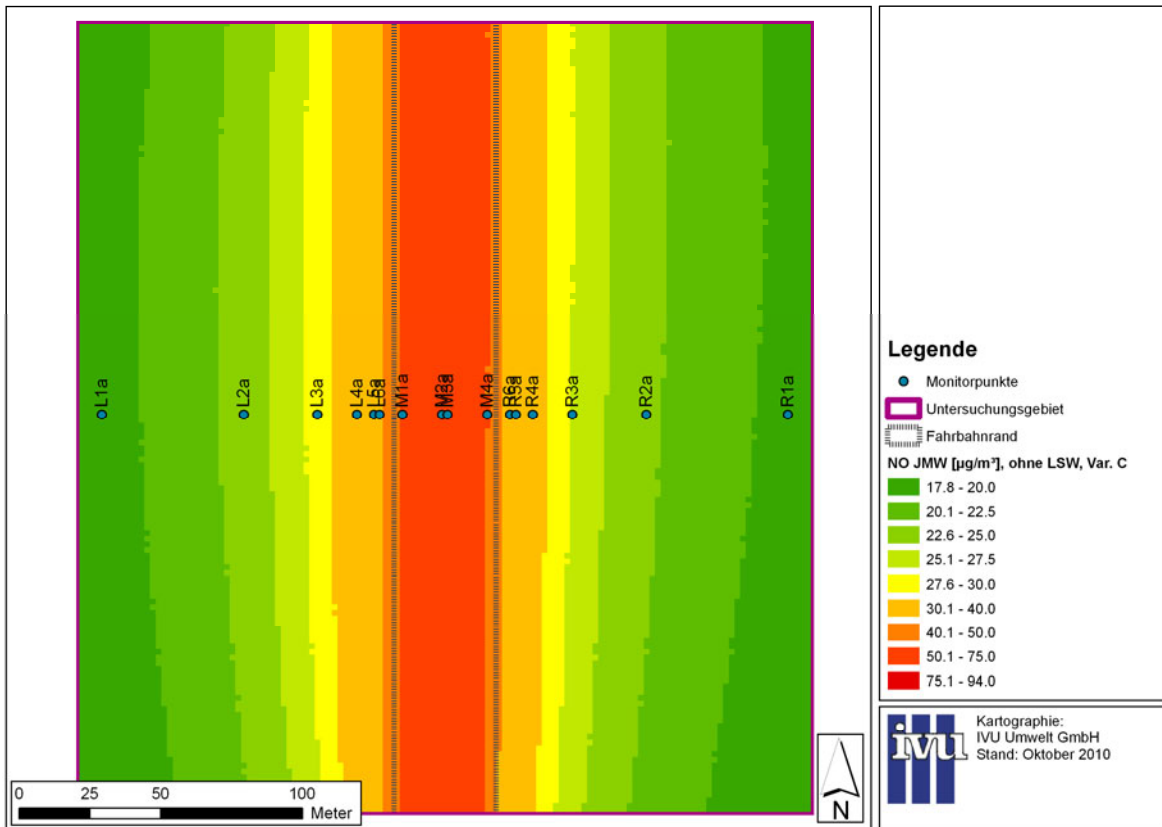


Bild 5.26: Jahresmittel der NO-Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration C, Höhe 1.5 m über Grund.

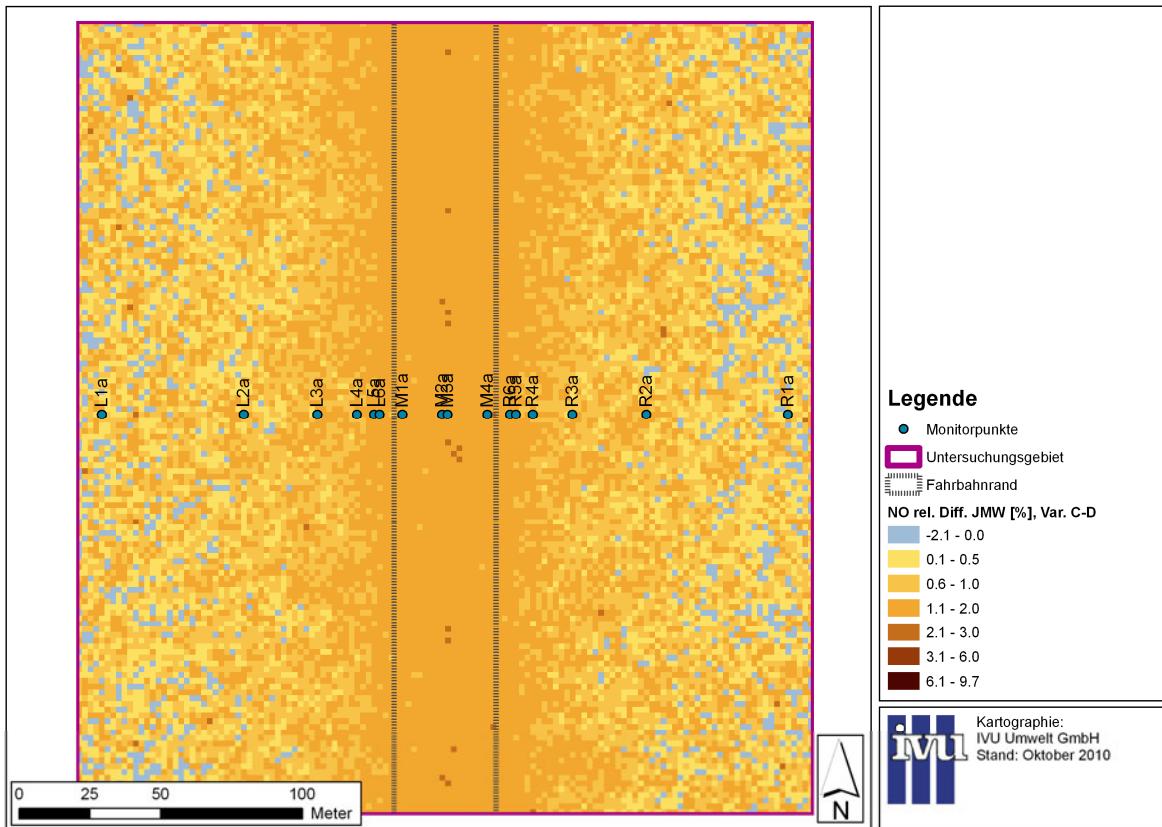


Bild 5.27: Relative Differenzen der NO-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und D, Höhe 1.5 m über Grund.

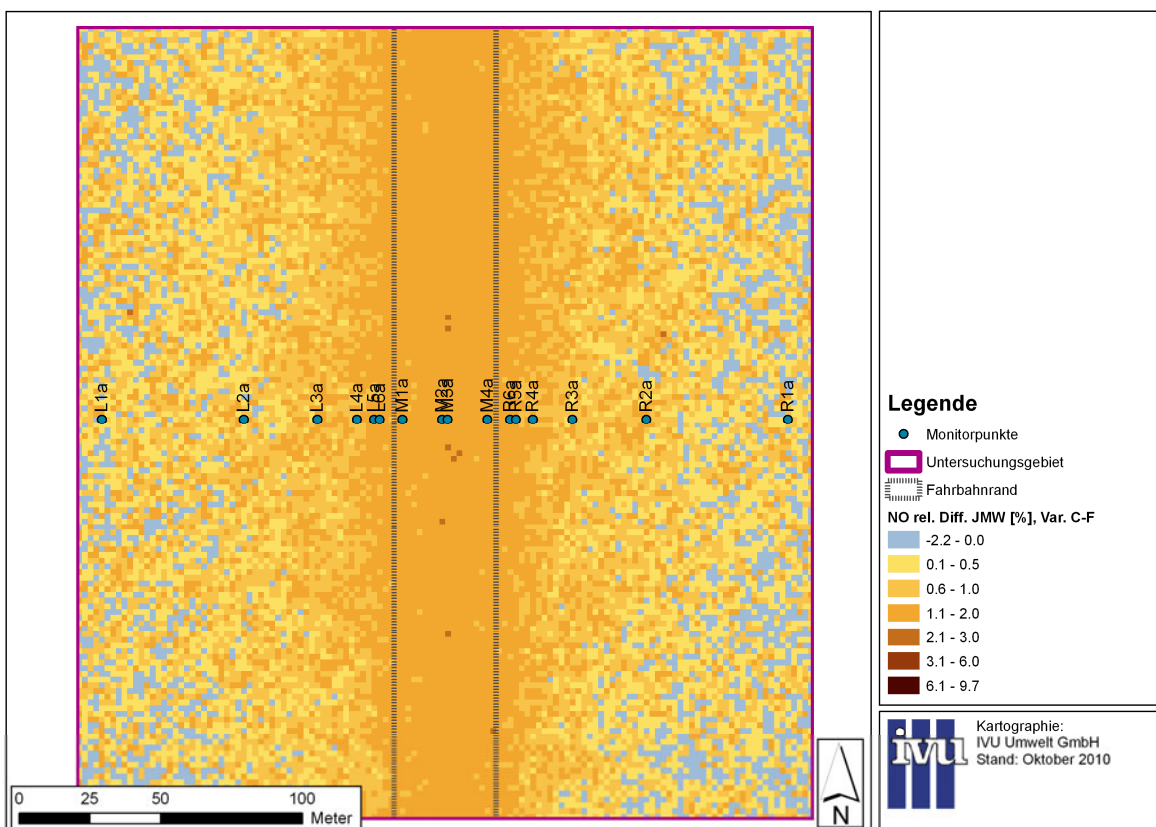


Bild 5.28: Relative Differenzen der NO-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und F, Höhe 1.5 m über Grund.

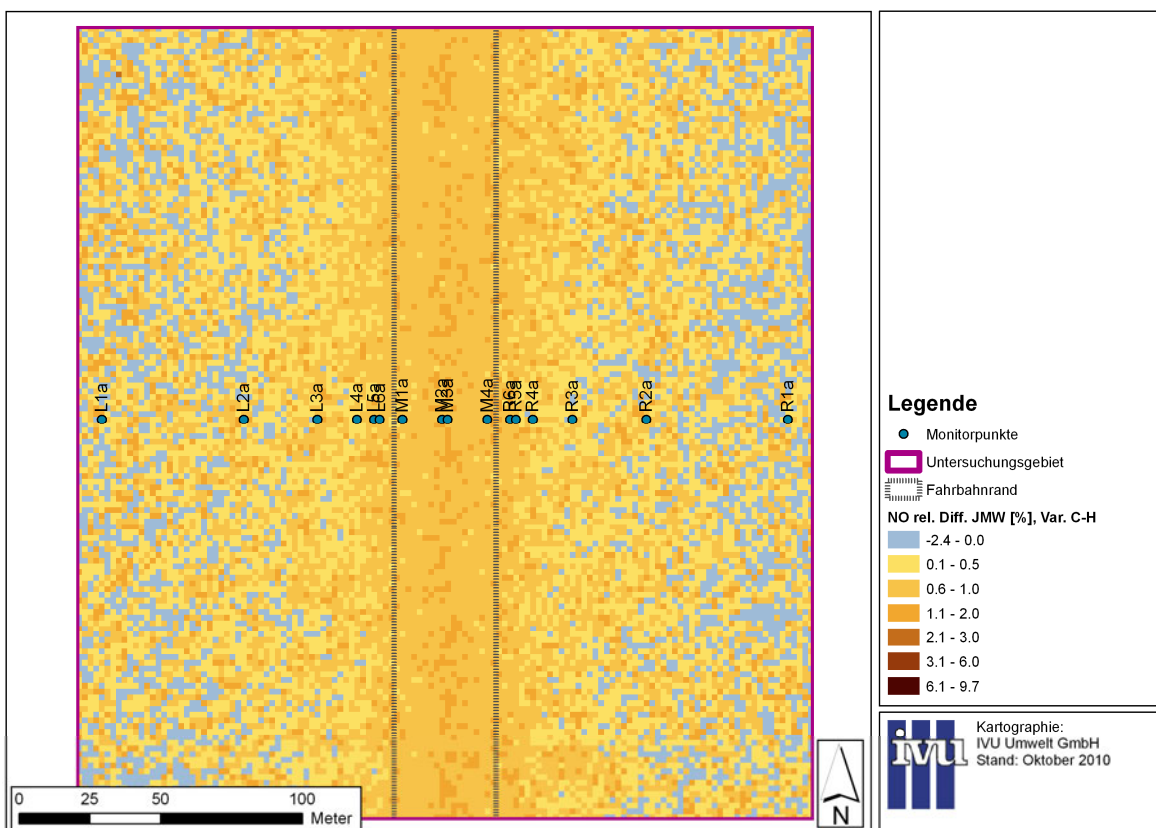


Bild 5.29: Relative Differenzen der NO-Gesamtbelastung zwischen Konfiguration C und H, Höhe 1.5 m über Grund.

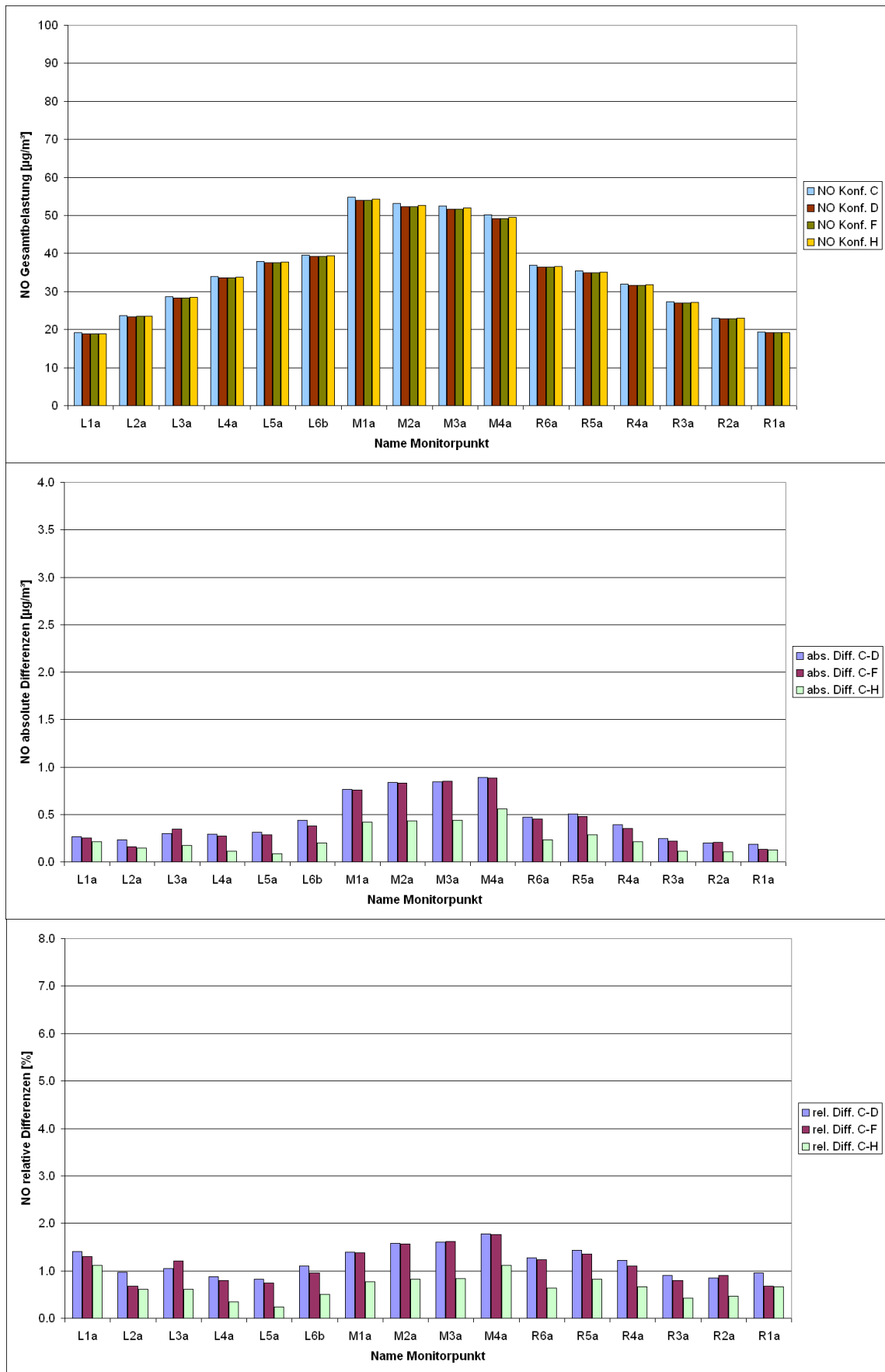


Bild 5.30: Ergebnisse an den Monitorpunkten. Oben: NO-Gesamtbelastung der Konfigurationen ohne LSW. Mitte: Absolute Differenzen der Konfigurationen D, F, H zu C. Unten: Zugehörige relative Differenzen.

5.3 Saisonbezogene Ergebnisse

Im Folgenden werden nur die Ergebnisse für NO_x betrachtet, da sich zum einen die Ergebnisse von NO_2 und NO strukturell nicht wesentlich von NO_x unterscheiden (Kapitel 5.2) und zum anderen der Romberg-Ansatz nur bedingt auf saisongemittelte Werte anwendbar ist. Am Beispiel der Konfigurationen A und B wird in diesem Kapitel der Einfluss der Saison und damit hauptsächlich des Sonnenstandes bzw. der UV-A-Intensität auf die Minderungswirkung photokatalytisch wirksamer Oberflächen auf die Stickoxidkonzentration in der Luft diskutiert. Untersucht wurden die Mittelwerte der Quartale November bis Januar, Februar bis April, Mai bis Juli und August bis Oktober. Das Winterquartal setzt sich dabei aus den genannten Monaten des Jahres 2008 zusammen und ist daher zeitlich nicht zusammenhängend. Die Quartale wurden so gewählt, dass sie weitgehend symmetrisch zum Höchst- bzw. Tiefststand der Sonne im Juni bzw. im Dezember sind.

Bild 5.31 zeigt die NO_x -Gesamtbelastung für Konfiguration A als Mittelwert über das Winterquartal November-Januar, Bild 5.32 die zugehörigen relativen Differenzen der Konfiguration B bezogen auf A. Positive Werte bedeuten eine Abnahme gegenüber A. Ausgewertet wurde wie für die Jahresmittelwerte in Kapitel 5.2 die Modellschicht 1 m – 2 m über Grund. Die asymmetrische Verteilung der NO_x -Gesamtbelastung in Bild 5.31 und für das weiter unten beschriebene Frühjahrs- und Herbstquartal ist in der Asymmetrie der Windrichtungsverteilung der meteorologischen Zeitreihe für das jeweilige Quartal begründet. Die relativen Differenzen sind im Winterquartal sehr niedrig und liegen mit maximal 1 % im Bereich des in Kapitel 5.2 diskutierten statistischen Fehlers der Modellergebnisse.

In Bild 5.33 und Bild 5.34 sind die Modellergebnisse der NO_x -Gesamtbelastung für Konfiguration A als Mittelwert über das Frühjahrsquartal Februar bis April sowie die relativen Differenzen der Konfiguration B bezogen auf A dargestellt. Das Maximum der relativen Differenzen liegt mit über 3 % Reduktion über der maximalen relativen Differenz des Jahresmittelwerts (Bild 5.2), dieser Wert wird jedoch nur an wenigen Stellen an der Außenseite der westlichen Lärmschutzwand erreicht. Ab etwa 10 m bis 25 m Entfernung von der Lärmschutzwand ergeben sich die Differenzen zur Konfiguration A ohne photokatalytische Oberflächen zu < 1 %.

Die stärkste Minderungswirkung ergibt sich erwartungsgemäß im Sommerquartal (Bild 5.36) mit rund 5 % im Maximum und 1 % - 2 % in rund 50 m Abstand zur Lärmschutzwand. Gleichzeitig weist das Sommerquartal die niedrigste NO_x -Gesamtbelastung der vier Quartale auf (Bild 5.35), dies wird wesentlich durch das angesetzte Vorbelastungsniveau (Tab. 3.7) mitbedingt.

Das Herbstquartal (Bild 5.37 und Bild 5.38) unterscheidet sich nur wenig vom Frühjahrsquartal. Wie dort ergeben sich ab etwa 10 m bis 25 m Entfernung von der Lärmschutzwand die Differenzen zur Konfiguration A ohne photokatalytische Oberflächen zu < 1 %. Das Maximum der relativen Differenzen ist mit rund 2.5 % Reduktion etwas geringer als im Frühjahrsquartal.

Die Untersuchung der jahreszeitlich gemittelten NO_x -Werte zeigt den Einfluss der UV-A-Intensität auf den Stickoxidabbau. Wie erwartet ist die Minderungswirkung photokatalytischer Oberflächen im Sommer am größten und im Winter zumindest für die in Konfiguration B verwendeten Parameter vernachlässigbar klein.

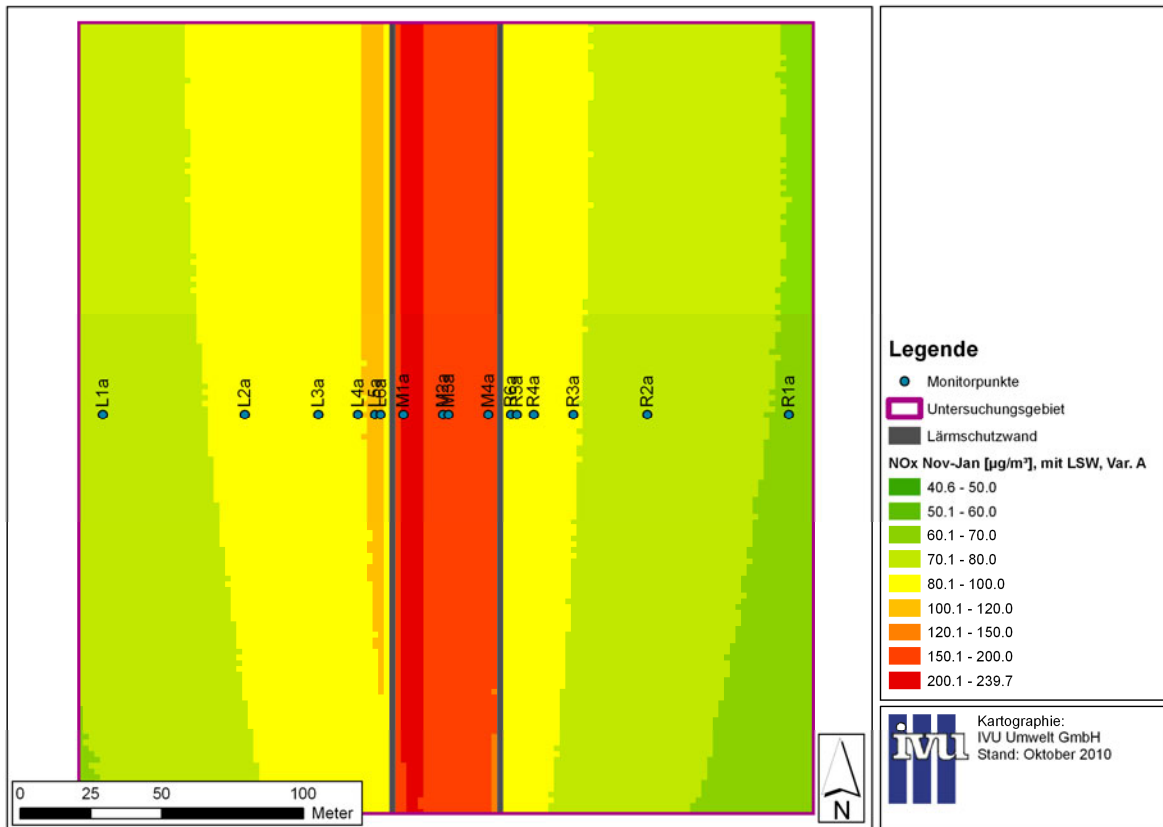


Bild 5.31: Mittelwert November bis Januar der NO_x -Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration A, Höhe 1.5 m über Grund.

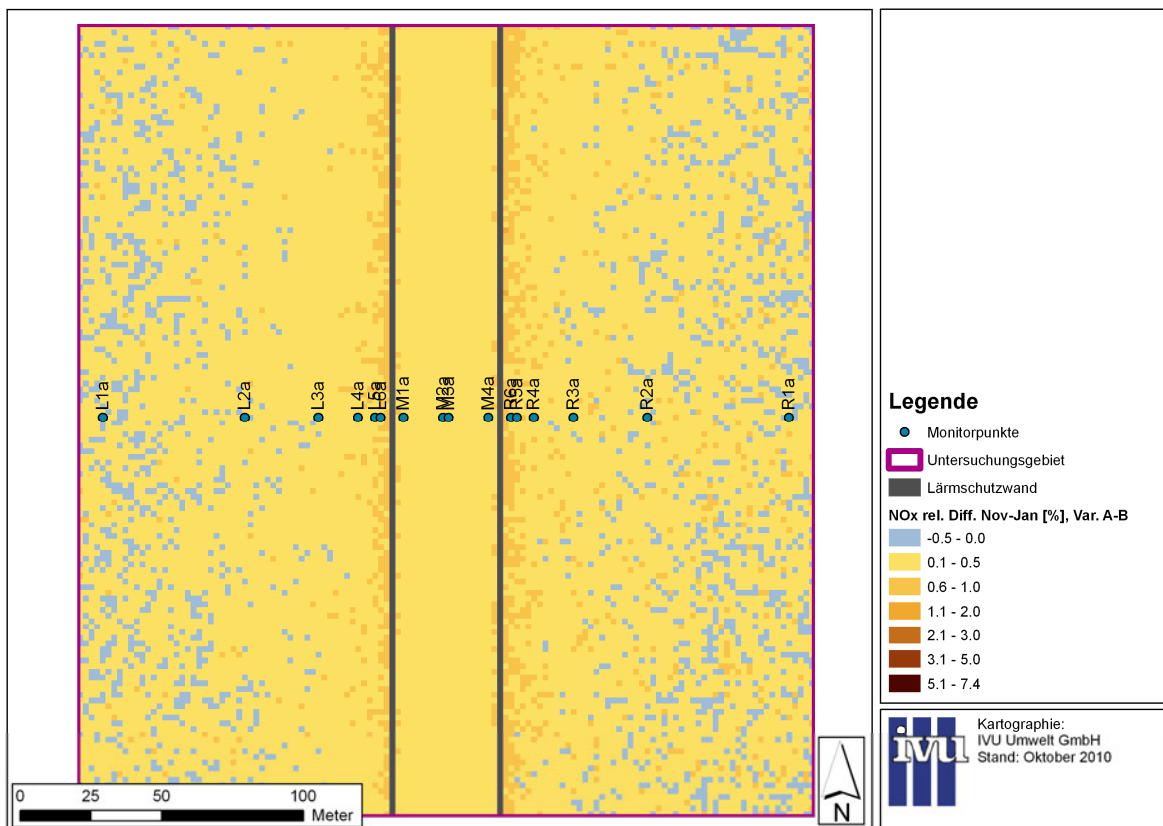


Bild 5.32: Relative Differenzen der NO_x -Gesamtbelastung November bis Januar zwischen Konfiguration A und B, Höhe 1.5 m über Grund.

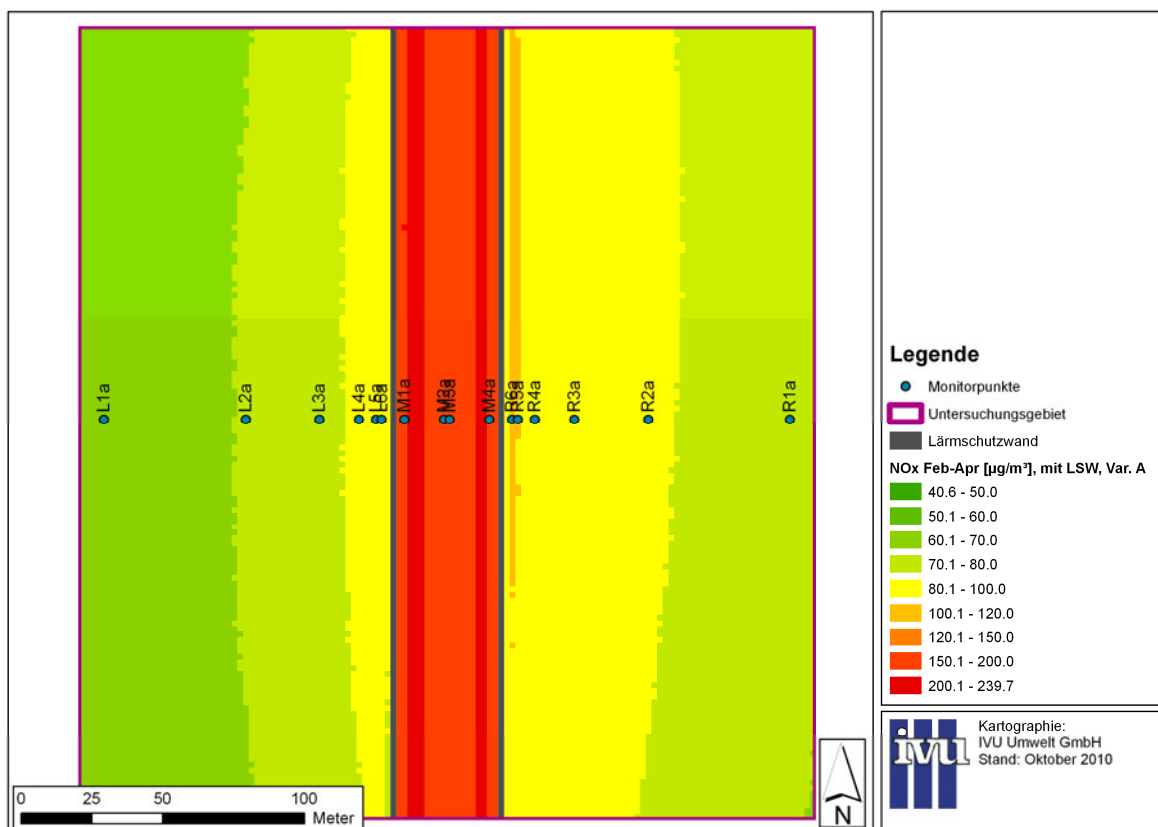


Bild 5.33: Mittelwert Februar bis April der NO_x-Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration A, Höhe 1.5 m über Grund.

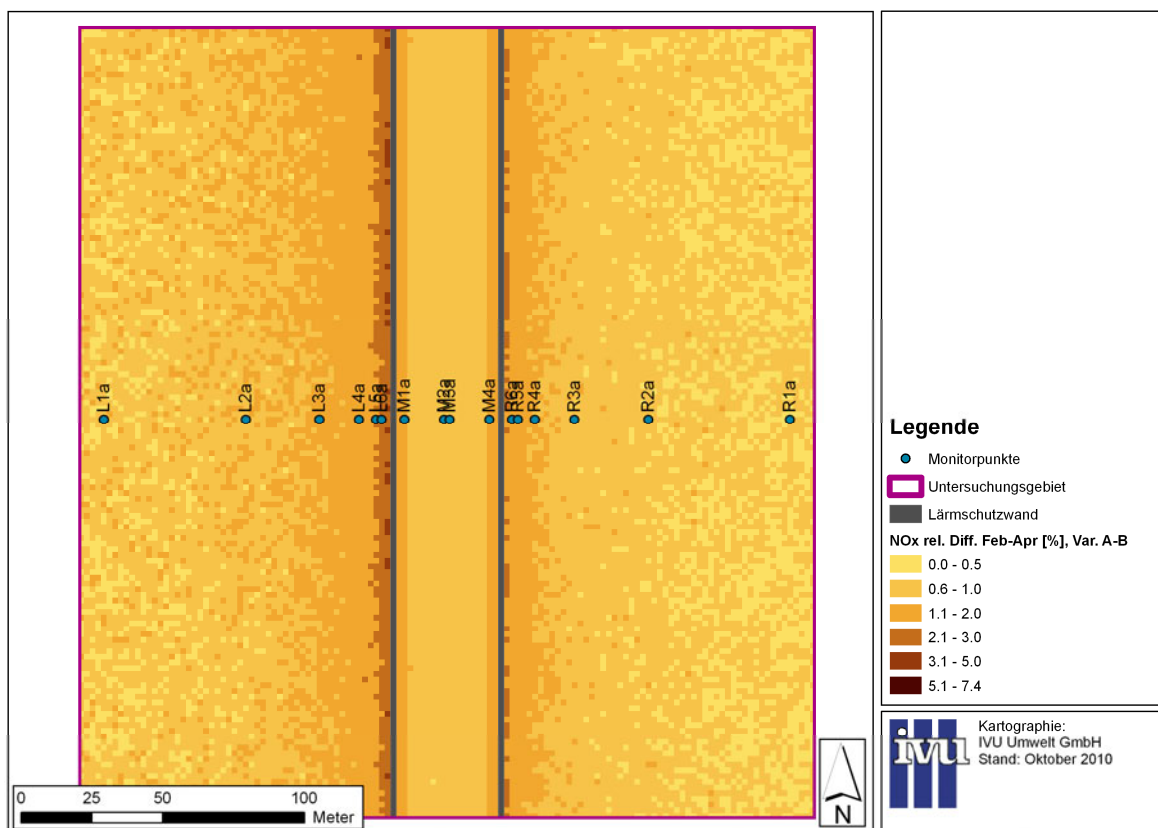


Bild 5.34: Relative Differenzen der NO_x-Gesamtbelastung Februar bis April zwischen Konfiguration A und B, Höhe 1.5 m über Grund.

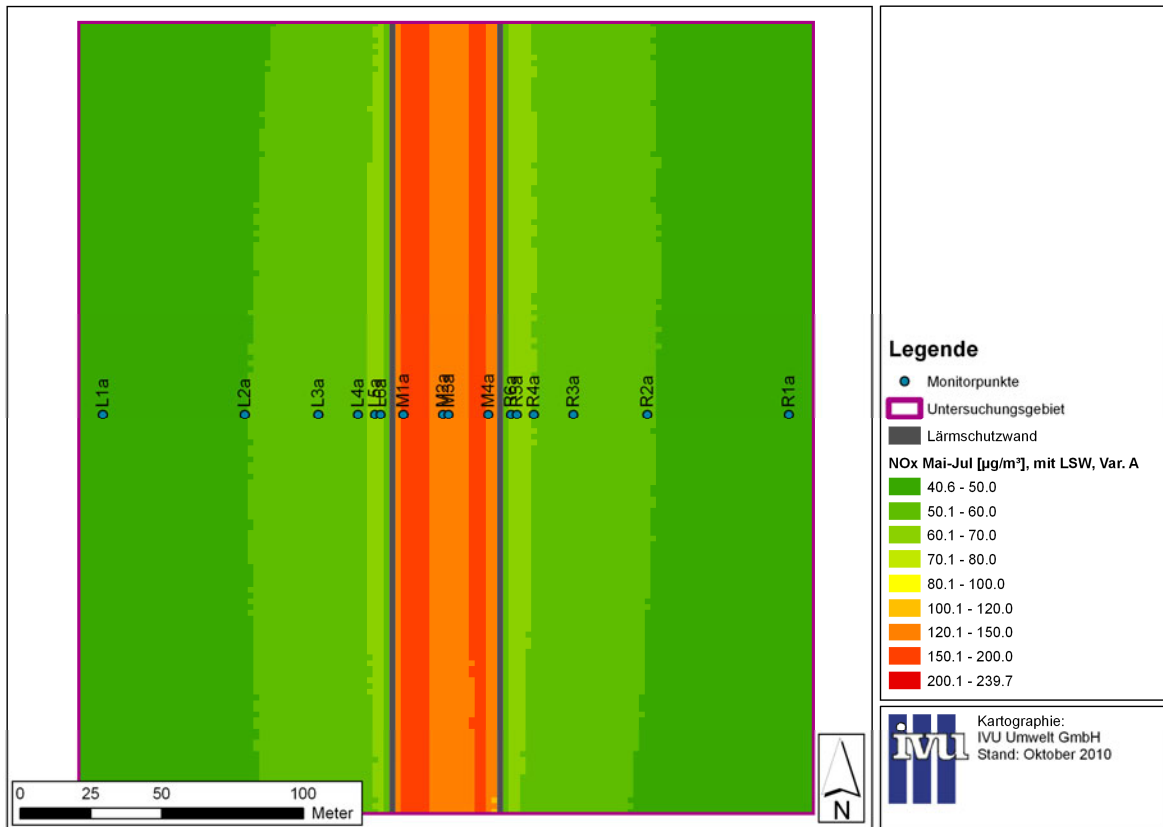


Bild 5.35: Mittelwert Mai bis Juli der NO_x-Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration A, Höhe 1.5 m über Grund.

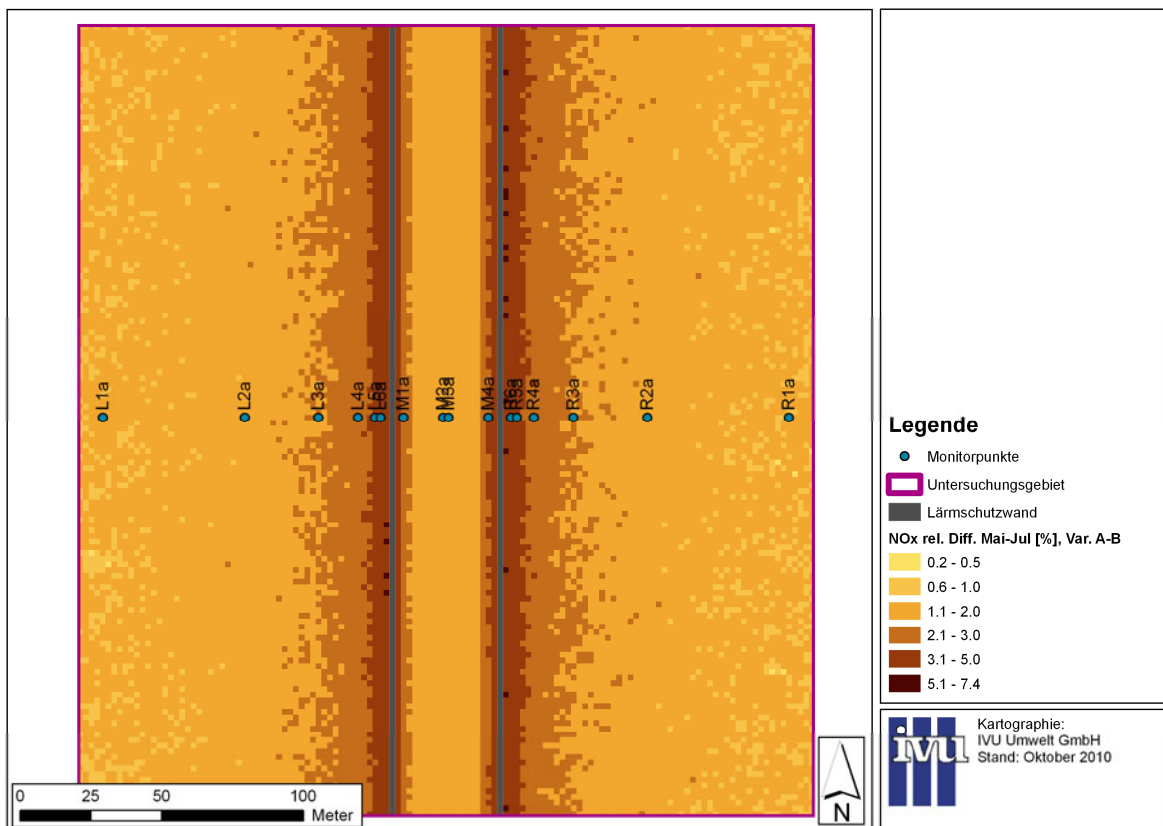


Bild 5.36: Relative Differenzen der NO_x-Gesamtbelastung Mai bis Juli zwischen Konfiguration A und B, Höhe 1.5 m über Grund.

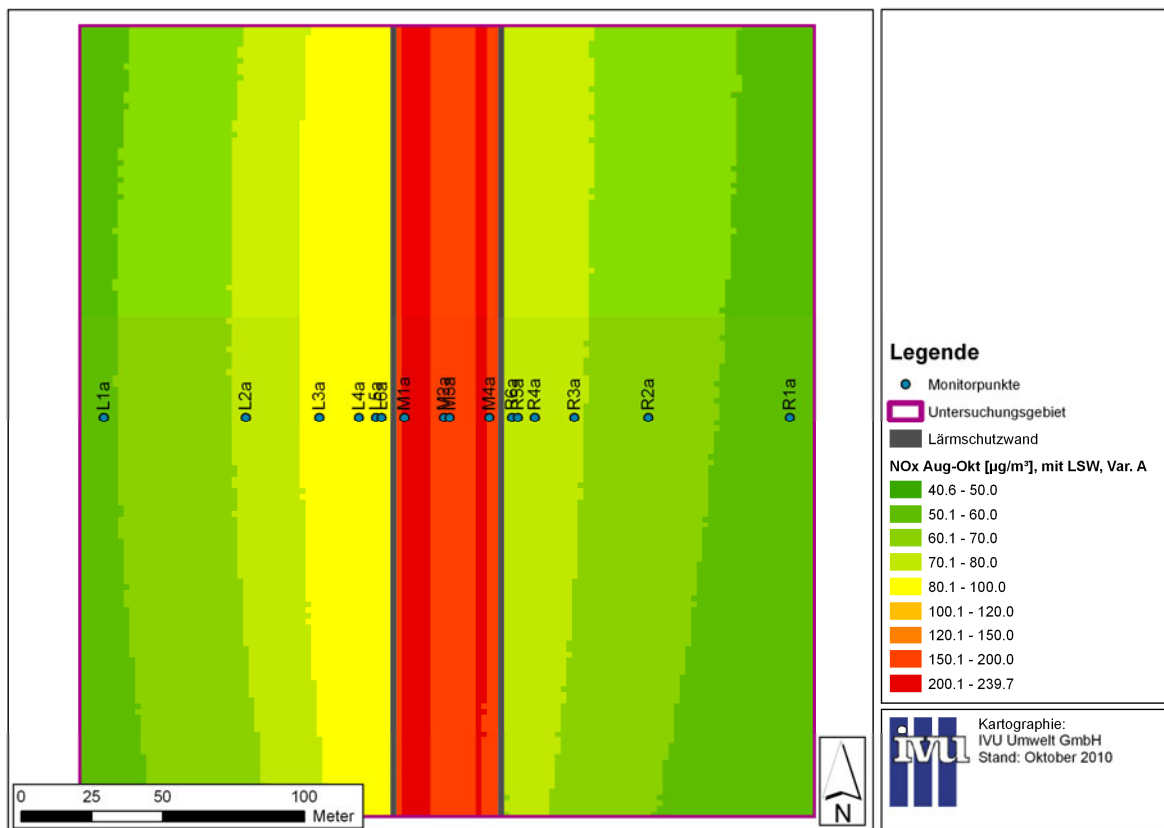


Bild 5.37: Mittelwert August bis Oktober der NO_x -Gesamtbelastung im Untersuchungsgebiet für Konfiguration A, Höhe 1.5 m über Grund.

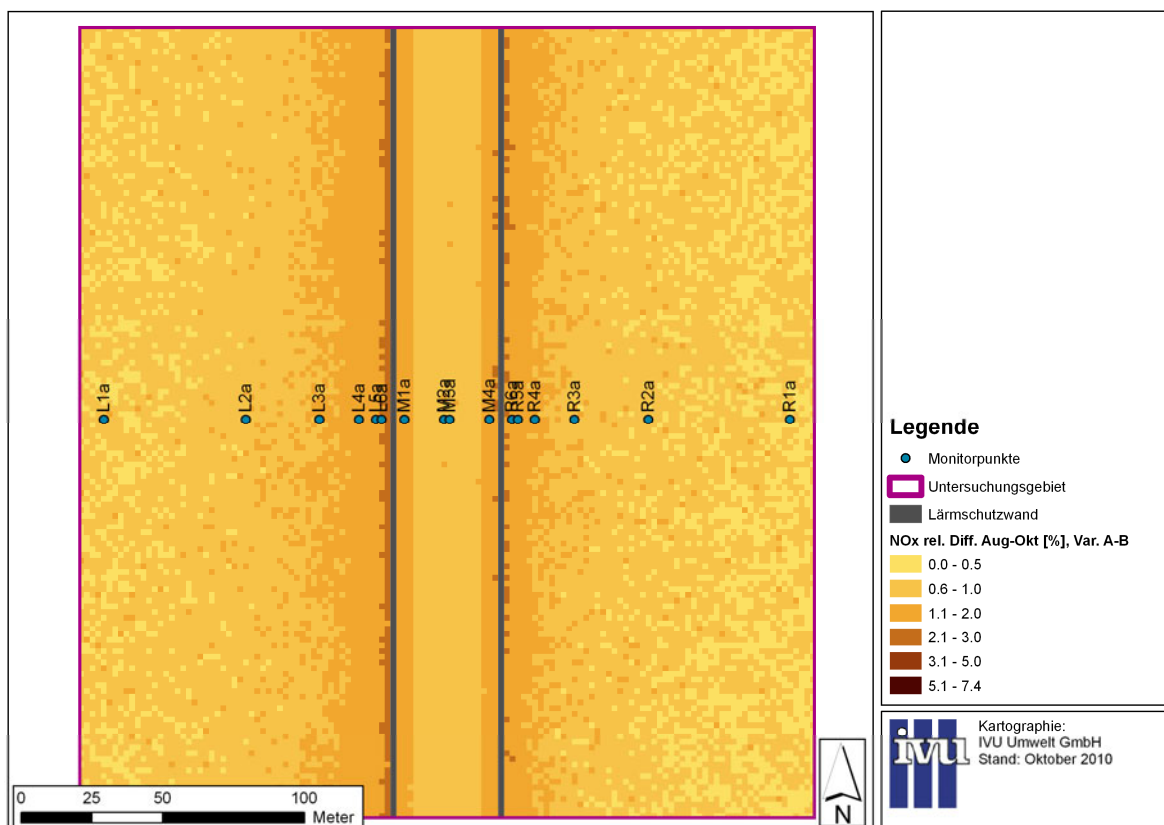


Bild 5.38: Relative Differenzen der NO_x -Gesamtbelastung August bis Oktober zwischen Konfiguration A und B, Höhe 1.5 m über Grund.

5.4 Tagesgang

Eine ähnliche Untersuchung wie für die saisonbezogene Ergebnisse in Kapitel 5.3 wurde für einen jahresgemittelten Tagesgang der NO_x -Gesamtbelastung durchgeführt. Der Tagesgang wurde für den Monitorpunkt L4a in 11 m Entfernung von der westlichen Lärmschutzwand für die Konfigurationen A und B erstellt.

Bild 5.39, oben, gibt den Tagesgang der NO_x -Gesamtbelastung für die beiden Konfigurationen an, sowie den jahresgemittelten Tagesgang der Depositionsgeschwindigkeit aus Konfiguration B, der eng korreliert ist mit dem entsprechenden Tagesgang der UV-A-Intensität. In Bild 5.39, unten, werden die zugehörigen absoluten und relativen Differenzen dargestellt. Es wird deutlich, dass die

Maxima der NO_x -Gesamtbelastung im Mittel dann auftreten, wenn die Depositionsgeschwindigkeit relativ gering ist. Zum Zeitpunkt der maximalen Depositionsgeschwindigkeit hingegen weist die NO_x -Gesamtbelastung ein lokales Minimum auf. Der Tagesgang der Differenzen zwischen den Konfigurationen, d. h. der Stickoxidminderung, hängt von der Interaktion zwischen NO_x -Gesamtbelastung und Depositionsgeschwindigkeit ab. Die größte Reduktion wird gegen 11:00 Uhr erzielt, zu einem Zeitpunkt, zu dem die höchste NO_x -Gesamtbelastung bei hoher Depositionsgeschwindigkeit auftritt. Mit sinkender NO_x -Gesamtbelastung nehmen trotz hoher Depositionsgeschwindigkeiten die Differenzen und damit die Stickoxidminderung ab. Die Stickoxidminderung zur Abendspitze der NO_x -Gesamtbelastung wird dann von der sinkenden Depositionsgeschwindigkeit abgeschnitten.

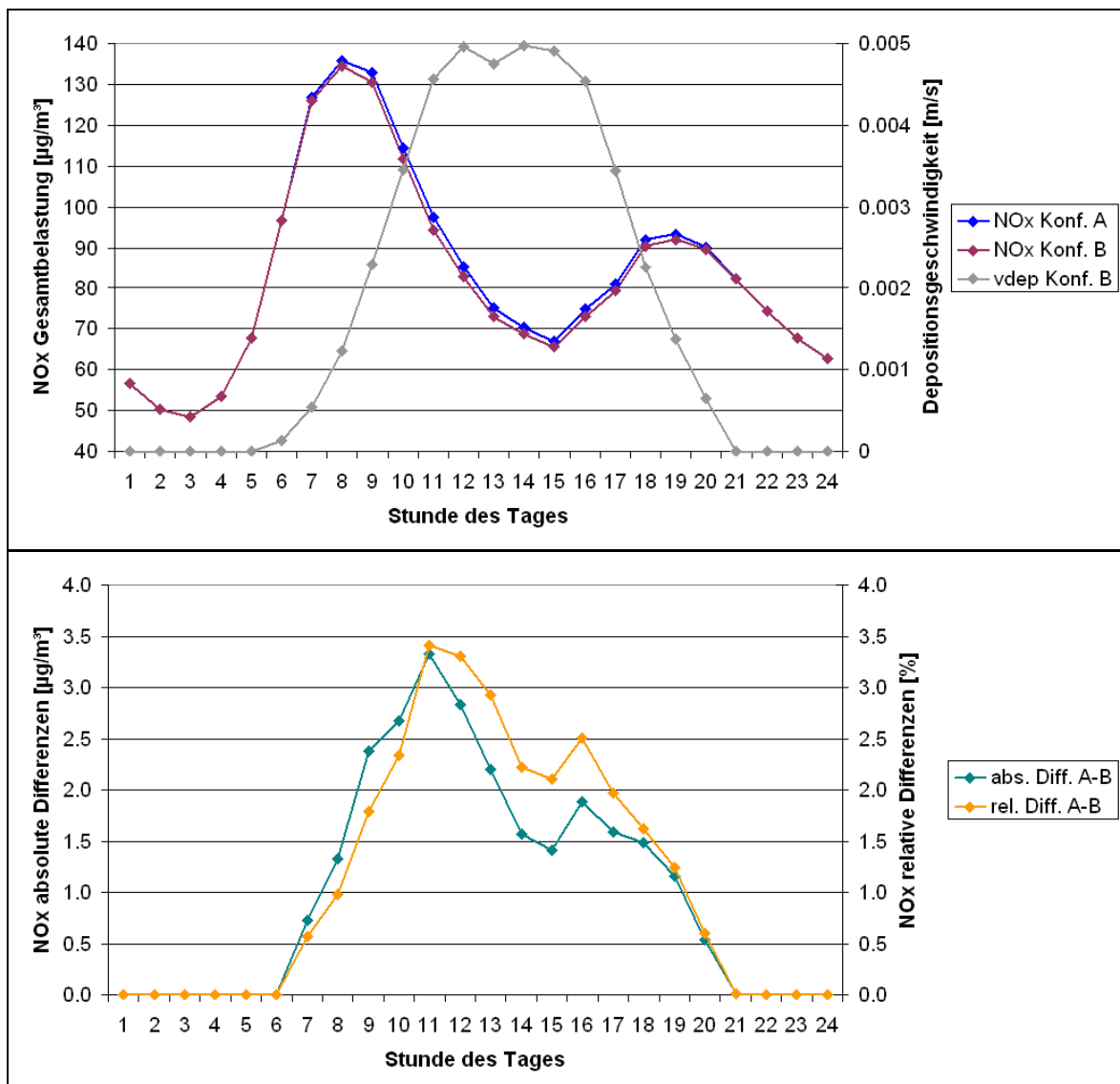


Bild 5.39: Jahresgemittelter Tagesgang an Monitorpunkt L4a. Oben: NO_x -Gesamtbelastung für Konfigurationen A und B. Unten: Absolute und relative Differenzen der Konfigurationen A und B.

6 Zusammenfassung

Um die Wirksamkeit photokatalytisch aktiver Oberflächen hinsichtlich der Stickoxidminderung in der Umgebungsluft in der Realität zu überprüfen, ist von Seiten der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) geplant, In-situ-Untersuchungen an einem Autobahnabschnitt durchzuführen. Zur Dimensionierung der In-situ-Untersuchungen wurde im Projekt „Numerische Simulation der Stickoxidminderung durch photokatalytische Oberflächen an Verkehrswegen“, zu dem hiermit der Schlussbericht vorliegt, auf der Basis von dreidimensionalen, mikroskaligen Modellrechnungen für verschiedene Konfigurationen eines Autobahnabschnitts abgeschätzt, welchen Einfluss photokatalytische Oberflächen auf die Stickstoffkonzentration in der Luft haben. Der Stickoxidabbau durch photokatalytische Oberflächen wurde dabei im Modell durch einen Depositionsprozess beschrieben. Einer der Arbeitsschwerpunkte im Projekt war daher die Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit. Als wesentliche Einflussgröße auf die Deposition wurde die UV-A-Intensität berücksichtigt. Die Modellrechnungen wurden als stündliche Zeitreihen für das Bezugsjahr 2008 durchgeführt.

Als Eingangsdaten für die Modellrechnungen wurden reale Verkehrs-, Meteorologie- und Vorbelastungsdaten aus dem Bezugsjahr 2008 verwendet. Es wurde ein Modellgebiet mit einem fiktiven, sechsstreifigen Autobahnabschnitt erstellt. Aus den Verkehrsdaten wurden mit dem Emissionsmodell IMMIS^{em} 5.1 auf Basis des HBEfa 3.1 die stündlichen Zeitreihen der NO_x-Emissionen, die in die Ausbreitungsmodellierung eingehen, spurfein berechnet. Die Zeitreihen der UV-A-Intensität für die verschiedenen Konfigurationen wurden nach VDI 3789 Blatt 3 aus einer gemessenen Zeitreihe der Globalstrahlung in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Lärmschutzwände bzw. der Fahrbahnoberfläche zur Einfallrichtung der direkten Strahlung im Tagesverlauf ermittelt.

Zur Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit wurde zunächst eine Hersteller- und Literaturrecherche durchgeführt, die eine sehr heterogene Datenbasis ergab. Um die Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf den Feldmaßstab zu ermöglichen, wurde die Depositionsgeschwindigkeit nach VDI 3782 Blatt 5 als Summe von Teilwiderständen berechnet. Für geeignete Laborversuche der Hersteller und aus der Literatur, z. B. nach ISO 22197-1:2007, wurde mit Hilfe des Impulssatzes und den Gleichungen für eine laminare Spaltströmung der aerodynamische und der quasi-laminare Teilwiderstand im Labor bestimmt. Daraus wurde der photokatalytische Teilwiderstand im Labor abgeleitet

und mit Hilfe der Zeitreihe der UV-A-Intensität auf den Feldmaßstab übertragen. Der aerodynamische und der quasi-laminare Teilwiderstand im Feld wurden nach VDI 3782 Blatt 5 mit Hilfe der meteorologischen Zeitreihe bestimmt. Aus der Summe der Teilwiderstände im Feld wurden die Zeitreihen der Depositionsgeschwindigkeit im Feld für die verschiedenen Konfigurationen berechnet.

Die Modellrechnungen wurden mit dem Ausbreitungsmodell LASAT durchgeführt, das im Rahmen des Projekts durch das Ingenieurbüro Janicke um die Funktionalität der Deposition an Flächen von Bauwerken erweitert wurde.

Es wurden acht verschiedene Konfigurationen A bis H modelliert, je vier mit und vier ohne Lärmschutzwände entlang der Fahrbahn. In beiden Fällen wurde je ein Basisfall ohne photokatalytisch aktive Oberflächen berechnet (Konfigurationen A und C). Für die Lärmschutzwände wurden die UV-A-Zeitreihen einmal für in Nord-Süd-Richtung (Konfiguration B) und einmal für in Ost-West-Richtung (Konfiguration E) ausgerichtete Wände berechnet. Als Drittes wurde davon ausgegangen, dass die Lärmschutzwand zu jeder Tagesstunde mit 10 W/m² bestrahlt wird (Konfiguration G). Für die Fahrbahnoberflächen wurden zum einen bei gleicher Depositionsgeschwindigkeit zwei unterschiedlich große photokatalytisch wirksame Flächen angesetzt (Konfigurationen D und F) und zum anderen bei gleicher photokatalytisch wirksamer Fläche zwei unterschiedlich hohe Depositionsgeschwindigkeiten (Konfigurationen D und H).

Anhand der Modellergebnisse wurden zunächst die deponierten, d. h. abgebauten Massen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Ausrichtung der Lärmschutzwand zur Sonneneinstrahlung keinen nennenswerten Effekt auf die deponierte Masse hat, sehr wohl aber die zeitliche Verteilung der UV-A-Intensität und damit der Depositionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur zeitlichen Verteilung der Konzentration. Weiterhin wurde anhand der Zeitreihen der Teilwiderstände selbst als auch anhand der deponierten Massen gezeigt, dass mit den verwendeten Parametern der Depositionsprozess durch den photokatalytischen Widerstand limitiert wird. Der Anteil der deponierten an der emittierten Masse ist für alle Konfigurationen mit < 1 % gering.

Die Betrachtung der Jahresmittelwerte der NO_x-Gesamtbelastung ergab, dass für den Bereich bis rund 30 m Abstand von der Fahrbahn die Lärmschutzwände selbst die effektivste Methode zur Senkung der Konzentrationen sind. Die photokatalytische Behandlung der Lärmschutzwände führte unter realistischen Bedingungen zu einer Stick-

oxidminderung von rund 2.5 % im Nahbereich der Lärmschutzwände, in Abhängigkeit von der Konfiguration. Die höchsten Reduktionen von etwas über 7 % wurden mit Konfiguration G erzielt, die eine obere Abschätzung auf Basis einer über den Tag konstanten UV-A-Intensität von 10 W/m² darstellt. Interessant wäre hier, die Ergebnisse mit einer Modellrechnung zu vergleichen, die den gleichen Mittelwert der Depositionsgeschwindigkeit aufweist wie Konfiguration G, die aber zeitlich „regulär“ in Abhängigkeit von der UV-A-Intensität verteilt ist. Es wird vermutet, dass die Minderungswirkung in diesem Fall geringer ausfällt als für Konfiguration G.

Für die Konfigurationen mit photokatalytisch wirksamer Fahrbahnoberfläche wurden aufgrund der niedrigen Depositionsgeschwindigkeiten nur geringe Minderungen berechnet, die insbesondere mit steigendem Abstand zum Fahrbahnrand im Bereich des sehr niedrigen statistischen Fehlers der Modellergebnisse lagen. Insofern waren die Differenzbetrachtungen nur im Bereich der Fahrbahn und deren Nahbereich zu bewerten. Es wurde gezeigt, dass sich die Größe der photokatalytischen Oberfläche zwar auf die Gesamtsumme der deponierten bzw. abgebauten Masse auswirkt, nicht aber auf die Konzentrationen im Querschnitt, sofern die photokatalytische Fläche im Querschnitt gleich bleibt. Eine stärkere Reduktion der Konzentrationen im Querschnitt wäre demnach beispielsweise nur mit einer höheren photokatalytisch be-

handelten Lärmschutzwand zu erzielen, nicht mit einer längeren Lärmschutzwand.

Für die Jahresmittelwerte der NO₂- und NO-Gesamtbelastung ergaben sich ähnliche Aussagen, wobei die prozentuale Minderung für NO₂ niedriger und für NO höher ausfällt als für NO_x.

Eine Übersicht über die Ergebnisse für die verschiedenen Konfigurationen mit photokatalytisch aktiver Oberfläche gibt Tab. 6.1.

Weiterhin wurde anhand jahreszeitlich gemittelter NO_x-Gesamtbelastungswerte der Konfigurationen A und B der Einfluss der UV-A-Intensität im Jahresgang auf den Stickoxidabbau untersucht. Wie erwartet ist die Minderungswirkung photokatalytischer Oberflächen im Sommer am größten und im Winter zumindest für die in Konfiguration B verwendeten Parameter vernachlässigbar klein.

Abschließend wurde die Minderungswirkung photokatalytischer Flächen auf NO_x auf Basis der Ergebnisse für Konfiguration A und B im Tagesverlauf untersucht. Es wurde gezeigt, dass der Tagesgang der Minderungswirkung von der Interaktion zwischen NO_x-Gesamtbelastung und Depositionsgeschwindigkeit abhängt. Für die hier verwendete Modellkonfiguration ergab sich, dass die Maxima der NO_x-Gesamtbelastung im Mittel dann auftreten, wenn die Depositionsgeschwindigkeit relativ gering ist, und umgekehrt zum Zeitpunkt der maximalen Depositionsgeschwindigkeit die NO_x-Gesamtbelastung ein lokales Minimum aufweist.

Konfiguration	LSW	Fahrbahn	photokatalytische Oberfläche	Depositionsgeschwindigkeit	deponierte Masse NO _x [kg/a]	Anteil an emittierter Masse [%]	max. Minderung gegenüber A		
							NO _x [%]	NO ₂ [%]	NO [%]
B	behandelt	unbehandelt	Fläche LSW	Zeitreihe TS1	58.47	0.40	2.6	1.6	3.4
E	behandelt	unbehandelt	Fläche LSW	Zeitreihe TS2	57.72	0.39	2.4	1.5	3.2
G	behandelt	unbehandelt	Fläche LSW	Zeitreihe TS3	131.39	0.90	7.4	4.7	9.7
Konfiguration	LSW	Fahrbahn	photokatalytische Oberfläche	Depositionsgeschwindigkeit	deponierte Masse NO _x [kg/a]	Anteil an emittierter Masse [%]	max. Minderung gegenüber C		
							NO _x [%]	NO ₂ [%]	NO [%]
D	ohne	behandelt	Fläche FB1	Zeitreihe TS4	49.01	0.33	1.8	1.2	2.3
F	ohne	behandelt	Fläche FB2	Zeitreihe TS4	29.89	0.20	1.8	1.1	2.1
H	ohne	behandelt	Fläche FB1	Zeitreihe TS5	25.96	0.18	1.5	0.9	2.1

Tab. 6.1: Übersicht über die Ergebnisse für die verschiedenen Konfigurationen mit photokatalytisch aktiver Oberfläche

Literatur

39. BImSchV: Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV). In der Fassung vom 02.08.2010. BGBl. I S. 1065. 2010.
- BÄCHLIN, W.; BÖSINGER, R.; 2007: Aktualisierung des NO-NO₂-Umwandlungsmodells für die Anwendung bei Immissionsprognosen für bodennahe Stickoxidfreisetzung. 2007.
- BEELDENS, A.; 2007: Air purification by road materials: Results of the test project in Antwerp. In: Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials 8-9 October 2007, Florence, Italy.
- BERLAGE, W.; 1928: Zur Theorie der Beleuchtung einer horizontalen Fläche durch Tageslicht. Meteorologische Zeitschrift 45, S. 174-180. 1928.
- DÜRING, I.; BÄCHLIN, W.; 2009: Tendenzen der NO₂-Belastung im Land Brandenburg. Auftraggeber: Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg. Unter Mitarbeit von IFEU GmbH, Heidelberg, Planungsbüro Dr. Hunger, Dresden und National Environmental Research Institute (NERI), Roskilde, Dänemark. 2009.
- ERFURT, 2008: <http://www.erfurt.de/ef/de/service/aktuelles/sv/2008/1/28664.shtml>. Aktuelle Meldung vom 13.02.2008.
- FCN/IME, 2010: Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytisches Pflaster. Förderkennzeichen: AZ 25306-31. Abschlussbericht. F.C. Nüdling Betonelemente GmbH & Co. KG, Fulda, und Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmalleben. 2010.
- GUERRINI, G. L.; PECCATI, E.; 2007: Photocatalytic cementitious roads for depollution. In: Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials 8-9 October 2007, Florence, Italy.
- HMUELV, 2010: Luftreinhalteplan Fulda. Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. 2010.
- HÜSKEN, G.; HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H.; 2007: Comparative study on cementitious products containing titanium dioxide as photocatalyst. In: Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials 8-9 October 2007, Florence, Italy.
- HÜSKEN, G.; HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H.; 2009: Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. Building and Environment 44, S. 2463-2474. 2009.
- INFRAS, 2010: Handbuch Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs. HBEFA Version 3.1. Dokumentation in Vorbereitung. Auftraggeber: UBA Berlin, BAFU Bern, UBA Wien u. a. 2010.
- ISO 22197-1:2007: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -- Part 1: Removal of nitric oxide. 2007.
- IVU UMWELT, 2005: Ursachenanalyse für den Anstieg der NO₂-Immissionen an verkehrsnahen Messstellen. Endbericht. Auftraggeber: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie. 2005
- IVU UMWELT, 2009: Entwicklung eines parameterfreien Ansatzes zur Bestimmung des NO₂-Jahresmittelwertes im Straßenraum. 2. Freiburger Workshop "Luftreinhaltung und Modelle", 22.-23.6.2009, IVU Umwelt GmbH, Freiburg. 2009.
- IVU UMWELT, 2010: IMMIS^{em/luft/lärm} - Handbuch zur Version 5. IVU Umwelt GmbH Freiburg. 2010.
- JANICKE, 2010: Dispersion Model LASAT Version 3.1. Reference Book. Janicke Consulting. Januar 2010.
- KASTEN, F.; YOUNG, A.T.; 1989: Revised optical air mass tables and approximation formula. Applied Optics 28 Nr. 22, S. 4735-4738. 1989.
- KLEFFMANN, J.; KURTENBACH, R.; WIESEN, P.; 2008: Untersuchung des Abbauverhaltens atmosphärischer Spurenstoffe durch TiO₂-dotierte Gebäudefarben (StoPhotosan NOX). Abschlussbericht. Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C / Physikalische Chemie. Wuppertal, 2008.
- KRD L, 2000: Umweltmeteorologie - Atmosphärische Ausbreitungsmodelle - Partikelmodell. VDI-Richtlinie 3945 Blatt 3. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL. 2000.
- KRD L 2001: Umweltmeteorologie - Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre und Oberflächen - Berechnung der spektralen Bestrahlungsstärken im solaren Wellenlängenbereich. VDI-Richtlinie 3789 Blatt 3. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL. Düsseldorf, 2001.
- KRD L 2006: Umweltmeteorologie - Atmosphärische Ausbreitungsmodelle - Depositionsparameter. VDI-Richtlinie 3782 Blatt 5. Kommission Reinhaltung

- tung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL. Düsseldorf, 2006.
- LAMBRECHT, U.; (2006): Ursachen der hohen NO_2 -Belastung in Innenstädten. Beitrag von primärem NO_2 aus dem Abgas und der Ozonchemie. S. 25-35. In: Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL (Hrsg.): KRdL-Expertenforum "Feinstaub und Stickstoffdioxid". KRdL-Schriftenreihe Band 36. Düsseldorf, 2006. ISBN 978-3-931384-55-5.
- LANUV, 2008: <http://www.lanuv.nrw.de/luft/temes/heut/LOER.htm>. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV). Recklinghausen, 2009.
- LANUV, 2009: EU-Jahreskenngrößen 2008. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV). Recklinghausen, 2009.
- LOHMEYER, 2009: Numerische Bestimmung der photokatalytischen Wirksamkeit von speziellen Dispersionsfarben auf die städtische Luftqualität. In: Lohmeyer aktuell, Nr. 21, Mai 2009.
- LUBW, 2007: Überprüfung der photokatalytischen Wirksamkeit von speziellen Dispersionsfarben der Fa. Sto AG zur Reduktion von Stickoxiden (Feldversuch). LUBW-Berichtsnr: 143-05/07, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. Im Auftrag der Fa. Sto AG, 79780 Stühlingen.
- MAGGOS, T.; KOTZIAS; D., BARTZIS, J. G.; LEVA, P.; BELLINTANI, A.; VASILAKOS, C.; 2005a: Investigations of TiO_2 -containing construction materials for the decomposition of NO_x in environmental chambers. In: Proceedings of the 5th Urban Air Quality Conference (UAQ5) 29-31 March 2005, Valencia, Spain.
- MAGGOS, T.; PLASSAIS, A. ; BARTZIS, J. G. ; VASILAKOS, C. ; MOUSSIOPOULOS, N. ; BONAFIOUS, L. ; 2005b : Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO_2 -mortar panels. In: Proceedings of the 5th Urban Air Quality Conference (UAQ5) 29-31 March 2005, Valencia, Spain.
- OVERMAN, H. T. J., 2009: Simulation model for NO_x distributions in a street canyon with air purifying pavement. Master Thesis, Department of Construction Management & Engineering, Faculty of Engineering Technology, University of Twente, Enschede, Niederlande.
- PICADA, 2006: PICADA Project, Performance Process Protocol, Deliverable 20, Version#2.
- GROWTH Project GRD1-2001-40449. January 2006.
- ROMBERG, E.; BÖSINGER, R.; LOHMEYER, A.; RUHNKE, R.; RÖTH, E. 1996: NO - NO_2 -Umwandlungsmodell für die Anwendung bei Immissionsprognosen für Kfz-Abgase. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 56 Nr. 6, S. 215-218. 1996.
- TREPTE, S.; WINKLER, P.; 2004: Langfristige Änderungen von relevanten meteorologischen Parametern mit Bezug zur UV-Strahlung. Abschlussbericht des Teilprojektes D 2 des Forschungsverbundes BayFORUV. Gefördert vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz. Förderkennzeichen 78b-8729-1999/62. Hohenpeißenberg, Mai 2004.
- TREPTE, S., 2010: Persönliche Kommunikation.

Bericht

Vergleich verschiedener Modellierungsprogramme zur Berechnung von Immissionen von Luftschadstoffen FE 02.305/2009/ERB

Schlussbericht

Vergleich verschiedener Modellierungsprogramme zur Berechnung von Immissionen von Luftschadstoffen FE 02.305/2009/ERB

Schlussbericht

(bast0312tio2)

Bearbeitung:

AVISO GmbH (Federführung):

Dr.-Ing. Christiane Schneider
Dipl.-Ing. Sabine Turhan
Michael Pelzer
Dipl.-Ing. Arnold Niederau

Ingenieurbüro Rau:

Dipl.-Ing. Matthias Rau
Fabian Hüftle

Aachen, März 2015

Im Auftrag der Bundesanstalt für Straßenwesen

AVISO GmbH

Am Hasselholz 15
52074 Aachen
Fon: +49 (0) 241 / 470358-0
info@avisogmbh.de
Fax: +49 (0) 241 / 470358-9

E-Mail:

<http://www.avisogmbh.de>



Kurzfassung

Ziel des Projektes war es, die Pilotstudie zur Untersuchung des NO_2 -Reduktionspotentials der TiO_2 -dotierten Lärmschutzwänden an der A1 mit Modellrechnungen zu begleiten.

Die wesentlichen Arbeitspunkte waren

- Analyse der Teststrecke an der A1 im Hinblick auf die Umsetzung in den Modellen;
- Ermittlung der Verkehrsbelastungen und Emissionen für die Teststrecke;
- Analyse der Messdaten im Hinblick auf den Vergleich mit den Ergebnissen der Modellrechnungen;
- Durchführung des Modellvergleichs mit mehreren ausgewählten Modellen ;
- Vergleich der Modellergebnisse mit den Ergebnissen der Messungen und
- Entwicklung eines Online-Monitoring-Tools auf Basis des ausgewählten Modells;

Ein wesentlicher Arbeitsschritt im Rahmen dieses Projektes war die Analyse und Auswertung der Immissionsmessungen innerhalb der Lärmschutzwände. Zum einen wurden die Messungen für die Modellvalidierung benötigt. Zum anderen wurde versucht, aus den gemessenen Daten einen NO_x -mindernden Effekt durch die TiO_2 -Beschichtung herauszuarbeiten. Dies war notwendig, um einen NO_x -mindernden Effekt, der sich bei den Modellrechnungen ergibt, bzgl. Plausibilität bewerten zu können. Als Fazit der Auswertungen konnte tendenziell eine leichte Wirkung einer Beschichtung für die Ostseite abgeleitet werden. Für die Westseite sind keine Tendenzen einer Wirkung erkennbar.

Die Ergebnisse des Modellvergleichs zeigen, dass die Immissionskonzentrationen an den vier Monitorpunkten stark durch die Strömungsstrukturen geprägt sind, die wiederum von der Querschnittsgeometrie abhängen. Das Konzentrationsniveau der jeweils in der Nachlaufzone in Lee der LSW liegenden Monitorpunkte hängt stark von den Dimensionen des sich ausbildenden Nachlaufwirbels ab. Die Modelle zeigen dabei teilweise deutliche Unterschiede.

Für das Monitoring-System wurden mit dem ausgewählten Modell Transmissionskoeffizienten (TMK) ermittelt, die es erlauben, für beliebige Anströmsituationen und Emissionsstärken direkt und schnell die Konzentrationen zu berechnen. Das Online-Monitoring-System erlaubt eine zeitnahe

Visualisierung der Messdaten und Berechnung von Modelldaten auf Stundenbasis.

Abstract

Goal of the project was the supplement of the pilot study initiated for the investigation of the NO_2 -reduction potential of TiO_2 coated noise barriers with numerical modeling analysis.

The main working points were

- analysis of the test track at the A1 with regards to the implementation in numerical models;
- determination of traffic volume and emission data for the test track;
- analysis of measuring data with regard to the comparison to the numerical modeling results;
- performance of the model comparison with preselected models;
- comparison of model results and measuring results;
- development of an online- monitoring tool based on the selected model;

A main working point in this project focused on the analysis of the measuring data taken at the measuring sites within the noise barriers. These data were needed first for the validation of model calculation results. Secondly the measuring data were analysed to investigate the NO_x reduction effect of the TiO_2 coating. This was necessary to estimate the NO_x reduction effect of the modeling calculations. As a conclusion of the measuring data analysis it can be stated that there could be assumed a small reduction effect for the eastside of the test track. No trend of a reduction effect could be seen for the westside.

The results of the model comparison show that the concentrations at the four monitoring points are strongly affected by streaming patterns, which are again depending on the cross section geometry. The concentration level at the monitoring points lying in the lee side of the noise barrier is strongly affected by the dimension of the wake vortex. The models show noticeable differences in this respect.

For the monitoring system transmission coefficients were calculated with the selected model. They allow direct and precise calculation of concentrations for arbitrary flow conditions and emissions. The online monitoring system allows real time visualization of measuring data and calculation of model data in an hourly resolution.

Inhalt

Kurzfassung	1	13	Ausblick	117
Inhalt	2	14	Literaturverzeichnis	118
1	Einleitung			3
2	Photokatalyse zur NO_x-Minderung			4
3	Projektkonzeption			5
3.1	Methodik			5
3.2	Vorgehensweise			5
3.3	Modifikationen Projektablauf			6
4	Teststrecke A1			9
4.1	Lage der Messeinrichtungen			9
4.2	Messquerschnitte			11
4.3	Unterschiede Messquerschnitte			13
5	Verkehrsdaten			15
5.1	Dauerzählstelle Holdorf			15
5.2	Automatische Verkehrszähleinrichtung			19
5.3	Verkehrsdatenbasis Teststrecke			23
6	Emissionen			27
6.1	Grundlagen			27
6.2	Ergebnisse			29
7	Messdaten			35
7.1	Umfang der Messungen			35
7.2	Aktivmessungen.....			36
7.2.1	Aufbereitung der Messdaten			36
7.2.2	Analyse der Messdaten			38
7.2.3	Effekte durch TiO ₂ -Beschichtung			42
7.3	Passivmessungen			54
7.4	Vergleich Passivmessung - Aktivmessung			57
8	Hintergrundbelastung			60
9	Depositionsgeschwindigkeit v_d			61
9.1	Grundlagen			61
9.2	Laboruntersuchungen			62
9.3	Schlussfolgerungen.....			65
10	Modellvergleich			67
10.1	Modellbeschreibung			67
10.2	Randbedingungen Modellvergleich.....			68
10.3	Umfang der Modellrechnungen			71
10.4	Vergleich Modellrechnungen ohne v _d			72
10.5	Vergleich mit Aktivmessungen.....			90
10.6	Vergleich Modellrechnungen mit v _d			101
11	Modell für Online-Monitoring-Tool			104
12	Online-Monitoring-System			107
12.1	Randbedingungen.....			107
12.2	Konzept			107
12.3	Umsetzung			109
12.4	Datenbanken			110
12.5	Bedienungsanleitung.....			111
12.6	Anwendungsbeispiel			115

1 Einleitung

An vielen, insbesondere straßenverkehrsnahen, Messstandorten werden die seit 2010 gültigen Grenzwerte für NO_2 aktuell noch überschritten. Wenn es zeitnah nicht gelingt, die NO_2 -Konzentrationen unter den Grenzwert zu senken, werden von der EU Vertragsstrafen verhängt werden.

Um dies zu vermeiden und um die Belastung der Bevölkerung durch hohe Luftschadstoffkonzentrationen zu verbessern, werden bereits unterschiedlichste Maßnahmen z.B. im Rahmen der Erstellung von Luftreinhalteplänen diskutiert und umgesetzt.

Neben großräumig wirkenden Maßnahmen zur Verbesserung der Luftqualität, die häufig einen Eingriff in das Verkehrsgeschehen bedeuten (z.B. Lkw-Verbot, Umweltzone), wird als eine indirekt, eher lokal wirkende Maßnahme, die nicht in das Verkehrsgeschehen eingreift, die Umwandlung von NO_2 durch eine photokatalytische Reaktion mit Titandioxid (TiO_2) diskutiert (z.B. durch Beschichtung von geeigneten straßennahen Oberflächen oder durch Verwendung von TiO_2 -versetztem Beton in Bauwerken). Die photokatalytische Reaktion mit TiO_2 bietet gegebenenfalls ein NO_2 -Minderungspotential, ohne zu Einschränkungen für die Verkehrsteilnehmer zu führen.

Seit einigen Jahren wird der Einsatz von TiO_2 -dotierten Oberflächen zur Reduktion von NO_2 -Konzentrationen an Straßen diskutiert und es sind dazu bereits Forschungsprojekte initiiert und entsprechende Materialien von verschiedenen Herstellern entwickelt worden.

Wesentliche Projekte auf europäischer Ebene sind z.B. das PICADA project (2002-2005) oder das photopAQ project (2009-2013), in deren Rahmen unterschiedliche Untersuchungen und Experimente zur Wirksamkeit von photokatalytischen Oberflächen zur NO_x -Minderung durchgeführt wurden.

Aktuelle Aktivitäten in Deutschland finden sich sowohl bei Projekten mit dem Einsatz photokatalytischer Materialien wie z.B. Pflastersteine oder spezieller Dispersionsfarben. Zum anderen wurden vor allem Untersuchungen mittels Modellrechnungen zur Analyse der Wirkung des photokatalytischen NO_2 -Abbaus durch TiO_2 -dotierte Gebäudefassaden, Betonbauteile oder Lärmschutzwände durchgeführt.

Mit solchen Modellrechnungen konnte in der Vergangenheit eine Wirksamkeit von bis zu maximal 10% für reale Situationen ermittelt werden. Selbst wenn die Minderungswirkung nicht größer ist, stellt diese Maßnahme im Vergleich zu den übrigen aktuell häufig realisierten Maßnahmen eine gleichwertige Alternative dar.

Da bisher aber die Wirksamkeit der TiO_2 -dotierten Oberflächen zur NO_2 -Reduktion an verkehrsnahen Standorten noch nicht in Feldversuchen an einem realen Anwendungsfall nachgewiesen wurde, wurden von der BAST in situ an der A1 Untersuchungen durchgeführt, um das Potential der Stickstoffdioxid-Minderung unter realen Bedingungen zu ermitteln. Hierzu wurde auf einem Teilstück von ca. 1 km auf die Lärmschutzwände eine TiO_2 -dotierte Suspension aufgebracht. Begleitend wurden umfangreiche Messungen an diesem und einem zweiten nicht mit TiO_2 behandeltem Teilstück durchgeführt.

Aufgabe des hier beschriebenen Projektes war es, die Pilotstudie zur Untersuchung des NO_2 -Reduktionspotentials der TiO_2 -dotierten Lärmschutzwände an der A1 mit Modellrechnungen zu begleiten. Dazu wurde im Rahmen eines Modellvergleichs aus mehreren Modelltypen ein geeignetes Modell ausgewählt, mit dem Konzentrationen (NO_x , NO_2) im Nahbereich der Lärmschutzwände möglichst realistisch berechnet werden können. Dieses Modell wurde dann die Basis eines Online-Monitoring-Systems, das eine zeitnahe Visualisierung der Messdaten und Berechnung von Modelldaten erlaubt.

2 Photokatalyse zur NO_x-Minderung

In der Anwesenheit von UV-Licht bilden sich auf der Oberfläche von photokatalytischen Materialien Radikale. Diese können die an der Oberfläche adsorbierten Luftschadstoffe wie z.B. NO_x oxidieren. Als Reaktionsprodukt entsteht dann Nitrat (NO₃), das z.B. vom Regen ausgewaschen werden kann.

Durch diesen Vorgang kann die Stickoxidbelastung der Luft im Nahbereich von photokatalytisch aktiven Oberflächen reduziert werden. In Bild 1 ist dies schematisch dargestellt.

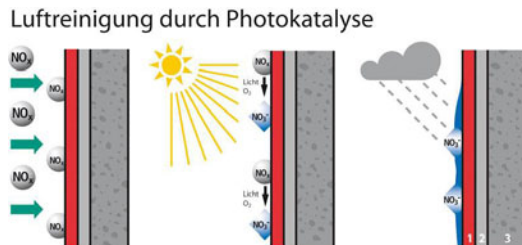


Bild 1: Schematische Darstellung der NO_x-Minderung an einer photokatalytisch aktiven Wand (BAULINK 2015).

Eine photokatalytisch aktive Oberfläche ist entweder mit einem photokatalytischem Material beschichtet oder besteht aus einem Material, das einen photokatalytisch aktiven Stoff enthält. Ein Stoff, der in diesem Zusammenhang häufig eingesetzt wird, ist Titanoxid (TiO₂).

Modellrechnungen und Experimente (z.B. im Rahmen von PICADA) haben in der Vergangenheit Minderungsraten von 10% und mehr gezeigt. Wie groß der NO_x-mindernde Effekt einer TiO₂-dotierten Oberfläche in realen Situationen wirklich ist, wird aktuell untersucht. Ein wichtiges Vorhaben in diesem Zusammenhang stellt die Pilotstudie an der Teststrecke der A1 dar, in deren Kontext das hier vorliegende Projekt steht.

Weitere aktuelle Untersuchungen in Bezug auf die Quantifizierung des NO_x-Minderungseffekts von photokatalytischen Oberflächen sind z.B.

- die numerische Modellierung des photokatalytischen Stickoxidabbaus durch TiO₂-dotierten Gebäudefassaden (FLASSAK et al. 2011)

- Untersuchungsergebnisse und Modellierungsansätze zu Betonbauteilen mit photokatalytisch aktivierten Oberflächen (BRUSE et al., 2011)
- die Modellierung des Einflusses photokatalytischer Oberflächen auf die NO₂-Konzentration in der Luft an Verkehrswegen (NEUNHÄUSERER et al., 2011)
- Untersuchungen mit einem numerischen Modell zur Simulation von Labor- und Feldexperimenten zur Überprüfung der Wirksamkeit von photokatalytisch aktiven Betonoberflächen (Straßenoberflächen) (BOLTE 2012)
- das Dortmunder Pilotprojekt Park der Partnerstädte / Leonie-Raygers-Terrasse mit photokatalytisch aktiver Oberfläche (Feldmessungen und Modellierung) (UHLENDAHL et al. 2013)
- Untersuchungen zum Einsatz von photokatalytischen Materialien in Belgien (vom Laborexperiment zur Feldstudie; photokatalytische Pflastersteine in Antwerpen, Tunnelprojekt in Brüssel), Ergebnisse des PhotoPAQ Projekts (BEELDENS et al. 2013)
- Untersuchungen an einer Modellstraßenschlucht in realer Atmosphäre, Ergebnisse des PhotoPAQ Projekts (KLEFFMANN 2014)
- TNO field test in den Niederlanden an einer TiO₂-dotierte Lärmschutzwand an einer Autobahn (DUYZER 2006).
- Pilotprojekt mit Verlegung von photokatalytisch aktiven Pflastersteine in einem Kreuzungsbereich in Bottrop (TAZ 2015)

In all diesen Studien wurde bzw. wird entweder über Modellrechnungen oder durch Messungen die NO_x-mindernde Wirkung von TiO₂-dotierten Oberflächen untersucht.

Während in den Modellrechnungen teilweise Reduktionen bis zu bzw. über 10% ermittelt wurden, zeigen die bisherigen Ergebnisse verschiedener realer Feldversuchen deutlich kleinere Wirkungen, wobei dabei auch immer nur relativ begrenzt photokatalytisch aktive Flächen vorhanden sind.

3 Projektkonzeption

Die ursprüngliche Projektkonzeption sah die folgenden wesentlichen Arbeitspunkte vor

- Analyse der Teststrecke an der A1 im Hinblick auf die Umsetzung in den Modellen;
- Ermittlung der Verkehrsbelastungen und Emissionen für die Teststrecke;
- Analyse der Messdaten im Hinblick auf den Vergleich mit den Ergebnissen der Modellrechnungen;
- Durchführung des Modellvergleichs;
- Vergleich der Modellergebnisse mit den Ergebnissen der Messungen an der Teststrecke;
- Entwicklung eines Online-Monitoring-Tools auf Basis des ausgewählten Modells;

In dem folgenden Kapitel (Kap. 3.1) wird kurz die grundsätzliche Methodik beschrieben, mit denen Modelle die hier interessierende Fragestellung, und zwar die Wirkung einer photokatalytischen Oberfläche, behandeln. In Kap. 3.2 wird die zu Beginn des Projektes geplante Vorgehensweise beschrieben. Kap. 3.3 erläutert einige Veränderungen bzw. Verschiebungen der Arbeitsschwerpunkte, die im Laufe der Projektbearbeitung notwendig wurden.

3.1 Methodik

Die Fragestellung „Modellierung der Wirkung photokatalytischer Oberflächen an Lärmschutzwänden auf die NO_2 -Konzentrationen in der Luft“ stellt besondere Anforderungen an die dafür geeigneten Modelle. Zum einen müssen die Modelle in der Lage sein, die bodennahen Wind- und Turbulenzverhältnisse, insbesondere die Umströmung der Lärmschutzwand, möglichst gut wiederzugeben. Des Weiteren müssen die Modelle in der Lage sein, den Depositionsprozess an der katalytisch behandelten Oberfläche, der den Stickoxidabbau in erster Näherung beschreibt, abzubilden.

Grundsätzlich geeignet hierfür sind mikroskalige, diagnostische oder prognostische Strömungs- und Ausbreitungsmodelle, die in der Umweltmeteorologie standardmäßig zum Einsatz kommen, sowie CFD-Modelle (computational fluid dynamic).

In Deutschland werden für kleinskalige Strömungs- und Ausbreitungsvorgänge im Bereich des Immissionsschutzes sowie bei Fragen zum Stadtklima überwiegend die Modelle LASAT (JANICKE 2010),

MISKAM (EICHHORN 2010), ENVI-Met (BRUSE 2010) und PRISMA (PRISMA 2014, WINKLER 1996) eingesetzt. CFD-Modelle, wie beispielsweise die Modelle Fluent oder Phoenix, kommen klassisch aus der technischen Anwendung (Maschinenbau), werden aber vermehrt bei komplexen Fragestellungen auch im Bereich der Umweltmeteorologie eingesetzt.

Die Frage der Deposition an diskreten Oberflächen innerhalb eines Untersuchungsgebietes erfordert bei allen Modellen Erweiterungen der üblichen Modellanwendungen, die in den letzten Jahren bei einigen der Modelle bereits durchgeführt und im Rahmen von Einzelvorhaben angewendet wurden.

Bei den oben aufgeführten Modellen wird die photokatalytische Umwandlung von NO_x an der Lärmschutzwand als Depositionsprozess integriert. Die Verringerung von NO_x an einem Punkt wird in der Massenbilanz als Senkenterm definiert. Dabei ist die aktuelle photokatalytische Umwandlungsrate als Produkt aus der Depositionsgeschwindigkeit und der lokalen NO_x -Konzentration definiert. Formal wird somit das Problem auf die möglichst korrekte Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit an photokatalytischen Oberflächen reduziert. Die Depositionsgeschwindigkeit (die sich je nach eingesetzter photokatalytischer Beschichtung deutlich unterscheiden kann) wird i.d.R. aus Ergebnissen von Laboruntersuchungen abgeleitet.

3.2 Vorgehensweise

Im Rahmen dieses Projektes wurden zunächst drei Modelle, die sich einerseits hinsichtlich der Modellphysik unterscheiden und andererseits in der Lage sind, die photokatalytische Wirkung der TiO_2 -beschichteten Lärmschutzwand geeignet abzubilden, ausgewählt und in den Vergleich und die Validierung aufgenommen.

Da die zu Projektbeginn zur Verfügung stehende Standardversion des weitverbreiteten mikroskaligen Modells MISKAM diese Möglichkeit noch nicht bietet, konnte dieses Modell nicht in die Auswahl aufgenommen werden. Es wurde aber zusätzlich als Referenzmodell im Rahmen dieses Projektes eingesetzt.

Es wurden die Modelle PRISMA (prognostisches Windfeldmodell, Euler'sches Ausbreitungsmodell), LASAT (diagnostisches Windfeldmodell, Lagrange'sches Ausbreitungsmodell) und Fluent (CFD-Modell) ausgewählt. Ein wesentlicher Unterschied dieser drei Modelltypen liegt vor allem in den unterschiedlichen Möglichkeiten der räumlichen Auflösung der Gitterzellen im Nahbereich der Lärm-

schutzwand und der Messstationen, die einen Einfluss auf die zu berechnenden Konzentrationen haben können.

Mit den Modellen wurden in einer ersten Stufe die Immissionszusatzbelastungen durch die Emissionsquelle „Autobahn“ ermittelt. Um die Messwerte und die Berechnungswerte miteinander vergleichen zu können, ist allerdings die Gesamtbelastung zu ermitteln, die sich aus der berechneten Zusatzbelastung und der allgemeinen Hintergrundbelastung zusammensetzt.

Für einen belastbaren Vergleich mit den realen Messdaten wurde neben möglichst exakten Werten der Emissionsstärke die Hintergrundbelastung für den Vergleichszeitraum benötigt. Ein verlässlicher Vergleich zwischen Berechnungen und Messungen setzt auch voraus, dass die Immissionsmessungen geprüft und mit hoher Sorgfalt zur Verfügung stehen.

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurden die folgenden Arbeitsschritte durchgeführt, die in diesem Bericht ausführlich diskutiert werden:

- Detaillierte Aufnahme der realen Situation an den beiden Messquerschnitte an der A1 Teststrecke (Kap. 4)
- Ermittlung der Verkehrsbelastung im Bereich der Messquerschnitte (Kap. 5).
- Darauf aufbauend die Ermittlung der Emissionsbelastungen in stundenfeiner Auflösung (Kap. 6).
- Die Prüfung und Aufbereitung der Immissionsmessdaten zum einen als Vergleichsbasis für den Vergleich mit Berechnungen, zum anderen zur Ableitung möglicher Effekte durch die Beschichtung mit TiO_2 , die zur Bewertung der entsprechenden Wirkungen in den Modellrechnungen benötigt wurden (Kap. 7).
- Ermittlung der geeigneten Hintergrundbelastung für die Ermittlung der Gesamtbelastung im Zuge des Vergleichs der Messungen mit Berechnungen (Kap. 8).
- Ermittlung der Depositionsgeschwindigkeiten auf Basis von Ergebnissen aus Laboruntersuchungen für die Modellrechnungen (Kap. 9).
- Immissionsberechnungen mit den drei ausgewählten Modellen sowie Vergleich mit Messdaten ohne und mit Wirkung einer Depositionsgeschwindigkeit (Kap. 10).
- Auswahl des geeigneten Modells und die Ermittlung von Transmissionskoeffizienten für das Online-Monitoring-Systems (Kap. 11).

- Entwicklung und Bereitstellung des Online-Monitoring-Systems (Kap.12).

3.3 Modifikationen Projektablauf

Um das in Kap.1 formulierte Ziel zu erreichen, war es notwendig, ein geeignetes Modell zu finden, das die an der Teststrecke gegebene Situation zum einen gut wiedergibt und zum anderen in der Lage ist, die Wirkung einer TiO_2 -Beschichtung im Bereich der LSW abzubilden. Laut Aufgabenstellung soll hierfür aus drei unterschiedlichen Modellen ein geeignetes Modell ermittelt werden.

Die Eignung eines Modells für einen bestimmten Anwendungsfall kann streng genommen nur durch einen Vergleich von Berechnungsergebnissen mit Messdaten nachgewiesen werden. Dies setzt voraus, dass die Immissionsmessdaten, die zur Verfügung stehen, für einen Vergleich geeignet sind (d.h. die erforderliche Güte aufweisen), und für den Vergleich zuverlässige räumlich fein aufgelöste Verkehrsdaten vorliegen, aus denen für gewählte Vergleichszeiträume möglichst realistische verkehrsbedingte Emissionsbelastungen ermittelt werden können.

Um mit den Modellen die Wirkung einer Beschichtung abzubilden, muss des Weiteren die Depositionsgeschwindigkeit für die verwendete Beschichtung mit allen Abhängigkeiten so gut wie möglich bekannt sein. Diese Zusammenhänge werden in aller Regel im Rahmen von Laboruntersuchungen ermittelt. Um darzustellen, ob die Modelle unter Berücksichtigung einer NO_x -Deposition plausible Ergebnisse liefern, sind wiederum Vergleiche mit Messwerten unumgänglich. Dies setzt allerdings auch hier voraus, dass die Messwerte und die Messanordnung so gewählt wurden, dass eine Wirkung erkannt werden kann.

Im Rahmen des Projektablaufes gab es einige Schwierigkeiten, die zum einen zu zeitlichen Verzögerungen und zum anderen zu einer mehrfachen Anpassung und Änderung der ursprünglich geplanten Vorgehensweise und Methodik und auch einer Änderung der Gewichtung der einzelnen Arbeitspunkte geführt haben. Die wesentlichen Punkte werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt.

Aktivmessungen

An vier Messstationen an der A1 Teststrecke (s. Kap.1) wurden seit dem 28. Juli 2011 Luftschadstoffbelastungen gemessen und über ein Online-Erfassungssystem zur Verfügung gestellt. Am

29.09.2014 wurden die Messungen beendet. Die gemessenen Daten für den Zeitraum Juli 2011 bis Ende 2013 wurden von der BASt validiert und im Februar 2014 zur Verfügung gestellt, notwendige ergänzende Informationen vervollständigten im August 2014 die Datenübergabe. Aus diesem Grund konnte die endgültige Datenaufbereitung der Messdaten, die zum einen die Basis für den Vergleich mit den Modellen, zum anderen zur Identifikation einer Auswirkung der Beschichtung benötigt wurden, erst Mitte 2014 mit dem geprüften und korrekten Datensatz erfolgen.

Zeitpunkt der Aktivierung

Im Herbst des Jahres 2011 wurde die Lärmschutzwand (LSW) im nördlichen Teil der Teststrecke beschichtet. Bei Projektbeginn wurde davon ausgegangen, dass nach einer Aktivierungsphase für den Sommer 2012 davon ausgegangen werden konnte, dass die Beschichtung vollständig „aktiviert“ war. Im Zuge eines Parallelprojektes, bei dem beschichtete Prüfkörper in situ im Bereich der LSW kontinuierlich im Labor untersucht werden, zeigte es sich, dass die Aktivierung deutlich mehr Zeit in Anspruch nahm als ursprünglich angenommen. Der Zeitpunkt, ab dem von einer vollständig aktiven Oberfläche ausgegangen werden kann, ist in etwa der Frühsommer 2013. Dies führt dazu, dass Immissionsmessungen aus dem Bereich der beschichteten LSW nach Aktivierung nur für einen vergleichsweise kurzen Zeitraum für die Arbeiten in dem hier vorliegenden Projekt zur Verfügung standen (validierte Daten bis Ende 2013).

Verkehrsdaten

Die Güte der Modell-Berechnungsergebnisse hängt wesentlich von der Güte der verwendeten Eingangsdaten ab. Dies sind neben den meteorologischen Daten insbesondere die fein aufgelösten verkehrsbedingten Emissionen, die entlang des Autobahnstreckenabschnitts freigesetzt werden. Eine wesentliche Datenbasis stellen hierfür die lokalen zeitlich hochaufgelösten Verkehrsdaten dar.

Bei Projektbeginn stellte sich heraus, dass lediglich Daten der nächstgelegenen Dauerzählstelle Holdorf, die zwischen den Anschlussstellen Lohne/Dinklage und Holdorf liegt, zur Verfügung stehen. Diese Messstelle liegt ca. 30 km nordöstlich der Teststrecke an der A1. Zwischen der Teststrecke und der Dauerzählstelle liegen vier Anschlussstellen. An der Teststrecke ist die A1 pro Fahrtrichtung dreispurig ausgebaut, an der Dauerzählstelle Holdorf mit zwei Fahrstreifen pro Fahrtrichtung. Damit bie-

ten die Daten der Dauerzählstelle zwar eine gute Datengrundlage, um die Höhe der Verkehrsbelastungen an der Teststrecke abzuschätzen, weisen aber nicht die Genauigkeit auf, die im Hinblick auf die Modellvalidierung notwendig ist, da unter anderem vorgesehen war, die Ergebnisse der Modellberechnungen mit den Messergebnissen auf Stundenbasis zu vergleichen. Hierfür ist es notwendig, die stündlichen Verkehrsdaten (Verkehrsstärken und Fahrgeschwindigkeiten pro Fahrstreifen) direkt im Bereich der Teststrecke zu erfassen und diese als Basis für eine zeitlich und räumlich hochaufgelöste Emissionsermittlung zu nutzen. Auf Betreiben des Projektbetreuerkreises und des Projektnehmers wurde deshalb im Frühjahr 2013 eine automatische Verkehrszähleinrichtung direkt an der Teststrecke installiert, mit dem Ziel parallel zu den Konzentrationsmessungen zeitgleich detaillierte Verkehrsdaten direkt an der Teststrecke zu erfassen. Nach anfänglichen Problemen wurden die Verkehrsdaten seit August 2013 fahrstreifenfein, allerdings nur in Fahrtrichtung Süden erfasst. Erst seit Mai 2014 liegen auch Daten für die Fahrtrichtung Norden vor.

Da allerdings im Sommer 2014 lediglich für den Zeitraum September 2011 bis Ende 2013 endgeprüfte Immissionsmessdaten und meteorologische Daten zur Verfügung standen und diese die Basis aller weiteren Auswertungen darstellten, mussten im Zuge der Projektbearbeitung die Erkenntnisse, die aus den detailliert für sehr begrenzte Zeiträume vorliegenden Verkehrsdaten an der Teststrecke gewonnen wurden, auf die hier betrachteten Zeiträume übertragen werden. Darauf wird ausführlich in Kap. 5 eingegangen.

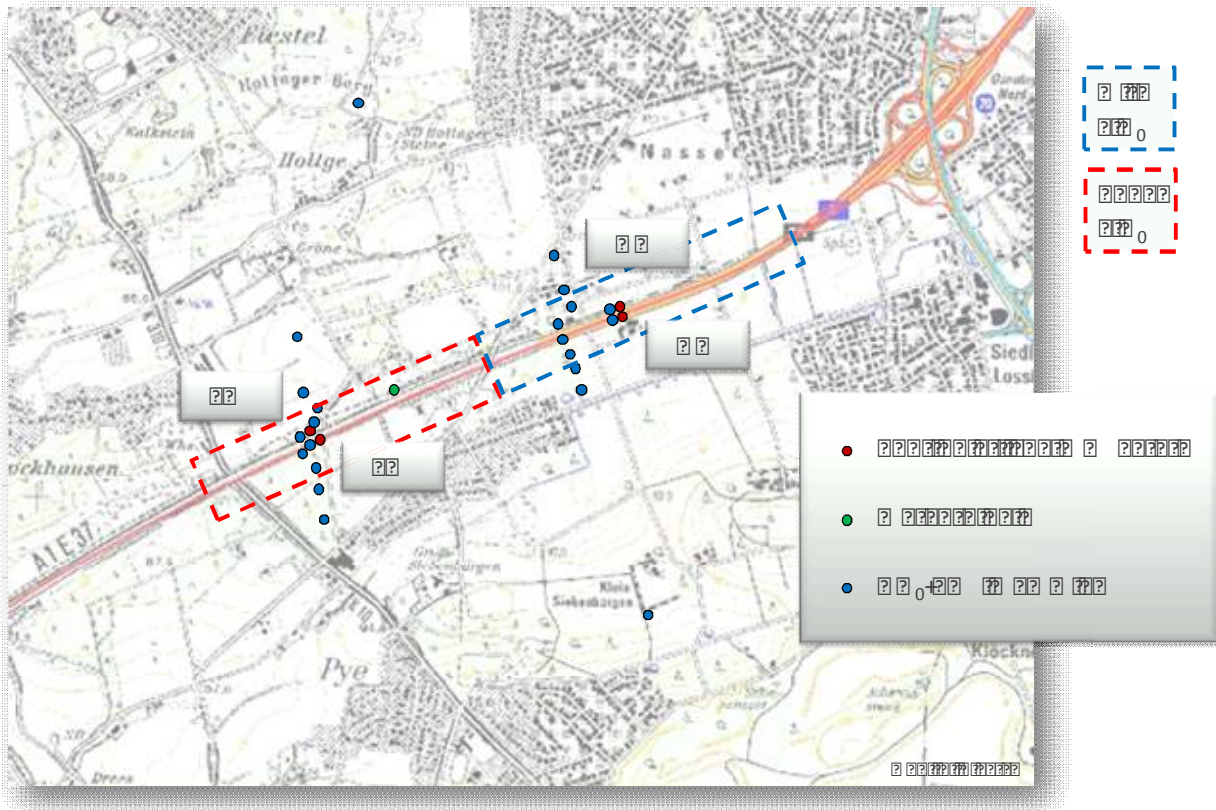
Laboruntersuchungen

Gemäß Aufgabenstellung sollten zu Projektbeginn Daten zur photokatalytischen Beschichtung direkt vom Hersteller übernommen werden. Allerdings stellte sich heraus, dass für die an der A1 eingesetzte Beschichtung lediglich die Ergebnisse einer Prüfung nach ISO 22197-1 vorlagen. Dabei handelt es sich um ein Prüfverfahren, bei dem für einen fix definierten Zustand (rel. Feuchte 50%, Umgebungstemperatur, eine UV-A-Bestrahlung, Testgas mit 1 ppm NO_x) die NO_x-Abbauraten ermittelt wird. Dieser ISO-Test dient im Wesentlichen dazu, die Produkte unterschiedlicher Hersteller miteinander vergleichen zu können.

Somit lag für das an der Lärmschutzwand verwendete Produkt keine Messreihe zur Beschreibung der photokatalytischen Wirkung für unterschiedliche meteorologische Rahmenbedingungen vor.

Aufgrund der nicht vorhandenen Daten für den aktuell eingesetzten Katalysator, wurde im September 2012 ein zusätzliches Projekt zur Durchführung entsprechender Labormessungen von der BAST initiiert. Die Ergebnisse liegen seit Ende August 2013 vor (vgl. Kap.9).

Durch dieses eingeschobene Projekt ergab sich insgesamt eine zeitliche Verzögerung im Projekt von etwa 9 Monaten.



□B □□□ S8; H 0>J; H 7=; □; H(; III J JED; D7D□; H□; I J J 9A; □□□D□; H) T>; LED* I D78H9A□

□

□



□B □□□ . J7D; EHJ) EH □□□BA□D□ 0>KD=□) EH E J D7K<□ ? □ ; III J JED; D7D□; H8; I9>0>J J D□; B J J 9A; □



Bild 5: Standort Süd, Messstation SW1, an der unbeschichteten Teilstrecke innerhalb der Lärmschutzwand, Blickrichtung Südwesten.



Bild 7: Standort Nord, Messstation NW1, an der beschichteten Teilstrecke innerhalb der Lärmschutzwand, Blickrichtung Nordosten.



Bild 6: Standort Süd, Messstation SE1, an der unbeschichteten Teilstrecke innerhalb der Lärmschutzwand, Blickrichtung Nordosten.



Bild 8: Standort Nord, Messstation NE1, an der beschichteten Teilstrecke innerhalb der Lärmschutzwand, Blickrichtung Nordosten.

4.2 Messquerschnitte

In Bild 9 sind die beiden Messquerschnitte Q1 (Standort Süd) und Q2 (Standort Nord) und der Messmast für die Meteorologie schematisiert dargestellt. Die genauen Maße wurden von der BAST erhoben und zur Verfügung gestellt.

Standort Süd – Q1

Der Querschnitt Q1 (Standort Süd) im Bereich der unbeschichteten Lärmschutzwand (LSW) liegt ca. 1,3 km südlich des Querschnitts Q2 und südlich der Unterführung „Blaushügel“.

Im Bereich von Q1 liegt die A1 und die Lärmschutzwände bezogen auf die Umgebung in Hoch-

lage und damit in etwa 5 bis 6 m über Umgebungsniveau. Von Westen (westlich von SW1) reicht Baumbestand bis nahe an die LSW. Die LSW hat in diesem Bereich eine Höhe von ca. 3,85 m. Der Abstand zwischen LSW und der fahrbahnbegrenzenden Betonmauer bzw. Leitplanke beträgt auf beiden Fahrbahnseiten ca. 2 m. Die LSW auf der Ostseite hat ebenfalls eine Höhe von ca. 3,85 m. Östlich der LSW fällt das Gelände wieder um ca. 5 m Höhe bis auf Umgebungsniveau ab. Auch östlich reicht dichter Baumbestand bis fast zur LSW. Auf beiden Seiten haben die Ansaugrüssel der Messköpfe in etwa eine Entfernung von 1,0 m zur LSW und eine Höhe von 2,5 m über dem mittleren Fahrbahnniveau.

Standort Nord – Q2

Im Bereich des Querschnitts Q2 (Standort Nord) ist das Gelände westlich der LSW und des Messpunktes NW1 um ca. 2,5 m bis 3 m gegenüber dem Fahrhahnniveau erhöht und überwiegend Ackerland. Die LSW auf dieser Seite baut auf dem erhöhten Gelände mit einer Bauhöhe von ca. 3,5 m auf. Östlich der westlichen LSW fällt das Gelände mit einem Böschungswinkel von ca. 45° auf das Fahrhahnniveau ab. Der Messcontainer steht in etwa am Fußpunkt dieser Böschung. Der Standstreifen ist durch eine ca. 1 m hohe Betonmauer zum Seitenbereich hin abgegrenzt. Auf der Ostseite (Messpunkt NE1) des Querschnitts Q2 wird der Seitenstreifen ebenfalls wieder mit einer 1 m hohen Betonmauer vom Seitenbereich abgegrenzt. Der Messcontainer steht auf einer ebenen Fläche zwischen dieser Betonmauer und der LSW, die an dieser Stelle eine Höhe von ca. 4,5 m aufweist und auf einem kleinen, beidseitig angeböschten Wall von 1 m Höhe steht. Die Messfühler sind an beiden Messpunkten ca. 1 m von der Betonmauer, die den äußersten Rand der Standspur markiert, entfernt und befinden sich an Messpunkt NW1 in ca. 3,2 m und an Messpunkt NE1 in ca. 2,5 m Höhe über dem mittleren Fahrhahnniveau. Östlich der LSW und des Messpunktes NE1 ist das Gelände im Nahbereich der LSW weitgehend eben, hier grenzt direkt ein schmaler Baumstreifen und ein Gehöft an die LSW, dahinter befindet sich ebenfalls Ackerland. An beiden Messpunkten haben die Ansaugrüssel der Messköpfe in etwa eine Entfernung von 3,5 m zur LSW. Um den Messpunkt NW1 war der obere Bereich der Böschung zumindest zum Zeitpunkt der Ortsbegehung im August 2012 mit höherem Gras / niedrigem Buschwerk bewachsen.

Standort Passivsammlermessungen mit Hintergrundmessungen

Neben den kontinuierlichen Messungen (Aktivmessungen) wurden Passivsammlermessungen durchgeführt (vgl. Bild 3). Die Messungen erfolgten an jedem der beiden Messquerschnitte innerhalb der LSW, in Nähe der Messcontainer. Die Höhe der Ansaugöffnungen variierte zwischen 1,5 und fast 2 m. Im Bereich von Q1 und Q2 (unbeschichtete bzw. beschichtete Wand) waren die Passivsammler innerhalb der LSW jeweils südlich der Messcontainer für die Aktivmessungen in einer Entfernung von etwa 8-10 m angebracht.

Westlich bzw. östlich der LSW wurden sowohl im Bereich von Q1 als auch von Q2 in jeweils 10 m, 74 m, 140 m und 275 m Entfernung zur A1 weitere Passivsammlermessungen durchgeführt. Des Weiteren wurden an zwei Punkten in mehr als 500 m Entfernung vom Trassenverlauf der A1 westlich und östlich Passivsammlermessungen zur Erfassung des großräumigen Hintergrunds gemessen. Der nordwestliche Messpunkt ist dabei mit „A1 N Hintergrund“ und der südöstliche Messpunkt mit „A1 S Hintergrund“ in Bild 3 bezeichnet.

Meteorologie

Der Messmast für die Meteorologie befand sich in etwa 200 m nördlich des Messquerschnitts Q1. Er war westlich der Fahrbahnen auf der LSW angebracht, deren Oberkante an dieser Stelle ca. 5,3 m über Fahrbahn liegt. Mit einer Masthöhe von etwa 3,0 m erfolgte somit die Windmessung in einer Höhe von ca. 8,3 m über dem Niveau des umgebenden Geländes. In ca. 100 m Entfernung nordwestlich der Windmessung befindet sich ein kleines Waldgebiet mit ca. 20 m hohem Baumbestand. Bei Winden aus West bis Nord ist eine Beeinflussung der Windmessung durch dieses Waldgebiet nicht auszuschließen.

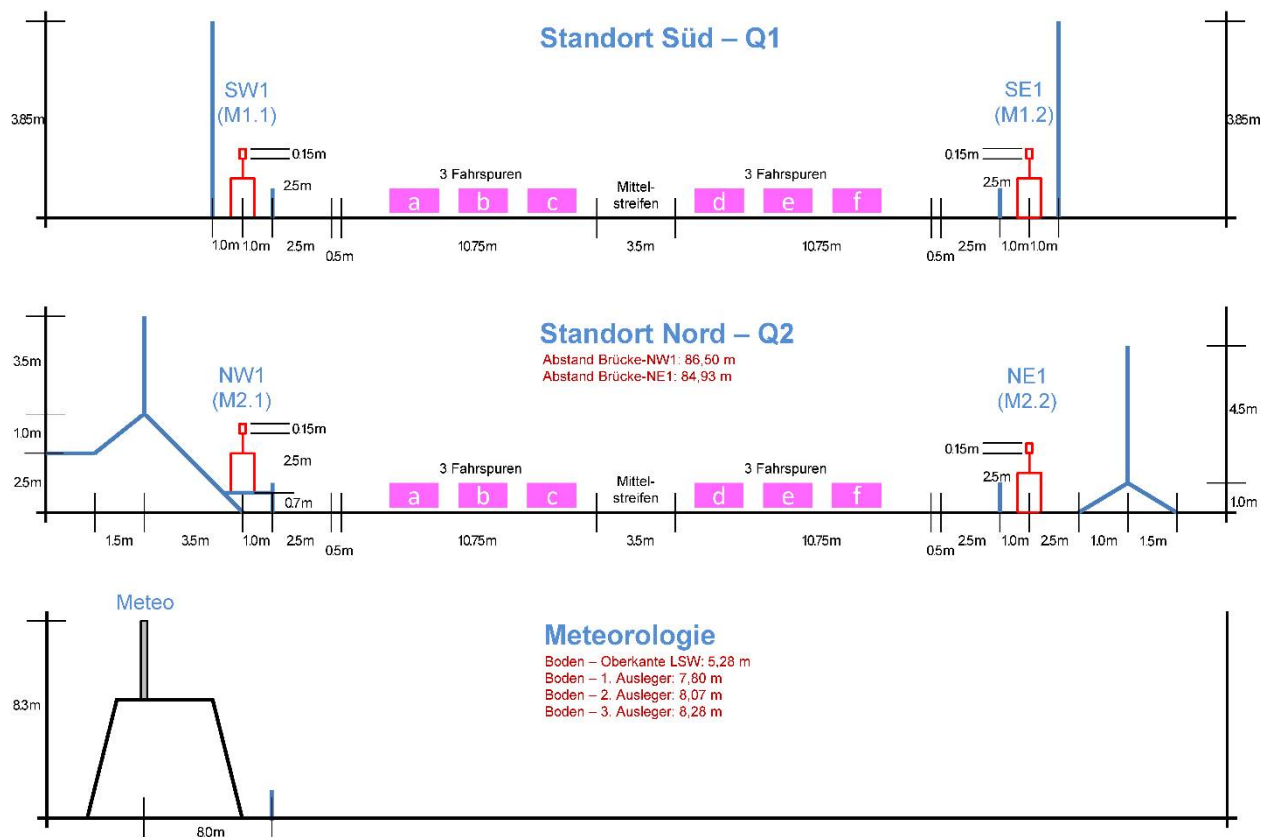


Bild 9: Darstellung der Messquerschnitte mit Lage der kontinuierlichen Messeinrichtungen.

4.3 Unterschiede Messquerschnitte

Im Bereich des Querschnitts Q1 (unbeschichtete LSW, Standort Süd) liegt die A1 bezogen auf die Umgebung in Hochlage. Die Lärmschutzwände sind mit 3,85 m auf beiden Seiten gleich hoch. Der Abstand von LSW zum Fahrbahnrand (Betonmauer) ist mit ca. 2 m ebenfalls identisch, wie auch die Höhe sowie der Abstand zur LSW. Innerhalb der LSW ist somit der Querschnitt Q1 nahezu achsensymmetrisch. Außerhalb der LSW ist das Gelände etwa 5 m tiefer als die Fahrbahn. Gerade auf Höhe des Messquerschnitts grenzen beidseitig Baumgürtel an die Autobahntrasse.

Der Querschnitt Q2 (beschichtete LSW, Standort Nord) ist wegen des westlich erhöhten Geländes nicht achsensymmetrisch. Des Weiteren unterscheiden sich die Höhen der Lärmschutzwände gegenüber dem Höhenniveau der Umgebung. Die horizontale Distanz der Messfühler zu den jeweiligen LSW ist mit ca. 3,5 m in etwa identisch. Allerdings unterscheiden sie sich in der Höhenlage: auf

der Westseite liegt der Messkopf in etwa auf Höhe des Fußpunktes der LSW, auf der Ostseite im unteren Drittel der LSW. Die großräumigen Anströmbedingungen unterscheiden sich auf der Ost- und Westseite des Querschnitts Q2 ebenfalls. Im Westen grenzt freies Ackerland an die LSW. Hier ist eine nahezu freie Anströmung gegeben. Auf der Ostseite dagegen grenzen auf Höhe des Querschnitts Q2 ein lokal hoher Baumbestand sowie die Gebäude eines Gehöftes an die LSW. Innerhalb der LSW ist auf der Westseite wegen des saisonabhängigen Bewuchses im Bereich der Böschung gegebenenfalls eine lokale Beeinflussung der Aktivmessungen gegeben.

Die beiden Messquerschnitte Q1 und Q2 unterscheiden sich somit in folgenden Punkten:

- Unterschiedliche Geländehöhe außerhalb der LSW in Bezug zur Trasse;
- Differenzierte Anströmsituationen:
Q2: eher freie Anströmung aus westlichen Richtungen, frei bis lokal beeinflusst auf der

Ostseite;

Q1: Anströmung beidseitig lokal durch Baumbestand beeinflusst;

- Unterschiede bei den Abständen der Messfühler zu der jeweiligen LSW sowie zum Fahrbahnrand;
- Abweichende Höhenlage der Messfühler zur Oberkante der jeweiligen LSW;

Kleinskalig betrachtet, weist die Lärmschutzwand sowie die unmittelbare Umgebung Details auf, die modelltechnisch schwer bzw. nicht umsetzbar sind, wie z.B. die Bogenform der einzelnen LSW-Elemente, die Oberflächenstruktur der LSW (Rippenstruktur), die Vegetation im Bereich der Böschungen bei Q2.

Wie in Kap.4.2 erwähnt wurden die meteorologischen Parameter, die für beide Teststreckenabschnitte repräsentativ sein sollen, zwischen den beiden Messquerschnitten etwa 200 m nördlich des Messquerschnitts Q1 erfasst.

Die Umgebungsbedingungen zwischen dem Standort der meteorologischen Messungen und den beiden Messquerschnitten unterscheiden sich bzgl. der Anströmbedingungen. Insofern ist nicht sichergestellt, dass die am Messmast gemessene Windrichtung und vor allem Windgeschwindigkeit auch exakt die Verhältnisse im Bereich der beiden Messquerschnitte wiedergibt. Des Weiteren ist vor allem bei Anströmungen aus dem nordöstlichen bis südöstlichen Sektor nicht sichergestellt, dass die Messhöhe ausreichte, um eine Beeinflussung durch die Überströmung der westlichen LSW völlig auszuschließen. Da hierzu keine weiteren Informationen vorliegen, muss in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die Windmessungen, die ungestörten Anströmbedingungen im Bereich der Teststrecke wiedergeben.

Konsequenzen der unterschiedlichen Ausprägung der Messquerschnitte sowie der Struktur der LSW

Die unterschiedliche Ausprägung des Trassenverlaufs mit der unmittelbar angrenzenden Umgebung und auch die Unterschiede in der Anordnung der Messfühler im Bereich der beiden Messquerschnitte ist zum einen bei der Interpretation der Messergebnisse (s. Kap. 7) zu berücksichtigen und hat zum anderen Auswirkungen auf die Festlegung der Randbedingungen und Querschnitte für die Modellrechnungen (s. Kap. 10.2).

Auf Grund der genannten Unterschiede in den Messquerschnitten sowie den kleinskaligen Besonderheiten der realen Situation ist es nicht möglich, die reale Situation für den Modellvergleich in allen Details nachzubilden. Dies aus folgenden Gründen:

- Keines der Modelle kann die kleinskaligen Details der LSW sowie Details im unmittelbaren Nahbereich der LSW exakt nachbilden (Wall, Vegetation, Oberflächenstruktur sowie Form der LSW);
- Bei dem Versuch einer detailgetreuen Nachbildung der unterschiedlichen Anströmsituationen im Bereich der Messquerschnitte außerhalb der LSW, die durch vegetationsbedingte Rauigkeitswechsel, Böschungen etc. geprägt sind, würden modellbedingte Unterschiede bei der Umsetzung der Randbedingungen die Modellvergleiche überlagern; damit würde voraussichtlich der eigentlich interessierende Effekt, und zwar die Wirkung einer photokatalytischen Beschichtung, überdeckt werden.

Aus diesem Grund wurden bei den Modellvergleichen Querschnitte zu Grunde gelegt, die unter Berücksichtigung der Möglichkeiten der einzelnen Modelle trotzdem die realen Verhältnisse so gut wie möglich wiedergeben (vgl. Kap. 10.2).

5 Verkehrsdaten

Die Güte der Modell-Berechnungsergebnisse hängt wesentlich von der Güte der verwendeten Eingangsdaten ab. Dies sind neben den meteorologischen Daten insbesondere die verkehrsbedingten Emissionen, die entlang des Autobahnstreckenabschnitts freigesetzt werden. Wesentliche Datenbasis stellen hier die Verkehrsdaten dar.

Die nächstgelegene Dauerzählstelle ist die Zählstelle Holdorf, die zwischen den Anschlussstellen Lohne/Dinklage und Holdorf liegt. Dies ist in einem Bereich der A1, der ca. 30 km nordöstlich der Teststrecke liegt. Zwischen der Teststrecke und der Dauerzählstelle liegen 4 Anschlussstellen. An der Teststrecke ist die A1 pro Fahrtrichtung dreistreifig ausgebaut, an der Dauerzählstelle Holdorf mit zwei Fahrstreifen pro Fahrtrichtung.

Damit bieten die Daten der Dauerzählstelle zwar eine gute Datengrundlage, um die Höhe der Verkehrsbelastungen an der Teststrecke abzuschätzen, weisen aber nicht die Genauigkeit auf, die im Hinblick auf die Modellvalidierung notwendig ist, da die Ergebnisse der Modellberechnungen mit den Messergebnissen auf Stundenbasis verglichen werden sollen. Hierfür ist es notwendig, die stündlichen Verkehrsdaten (Verkehrsstärken und Fahrgeschwindigkeiten pro Fahrstreifen) direkt im Bereich der Teststrecke zu erfassen und diese als

Basis für eine zeitlich und räumlich hochaufgelöste Emissionsermittlung zu nutzen.

Daher wurde im Frühjahr 2013 eine automatische Verkehrszähleinrichtung direkt an der Teststrecke installiert, mit dem Ziel parallel zu den Konzentrationsmessungen zeitgleich detaillierte Verkehrsdaten direkt an der Teststrecke zu erfassen.

Im Folgenden werden zunächst die für den Zeitraum der Messungen an der Teststrecke vorliegenden Daten der Dauerzählstelle Holdorf (2011 – 2013) und daran anschließend die Daten der automatischen Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke beschrieben. Anschließend wird die Erstellung der Verkehrsdatenbasis für die Teststrecke als Synthese dieser beiden Datenquellen erläutert.

5.1 Dauerzählstelle Holdorf

Der Jahresgang der monatsmittleren täglichen Verkehrsstärken an der Dauerzählstelle Holdorf (für die Jahre 2011, 2012 und 2013 (Datenquelle: BAST)) zeigt Bild 10. Es zeigt sich ein deutlich ausgeprägter Jahresgang mit den geringsten Kfz-Belastungen im Winter und den höchsten im Sommer. Während in den Wintermonaten die Unterschiede zwischen den drei Jahren relativ gering sind, zeigen sich im Sommerhalbjahr durchaus deutliche Differenzen.

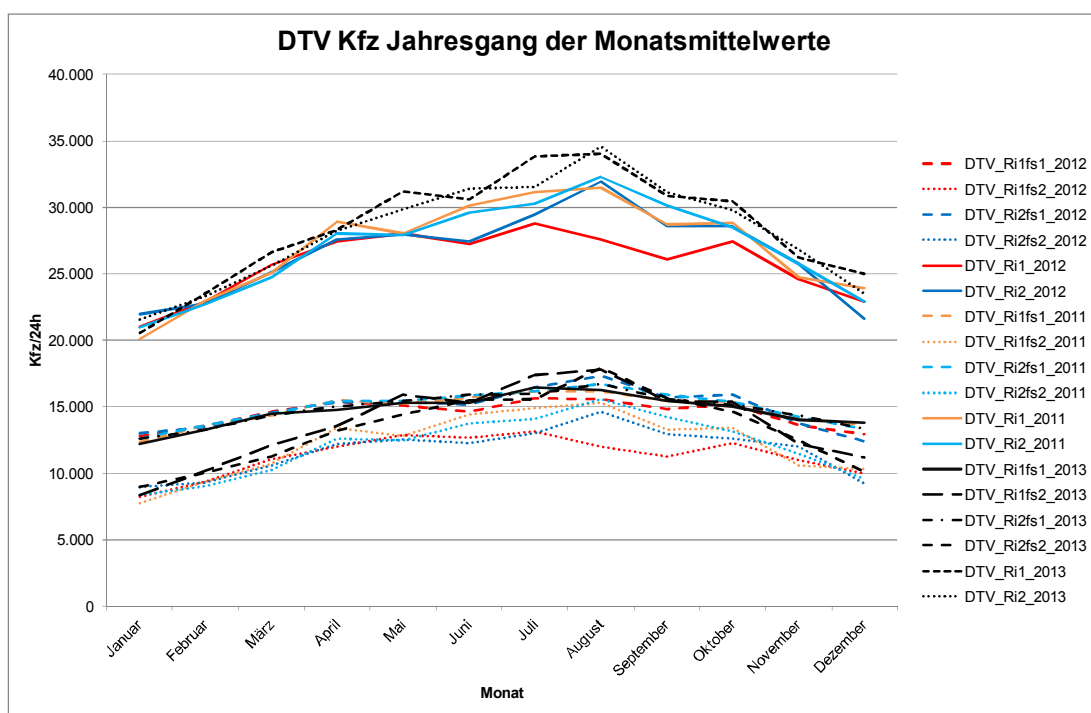


Bild 10: Jahresgang der monatsmittleren täglichen Verkehrsstärken an der Dauerzählstelle A1 Holdorf 2011, 2012 und 2013 differenziert nach Fahrtrichtung und Fahrstreifen (Datenquelle: BAST).

Die jahresmittleren durchschnittlichen täglichen Verkehrsstärken (DTV) liegen für die drei Jahre bei:

DTV 2011: 54.004 Kfz/24h (SV 21%)

DTV 2012: 52.378 Kfz/24h (SV 21%)

DTV 2013: 56.603 Kfz/24h (SV 20%)

In Tab. 1 sind die DTV-Werte für die drei Jahre nochmals differenziert nach Fahrzeuggruppen, Fahrrichtungen und Fahrstreifen aufgeführt. Deutlich zeigt sich, dass der Schwerverkehr (SV, das sind: Lkw ohne Anhänger (Lkw oA), Last- und Sattelzüge (LzSz) und Busse) überwiegend auf dem rechten Fahrstreifen fahren (FS1), der Anteil dort

liegt über alle Jahre konstant bei ca. 37%, während auf dem linken Fahrstreifen der Anteil des SV bei 1% liegt. Insgesamt fahren ca. 44%-48% der Fahrzeuge auf den linken Fahrstreifen.

Der Wochengang der Verkehrsstärken an der Dauerzählstelle zeigt häufig einen typischen Verlauf mit den höchsten Werten an Freitagen und den niedrigsten Werten an Samstagen. Es gibt aber auch viele Wochen im Jahr, an denen dieser typische Verlauf durch weitere Einflüsse wie Feiertage, Ferienzeiten u.a. überlagert wird und daher die Wochengänge dann auch deutlich von den „normalen“ Wochengängen abweichen (vgl. Bild 11).

Tab. 1: Jahresmittlere durchschnittliche tägliche Verkehrsstärken (DTV) in Kfz/24h für die Jahre 2011, 2012 und 2013, Dauerzählstelle Holdorf A1 (Datenquelle: BAST).

DTV 2011 [Kfz/24h]	Kfz	Pkw	INfz	Krad	Bus	Lkw oA	LzSz	Sonstige
Ri1	27.012	18.787	2.435	68	69	651	4.858	143
	100,0%	69,6%	9,0%	0,3%	0,3%	2,4%	18,0%	0,5%
Ri1 FS1	14.810	8.112	1.117	35	66	634	4.771	77
	100,0%	54,8%	7,5%	0,2%	0,4%	4,3%	32,2%	0,5%
Ri1 FS2	12.202	10.676	1.318	34	3	17	88	66
	100,0%	87,5%	10,8%	0,3%	0,0%	0,1%	0,7%	0,5%
Ri2	26.992	18.892	2.308	72	82	619	4.918	0
	99,6%	70,0%	8,5%	0,3%	0,3%	2,3%	18,2%	0,0%
Ri2 FS1	14.934	8.183	1.140	35	78	601	4.838	60
	100,0%	54,8%	7,6%	0,2%	0,5%	4,0%	32,4%	0,4%
Ri2 FS2	12.058	10.709	1.168	37	3	18	80	42
	100,0%	88,8%	9,7%	0,3%	0,0%	0,2%	0,7%	0,3%
gesamt	54.004	37.679	4.743	140	151	1.270	9.776	245
	100,0%	69,8%	8,8%	0,3%	0,3%	2,4%	18,1%	0,5%

DTV 2012 [Kfz/24h]	Kfz	Pkw	INfz	Krad	Bus	Lkw oA	LzSz	Sonstige
Ri1	25.810	17.833	2.330	72	71	633	4.757	114
	100,0%	69,1%	9,0%	0,3%	0,3%	2,5%	18,4%	0,4%
Ri1 FS1	14.488	7.974	1.100	37	63	600	4.652	61
	100,0%	55,0%	7,6%	0,3%	0,4%	4,1%	32,1%	0,4%
Ri1 FS2	11.322	9.859	1.230	35	8	33	104	53
	100,0%	87,1%	10,9%	0,3%	0,1%	0,3%	0,9%	0,5%
Ri2	26.568	18.563	2.264	68	87	631	4.860	95
	100,0%	69,9%	8,5%	0,3%	0,3%	2,4%	18,3%	0,4%
Ri2 FS1	14.880	8.201	1.136	32	81	595	4.776	58
	100,0%	55,1%	7,6%	0,2%	0,5%	4,0%	32,1%	0,4%
Ri2 FS2	11.687	10.362	1.127	36	6	36	84	37
	100,0%	88,7%	9,6%	0,3%	0,0%	0,3%	0,7%	0,3%
gesamt	52.378	36.396	4.594	140	158	1.264	9.616	210
	100,0%	69,5%	8,8%	0,3%	0,3%	2,4%	18,4%	0,4%

DTV 2013 [Kfz/24h]	Kfz	Pkw	INfz	Krad	Bus	Lkw oA	LzSz	Sonstige
Ri1	28.467	20.077	2.594	66	79	640	4.874	136
	100,0%	70,5%	9,1%	0,2%	0,3%	2,2%	17,1%	0,5%
Ri1 FS1	14.703	8.010	1.116	32	75	618	4.783	70
	100,0%	54,5%	7,6%	0,2%	0,5%	4,2%	32,5%	0,5%
Ri1 FS2	13.764	12.067	1.478	35	4	22	91	66
	100,0%	87,7%	10,7%	0,3%	0,0%	0,2%	0,7%	0,5%
Ri2	28.136	19.997	2.390	67	91	597	4.880	114
	100%	71%	8%	0%	0%	2%	17%	0%
Ri2 FS1	14.812	8.128	1.127	31	88	574	4.799	65
	100,0%	54,9%	7,6%	0,2%	0,6%	3,9%	32,4%	0,4%
Ri2 FS2	13.324	11.869	1.262	36	4	23	81	50
	100,0%	89,1%	9,5%	0,3%	0,0%	0,2%	0,6%	0,4%
gesamt	56.603	40.073	4.984	133	171	1.237	9.753	251
	100,0%	70,8%	8,8%	0,2%	0,3%	2,2%	17,2%	0,4%

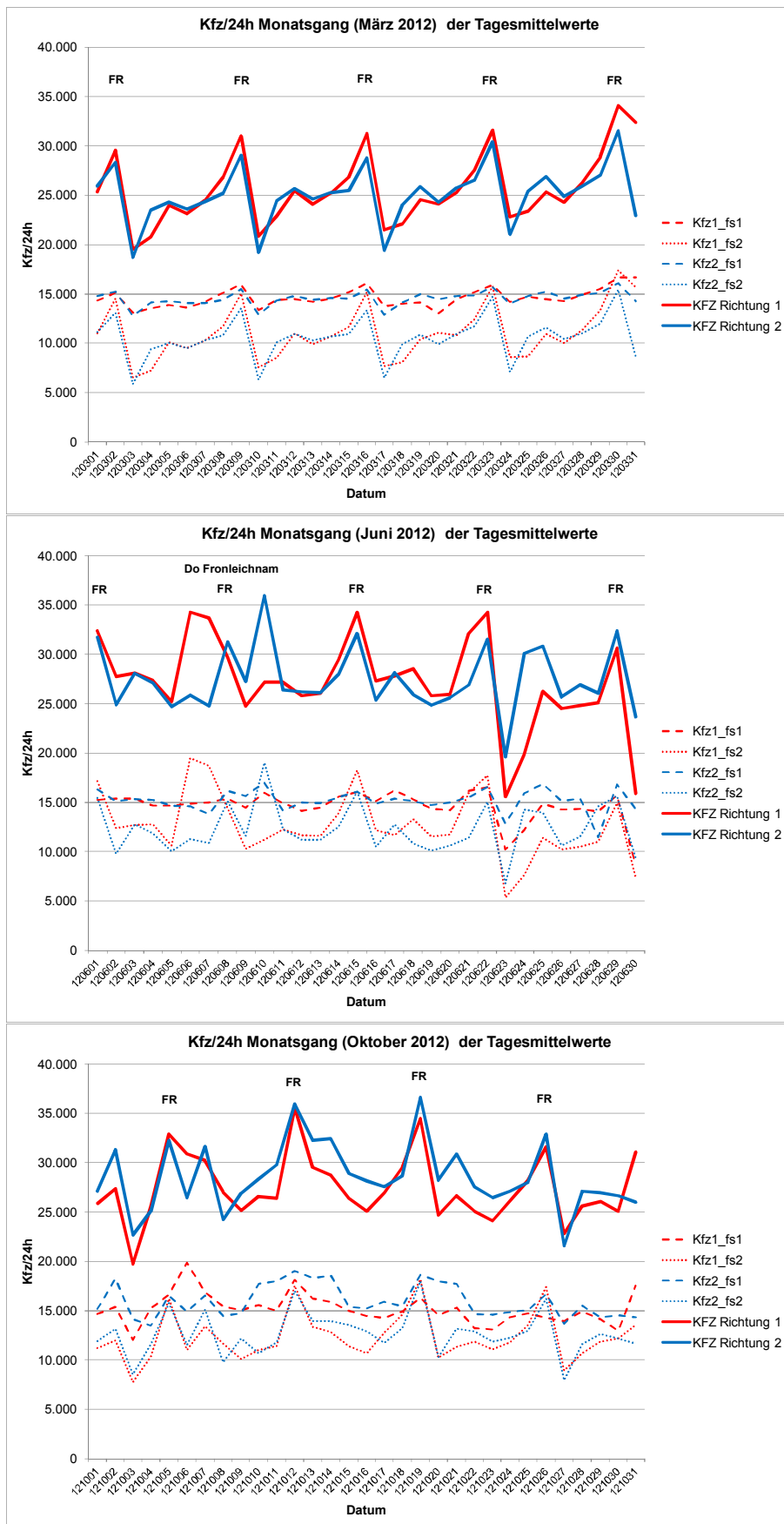


Bild 11: Monatsgänge der täglichen Verkehrsstärken an der Dauerzählstelle A1 Holdorf für März, Juni und Oktober 2012 differenziert nach Fahrrichtung und Fahrstreifen (Datenquelle: BAST).

5.2 Automatische Verkehrszählrichtung

Im Frühjahr 2013 wurde eine automatische Verkehrszählrichtung direkt an der Teststrecke eingerichtet, mit dem Ziel parallel zu den Konzentrationsmessungen, zeitgleich detaillierte Verkehrsdaten direkt an der Teststrecke zu erfassen.

Die Verkehrszählrichtung wurde an einer Brücke über der Fahrbahn so montiert, dass fahstreifenfein mit Differenzierung des Schwerverkehrs Verkehrsstärken und mittlere Fahrgeschwindigkeiten erfasst werden konnten. Erste Daten wurden ab Ende Sept. 2013 zunächst nur in Fahrtrichtung Süden erfasst. Ab Mai 2014 lagen auch Daten für die Fahrtrichtung Norden vor, wobei die Daten für den Mai nicht repräsentativ sind, da in diesem Zeitraum noch verschiedene Tests durchgeführt wurden.

Ziel war es, für den Zeitraum Sommer 2014 zumindest für einige Wochen, für beide Fahrtrichtungen reale Daten zu erfassen. Ende September 2014 wurden die Messungen an der Test-Strecke A1 beendet.

Insgesamt liegen nach Beendigung der Messungen für die folgenden Zeiträume Daten der Online-Verkehrszählrichtung vor:

Fahrtrichtung Süden (A1T1):

25.09.2013 – 31.12.2013

01.01.2014 – 11.04.2014

15.04.2014 – 04.08.2014

Fahrtrichtung Norden (A1T2):

16.05.2014 – 07.08.2014

Da für die Fahrtrichtung Norden der Mai 2014 noch als Testphase einzustufen ist, liegen nur für den Zeitraum 01.06.2014 - 04.08.2014 Verkehrsdaten der Online-Zählrichtung in beiden Fahrtrichtungen vor.

Im Sommer 2014 hat NRW als erstes Bundesland Sommerferien in Deutschland, vom 07.07. bis 19.08.2014. Daher steht nur der Juni 2014 als Zeitraum mit Verkehrsdaten der Online-Verkehrszählrichtung für beide Fahrtrichtungen zur Verfügung, der noch keinen Einfluss von Sommerferien aufweist.

Zur Erfassung und Dokumentation der Verkehrsdaten wird die folgende Zählstellen-Nomenklatur verwendet:

- Fahrtrichtung Süden: A1T1
- drei Fahstreifen (rechts/Mitte/links): A1T1 Z1/Z2/Z3
- drei Fahrzeugarten („Pkw/Moped/Lkw“): A1T1 Z1/Z2/Z3 T1/T2/T3 (verwendet wurden nur: T3: Fahrzeuge >7m Länge, T1 alle übrigen)

Pro Fahstreifen (Z1, Z2, Z3) und Fahrzeugart (T1, T3) wurden als Stundenwerte die mittlere Anzahl der Fahrzeuge/min und die mittlere Fahrgeschwindigkeit abgespeichert.

Um eine Gegenüberstellung zu den Daten der Dauerzählstelle Holdorf zu ermöglichen, wurden die Daten für das 4. Quartal 2013 der Verkehrszählrichtung an der Teststrecke ausgewertet. Da bis Ende 2013 nur in Fahrtrichtung Süden gezählt wurde, konnte der Vergleich nur für diese Fahrtrichtung durchgeführt werden.

Die Ergebnisse der Auswertungen für den Zeitraum Okt.-Dez. 2013 werden im Folgenden erläutert.

Für eine ausgewählte Woche sind in Bild 12 und Bild 13 die mittleren stündlichen Verkehrsstärken und Fahrgeschwindigkeiten dargestellt. Es zeigt sich der typische ausgeprägte Tagesgang der Verkehrsstärken, mit den niedrigsten Werten im Nachtbereich und den Spitzenwerten im Tageszeitbereich. Auf dem linken Fahstreifen werden im Nachtzeitbereich fast keine Fahrzeuge erfasst, da diese nachts überwiegend auf dem rechten und mittleren Fahstreifen fahren.

Bei den mittleren Fahrgeschwindigkeiten (Bild 13) zeigt sich, dass diese auf dem rechten Fahstreifen am geringsten und auf dem linken Fahstreifen am höchsten sind, ein diesbezüglich plausibles Bild. Insgesamt erscheint aber das Niveau der erfassten Fahrgeschwindigkeiten zu hoch. Dies zeigt auch nochmals das in Bild 14 dargestellte qv-Diagramm für den Zeitraum Okt.-Dez. 2013. Nach Rücksprache mit dem Betreiber der Verkehrszählrichtung wurde diese Vermutung bestätigt: die erfassten Geschwindigkeiten liegen um ca. 25 km/h zu hoch. Ursache hierfür liegt bei der Justierung/Kalibrierung des Systems, d.h. der Höhe der eingestellten Kameraposition und der Einstellung der Erfassungszonen.

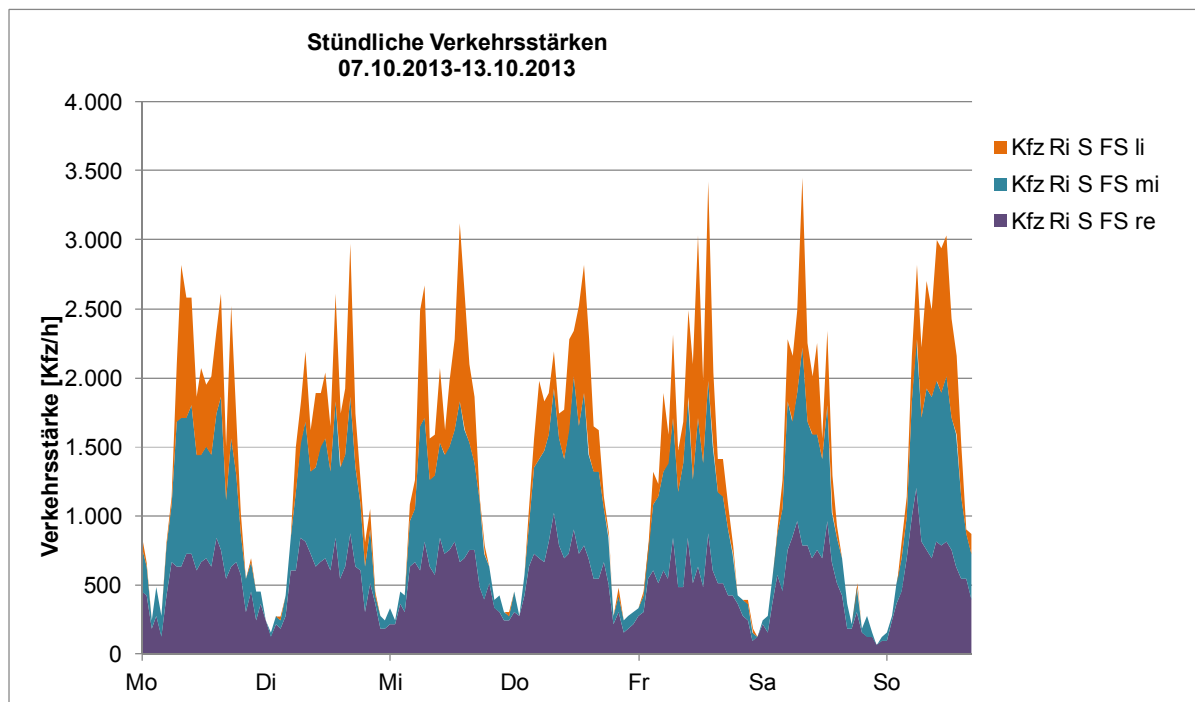


Bild 12: Wochengang der stündlichen Verkehrsstärken an der Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke für die Woche 07.10.-13.10.2013, Fahrrichtung Süden.

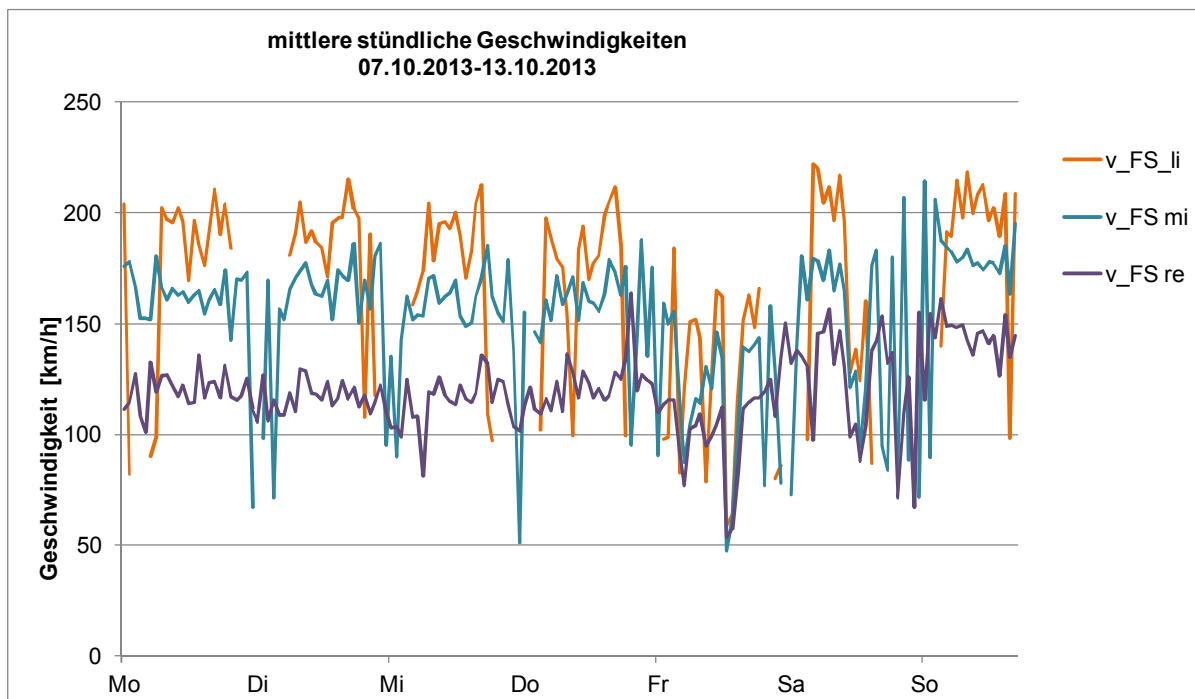


Bild 13: Wochengang der stündlichen Fahrgeschwindigkeiten an der Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke für die Woche 07.10.-13.10.2013, Fahrrichtung Süden (Werte liegen nach Angaben des Betreibers aus systematischen Gründen ca. 25 km/h zu hoch).

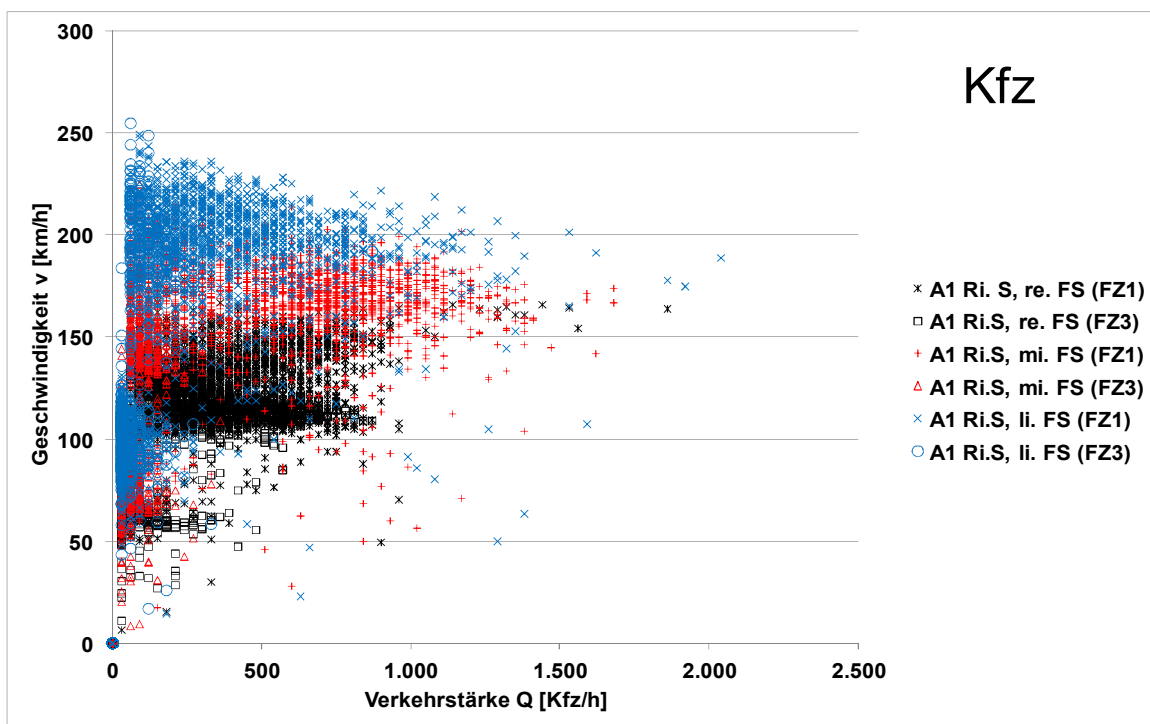


Bild 14: qv-Diagramm für den Zeitraum Okt.-Dez. 2013 abgeleitet aus den Daten der Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke, Fahrtrichtung Süden, differenziert nach Fahrstreifen (Werte für die gemessenen Geschwindigkeiten liegen nach Angaben des Betreibers aus systematischen Gründen ca. 25 km/h zu hoch).

Neben den Auswertungen für die gesamte Anzahl der Fahrzeuge (Kfz), wurden zusätzlich entsprechenden Auswertungen differenziert nach den Fahrzeugarten durchgeführt. Als mittlere tägliche Verkehrsstärken differenziert nach den Fahrzeugarten FZ1(T1) und FZ3(T3) ergaben sich den Zeitraum Okt.-Dez. 2013 (für die Fahrtrichtung Süden) folgende Werte:

rechter FS	12.600 Kfz/24h (T3 (FZ3) 24%)
mittlerer FS	12.076 Kfz/24h (T3 (FZ3) 6%)
linker FS	6.539 Kfz/24h (T3 (FZ3) 10%)
gesamt	31.206 Kfz/24h (T3 (FZ3) 13,9%)

Die Unterscheidung der zwei Fahrzeugarten erfolgte bei der Zählrichtung über die Länge (bis 7m Fahrzeuggruppe T1). Demnach sollten in der Fahrzeuggruppe T1 überwiegend die Pkw und in der Fahrzeuggruppe T3 der Schwerverkehr erfasst werden.

Die aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Anzahl der erfassten Kfz insgesamt realistisch erscheint, aber die Differenzierung nach Fahrzeugarten FZ1(T1) und FZ3(T3) zu Teilen unplausibel ist. So wird auf dem rechten Fahrstreifen ein höherer Anteil an Schwerverkehr erwartet als sich durch die Auswertung ergeben hat (24%), dagegen werden auf dem mittleren und vor allem auf der linken Fahrstreifen wesentlich geringere Anteile für den

Schwerverkehr erwartet als sich durch die Auswertungen ergeben haben. Auch erscheint ein mittlerer SV-Anteil von 14% in Fahrtrichtung Süden insgesamt zu gering.

Einen Wochengang der stündlichen Verkehrsstärken differenziert nach diesen Fahrzeugarten zeigt Bild 15 für eine Beispielwoche im Oktober 2013. Auffallend ist hierbei, dass im Nachtzeitbereich kaum Fahrzeuge der Fahrzeuggruppe T3 (Schwerverkehr) erfasst werden.

Die Gegenüberstellung der Zählzeiten der Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke zu entsprechenden Daten der Dauerzählstelle Holdorf bestätigt die obigen Aussagen (vgl. Bild 16). Während die erfassten Kfz-Belastungen an der Verkehrszähleinrichtung realistisch erscheinen, zeigt sich für die Nutzfahrzeuge, dass diese zwar im Tagzeitbereich auch in einem realistischen Niveau erfasst wurden (in einer ähnlichen Größenordnung wie die sNfz bzw. sNfz+INfz an der Dauerzählstelle), aber im Nachtzeitbereich in der Verkehrszähleinrichtung fast keine Nutzfahrzeuge erfasst werden. Ursache hierfür ist nach Angaben des Betreibers, dass nachts durch die Erfassung über Video die Fahrzeuge nicht differenziert erfasst werden können und überwiegend der Fahrzeuggruppe T1 (Pkw) zugeordnet werden.

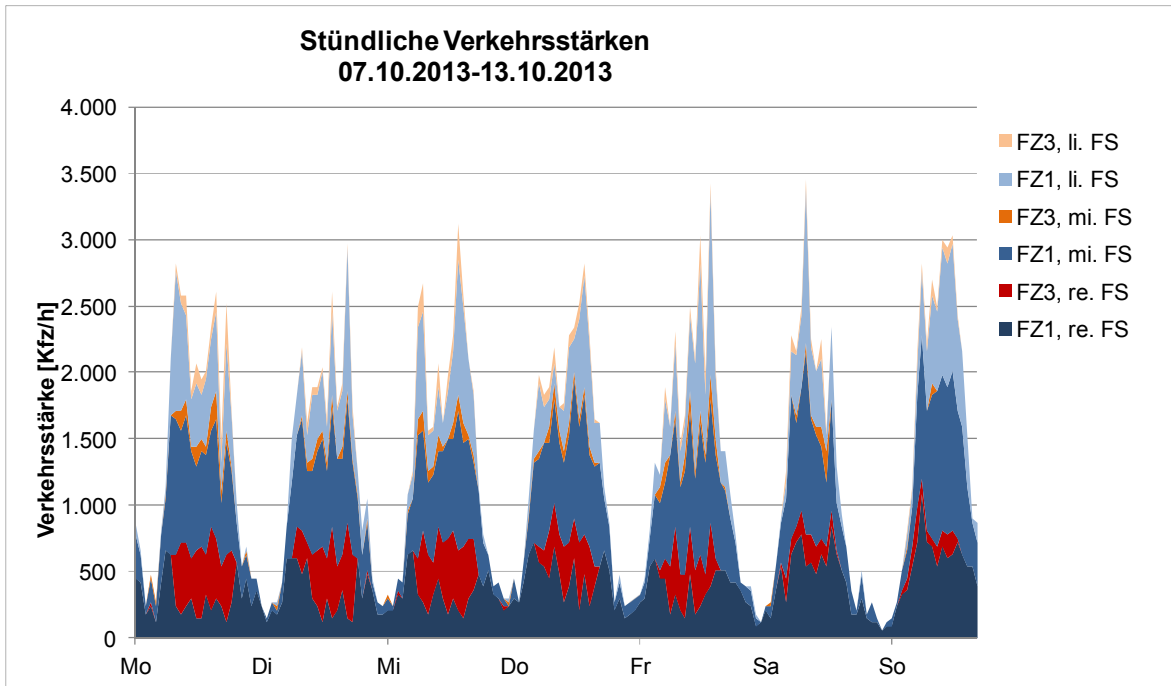


Bild 15: Wochengang der stündlichen Verkehrsstärken an der Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke für die Woche 07.10.-13.10.2013, Fahrtrichtung Süden, differenziert nach den Fahrzeugarten FZ1 (T1) und FZ3 (T3) und nach den drei Fahrstreifen.

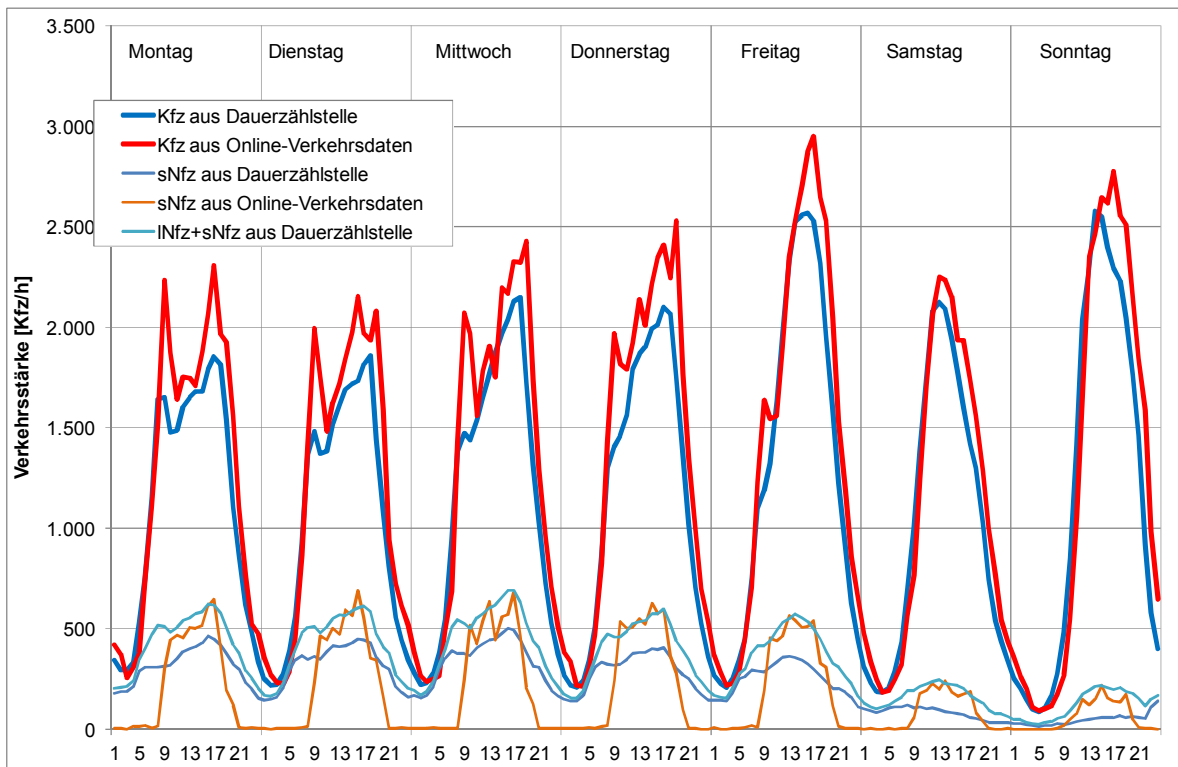


Bild 16: Mittlerer Wochengang der stündlichen Verkehrsstärken an der Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke und der Dauerzählstelle Holdorf für den Zeitraum Okt.-Dez. 2013, Fahrtrichtung Süden, differenziert nach den Fahrzeugarten (sNfz aus Dauerzählstelle = schwere Nutzfahrzeuge >3,5t zul. GG, INfz = leichte Nutzfahrzeuge bis 3,5 t zul. GG, sNfz aus Online-Verkehrsdaten = FZ3(T3)).

5.3 Verkehrsdatenbasis Teststrecke

In Kap.5.1 und 5.2 wurden die vorliegenden Daten der automatischen Dauerzählstelle Holdorf und der automatischen Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke erläutert.

Die Auswertungen und Vergleiche zeigten bezüglich der Daten der automatischen Verkehrszähleinrichtung an der Teststrecke die folgenden Ergebnisse:

- Die Anzahl der Kfz wurde insgesamt realistisch erfasst.
- Bei der Differenzierung der Fahrzeugarten wurden nur zwei Gruppen unterschieden: Fahrzeuge bis 7 m Länge (T1) und Fahrzeuge mit einer Länge >7m (T3); die Fahrzeugklasse T2 wurde nicht verwendet. Die Fahrzeugklasse T3 entspricht dem Schwerverkehr.
- Die Anzahl der erfassten Fahrzeuge der Fahrzeuggruppe T3 (Schwerverkehr) erscheint für den mittleren und linken Fahrstreifen zu hoch.
- Da die Verkehrsdaten mit einer Videokamera aufgenommen wurden, gab es im Nachtzeitbereich aufgrund der Dunkelheit Probleme bei der Unterscheidung der Fahrzeugklassen. Die für den Nachtzeitbereich ausgewiesene Anzahl von Fahrzeugen in der Klasse T3 ist viel zu klein, da die Fahrzeuge mit einer Länge >7m nachts zum großen Teil in der Fahrzeugklasse T1 erfasst wurden.
- Die erfassten Geschwindigkeiten der Fahrzeuge liegen deutlich zu hoch, nach den Erläuterungen des Betreibers um ca. 25 km/h. Ein Korrekturfaktor wurde vom Betreiber in Aussicht gestellt, nach einer Besprechung mit dem Hersteller der Kamera. (Der Fehler ergibt sich aus der Höhe der eingestellten Kameraposition und den Einstellungen der Zonen, in denen die Fahrzeuge erfasst werden.)

Da die Daten aus der automatischen Verkehrszähleinrichtung alleine nicht ausreichen, um Zeitreihen von stündliche Verkehrsstärken differenziert nach Fahrzeugarten (zumindest nach Pkw, leichte Nutzfahrzeuge <3,5t zul.GG und schwere Nutzfahrzeuge) und nach Fahrstreifen pro Fahrtrichtung für die Teststrecke abzuleiten, mussten als Ausgangsbasis die Daten der Dauerzählstelle Holdorf mit herangezogen werden.

Die A1 ist in dem Bereich, in dem die Dauerzählstelle Holdorf liegt mit 2 Fahrstreifen pro Fahrtrichtung ausgebaut. An der Teststrecke ist die A3 mit 3 Fahrstreifen pro Fahrtrichtung ausgebaut. Dies war bei der fahstreifenfeinen Übertragung der Verkehrsdaten zu berücksichtigen.

Um eine Übertragung der Verkehrsdaten von 2 FS auf die 3 FS durchzuführen, wurden zusätzlich Daten von anderen 3-streifigen Autobahn-Querschnitten ausgewertet. Hierzu wurden, aufgrund von Lage und Verkehrsaufkommen, die zwei Dauerzählstellen ZSTNR 45115101 und ZSTNR 48085011 ausgewählt.

Zusammenfassend wurden die Zeitreihen der stündlichen Verkehrsstärken 2012 und 2013 für die Teststrecke wie folgt erzeugt:

- Ausgangspunkt stellten die Zeitreihen der stündlichen Verkehrsstärken der Dauerzählstelle Holdorf für 2012 und 2013 dar, differenziert nach Fahrzeugarten.
- Aus der Gegenüberstellung der Zählzeiten der Dauerzählstelle und der Online-Verkehrszähleinrichtung für das 4. Quartal 2013 konnte ein Anpassungsfaktor abgeleitet werden. Die Kfz-Verkehrsbelastung lag in diesem Zeitraum an der Online-Verkehrszähleinrichtung um 14% höher als an der Dauerzählstelle Holdorf.
- Die Verteilung der Verkehrsstärken von den 2 Fahrstreifen auf die 3 Fahrstreifen erfolgte für Kfz anhand der Verteilung der Kfz an der Online-Verkehrszähleinrichtung im 4. Quartal 2013. Für den Schwerverkehr (SV) erfolgte die Verteilung in Anlehnung an die Verteilung an den zwei ausgewählten 3-streifigen Querschnitten.

Im Ergebnis stehen Zeitreihen der stündlichen Verkehrsstärken für die Teststrecke differenziert nach Fahrstreifen und Fahrzeugart für die Jahre 2012 und 2013 zur Verfügung. Es wurden zur Ableitung dieser Zeitreihen soweit möglich die Daten der automatischen Verkehrszähleinrichtung verwendet, ergänzt um die oben erläuterten Zusatzdaten und -informationen.

In Tab. 2 sind die entsprechend aus den Zeitreihen für 2013 ermittelten jahresmittleren durchschnittlichen täglichen Verkehrsstärken für die Teststrecke an der A1 aufgeführt.

Tab. 2: Jahresmittlere durchschnittliche tägliche Verkehrsstärken (DTV) 2013 in Kfz/24h für die Teststrecke A1.

DTV 2013 [Kfz/24h]	Kfz	Pkw	Infz	Krad	Bus	Lkw	LzSz
Ri Norden rechter FS	13.508	6.909	954	27	77	634	4.907
	100%	51,1%	7,1%	0,2%	0,6%	4,7%	36,3%
mittl. FS	11.877	9.910	1.245	31	11	83	597
	100%	83,4%	10,5%	0,3%	0,1%	0,7%	5,0%
linker FS	7.067	6.224	758	18	2	13	52
	100%	88,1%	10,7%	0,3%	0,0%	0,2%	0,7%
Ri Süden rechter FS	13.598	7.005	964	27	90	589	4.923
	100%	51,5%	7,1%	0,2%	0,7%	4,3%	36,2%
mittl. FS	11.508	9.808	1.113	31	12	78	466
	100%	85,2%	9,7%	0,3%	0,1%	0,7%	4,0%
linker FS	6.841	6.114	647	18	2	13	46
	100%	89,4%	9,5%	0,3%	0,0%	0,2%	0,7%
gesamt	64.400	45.970	5.682	152	194	1.410	10.991
	100%	71,4%	8,8%	0,2%	0,3%	2,2%	17,1%

Die jahresmittlere durchschnittliche tägliche Verkehrsstärke liegt bei 64.400 Kfz/24h, der Anteil des Schwerverkehrs bei 20%.

In Bild 17 und Bild 18 sind die Jahregänge der aus den Stundenwerten aggregierten täglichen Verkehrsstärken pro Fahrtrichtung, differenziert

nach Fahrstreifen bzw. für den gesamten Querschnitt differenziert nach Fahrzeugarten für das Jahr 2013 dargestellt.

Die Zeitreihen der stündlichen Verkehrsdaten wurden als Eingangsdaten zur Berechnung der stündlichen Emissionen (s. Kap. 6) verwendet.

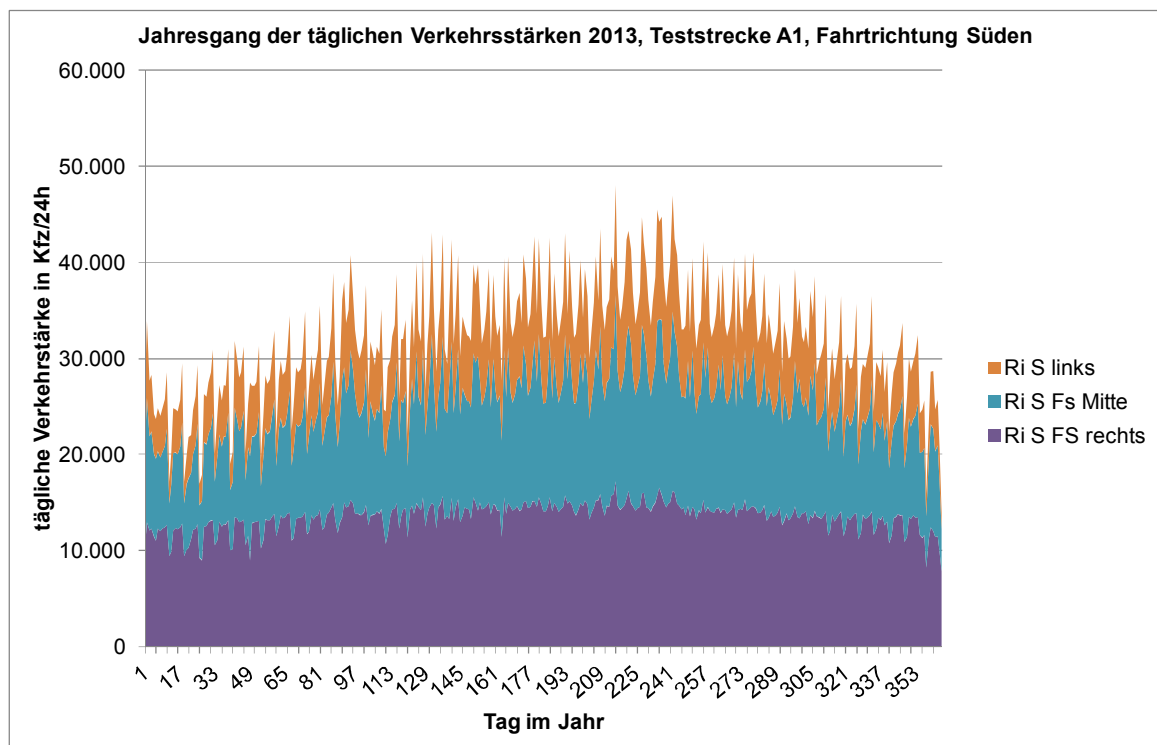
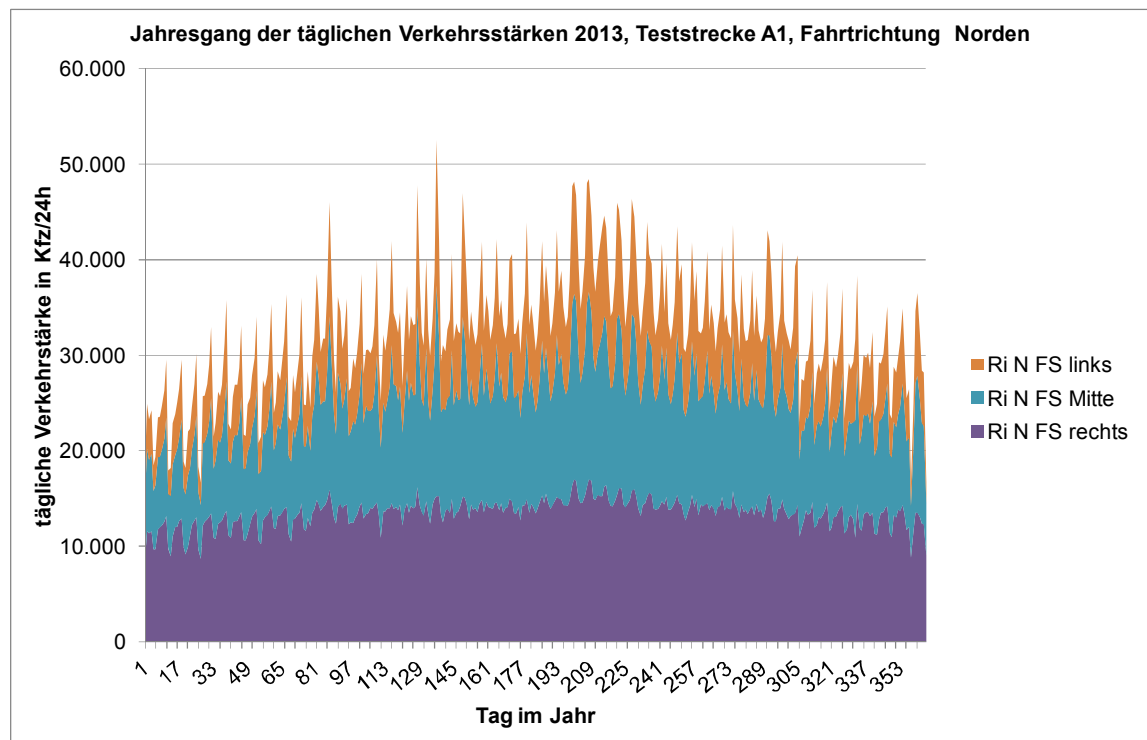


Bild 17: Jahresgang der täglichen Verkehrsstärken pro Fahrtrichtung und Fahrstreifen in Kfz/24h, Teststrecke A1, Bezugsjahr 2013.

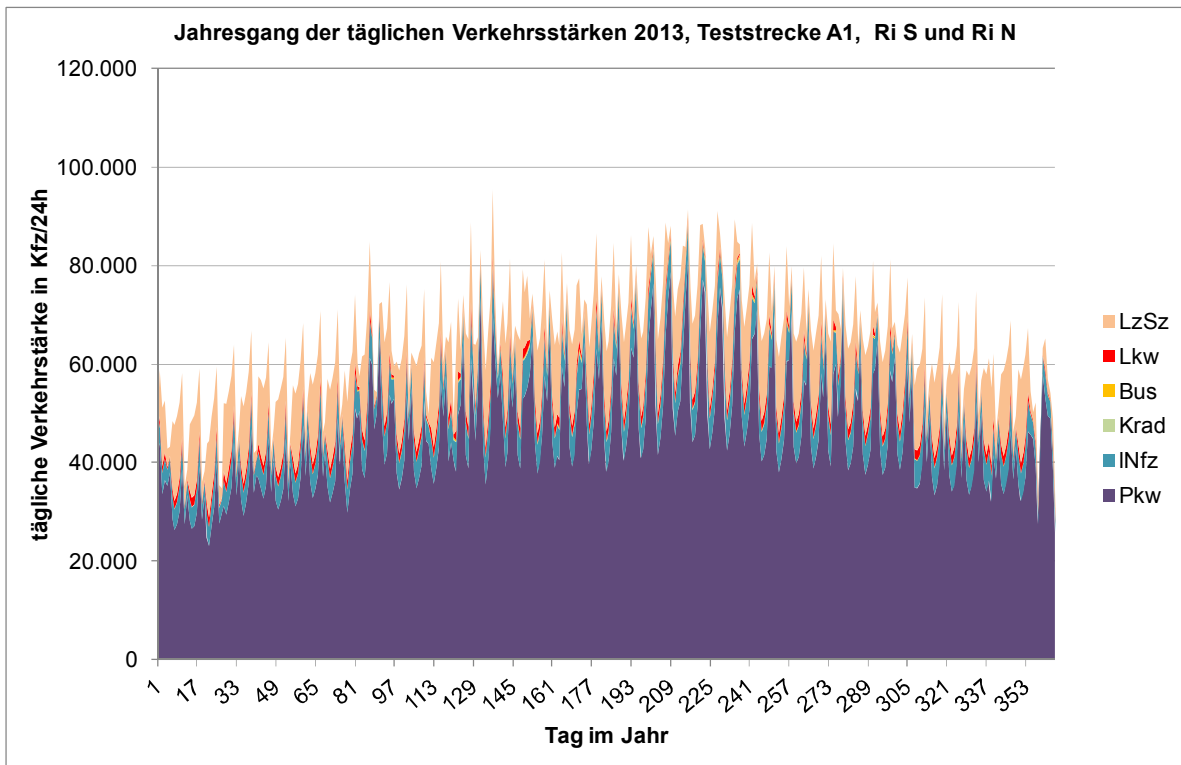


Bild 18: Jahresgang der täglichen Verkehrsstärken (Querschnittsbelastung) differenziert nach Fahrzeugarten in Kfz/24h, Teststrecke A1, Bezugsjahr 2013.

6 Emissionen

Als Eingangsdaten für die Vergleiche zwischen Modellrechnungen und Messungen werden Daten zu stündlichen Emissionen pro Fahrstreifen benötigt. Diese Daten wurden auf Basis der stündlichen Verkehrsdaten berechnet.

Es wurden stündliche Emissionen für die Jahre 2012 und 2013 berechnet, da diese zwei Jahre für detailliertere Analysen der Konzentrationsmessungen und Modellrechnungen ausgewählt worden waren. Das Jahr 2012 stellt dabei die Situation vor Aktivierung der TiO₂-dotierten Beschichtung an der Lärmschutzwand und das Jahr 2013 die Situation nach Aktivierung der Beschichtung dar.

6.1 Grundlagen

Die Emissionsberechnungen wurden auf Basis der folgenden Daten durchgeführt:

- Es wurden die Verkehrsdaten wie in Kap.5 beschrieben verwendet.
- Bezüglich der Flottenzusammensetzung pro Fahrzeugart wurde auf die bundesmittleren Flottenzusammensetzungen auf Autobahnen für 2012 und 2013 aus HEBFA3.1 /HBEFA 2010/ zurückgegriffen.
- Die relevanten Emissionsfaktoren für die Bezugsjahre 2012 und 2013 wurden HBEFA3.1 entnommen.
- Als charakteristische Hauptverkehrssituation gemäß dem Verkehrssituationsschema aus HBEFA3.1 wurde „Autobahn ohne Tempolimit“ festgelegt.
- Die mittleren stündlichen Geschwindigkeiten (die an der Dauerzählstelle Holdorf nicht erfasst werden und die an der automatischen Verkehrszähleinrichtung nur fehlerhaft erfasst wurden und daher anderweitig bestimmt werden mussten) wurden auf Basis charakteristischer qv-Funktionen, unter Berücksichtigung der stündlichen Verkehrsstärken ermittelt. Diese werden benötigt, um für jede Stunde den charakteristischen Störungsgrad (level of service) zu bestimmen, der relevant ist für die Ermittlung der aktuellen Verkehrssituation.
- Die Berechnung der Emissionen erfolgte auf stündlicher Basis unter Berücksichtigung der aktuellen Verkehrssituation einschließlich des Störungsgrades, der Verkehrsstärken pro Fahrzeugart, der bundesmittleren Flottenzusammensetzung auf Autobahnen pro Fahr-

zeugart und der relevanten Basisschichtemissionsfaktoren aus HEBFA3.1.

In Tab. 3 ist die bundesmittlere Flottenzusammensetzung auf Autobahnen pro Fahrzeugart für die Bezugsjahre 2012 und 2013 aufgeführt. Diese wurden zur Ermittlung der charakteristischen Emissionsfaktoren verwendet.

Tab. 3: Bundesmittlere Flottenzusammensetzung auf Autobahnen (2012 und 2013). /HBEFA 2010/

		2012	2013
Pkw	Otto vor E1	0,8%	0,7%
	Otto E1	2,0%	1,5%
	Otto E2	3,0%	2,3%
	Otto E3	6,2%	5,0%
	Otto E4	30,3%	27,3%
	Otto E5	9,8%	13,0%
	Otto E6	0,1%	0,7%
	Ds vor E1	0,1%	0,1%
	Ds E1	0,4%	0,3%
	Ds E2	2,0%	1,6%
	Ds E3	6,9%	5,6%
	Ds E4	19,7%	16,9%
	Ds E5	18,6%	23,7%
	Ds E6	0,2%	1,3%
Infz	Otto vor E1	0,5%	0,4%
	Otto E1	0,2%	0,2%
	Otto E2	1,0%	0,8%
	Otto E3	0,8%	0,7%
	Otto E4	1,9%	1,7%
	Otto E5	0,6%	1,0%
	Otto E6		
	Ds vor E1	2,1%	1,7%
	Ds E1	6,5%	5,4%
	Ds E2	12,0%	10,2%
	Ds E3	26,3%	22,2%
	Ds E4	37,5%	32,8%
	Ds E5	10,5%	22,7%
	Ds E6		
Lkw	Ds vor E I	3,1%	2,4%
	DS E I	1,6%	1,2%
	Ds E II	7,7%	6,2%
	Ds E III	18,8%	15,2%
	Ds E IV	14,8%	11,7%
	Ds E V	53,6%	60,2%
	Ds E VI	0,4%	3,1%
LzSz	Ds vor E I	0,0%	0,0%
	DS E I	0,1%	0,0%
	Ds E II	0,7%	0,4%
	Ds E III	10,0%	6,6%
	Ds E IV	5,5%	3,9%
	Ds E V	83,3%	85,4%
	Ds E VI	0,5%	3,7%
Bus	Ds vor E I	8,1%	6,8%
	DS E I	6,2%	5,0%
	Ds E II	19,3%	17,2%
	Ds E III	28,3%	26,3%
	Ds E IV	11,7%	11,1%
	Ds E V	26,4%	32,1%
	Ds E VI	0,2%	1,5%

Für das Bezugsjahr 2013 sind die NO_x- und NO₂-Emissionsfaktoren für die Verkehrssituationen auf Autobahnen ohne Tempolimit nach HBEFA3.1 in Bild 19 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die schweren Nutzfahrzeuge (Lkw, Lastzug/Sattelzug (LzSz) und Busse) deutlich höhere spezifische Emissionen aufweisen als die Pkw, z.B. bis zu Faktor 10 höhere NO_x-Emissionsfaktoren.

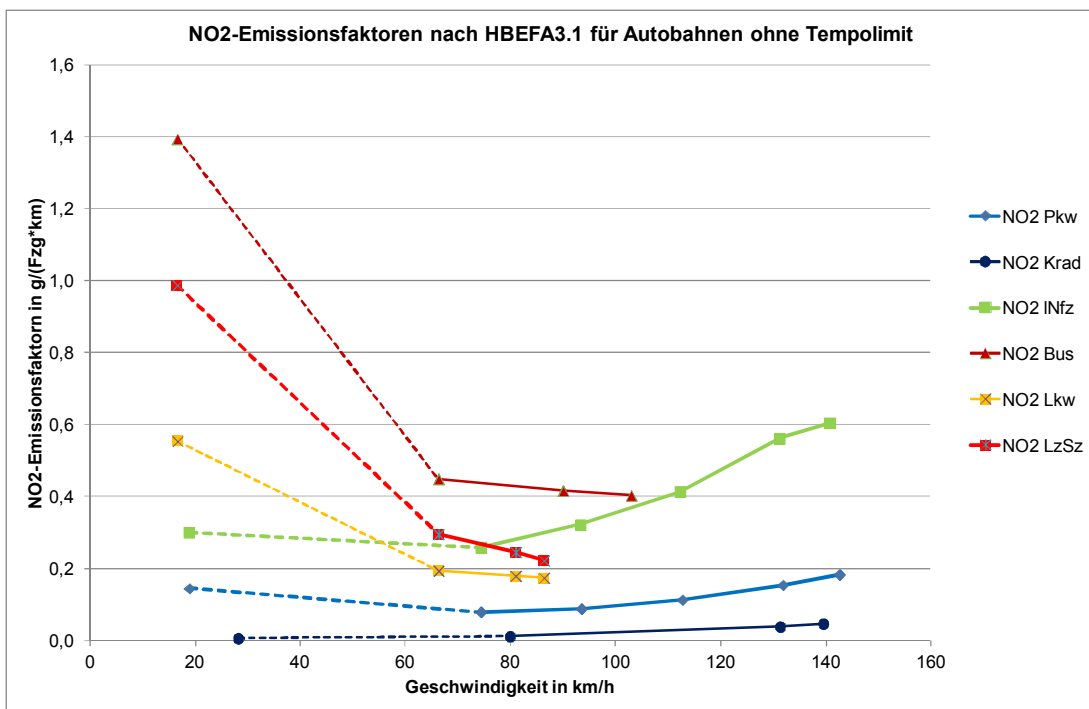
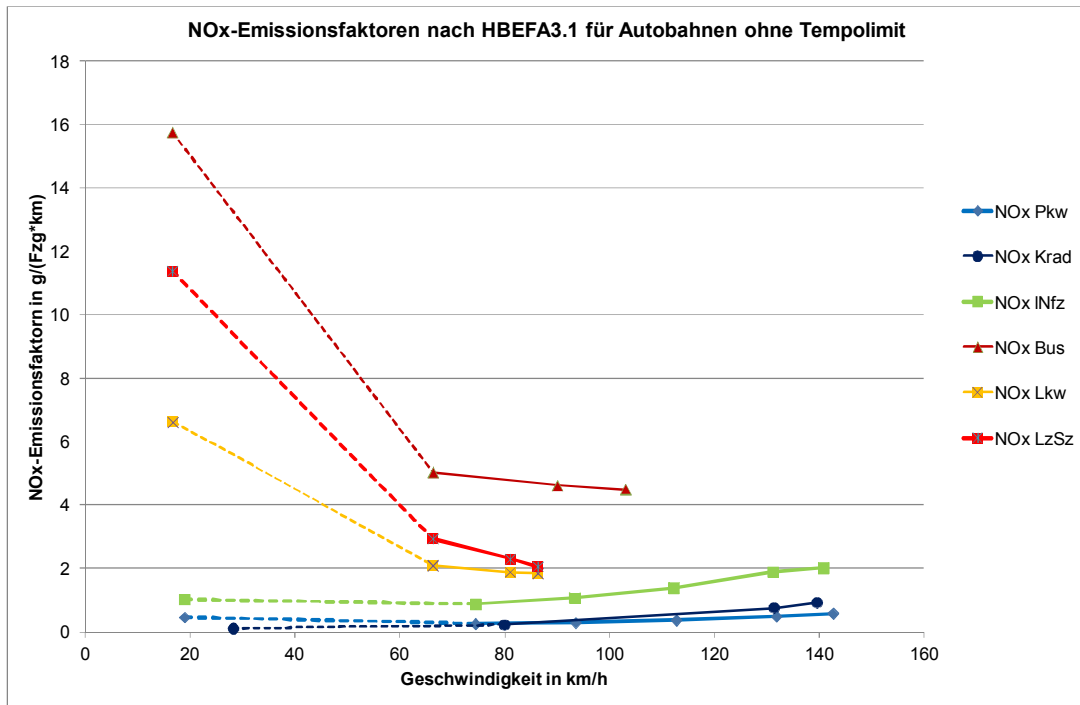


Bild 19: NO_x- und NO₂-Emissionsfaktoren für Autobahnen ohne Tempolimit, Bezugsjahr 2013 (HBEFA3.1).

6.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Berechnungen der stündlichen Emissionen für die zwei Jahre sind am Beispiel der Woche 05.08.2013-11.08.2013 in Bild 20 dargestellt und den entsprechenden Verkehrsdaten gegenübergestellt.

Deutlich zeigt sich bei den NO_x -Emissionen der charakteristische Tagesgang des Verkehrs, zudem ist der überproportionale Beitrag der schweren Nutzfahrzeuge (sNfz) zu den NO_x -Emissionen im Vergleich zum Anteil an den Verkehrsstärken zu erkennen.

Bild 21 zeigt eine analoge Darstellung für die NO_x - und die NO_2 -Emissionen. Im Vergleich zu den NO_x -Emissionen liegen die NO_2 -Emissionen deutlich niedriger und die Dominanz der sNfz ist weniger ausgeprägt.

Für das Jahr 2013 sind die berechneten Jahresemissionen differenziert nach Fahrzeugarten und Fahrstreifen in Tab. 4 und Tab. 5 aufgeführt. Insgesamt wurden 21,1 t/km NO_x und davon 4,4 t/km NO_2 in diesem Bereich der A1 von den Fahrzeugen im Jahr 2013 emittiert.

Die schweren Nutzfahrzeuge haben einen Anteil von 44% an den NO_x -Emissionen und von 22% an den NO_2 -Emissionen. Bezüglich der Verteilung auf die Fahrstreifen zeigt sich deutlich, dass in beiden Fahrrichtungen auf den beiden rechten Fahrstreifen der Anteil an den gesamten Emissionen jeweils bei ca. 30% für NO_x und 23% für NO_2 liegt. Für andere Jahre sieht die Verteilung ähnlich aus, das Emissionsniveau ändert sich in Abhängigkeit der Entwicklung der spezifischen Emissionsfaktoren.

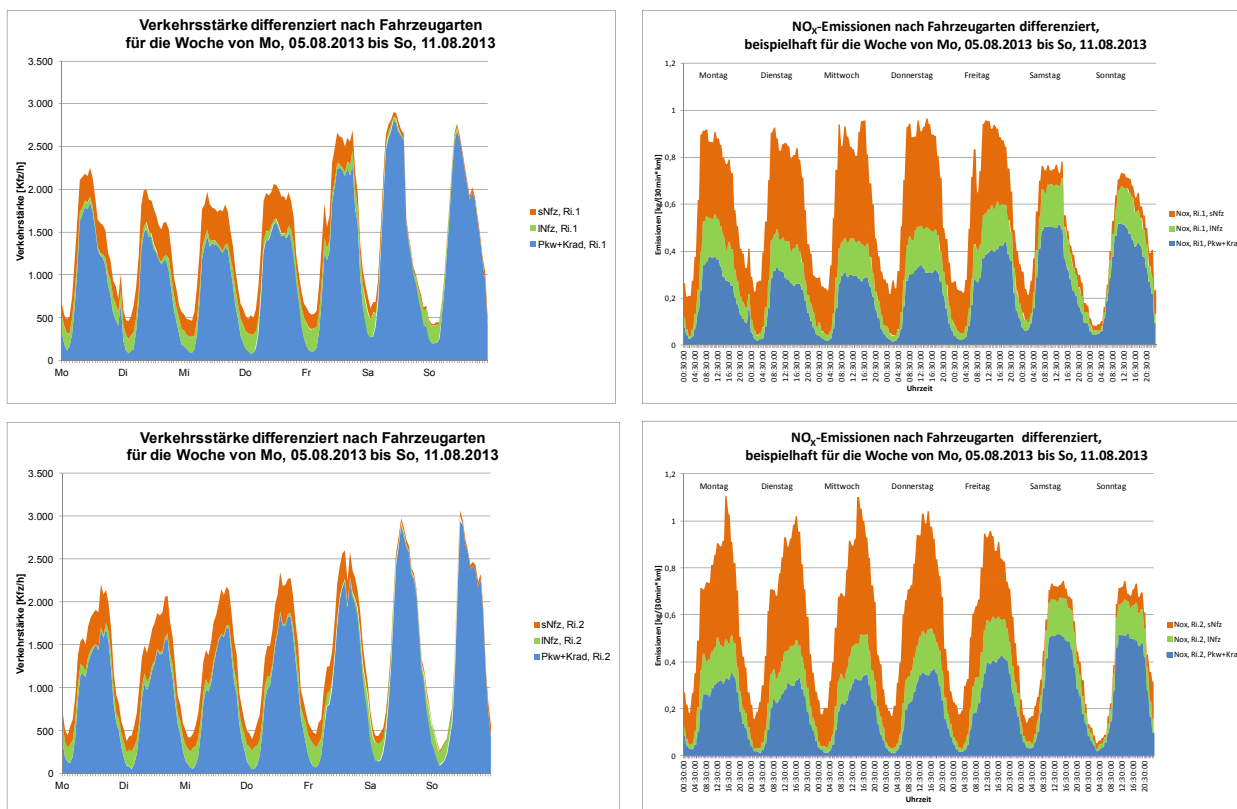


Bild 20: Wochengang der stündlichen Verkehrsstärken und NO_x -Emissionen für die Woche 05.08.-11.08.2013, differenziert nach Fahrrichtungen und Fahrzeugarten.

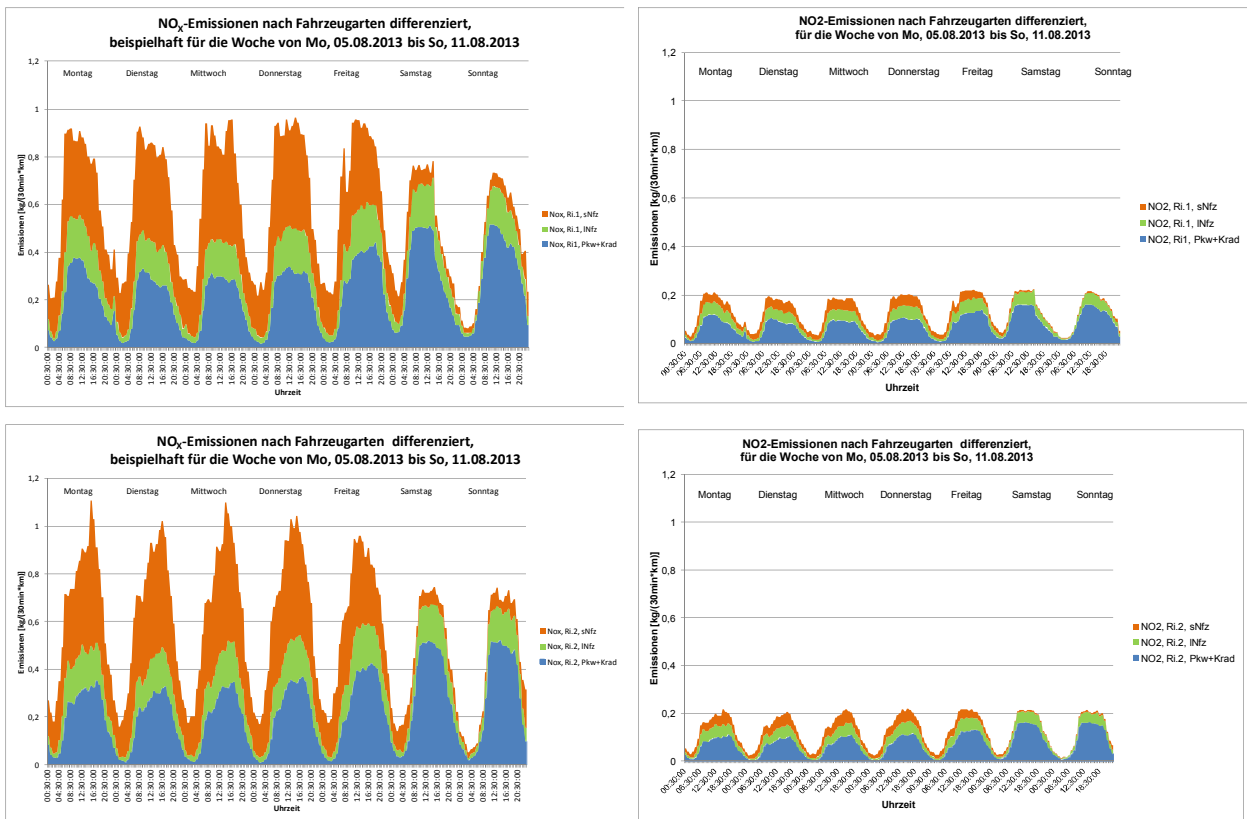


Bild 21: Wochengang der stündlichen NO_x- und NO₂-Emissionen für die Woche 05.08.-11.08.2013, differenziert nach Fahrtrichtungen und Fahrzeugarten.

Tab. 4: NO_x- und NO₂-Jahresemissionen 2013 in kg/(a*km) für die Teststrecke A1 differenziert nach Fahrzeugarten und Fahrstreifen und Anteile pro Fahrzeugart.

NO_x 2013 [kg/(a*km)]		Kfz	Pkw	INfz	Krad	Bus	Lkw	LzSz
Ri Norden	rechter FS	6.232	1.088,7	595,4	6,6	131,3	435,3	3.974,5
		100%	17,5%	9,6%	0,1%	2,1%	7,0%	63,8%
	mittl. FS	2.853	1.527,6	760,6	7,3	18,6	57,0	481,8
		100%	53,5%	26,7%	0,3%	0,7%	2,0%	16,9%
	linker FS	1.470	953,0	460,0	4,2	4,0	8,7	40,2
		100%	64,8%	31,3%	0,3%	0,3%	0,6%	2,7%
Ri Süden	rechter FS	6.472	1.086,3	594,0	6,2	156,1	416,2	4.213,3
		100%	16,8%	9,2%	0,1%	2,4%	6,4%	65,1%
	mittl. FS	2.736	1.478,6	669,6	7,1	21,1	55,5	503,7
		100%	54,1%	24,5%	0,3%	0,8%	2,0%	18,4%
	linker FS	1.352	913,5	385,8	4,1	3,8	9,2	35,6
		100%	67,6%	28,5%	0,3%	0,3%	0,7%	2,6%
gesamt		21.114	7.048	3.465	36	335	982	9.249
		100%	33,4%	16,4%	0,2%	1,6%	4,7%	43,8%

NO₂ 2013 [kg/(a*km)]		Kfz	Pkw	INfz	Krad	Bus	Lkw	LzSz
Ri Norden	rechter FS	998	344,3	177,3	0,3	11,8	41,1	423,5
		100%	34,5%	17,8%	0,0%	1,2%	4,1%	42,4%
	mittl. FS	769	483,2	226,5	0,4	1,7	5,4	51,4
		100%	62,9%	29,5%	0,0%	0,2%	0,7%	6,7%
	linker FS	444	301,5	137,0	0,2	0,4	0,8	4,3
		100%	67,9%	30,8%	0,0%	0,1%	0,2%	1,0%
Ri Süden	rechter FS	1.017	343,6	176,9	0,3	14,0	39,1	443,1
		100%	33,8%	17,4%	0,0%	1,4%	3,8%	43,6%
	mittl. FS	728	467,8	199,4	0,4	1,9	5,2	53,1
		100%	64,3%	27,4%	0,0%	0,3%	0,7%	7,3%
	linker FS	409	289,0	114,9	0,2	0,3	0,9	3,8
		100%	70,6%	28,1%	0,1%	0,1%	0,2%	0,9%
gesamt		4.365	2.229	1.032	2	30	92	979
		100%	51,1%	23,6%	0,0%	0,7%	2,1%	22,4%

Tab. 5: NO_x- und NO₂-Jahresemissionen 2013 in kg/(a*km) für die Teststrecke A1 differenziert nach Fahrzeugarten und Fahrstreifen und Anteile pro Fahrstreifen.

NO _x 2013 [kg/(a*km)]	Kfz	Pkw	Infz	Krad	Bus	Lkw	LzSz	
Ri Norden	rechter FS	6.232	1.088,7	595,4	6,6	131,3	435,3	3.974,5
		30%	15,4%	17,2%	18,6%	39,2%	44,3%	43,0%
	mittl. FS	2.853	1.527,6	760,6	7,3	18,6	57,0	481,8
		14%	21,7%	21,9%	20,6%	5,6%	5,8%	5,2%
	linker FS	1.470	953,0	460,0	4,2	4,0	8,7	40,2
		7%	13,5%	13,3%	11,8%	1,2%	0,9%	0,4%
Ri Süden	rechter FS	6.472	1.086,3	594,0	6,2	156,1	416,2	4.213,3
		31%	15,4%	17,1%	17,5%	46,6%	42,4%	45,6%
	mittl. FS	2.736	1.478,6	669,6	7,1	21,1	55,5	503,7
		13%	21,0%	19,3%	20,0%	6,3%	5,6%	5,4%
	linker FS	1.352	913,5	385,8	4,1	3,8	9,2	35,6
		6%	13,0%	11,1%	11,6%	1,1%	0,9%	0,4%
gesamt	21.114	7.048	3.465	36	335	982	9.249	
	100%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	

NO ₂ 2013 [kg/(a*km)]	Kfz	Pkw	Infz	Krad	Bus	Lkw	LzSz	
Ri Norden	rechter FS	998	344,3	177,3	0,3	11,8	41,1	423,5
		23%	15,4%	17,2%	18,6%	39,2%	44,4%	43,3%
	mittl. FS	769	483,2	226,5	0,4	1,7	5,4	51,4
		18%	21,7%	21,9%	20,6%	5,6%	5,8%	5,2%
	linker FS	444	301,5	137,0	0,2	0,4	0,8	4,3
		10%	13,5%	13,3%	11,8%	1,2%	0,9%	0,4%
Ri Süden	rechter FS	1.017	343,6	176,9	0,3	14,0	39,1	443,1
		23%	15,4%	17,1%	17,5%	46,6%	42,3%	45,3%
	mittl. FS	728	467,8	199,4	0,4	1,9	5,2	53,1
		17%	21,0%	19,3%	20,0%	6,3%	5,6%	5,4%
	linker FS	409	289,0	114,9	0,2	0,3	0,9	3,8
		9%	13,0%	11,1%	11,6%	1,1%	0,9%	0,4%
gesamt	4.365	2.229	1.032	2	30	92	979	
	100%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	

Zusätzlich sind Zeitreihen der berechneten stündlichen NO_x-Emissionen für das gesamte Jahr 2013 differenziert nach Fahrtrichtungen und Fahrstreifen in Bild 22 und differenziert nach Fahrzeugarten in

Bild 23 dargestellt. Beide Darstellungen unterstreichen die Dominanz der Emissionen auf dem rechten Fahrstreifen, überwiegend verursacht für die schweren Nutzfahrzeuge.

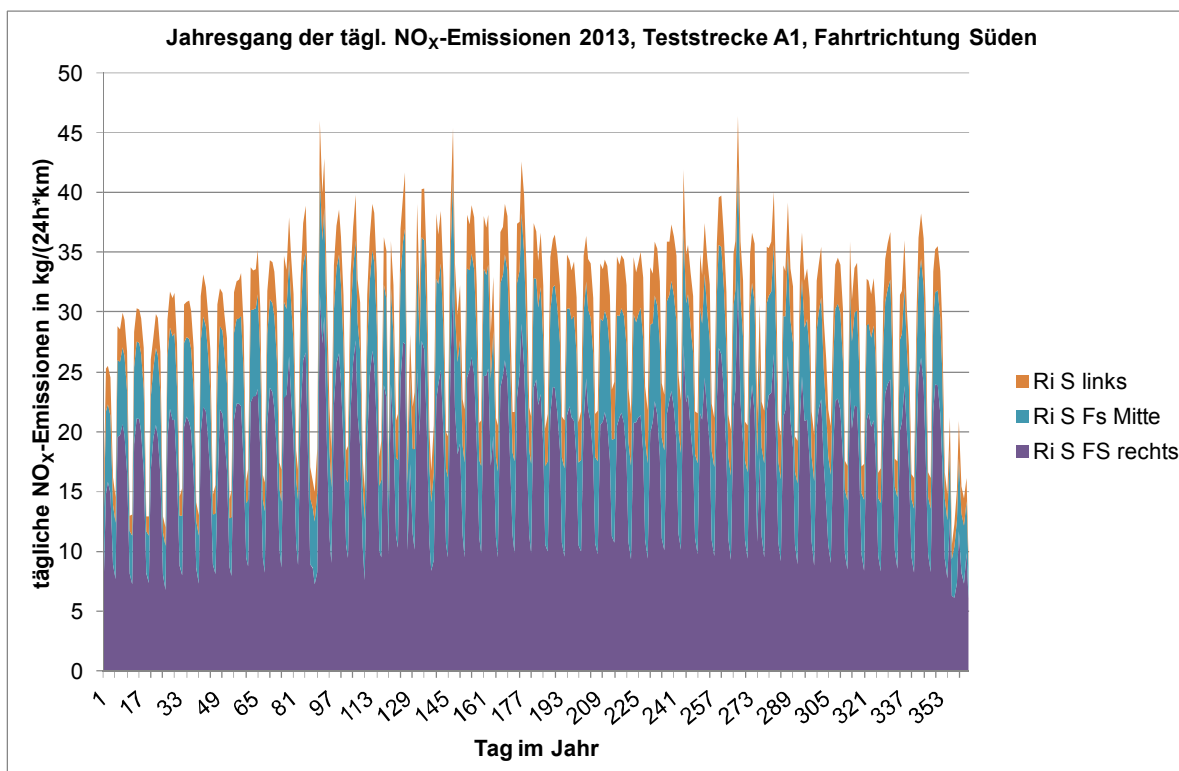
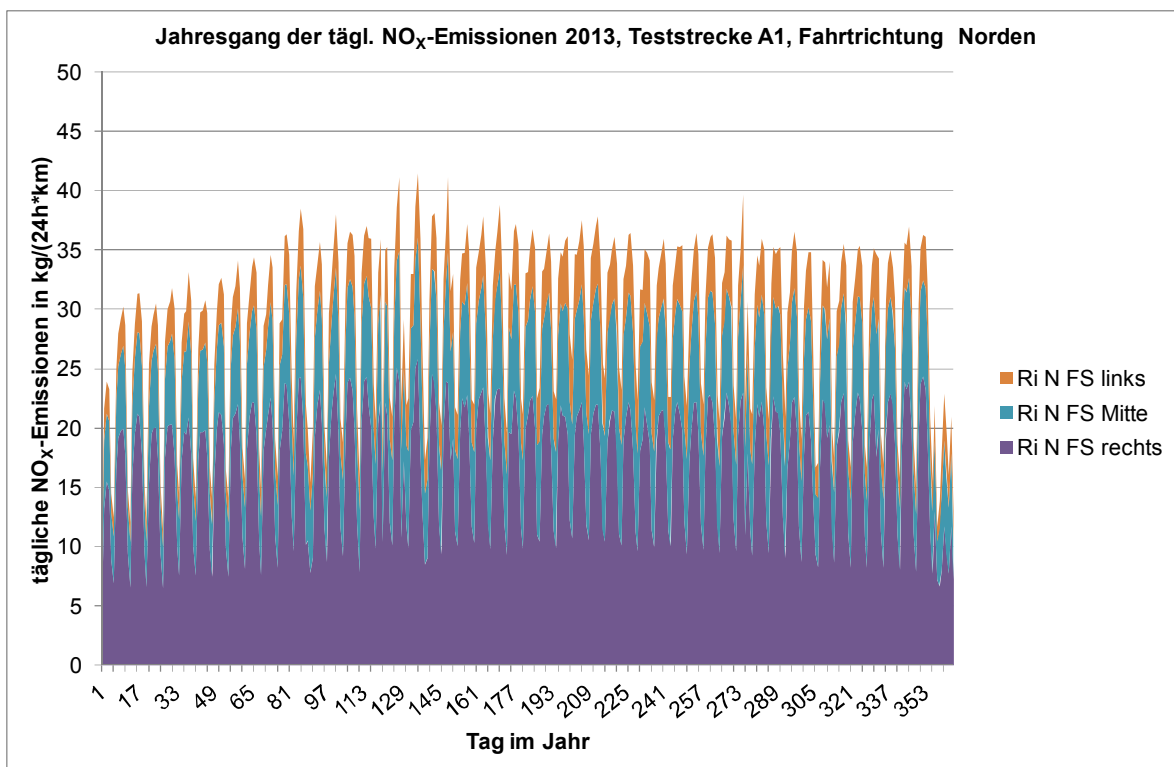


Bild 22: Jahresgang der NO_x- und NO₂-Emissionen pro Tag für die Teststrecke A1, Bezugsjahr 2013.

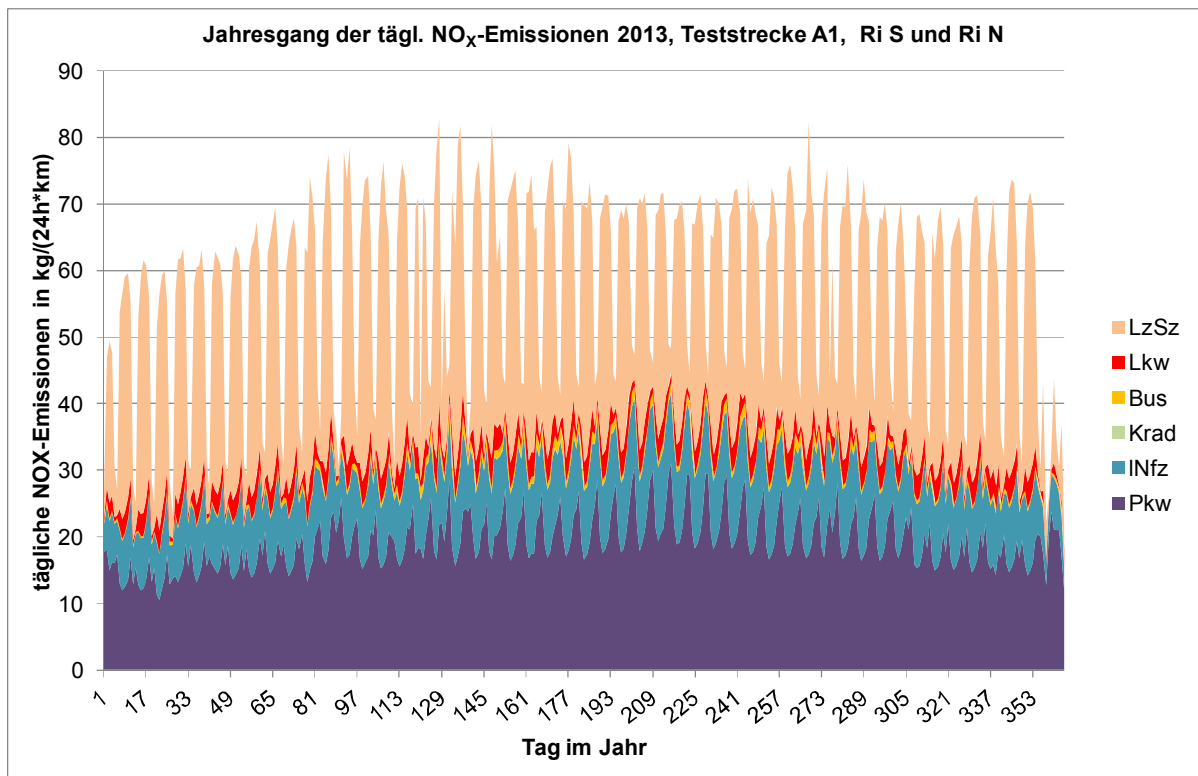


Bild 23: Jahresgang der NO_x- und NO₂-Emissionen pro Tag für die Teststrecke A1, differenziert nach Fahrzeugarten, Bezugsjahr 2013.

7 Messdaten

Ein wesentlicher Arbeitsschritt im Rahmen dieses Projektes war die Analyse und Auswertung der Immissionsmessungen innerhalb der Lärmschutzwände, und zwar sowohl der kontinuierlichen (im Folgenden als Aktivmessungen bezeichnet) als auch der Passivsammlermessungen. Zum einen werden die Messungen für die Modellvalidierung benötigt. Dafür ist ein möglichst plausibler und zuverlässiger Datensatz notwendig, bei dem Messungenauigkeiten, Messfehler u.ä. weitgehend eliminiert sind. Zum anderen wurde versucht, aus den gemessenen Daten gegebenenfalls einen NO_x -mindernden Effekt durch die TiO_2 -Beschichtung herauszuarbeiten. Dies ist notwendig, um einen NO_x -mindernden Effekt, der sich bei den Modellrechnungen ergibt, bzgl. Plausibilität bewerten zu können.

Alle Analysen und Darstellungen erfolgten auf Basis der validierten Halbstundenwerte für die Jahre 2012 und 2013. Der Focus der Auswertungen wurde auf die NO_x -Konzentrationen gelegt, um die Unsicherheiten, die bei der photochemischen Umwandlung von NO_x zu NO_2 bei Modellrechnungen bestehen, auszuschließen.

7.1 Umfang der Messungen

Messbeginn war sowohl bei den Aktiv- als auch bei den Passivsammlermessungen der 28.07.2011, Messende 29.09.2014 (bei den Aktivmessungen) bzw. der 03.04.2014 (Passivsammlermessungen).

Die Messdaten wurden für den Zeitraum Messbeginn bis Ende 2013 von der BAST validiert im Februar 2014 zur Verfügung gestellt (vgl. Kap. 3). Die Daten der kontinuierlichen Messungen sowie die meteorologischen Größen lagen als Halbstundenwerte vor.

Folgende Luftschadstoffe wurden gemessen:

- Stickoxide (NO_x), Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) und
- Ozon (O_3).

Folgende meteorologische Größen wurden gemessen:

- UV-A,
- Globalstrahlung,
- Temperatur,
- relative Feuchte,
- Windgeschwindigkeit und Windrichtung,
- Niederschlag.

Die Passivsammlermessungen lagen für NO_2 für den oben angegebenen Zeitraum als 14-tägige (bzw. für zwei Zeiträume als 1-monatige) Mittelwerte vor.

Zur Übersicht sind im folgenden Bild 24 die Standorte der vier kontinuierlichen Messstationen mit den entsprechenden Bezeichnungen noch einmal dargestellt.

Die Windgeschwindigkeit und Windrichtung sind die wesentlichen Größen, die für einen Vergleich gemessener Immissionskonzentrationen zu unterschiedlichen Zeitpunkten, aber auch für den Vergleich zwischen Messungen und Berechnungen benötigt werden. Es wurde im Rahmen dieses Projektes davon ausgegangen, dass bei der Einrichtung der meteorologischen Messstation darauf geachtet wurde, dass die Messung nicht lokal gestört ist, sondern eine freie Anströmung im Bereich der Teststrecke garantiert.

Die meteorologischen Parameter UV-A, rel. Feuchte und Lufttemperatur sind, wie in Kap. 9 noch näher diskutiert wird, mit hoher Wahrscheinlichkeit die maßgeblichen Parameter, die den Depositionsprozess an einer mit TiO_2 -beschichteten Wand steuern. Diese Parameter wurden an der Meteorologie-Station mit erfasst.

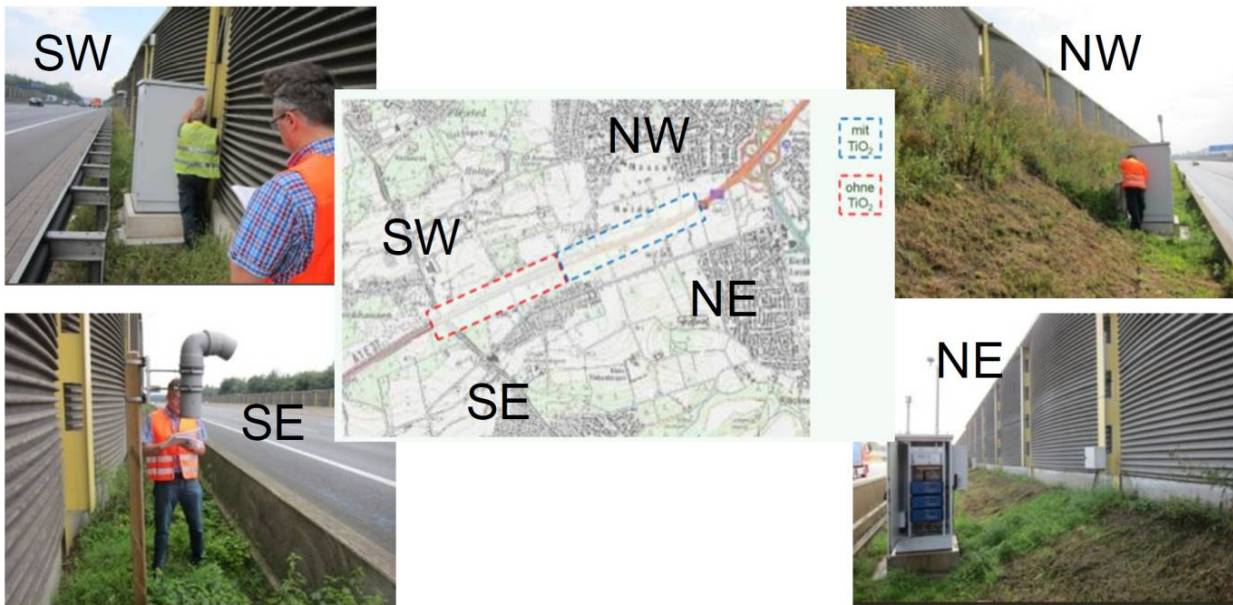


Bild 24: Standorte der vier kontinuierlichen Messstationen an der Teststrecke A1 mit der im Rahmen dieses Projektes verwendeten Bezeichnung.

7.2 Aktivmessungen

7.2.1 Aufbereitung der Messdaten

Ein aufwändiges Unterfangen war die Erstellung eines konsistenten Datensatzes für alle fünf Messstationen aus den gemessenen Daten, in dem Fehlmessungen, Fehlzeiten u.ä. weitgehend eliminiert waren.

Auf Grund der Tatsache, dass in der Anlaufphase des Projektes einige Anlaufschwierigkeiten mit der kontinuierlichen Datenerfassung auftraten, wurde der Datensatz zunächst auf den Zeitraum 01.01.2012 bis 31.12.2013 begrenzt. Für diesen Zeitraum wurden die ebenfalls im Rahmen dieses Projektes benötigten Emissionen (s. Kap.6) sowie Hintergrundkonzentrationen (s. Kap.8) aufbereitet.

Aus dem zweijährigen Datensatz wurden alle Messdaten, die mit einer Fehlerkennung („f“) gekennzeichnet wurden sowie alle Werte mit negativem Vorzeichen entfernt. Wenn an einem der vier Messfühler eine Stickoxidkomponente nicht oder offensichtlich nicht richtig (durch „f“ gekennzeichnet) gemessen wurde, wurden für diesen Zeitpunkt auch die anderen Stickoxidkomponenten eliminiert. Des Weiteren wurden für die Zeiträume

- 03.08.2013 bis 02.10.2013 (NE ungewöhnlich niedrige NO Werte) und

- 02.10.2013 bis 31.11.2013 (NW sehr geringe NO₂ Werte)

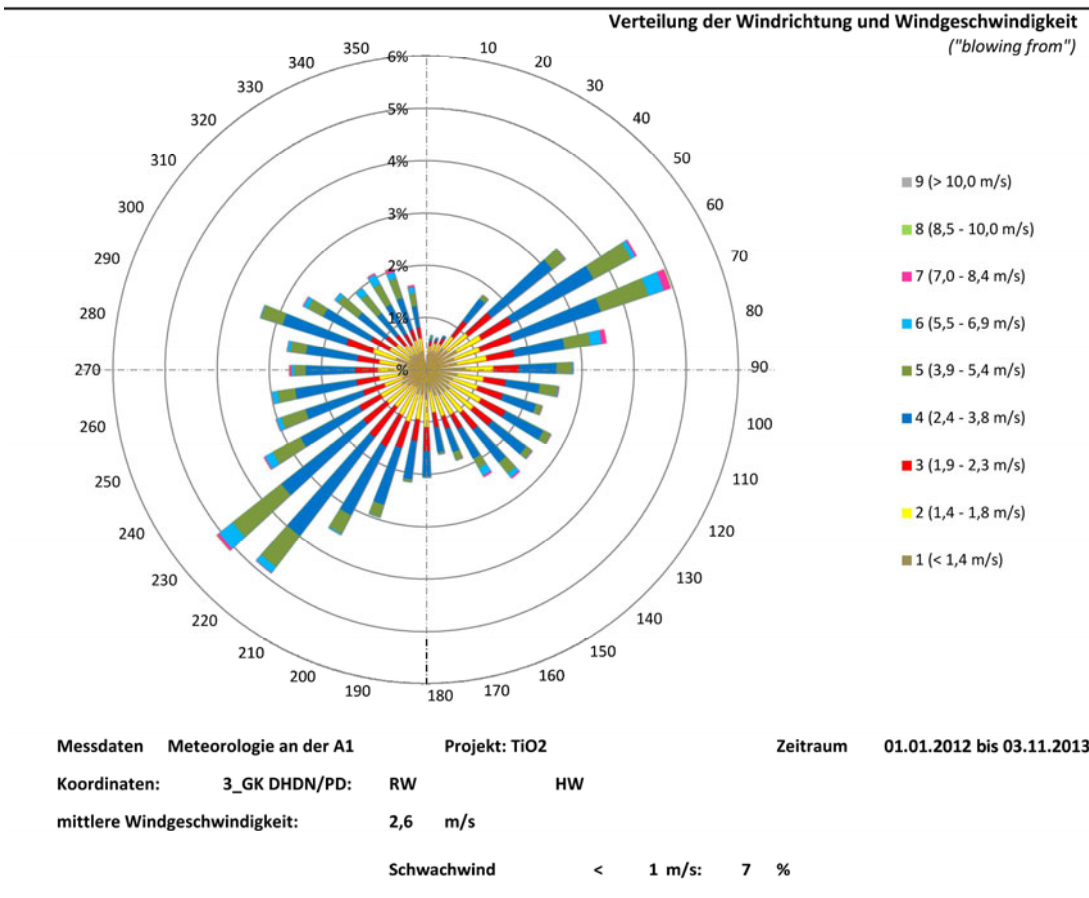
die Messwerte an den entsprechenden Messpunkten eliminiert.

Die Winddaten waren lediglich bis 03.11.2013 als fehlerfrei eingestuft worden. Aus diesem Grund musste auf alle Datensätze ab dem 03.11.2013 verzichtet werden, da sowohl für den Vergleich mit Berechnungsergebnissen als auch für die Identifikation möglicher Effekte einer Beschichtung der komplette Datensatz mit Immissionskonzentrationen und zeitgleich gemessener Windmeteorologie benötigt wurde.

Zur Dokumentation der Windverhältnisse im Zeitraum 01.01.2012 bis 03.11.2013 ist in Bild 25 die Häufigkeitsverteilung der Windrichtungen im Bereich der meteorologischen Messstation dargestellt. Die mittlere Windgeschwindigkeit lag für diesen Zeitraum bei 2,6 m/s.

Die über zwei Jahre gemessenen Winddaten zeigen zwei Hauptwindrichtungen, und zwar aus Süd-Südwest (SSW; 220°, 230°) sowie mit nahezu derselben Häufigkeit Winde aus Ost-Nordost (ONO; 60°, 70°). Die Winde aus ONO entsprechen einer straßenparallelen Anströmung, die Winde aus SSW einer leicht schrägen Anströmung (< 30°). Eine deutlich geringere Häufigkeit weisen die senkrechten Anströmungen bzw. Anströmrichtungen bis ± 30° um die Senkrechte auf.

Messdaten Darstellung - Meteorologie an der A1 (im Bereich der Messstrecke)



Häufigkeit der Windgeschwindigkeitsklassen in %

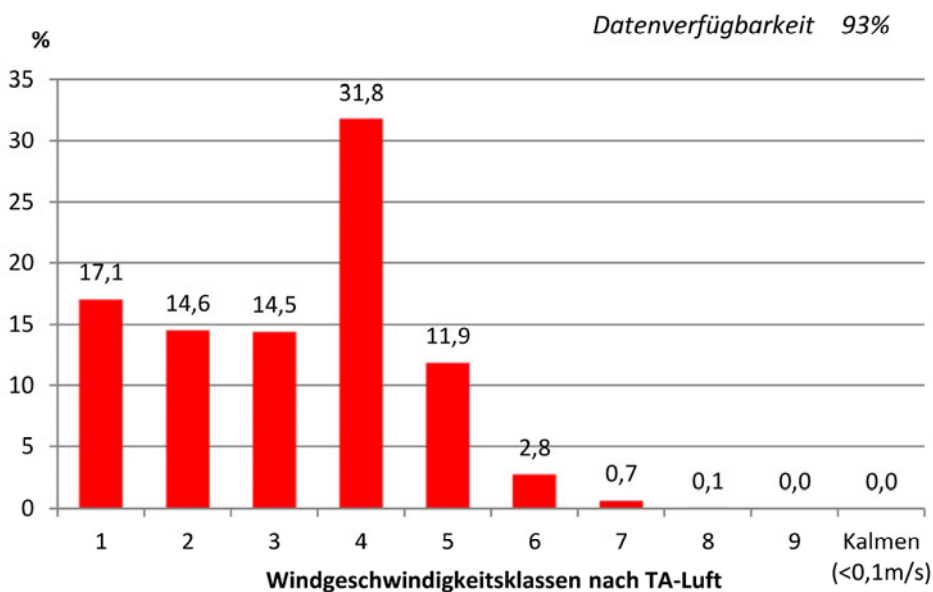


Bild 25: Windrichtungsverteilung an der meteorologischen Messstation im Bereich der Teststrecke für den Zeitraum 01.01.2012 bis 03.12.2013.

7.2.2 Analyse der Messdaten

Für einen ersten Eindruck sind in den folgenden beiden Bildern (Bild 26 und Bild 27) jeweils für einen Monat beispielhaft die zeitlichen Verläufe der kontinuierlich gemessenen NO_x -Immissionskonzentrationen (Halbstundenwerte) an den vier Messpunkten einander gegenübergestellt. Der erste Zeitraum (01.03.2012 bis 31.03.2012) ist vor erfolgter Aktivierung der Beschichtung im Bereich von Querschnitt Q2, der zweite Zeitraum (01.06.2013 bis 30.06.2013) nach erfolgter Aktivierung bei wechselnden Anströmbedingungen.

Die gemessenen Datenreihen zeigen erwartungsgemäß innerhalb eines Monats einen deutlichen Wochengang, der vor allem durch den Wochengang des Verkehrs geprägt sein dürfte, an allen Messpunkten mit hohen Werten an den Werktagen und niedrigeren Werten an den Wochenenden. Des Weiteren ist auch ein Tagesgang erkennbar, welcher durch die analogen Darstellungen einer ausgewählten Woche innerhalb dieser beiden 1-

Monatszeiträume verdeutlicht wird (Bild 28 und Bild 29). Die Tagesgänge zeigen erwartungsgemäß an allen Messpunkten hohe Werte in den Tagesstunden und deutlich niedrigere Werte in den Nachtstunden.

Die beispielhaft für die zwei Zeiträume dargestellten Immissionsverläufe zeigen deutliche Unterschiede in der Höhe der Messwerte an den unterschiedlichen Messpunkten. Vor allem an Messpunkt Q1-SE1 werden fast durchgängig höhere Werte als an den anderen Messpunkten gemessen. Die gemessenen NO_x -Konzentrationen der westlichen Messpunkte an Querschnitt Q1 und Q2 sowie der östliche Messpunkt Q2-NE1 zeigen hingegen eine deutlich bessere Übereinstimmung und liegen auf ähnlichem Niveau.

Der östliche Messpunkt Q2-NE1 zeigt tendenziell eher niedrigere NO_x -Konzentrationen.

Diese Charakteristiken zeigen sich über die ganzen betrachteten Messzeiträume in 2012 und 2013.

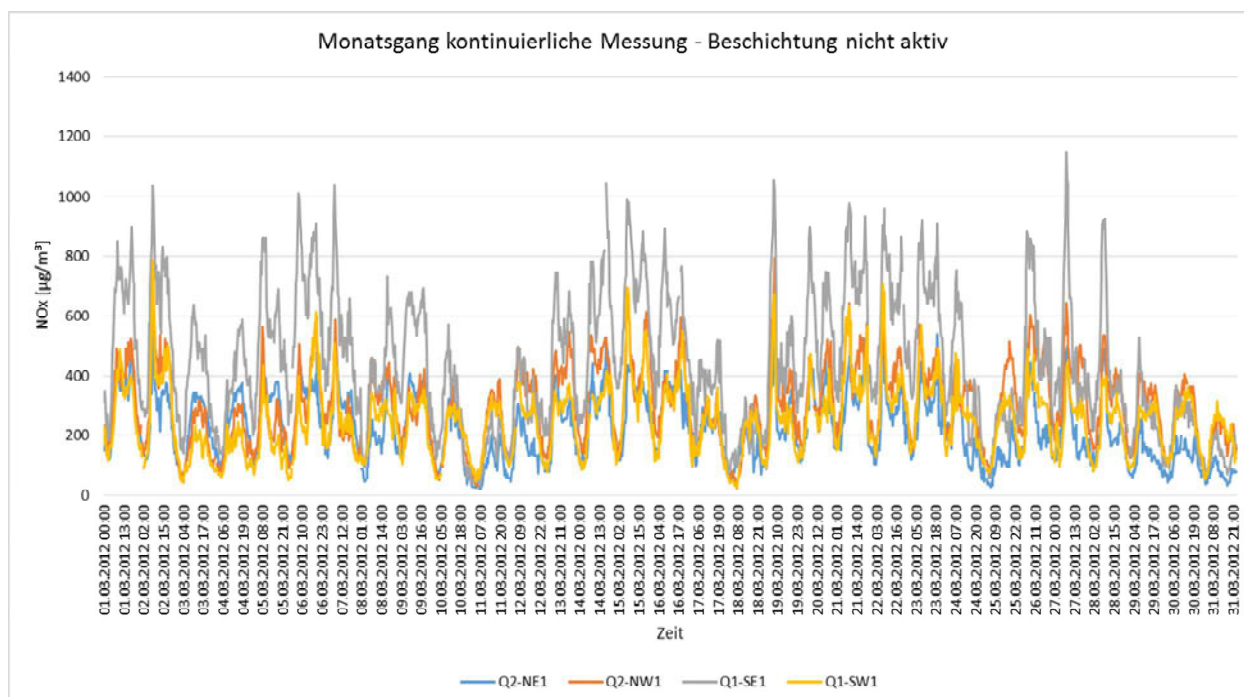


Bild 26: Verlauf eines Monatsgangs der kontinuierlich gemessenen halbständlichen NO_x -Konzentration an den Messpunkten vom 01.03.2012 bis 31.03.2012.

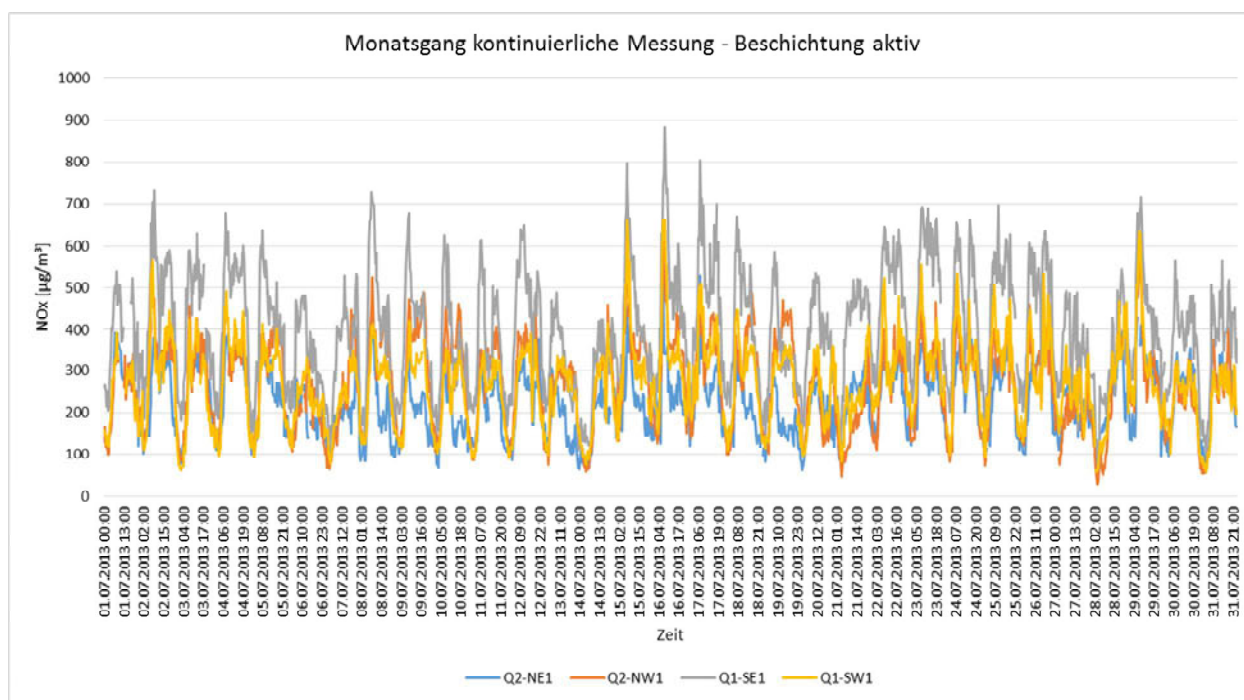


Bild 27: Verlauf eines Monatsgangs der kontinuierlich gemessenen halbständlichen NO_x -Konzentration an den Messpunkten vom 01.06.2013 bis 30.06.2013.

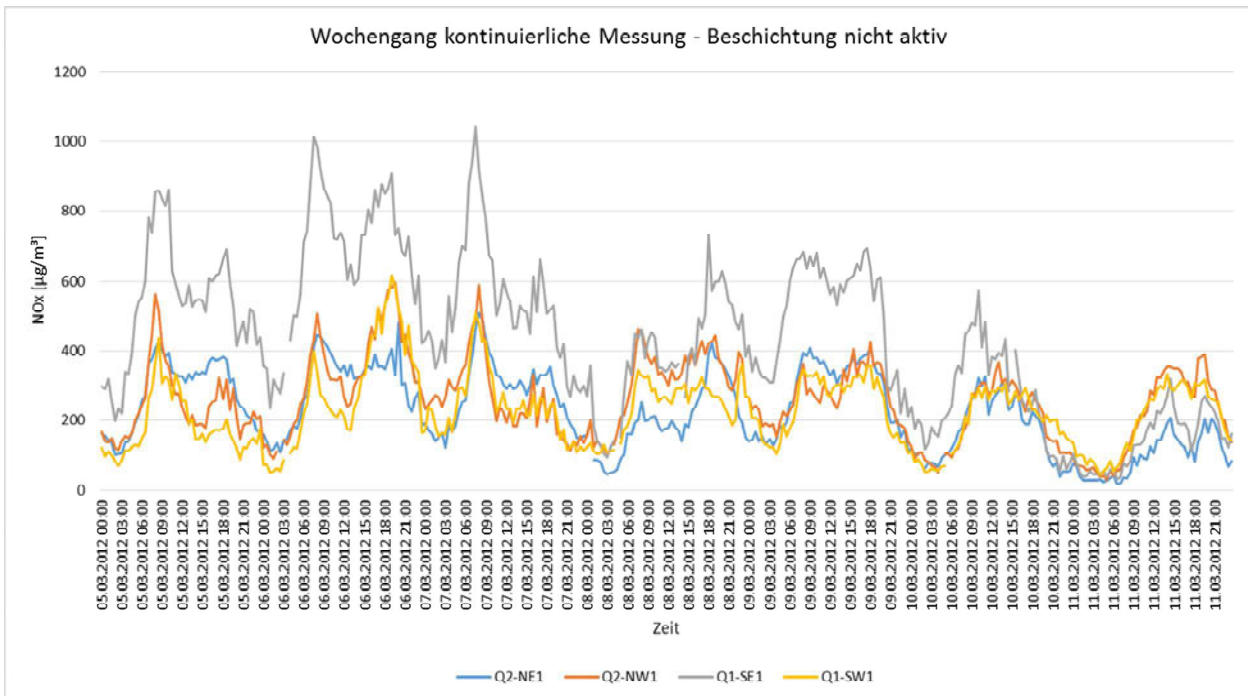


Bild 28: Verlauf eines Wochengangs der kontinuierlich gemessenen halbstündlichen NO_x -Konzentration an den Messpunkten vom 05.03.2012 bis 11.03.2012.

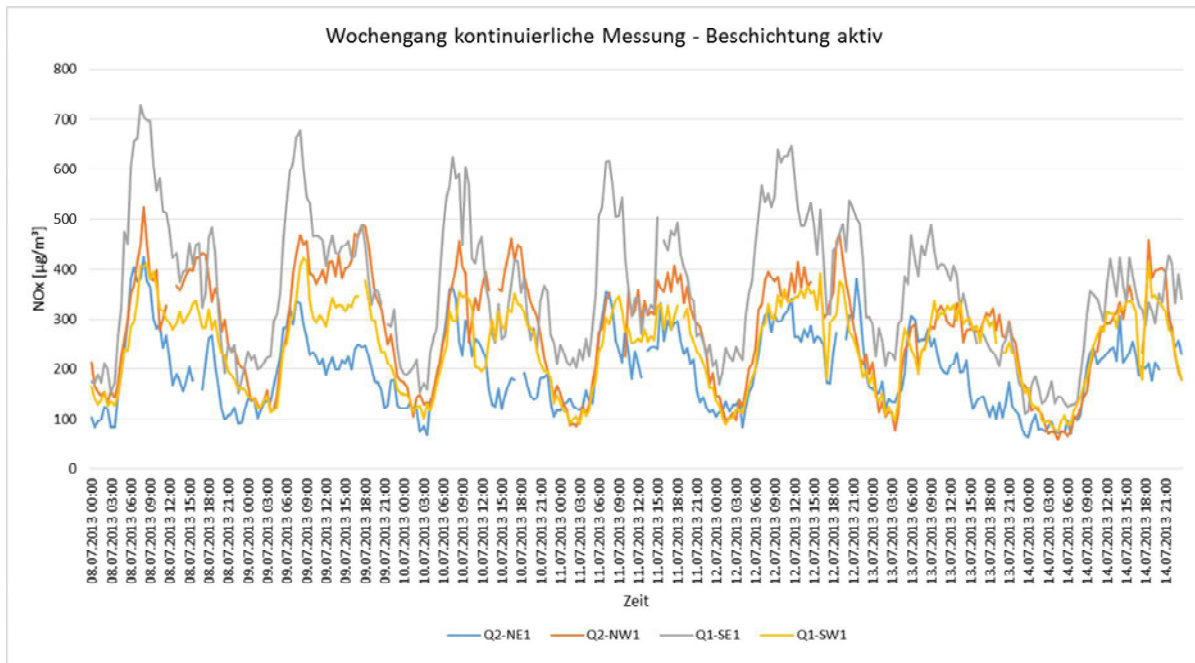


Bild 29: Verlauf eines Wochengangs der kontinuierlich gemessenen halbstündlichen NO_x -Konzentration an den Messpunkten vom 08.07.2012 bis 14.07.2013.

Zur weiteren Verdeutlichung sind in Bild 30 die Häufigkeitsverteilungen der gemessenen halbstündlichen NO_x -Konzentrationen an den beiden Querschnitten auf beiden Straßenseiten gegeneinander aufgetragen. In dieser Darstellung zeigt sich für den Messpunkt Q1-SE1 eine deutlich von

den anderen Messpunkten abweichende Charakteristik. Die tendenziell niedrigeren Immissionswerte an Q2-NE1 werden durch den Peak im unteren Bereich der Konzentrationsklassen ebenfalls erkennbar.

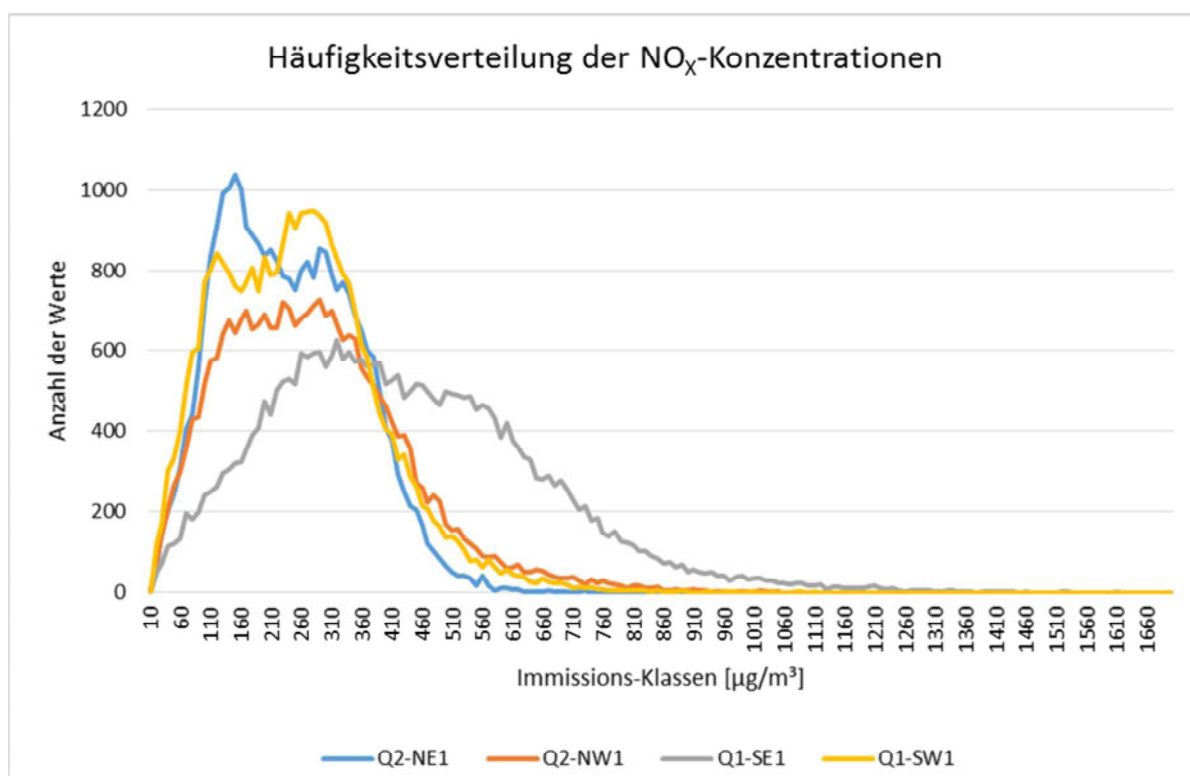


Bild 30: Häufigkeitsverteilung der halbstündlichen NO_x -Konzentrationen an den Querschnitten Q1 und Q2 im Messzeitraum.

In Tab. 6 sind die Korrelationskoeffizienten der halbstündlichen NO_x -Konzentrationen für den gesamten Auswertzeitraum in 2012 und 2013 zwischen den Messpunkten der jeweils gleichen Straßenseite an den beiden Querschnitten Q1 und Q2 angegeben.

Geht man davon aus, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt die Meteorologie sowie die Emissionsbelastung im Bereich der beiden Querschnitte exakt übereinstimmen, dann ist die Abweichung des Korrelationskoeffizienten vom „Idealwert“ 1 auf die unterschiedliche Lage der Messfühler, die Anströmsituation sowie die kleinräumige Ausbildung der Querschnitte zurückzuführen.

Tab. 6: Korrelationskoeffizienten NO_x zwischen den Messpunkten der jeweils gleichen Straßenseite der beiden Querschnitte Q1 und Q2.

	Korrelationskoeffizient
Q1-SW1 / Q2-NW1	0,87
Q1-SE1 / Q2-NE1	0,89

In Tab. 7 sind die Korrelationskoeffizienten, getrennt für den Zeitraum vor bzw. nach aktiver Beschichtung, ebenfalls für die Messpunkte auf der jeweils gleichen Straßenseite der beiden Querschnitte angegeben.

Tab. 7: Korrelationskoeffizienten NO_x zwischen den Messpunkten der jeweils gleichen Straßenseite der beiden Querschnitte Q1 und Q2 getrennt für den Zeitraum nach aktiver und vor aktiver Beschichtung.

	Korrelationskoeffizient
Q1-SW1 / Q2-NW1 Beschichtung nicht aktiv	0,89
Q1-SE1 / Q2-NE1 Beschichtung nicht aktiv	0,88
Q1-SW1 / Q2-NW1 Beschichtung aktiv	0,83
Q1-SE1 / Q2-NE1 Beschichtung aktiv	0,91

Die beiden Messpunkte auf der Westseite deuten eine schlechtere Korrelation für den Zeitraum nach aktivierter Beschichtung an, die Messpunkte auf der Ostseite dagegen eine bessere Korrelation. Die Abnahme des Korrelationskoeffizienten für die Messpunkte auf der Westseite zwischen den Zeiträumen vor und nach aktiver Beschichtung könnte grundsätzlich ein Indiz für die Wirkung der Beschichtung sein. Dem widersprechen die Koeffizienten für die Punkte auf der Ostseite. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind die Änderungen der Korrelationskoeffizienten für die beiden Zeiträume auf

die unterschiedlichen zugrunde liegenden Datenmengen zurückzuführen und somit kein Indiz für eine Wirkung der Beschichtung.

7.2.3 Effekte durch TiO_2 -Beschichtung

Um aus den Messungen eine Wirkung der TiO_2 -Beschichtung auf das NO_x -Immissionskonzentrationsniveau ableiten zu können, ist eine möglichst genaue Analyse der an den vier kontinuierlichen Messstationen erfassten Daten im Nahbereich der Lärmschutzwände notwendig. Dabei sind zwei Vorgehensweisen verfolgt worden.

- Bei der ersten Methode werden die Immissionsmessungen im Bereich der beschichteten Wand (Q2) für einen Zeitraum vor und nach Aktivierung der Beschichtung miteinander verglichen. Bei dieser Methode (**gleicher Querschnitt, unterschiedlicher Zeitpunkt**) sind die geometrischen Randbedingungen identisch. Allerdings ist hier nur ein Vergleich mit übereinstimmender Meteorologie und Emissionsstärke sinnvoll.
- Bei der zweiten Methode werden die Immissionsmessungen im Bereich der beschichteten und der unbeschichteten Wand für einen Zeitraum vor und nach angenommener Wirksamkeit der Beschichtung miteinander verglichen. Bei dieser Methode (**gleicher Zeitpunkt, unterschiedlicher Querschnitt**) kann man davon ausgehen, dass zu einem beliebigen Zeitpunkt an den beiden Querschnitten dieselben Randbedingungen bzgl. der meteorologischen Bedingungen und der Emissionsstärken vorherrschen. Allerdings unterscheiden sich die beiden Querschnitte hinsichtlich der Lage der LSW zur Fahrbahn, der Geometrie von Gelände, LSW und Fahrbahn sowie der Position der Messfühler in Bezug zur LSW und zur Fahrbahn. Diese systematischen Unterschiede sind allerdings bei einem Vergleich vor und nach angenommener Wirksamkeit der Beschichtung identisch und werden somit kompensiert.

Betrachtung gleicher Querschnitt und unterschiedlicher Zeitraum

Bei dieser Auswertmethode wurden die Messdaten der Fühler im Bereich des Querschnittes Q2 aus einem Zeitraum vor Aktivierung der Beschichtung (01.06.2012 bis 31.10.2012) den Messdaten aus einem Zeitraum mit aktiver Beschichtung (01.06.2013 bis 31.10.2013) gegenübergestellt.

Da aus zwei Zeiträumen einzelne Zeitpunkte mit unterschiedlichen meteorologischen Randbedingungen sowie Emissionsstärken miteinander verglichen werden, muss zuerst die Vergleichbarkeit sichergestellt werden. Hierzu wurden in einem ersten Schritt für die unterschiedlichen Zeiträume 30°-Anströmsektoren festgelegt und die Daten entsprechend gefiltert. Die Anströmrichtungen 160° bzw. 340° entsprechen beispielsweise der in Bezug auf die Ausrichtung der Teststrecke senkrechten Anströmungen aus SO bzw. NW und umfassen jeweils alle Windrichtungen zwischen 145° und 174° bzw. 325° und 354°.

Um den Einfluss unterschiedlicher Windgeschwindigkeiten und Emissionen zu einzelnen Zeitpunkten zu eliminieren, wurden die halbstündlichen Messwerte zu den einzelnen Zeitpunkten mit der in 8,3 m Höhe gemessenen Windgeschwindigkeit und der zum selben Zeitpunkt für alle Fahrspuren ermittelten Emissionsstärke (s. Kap. 6) normiert und so genannte Transmissionskoeffizienten (TMK) gebildet:

$$TMK = I_{mess} \cdot \frac{u_{mess}}{E_{ges,ber}} \left[\frac{1}{m} \right]$$

Da die Beschichtung nach Aktivierung nur bei Tageslicht wirkt, erfolgte in einem weiteren Schritt noch eine Trennung in Tag- und Nachtstunden.

Um die Ergebnisse im Bereich des Querschnitts Q2 richtig werten zu können, wurden für dieselben Zeiträume auch die beiden Messfühler im Bereich des unbeschichteten Querschnitts Q1 analysiert.

Durch die Vergleiche am gleichen Querschnitt, aber zu unterschiedlichen Zeiträumen, werden folgende Unsicherheiten ausgeschlossen:

- Unsicherheiten durch die unterschiedliche Geometrie der Querschnitte sowie die Lage der Fühler zu den LSW.

Nicht ausgeschlossen werden bei dieser Methode folgende Einflüsse:

- Differenzen zwischen der tatsächlich zu einem beliebigen Zeitpunkt vorherrschenden Emissionsbelastung und der rechnerisch ermittelten Emissionsbelastung für denselben Zeitpunkt;
- Messungenauigkeiten in den Immissionsmessungen und den Windmessungen.

In den nachfolgend beschriebenen Auswertungen wurde der Focus auf die senkrechten Anströmsituationen gelegt, da für diese Situationen die größ-

ten NO_x-mindernden Effekte erwartet werden (vgl. (NEUNHÄUSERER 2010)).

Bei der Interpretation der folgenden Grafiken ist auch zu berücksichtigen, dass auf Grund der notwendigen Datenfilterung z.T. nur eine geringe Datenmenge für die Einzelfälle zur Verfügung stand.

Bild 31 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der Transmissionskoeffizienten während der Tagstunden bei senkrechter Anströmung aus NW (325-354°) für den Querschnitt Q2 (oben) sowie den Querschnitt Q1 (unten). Die blaue und die orange Linie zeigen die TMK für den Zeitraum, als die Beschichtung an Q2 noch nicht aktiviert war (01.06.2012 bis 31.10.2012), die graue und gelbe Linie die TMK bei aktiver Beschichtung (01.06.2013 bis 31.10.2013).

Betrachtet man die Kurvenverläufe für die einzelnen Messpunkte für Querschnitt 2 (oberes Diagramm), sieht man für den Zeitraum einer wirksamen Beschichtung auf der Ostseite einen Versatz des Kurvenverlaufs zu geringeren TMK gegenüber dem Zeitraum mit nicht aktiver Beschichtung. Für den Messpunkt auf der Westseite ist dieser Effekt nicht erkennbar. Aus den Kurvenverläufen für den Messpunkt auf der Ostseite könnte auf eine Wirkung der Beschichtung geschlossen werden. Betrachtet man die Kurvenverläufe für die Messpunkte im Bereich von Q1 (unteres Diagramm), welcher immer unbeschichtet war, zeigt sich ein sehr ähnlicher Effekt für den Messpunkt auf der Ostseite, was die Vermutung eines Wirknachweises im Grunde widerlegt.

Bild 32 zeigt analog die Häufigkeitsverteilungen der Transmissionskoeffizienten während der Nachtstunden, ebenfalls bei senkrechter Anströmung aus NW (325-354°) für den Querschnitt Q2 (oben) sowie den Querschnitt Q1 (unten). Die Kurvenverläufe für den östlichen Messpunkt im Bereich von Q2 zeigen ebenfalls einen Versatz hin zu niedrigeren TMK wie schon für die Tagstunden. Da in den Nachtstunden eine photokatalytische Wirkung ausgeschlossen werden muss, müssen andere Gründe für diese Effekte verantwortlich sein. Der Kurvenverlauf des östlichen Messpunktes im Bereich des unbeschichteten Querschnitts (unteres Diagramm) zeigt ebenfalls diesen Versatz hin zu niedrigeren TMK, was nicht auf eine photokatalytische Wirkung zurückgeführt werden kann.

In Bild 33 und Bild 34 sind dieselben Betrachtungen für eine Anströmung aus SO dargestellt (145°-174°). Bei Q2 (tagsüber) zeigen die Häufigkeitsverteilungen ohne und mit aktiver Beschichtung das Maximum bei derselben TMK-Klasse. Bei Quer-

schnitt Q1 zeigen die Kurvenverläufe für den Punkt auf der Ost- bzw. Westseite eine ganz unterschiedliche Charakteristik. Für die Zeiträume vor bzw. nach aktiver Beschichtung sind die Verläufe nahezu gleich, was auf Grund der Tatsache, dass Q1 immer unbeschichtet ist, schlüssig ist. Für die Nachtstunden ergeben sich vergleichbare Verläufe.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die hier angewandte Auswertungsmethode (gleicher Querschnitt, unterschiedliche Zeitpunkte) bei senkrechter Anströmung keine Wirkungen einer Beschichtung an Q2 erkennbar sind. Die Auswertungen wurden auch für andere Anströmrichtungen durchgeführt. Auf die Darstellung wird verzichtet, da sich bei anderen Anströmrichtungen keine wesentlich anderen Aspekte ergaben.

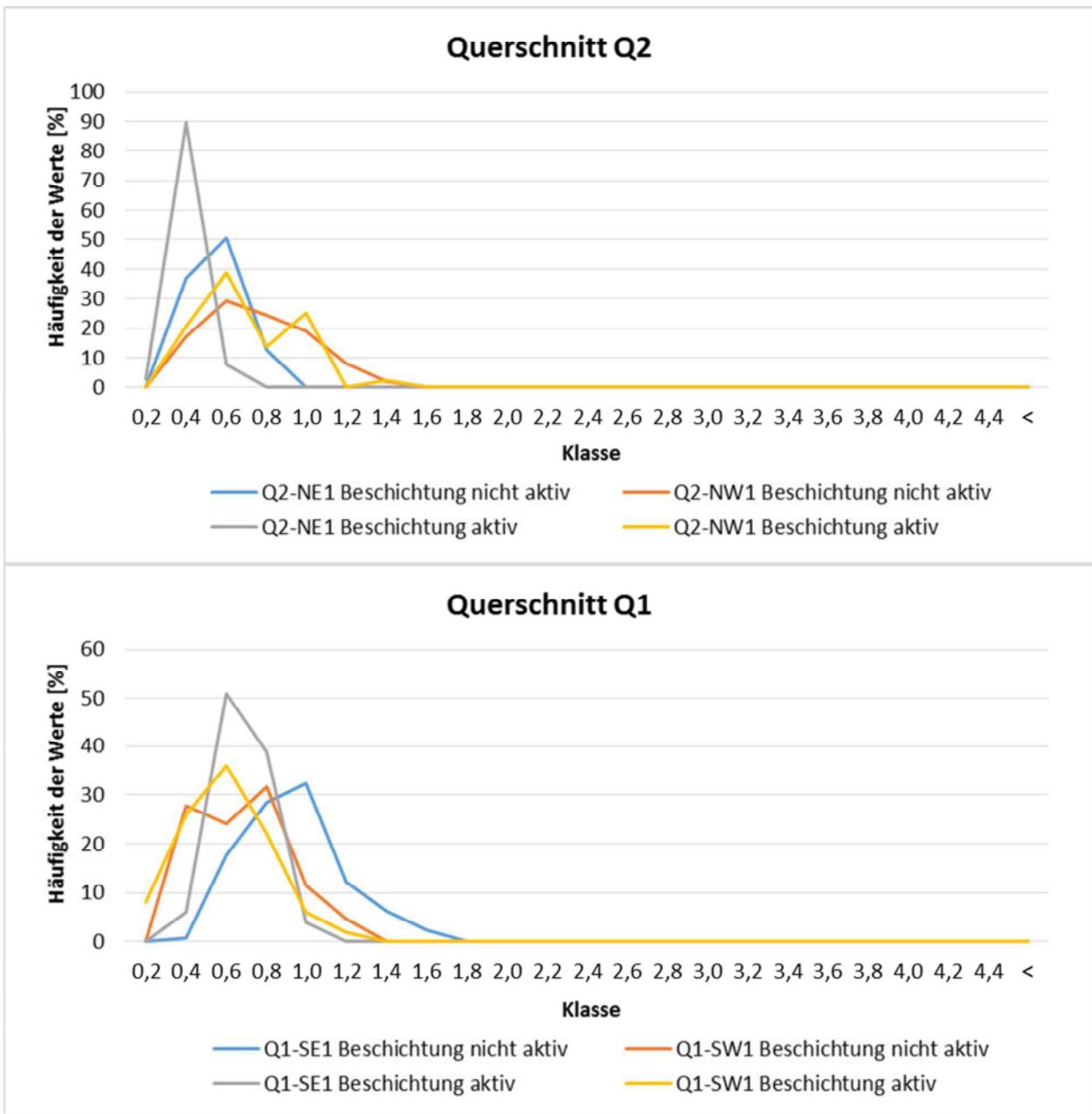


Bild 31: Häufigkeitsverteilung der TMK bei senkrechter Anströmung aus Nordwest (325° – 354°) während der Tagstunden für beide Querschnitte.

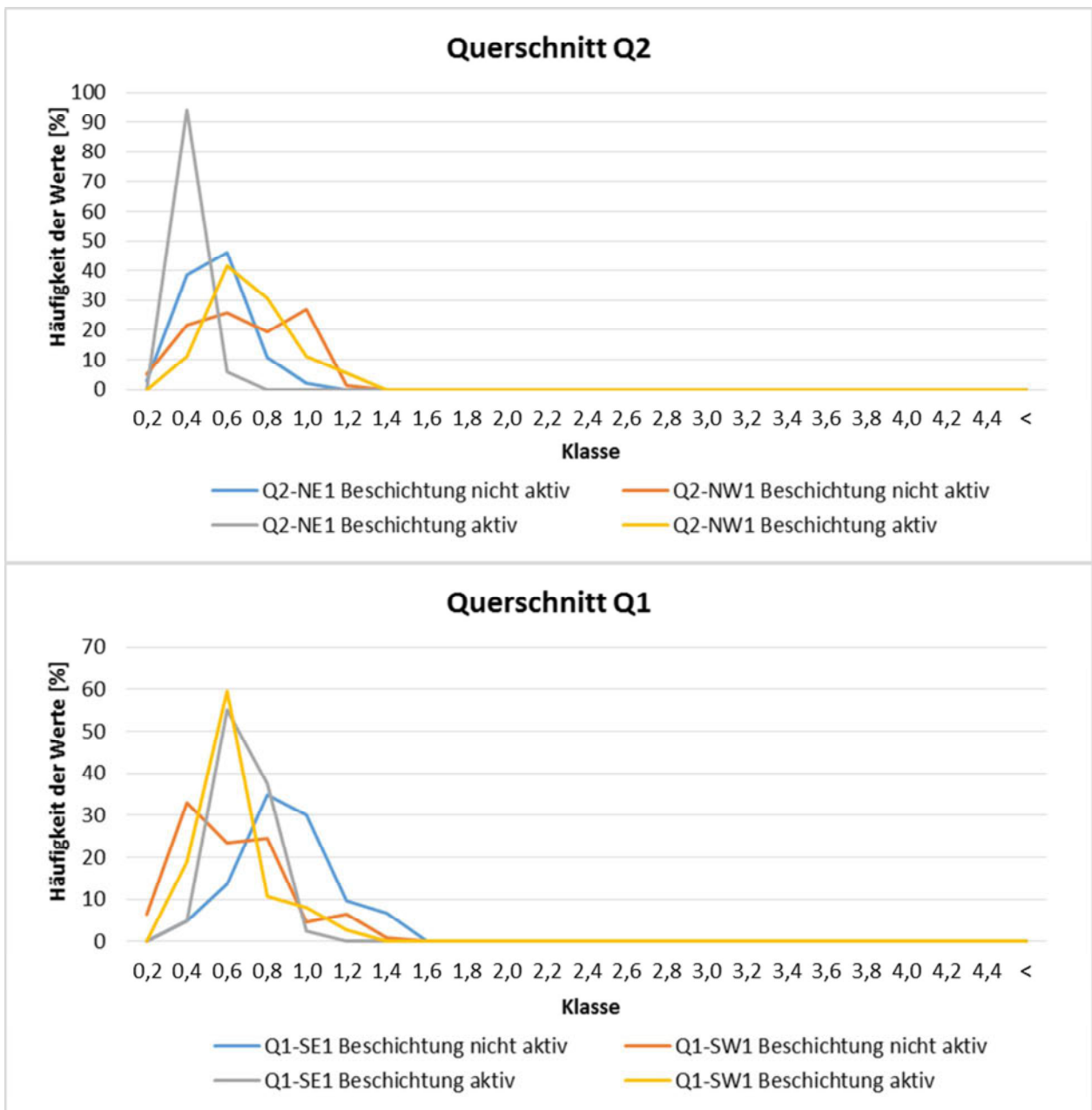


Bild 32: Häufigkeitsverteilung der TMK bei senkrechter Anströmung aus Nordwest ($325^\circ - 354^\circ$) während der Nachtstunden für beide Querschnitte.

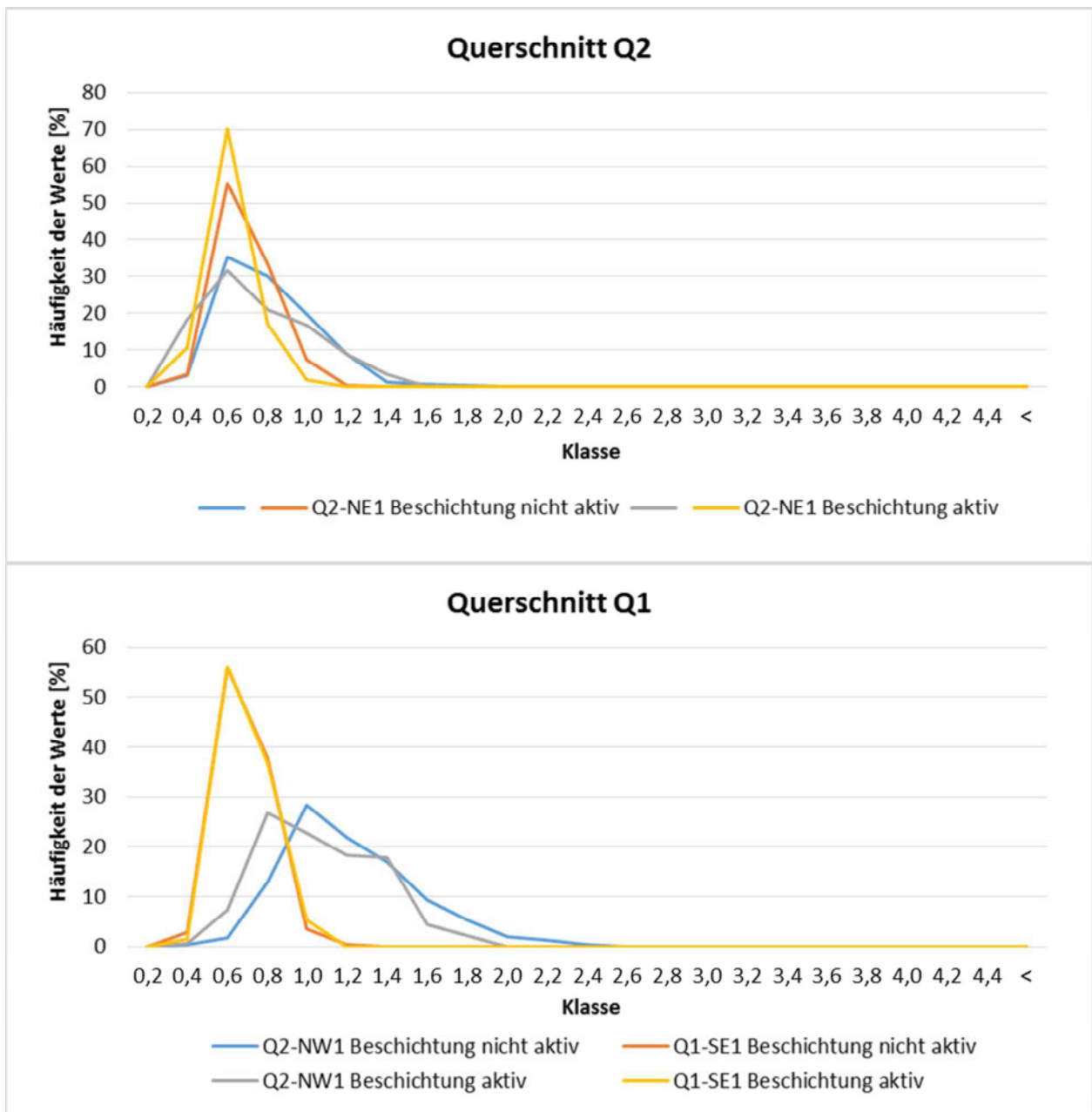


Bild 33: Häufigkeitsverteilung der TMK bei senkrechter Anströmung aus SO ($145^\circ - 174^\circ$) während der Tagstunden für beide Querschnitte.

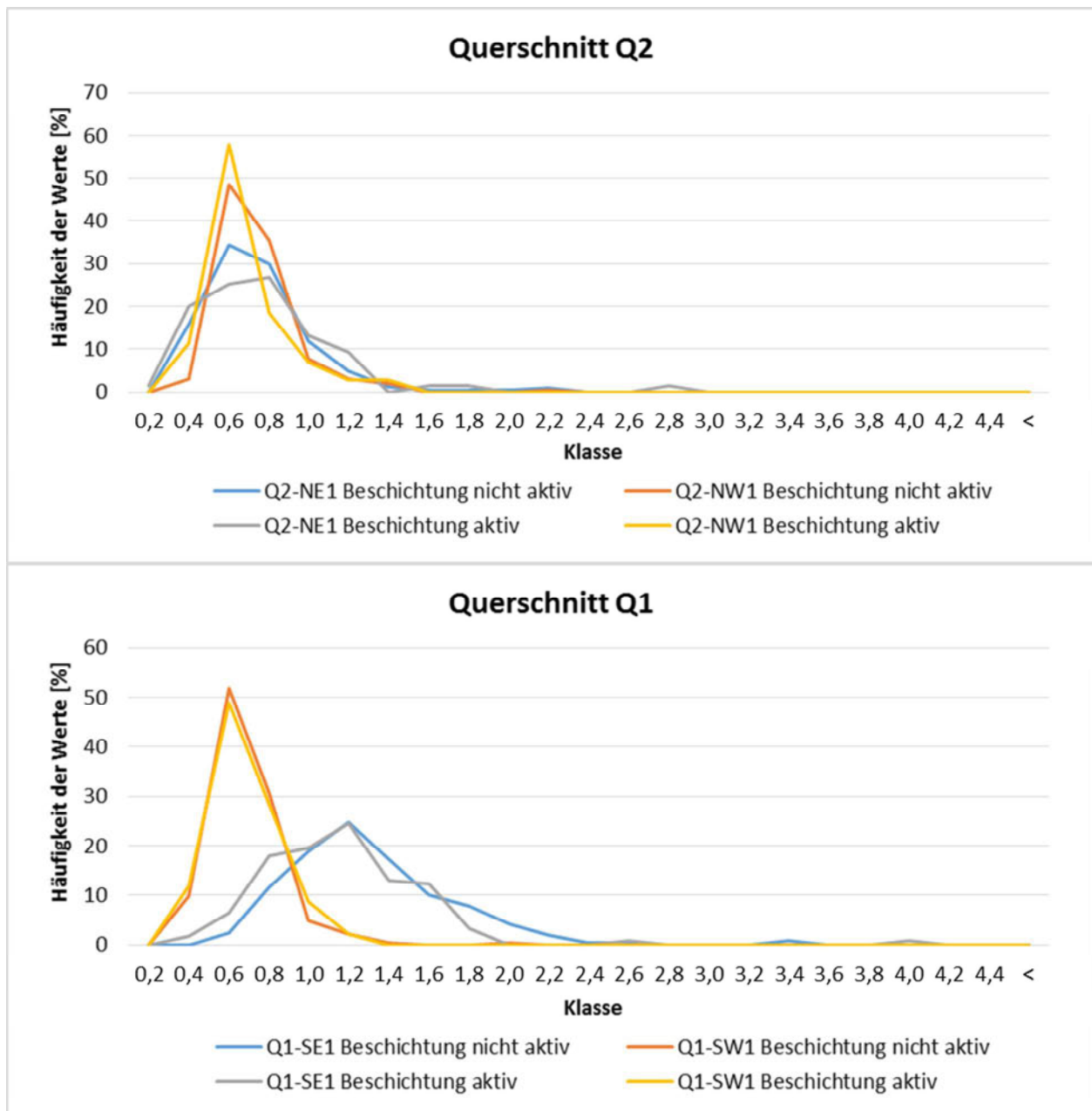


Bild 34: Häufigkeitsverteilung der TMK bei senkrechter Anströmung aus SO ($145^\circ - 174^\circ$) während der Nachtstunden für beide Querschnitte.

Betrachtung unterschiedlicher Querschnitt und gleicher Zeitraum

Bei Auswertung gleicher Zeiträume für unterschiedliche Querschnitte wurden für je einen Zeitraum ohne bzw. mit wirksamer Beschichtung im Bereich der Querschnitte Q1 und Q2 zeitgleich gemessene Immissionskonzentrationen miteinander verglichen. Ausgewählt wurden die Messungen aus dem Zeitraum 01.06.2012 – 31.10.2012 (Beschichtung im Bereich Q2 nicht wirksam) sowie aus dem Zeitraum 01.06.2013 – 31.10.2013 (Beschichtung im Bereich Q2 wirksam).

Ein Vorteil einer zeitgleichen Betrachtung ist, dass für diesen Vergleich keine Einschränkungen bzgl. der Anströmrichtungen vorgenommen werden müssen, wenn man davon ausgeht, dass die am Anemometerstandort gemessene Anströmrichtung und Windgeschwindigkeit für beide Querschnitte für einen beliebigen Zeitpunkt identisch ist. Somit steht für den Vergleich eine deutlich größere Datenmenge zur Verfügung. Des Weiteren entfällt bei einer zeitgleichen Betrachtung die notwendige Normierung wie bei Auswertemethode 1. Für den Vergleich wurden alle Anströmrichtungen zwischen 265° und 54° (Anströmung aus West bis Nordost) sowie 85° und 234° (Ost bis Südwest) gewählt. Somit wurden alle Anströmrichtungen bis auf den Bereich $\pm 15^\circ$ um die Straßenlängsachse abgedeckt. Im Vorfeld zeigte sich, dass gerade diese Strömungsrichtungen instabil sind und zu stark fluktuierenden Immissionskonzentrationen führen. Aus diesem Grund wurden diese Werte aus dieser Analyse herausgenommen.

Durch die zeitgleiche Betrachtung zweier korrespondierender Messpunkte im Bereich der Querschnitte Q1 und Q2 für einen Zeitraum ohne bzw. mit wirksamer Beschichtung werden folgende Unsicherheiten ausgeschlossen:

- Unsicherheiten, die sich durch die Ermittlung der Emissionsbelastung auf Basis von Verkehrszählern ergibt;
- Mögliche Messungenauigkeiten in den Windmessungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten bspw. hervorgerufen durch Gerätedrift;

Nicht ausgeschlossen werden bei dieser Methode folgende Einflüsse:

- die Abweichungen, die sich durch die unterschiedliche Geometrie der Querschnitte sowie die Lage der Fühler zu den LSW ergeben und
- Instabilitäten in den halbstündlichen Immissionsmessungen;

Wie schon bei der Auswertung nach Methode 1, wurden auch hier wieder Tagstunden und Nachtstunden getrennt betrachtet.

Für die Analyse wurden Streudiagramme erstellt.

In Bild 35 sind die halbstündlichen NO_x -Messwerte für die beiden Messpunkte auf der Ostseite, in Bild 36 für die Punkte auf der Westseite für die Anströmrichtungen aus dem Sektor $265^\circ - 54^\circ$ (West bis Nordost) gegeneinander aufgetragen. Die hellblauen Punkte markieren die Messungen für den Zeitraum vor Aktivierung der Beschichtung, die orangen Punkte für den Zeitraum danach.

Wenn die Querschnitte exakt identisch wären und die korrespondierenden Messpunkte bezüglich ihrer Lage zu den Fahrbahnen bzw. zu den Lärmschutzwänden genau übereinstimmen würden, dann ergäbe sich idealerweise die Winkelhalbierende. Aufgrund von Unterschieden in den Querschnitten / Lage der Messfühler und weiterer Differenzen ergeben sich Punktwolken mit Trendgeraden, die mehr oder weniger von der Winkelhalbierenden abweichen.

Vergleicht man die beiden Zeiträume ohne bzw. mit wirksamer Beschichtung für die Punkte auf der Ostseite, dann zeigt sich eine leichte Differenz in den Trendgeraden: es zeigen sich etwas geringere Immissionswerte im Bereich von Q2 für den Zeitraum nach erfolgter Aktivierung der Beschichtung.

Auf der Straßenwestseite (Bild 36) verlaufen die Trendgeraden unter einem etwas anderen Winkel. Dies würde darauf hindeuten, dass bei einem etwas niedrigeren NO_x -Niveau nach Aktivierung die Werte im Bereich von Q2 etwas niedriger, bei einem höheren NO_x -Niveau allerdings etwas höher liegen. Eine Aussage bzgl. einer Wirkung infolge der Beschichtung ist hier schwierig.

In den Nachtstunden (Bild 37 und Bild 38) für dieselben Anströmsektoren zeigen sich für die Messpunkte auf der Ostseite vor und nach aktivierter Beschichtung exakt die dieselben Trendgeraden. Für die Punkte auf der Westseite zeigt sich derselbe Trend wie schon für die Tagstunden, was darauf hinweist, dass zumindest aus diesen Trendkurven keine Wirkung durch die Beschichtung abgeleitet werden kann.

Die Verhältnisse für die Anströmrichtungen aus dem Sektor $85^\circ - 234^\circ$ (Ost bis Südwest) sind analog in den Bildern Bild 39 bis Bild 42 dargestellt. Die Trendgeraden für Tagstunden und die Messpunkte auf der Ostseite (Bild 39) verlaufen wieder unter einem Winkel zueinander, was darauf hindeutet, dass bei einem niedrigeren NO_x -Niveau nach Aktivierung die Werte im Bereich von Q2 et-

was niedriger, bei einem höheren NO_x -Niveau allerdings etwas höher liegen. Die Trendlinien für die Messpunkte auf der Westseite (Bild 40) deuten eine gewisse NO_x -Minderung für niedrigeres NO_x -Niveau und eine leichte Zunahme bei höherem NO_x -Niveau an.

Die Auswertung für die Nachtstunden (Bild 41 und Bild 42), in denen die Beschichtung nicht aktiv ist, zeigt für die Messpunkte auf der Ostseite eine leichte Zunahme der NO_x -Konzentrationen nach Aktivierung und für die Messpunkte auf der Westseite einen Effekt, vergleichbar mit dem während der Tagstunden. Das bedeutet, dass die Unterschiede in diesen Trendlinienverläufen nicht auf eine Wirkung durch die Photokatalyse schließen lassen.

Als Fazit der Auswertungen nach dieser Methode 2 (unterschiedlicher Querschnitt, identische Zeitpunkte) könnte tendenziell eine leichte Wirkung einer Beschichtung für die Ostseite abgeleitet werden. Aus den Aktivmessungen auf der Westseite sind keine Tendenzen einer Wirkung erkennbar.

Betrachtet man die untersuchten Messpunkte auf der Ostseite, fällt außerdem auf, dass der Mess-

fühler Q1-SE1 über den gesamten Messzeitraum immer deutlich höhere Immissionskonzentrationen als der Messfühler Q2-NE1 misst.

Die Messwerte auf der Westseite streuen bei einer Anströmung aus dem Ost bis SW-Sektor um die Winkelhalbierende, bei der Anströmung aus dem Sektor West bis NO liegen die Konzentrationen von Q2-NW1 über denen von Q1-SW1. Die Differenz ist jedoch weitaus geringer gegenüber der für die Messpunkte auf der Ostseite.

Die Differenzen, die die Messpunkte auf der Westseite aufweisen, sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedliche Querschnittsausbildung sowie die unterschiedliche Lage der Messfühler zurückzuführen. Die Effekte durch unterschiedliche Querschnitte und die unterschiedliche Lage der Messfühler dürfte in ihrer Wirkung für die Messpunkte auf der Ostseite ähnlich sein. Ob das jedoch deutlicher höhere Immissionsniveau an Messpunkt Q1-SE1 gegebenenfalls auf systematische Abweichungen in der Aktivmessung hindeutet, konnte nicht geklärt werden.

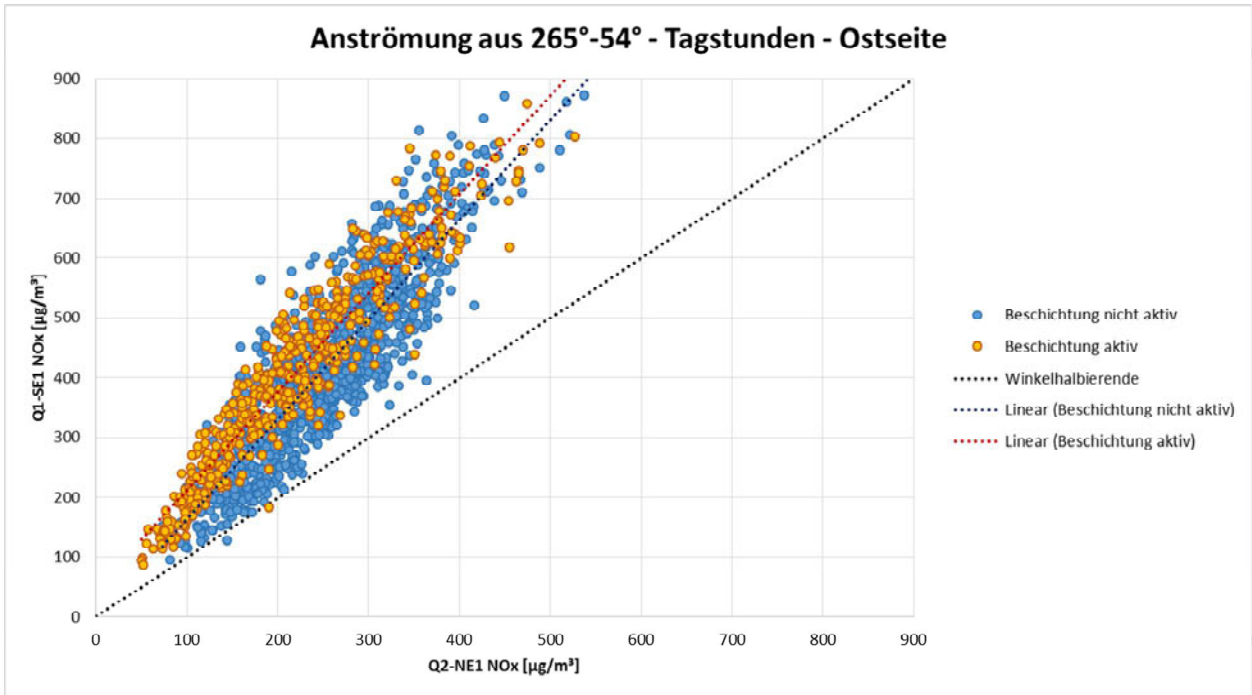


Bild 35: Gegenüberstellung der halbstündlichen NO_x -Messwerte an den Querschnitten Q1 und Q2 jeweils auf der östlichen Straßenseite bei Anströmung aus NW (265°-54°) während der Tagstunden.

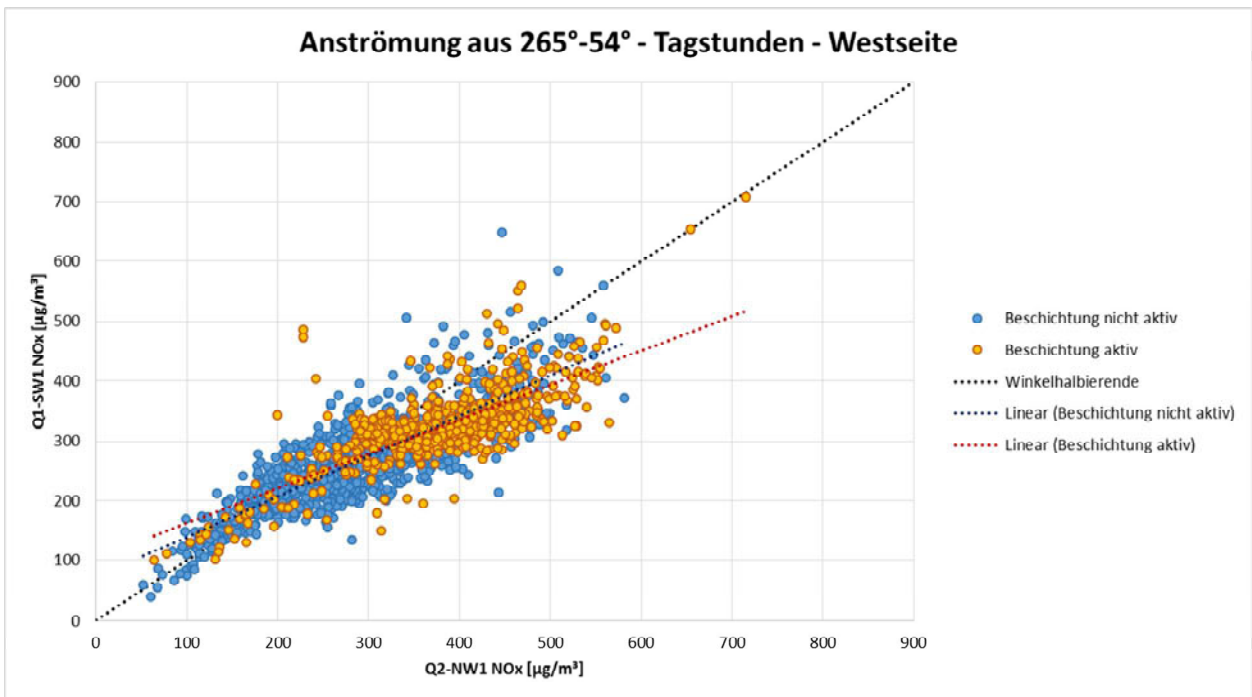


Bild 36: Gegenüberstellung der halbstündlichen NO_x -Messwerte an den Querschnitten Q1 und Q2 jeweils an der westlichen Straßenseite bei Anströmung aus NW (265°-54°) während der Tagstunden.

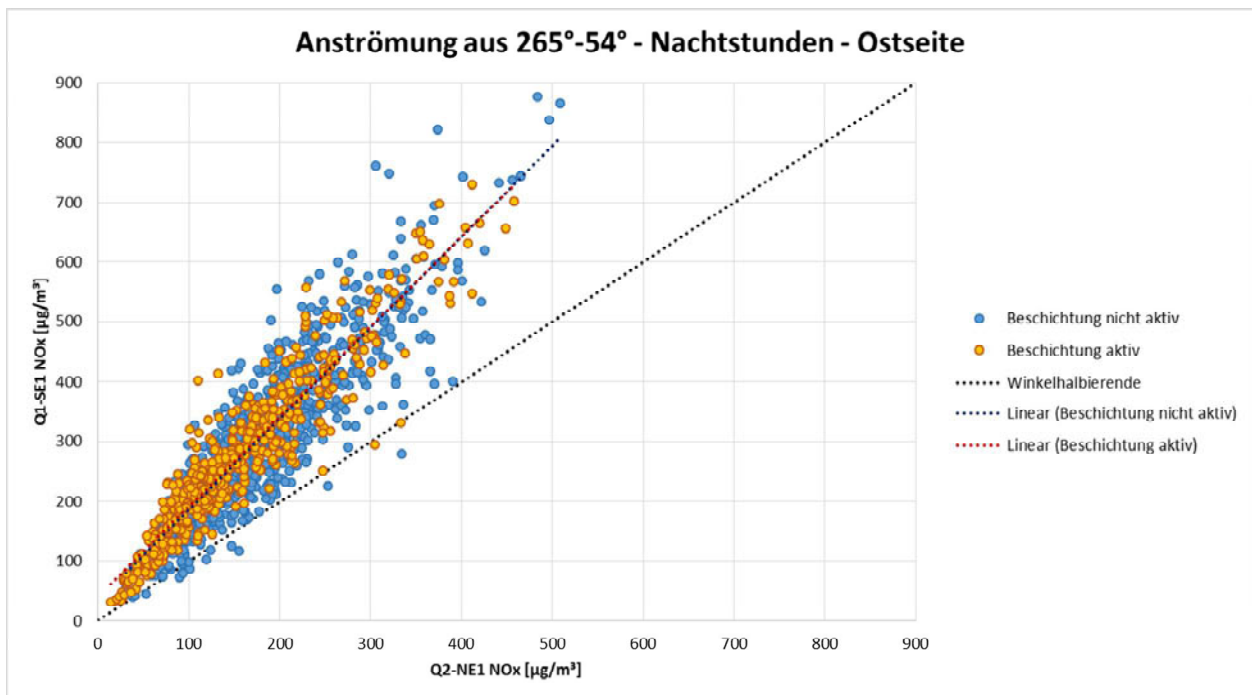


Bild 37: Gegenüberstellung der halbstündlichen NO_x -Messwerte an den Querschnitten Q1 und Q2 jeweils an der östlichen Straßenseite bei Anströmung aus NW (265°-54°) während der Nachtstunden.

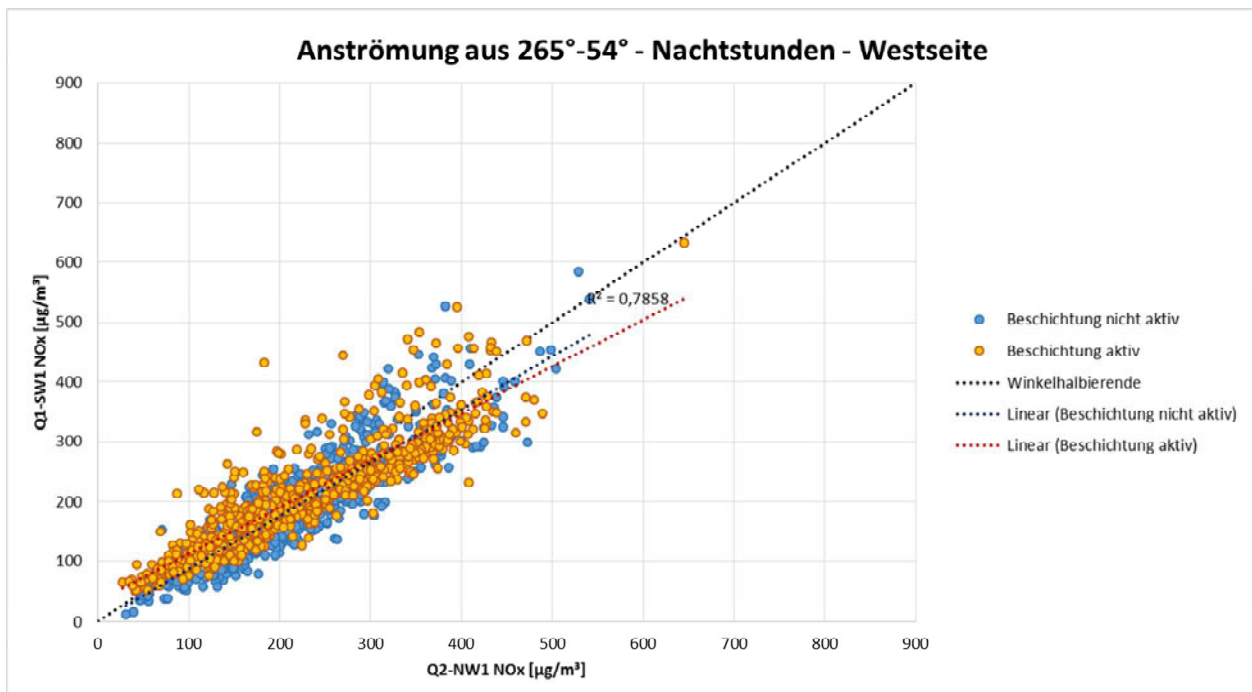


Bild 38: Gegenüberstellung der halbstündlichen NO_x -Messwerte an den Querschnitten Q1 und Q2 jeweils an der westlichen Straßenseite bei Anströmung aus NW (265°-54°) während der Nachtstunden.

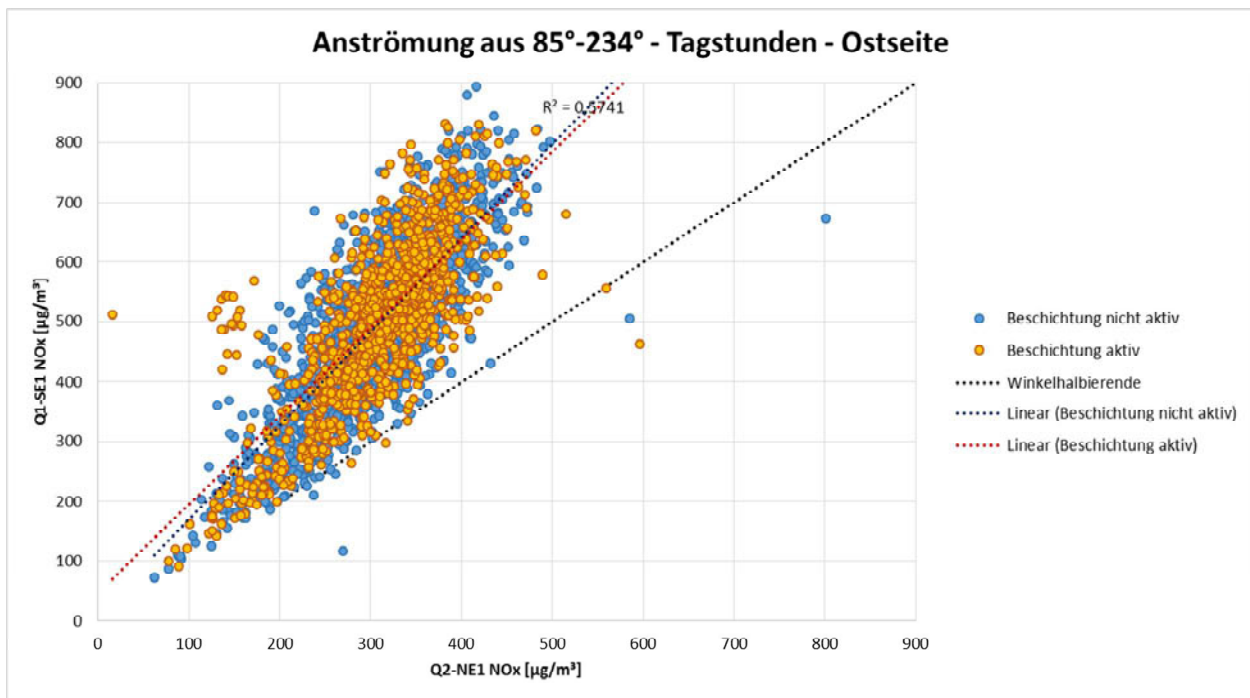


Bild 39: Gegenüberstellung der halbstündlichen NO_x -Messwerte an den Querschnitten Q1 und Q2 jeweils an der östlichen Straßenseite bei Anströmung aus SO (85°-234°) während der Tagstunden.

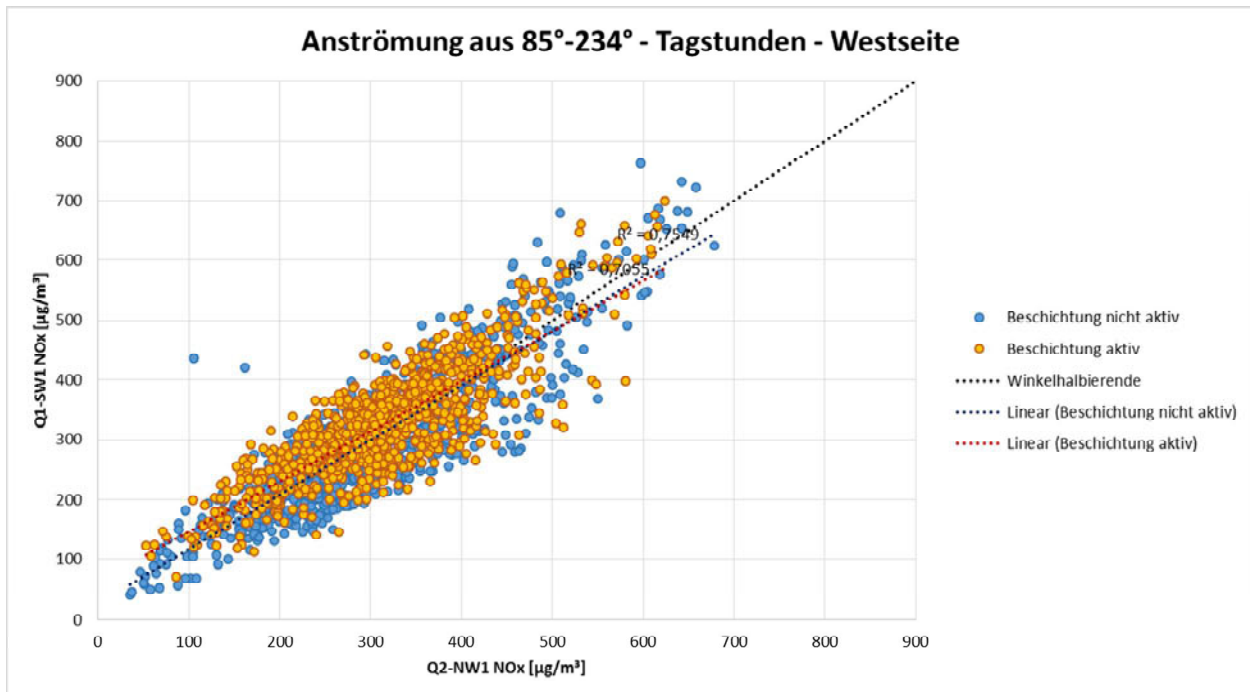


Bild 40: Gegenüberstellung der halbstündlichen NO_x -Messwerte an den Querschnitten Q1 und Q2 jeweils an der westlichen Straßenseite bei Anströmung aus SO (85°-234°) während der Tagstunden.

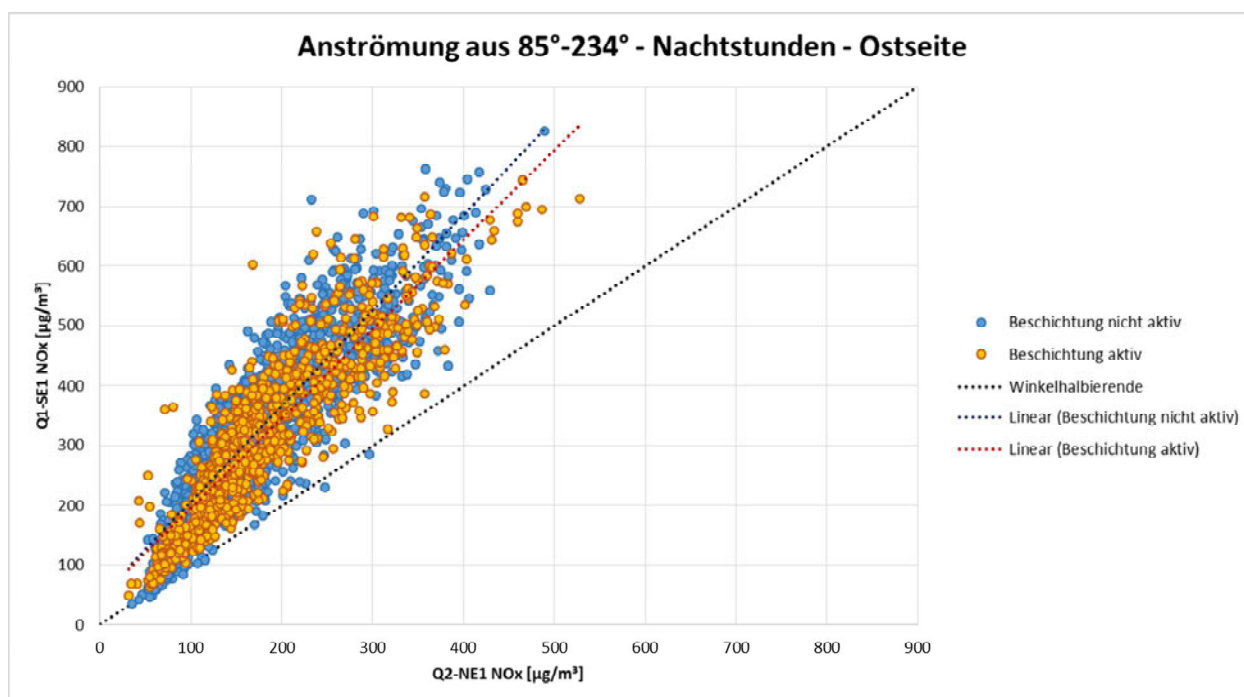


Bild 41: Gegenüberstellung der halbstündlichen NO_x-Messwerte an den Querschnitten Q1 und Q2 jeweils an der östlichen Straßenseite bei Anströmung aus SO (85°-234°) während der Nachtstunden.

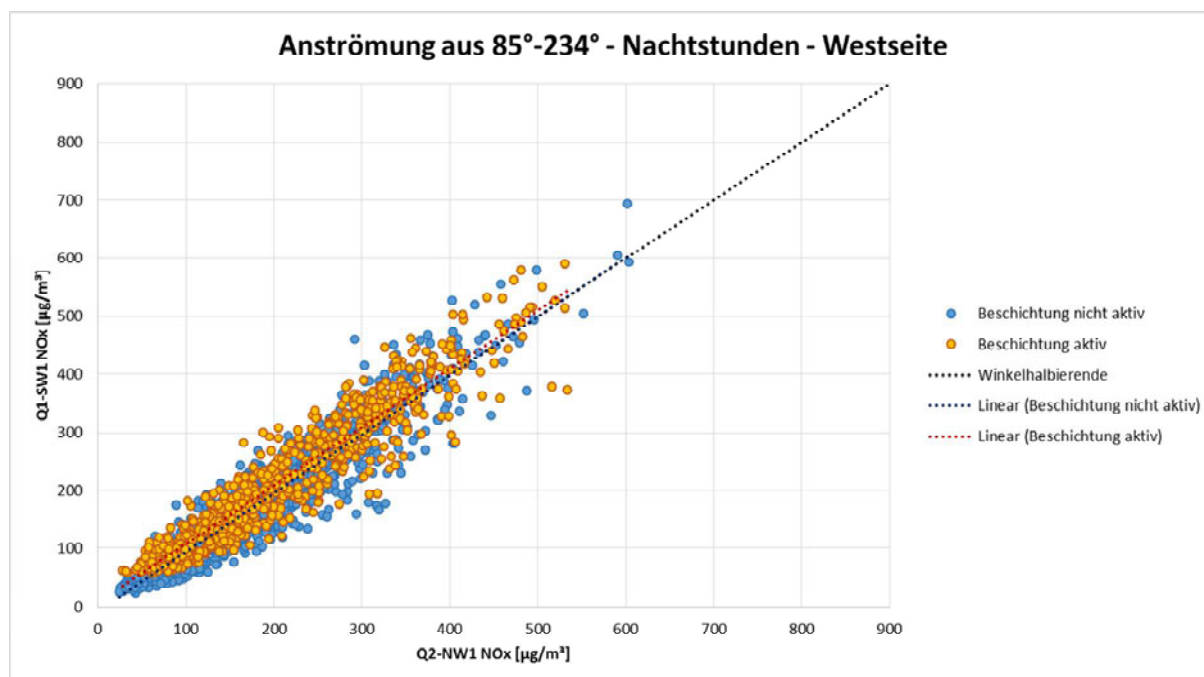


Bild 42: Gegenüberstellung der halbstündlichen NO_x-Messwerte an den Querschnitten Q1 und Q2 jeweils an der westlichen Straßenseite bei Anströmung aus SO (85°-234°) während der Nachtstunden.

7.3 Passivmessungen

Neben den kontinuierlichen Messungen wurden an der Teststrecke auch Passivsammlermessungen im straßennahen Bereich, analog zu den Aktivmessungen, durchgeführt. Die Passivsammler waren jeweils in der Nähe der kontinuierlichen Messstellen angeordnet. Neben den Messungen im straßennahen Bereich erfolgten in etwa auf Höhe beider Messquerschnitte Q1 und Q2 sowohl nach Nordwesten als auch Südosten Passivsammlermessungen im Abstand von 10 m, 74 m, 140 m, 275 m zum Trassenverlauf der A1. Zusätzlich wurde in deutlich größerer Entfernung auf beiden Seiten der Autobahn die Hintergrundbelastung erfasst.

Die Ergebnisse der Passivsammlermessungen innerhalb der LSW wurden ebenfalls sorgfältig analysiert. Zum einen wurden die Passivmessungen zur Kontrolle der Aktivmessungen herangezogen (s. Kap. 7.4). Zum anderen wurden die Daten hinsichtlich eines erkennbaren Effektes der TiO₂-Beschichtung analysiert.

Da mit den Passivsammlern nur NO₂-Konzentrationen gemessen wurden, wurden die Auswertungen und Vergleiche nur für NO₂ durchgeführt.

Fahrbahnahe NO₂- Passivsammlermessungen

Messdaten der fahrbahnnah aufgestellten NO₂-Passivsammler (Q1-SW1 und Q1-SO1, Q2-NW1 und Q2-NE1) liegen für den Zeitraum 28.07.2011 bis 03.04.2014 in Form von 68 Zyklen vor. Jeder Zyklus stellt dabei einen 14-tägigen Mittelwert dar mit Ausnahme der Zyklen 37 (13.12.2012 bis 10.01.2013) und 62 (12.12.2013 bis 09.01.2014), bei denen über 28 Tage gemittelt wurde.

Durch die Mittelung über 14 Tage werden gegenüber den kurzzeitigen Aktivmessungen kurzfristig wirkende Stör- oder Einflussgrößen geglättet.

Das folgende Diagramm (Bild 43) zeigt eine Gegenüberstellung der Messwerte im Bereich des beschichteten (Q2) und des unbeschichteten Querschnitts (Q1) für den gesamten Messzeitraum auf der Ost-Seite (Bild 43 oben) und auf der West-Seite (Bild 43 unten). Der Zeitraum, in dem von einer aktivierten Beschichtung an Q2 auszugehen ist, ist rot hinterlegt.

Der Kurvenverlauf zeigt, dass auf der Ost-Seite über den gesamten Messzeitraum hinweg, im Bereich des Querschnitts Q1 (unbeschichtet) höhere NO₂-Werte gemessen wurden als im Bereich des Querschnitts Q2 (beschichtet). Diese Differenz ist

sowohl für den Zeitraum vor als auch nach der Aktivierung der Beschichtung gegeben. Eine Wirksamkeit der Beschichtung ist aus diesen Daten nicht abzulesen.

Auf der westlichen Straßenseite stimmen die an beiden Querschnitten über den gesamten Messzeitraum hinweg gemessenen NO₂-Werte sehr gut überein. Für den Zeitraum mit wirksamer Beschichtung zeigen die Messwerte im Bereich von Q2 keine erkennbar niedrigeren Konzentrationen. Eine Wirksamkeit der Beschichtung ist auch auf der Westseite bei dieser Darstellung aus den Passivmessungen nicht zu erkennen.

Die in Tab. 8 aus den in Bild 43 dargestellten Messwerten abgeleiteten Korrelationskoeffizienten der 14-Tage-Mittelwerte der NO₂-Konzentrationen zeigen eine gute Korrelation für die Messpunkte auf der Westseite und eine deutlich schlechtere für die Messpunkte auf der Ostseite.

Tab. 8: Korrelationskoeffizienten der NO₂-Messungen (14-Tage-Mittelwerte) der Passivsammler zwischen den westlichen und östlichen Messpunkten.

	Korrelationskoeffizient
Q1-SW1 / Q2-NW1	0,94
Q1-SE1 / Q2-NE1	0,79

In Bild 44 ist das Verhältnis der im Bereich der Querschnitte Q1 und Q2 auf der Westseite bzw. auf der Ostseite gemessenen 14 Tage-Mittelwerte der NO₂-Konzentrationen dargestellt.

Die grüne Kurve bestätigt die oben bereits festgestellte gute Übereinstimmung der Messungen auf der Westseite; die Abweichungen liegen bei maximal ± 15%. Im Mittel liegt die Abweichung bei ca. +3%. Das heißt, dass auf der Westseite über den gesamten Messzeitraum im Mittel an Q2 die Immissionen um 3% höher liegen.

Auf der Ostseite zeigt sich bei dieser Darstellungsform eine Abweichung von -4 bis -32%. Im Mittel liegt die Abweichung bei -15%. Das Verhältnis von deutlich unter 1 bestätigt die auf der Ostseite an Q1 durchweg höheren Messwerte im Vergleich zu Q2. Die Trendkurve zeigt hier über den Messzeitraum hinweg eine minimale Abnahme. Dies könnte ein Hinweis auf eine mögliche Wirksamkeit der Beschichtung sein.

Um diesen Effekt ggf. etwas besser zu erkennen, sind in Bild 45 die Messungen im Bereich der beiden Querschnitte getrennt für den Zeitraum vor bzw. nach wirksamer Beschichtung gegeneinander aufgetragen.

Die Trendlinie für die Messpunkte auf der Westseite weist nach Aktivierung der Beschichtung eine etwas geringere Steigung auf, im Vergleich zu den Messwerten zu der Zeit vor aktivierter Beschichtung. Der Effekt ist allerdings nicht größer als 1-2%.

Für die Ostseite ist dieser Effekt so nicht gegeben. Die etwas steilere Trendlinie für den Zeitraum nach

aktivierter Beschichtung zeigt zwar für die niedrigere NO_2 -Konzentrationen tendenziell geringere Werte am Querschnitt Q2 als für den Zeitraum vor der Beschichtung (möglicherweise ein Effekt der Beschichtung). Aber für höhere NO_2 -Konzentrationen dreht sich dieser Trend um.

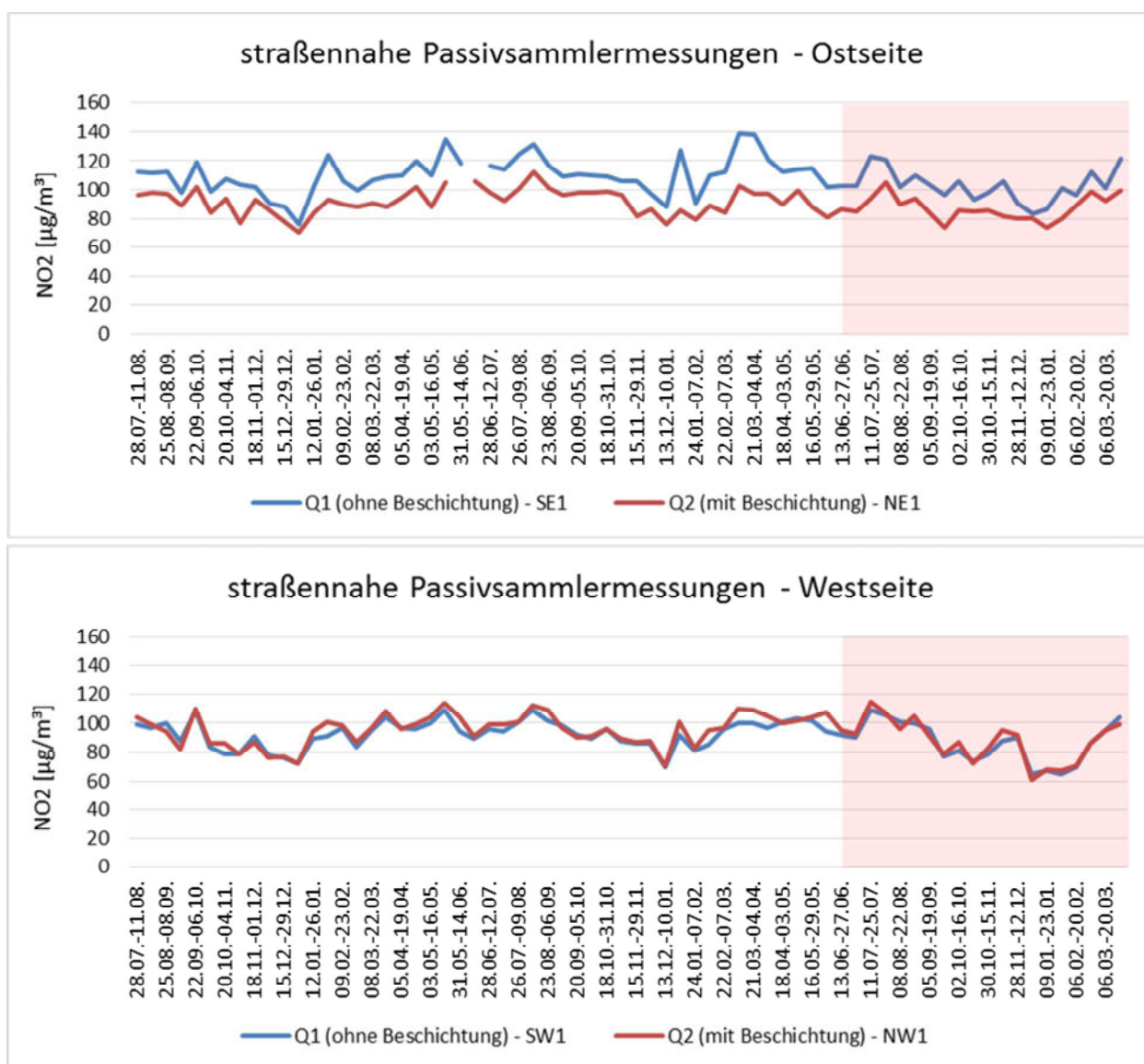


Bild 43: Gegenüberstellung der NO_2 Messwerte (14-Tage-Mittelwerte) beider Querschnitte getrennt nach Straßenseite (Zeitraum mit aktiver Beschichtung rot hinterlegt).

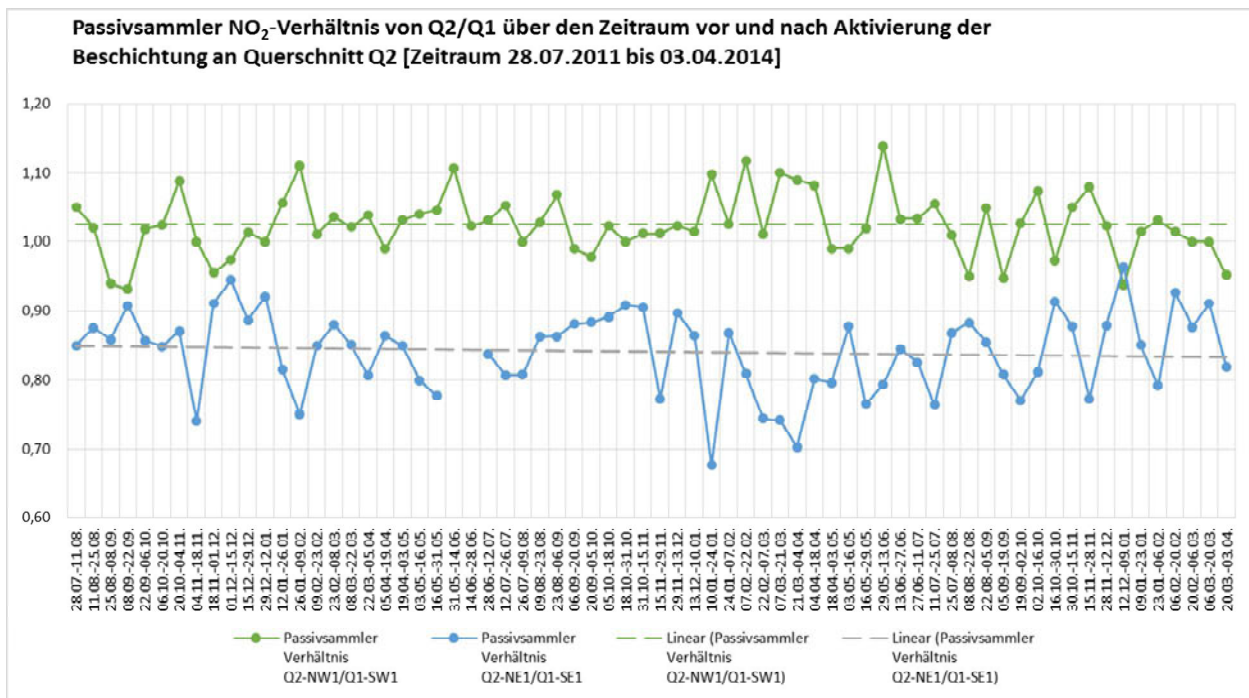


Bild 44: Verhältnis der NO₂-Konzentrationen (14-Tage-Mittelwerte) von Q2/Q1 über den Zeitraum von 28.07.2011 bis 03.04.2014.

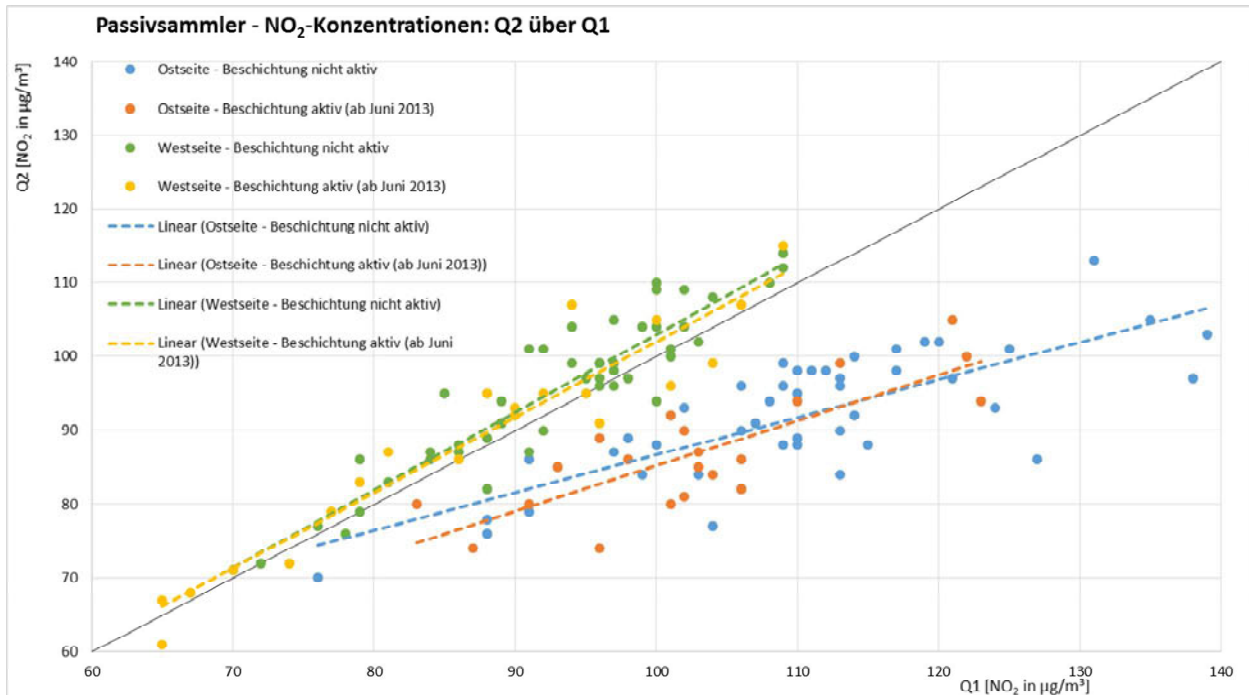


Bild 45: NO₂-Konzentrationen (14-Tage-Mittelwerte) aufgetragen Q2 über Q1.

7.4 Vergleich Passivmessung - Aktivmessung

Da die Aktivmessungen für den Vergleich mit den Berechnungen herangezogen werden, sollten alle Möglichkeiten der Plausibilitätsprüfung neben der in Kap. 7.2.1 bereits beschriebenen Datenkontrolle ausgeschöpft werden. Dazu zählt auch der Vergleich der zuvor diskutierten NO₂-Messwerte aus den Passivsammlermessungen mit den Messwerten der kontinuierlichen Messungen. Neben einer gegenseitigen Kontrolle soll der Vergleich auch aufzeigen, welche Schwankungen durch die Anwendung unterschiedlicher Messverfahren und durch nur kleinräumig unterschiedliche Messpositionen auftreten können.

Für diese Auswertung wurden die halbstündlichen NO₂-Messwerte der Aktivmessungen über den jeweiligen Mittelungszeitraum der Passivsammlerzyklen (14 Tage) gemittelt. Dargestellt sind die Messungen für die kompletten Jahre 2012 und 2013. Bei den Aktivmessungen gab es immer wieder, wie bereits mehrfach diskutiert, Messausfälle bzw. Fehlmessungen, die aus dem Basisdatensatz eliminiert wurden. Aus diesem Grund gibt es auf Basis der halbstündlichen Messwerte 14-tägige Mittelwerte, die aus einer reduzierten Datenbasis gebildet wurden. Um dies zu veranschaulichen sind in Bild 46 bis Bild 49 die Datenverfügbarkeit der Aktivmessungen über den jeweiligen Mittelungszeitraum in Prozent mit angegeben.

An Messpunkt Q1-SW1 (Bild 46) zeigen die 14-tägigen NO₂-Mittelwerte sowie die Passivsammlerwerte zu Beginn des Vergleichszeitraums bis Mai 2012 zum Teil starke Abweichungen. Die Passivsammlerwerte liegen dabei über den Mittelwerten der Aktivmessung. Bis Ende 2012 wird die Differenz tendenziell kleiner. Von Anfang 2013 bis Ende 2013 ist die Übereinstimmung als sehr gut zu bezeichnen. Bis auf wenige Ausnahmen liegen die Differenzen deutlich unter 10 µg/m³. Die etwas stärkeren Abweichungen im Oktober 2013 sind gegebenenfalls durch die geringe Datenverfügbarkeit bei den Aktivmessungen zu begründen.

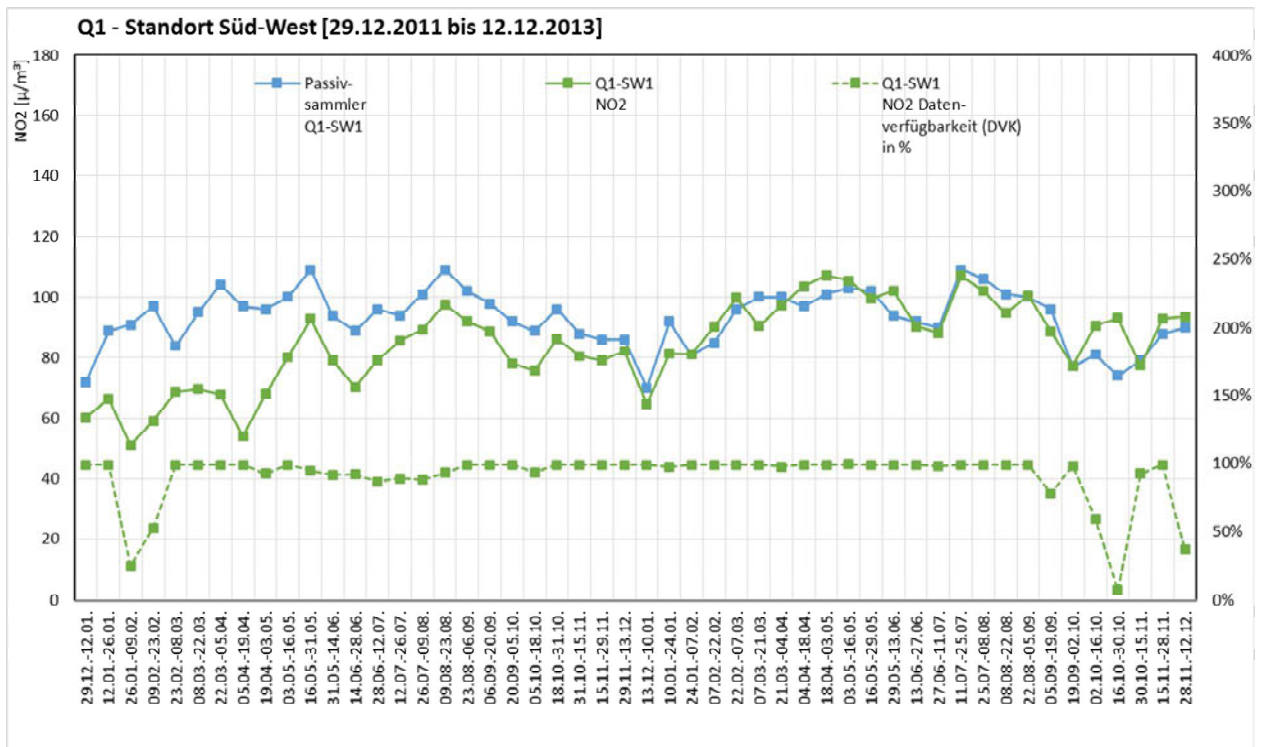
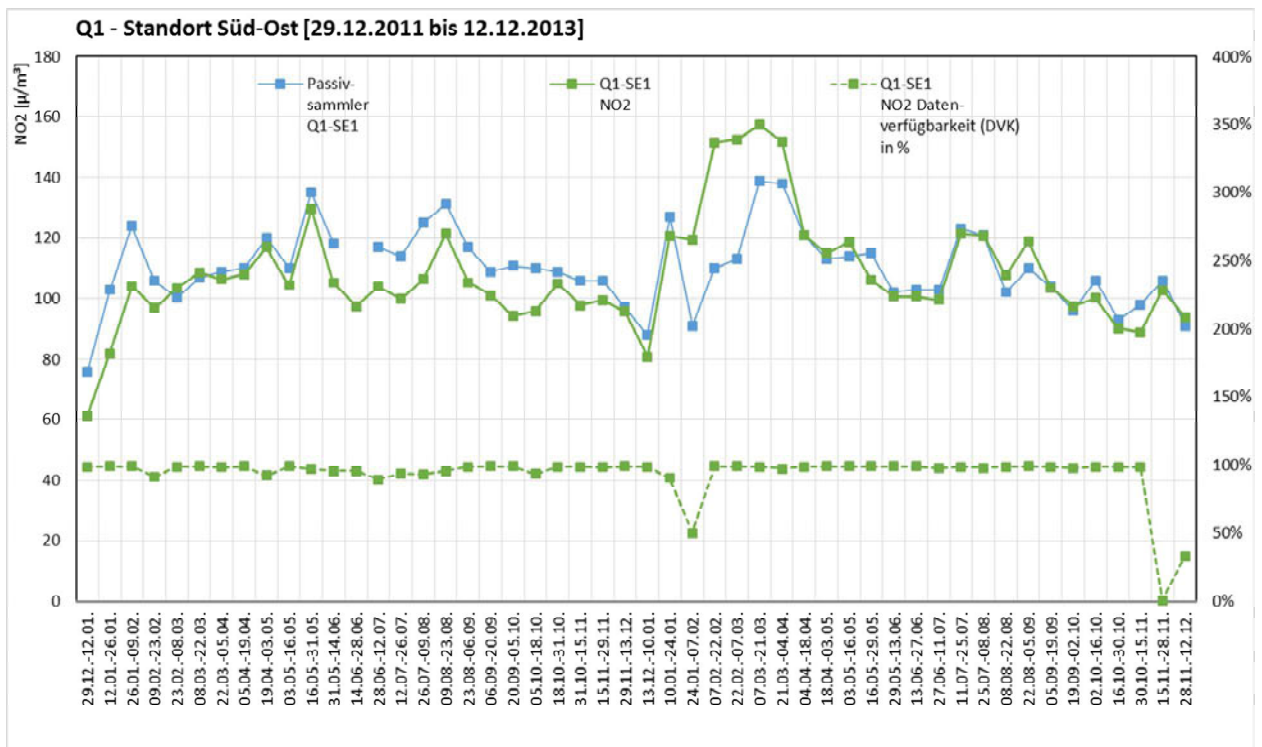
An Messpunkt Q1-SE1 (Bild 47) sind die Übereinstimmungen im Zeitraum Februar 2012 bis Juni 2012 bzw. ab März 2013 bis Ende 2013 sehr gut.

Dazwischen liegt eine lange Phase mit zum Teil starken Abweichungen, die nicht durch eine mangelnde Datenverfügbarkeit erklärbar sind. Auffallend ist an den Messpunkten auf der Südostseite, dass insgesamt höhere Niveau sowohl bei den Aktiv- als auch bei den Passivmessungen im Vergleich zu allen anderen Messpunkten, als auch der starke Anstieg der Konzentrationen im März/April 2013 (bei den Aktivmessungen deutlich stärker ausgeprägt), der an den anderen Messpunkten so nicht zu beobachten ist außer bei NW.

Die Kurven für Messpunkt Q2-NW1 (Bild 48) zeigen über den Zweijahreszeitraum insgesamt drei Phasen mit guter Übereinstimmung, unterbrochen durch zwei Phasen mit schlechter Übereinstimmung. Die Phase April bis September 2012 ist geprägt durch eine reduzierte Datenverfügbarkeit bei den Aktivmessungen. Ab Oktober 2012 brechen die Immissionskonzentrationen der Aktivmessung ein. Allerdings wurden für den Zeitraum 02.10.2013 bis 01.12.2013 bereits in Kap. 7.2.1 zu niedrige NO₂-Werte attestiert und diese für weitere Vergleiche/Auswertungen nicht verwendet.

An Messpunkt Q2-NE1 (Bild 49) ist die Übereinstimmung von Beginn des Betrachtungszeitraums bis Oktober 2012 befriedigend. Ab Oktober 2012 bis Ende Juli 2013 ist die Übereinstimmung zwischen Passivsammlermessungen und Aktivmessungen sehr gut. Ab Juli 2013 bis Oktober 2013 sind die aus den Aktivmessungen ermittelten 14-Tagesmittelwerte deutlich geringer als die Passivsammlermessungen. Dieser Zeitraum wurde ebenfalls bereits in Kap. 7.2.1 an Messpunkt Q2-NE1 als kritisch eingestuft und daher bei der Auswertung der Aktivmessungen nicht verwendet.

Eine Begründung für diese zeitlich unterschiedliche Übereinstimmung an den einzelnen Messpunkten ist schwer zu finden. Die Tatsache, dass an allen vier Messpunkten immer wieder Perioden mit einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Passivsammlermessungen und Aktivmessungen zu beobachten sind, ließe darauf schließen, dass die Aktivmessungen über gewisse Perioden Probleme mit der Stabilität der Messgeräte hatten. Es können aber auch andere Gründe eine Rolle spielen, die alleine aus den vorliegenden Daten nicht erkennbar und erklärbar sind.

Bild 46: NO₂-14-Tage-Mittelwerte Passivsammler und Aktivmessung am Messort Q1-SW1.Bild 47: NO₂-14-Tage-Mittelwerte Passivsammler und Aktivmessung am Messort Q1-SE1.

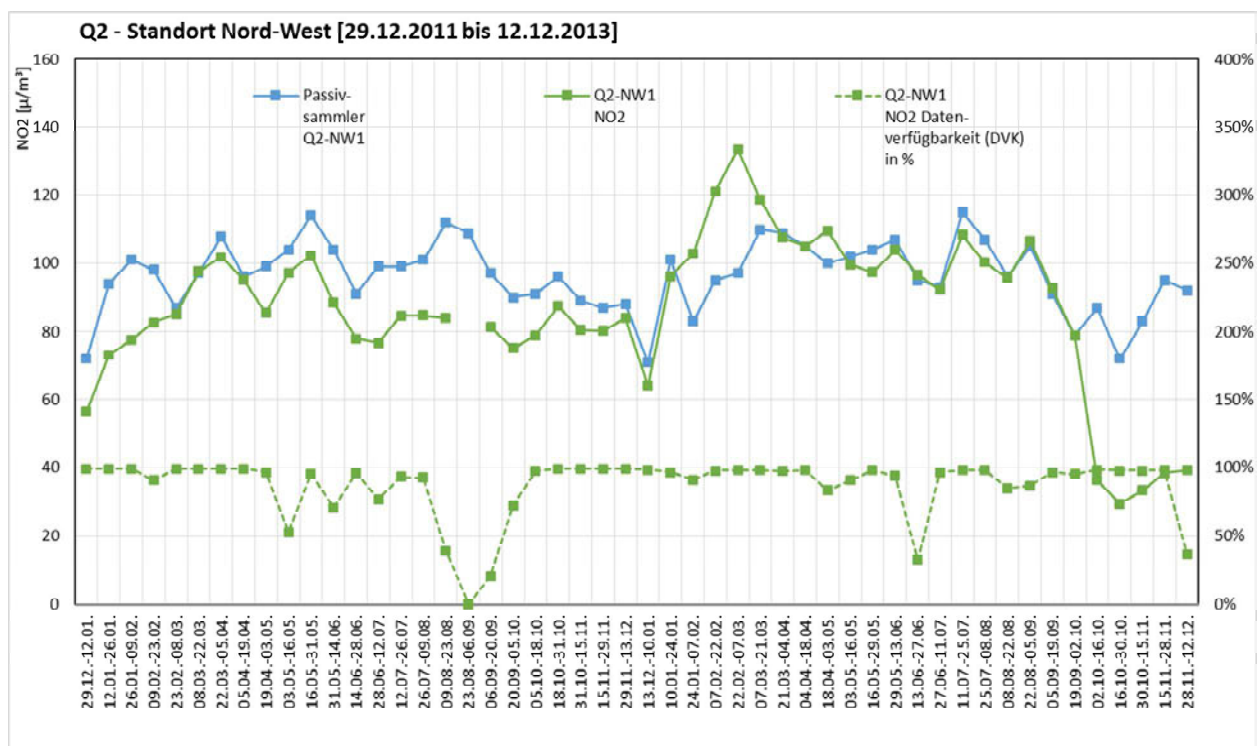


Bild 48: NO₂-14-Tage-Mittelwerte Passivsammler und Aktivmessung am Messort Q2-NW1.

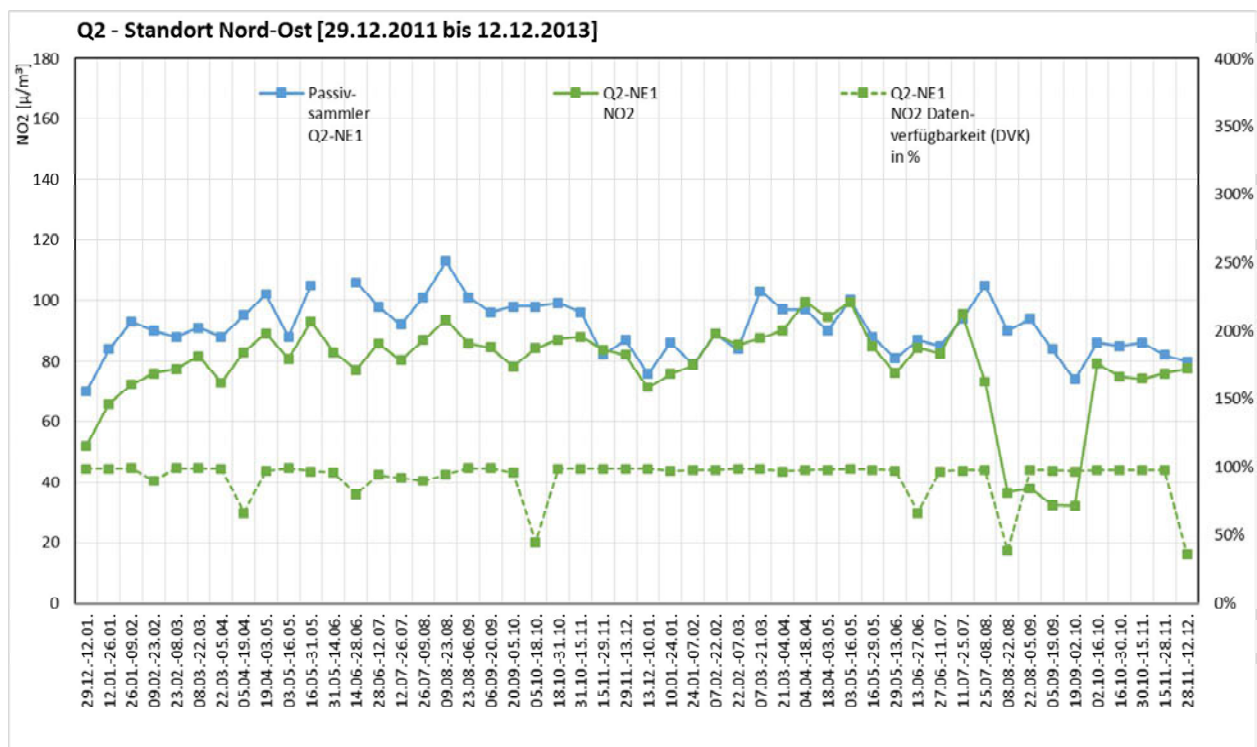


Bild 49: NO₂-14-Tage-Mittelwerte Passivsammler und Aktivmessung am Messort Q2-NE1.

8 Hintergrundbelastung

Die in Kap. 10 beschriebenen Modellberechnungen liefern als Ergebnis die NO_x -Zusatzbelastung infolge der Emissionen des Verkehrs auf der A1. Für den Vergleich der Berechnungsergebnisse mit Messergebnissen werden belastbare Daten für die Hintergrundbelastung benötigt. Durch Überlagerung der berechneten Zusatzbelastungen mit repräsentativen Daten für die Hintergrundbelastung erhält man die Gesamtbelastung, die von den Messfühlern erfasst wird.

Mit zwei Passivsammlern wurde, wie bereits beschrieben, in größerer Distanz zur A1 (westlich und östlich) die NO_2 -Hintergrundkonzentration gemessen. Die Konzentrationswerte liegen als 14-tägige Mittelwerte vor. Für den Vergleich werden allerdings stündliche Hintergrundbelastungswerte benötigt. In der näheren Umgebung der Teststrecke gibt es zwei Hintergrundmessstationen, und zwar Osnabrück und Lingen (Niedersachsen), an denen

1-h-Werte erfasst werden. Zur Überprüfung der Eignung der Messdaten wurden diese mit den Passivsammlerwerten der Hintergrundstationen verglichen.

Hierzu wurden die 1-stündlichen NO_2 -Werte der Hintergrundstationen Osnabrück und Lingen der Jahre 2012 und 2013 zu 14-tägigen Mittelwerten aggregiert.

In Bild 50 sind die Ergebnisse der beiden Passivsammlermessungen, der Mittelwert aus diesen beiden Messungen sowie die 14-tägigen Mittelwerte der beiden Landesmessstationen gegenübergestellt. Die Grafik zeigt über weite Teile des Messzeitraums eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten der Station Lingen und den Passivsammlermessungen. Die Werte der Station Osnabrück liegen meist deutlich darüber. Für die Ermittlung der Gesamtbelastung werden aus diesem Grund die 1-h-Werte der Hintergrundmessstation Lingen herangezogen.

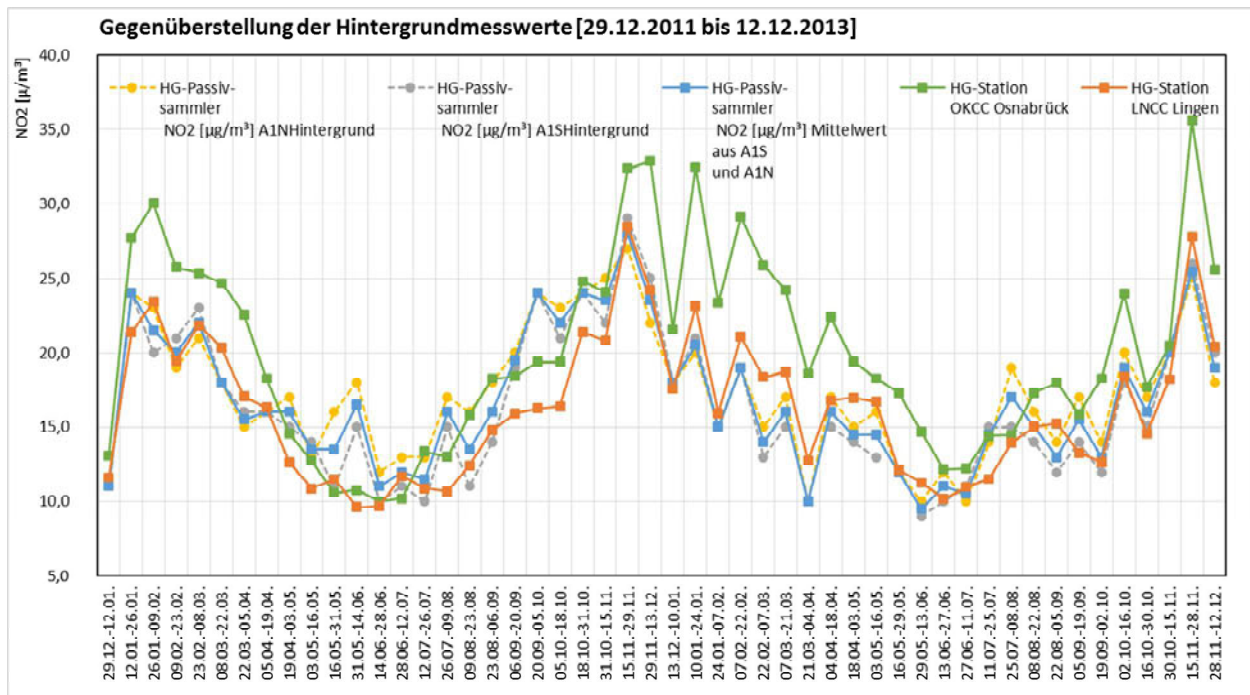


Bild 50: Vergleich der Passivsammlermessungen zur Erfassung der Hintergrundbelastung mit den Messungen der Stationen Osnabrück und Lingen.

9 Depositionsgeschwindigkeit

V_d

9.1 Grundlagen

Wie in Kap.2 erläutert, ermöglichen photokatalytisch aktivierte Oberflächen den Abbau von NO_x -Immissionen aus der näheren Umgebung. In Abhängigkeit der vorherrschenden Konzentration, der relativen Luftfeuchte, der UV-A-Strahlungsintensität sowie den Strömungs- und Turbulenzbedingungen in Oberflächennähe ergeben sich Abbauraten, die in Depositionsgeschwindigkeiten umgerechnet werden können. Bei der Simulation des NO_x -Abbauprozesses für photokatalytisch aktive Oberflächen mittels numerischer Modelle wird diese Depositionsgeschwindigkeit benötigt.

Bei den drei in diesem Projekt verwendeten Modellen (s. Kap.10) ist die photokatalytische Umwandlung von NO_x an der Lärmschutzwand als Depositionsprozess integriert. Die Verringerung von NO_x an einem beliebigen Punkt wird in der Massenbilanz als Senken-Term definiert. Dabei ist die aktuelle photokatalytische Umwandlungsrate als Produkt aus der Depositionsgeschwindigkeit und der lokalen NO_x -Konzentration definiert. Formal wird somit das Problem auf die möglichst korrekte Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit an photokatalytischen Oberflächen reduziert.

Für den im Rahmen dieses Projektes angestrebten Vergleich zwischen Messung und Rechnung für Einzelsituationen sollte die Depositionsgeschwindigkeit so genau wie möglich den Modellen als Input vorgegeben werden. Die Depositionsgeschwindigkeit hängt für einen bestimmten Katalysator im Wesentlichen von den oben genannten Parametern ab, wobei sich diese Abhängigkeiten von Katalysator zu Katalysator sehr unterscheiden können.

Stand der Technik ist es derzeit, die Depositionsgeschwindigkeit im Labor unter fest vorgegebenen Randbedingungen für den jeweiligen Katalysator zu bestimmen. Hierzu werden Reaktoren eingesetzt, die bestimmten ISO / CEN-Normen genügen. In diesen Reaktoren können die Parameter, die den Depositionsprozess bestimmen, kontrolliert eingestellt und variiert werden. Dabei werden die Parameter so variiert, dass das zu erwartende Spektrum in der Realität möglichst vollständig abgedeckt wird. Stand der Technik ist derzeit noch die Untersuchung in Strömungskammern nach DIN, in denen lediglich eine Laminar-Strömung erzeugt werden kann.

Ein Problem stellt die Übertragung der im Modellreaktor nach DIN gewonnenen Testreihen für die Depositionsgeschwindigkeit auf die Realität dar. Die Depositionsgeschwindigkeit ist nach VDI 3782 Blatt 5 (KRDL 2006) bei Gasen der Kehrwert von insgesamt drei Teilwiderständen, und zwar von:

- dem aerodynamischen Widerstand r_a (beschreibt den Transport in der Oberflächengrenzschicht und ist überwiegend durch die Strömungsturbulenz geprägt),
- dem laminaren Widerstand r_l , der den unmittelbaren Übergang vom Gas an den festen Untergrund beschreibt und
- dem Oberflächenwiderstand r_c (photokatalytischer Widerstand), der die Aufnahme in die Grenzfläche beschreibt und von den photokatalytischen Eigenschaften der Oberfläche abhängt.

Es ist nachvollziehbar, dass der photokatalytische Widerstand in den Laborversuchen und in der Realität – vorausgesetzt der Prüfkörper, auf den der Katalysator aufgebracht wird, ist in beiden Fällen derselbe – identisch sein muss. Die beiden anderen genannten Widerstände werden sich unterscheiden, alleine schon wegen der Laminar-Strömung in der Probekammer und der in erster Näherung als turbulent anzunehmenden Strömung in der Realität. Es wurde aus diesem Grund mehrfach bereits versucht, für die spezielle Laminar-Strömung in der Prüfkammer die beiden Widerstände r_a und r_l herauszurechnen, auf Basis der VDI 3782 Blatt 5 diese beiden Widerstände für die realen (turbulenten) Verhältnisse abzuschätzen und mit dem Widerstand r_c , der in Modell und Natur unter den genannten Bedingungen übereinstimmt, zur realen Depositionsgeschwindigkeit zu überlagern.

Allerdings wird in der Fachwelt heterogen diskutiert, ob die beiden Widerstände r_a und r_l in dem Laminarreaktor tatsächlich eine maßgebliche Rolle spielen oder das NO_x doch fast ungehindert an die Oberfläche des Prüfkörpers transportiert wird. Des Weiteren kann angenommen werden, dass durch eine turbulenterer Strömung in einer Prüfkammer die im Labor ermittelte Depositionsgeschwindigkeit eher die realen Verhältnisse wiedergibt.

Für die Vergleiche zwischen Modellrechnungen und Messungen ist es notwendig, die den Depositionsprozess bestimmenden Parameter für die Vergleichssituationen zu kennen, um diesen die korrekte Depositionsgeschwindigkeit zuzuordnen zu können.

Unter der Voraussetzung, dass im Labor eine verlässliche Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der UV-A-Intensität, der relativen Feuchte sowie der NO_x -Gesamtkonzentration ermittelt werden kann, können für den Vergleich die entsprechenden Depositionsgeschwindigkeiten auf Basis repräsentativer Messungen der UV-A-Intensität, die aus Globalstrahlungsmessungen abgeleitet werden kann, der relativen Feuchte und des gemessenen NO_x -Gesamtniveaus abgeleitet werden.

9.2 Laboruntersuchungen

Gemäß Aufgabenstellung sollten zu Projektbeginn die Daten zur photokatalytischen Beschichtung vom Hersteller direkt übernommen werden. Wie in Kap. 3 bereits ausgeführt lag für den an der LSW eingesetzten Katalysator lediglich ein Wert für das standardisierte Prüfverfahren nach ISO 22197-1 vor.

Aus diesem Grund wurde von der BASt zusätzlich ein Projekt zur Ermittlung der erforderlichen Depositionsgeschwindigkeiten durchgeführt (D-TOX 2013) In diesem Projekt wurden in einem Reaktor nach ISO 22197-1 für den an der LSW eingesetzten Katalysator Depositionsgeschwindigkeiten für NO bestimmt und dabei systematisch folgende Parameter variiert:

- relative Feuchte
- Lichtintensität (UV-A-Licht)
- die Höhe der NO -Eingangskonzentration
- die Gasflussrate und
- der Strömungszustand.

Dafür wurden insgesamt 17 Probekörper, die mit derselben photokatalytisch aktiven Farbe wie die LSW beschichtet waren, nach gezielter Vorbewitterung in einzelnen Messreihen auf ihre photokatalytische Aktivität hinsichtlich des Abbaus von NO in der Gasphase untersucht. Vor den Messungen wurden alle Proben 7 Tage mit 10 W/m^2 UV-A-Licht voraktiviert. Die Basiseinstellung der Versuchsreihen ist die Standardeinstellung für die Standardmessung nach ISO 22197-1 mit einer relativen Luftfeuchte von 48%, einer Gasflussrate von 3 l/min und einer Bestrahlungsintensität von 10 W/m^2 . Jede Messreihe umfasste insgesamt 6 Einzelversuchen mit unterschiedlicher NO -Konzentration ($0,1 \text{ ppm}$ bis $1,5 \text{ ppm NO}$). Variiert wurden in den einzelnen Messreihen die relative Luftfeuchte (0% bis 83%), die Gasflussrate (1 l/min bis 3 l/min) sowie die Lichtintensität (3 W/m^2 bis 15 W/m^2). Dabei wurde immer nur ein Parameter vari-

iert und die anderen Parameter auf die Standardbedingungen nach ISO 22197-1 eingestellt.

Zur Abschätzung der Auswirkung einer turbulenten Strömung, wie sie in der Natur erwartet wird, wurde in zwei Versuchsreihen zum einen in dem Iso-Reaktor durch einen Draht in der Spaltströmung eine Turbulenz erzeugt, zum anderen in dem so genannten CEN-Reaktor durch einen Rührer eine vollturbulente Strömung induziert. Die im Labor bei einer turbulenten Strömung ermittelte Depositionsgeschwindigkeit kann in erster Näherung zur Abschätzung der in Realität zu erwartenden Depositionsgeschwindigkeit im Bereich der LSW verwendet werden.

Das Bild 51 zeigt zusammenfassend die ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für alle durchgeführten Messreihen. Die aus den Messreihen abgeleiteten Depositionsgeschwindigkeiten bewegen sich zwischen $0,1 \text{ cm/s}$ und etwa $2,4 \text{ cm/s}$. Bei den in Bild 51 mit einem Kreuz markierten Versuchen handelt es sich um Messreihen mit denselben Randbedingungen. Die Werte für die Depositionsgeschwindigkeiten variieren für diese Fälle zwischen $0,45 \text{ cm/s}$ und 1 cm/s , also um mehr als einen Faktor 2.

Die folgenden Bilder zeigen vergleichend die ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für die Versuchsreihen zur Variation der Luftfeuchtigkeit, der Lichtintensität und der Gasflussrate/Strömung.

Grundsätzlich lassen sich aus den Darstellungen folgende Tendenzen ableiten:

Mit steigender Luftfeuchte (Bild 52) nimmt der Wert für die Depositionsgeschwindigkeit zunächst zu; bei sehr hoher Luftfeuchte geht allerdings der Wert wieder deutlich zurück. Bei den Versuchen mit einer Luftfeuchte von 48% ist eine Spannweite der Depositionsgeschwindigkeit von $0,45$ bis nahezu 1 cm/s angegeben. Diese Spannweite ergab sich bei zwei unterschiedlichen Proben unter ansonsten gleichen Randbedingungen.

Mit steigender Lichtintensität (Bild 53) nimmt der Wert für die Depositionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß zu, wobei auch hier wieder bei den Versuchen mit einer Luftfeuchte von 48% die Variationsbreite der Versuche angegeben ist.

Bei laminarer Strömung (Bild 54) ist kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit unterschiedlicher Gasflussraten zu erkennen. Durch zusätzlich erzeugte Turbulenz wird die Depositionsgeschwindigkeit jedoch gegenüber dem laminaren Fall mit der höchsten Depositionsgeschwindigkeit deutlich erhöht.

Die Versuche zeigten, dass die Schwankungen bei zwei unterschiedlichen Proben bei gleichen Rand-

bedingungen in der Größenordnung der für einzelne Parameter ermittelten Variationen liegen können. Damit werden die auf den ersten Blick eindeutigen Ergebnisse relativiert.

Bild 52 bis Bild 54 zeigen Schwankungen, die beispielsweise größer sind als die Differenz zwischen laminarer und turbulenter Strömung.

Die Ergebnisse aus den Labormessungen hatten Konsequenzen für den weiteren Projektverlauf, die in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden.

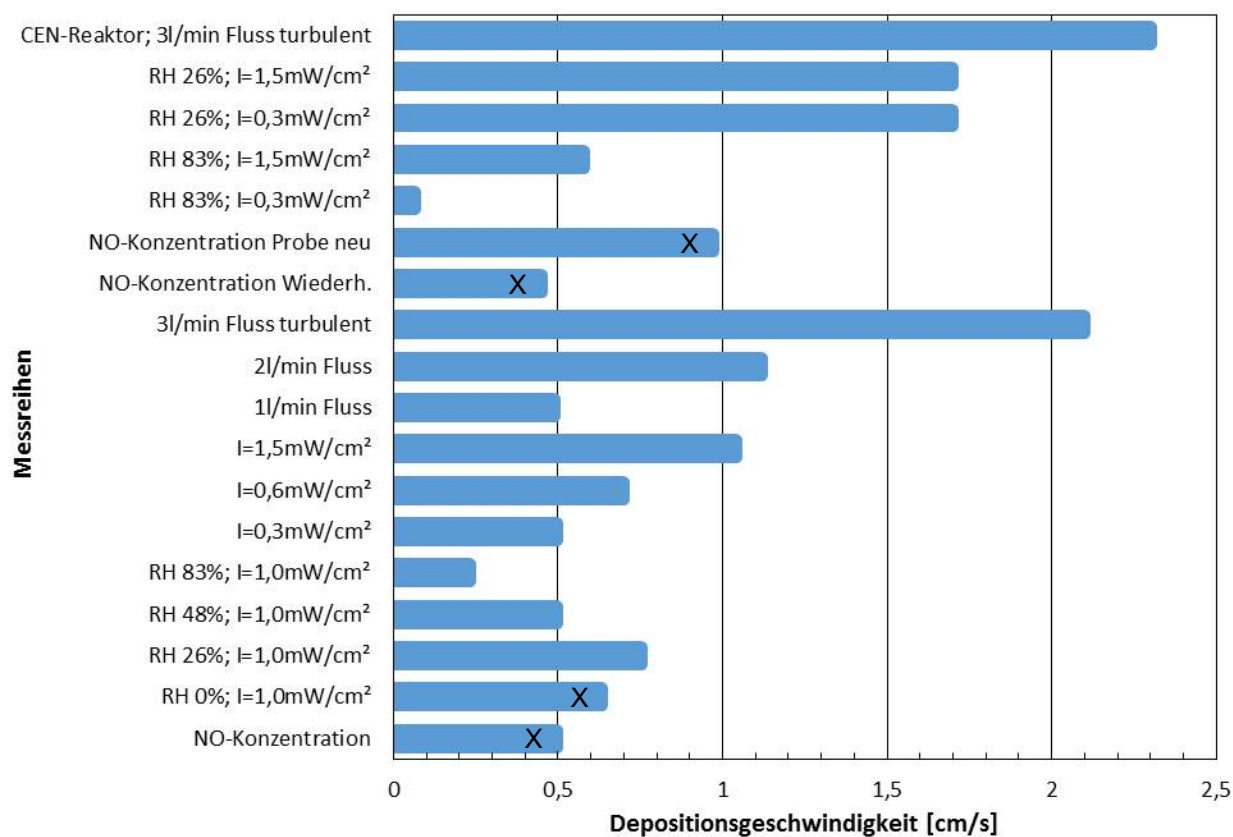


Bild 51: Darstellung der ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für NO für alle im Labor durchgeführten Versuchsreihen (Quelle: D-TOX 2013).

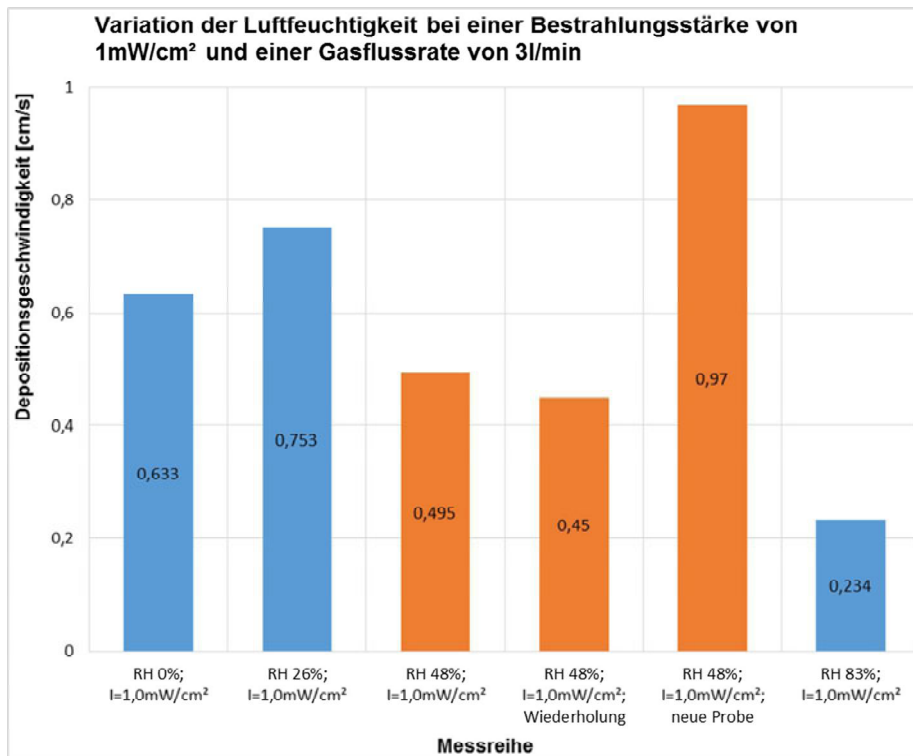


Bild 52: Darstellung der ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für NO bei Variation der Luftfeuchtigkeit (Quelle: D-TOX 2013).

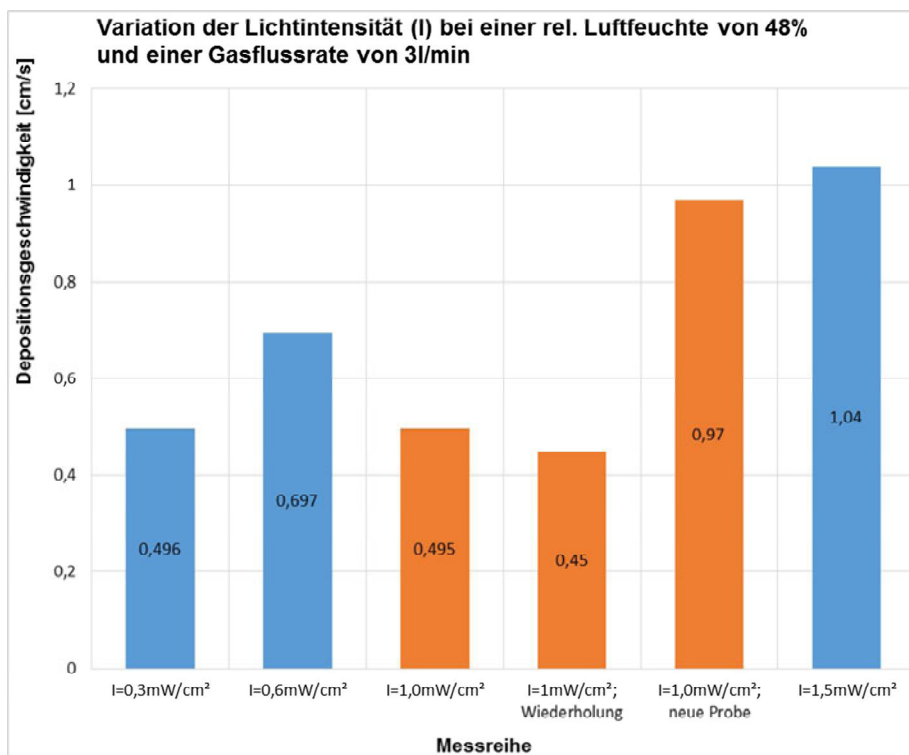


Bild 53: Darstellung der ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für NO bei Variation der Bestrahlungsstärke (Quelle: D-TOX 2013).

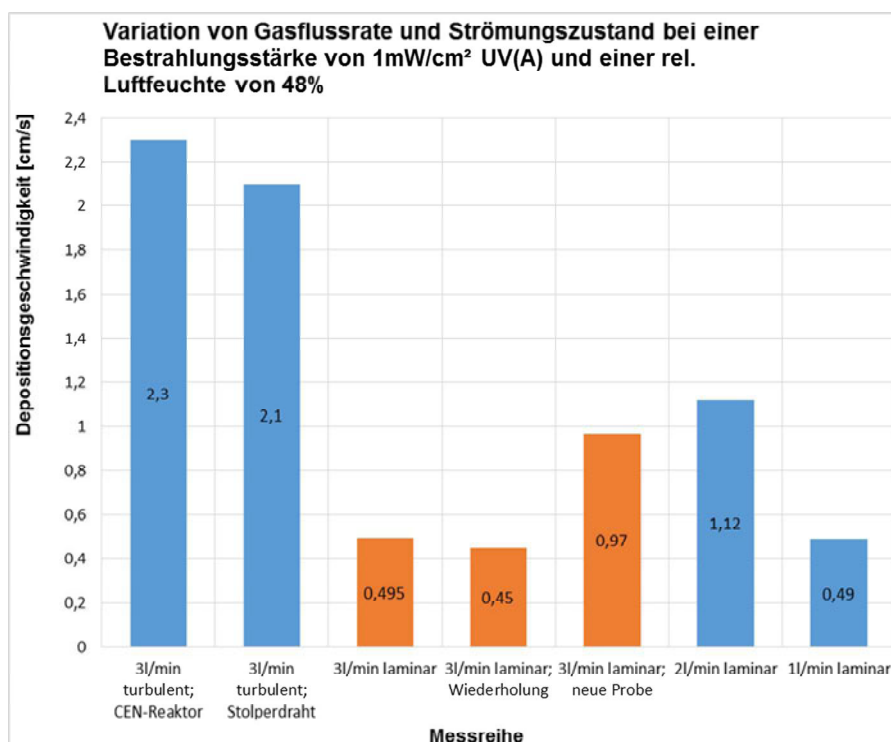


Bild 54: Darstellung der ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für NO für unterschiedliche Gasflussraten und Strömungszustände (Quelle: D-TOX 2013).

9.3 Schlussfolgerungen

Die Versuche in dem ISO-Reaktor wurden an Prüfkörpern durchgeführt, die dasselbe Material wie die LSW an der A1 aufweisen und mit derselben photokatalytischen Beschichtung versehen waren. Es ergaben sich die im vorigen Kapitel diskutierten Variationen der Depositionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit realistischer Bandbreiten der meteorologischen Bedingungen. Allerdings stellen sich aus den Variationen der ermittelten NO-Depositionsgeschwindigkeiten für unterschiedliche Probekörper bei ansonsten gleichen Randbedingungen folgende Fragen:

- Muss man bzgl. einer gleichmäßigen Wirkung der Beschichtung in situ, ausgedrückt über die Depositionsgeschwindigkeit, mit den Unsicherheiten rechnen, die beispielhaft im Labor bei Messungen an zwei unterschiedlichen Probekörpern ermittelt wurden?
- Wie gleichmäßig ist die Applikation der aufgetragenen Beschichtung an der LSW in der Realität?
- Welche Auswirkungen haben herstellungsbedingte Variationen der Betonoberfläche der LSW?

Bezüglich der im Labor festgestellten Auswirkungen bei einer etwas turbulenteren Strömung stellt sich weiter die folgende Frage:

- Entsprechen die im ISO-Reaktor bzw. CEN-Reaktor bei turbulenten Verhältnissen ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten in etwa den Verhältnissen im Bereich der LSW?

Diese Unsicherheiten, die sich im Laufe der Laboruntersuchungen herausstellten, führten zu der Erkenntnis, dass auf Basis der vorliegenden Ergebnisse für die Depositionsgeschwindigkeit v_d keine realistische Abhängigkeit für unterschiedliche meteorologische Parameter festgelegt werden kann. Dazu kommt, dass sehr schwer einzuschätzen ist, inwieweit sich die Rippenstruktur der LSW und die in Realität dort ablaufenden Depositionsprozesse mit den Verhältnissen im Labor vergleichen lassen.

Die Diskussion dieser Unsicherheiten im Laufe des Projektes zeigte, dass ohne weitere Laboruntersuchungen keine detaillierten Beziehungen zwischen der Depositionsgeschwindigkeit v_d und den maßgeblichen Parametern (Bestrahlungsstärke, rel. Feuchte, Strömungszustand) festgelegt werden können, so wie das ursprünglich im Rahmen der Projektplanung vorgesehen war. Da weitere für notwendig erachtete Laboruntersuchungen

im Rahmen des Projektes nicht realisierbar waren, wurde folgende pragmatische Vorgehensweise für den weiteren Projektablauf gewählt:

Aus den vorliegenden Laboruntersuchungen wurden 3 „Eckwerte“ für die Modellberechnungen abgeleitet:

- Der höchste Wert entspricht in etwa dem Wert aus dem CEN-Reaktor für turbulente Strömung und eine hohe Bestrahlungsstärke;
- Der niedrigste Wert entspricht einem im ISO-Reaktor nach DIN 22197-1 (Laminarreaktor) ermittelten Wert mit schwacher Bestrahlungs-

stärke unter Standardbedingungen (entspricht eher einer diffusen Strahlung)

- Als dritter Wert wurde ein mittlerer Wert über alle Versuchsreihen ausgewählt.

In den Bildern Bild 51 bis Bild 54 wurden jeweils die Depositionsgeschwindigkeiten für NO dargestellt. Für die Bereitstellung der drei Eckwerte für die Modellvergleiche wurden jedoch die Depositionsgeschwindigkeiten für NO_x benötigt. Diese wurden vom Projektnehmer des Projektes zur Durchführung der Labormessungen (D-TOX 2013) nachberechnet und zur Verfügung gestellt.

10 Modellvergleich

Eine wesentliche Aufgabe des Projektes bestand darin, ein geeignetes Modell für die Implementierung in ein Online-Monitoring-System zu finden. Hierfür sollten zunächst drei Modelle ausgewählt werden und Vergleichsrechnungen durchgeführt werden.

Alle drei Modelle mussten in der Lage sein, die photokatalytische Wirkung der TiO₂-beschichteten Lärmschutzwand geeignet abzubilden. Da die zu Projektbeginn zur Verfügung stehende Standardversion des weitverbreiteten mikroskaligen Modells MISKAM diese Möglichkeit noch nicht bietet, konnte dieses Modell nicht in die Auswahl mit aufgenommen werden.

Für den Modellvergleich wurden die folgenden drei Modelle ausgesucht:

- PRISMA (dreidimensionales prognostisches mikroskaliges Strömungsmodell für die Atmosphäre).
- LASAT (Lagrange-Simulation von Aerosol-Transport).
- TNO-Modell (CFD Modell (Computational Fluid Dynamic Model Fluent)).

Zusätzlich wurde im Rahmen des Projektes dennoch auch noch das Modell MISKAM als Referenzmodell, vor allem im Rahmen von Voruntersuchungen, mit hinzugezogen.

Um die Eignung der Modelle für den Anwendungsfall feststellen zu können, ist zum einen ein Modellvergleich zwischen den drei Modellen notwendig, zum anderen zur Ermittlung der Güte der Modellrechnungen ein Vergleich von Berechnungsergebnissen mit gemessenen Daten.

Dabei erfolgte die Durchführung des Modellvergleichs in mehreren Schritten.

In einem ersten Schritt wurde im Rahmen von Voruntersuchungen mit dem Referenzmodell verschiedene Testrechnungen zur Festlegung des Modellquerschnitts durchgeführt, der zum einen der realen Situation im Bereich der Teststrecke möglichst nahe kommen soll, zum anderen aber auch von den für den Vergleich vorgesehenen Modellen in ähnlicher Form dargestellt werden kann.

In einem zweiten Schritt wurden auf Basis der Ergebnisse dieser Voruntersuchungen die Randbedingungen für die Modellrechnungen mit den drei für den Vergleich ausgewählten Modellen festgelegt.

In dem dritten Schritt erfolgten die Berechnungen, und zwar ohne und mit Berücksichtigung der Depositionsgeschwindigkeiten zur Parametrisierung der Wirkung der TiO₂-Beschichtung. Die Auswahl der Depositionsgeschwindigkeiten ist in Kap. 9 diskutiert worden.

Im vierten Schritt erfolgte der Vergleich der Berechnungsergebnisse mit den ausführlich in Kap.7 diskutierten Messungen.

Die einzelnen Arbeitsschritte sowie die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

10.1 Modellbeschreibung

In diesem Kapitel werden die für den Vergleich ausgewählten Modelle kurz beschrieben. Für Details wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

PRISMA

PRISMA ist ein dreidimensionales mikroskaliges prognostisches Strömungs- und Ausbreitungsmodell, mit dem das Windfeld, das Lufttemperaturfeld, das atmosphärische Feuchtefeld und die Temperatur im Boden und in Gebäudewänden berechnet werden können. PRISMA kann mit einem Strahlungsmodell gekoppelt werden, das es ermöglicht, die Einstrahlung auf senkrechte Flächen sowie die Temperaturen an Wänden und am Boden zu berechnen. Mit PRISMA sind instationäre, d.h. zeitabhängige Berechnungen möglich. PRISMA (PRISMA 2014) ist ein aktuell neu entwickeltes Modell, das im Wesentlichen auf den Arbeiten von (WINKELR 1996) beruht.

MISKAM

Das prognostische, mikroskalige Modell MISKAM (das hier zusätzlich als Referenzmodell verwendet wurde) ist von der Physik her mit PRISMA vergleichbar. Allerdings können mit MISKAM keine Temperaturfelder sowie keine Strahlung berechnet werden. Außerdem ist MISKAM ein Episodenmodell, d.h. es rechnet für konstante Randbedingungen so lange, bis sich annähernd stationäre Bedingungen eingestellt haben (EICHHORN 2010).

LASAT

Das Programmsystem LASAT besteht aus einem Grenzschichtmodell und einem Ausbreitungsmodell. Das Grenzschichtmodell erzeugt meteorologische Eingabefelder, i.A. unter Verwendung eines diagnostischen Windfeldmodells zur Berücksichtigung von Objekten und/oder Topographie. Nachgeschaltet ist das Ausbreitungsmodell, ein Lagrange'sches Partikelmodell, nach VDI 3945 Blatt 3,

das die Ausbreitung von Spurenstoffen in der Atmosphäre durch einen Zufallsprozess simuliert (JANICKE 2010)

CFD-Modell

Bei CFD-Modellen wird, ähnlich wie bei den oben beschriebenen Modellen, das Berechnungsgebiet in kleine Volumenzellen zerlegt und nachfolgend die Strömung um Hindernisse innerhalb des Rechengebietes durchgeführt. Gegenüber den vorab beschriebenen Modellen ist ein entscheidender Vorteil bei CFD-Modellen, dass die Größe der Rechenzellen sehr flexibel und problemangepasst gewählt werden kann. Für die vorliegende Problemstellung wurde das Programmsystem Fluent eingesetzt. Die Berechnungen wurden mit dem bei der TNO (Niederlande) bereits für sehr ähnliche Fragestellungen eingesetzten CFD-Modell durchgeführt (FLUENT 2014, TNO 2014).

10.2 Randbedingungen Modellvergleich

Die Teststrecke ist insgesamt ca. 2 km lang und besteht aus dem südlichen Teil mit unbeschichteter Lärmschutzwand sowie dem nördlichen Teil mit beschichteter Lärmschutzwand. Die Messstationen liegen jeweils ca. mittig im entsprechenden Gebiet.

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurde festgelegt, die Aufgabenstellung mit den Modellen in erster Näherung zweidimensional zu behandeln, um Unterschiede in der Behandlung einzelner Details durch die Modelle wie z.B. der Vegetation, des Einflusses unterschiedlicher Rauigkeiten etc., die bei einer exakten Nachbildung des Untersuchungsgebietes zwangsläufig das Ergebnis beeinflussen, zu minimieren. Dieser zweidimensionale Ansatz entspricht einer idealisierten Realität, die daraus resultierenden Unterschiede zur Realität sind in Kap. 4 beschrieben und müssen bei der Interpretation zum Vergleich zwischen Messungen und Rechnungen berücksichtigt werden.

Aufgrund der Erkenntnisse, die im Rahmen der Ortsbesichtigung sowie bei der Auswertung der topographischen Karten und Lagepläne gewonnen wurden, wurde zunächst beschlossen, für den Modellvergleich einen Querschnitt zu wählen, der dem Querschnitt der beschichteten Wand möglichst nahe kommt. Um diesen Querschnitt in Abhängigkeit der jeweiligen Möglichkeiten der Modelle möglichst realitätsnah abzubilden, wurden zur Optimierung des Modell-Querschnitts sowie zur Analyse der Sensitivität unterschiedlicher Querschnittsausbildungen Testrechnungen im Rahmen von

Voruntersuchungen mit dem Referenzmodell MISKAM durchgeführt.

In Bild 55 und Bild 56 sind zwei Beispiele aus den Sensitivitätsuntersuchungen für drei untersuchte Querschnittstypen für eine Anströmung von rechts bzw. links (senkrechte Anströmung auf die LSW) dargestellt. Diese Voruntersuchungen wurden für eine konstante Emission pro Fahrspur durchgeführt. Der jeweils oberste Teil der Grafik zeigt zwei LSW unterschiedlicher Höhe bei ansonsten symmetrischer Anordnung der Fahrspuren sowie der Schutzmauern zu den Seitenstreifen hin. Trotz dieses bis auf die Höhe der LSW symmetrischen Aufbaus zeigen sich im Detail Unterschiede in der Ausbildung der Konzentrationsfelder bei Anströmung von links oder rechts.

Der jeweils mittlere Teil der Grafiken zeigt die Auswirkungen eines Walls unterschiedlicher Ausprägung mit LSW auf der linken und rechten Seite. Auch hier zeigen sich je nach Anströmrichtung deutliche Unterschiede in der Konzentrationsverteilung.

Der jeweils untere Teil der Grafiken zeigt die Situation, die dem Querschnitt 2 am nächsten kommt, und zwar ein erhöhtes Gelände gegenüber der Fahrbahnhöhe auf der Westseite der Autobahn mit Wall und LSW sowie lediglich eine LSW auf einem niedrigen Wall auf der Ostseite.

Während bei Anströmung von rechts die Konzentrationsverteilung im Vertikalschnitt nahezu mit der des mittleren Falls identisch ist, belegt die Verteilung bei Anströmung von links den starken Einfluss der vergleichsweise geringen Geländeerhebung in Luv der westlichen LSW.

Die Sensitivitätsuntersuchungen belegten den signifikanten Einfluss der Ausprägung des Geländes außerhalb der Lärmschutzwände sowie unterschiedlicher lokaler Details auf die Immissionskonzentrationsverteilungen innerhalb der LSW. Auf Grund der deutlich unterschiedlichen Lage der Messpunkte auf der Westseite der beiden Messquerschnitte wurde beschlossen, den Vergleich für zwei idealisierte Querschnitte durchzuführen, und zwar den nördlichen Querschnitt (beschichtete Wand) mit Modellierung des Geländes auf der Westseite der beschichteten LSW sowie dem südlichen unbeschichteten Querschnitt Q1, der nahezu symmetrisch ausgebildet ist.

Die für alle Modelle identisch vorgegebenen Querschnitte zeigt Bild 57. Querschnitt Q1 ist der idealisierte südliche Querschnitt ohne die in Realität vorhandene Geländeböschung außerhalb der LSW, der Querschnitt Q2 der idealisierte nördliche Querschnitt mit Geländeerhebung auf der Westsei-

te. Bild 57 zeigt auch die Festlegung der einzelnen Fahrspuren.

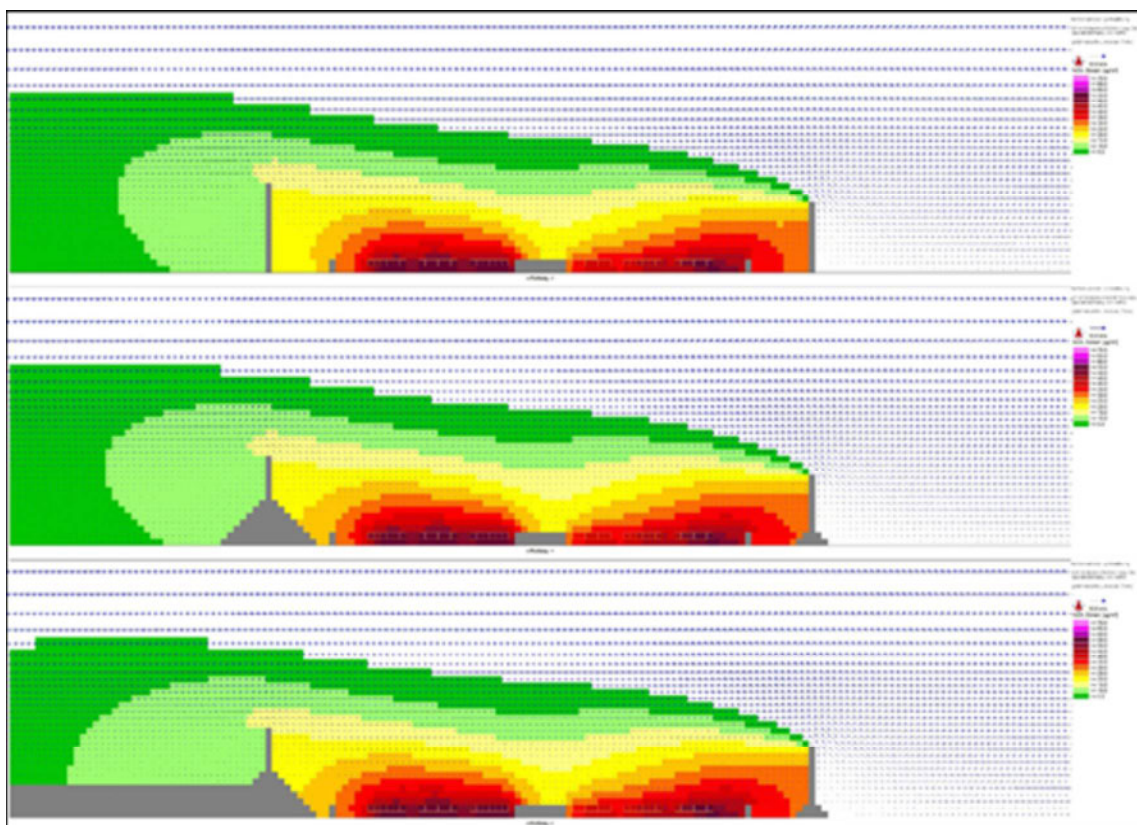


Bild 55: Beispiel für durchgeführte Sensibilitätsuntersuchungen bzgl. der Querschnittsaus-
bildung für drei unterschiedliche Situa-
tionen; Anströmung von rechts.

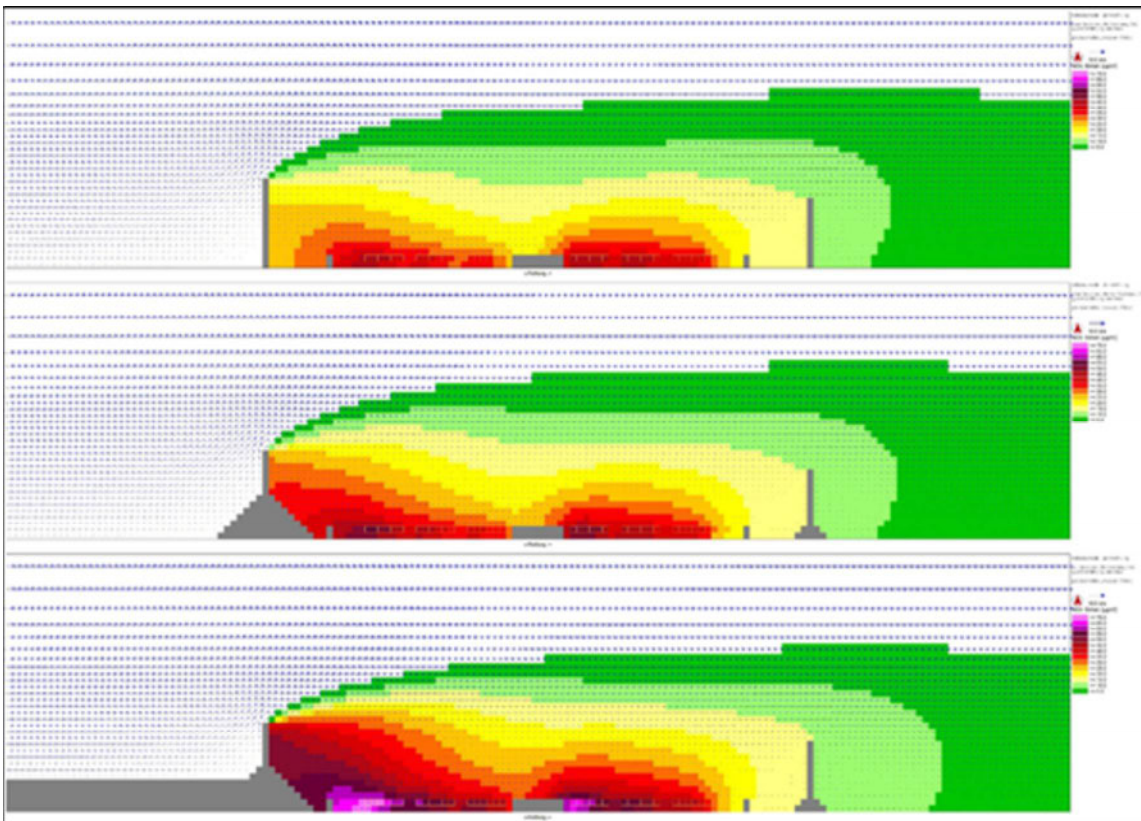


Bild 56: Beispiel für durchgeführte Sensibilitätsuntersuchungen bzgl. der Querschnittsaus- bildung für drei unterschiedliche Situati- onen; Anströmung von links.

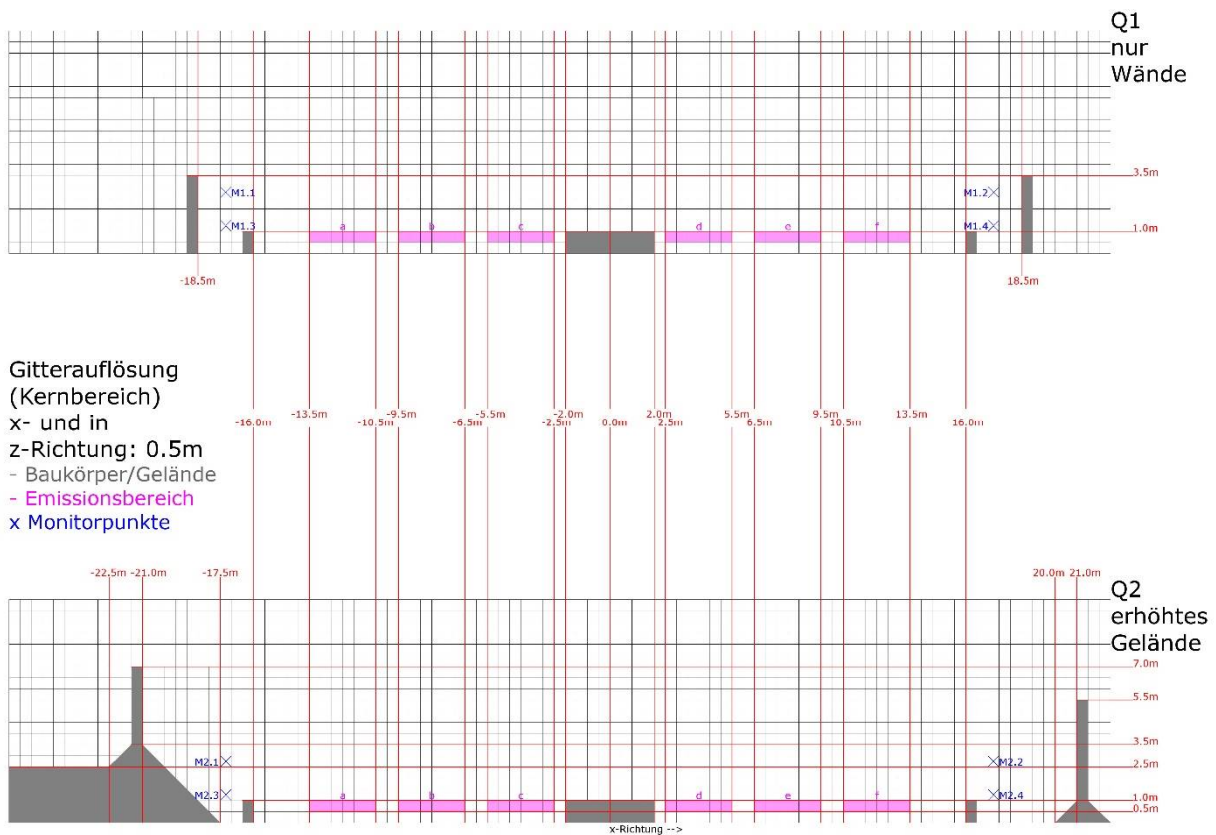


Bild 57: Prinzipskizze der idealisierten Straßenquerschnitte für den Modellvergleich, Q1 (südlicher Querschnitt, ohne Gelände) und Q2 (nördlicher Querschnitt, mit Gelände) (Angaben der Abmessungen in m).

10.3 Umfang der Modellrechnungen

Für die zwei in Kap. 10.2 beschriebenen idealisierten Querschnitte wurden mit den drei ausgewählten Modellen, die die Wirkung der beschichteten LSW berücksichtigen können, und dem Referenzmodell folgende Berechnungen für die beiden (idealisierten) Querschnitte Q1 und Q2 durchgeführt:

- zwei Anströmrichtungen, und zwar jeweils senkrecht zur Straßenachse, entsprechend den Anströmrichtungen in der Natur aus SSO (160°) sowie NNW (340°)
- eine Referenzwindgeschwindigkeit
- ohne bzw. mit drei charakteristischen Depositionsgeschwindigkeiten v_d (abgeleitet aus Laboruntersuchungen, s. Kap.9).
- separate Berechnung mit den aus Kap.6 abgeleiteten Emissionen für jede einzelne Fahrspur; nur so können die Immissionsbeiträge durch die unterschiedlichen Emissionen der einzelnen Fahrspuren in der Gesamtimmisionsbelastung möglichst realistisch abgebildet werden.

Die Gründe für die Wahl der oben genannten Eingangsparameter sind die folgenden:

- Bei einer Anströmung senkrecht zur Straßenachse liegt idealisiert eine 2-D-Situation vor. Damit werden 3-D-Effekte, die sich bei einer schrägen Anströmung einstellen können und von den bzgl. der Modellphysik unterschiedlich arbeitenden Modellen unterschiedlich behandelt und abgebildet werden, ausgeschlossen. Außerdem sind bei einer senkrechten Anströmung, wie die Voruntersuchungen zeigten, die höchsten Immissionskonzentrationen und somit auch höchsten Auswirkungen einer Beschichtung zu erwarten.
- Der idealisierte Querschnitt Q1, der dem südlichen, unbeschichteten Querschnitt zumindest zwischen den LSW entspricht, ist strukturell einfacher aufgebaut. Somit ist eine Unsi-

cherheit, die durch die unterschiedliche Behandlung der Geländeerhebung auf der Westseite des Querschnitts Q2 durch die Modelle auftreten kann, hier ausgeschlossen.

- Des Weiteren stehen für den Vergleich zwischen Modellrechnungen und Messungen durch die Betrachtung beider Querschnitte insgesamt vier Punkte für den Vergleich mit Messungen zur Verfügung.
- Die Berechnungen wurden bei einer Referenzwindgeschwindigkeit durchgeführt. Schließt man thermische Effekte sowie eine zusätzliche lokale Turbulenzproduktion durch den Verkehr aus – beide Phänomene gewinnen vor allem bei geringeren Windgeschwindigkeiten an Bedeutung – ist die Immissionskonzentration an einem Punkt in erster Näherung proportional zur Emission und umgekehrt proportional zu der Windgeschwindigkeit. Die vollständige Modellierung sowohl der thermisch induzierten Turbulenz als auch der zusätzlichen verkehrsinduzierten Turbulenz ist mit keinem der Modelle möglich. Es gibt derzeit lediglich empirische Ansätze zur modellseitigen Berücksichtigung dieser Phänomene. Die Integration dieser Turbulenzansätze in die numerischen Modelle ist sehr aufwändig und standardmäßig in keinem der Modelle enthalten.
- Wie in Kap. 9 beschrieben, konnten aus den vorliegenden Laboruntersuchungen keine differenzierten Depositionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit einzelner meteorologischer Randbedingungen abgeleitet werden. Aus diesem Grund wurde vereinfacht für den Modellvergleich eine realistische Bandbreite zu erwartender Depositionsgeschwindigkeiten, abgeleitet aus den Laboruntersuchungen, gewählt.
- Für die hier gewählte Methodik für den Vergleich der Modellergebnisse mit den Messungen ist es notwendig, die Immissionsbeiträge durch jede Fahrspur getrennt zu ermitteln und dann zur Gesamtmission zu überlagern.

10.4 Vergleich Modellrechnungen ohne V_d

Die Vergleichsrechnungen mit den Modellen wurden für die in Kapitel 10.2 dargestellten Randbedingungen durchgeführt. In den einzelnen Modellen wurden die Emissionsstärke sowie die Anströmgeschwindigkeit modellspezifisch zum Teil unterschiedlich festgelegt. Um die Modellergebnisse vergleichbar zu machen, wurden daher Transmissionskoeffizienten (TMK) gebildet, indem die an den Monitorpunkten berechneten Immissionskonzentrationen mit der ungestörten Modell-Anströmgeschwindigkeit in 10 m Höhe über Grund und der jeweils im Modell festgelegten Emissionsstärke pro Fahrspur normiert wurden.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Modellvergleiche dargestellt und erläutert.

Die folgenden Balkendiagramme (Bild 58, Bild 63 und Bild 68) zeigen jeweils den TMK für jede Spur getrennt sowie die Summe der einzelnen TMK. Die Lage der verschiedenen Monitorpunkte (M1.1, M1.2, M2.1, M2.2) und der Fahrspuren (A – F) sind in Bild 57 gekennzeichnet.

Das Bild 58 zeigt die TMK für eine senkrechte Anströmung aus 340° im Bereich des Querschnitts Q1 für die Monitorpunkte M1.1 (oben) und M1.2 (unten). Da der Querschnitt Q1 symmetrisch aufgebaut ist, sind bei einer Anströmung aus der Gegenrichtung (Anströmung aus 160°) dieselben TMK zu erwarten. Diese Symmetrieeigenschaften wurden geprüft und werden erwartungsgemäß von jedem Modell erfüllt.

Die TMK für die Modelle MISKAM (Referenzmodell) und LASAT zeigen in Summe am Monitorpunkt M1.1 in Lee der luvseitigen Wand (West) ein ähnliches Niveau. Deutlich höhere TMK (Faktor 3) werden mit dem CFD-Modell ermittelt, die mit PRISMA ermittelten TMK liegen etwa 25% höher. Betrachtet man die TMK, die an dem Monitorpunkt bei getrennter Emission der einzelnen Fahrspuren ermittelt werden, fällt auf, dass bei den Modellen MISKAM, PRISMA und LASAT der Immissionsbeitrag an Monitorpunkt M1.1 gegen Null geht, wenn die Fahrspuren östlich des Mittelstreifens emittieren. Dies bedeutet, dass der Nachlaufwirbel, der die Emission entgegen der Anströmrichtung zur LSW hin befördert, bei diesen drei Modellen eine Ausdehnung bis maximal zum Mittelstreifen hat. Bei dem CFD-Modell liefern dagegen die Fahrspuren jenseits des Mittelstreifens ebenfalls einen Beitrag an dem luvseitigen Monitorpunkt M1.1. Dies deutet auf eine deutlich größere Ausdehnung des Wirbels der Nachlaufzone hin.

Die im Bereich des Monitorpunktes M1.2 (vor der leeseitigen (östlichen) LSW) ermittelten TMK zeigen bei diesem Querschnitt und für diese Anströmsituation aus West eine bessere Übereinstimmung für alle vier Modelle. Die Modelle CFD und MISKAM berechnen nahezu denselben TMK in Summe; PRISMA zeigt ein etwas niedrigeres Konzentrationsniveau und LASAT ein etwas höheres.

In Bild 59 sind für alle vier Modelle die Strömungsfelder für diese Anströmsituation gezeigt. Die beiden mikroskaligen prognostischen Modelle MISKAM und PRISMA zeigen eine recht ähnliche Ausbildung bzgl. Ausdehnung und Geschwindigkeitsniveau der Wirbelzonen (Frontwirbel in Luv der westlichen bzw. östlichen Wand, Nachlaufwirbel in Lee der luvseitigen bzw. leeseitigen LSW, Ablösezone etc.). Bei beiden Modellen reicht der Nachlaufwirbel bis etwa zum Mittelstreifen der Autobahn. Weiter östlich ist die bodennahe Strömung bereits wieder nach Osten ausgerichtet. LASAT zeigt ein ähnliches Strömungsmuster in Luv der westlichen LSW. Der Nachlaufwirbel in Lee der westlichen Wand unterscheidet sich in Bezug auf die Lage des Drehpunktes und der Ausdehnung deutlich von dem bei MISKAM und PRISMA. Auffallend sind auch ein zweiter Wirbel mit Rückströmzone in Lee des Mittelstreifens sowie ein bzgl. des Geschwindigkeitsniveaus sehr ausgeprägter Frontwirbel in Luv der östlichen LSW. Die unterste Grafik (aus TNO 2014) zeigt einen sehr ausgeprägten Nachlaufwirbel, der bis zur Betonschutzwand in Luv der östlichen LSW reicht. Das Zentrum des Wirbels sitzt auch bei dem CFD-Modell deutlich höher und nach Osten versetzt gegenüber MISKAM und PRISMA.

Bild 60 bis Bild 62 zeigen die Konzentrationsprofile für dieselbe Anströmsituation (Anströmung aus West) für die Modelle MISKAM, PRISMA und CFD. Es sind jeweils die Immissionsbeiträge der 6 einzelnen Fahrstreifen (A bis F) untereinander zu sehen. Bei PRISMA und MISKAM sind die TMK dargestellt. Somit können hier die räumliche Ausdehnung sowie die Immissionsbeiträge direkt miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse des CFD-Modells (diese Berechnungen wurden im Unterauftrag durchgeführt) stellen Immissionskonzentrationen, allerdings mit anderem Bezug, dar und können deshalb nur qualitativ in die Bewertung mit einbezogen werden. PRISMA und MISKAM zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Die Emissionen der Fahrspuren A bis C werden wie auf Grund der Strömungsplots erwartet zur luvseitigen LSW zurückbefördert. Die Ausdehnung der Konzentrationswolke ist bei beiden Modellen recht ähnlich. Leichte Unterschiede sind allerdings in

dem Konzentrationsniveau zu erkennen. So wird im Bereich des Monitorpunkts 1.1 bspw. bei der Emission von Fahrspur A bei PRISMA ein höheres Immissionsniveau berechnet, wie auch das Balkendiagramm schon gezeigt hat. Ab Fahrspur D erfolgt der Transport in Richtung der Anströmrichtung zur leeseitigen LSW. Auch hier sind Unterschiede in der Konzentrationswolke zwischen den beiden Modellen auszumachen, die so auf den ersten Blick nicht in den Geschwindigkeitsfeldern erkennbar sind.

Der Konzentrationsschnitt für das CFD-Modell (Bild 62) unterscheidet sich deutlich von dem für PRISMA und MISKAM. Das Konzentrationsfeld des CFD-Modells liefert auch bei Emission der rechten Fahrspur F noch einen erhöhten Immissionsbeitrag am Monitorpunkt M1.1 vor der westlichen LSW und bestätigt somit den hohen TMK in dem Balkendiagramm (Bild 58).

Bei dem nicht symmetrischen Querschnitt Q2 zeigen sich die oben beschriebenen Effekte teilweise verstärkt. Die Ergebnisse sind analog zu Querschnitt 1 in den folgenden Bildern dargestellt.

Bei der Anströmung aus West (340°) zeigt das Balkendiagramm für Monitorpunkt 2.1 in Lee der luvseitigen, westlichen LSW (Bild 63, oben) ein noch heterogeneres Bild verglichen mit Querschnitt Q1. Grund dafür ist aller Voraussicht nach die Geländestufe westlich der luvseitige LSW. Die höchsten TMK zeigt wieder das CFD-Modell, die niedrigsten LASAT. Im Vergleich zu Q1 unterscheiden sich aber auch die TMK bei PRISMA und MISKAM dieses Mal deutlich voneinander.

An dem Monitorpunkt M2.2 vor der leeseitigen (östlichen) LSW (Bild 63, unten) ist die Übereinstimmung im Gesamt-TMK für die Modelle MISKAM und PRISMA relativ gut, das CFD-Modell liegt etwas darüber, LASAT deutlich höher.

Die Strömungsplots für diese Anströmsituation sind in Bild 64 gegeben.

Hier zeigen sich im Vergleich zu Querschnitt 1 jetzt auch deutliche Unterschiede zwischen MISKAM und PRISMA. Das Wirbelzentrum des Nachlaufwirbels liegt bei PRISMA deutlich höher (fast auf Höhe der Oberkante LSW) und etwas weiter stromab als bei MISKAM. Der Nachlaufwirbel reicht bei PRISMA weiter stromab im Vergleich zu MISKAM. Die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich des Monitorpunktes 1.1 ist bei MISKAM höher als bei PRISMA. Dies und die unterschiedliche Ausbildung des Nachlaufwirbels sorgen für ein niedrigeres Konzentrationsniveau an Monitorpunkt 2.1 bei MISKAM im Vergleich zu PRISMA. Die etwas geringere Rücklaufzone bei MISKAM gegen-

über PRISMA sorgt für das etwas höhere Konzentrationsniveau an dem vor der östlichen LSW gelegenen Monitorpunkt 2.2.

Das Strömungsfeld von LASAT weicht bzgl. der Struktur deutlich von den Strömungsfeldern von MISKAM und LASAT ab. Auffallend sind die ausgeprägte Ablösung an der Oberkante der westlichen LSW sowie die hohen Rückströmgeschwindigkeiten im Bereich der leeseitigen Böschung der westlichen Wand. Dies dürfte auch der Grund für den insgesamt sehr niedrigen TMK an Monitorpunkt 2.1 sein. Der Frontwirbel vor der leeseitigen (östlichen) LSW hat eine deutlich abweichende Struktur von dem für MISKAM und PRISMA. Die Geschwindigkeiten direkt in Luv bzw. Lee der Wand sind sowohl bzgl. des Betrags als auch bzgl. der Richtung teilweise unplausibel. In LASAT sind diagnostische Windfeldmodelle, zum einen für Gebäudeumströmung und zum anderen für Gelände integriert. Dabei musste aus modelltechnischen Gründen die Böschung im Bereich der westlichen LSW als Gelände, die LSW selbst als Gebäude definiert werden. Die Kopplung dieser zwei Strömungsmodelle im Bereich der LSW könnte im Vergleich zum Querschnitt 1, an dem die Übereinstimmung bei den TMK an Monitorpunkt 1.1 zwischen den Modellen PRISMA, LASAT und MISKAM recht gut war, dafür verantwortlich sein, dass sich eine nicht ganz realistische Strömungssituation im Bereich der Nachlaufwirbel, Frontwirbel und Rückströmzonen ausbildet.

Das CFD-Modell zeigt, wie schon bei Q1, eine äußerst ausgeprägte Nachlaufzone. Das Zentrum des Nachlaufwirbels liegt fast auf Höhe des Mittelstreifens und in Höhe der Oberkante der LSW. Dies zeigt sich wieder in dem äußerst hohen Wert für den TMK an Monitorpunkt 2.1.

Die zu dieser Anströmsituation für Querschnitt Q2 gehörigen Konzentrationsverteilungen für PRISMA, MISKAM und das CFD-Modell sind in den Bildern Bild 65 bis Bild 67 dargestellt. PRISMA zeigt, wie auch schon aus dem Strömungsbild zu erkennen, eine ausgeprägte Nachlaufzone. Die Emissionen der östlichen Fahrspur F werden bis zur luvseitigen westlichen Wand zurückbefördert und leisten dort noch einen Immissionsbeitrag. Bei MISKAM zeigt sich auch gegenüber Q1 die Auswirkung einer ausgedehnteren Nachlaufzone, allerdings schwächer ausgeprägt als bei PRISMA. Die Konzentrationsverteilung des CFD-Modells zeigt die Auswirkung der extrem ausgeprägten Nachlaufzone mit einem starken Rücktransport der Emissionen bis Fahrspur F zur luvseitigen LSW (Monitorpunkt 2-1).

Die Verhältnisse für die Gegenrichtung (Anströmung aus Osten (160°)) für den Querschnitt Q2 zeigen analog Bild 68 bis Bild 72. Die TMK der beiden mikroskaligen prognostischen Modelle MISKAM und PRISMA und das CFD-Modell zeigen an dem Monitorpunkt M2.1 vor der leeseitigen (westlichen) Wand (Bild 68, oben) ein sehr ähnliches Niveau der TMK, wie schon die vergleichbare Situation an dem symmetrischen Querschnitt Q1 bei Anströmung aus West. Die mit LASAT berechneten TMK weichen allerdings stark nach oben ab. Dies kann nur damit zusammenhängen, dass mit LASAT bei Querschnitt Q2 auch auf der Ostseite die kleine Böschung analog zur Westseite als Topographie in dem Modell implementiert wurde. Das recht unplausible Strömungsbild im Bereich der östlichen LSW (s. Bild 69) stützt die Vermutung, dass es durch die Kopplung der zwei diagnostischen Modellansätze für die Gebäudeumströmung bzw. für Topographie Ungeheimheiten gibt, die sich natürlich auf das Ausbreitungsfeld auswirken.

Die TMK bei Ost-Anströmung im Lee der luvseitigen (östlichen) LSW (M2.2) in Bild 68 (unten) zeigen, wie schon die vergleichbare Situation an dem symmetrischen Querschnitt Q1, bei Anströmung aus West Abweichungen zwischen den Modellen, allerdings deutlich stärker ausgeprägt als bei Q1.

Während die Gründe für die Unterschiede für LASAT und CFD schon mehrfach diskutiert wurden, fällt hier eine starke Differenz zwischen MISKAM und PRISMA auf. Betrachtet man die Strömungs- und Ausbreitungsbilder (Bild 69 bis Bild 71), dann sieht man deutlich, dass PRISMA für diesen Fall eine Nachlaufzone für den kompletten Bereich zwischen den LSW berechnet. MISKAM weist für diese Anströmsituation bereits ab dem Mittelstreifen wieder eine in Richtung der Anströmrichtung (nach Westen) ausgerichtete Strömung aus. Die den Modellrechnungen zu Grunde gelegten LSW sind für Q2 höher als für

Q1. Dies führt bei PRISMA im Gegensatz zu MISKAM zu einer deutlich längeren Nachlaufzone mit den entsprechenden Auswirkungen auf das Konzentrationsfeld.

Fazit:

Die Immissionskonzentration an den Monitorpunkten werden stark durch die Strömungsstrukturen, die wiederum von der Querschnittsgeometrie abhängen, geprägt. Das Konzentrationsniveau der jeweils in der Nachlaufzone in Lee der LSW liegenden Monitorpunkte hängt stark von den Dimensionen des sich ausbildenden Nachlaufwirbels ab, wie in den Strömungsbildern und Konzentrationsbildern zu sehen. Je länger der Nachlaufwirbel mit einem Modell abgebildet wird, desto mehr Emission wird in den Bereich des jeweilig leeseitigen Monitorpunktes an der luvseitigen LSW transportiert. Das von den einzelnen Modellen auf Grund der Unterschiede der Modellphysik unterschiedlich berechnete Geschwindigkeitsniveau, aber auch die Turbulenz in der Nachlaufzone sowie der turbulente Diffusionskoeffizient prägen darüber hinaus das Immissionsniveau, das mit den einzelnen Modellen berechnet wird.

Die Emissionen, die zwischen den Lärmschutzwänden freigesetzt werden, passieren in jedem Fall den jeweils luvseitigen Monitorpunkt an der LSW in Lee. Aus diesem Grund gleicht sich hier das mit den einzelnen Modellen berechnete Immissionsniveau trotz der sowohl im Strömungs- als auch im Ausbreitungsfeld sichtbaren Unterschiede viel mehr an. Die Unterschiede zwischen den Modellen sind aber nicht nur auf Unterschiede im lokalen berechneten Geschwindigkeitsniveau und damit Verdünnungspotential sowie auf Differenzen im Turbulenzniveau zurückzuführen, sondern insbesondere bei Querschnitt 2 auch auf die unterschiedliche Umsetzung der westlichen Geländeerhebung sowie der Böschungen im Bereich der Lärmschutzwände.

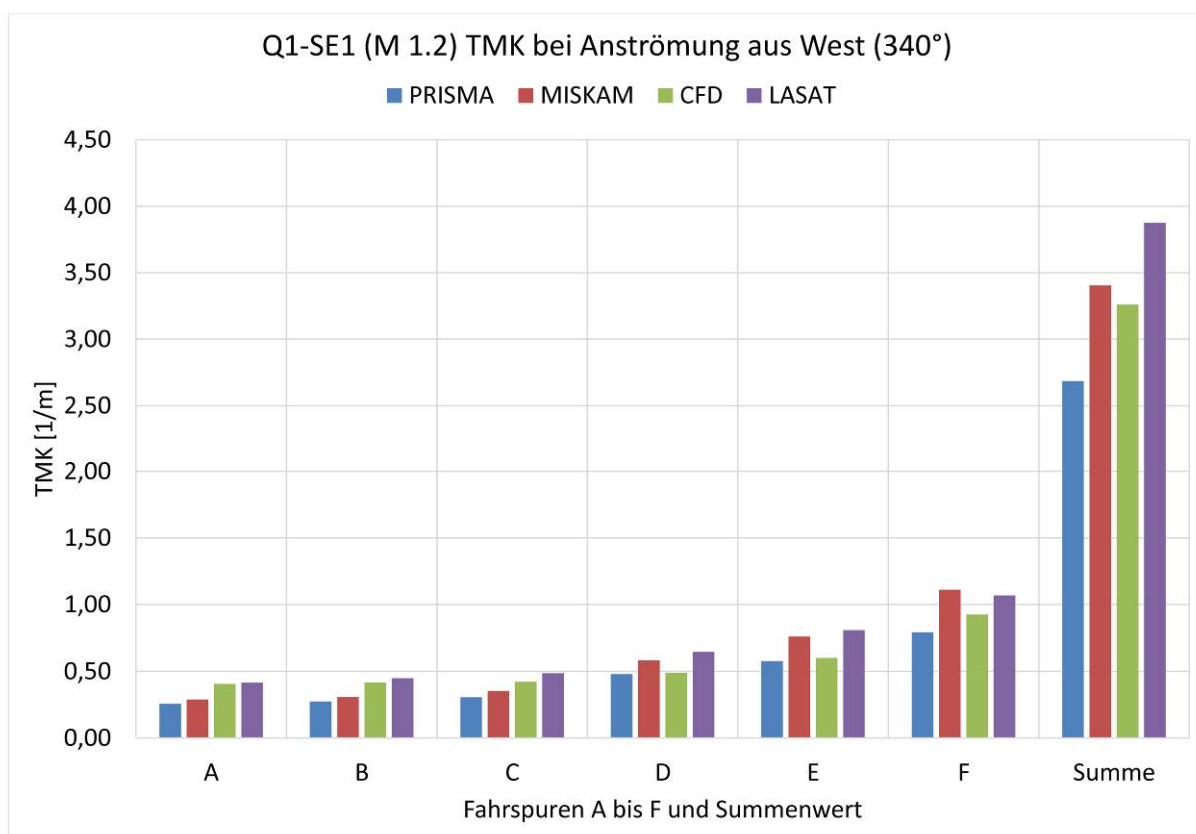
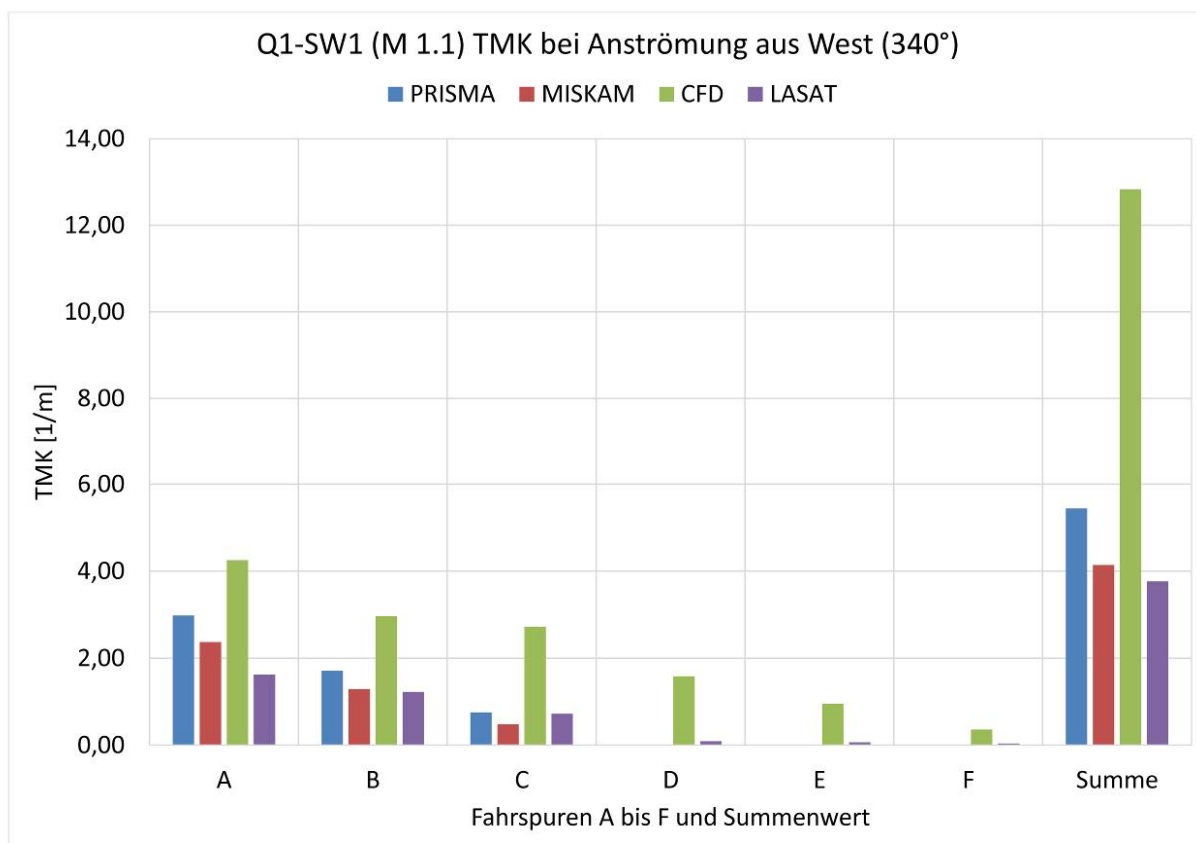


Bild 58: Vergleich der mit den vier Modellen berechneten TMK an den Monitorpunkten M1.1 und M1.2 im Bereich der Lärmschutzwände des Querschnitts Q1 bei Anströmung von West (340°).

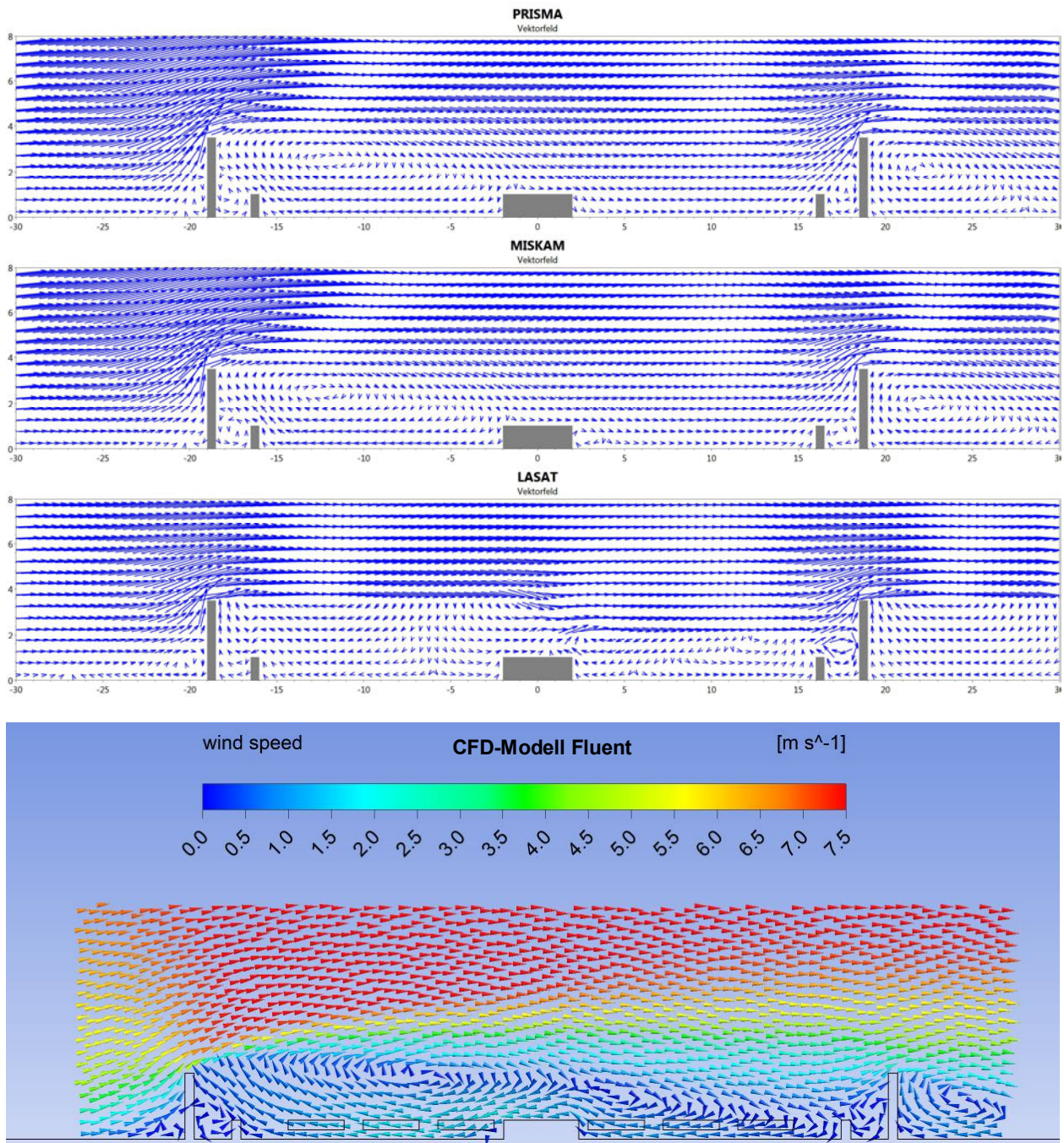


Bild 59: Strömungsfeld senkrecht zur LSW an Querschnitt Q1 bei Anströmung von links (340°). Ergebnisse der Modelle PRISMA, MISKAM, LASAT und CFD-Fluent.

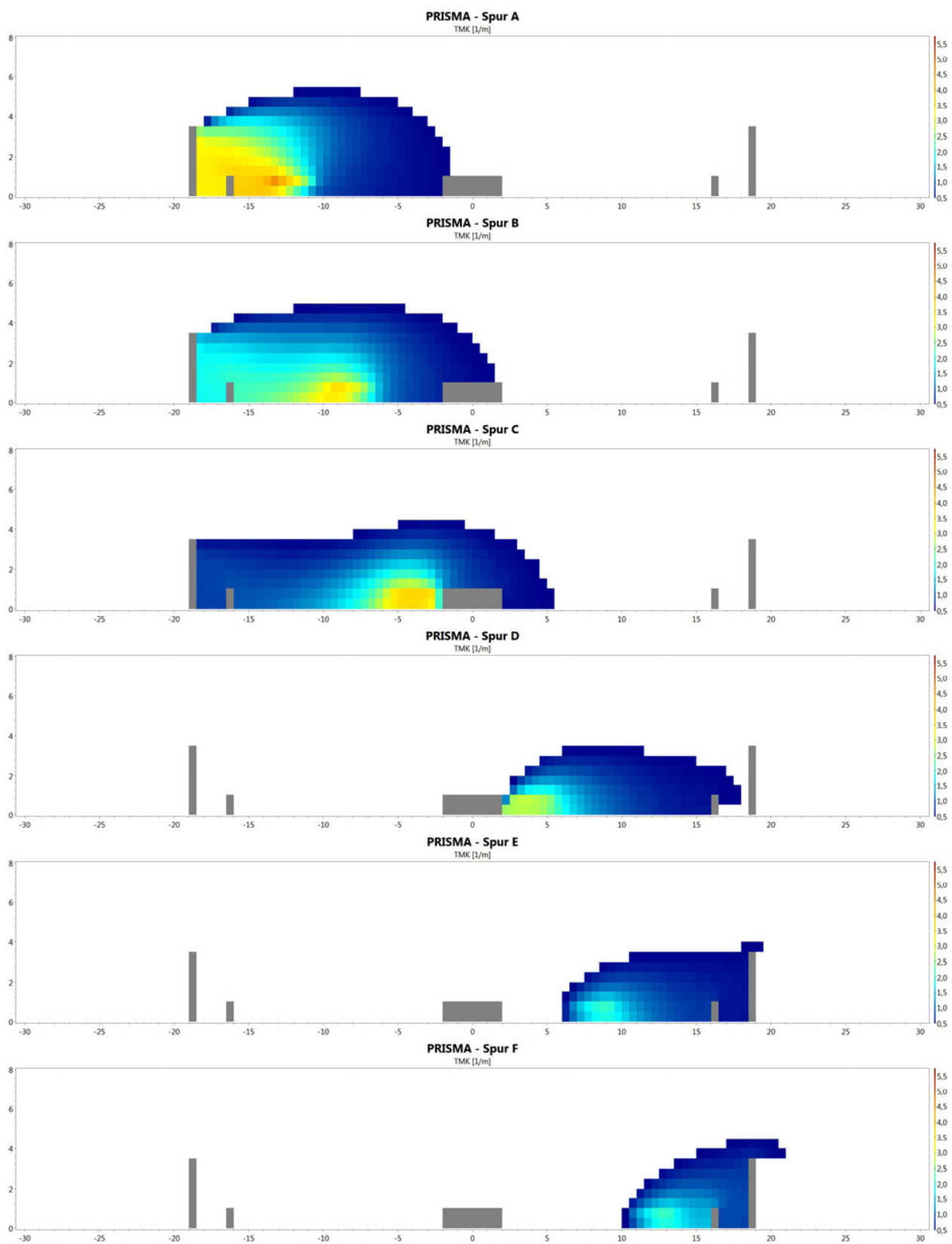


Bild 60: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q1 bei Anströmung von links (340°). Ergebnisse des Modells PRISMA.

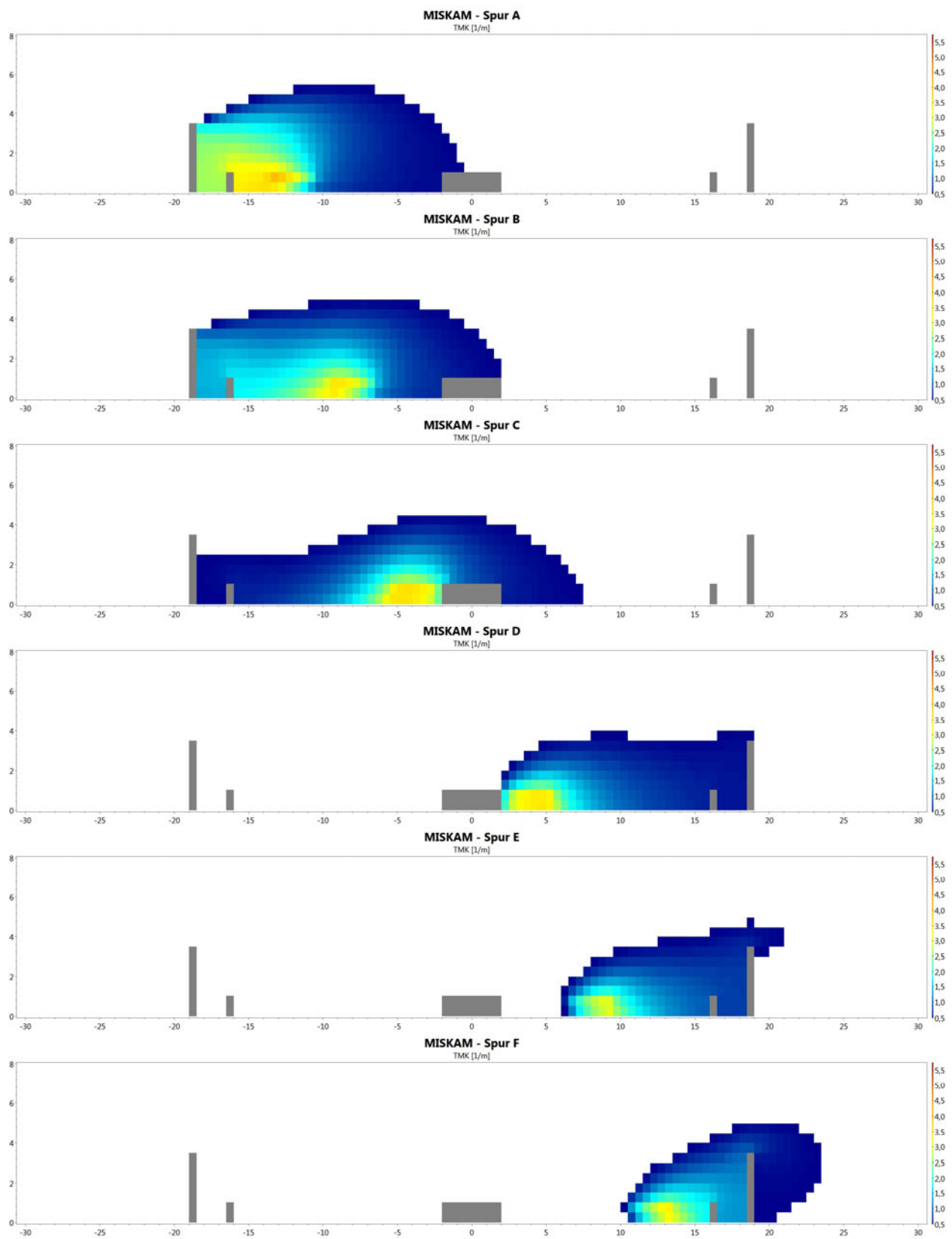


Bild 61: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q1 bei Anströmung von links (340°). Ergebnisse des Modells MISKAM.

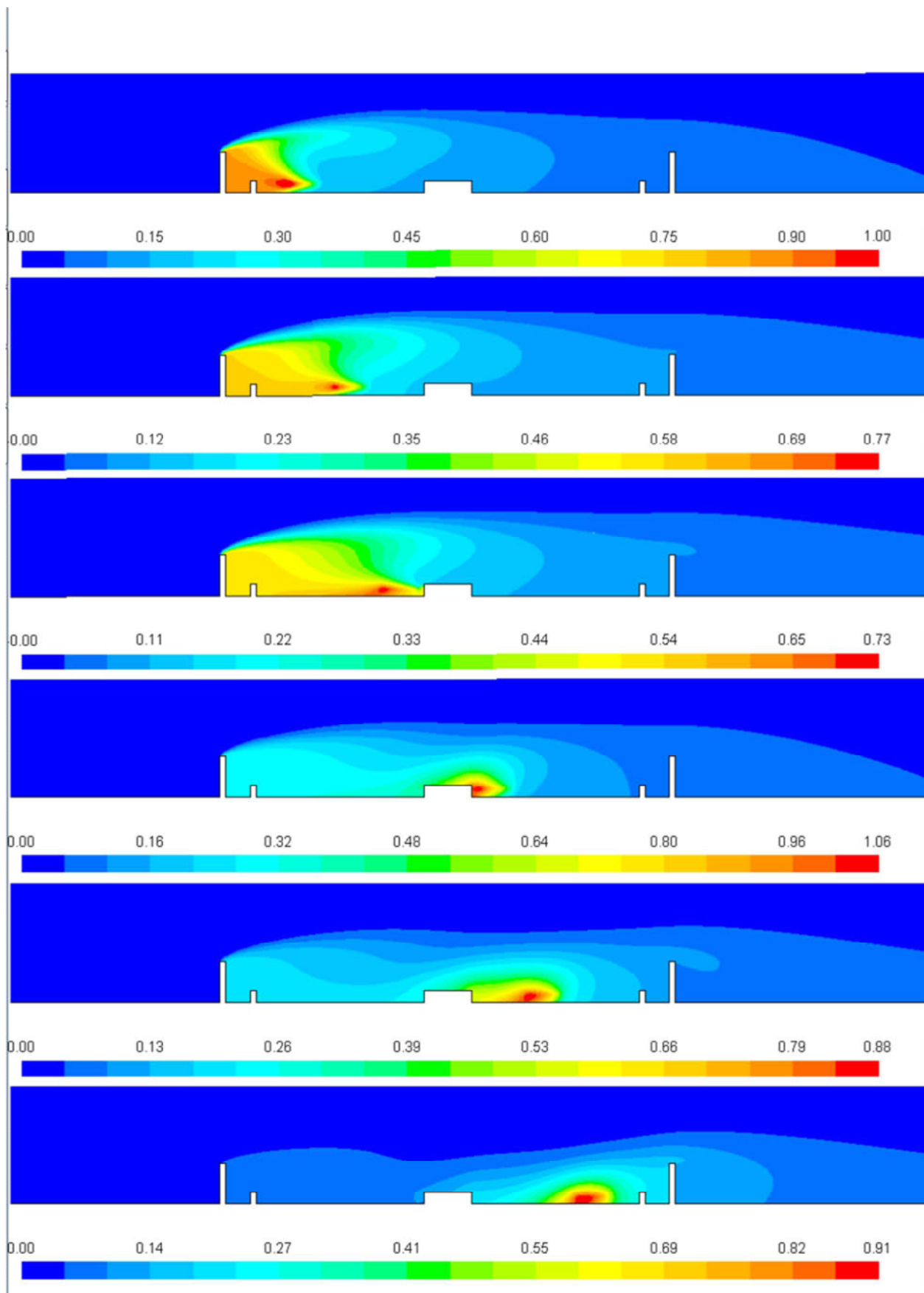


Bild 62: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q1 bei Anströmung von links (340°). Ergebnisse des CFD-Modells Fluent.

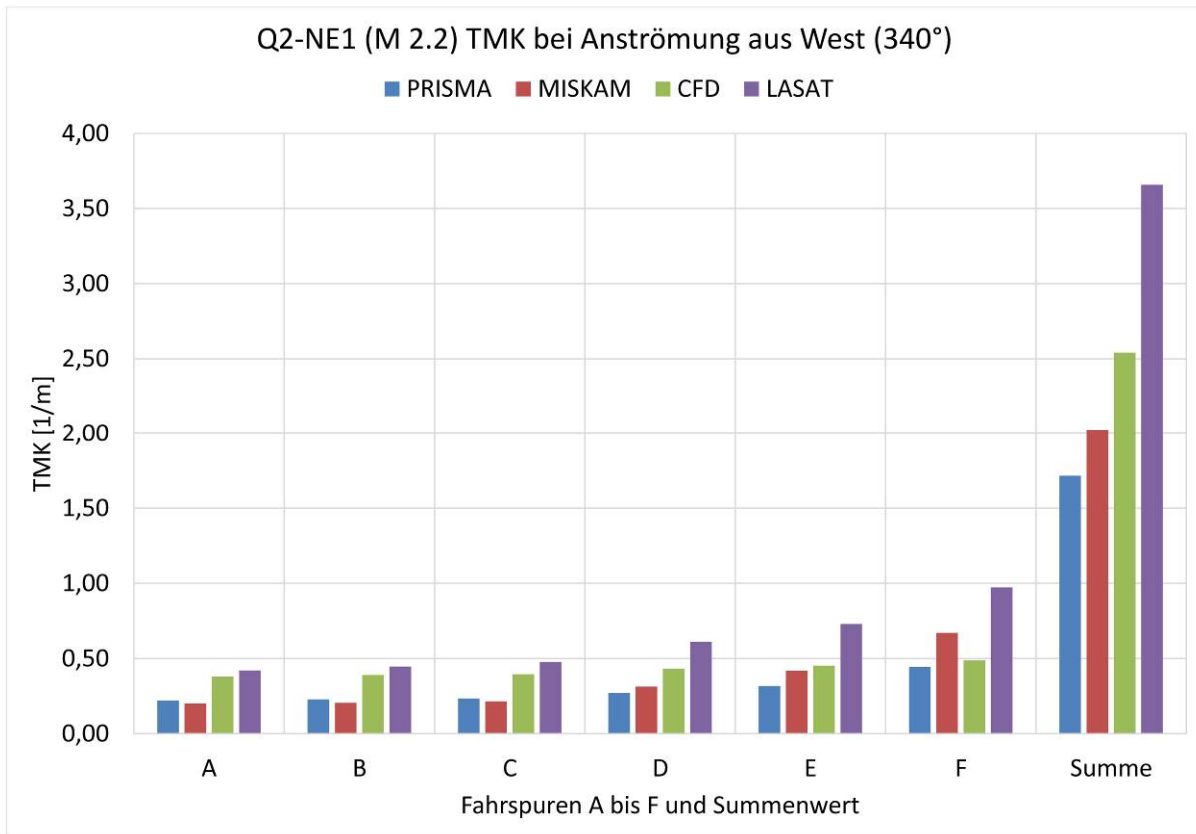
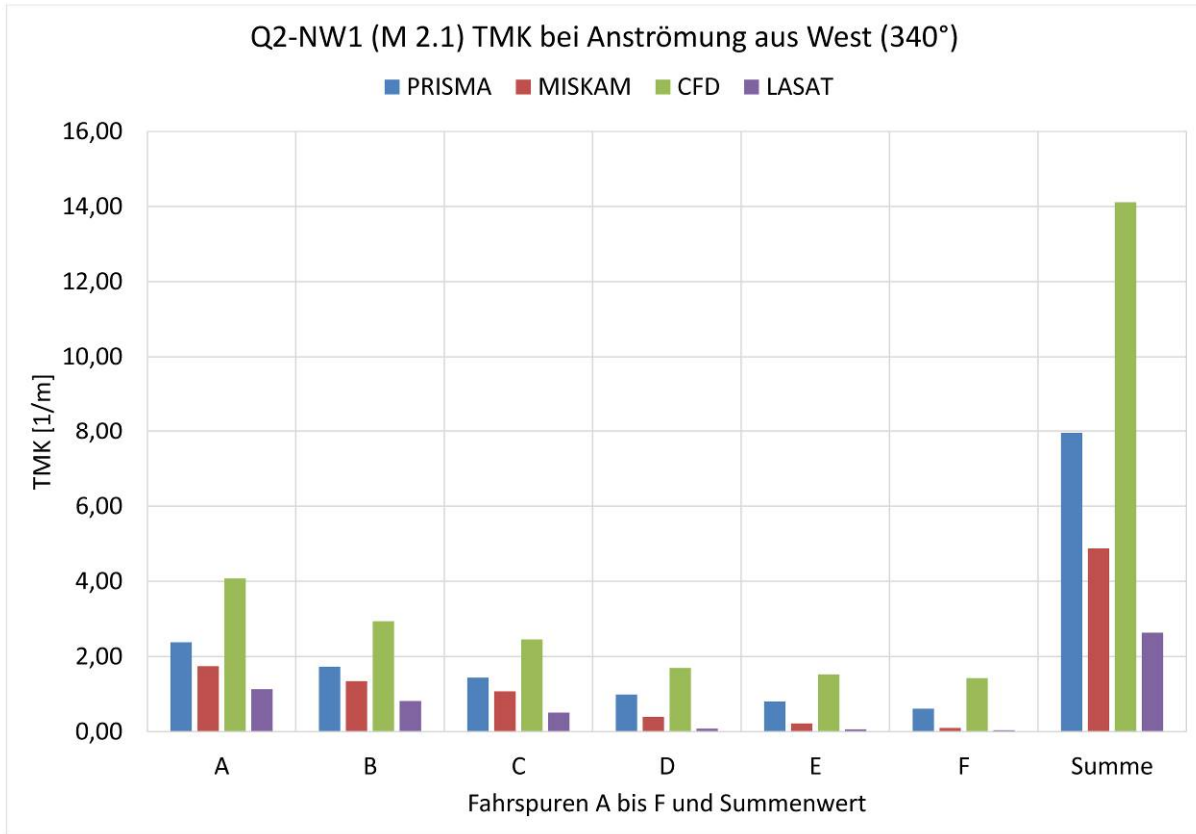


Bild 63: Vergleich der mit den vier Modellen berechneten TMK an den Monitorpunkten M2.1 und M2.2 im Bereich der Lärmschutzwände des Querschnitts Q2 bei Anströmung von West (340°).

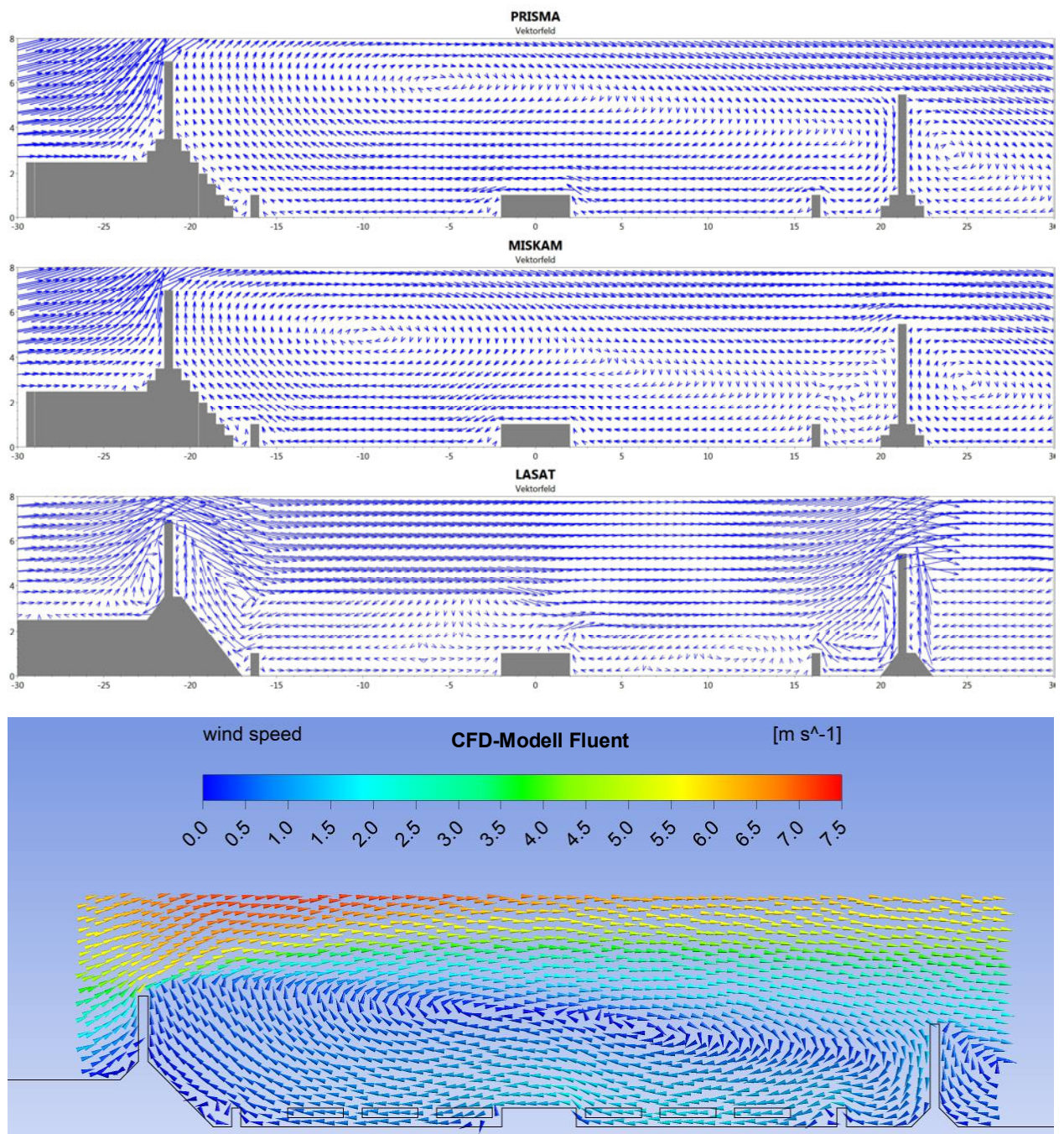


Bild 64: Strömungsfeld senkrecht zur LSW an Querschnitt Q2 bei Anströmung von links (340°). Ergebnisse der Modelle PRISMA, MISKAM, LASAT und CFD-Fluent.

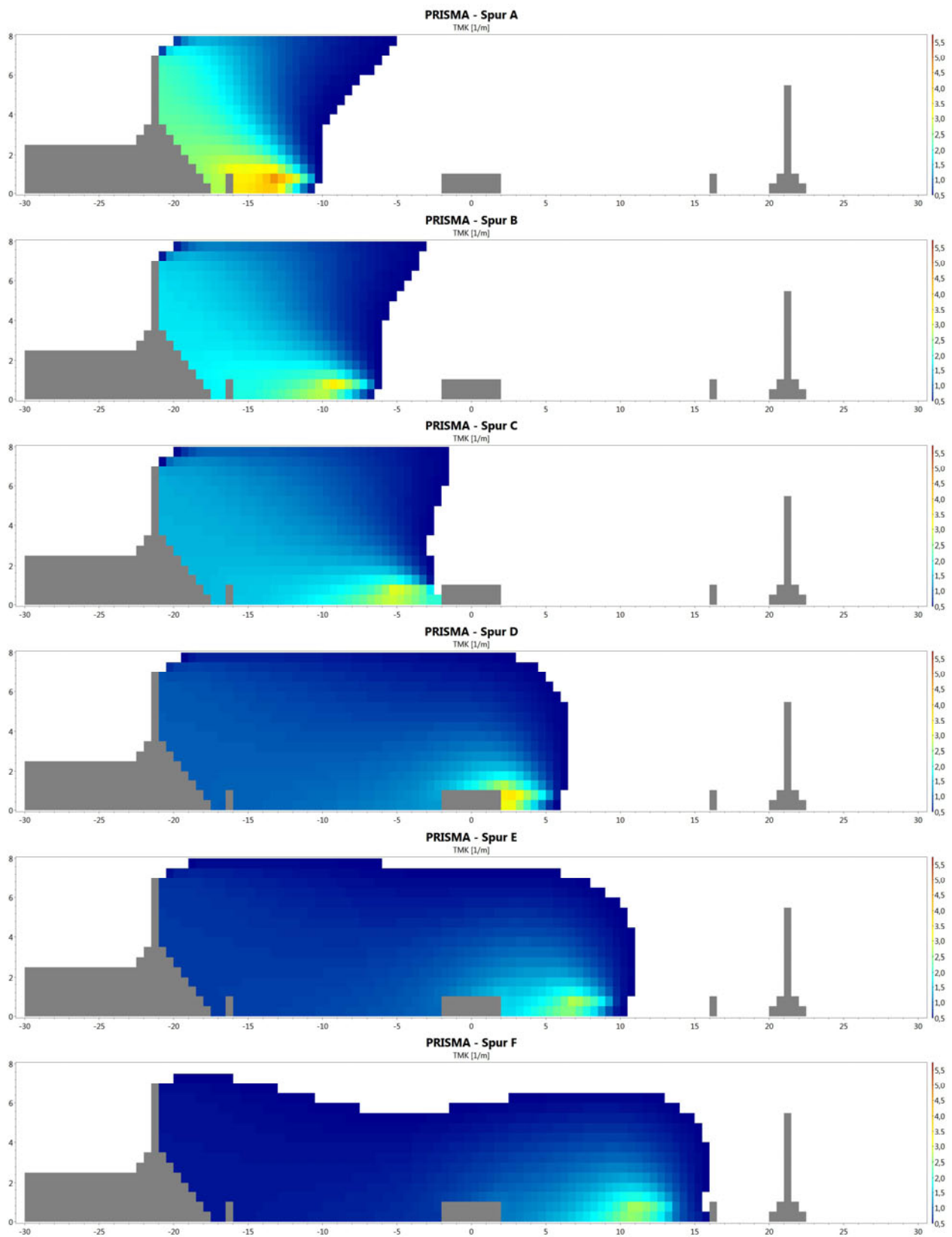


Bild 65: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q2 bei Anströmung von links (340°). Ergebnisse des Modells PRISMA.

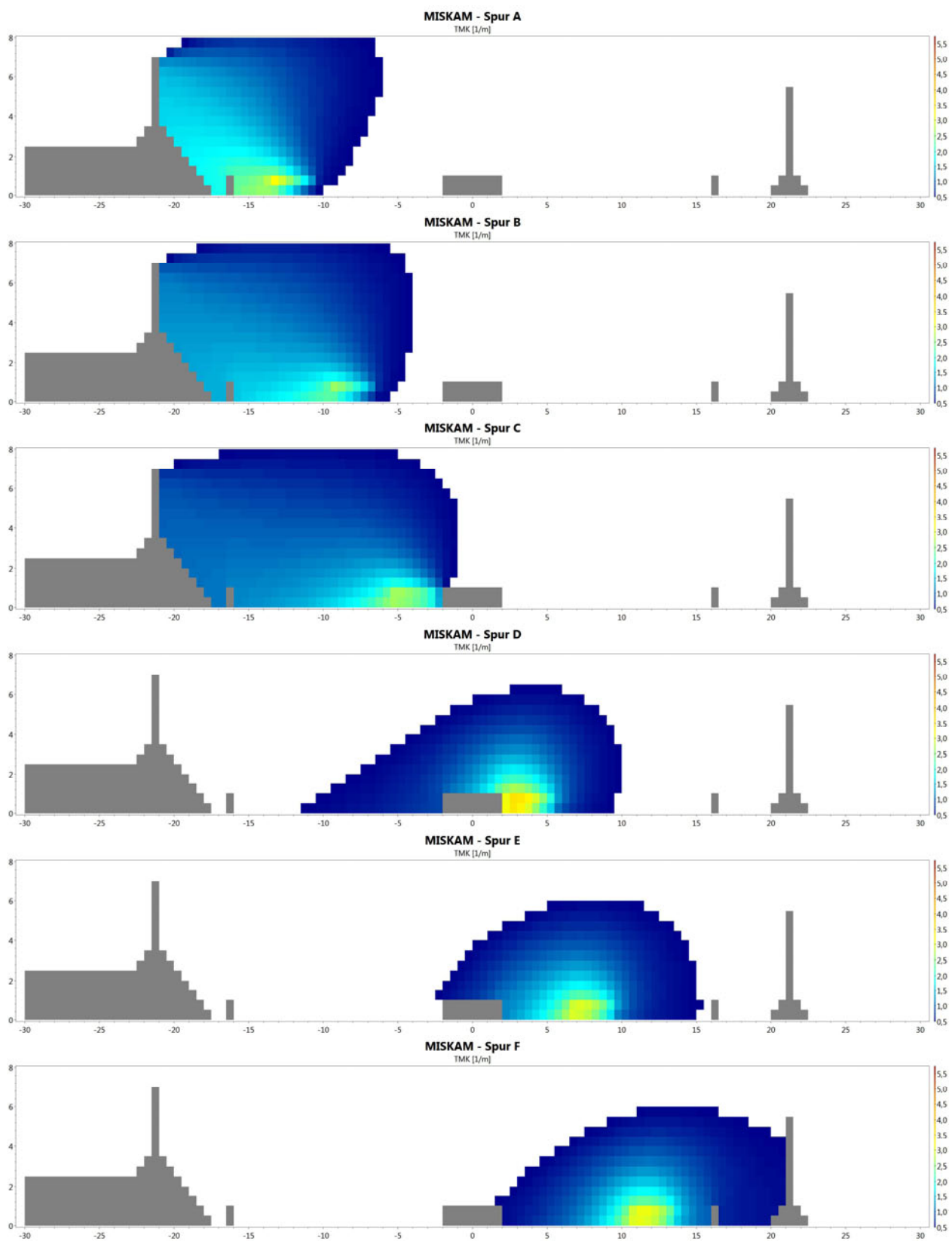


Bild 66: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q2 bei Anströmung von links (340°). Ergebnisse des Modells MISKAM.

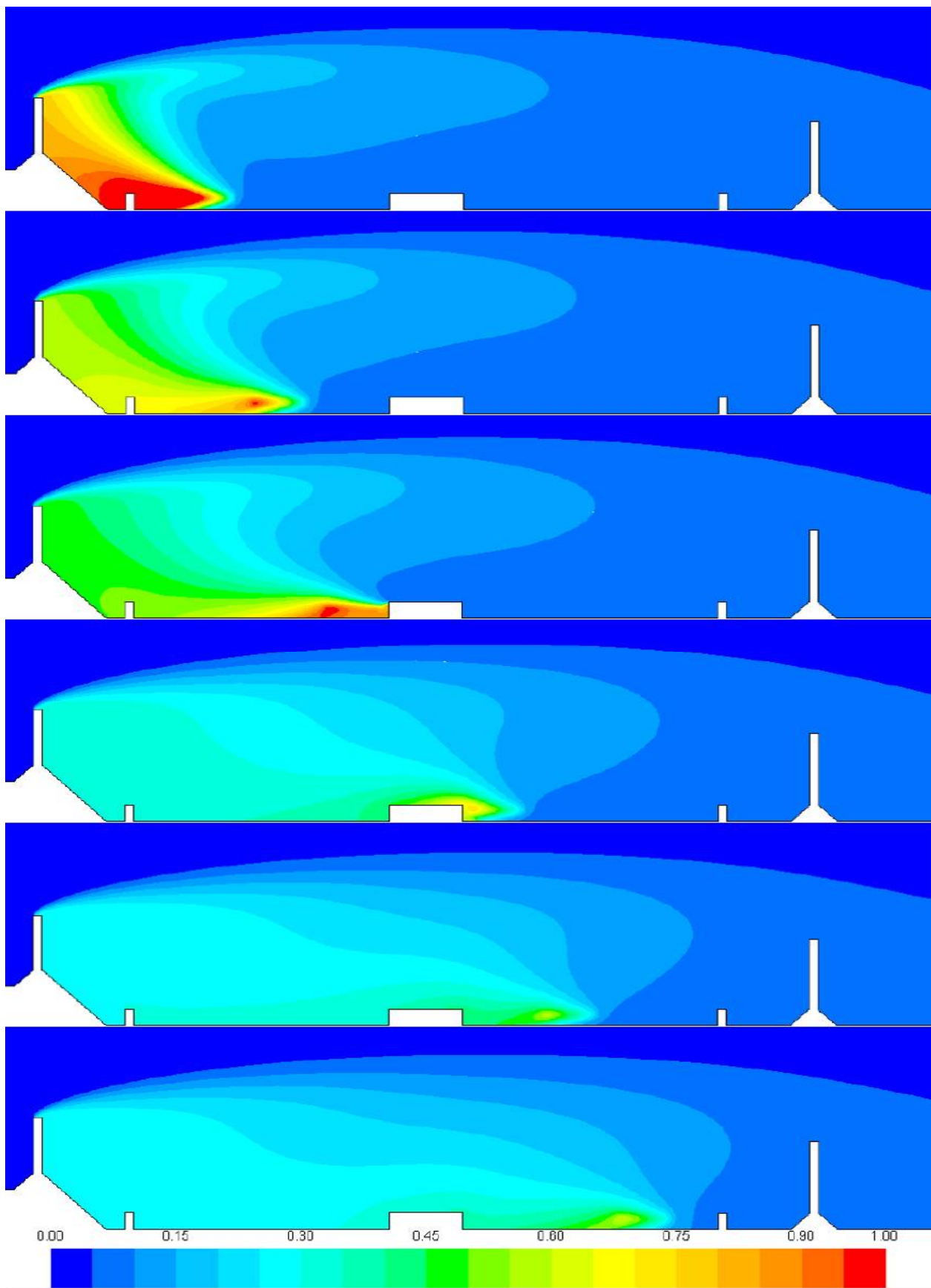


Bild 67: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q2 bei Anströmung von links (340°). Ergebnisse mit dem CFD-Modell Fluent.

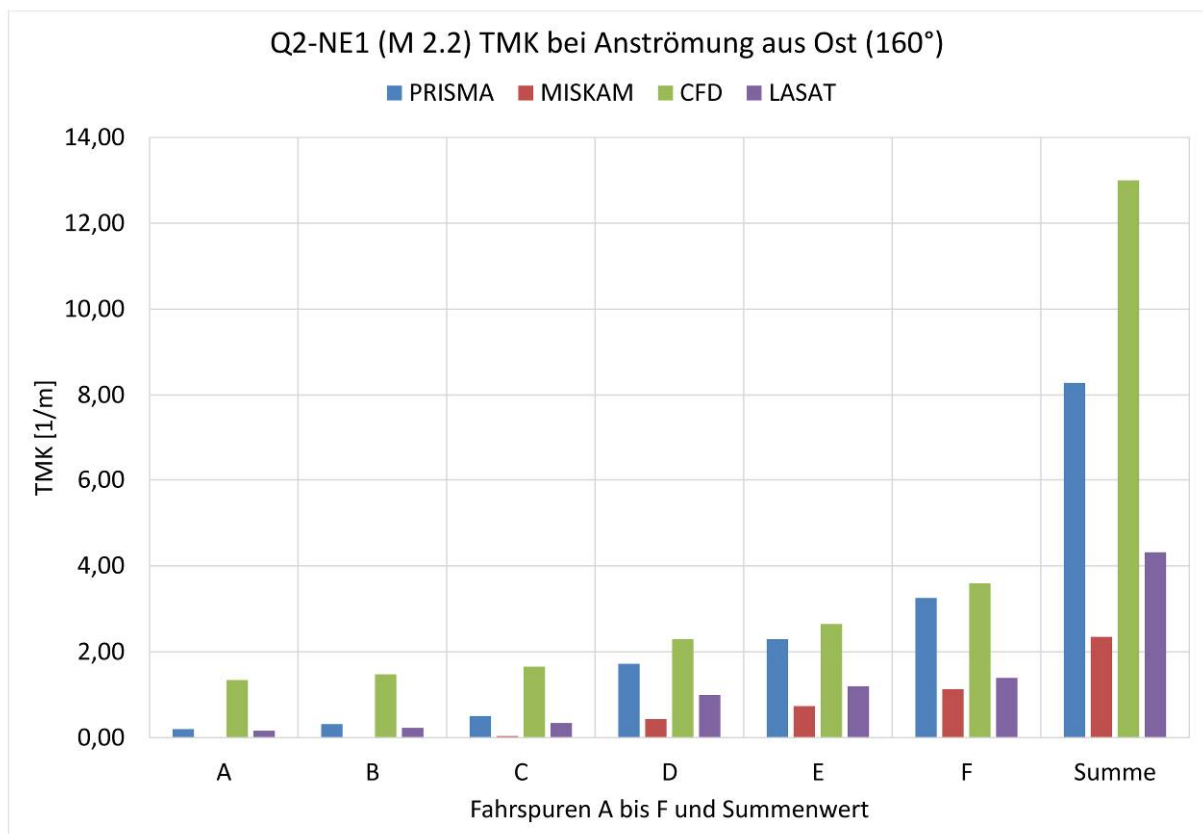
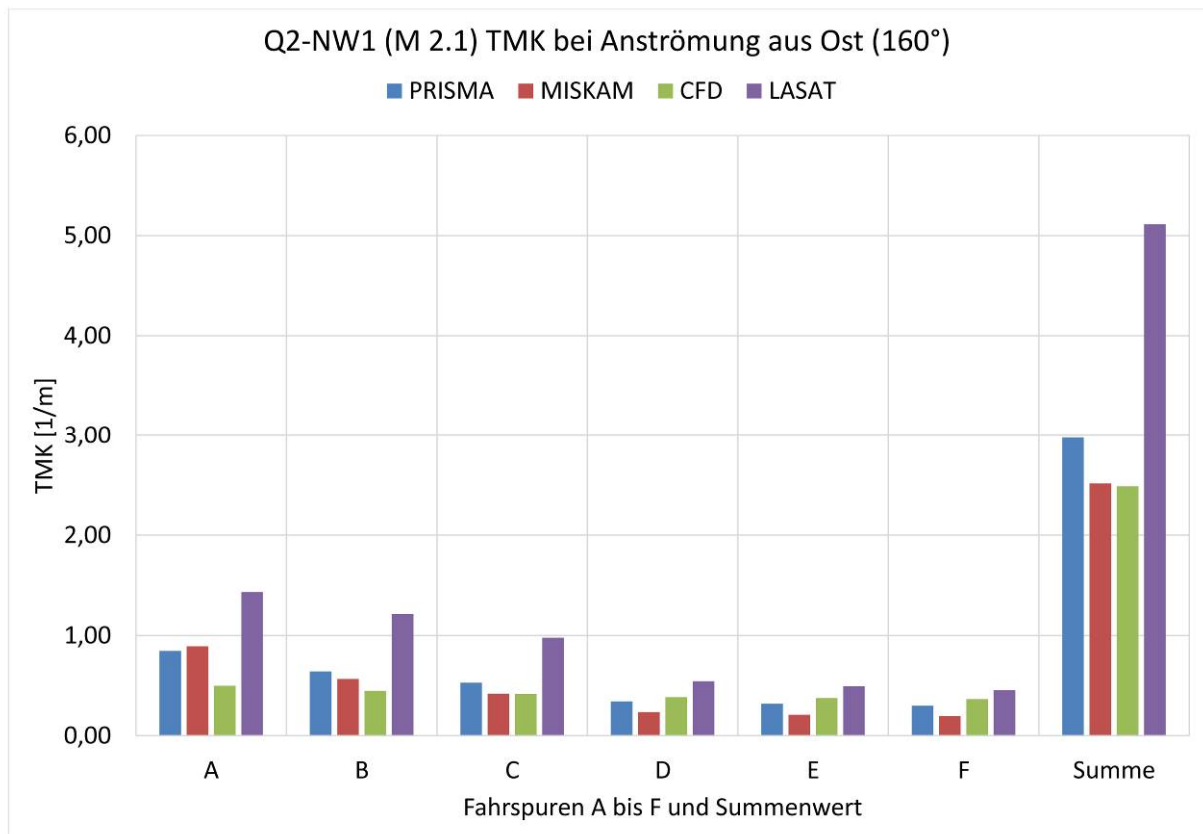


Bild 68: Vergleich der mit den vier Modellen berechneten TMK an den Monitorpunkten M2.1 und M2.2 im Bereich der Lärmschutzwände des Querschnitts Q2 bei Anströmung von Ost (160°).

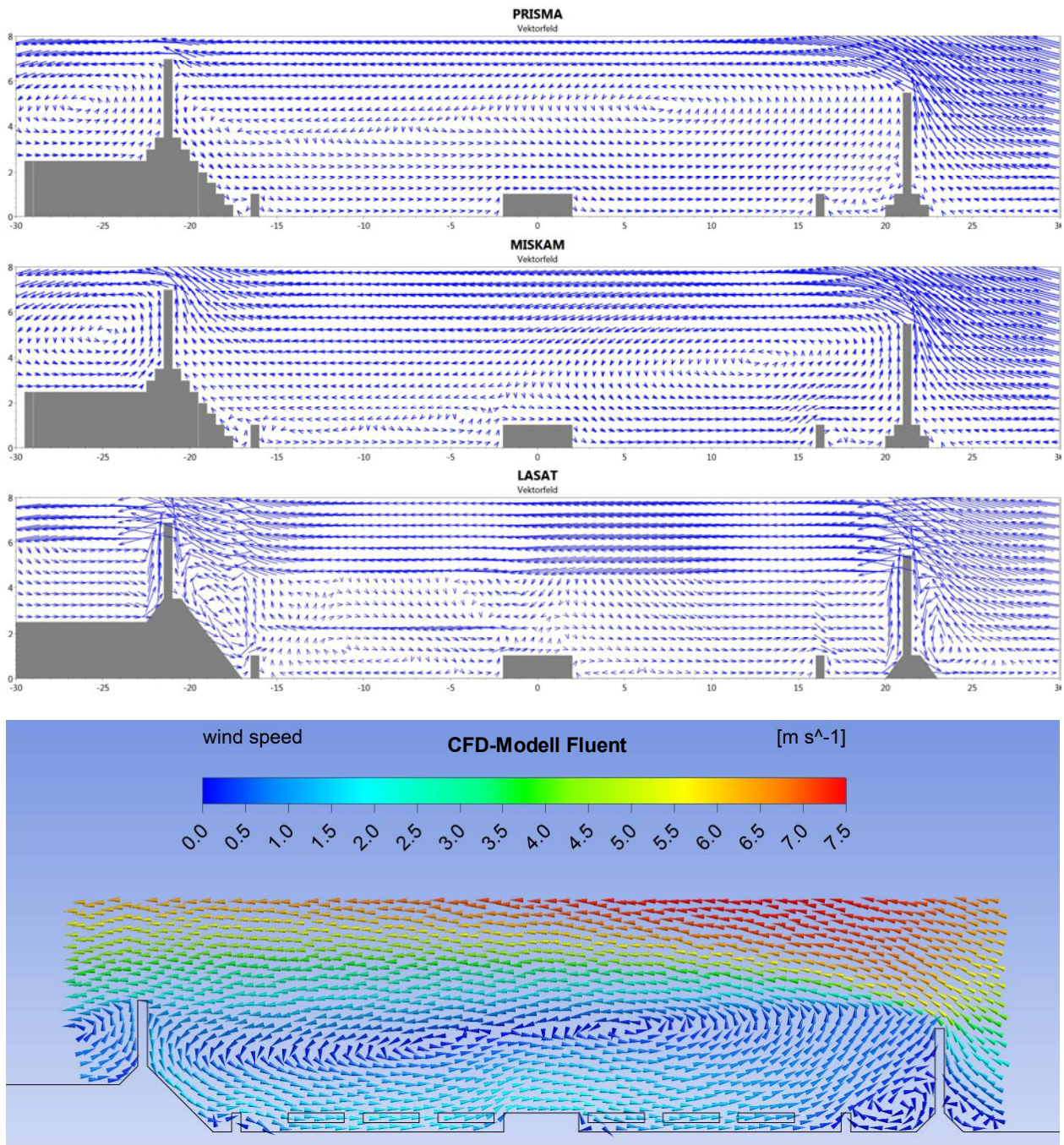


Bild 69: Strömungsfeld senkrecht zur LSW an Querschnitt Q2 bei Anströmung von rechts (160°). Ergebnisse der Modelle PRISMA, MISKAM, LASAT und CFD-Fluent.

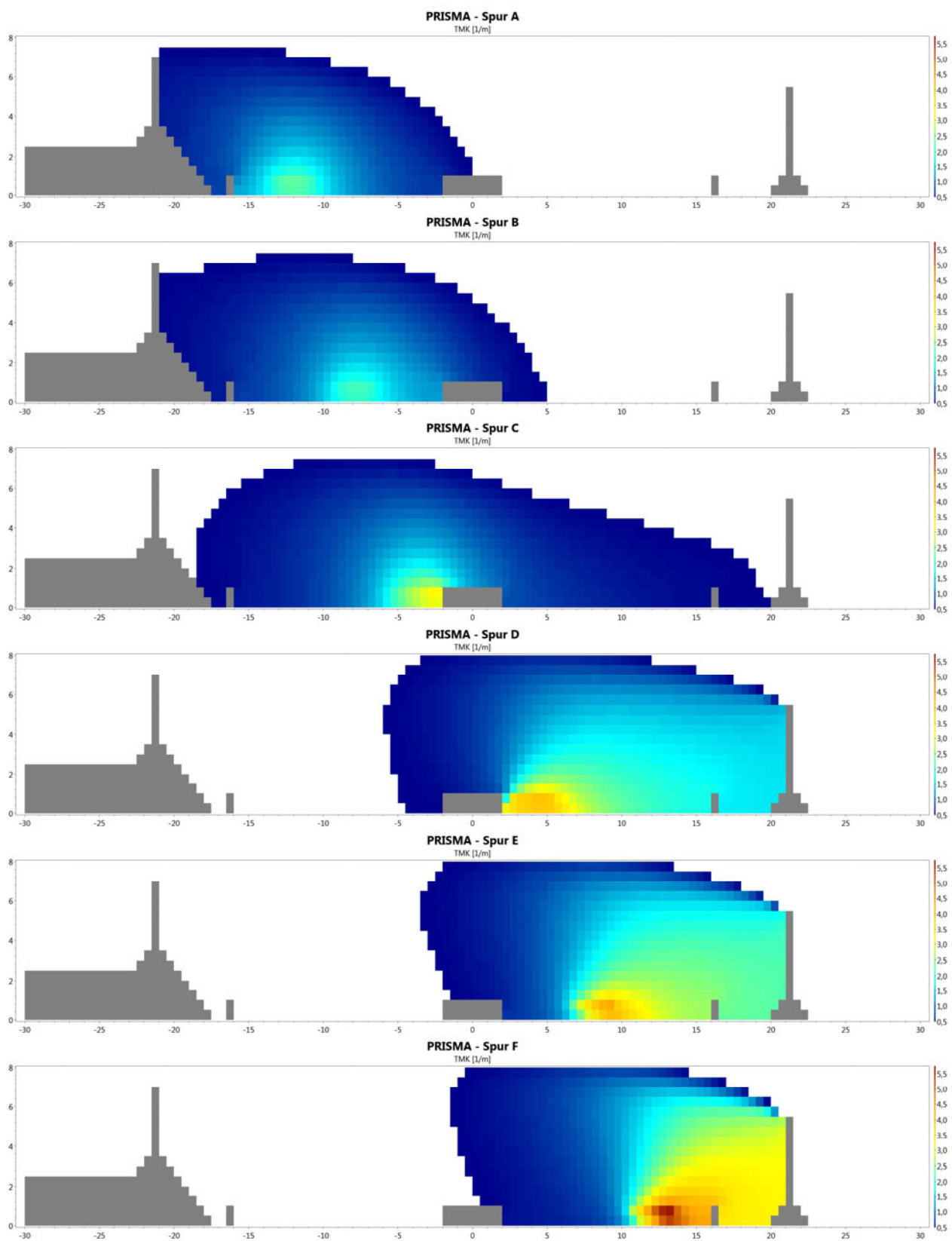


Bild 70: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q2 bei Anströmung von rechts (160°). Ergebnisse des Modells PRISMA.

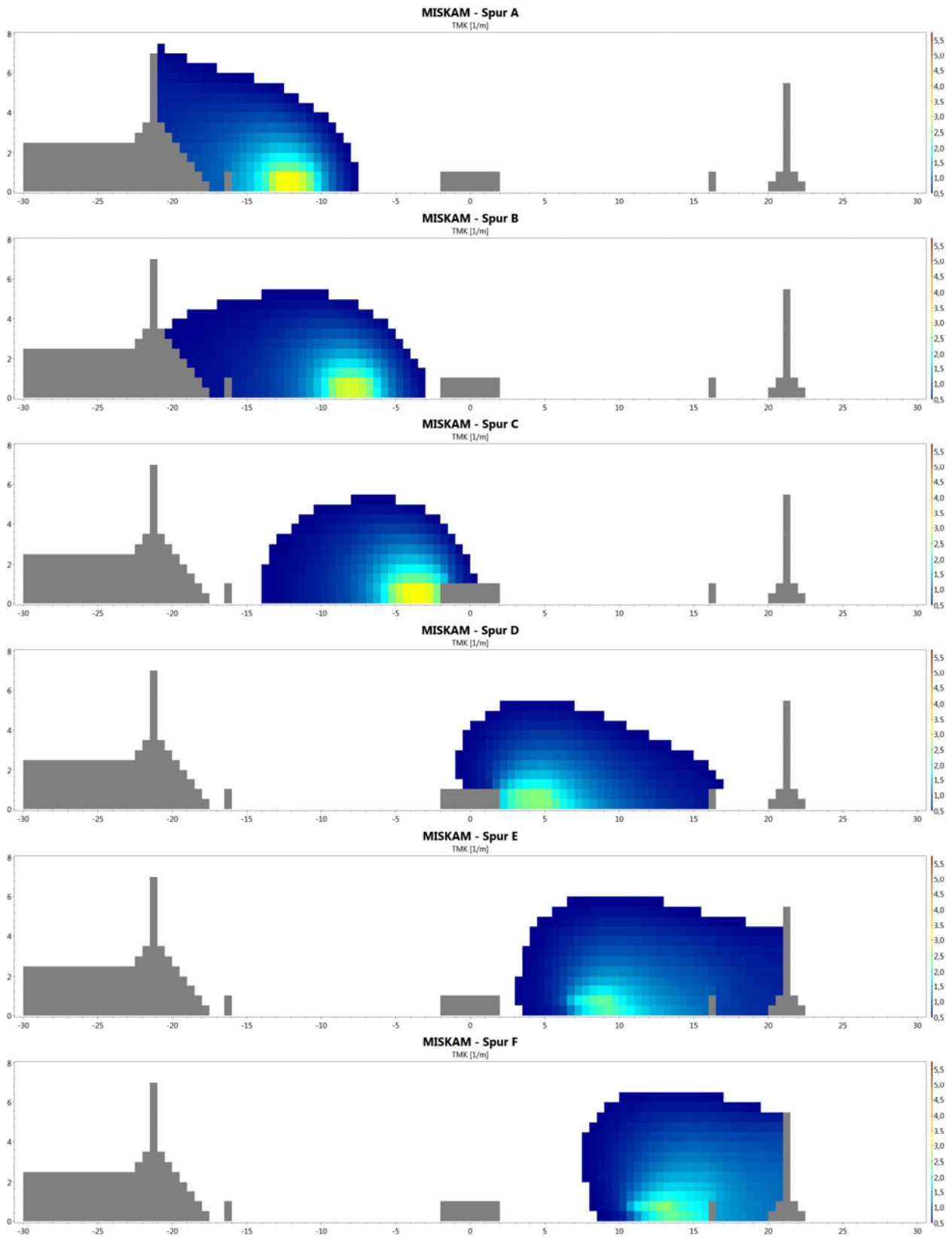


Bild 71: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q2 bei Anströmung von rechts (160°). Ergebnisse des Modells MISKAM.

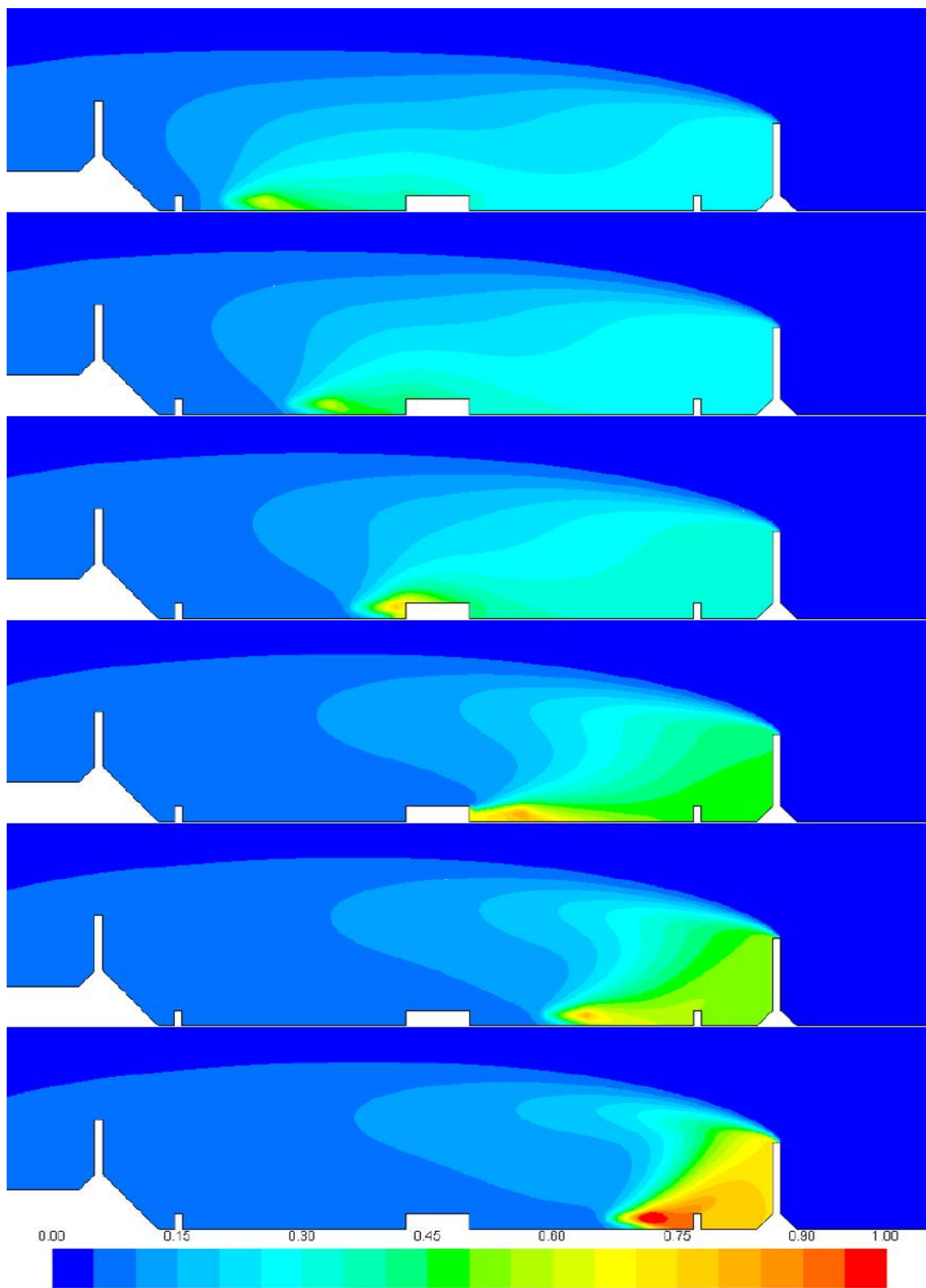


Bild 72: Konzentrationsschnitte senkrecht zur LSW an Querschnitt Q2 bei Anströmung von rechts (160°). Ergebnisse mit dem CFD-Modell Fluent.

10.5 Vergleich mit Aktivmessungen

Um die Güte der Modellrechnungen bewerten zu können, wurde ein Vergleich von gemessenen mit berechneten Immissionskonzentrationen durchgeführt. Auf Grund der Tatsache, dass, wie die Analyse der Messungen gezeigt hat (vgl. Kap. 7), in den Messdaten eine Wirkung der Beschichtung schwer erkennbar ist bzw. durch andere Effekte überdeckt wird, wurde für den Vergleich der gesamte Messzeitraum 2012/2013 ungeachtet einer möglichen Wirksamkeit der Beschichtung im Bereich von Q2 herangezogen. Daher konnte hier zusätzlich das als Referenzmodell verwendete Modell MISKAM in den Vergleich mit aufgenommen werden.

Da sich die Modellrechnungen auf eine senkrechte Anströmung konzentrierten, wurden aus den Messungen die Fälle bei beidseitig senkrechter Anströmung (160° bzw. 340°) herausgefiltert.

Die Modellrechnungen ohne Wirkung einer Deposition an der beschichteten Wand wurden für die senkrechte Anströmung, bezogen auf die Straßenachse, bei einer (Referenz-) Anströmwindgeschwindigkeit und einer Einheitsemission pro Fahrspur durchgeführt (vgl. Kap.10.2). Aus den Modellrechnungen erhält man im Bereich der Messfühler für jede Fahrspur getrennt eine Immissionskonzentration $I_{m,f}$, die mit der im Modell vorherrschenden Anströmwindgeschwindigkeit u_m und der Modellemission für jede Fahrspur $E_{m,f}$ normiert wird.

Zum Vergleich mit der Messung für diese Anströmsituation wird die normierte, berechnete Immission mit der tatsächlich zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden Windgeschwindigkeit und der nach Kap. 6 berechneten Emission pro Fahrspur $E_{ber,f}$ entnormiert. Die Summe über die Immissionsbeiträge jeder Fahrspur an der Position des jeweiligen Messfühlers ist die berechnete Immissionszusatzbelastung I_{MP} :

$$I_{MP} = \sum_{f=1}^{f=6} I_{m,f} \cdot \frac{u_m}{E_{m,f}} \cdot \frac{E_{ber,f}}{u_n}$$

In der Natur wird die Immissionsgesamtbelastung gemessen, die sich aus der Zusatzbelastung infolge der A1 und der großräumigen Hintergrundbelastung errechnet. Aus diesem Grund müssen die berechneten Immissionskonzentrationen noch mit charakteristischen Werten für den großräumigen Hintergrund überlagert werden. Wie in Kap. 8 aus-

geführt, wurden hierfür die Messdaten der Messstation Lingen gewählt. Das Ergebnis nach dieser Umrechnung der Modellergebnisse sind stundenfeine Werte der NO_x -Gesamtbelastung für die senkrechte Anströmung für beide Querschnitte und alle untersuchten Modelle.

In den Bildern Bild 73 bis Bild 76 sind die mit allen Modellen berechneten und die gemessenen Immissionskonzentrationen (Halbstundenwerte) bei senkrechter Anströmung als Scatterdiagramm dargestellt. Ebenso eingetragen sind die linearen Trendgeraden mit Angabe des Korrelationskoeffizienten oder Bestimmtheitsmaßes.

Die Scatterdiagramme zeigen für die Fälle, bei denen der jeweils betrachtete Monitorpunkt in Luv der in Bezug auf die Anströmrichtung leeseitigen LSW liegt (SW1 und NW1 bei 160° sowie SE1 und NE1 bei 340°), für alle Modelle eine deutlich geringere Streuung um die Winkelhalbierende als für die Fälle, in denen der Messpunkt in Lee der luvseitigen LSW, also direkt in der Rezirkulationszone liegt (SE1 und NE1 bei 160° sowie SW1 und NW1 bei 340°). Die Bestimmtheitsmaße, die ebenfalls in den Grafiken angegeben sind, bestätigen diese Beobachtung.

Die Unterschiede lassen sich aus der komplexen Strömungsgeometrie sowie der grundsätzlichen Unterschiede zwischen der realen und der modellierten Situation heraus erklären.

In Lee der luvseitigen LSW bildet sich eine Nachlaufzone mit einer Rezirkulation aus, deren Länge maßgeblich durch die Höhe der LSW, aber auch durch die Anströmsituation bestimmt wird. Je nach Länge dieser Nachlaufzone werden mehr oder weniger Fahrspuren der Autobahn erfasst und dementsprechend mehr oder weniger Emissionen zur luvseitigen LSW zurückbefördert und an der Monitorposition erfasst. Auf Grund der geringen Entfernung zwischen Quellen und Monitorpunkt spielen die Höhe der Emissionen sowie die genauen kleinräumigen Gegebenheiten eine maßgebliche Rolle. Da die Emissionen pro Fahrspur, die für die Modellrechnungen ermittelt wurden, aus den in Kap. 5 geschilderten Gründen nicht zeitgleich zu den Immissionsmessungen erfasst wurden und somit die Emissionen für die einzelnen Fahrspuren für den Zeitraum der Immissionsmessungen abgeleitet werden mussten, können auch Differenzen zwischen tatsächlich zu einem bestimmten Zeitpunkt auf den einzelnen Fahrspuren vorherrschenden Emissionen sowie den rechnerisch zugeordneten Emissionen eine Auswirkung haben.

Bei den Monitorpunkten, die im Luv der, bezogen auf die Anströmrichtung, leeseitigen LSW liegen, werden die Emissionen aller Fahrspuren über die LSW befördert und entsprechend von den Monitorpunkten erfasst. Die Aufteilung auf die einzelnen Fahrspuren spielt bei dieser Strömungssituation eine geringere Rolle. Geht man davon aus, dass die Gesamtverkehrsmenge pro Gesamtquerschnitt und die daraus abgeleitete Gesamtemission die reale Situation recht gut wiedergibt, dann begründet dies die grundsätzlich bessere Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung.

Ein weiterer Grund für die Unterschiede zwischen Berechnungen und Messungen ist durch die Windmessung gegeben. Der Vergleich beruht auf der Annahme, dass der Windmessfühler am Messstandort tatsächlich die ungestörte Anströmung (hinsichtlich WR und WG) wiedergibt. Auf dieser Annahme basieren die Modellrechnungen sowie der Vergleich zwischen Berechnungen und Messungen. Je stärker die Windmessungen allerdings lokal beeinflusst sein sollten, desto stärker wird der Vergleich Berechnung / Messung beeinflusst.

Der höchste Bestimmtheitsgrad wird bei dem Vergleich von Modellwerten mit den Messergebnissen mit allen Modellen (0,815 bis 0,828) bei der Anströmung aus Ost (160°) an Monitorpunkt M1.1 (Q1-SW1, Bild 73) ermittelt.

Offensichtlich trifft der für die Modellrechnungen gewählte standardisierte Querschnitt Q1 bzgl. der Geometrie des Querschnitts sowie der Lage der Monitorpunkte zu LSW und Fahrspur recht gut die realen Gegebenheiten. Die unterschiedliche Anströmungssituation zwischen Realität und Modell außerhalb der LSW spielt für diese Anströmungssituation eher eine geringere Rolle.

Die Gegenrichtung (Anströmung aus West (340°); Bild 76) zeigt für den Monitorpunkt M1.2 (Q1-SE1) den zweithöchsten Bestimmtheitsgrad, der allerdings mit durchschnittlich 0,62 bei allen Modellen schon deutlich niedriger liegt. Gegebenenfalls sind hier Abweichungen in den geometrischen Gegebenheiten zwischen Realität und Modellquerschnitt etwas größer. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass an diesem Monitorpunkt M1.2 (Q1-SE1), wie bereits ausführlich in Kap. 7 erläutert, insgesamt höhere Immissionswerte im Vergleich zu den anderen Monitorpunkten gemessen wurden, für die es bisher noch keine schlüssige Erklärung gibt.

Im Bereich des Querschnitts Q2 ergeben sich an Monitorpunkt M2.1 (Q2-NW1) bei einer Anströmung aus Ost (160° , Bild 73) bzw. an Monitorpunkt M2.2 (Q2-NE1) bei einer Anströmung aus West (340° , Bild 76) Bestimmtheitsgrade zwischen

0,6 bzw. nur noch 0,52. Offensichtlich spielen bei Querschnitt Q2 die Unterschiede zwischen Modell und Realität in der Anströmungssituation aus Ost sowie aus West, aber auch die kleinräumigen Unterschiede, wie z.B. die reale Lage des Monitorpunktes im Fußbereich der Böschung auf der Westseite eine wesentliche Rolle.

Die bereits angesprochenen und diskutierten Fälle, bei denen die Monitorpunkte jeweils in Lee der luvseitigen Wand liegen, weisen allesamt zwischen Modellrechnungen und Messungen Bestimmtheitsgrade von weniger als 0,5 auf. Dies ist, wie bereits angesprochen, neben den Unterschieden zwischen Realität und Modell auf die

- Geometrie der Querschnitte
- Lage der Monitorpunkte
- Emissionen pro Fahrspur
- Unsicherheiten der Messdaten (Meteorologie, Konzentrationen)

zurückzuführen.

Auffallend ist, dass für alle betrachteten Anströmungssituationen, Querschnitte und Monitorpunkte die Korrelationskoeffizienten für die vier verschiedenen Modelle jeweils sehr eng beieinander liegen.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen sind aus den Scatterdiagrammen recht schwer zu erkennen. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Häufigkeitsverteilungen erstellt, in denen die Verhältnisse zwischen Rechenergebnis und Messung für die einzelnen Modelle aufgetragen sind (siehe Bild 77 bis Bild 80).

Bei den Häufigkeitsverteilungen zeigt sich, wie bei den Scatterdiagrammen, der deutliche Unterschied zwischen den Situationen, bei denen der Monitorpunkt in Luv der jeweils leeseitigen LSW liegt bzw. den Situationen, bei denen der Monitorpunkt in Lee der luvseitigen LSW liegt.

In den Häufigkeitsverteilungen bei Anströmung aus Ost (160°) und Monitorpunkt M1.1 (Q1-SW1, Bild 77 oben), dem Fall mit dem höchsten Bestimmtheitsgrad, liegt die höchste Häufigkeit für die Modelle PRISMA, MISKAM und CFD in der Klasse 0,8 bis 1. LASAT überschätzt dagegen die Immissionen, wie auch schon aus dem Scatterdiagramm ersichtlich war.

Bei den anderen Fällen, bei denen der Monitorpunkt in Luv der leeseitigen Wand ist, zeigt sich ebenfalls eine recht schmalbandige Häufigkeitsverteilung, was ein Merkmal für die Schwankungen zwischen Modellrechnungen und Messungen darstellt. Umso näher das Maximum der Häufigkeits-

verteilung zudem bei 1 liegt, desto besser ist die Übereinstimmung.

Bei den Fällen mit eher niedrigem Bestimmtheitsgrad, bei denen die Monitorpunkte in Lee der luvseitigen LSW liegen, sind die Verteilungen recht breit und/oder weichen mit ihrem Maximalpunkt stärker von dem Verhältnis 1 ab.

Auffallend ist auch bei dieser Art der Darstellung für den Monitorpunkt Q1-SE1 die Situation mit Anströmung aus West (340°). Die Häufigkeitsverteilungen sind für alle vier Modelle schmalbandig, was grundsätzlich auf eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung hindeutet. Allerdings liegt das maximale Verhältnis deutlich unter 1, und zwar im Bereich 0,4 bis 0,6. Das bedeutet, dass die Messungen systematisch im Mittel um 50% über den Rechnungen liegen. Diese erhöhten Messwerte an Monitorpunkt M1.2 (Q1-SE1) zeigen sich bei allen Analysen, ohne dass es dafür eine Erklärung gibt.

Fazit:

Die Analyse zwischen den Ergebnissen der Modellrechnungen und den Immissionsmessungen an den Monitorpunkten zeigt Differenzen, die mehrere Ursachen haben können und in diesem Kapitel diskutiert wurden. Die wichtigsten Punkte der Analyse sind im Folgenden noch einmal zusammengefasst.

Genauigkeit der berechneten Emissionen: Trotz sehr sorgfältiger Ansätze besteht das Problem, dass die Emissionsbestimmungen im Bereich der Messquerschnitte nicht auf zeitgleich zu den Immissionsmessungen zur Verfügung stehenden Online-Verkehrszählern basieren, sondern auf Daten der Dauerzählstelle Holdorf sowie Anpassungsfaktoren für die Messquerschnitte. Dies, vor allem die Verteilung der Emissionen auf die einzelnen Fahrspuren, ist einer der möglichen Gründe für Abweichungen zwischen Berechnung und Messung, die sich bei den Strömungssituationen, bei denen die Immissionskonzentration in der Rückströmzone im Lee der LSW gemessen wird, besonders stark auswirken dürften.

Genauigkeit der Windmessung: es muss bei den Vergleichen davon ausgegangen werden, dass der Windmessfühler am Anemometerstandort tatsächlich die ungestörte Anströmung (hinsichtlich Windrichtung und Windgeschwindigkeit) wiedergibt. Auf dieser Annahme basiert der Vergleich zwischen

Berechnungen und Messungen. Je stärker die Windmessungen lokal beeinflusst werden, desto stärker wird der Vergleich Berechnung / Messung beeinflusst;

Geometrischer Einfluss: die reale Situation im Bereich der Messquerschnitte sowie die für die Modellrechnungen gewählten **idealisierten Querschnitte** weisen kleinskalige Unterschiede auf, die für einen Teil der Differenzen zwischen Messung und Rechnung verantwortlich zeichnen, aber nur schwer quantifiziert werden können. Eine Rolle dürfte bei einigen Anströmrichtungen auch der Unterschied der Lage der Monitorpunkte in situ im Vergleich zum idealisierten Querschnitt für die Modellrechnungen spielen; des Weiteren unterscheiden sich die Anströmsituationen in den Modellen von denen in Realität. Es wurde ausführlich diskutiert, dass vor allem im Bereich des Querschnitts Q1 eine eher heterogene Anströmsituation bzgl. Rauigkeit/Bewuchs außerhalb der LSW gegeben ist.

Einfluss der verkehrserzeugten Turbulenz: Es ist davon auszugehen, dass die verkehrserzeugte Turbulenz, die in den eingesetzten Modellen standardmäßig nicht simuliert werden kann, für einen Teil des Unterschiedes zwischen Berechnungen und Messungen verantwortlich zeichnet. Da aus den vorliegenden Messdaten die unterschiedlichen, oben genannten Einflüsse nicht isoliert werden können, ist eine Quantifizierung des Einflusses durch verkehrserzeugte Turbulenz nur schwer möglich. Modelltechnisch könnte die verkehrserzeugte Turbulenz derzeit bestenfalls durch einen empirischen Korrekturansatz berücksichtigt werden. Allerdings müsste dazu der Einfluss aus den Messdaten erkennbar und quantifizierbar sein. In erster Näherung sollte man davon ausgehen, dass durch die Wirkung der verkehrserzeugten Turbulenz infolge einer erhöhten Verdünnung eher niedrigere Immissionskonzentrationen im Vergleich zu Berechnungen gemessen werden würden. Diese Tendenz ist in den Vergleichen zwischen Messungen und Berechnungen nicht direkt erkennbar.

Güte der Messdaten der Konzentrationen: es wurde im Rahmen der Messdatenanalyse versucht, offensichtliche Fehlmessungen aus dem Datensatz zu entfernen. Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass weitere Unsicherheiten, die bspw. durch Gerätedrift oder Ungenauigkeiten in den Eichkurven verursacht werden können, weiterhin in dem Vergleichsdatensatz enthalten sind.

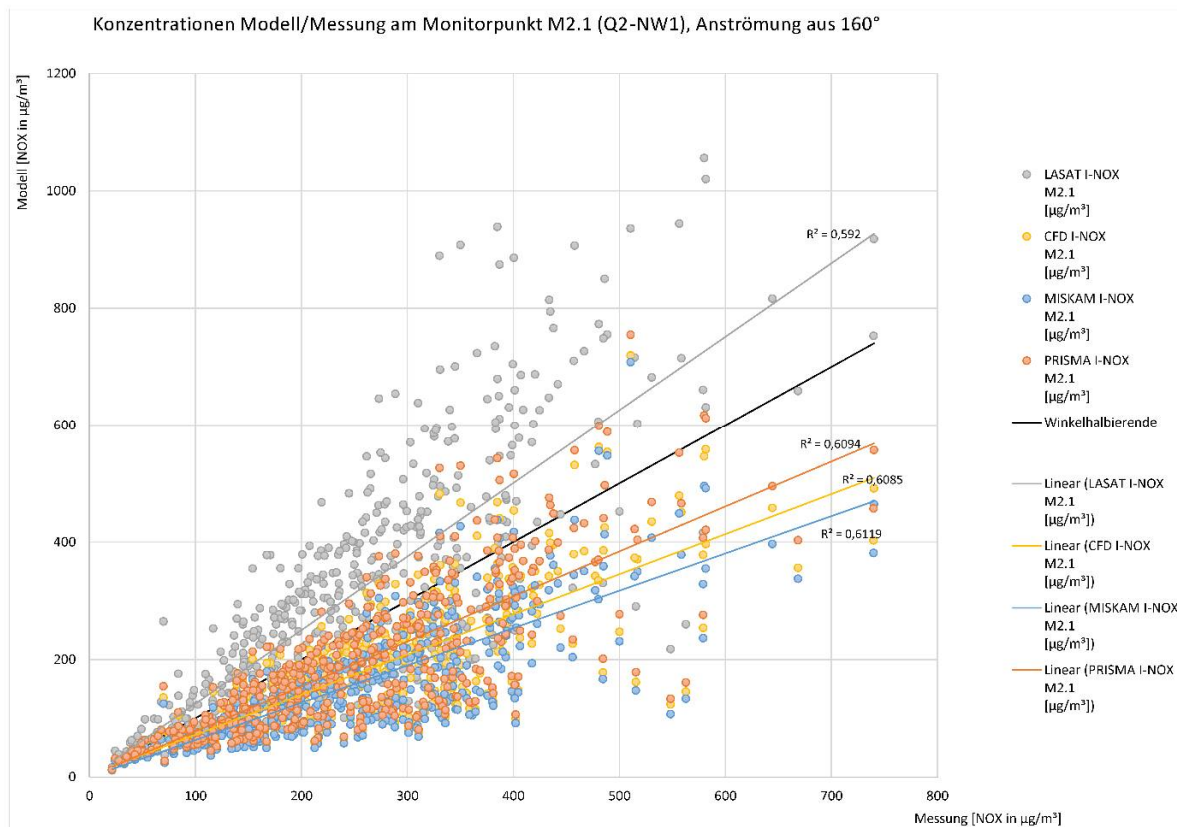
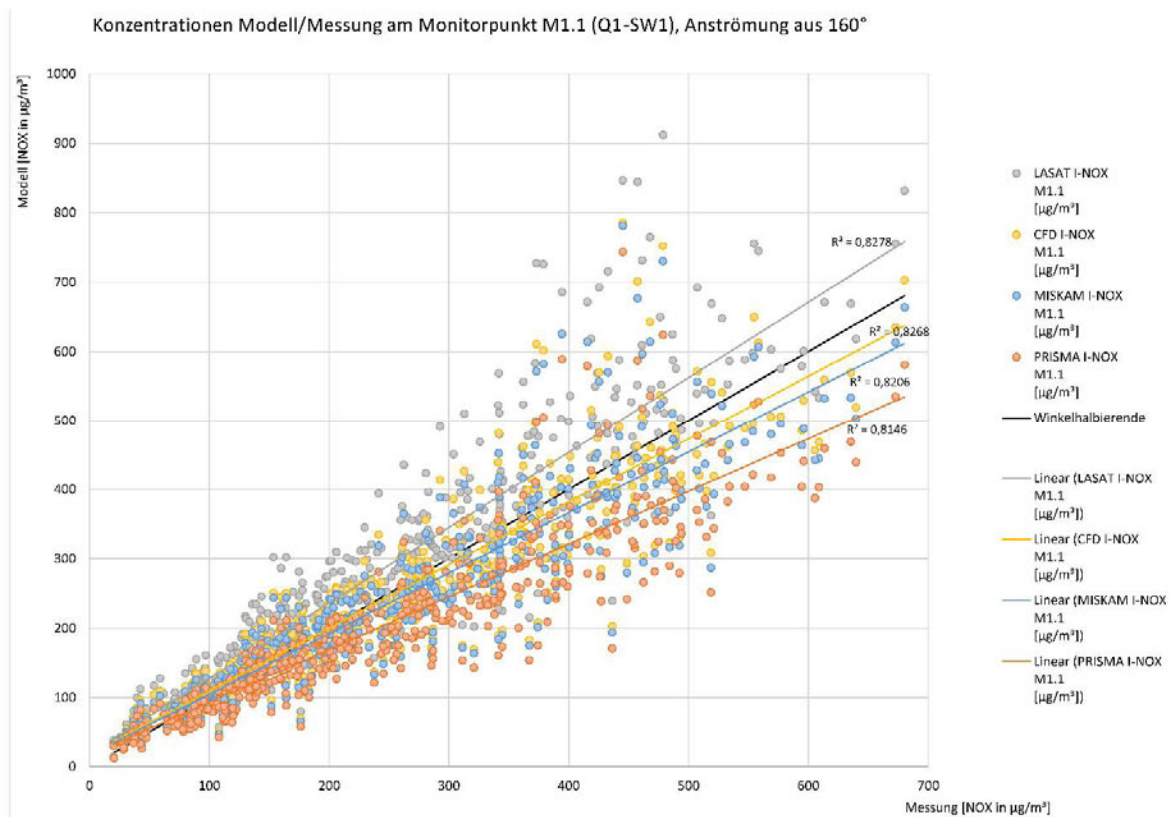


Bild 73: Vergleich von berechneten und gemessenen NO_x -Konzentrationen an den Monitorpunkten der Querschnitte Q1 und Q2 bei Anströmung aus Ost (160°).

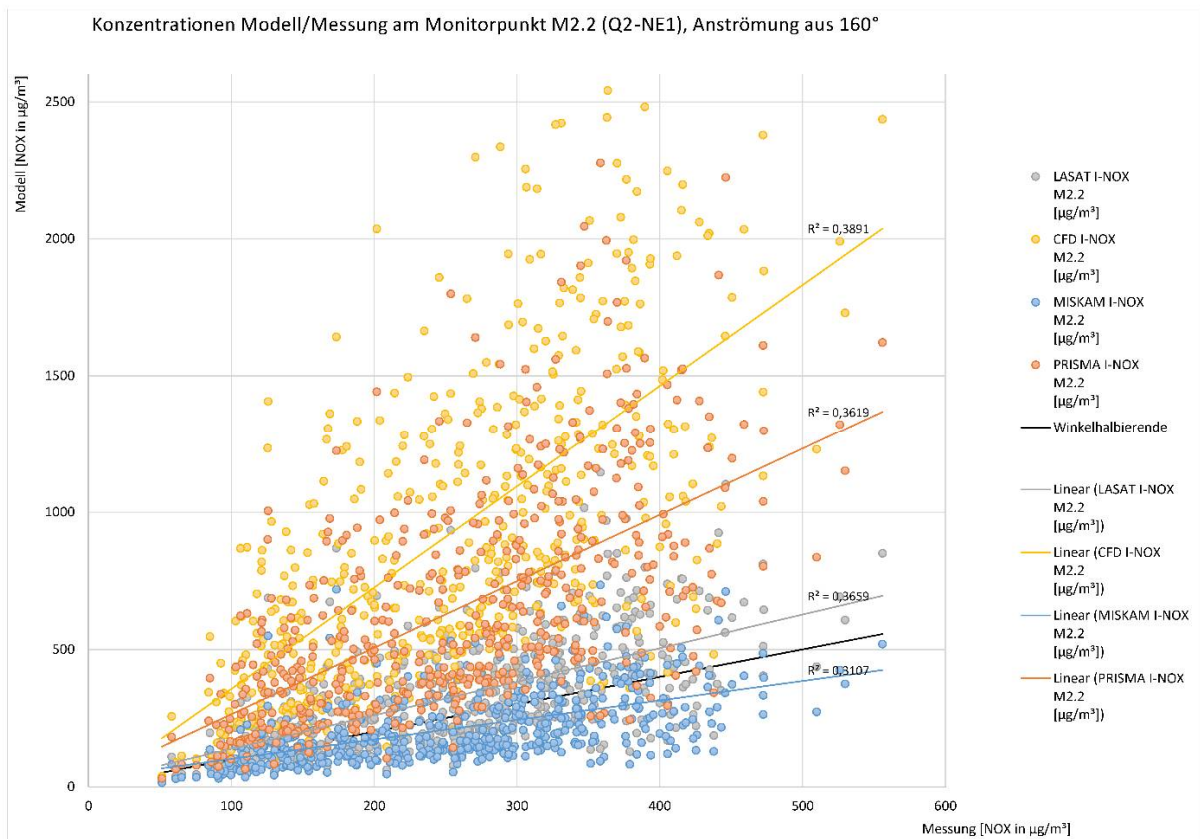
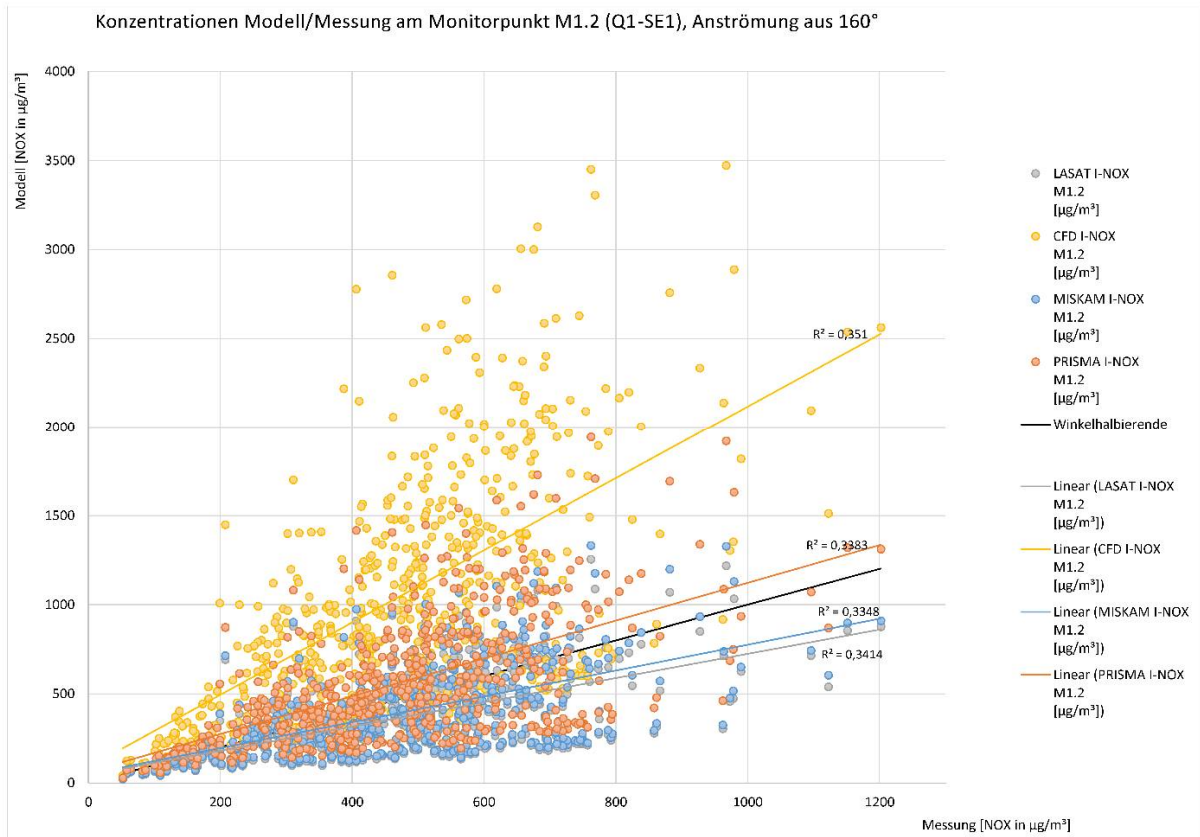


Bild 74: Vergleich von berechneten und gemessenen NO_x -Konzentrationen an den Monitorpunkten der Querschnitte Q1 und Q2 bei Anströmung aus Ost (160°).

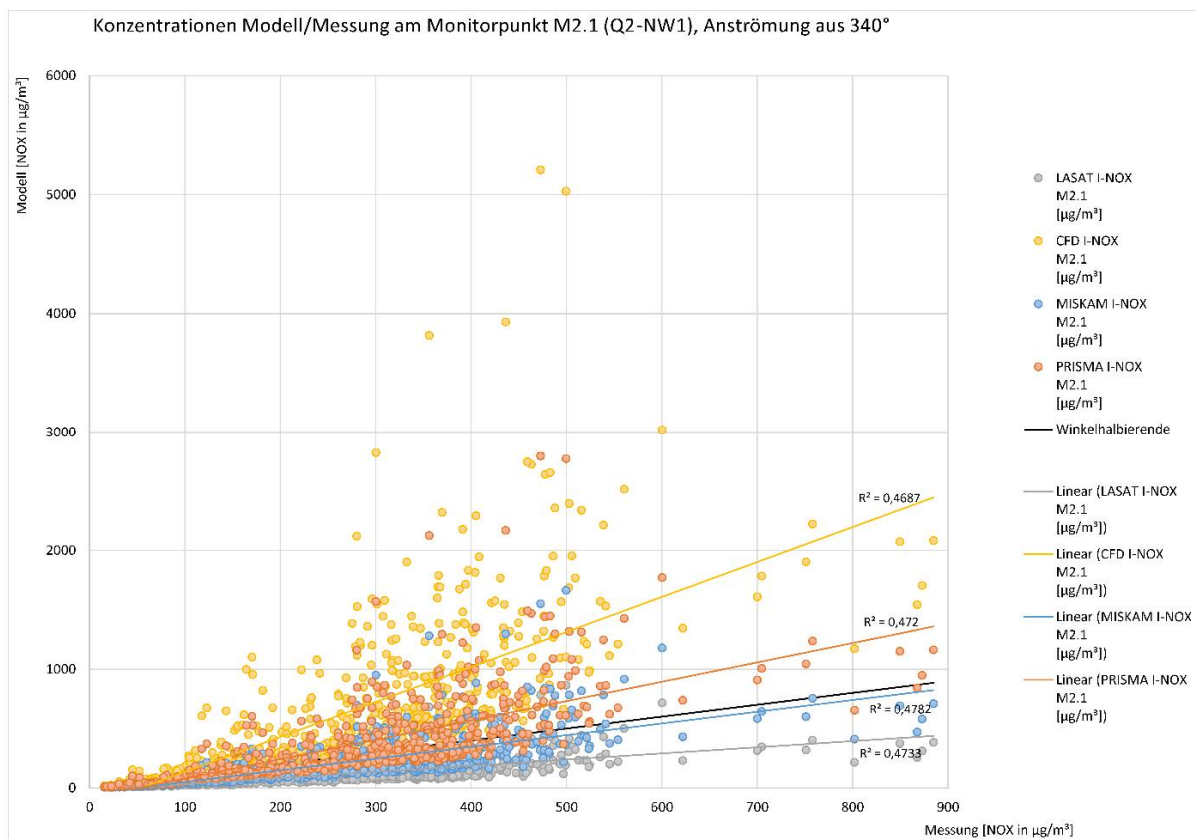
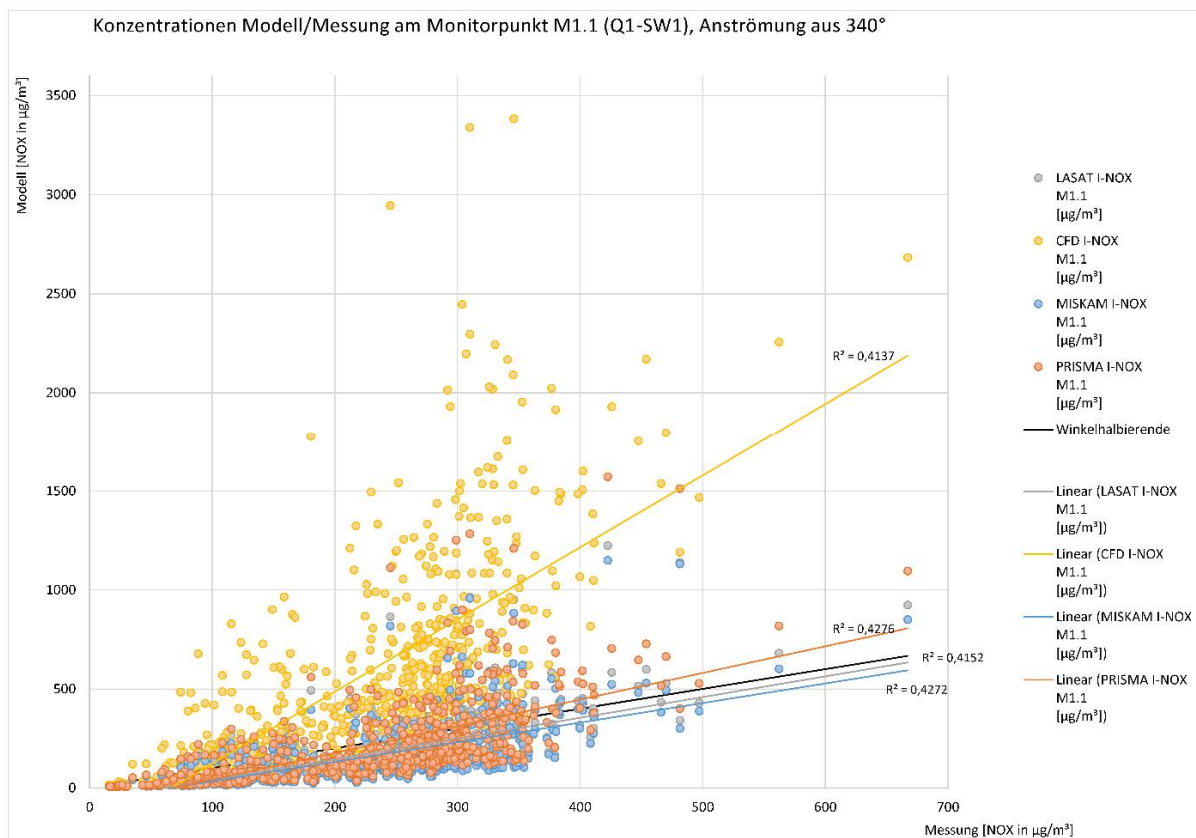


Bild 75: Vergleich von berechneten und gemessenen NO_x -Konzentrationen an den Monitorpunkten der Querschnitte Q1 und Q2 bei Anströmung aus West (340°).

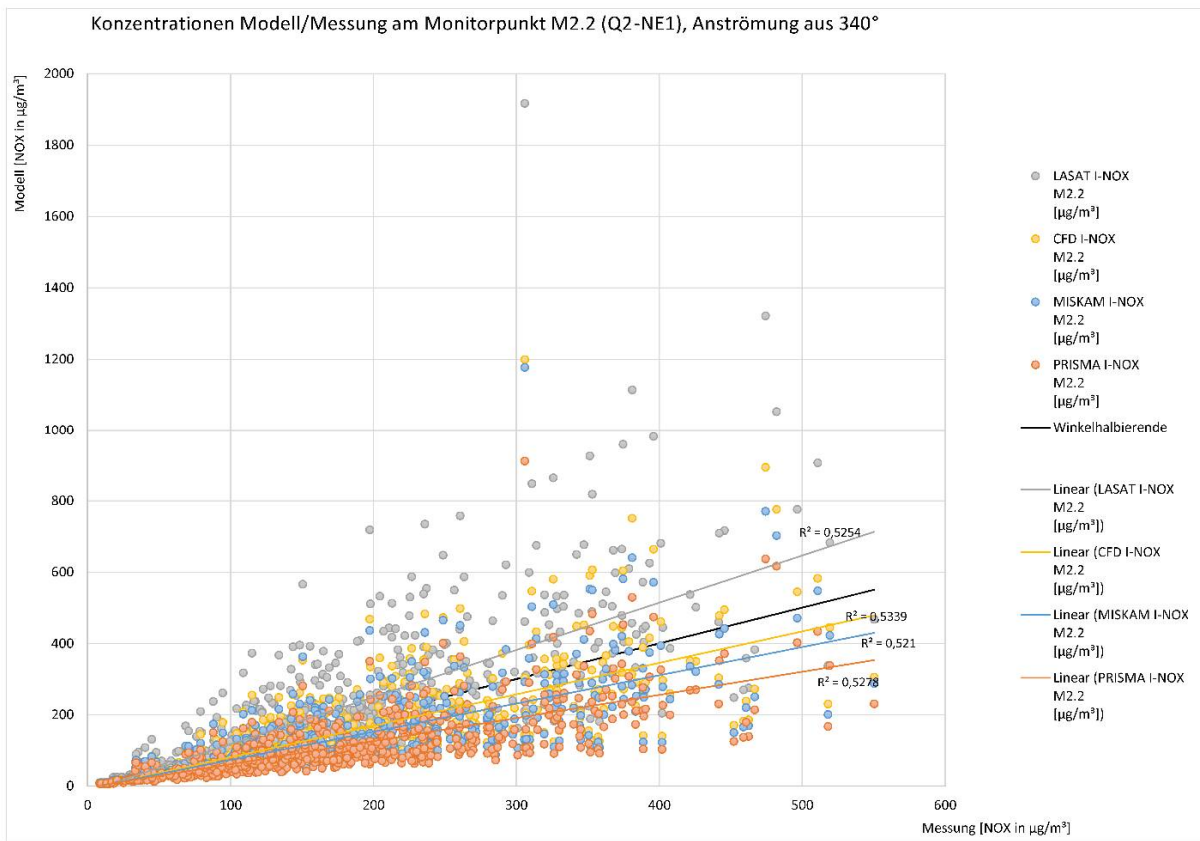
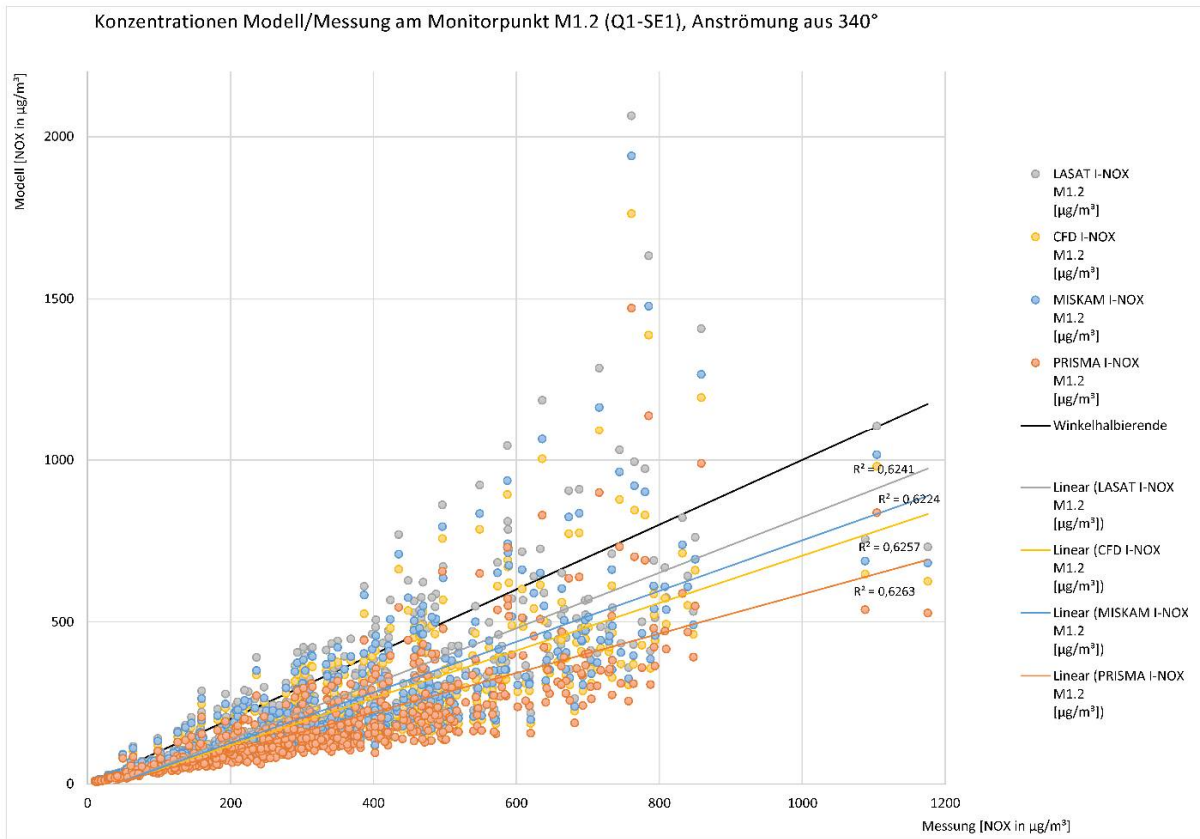


Bild 76: Vergleich von berechneten und gemessenen NO_x -Konzentrationen an den Monitorpunkten der Querschnitte Q1 und Q2 bei Anströmung aus West (340°).

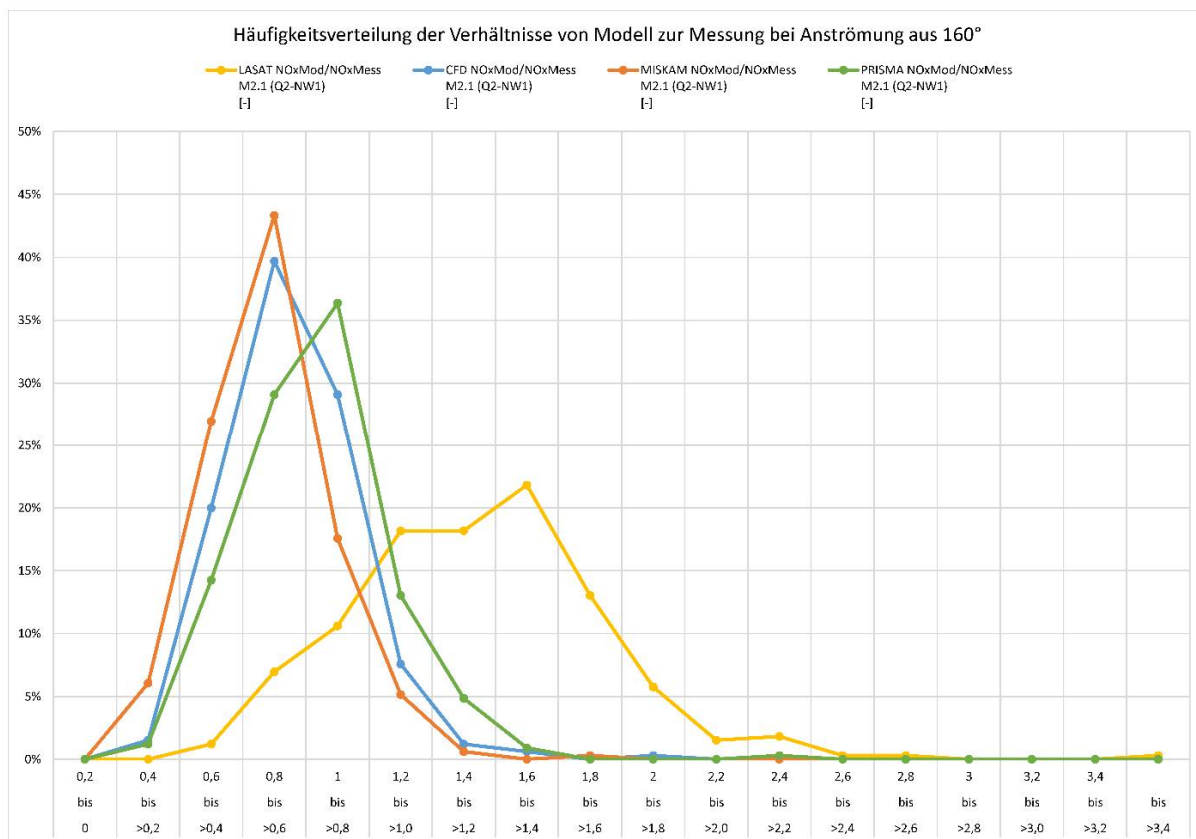
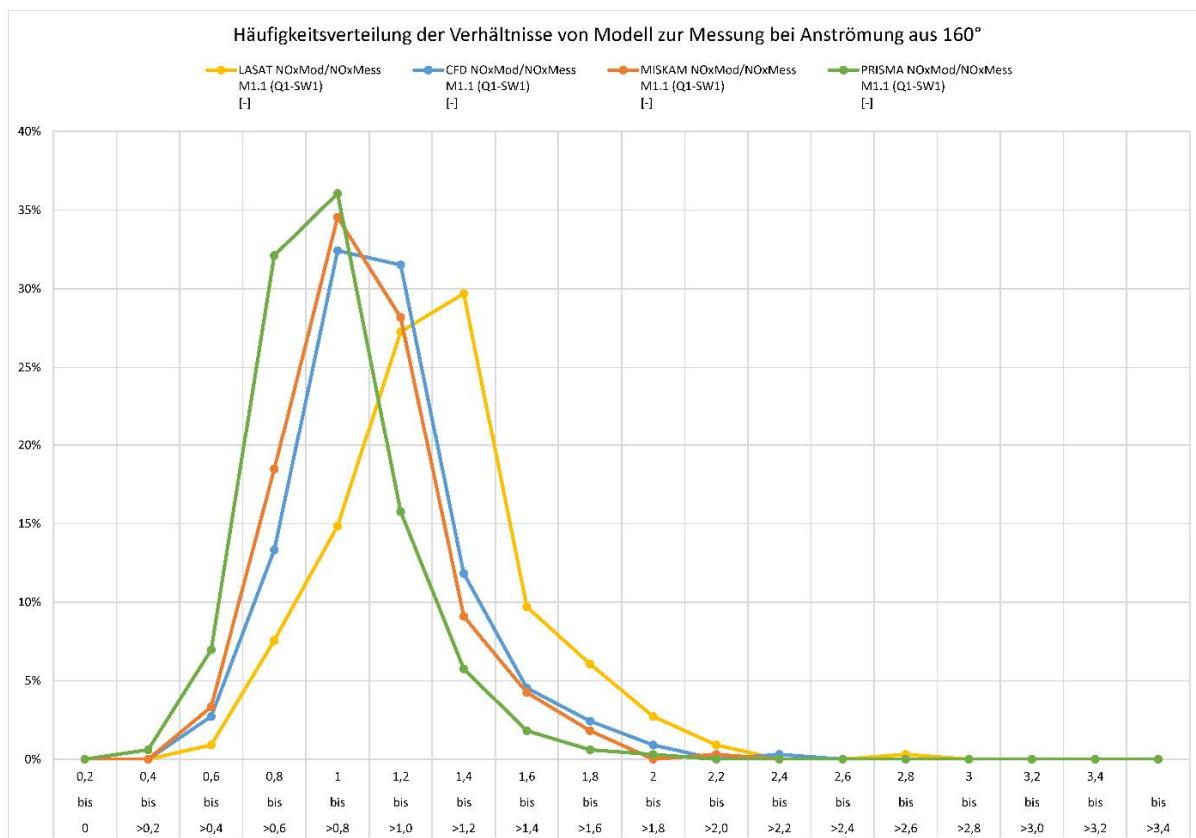


Bild 77: Häufigkeitsverteilung der Verhältnisse von berechneten und gemessenen NO_x-Konzentrationen an den Monitorpunkten der Querschnitte Q1 und Q2 bei Anströmung aus Ost (160°).

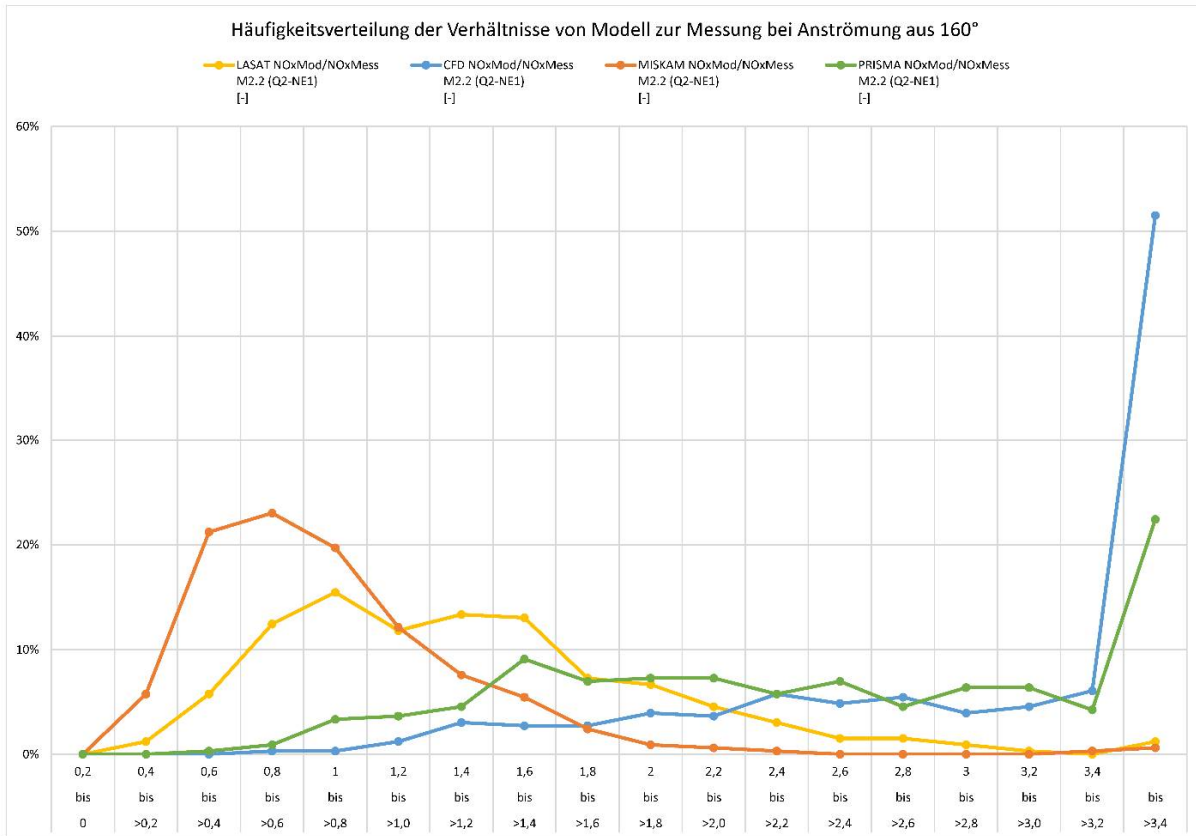
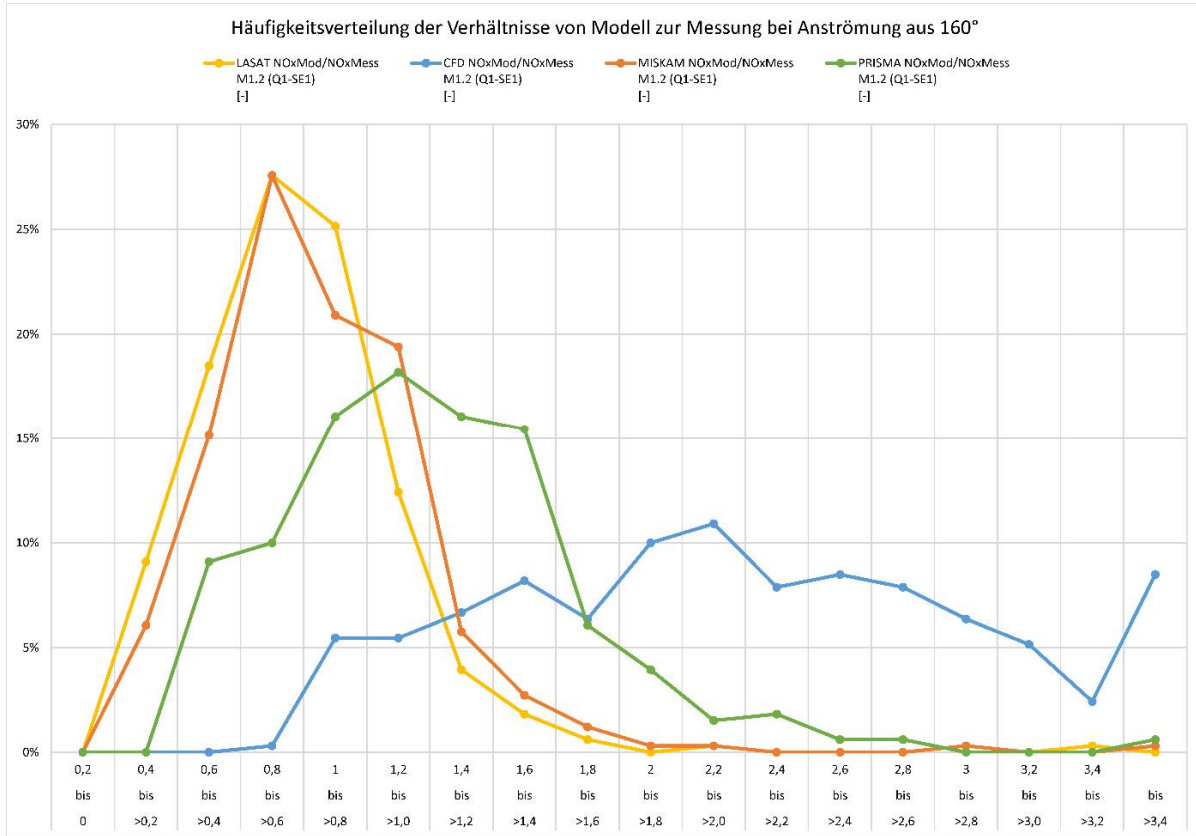


Bild 78: Häufigkeitsverteilung der Verhältnisse von berechneten und gemessenen NO_x-Konzentrationen an den Monitorpunkten der Querschnitte Q1 und Q2 bei Anströmung aus Ost (160°).

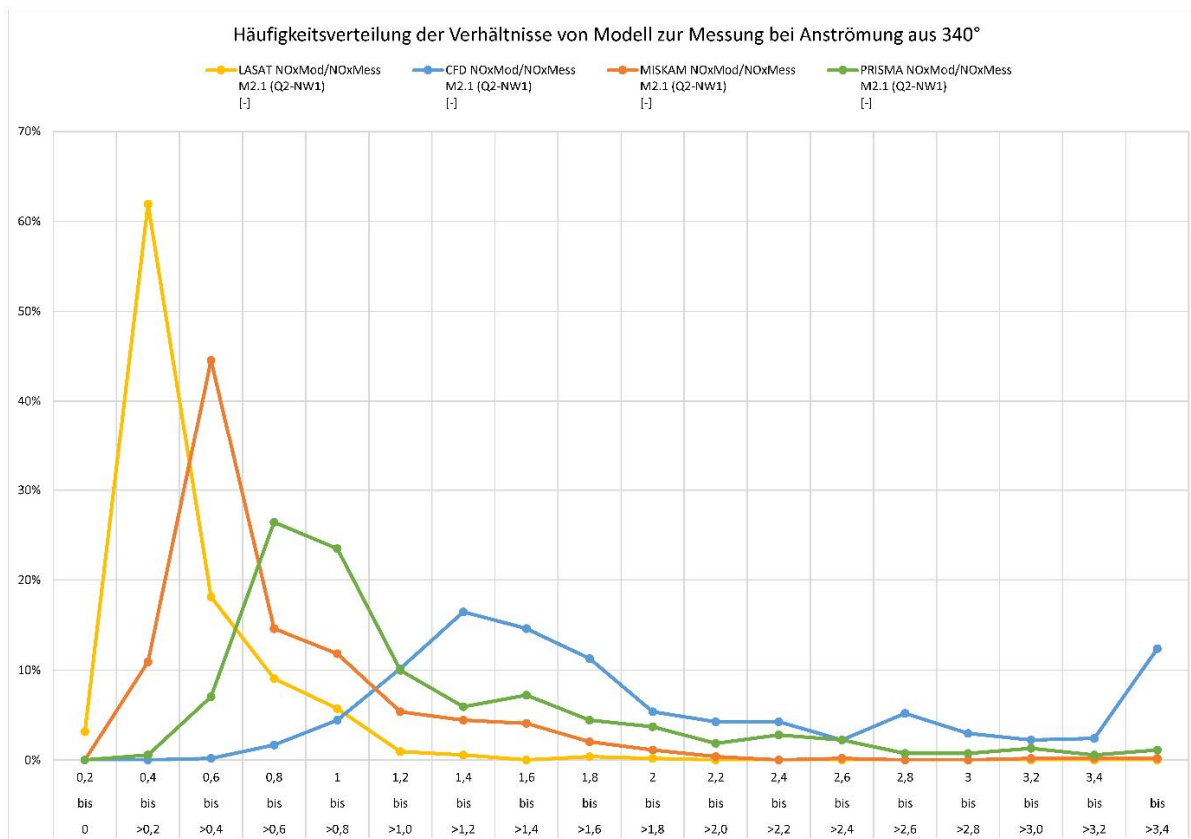
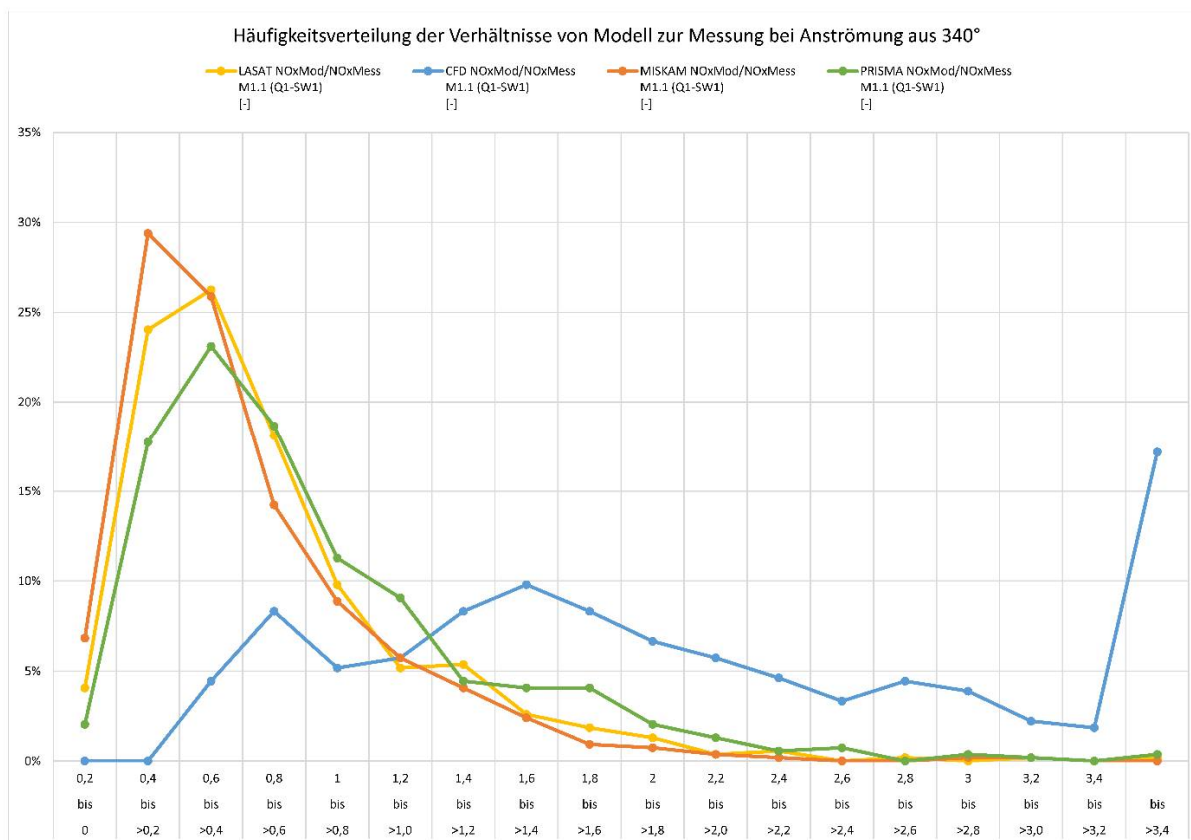


Bild 79: Häufigkeitsverteilung der Verhältnisse von berechneten und gemessenen NO_x-Konzentrationen an den Monitorpunkten der Querschnitte Q1 und Q2 bei Anströmung aus West (340°).

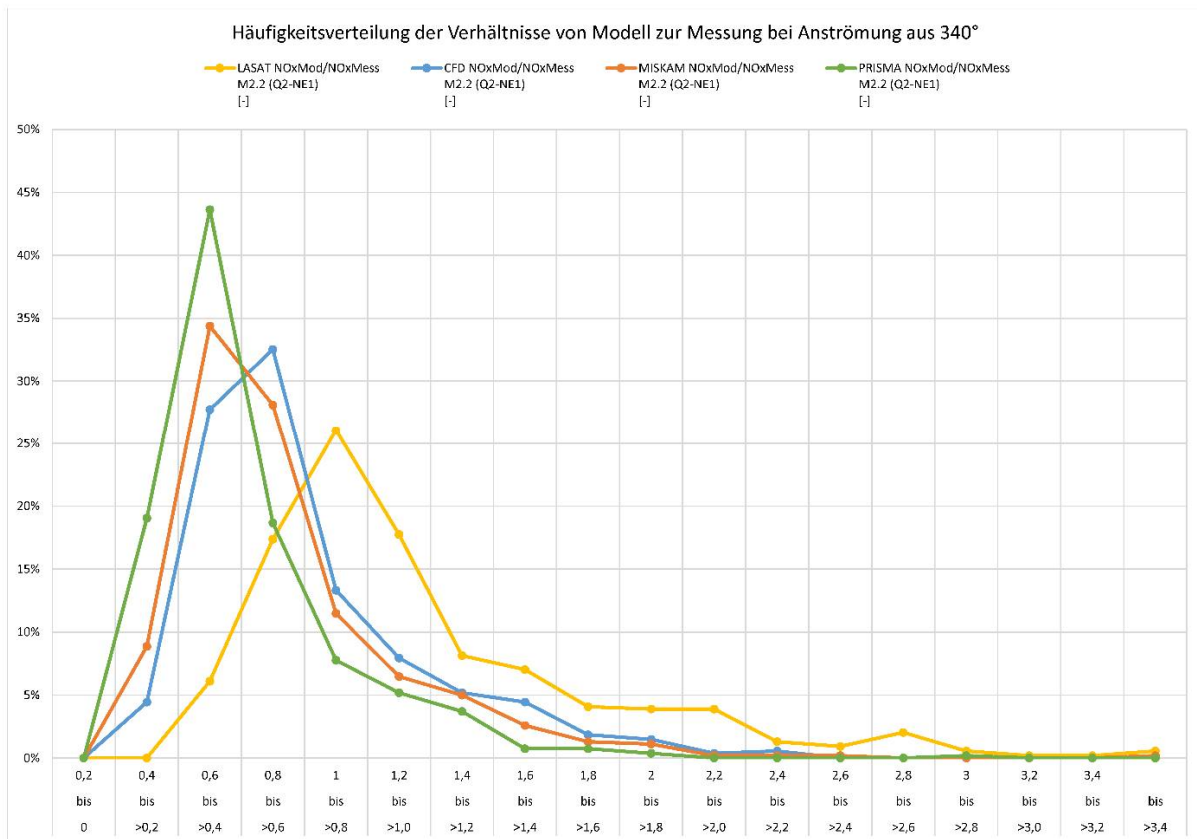
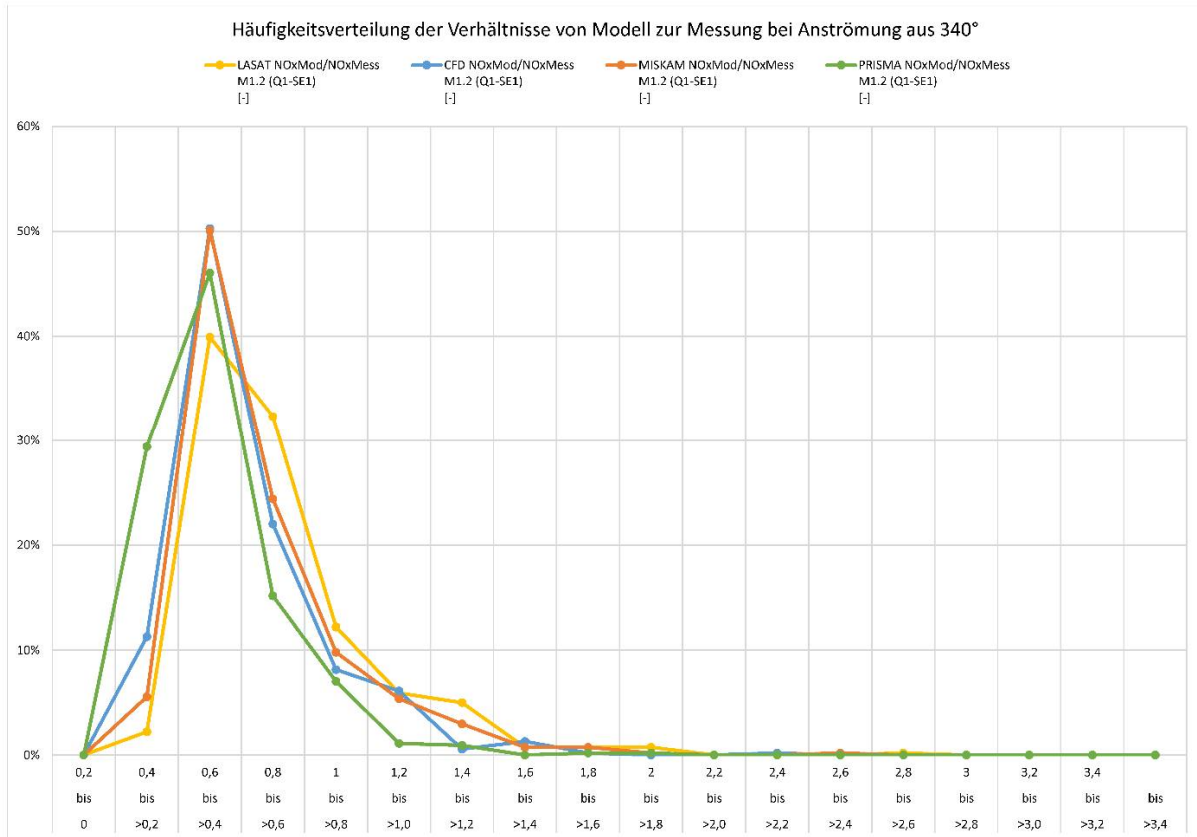


Bild 80: Häufigkeitsverteilung der Verhältnisse von berechneten und gemessenen NO_x-Konzentrationen an den Monitorpunkten der Querschnitte Q1 und Q2 bei Anströmung aus West (340°).

10.6 Vergleich Modellrechnungen mit

v_d

Mit den drei für den Vergleich ausgewählten Modellen wurden für die in Kap. 10.2 beschriebenen Randbedingungen zusätzlich Berechnungen durchgeführt, bei denen charakteristische Depositionsgeschwindigkeiten zur Parametrisierung der NO_x -mindernden Wirkung der TiO_2 -Beschichtung an der LSW berücksichtigt wurden. Dabei wurden aus den vorliegenden Laboruntersuchungen (s. Kap.9) drei unterschiedliche Depositionsgeschwindigkeiten für die Modellberechnungen abgeleitet:

- Der höchste Wert von 1,4 cm/s (Depositionsgeschwindigkeit für NO_x) entspricht in etwa dem Wert aus dem CEN-Reaktor für turbulente Strömung und eine hohe Bestrahlungsstärke.
- Der niedrigste Wert von 0,2 cm/s entspricht einem im ISO-Reaktor nach DIN 22197-1 (Laminarreaktor) ermittelten Wert mit schwacher Bestrahlungsstärke unter Standardbedingungen (entspricht einer diffusen Strahlung).
- Als dritter Wert wurde ein mittlerer Wert von 0,8 cm/s ausgewählt.

Bei diesen Vergleichsrechnungen mit Wirkung einer Depositionsgeschwindigkeit an der LSW ging es im Wesentlichen darum zu zeigen, ob von den Modellen eine ähnliche NO_x -Minderung bei identischen Randbedingungen prognostiziert wird. Dabei wird vereinfachend angesetzt, dass für die untersuchte senkrechte Anströmung an beiden LSW dasselbe v_d wirkt, d.h. unabhängig von der Lage zur Sonneneinstrahlung. Des Weiteren wurden, um weitere Erkenntnisse zu erhalten, modelltechnisch beide Querschnitte untersucht, da sich die Lage der Monitorpunkte an den jeweiligen Querschnitten Q1 und Q2 deutlich unterscheidet und auch die Querschnittsformen eine andere Charakteristik haben – in Realität wurde nur Querschnitt Q2 beschichtet.

In Tab. 9 sind die Ergebnisse der mit den einzelnen Modellen an den Monitorpunkten berechneten NO_x -Minderungen aufgrund einer TiO_2 -Beschichtung an den LSW zusammengestellt.

Für den Querschnitt Q1 (symmetrischer Querschnitt) ergeben sich in den Modellrechnungen bei senkrechter Anströmung aus Ost (160°) bzw. der Gegenrichtung aus West (340°) für den Monitorpunkt jeweils in Luv der leeseitigen Wand (M1.1 (Q1-SW1) bzw. M1.2 (Q1-SE1)) Minderungen zwischen 0,3 - 0,5% bei $v_d = 0,2$ cm/s; 0,6 - 2,3% für $v_d = 0,8$ cm/s und 1,1 - 4,0% bei $v_d = 1,4$ cm/s.

Für den unsymmetrischen Querschnitt Q2 ergeben sich in den Modellrechnungen teils etwas höhere, teils etwas niedrigere Minderungsraten. Die Minderungen liegen im Bereich von 0 – 1,6 für $v_d = 0,2$ cm/s; 0 - 3% für $v_d = 0,8$ cm/s und 0,3 - 4,3% für $v_d = 1,4$ cm/s.

Eine Systematik für die Höhe der berechneten NO_x -Minderung zwischen den Modellen, aber auch für die unterschiedlichen Querschnitte ist nicht zu erkennen.

Es ist aber festzustellen, dass die Lage der Monitorpunkte zu den LSW eine entscheidende Rolle spielt, um einen Minderungseffekt quantifizieren zu können. Mit zunehmender Entfernung der Monitorpunkte von einer beschichteten Wand nimmt die nachweisbare Deposition ab. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass genau diese Distanz der Monitorpunkte zur LSW im Bereich der beschichteten Wand der Grund ist, weshalb aus den Messdaten kaum eine Minderung der NO_x -Konzentration herausgelesen werden kann, die eindeutig auf Effekte der aufgetragenen Beschichtung zurückzuführen ist, da eine eventuelle Wirkung vollständig durch andere, nicht hinreichend genau spezifizierbare Effekte, überlagert wird.

Dieses etwas inkonsistente Bild bzgl. der Wirkung der Depositionsgeschwindigkeit v_d , das sich in den Modellergebnissen zeigt, lässt vermuten, dass ein Vergleich an den Monitorpunkten keine belastbare Aussage zulässt.

Die exakte Lage des Monitorpunktes zur Wand in dem jeweiligen Modell bzw. die genaue modelltechnische Umsetzung des Querschnitts beeinflussen maßgeblich das Ergebnis an dem Monitorpunkt. Diese Sensibilität gilt auch für die reale Situation. Je nach Lage des Messfühlers zur Wand bzw. des Abstandes zur Fahrbahn „spürt“ der Monitorpunkt den Einfluss einer Beschichtung mehr oder weniger stark. Dies macht deutlich, dass die Messfühleranordnung im Naturexperiment, die sich sowohl zwischen Querschnitt Q1 und Q2, aber auch auf der jeweiligen Ost- und Westseite unterscheidet, den Nachweis einer Wirkung der Beschichtung deutlich erschwert.

Um einen belastbareren Vergleich bezüglich der NO_x -Minderungswirkung aufgrund der TiO_2 -Beschichtung an den LSW zwischen den einzelnen Modellen zu haben, wurde zusätzlich eine Gesamtmassenbilanz erstellt. Hierzu wurde am leeseitigen Modellrand die Gesamtmasse für die Fälle mit unterschiedlicher Depositionsgeschwindigkeit bestimmt und mit dem Fall ohne Depositionsgeschwindigkeit verglichen. Aus dieser Gesamtbeurteilung ergibt sich der Prozentanteil, durch den

insgesamt die emittierte NO_x -Menge durch die Wirkung der LSW reduziert wird.

In Tab. 10 sind die Ergebnisse der Massenbilanz zusammengestellt. Bei einer niedrigen Depositionsgeschwindigkeit von 0,2 cm/s berechnen alle drei Modelle eine NO_x -Gesamtminderung von deutlich weniger als 1%. Bei der mittleren Depositionsgeschwindigkeit von 0,8 cm/s betragen die berechneten Minderungen maximal um 2% (Modell LASAT). Bei einer hohen Depositionsgeschwindigkeit

von 1,4 cm/s prognostizieren die Modelle eine Gesamtwirkung bei senkrechter Anströmung von maximal 3,6%. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich diese Reduktion lediglich auf die durch den Verkehr erzeugte NO_x -Zusatzbelastung bezieht. Unter Berücksichtigung der Hintergrundbelastung und der NO_x - NO_2 -Umwandlung würde sich die Wirkung des Katalysators unter den genannten Randbedingungen auf die NO_2 -Konzentration im Maximum auf weniger als 2% reduzieren.

Tab. 9: Berechnete prozentuale Minderung der NO_x -Konzentrationen an den Monitorpunkten bei drei unterschiedlichen v_d -Werten gegenüber dem Fall $v_d = 0$.

Minderungsfaktoren für die Konzentrationen an den Monitorpunkten in Bezug zu den Werten bei $v_d = 0$									
Depositionsgeschwindigkeit	$v_d = 0,2 \text{ cm/s}$			$v_d = 0,8 \text{ cm/s}$			$v_d = 1,4 \text{ cm/s}$		
Anströmung aus 160° (Ost)	PRISMA	LASAT	CFD	PRISMA	LASAT	CFD	PRISMA	LASAT	CFD
M1.1 (Q1-SW1)	0,2%	0,1%	0,3%	0,6%	1,9%	0,9%	1,1%	3,7%	3,0%
M1.2 (Q1-SE1)	0,5%	0,5%	0,3%	2,3%	2,3%	0,9%	3,8%	4,0%	1,9%
M2.1 (Q2-NW1)	0,2%	0,1%	0,3%	0,8%	1,7%	1,2%	1,3%	3,2%	1,8%
M2.2 (Q2NE1)	0,2%	1,6%	0,2%	0,9%	3,0%	0,6%	1,5%	4,3%	0,8%
Anströmung aus 340° (West)	PRISMA	LASAT	CFD	PRISMA	LASAT	CFD	PRISMA	LASAT	CFD
M1.1 (Q1-SW1)	0,5%	0,5%	0,3%	2,3%	2,3%	0,9%	3,8%	4,0%	1,9%
M1.2 (Q1-SE1)	0,2%	0,1%	0,3%	0,6%	1,9%	0,9%	1,1%	3,7%	3,0%
M2.1 (Q2-NW1)	0,0%	0,0%	0,1%	0,2%	0,0%	0,2%	0,3%	0,7%	0,3%
M2.2 (Q2NE1)	0,3%	1,5%	0,3%	1,1%	2,8%	1,2%	1,8%	4,1%	1,9%

Tab. 10: Gesamtmassenbilanz: berechnete prozentuale Minderung der NO_x-Konzentrationen (verkehrsbedingte Zusatzbelastung) bei drei unterschiedlichen v_d-Werten (zur Parametrisierung der photokatalytischen Wirkung der TiO₂-Beschichtung an den LSW) gegenüber dem Fall v_d = 0 (ohne Beschichtung).

Prozentuale Minderung der NO_x-Konzentrationen am Modellrand gegenüber den Werten bei v_d = 0			
	PRISMA	LASAT	CFD
Querschnitt 1 (symmetrisch): Anströmung aus 160° bzw. 340°			
v_d = 0,2 cm/s	0,15%	0,60%	0,29%
v_d = 0,8 cm/s	0,61%	2,15%	0,93%
v_d = 1,4 cm/s	1,03%	3,61%	1,41%
Querschnitt 2: Anströmung aus 160°			
v_d = 0,2 cm/s	0,18%	0,43%	0,30%
v_d = 0,8 cm/s	0,69%	1,82%	1,03%
v_d = 1,4 cm/s	1,16%	3,16%	1,57%
Querschnitt 2: Anströmung aus 340°			
v_d = 0,2 cm/s	0,24%	0,42%	0,30%
v_d = 0,8 cm/s	0,91%	1,96%	1,05%
v_d = 1,4 cm/s	1,52%	3,42%	1,59%

11 Modell für Online-Monitoring-Tool

Auswahl des Modells

Eines der Projektziele war es, ein geeignetes Modell auszuwählen, mit dem zum einen eine möglichst gute Übereinstimmung mit gemessenen Daten erzielt wird, zum anderen der Depositionsprozess an einer beschichteten Wand möglichst gut wiedergegeben werden kann und das drittens als Modell zur Einbindung in das Online-Monitoring-Tool geeignet ist.

Der Vergleich der einzelnen Modelle untereinander zeigt für die untersuchten Fälle Unterschiede, die unter anderem auf die unterschiedliche Modellphysik und die Parametrisierung turbulenter Größen (unter anderem bspw. sichtbar in der unterschiedlich starken Ausbildung der Nachlaufzone) zurückzuführen ist.

Für die im Rahmen dieser Studie untersuchten Berechnungsfälle mit senkrechter Anströmung zeigt keines der Modelle signifikante Vorteile.

Schräge Anströmungen, die im Rahmen von Voruntersuchungen durchgeführt wurden, offenbaren bei dem Modell LASAT gewisse Schwächen gegenüber den drei prognostischen Modellen (einschließlich dem Referenzmodell MISKAM). Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das in LASAT implementierte diagnostische Windfeldmodell zurückzuführen.

Bei dem Vergleich mit den Messungen sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen – auch hier erfolgte die Beschränkung auf die senkrechte Anströmung – nicht gravierend. Keines der Modelle zeigt signifikant bessere Übereinstimmungen im Vergleich zu den anderen Modellen. Tendenziell gibt es ein paar Situationen, bei denen das CFD-Modell und LASAT recht deutlich über- oder unterschätzen. Insgesamt geben die mikroskaligen Modelle MISKAM (Referenzmodell) und PRISMA die Realität in diesen Fällen etwas besser wieder.

Bei der Untersuchung der Auswirkung unterschiedlicher Depositionsgeschwindigkeiten zeigen alle drei Modelle, mit denen eine Depositionsgeschwindigkeit behandelt werden kann, eine ähnliche Wirkung.

Zusammenfassend kann folgende Bewertung des Modellvergleichs im Hinblick auf die Modellauswahl für das Online-Monitoring-System erfolgen:

- Die Modelle LASAT und CFD zeigen in ein paar Situationen größere Differenzen zu den

Messwerten als die Modelle MISKAM und PRISMA;

- Zwischen den beiden mikroskaligen Modellen zeigen sich keine signifikanten Unterschiede bei den Vergleichen;
- Von den beiden mikroskaligen Modellen bietet nur das Modell PRISMA die Möglichkeit die NO_x -mindernde Wirkung der TiO_2 -Beschichtung der LSW zu berechnen;

Unter Berücksichtigung dieser Punkte wurde das Modell PRISMA zur Erzeugung von Transmissionskoeffizienten (TMK) für das Online-Prognosetool ausgewählt.

Vergleich Modell – Messungen

Ergänzend zu den Auswertungen auf Basis der Halbstundenwerte (vgl. Kap. 10) wurden aus den mit dem ausgewählten Modell berechneten halbstündlichen Konzentrationswerten mittlere Konzentrationen für den gesamten Betrachtungszeitraum 2012-2013 berechnet und mit den Mittelwerten der Messdaten über denselben Zeitraum verglichen. Zusätzlich wurde ein Zeitraum ausgewählt, in dem die 14-Tage-Mittelwerte der Aktivmessungen und Passivmessungen eine gute Übereinstimmung zeigen (vgl. Bild 46 bis Bild 49), da für diesen Zeitraum davon ausgegangen werden kann, dass die Messungen das Konzentrationsniveau gut wiedergeben.

Für beide ausgewählten Zeiträume sind die Mittelwerte der berechneten und gemessenen NO_x - (Aktivmessungen, Berechnungen) und NO_2 -Konzentrationen (Aktivmessungen, Passivmessungen und Berechnungen) in Tab. 11 und Tab. 12 aufgeführt

Für den Mittelungszeitraum der zwei Jahre 2012 und 2013 (01.01.12 – 03.11.13) liegen die Abweichungen der NO_x -Konzentrationen zwischen Modell und Aktivmessung im Bereich von -31% (SE) bis +48% (NW), für den Zeitraum 07.03.2013-11.07.2013 zwischen -34% und 55%.

Werden die entsprechenden NO_2 -Konzentrationen betrachtet, dann fallen die Differenzen geringer aus, die Bandbreiten liegen zwischen -19% und 25% für die Aktivmessungen bzw. -20% und 17% für die Passivmessungen. Die Abweichungen zwischen den entsprechenden Mittelwerten von Aktivmessungen und Passivmessungen liegen im Bereich von -13% bis 2%. Diese Abweichungen können sowohl durch das andere Messverfahren als auch durch eine etwas andere Messfühlerposition hervorgerufen werden.

Vergleicht man diese Differenzen mit den nach der 39. BlmschV zulässigen Abweichungen zwischen Modellrechnungen und Messungen für NO₂ (30% für Jahresmittelwerte, 50% für kürzere Zeiträume),

dann kann der Vergleich zwischen Modellergebnisse und Messdaten unter Würdigung aller diskutierten, möglichen Einflussfaktoren insgesamt als sehr gut eingestuft werden.

Tab. 11: Vergleich der mittleren NO_x-Konzentrationen für die Zeiträume 01.01.2012–03.11.2013 und 07.03.2013–11.07.2013, ermittelt aus den Halbstundenwerten der Modellergebnisse (PRISMA) und der Aktiv-Messungen.

NO _x -Mittelwerte					
01.01.12 - 03.11.13		SW Mittelwerte	SE Mittelwerte	NW Mittelwerte	NE Mittelwerte
Modell	Berechnung	307,5	296,9	402,3	300,0
Messung	Aktiv	252,4	432,4	272,6	226,3
	Diff. (Modell/Aktiv)	22%	-31%	48%	33%

07.03.13 - 11.07.13		SW Mittelwerte	SE Mittelwerte	NW Mittelwerte	NE Mittelwerte
Modell	Berechnung	288,8	291,1	453,1	311,0
Messung	Aktiv	266,5	443,0	292,0	235,6
	Diff. (Modell/ Aktiv)	8%	-34%	55%	32%

Tab. 12: Vergleich der mittleren NO₂-Konzentrationen für den Zeiträume 01.01.2012–03.11.2013 und 07.03.2013–11.07.2013 ermittelt aus den Halbstundenwerten der Modellergebnisse (PRISMA), der Aktiv-Messungen und der Passiv-Messungen.

NO ₂ -Mittelwerte					
01.01.12 - 03.11.13		SW Mittelwerte	SE Mittelwerte	NW Mittelwerte	NE Mittelwerte
Modell	Berechnung	91,1	88,6	112,3	89,4
Messung	Aktiv	85,2	109,1	89,6	79,7
	Diff. (Modell/Aktiv)	7%	-19%	25%	12%
Messung	Passiv	93,2	110,1	96,3	91,1
	Diff. (Modell/Passiv)	-2%	-20%	17%	-2%
Messung	Diff. (Aktiv/Passiv)	-9%	-1%	-7%	-13%

07.03.13 - 11.07.13		SW Mittelwerte	SE Mittelwerte	NW Mittelwerte	NE Mittelwerte
Modell	Berechnung	87,0	87,1	124,0	92,2
Messung	Aktiv	99,4	120,5	105,2	89,9
	Diff. (Modell/ Aktiv)	-12%	-28%	18%	3%
Messung	Passiv	97,7	116,4	102,8	92,0
	Diff. (Modell/Passiv)	-11%	-25%	21%	0%
Messung	Diff. (Aktiv/ Passiv)	2%	3%	2%	-2%

Übergabe der Transmissionskoeffizienten (TMK)

Mit dem Modell PRISMA wurden für 10°-Anströmrichtungen (d.h. insgesamt 36 Anströmrichtungen) bei einer (Referenz-) Anströmwindgeschwindigkeit und einer Einheitsemission pro Fahrspur Berechnungen durchgeführt.

Aus den Modellrechnungen wurde im Bereich der Messfühler (Monitorpunkte) für jede Fahrspur getrennt eine Immissionskonzentration $I_{m,f}$ ermittelt, die mit der im Modell vorherrschenden Anströmwindgeschwindigkeit u_m und der Modellemission für jede Fahrspur $E_{m,f}$ normiert wurde. Die Anströmgeschwindigkeit im Modell wurde in derselben Höhe wie die Anemometerhöhe in der Natur ermittelt. Diese so genannten Transmissionskoeffizienten TMK, d.h. pro Monitorpunkt 36 (Anströmrichtungen) \times 6 (Fahrspuren) = 216 TMK, wurden in das Online-Monitoring-System integriert.

Zur Ermittlung der Immissionskonzentration an einem Monitorpunkt zu einem bestimmten Zeitpunkt wird für die zu diesem Zeitpunkt gemessene Anströmrichtung der TMK für diese Anströmrichtung aus der Datenbank ausgewählt, mit der tatsächlich zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden Windgeschwindigkeit und der für diesen Zeitpunkt berechneten Emissionen pro Fahrspur $E_{ber,f}$ entnormiert. Die Summe über die Immissionsbeiträge jeder Fahrspur an der Position des jeweiligen Messfühlers ist die berechnete Immissionszusatzbelastung I_{MP} :

$$I_{MP} = \sum_{f=1}^{f=6} I_{m,f} \cdot \frac{u_m}{E_{m,f}} \cdot \frac{E_{ber,f}}{u_n}$$

Die berechneten Immissionskonzentrationen werden mit dem ebenfalls zum Betrachtungszeitpunkt

vorherrschenden Hintergrundwert der Messstation Lingen überlagert. Das Ergebnis nach dieser kompletten Umrechnung ist für den betrachteten Zeitpunkt und die vorherrschende Anströmsituation der stundenfeine Wert der NO_x -Gesamtbelastung an dem gewünschten Monitorpunkt.

Aufgrund der notwendigerweise pragmatisch gewählten Vorgehensweise zur Berücksichtigung der Depositionsgeschwindigkeit bei den Modellberechnungen (vgl. Kap. 9.3 und Kap. 10.6) wurde auch für das Online-Monitoring-System ein pragmatischer Ansatz gewählt.

Die Berücksichtigung der NO_x -mindernden Wirkung der TiO_2 -Beschichtung an der LSW am Standort Nord wurde für das Online-Monitoring-System folgendermaßen festgelegt:

- Die Wirkung tritt nur im Tagzeitbereich bei einer UV-Strahlung größer 10 W/m^2 auf
- Die Wirkung wird in Anlehnung an die Ergebnisse in Tab. 9 und Tab. 10 pauschal auf 1,5% NO_x -Minderung gesetzt.
- Eine weitere Differenzierung der Minderungswirkung z.B. nach Höhe der UV-Strahlung oder Feuchte wird aktuell nicht berücksichtigt, da die vorliegenden Ergebnisse (vgl. Kap. 9) keine eindeutigen Aussagen zulassen.

Zur Berechnung der NO_2 -Konzentrationen auf Basis der ermittelten NO_x -Konzentrationen müssen die photochemischen Umwandlungsprozesse berücksichtigt werden. Hierfür wird im Online-Monitoring-System der Ansatz nach Romberg (ROMBERG 1996), aktualisiert nach (BÄCHLIN 2008) verwendet.

12 Online-Monitoring-System

12.1 Randbedingungen

Ziel des Online-Monitoring-System ist es, stündliche Daten der Online-Monitoring-Messstationen zeitnah zu übernehmen, darzustellen und ergänzend Emissionen und die Immissions-Zusatzbelastung/-Gesamtbelastung für NO_2 für die vier Messstationen zu berechnen.

Da die Messungen an der A1 Teststrecke Ende September 2014 beendet wurden, wird zum Demonstrationsbetrieb des Monitoring-Systems auf die historischen Zeiträume zurückgegriffen, für die Daten vorliegen. Der Datenzugriff erfolgt über die Datenbanken, die die vorliegenden Messwerte enthalten. Es ist aktuell der komplette validierte Datenstand für den gesamten Zeitraum 29.07.2011 bis 30.09.2014 hinterlegt, der von der BASt zum Stand 11.12.2014 zur Verfügung gestellt wurde.

Die Realisierung des Online-Monitoring-Systems erfolgte auf Basis von Microsoft .NET Framework 4.5.1 und dem Datenbanksystem SQL-Server 2014. Die Webseiten werden dynamisch generiert (ASP.NET) und aus einer hinterlegten und permanent gepflegten Datenbank mit Informationen versorgt. Das Monitoring-Tool wird auf einem Server betrieben, der vom Anwender über einen gängigen Internet-Browser über eine Zugangskontrolle (user/password) angesprochen werden kann.

Das Online-Monitoring-System ist so flexibel gestaltet, dass es (nach entsprechender Anpassung der integrierten standortspezifischen Daten) auch für andere Untersuchungen und Messstandorte eingesetzt werden kann.

12.2 Konzept

Ein Aspekt des Monitoring-Systems ist es, die Berechnung von Immissionen für die vier Monitorpunkte auf der Basis eines Modells zu ermöglichen. Grundsätzlich gibt es dazu die zwei Möglichkeiten

- Online-Betrieb eines Immissionsmodells oder
- Berechnung der Immissionen auf Basis einer Transmissionskoeffizienten-Datenbank, in der die Ergebnisse von vorkalkulierten Berechnungen mit dem Immissionsmodell abgelegt sind.

Der Vorteil des Transmissionskoeffizienten-Systems ist es, dass die berechneten stündlichen Im-

missionskonzentrationen in kürzester Zeit vorliegen und die Software vergleichsweise einfach aufgebaut werden kann. Dabei kommt es zu keinem Qualitätsverlust gegenüber dem direkten Online-Lauf eines Modells, sofern die abgelegten Transmissionskoeffizienten in ausreichender Differenzierung nach Windrichtungsklasse, Strahlungsintensität etc. vorab ermittelt wurden.

Für die Realisierung des Monitoring-Systems wurde entschieden, dass die Immissionsberechnungen innerhalb des Online-Monitoring-Systems auf der Basis einer vorab erstellten Transmissionskoeffizienten-Datenbank (d.h. einer Datenbank mit vorab berechneten (und normierten) Konzentrationsfeldern) erfolgen sollen.

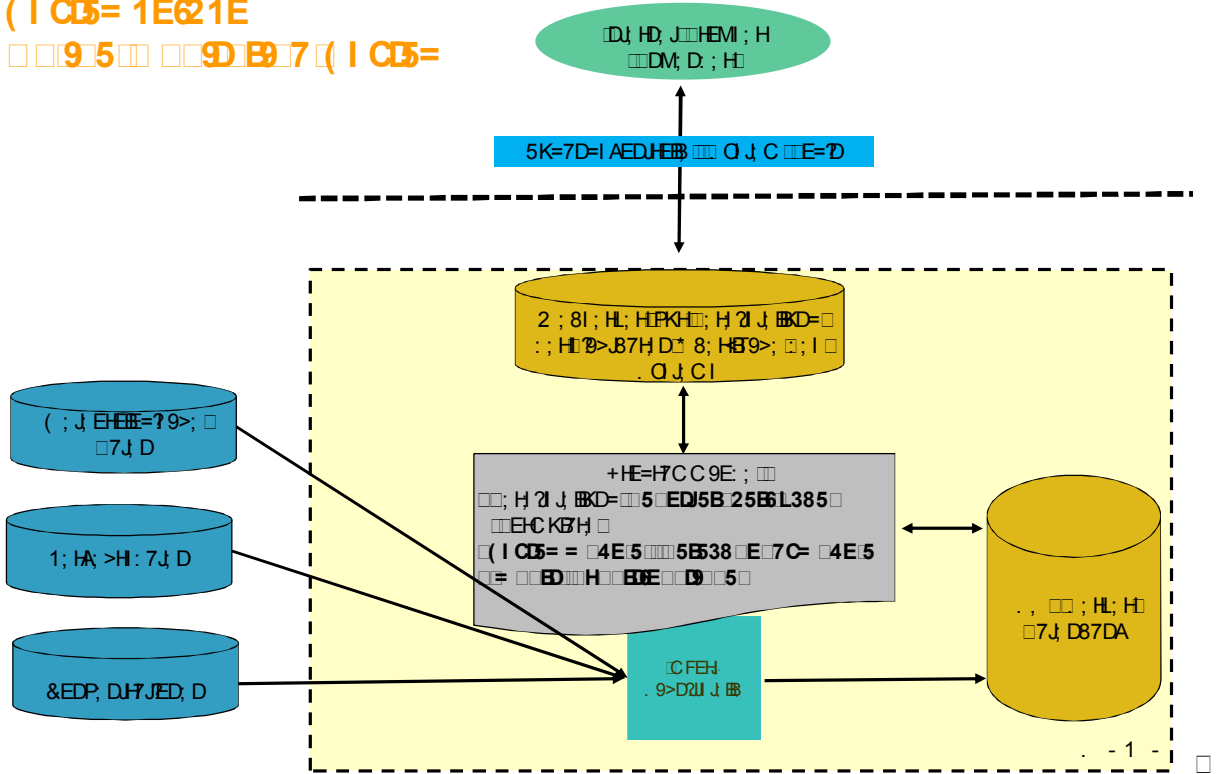
Wesentliche Systemmodule des Online-Monitoring-Systems sind:

- Auswahl des Betrachtungszeitraums
- Schnittstelle zum Einlesen von aktuellen Luftschadstoff-Konzentrationen von den vier Monitorpunkten und der meteorologischen Daten von der Meteorologie-Station, ggfs. einer Hintergrund-Messstation und der Verkehrsdaten;
- Berechnung stündlicher Emissionen (auf der Basis einer vorab für alle Jahresstunden erstellten Basisdatenbank bezüglich der Verkehrsdaten oder auf Basis von aktuellen stündlichen Daten zu den Verkehrsstärken);
- Berechnung der stündlichen Immissionen (NO_x , NO_2) für die 4 Monitorpunkte (d.h. Auswahl der Transmissionskoeffizienten in Abhängigkeit von Windrichtung und Strahlung, Entnormierung unter Berücksichtigung von Windgeschwindigkeit und Emissionen);
- Darstellung und Ausgabe der Ergebnisse (Messdaten (Konzentrationen und meteorologische Parameter), Verkehrsdaten, berechnete Emissionen und Immissionen (verkehrsbedingte Zusatzbelastung, Gesamtbelastung) und Vergleich Messung – Rechnung).

Eine Übersicht des Systemaufbaus zeigt Bild 81. Es ist darin der externe Zugang des Anwenders über einen Internet-Browser gekennzeichnet. Die zentralen Bausteine des Systems (gelber Block in Bild 81) sind der Webserver, der die sichtbare Oberfläche des Systems bereitstellt, die interne SQL-Server-Datenbank und die internen System-/Berechnungsmodule. Zusätzlich dargestellt ist die Schnittstelle zum Einlesen der externen aktuellen Messdaten. Da aktuell keine Daten mehr extern erfasst werden, ist diese Schnittstelle im Online-Monitoring-System nicht aktiv. Die kompletten Daten sind in den Datenbanken enthalten.

(I C5= 1E21E

□□95□□ □□9D B7 (I C5=



□B □□□□ &EDP, FJ; O J, C7K<87K< DEB; (ED2EH-D=□ O J, C □

□

□? □EB; D; D □15 □21 □5 □□ D. □C □ O J, C □D; □ =H? H □

□□ 7J D87DA □□ 5B 58 EC415 □□□□ JMD: B9>; □1; H; A; >H I JTH; D FHE □□7>HP, K=7H JKD: □□7>H I J ? < D □

□□ 7J D87DA □□ = 9CC9 □□ C61 □ D B5 □□□9>7H7AJ H J2 I 9>; □ C ? I ? EDI <7AEH D FHE □□7>HP, K=7H JKD: □ □; PK=I (7>H I E G L □□ KDAJED, D □□: ? □□; H 9>DKD=□ : ; H C ? I ? ED; D; HEB J7K < JKD; ; D87I ? [KD; H 1; H; D: KD=□; H; DJ FH 9>; D; ; D1; HA >H: 7 □ J D □

□□ 7J D87DA □□ 5CC415 □□□□ : □□□7J D87DA □; H H; 8D? I ; □; H □K < J 9>: I JE < □KD: □C; J EHE □ EE=?9>; D (; I I KD=; D □7D □; ; D □ < V D < (ED2EH □ . J7JED; D □

□□ 7J D87DA □□) B I □ C= 9CC9 □ C □□ 568J95 □ 15 □□□ DEHC ? H; □ &EDP, DJ7JED, D □ < V H : ? □ L ? H (ED2EH-D=□ J7JED; D □

□□ 7J D87DA □□ 9 15 B 7 EE □ 4 □□□ J5 □ B I □ 9 □ CG5B □ 15 □

□□ 7J D87DA □□ E7 52 □ 9CC5 □□ 7H □ D: □ 7B □ H B □ L7D; D □□ 7J D < V H; ; D7KI =; MT>B; D □□; J79> □ JKD=I P, 2H7KC □; D >7B; D □□1; HA >H: 7J D □□8; □ H 9>D; J □ C ? I ? ED; D □ (; I I: 7J D □ &EDP, DJ7

JED; D □KD: □ (; J EHEE=? □□□ C C ? I ? ED; D □7KI □ (E ; B H 9>DKD=□

D; HD; M; H; D □ ? □ DEJM; D: ?; D □□; H 9>DKD=; D □ D □ : ; D < EB; D; D (I C5 = □ 4E 5 □□ KH 9>; < V > H □

□□ □; H 9>DKD=□; H I JMD: B9>; D □ C ? I ? ED; D □7K < □7I ? □; H I JMD: B9>; D □1; HA >H: 7J D KD: 9>7 □ H7AJ H I J2 9>; D □ C ? I ? EDI <7AEH D □ □ ? □ FHE □ □; PK=I (7>H I E H B =; D □KD: □ G □□ KDAJED; D □

□□ □; H 9>DKD=□ : ; H I JMD: B9>; D □ □ C C ? I ? ED; D □ □) * 3 □□□) * □ 5KI 7JP8; B I JKD=□□□; I 7C J8; B I □ JKD=□ < V H ? □ ? □ H (ED2EH-D=□ J7JED; D7K < □7 □ I ? □; H; H7DI C ? I ? EDI AE; < P? □; D □□ 7J D87DA □ KD: □7AK; B H C; J EHEE=?9>; D □□ 7J D □KD: □ C ? I ? ED; D □

□□ 1; H B 9>□; H8; H 9>D; J D I JMD: B9>; D □ C C ? □ I ? ED; D □ C 2 □; D □ DJ FH 9>; D; ; D (; I I: 7J D □

□□ □K8; H 2KD=□; H H; 8D? I ; □ PKH □□ 7H I J BKD=□ 8PM □ PKC □ NFEH □

2 ; I; D EB>; (38 □ 9CC5 □ 5 □□ D: □

□□ . 9>D2U J B D < V H; ; D □ C FEH; N; H; H7AK; B H (; I I: 7J D □ C; J EHEE=?9>; □□ 7J D □KD: □ &ED □ P; DJ7JED; D □□ KD: □; N; H; H 7AK; B H 1; H A; >H: 7J D □□□ ? I ; □ D: □ 7AK; B D 9> J D; =H? H □ : 7A; D; □ DJ FH 9>; D; ; D; N; H; D □□ 7J D □ PKH □ 1; H V =KD=□ J >; D □

- Schnittstelle für den Export der berechneten und aufbereiteten Ergebnisse für die vier Monitoring-Stationen.

12.3 Umsetzung

Die Benutzeroberfläche des Monitoring-Systems als Schnittstelle zum Anwender ist von zentraler Bedeutung. Sie ist benutzerfreundlich gestaltet und bietet flexible Auswahlmöglichkeiten, um die unterschiedlichen Daten in einer übersichtlichen Form auszuwählen, ggfs. Berechnungen durchzuführen und die Ergebnisse darstellen.

Folgende Auswahlmöglichkeiten werden dem Anwender angeboten:

- Auswahl des Betrachtungszeitraums
- Auswahl der Daten/Parameter
- Durchführung von Berechnungen
- Aufbereitung und Darstellung der Ergebnisse

Über die Menüpunkte „**Auswahl Betrachtungszeitraum**“ und „**Auswahl Daten/Parameter**“ kann der Anwender individuell auswählen, welche Daten für welchen Zeitraum für die vier Monitoring-Stationen und die Meteorologie-Station berechnet bzw. angezeigt werden sollen.

Betrachtungszeitraum

Die Möglichkeit der Auswahl des Betrachtungszeitraums, für den die Daten dargestellt werden sollen, ist flexibel realisiert. Es kann über eine Kombination von Tag (Kalendertag) und Uhrzeit der Beginn und das Ende des Zeitraums festgelegt werden, für den alle weiteren Aktionen durchgeführt werden.

Daten

Unter diesem zentralen Punkt werden weitere Unterpunkte angezeigt, für die teilweise verschiedene Auswahlmöglichkeiten bestehen.

Verkehrsdaten:

- Auswahl der stündlichen Verkehrsdaten differenziert nach Fahrzeugart und Fahrstreifen aus der Basisdatenbank;
- Einlesen von externen Online-Verkehrsdaten (inaktiv);

Messdaten:

- Auswahl der Daten für die vier Monitoring-Stationen; dies sind alle relevanten Parame-

ter, die gemessen wurden (z.B. NO_x- und NO₂-Konzentrationen), außerdem für die Meteorologie-Station die relevanten meteorologischen Daten (z.B. Windrichtung/ -geschwindigkeit, Strahlung); es sind jeweils Stundenwerte vorhanden;

- Auswahl der NO_x- und NO₂-Hintergrundbelastungswerte; es sind Stundenwerte der niedersächsischen Hintergrundmessstation Emsland/Lingen (LNCC) hinterlegt;

Durchführung von Berechnungen

Wenn unter dem Menüpunkt **Auswahl Daten/Parameter** die Auswahlmöglichkeiten **Emissionen** und **Immissionen - Modelldaten** angeklickt wurden, dann werden die folgenden Berechnungen für alle Stunden im Betrachtungszeitraum durchgeführt:

- Berechnung der **stündlichen Emissionen** auf Basis der vorliegenden Emissionsfaktoren und stündlichen Verkehrsdaten (über charakteristische qv-Funktion werden zunächst in Abhängigkeit der stündlichen Verkehrsstärken für jede Stunde charakteristische mittlere Geschwindigkeiten für den Leicht- und Schwerverkehr berechnet; diese werden bei der Ermittlung des Level of Service (relevant für die Auswahl der Emissionsfaktoren) für jede Stunde bei der Emissionsberechnung berücksichtigt);
- Berechnung der **stündlichen Immissionskonzentrationen** für NO_x und NO₂ (verkehrsbedingte Zusatzbelastung (über die Korrelationskoeffizienten und die aktuellen Daten zu den Emissionen und der Meteorologie) und Gesamtbelastung);

Aufbereitung der Ergebnisse

In dem Menüpunkt „**Auswahl Ergebnisse**“ können die Dateninhalte ausgewählt werden, die in Form von Diagrammen (Zeitreihen) dargestellt werden. Es besteht die Möglichkeit zeitgleich vier Diagramme auf dem Bildschirm darzustellen, wobei in jedem Diagramm 1 oder 2 verschiedene Daten/Parameter angezeigt werden können.

Typischerweise werden die ausgewählten Daten für die vier Luftschadstoff-Messstationen und zusätzlich z.B. Daten der meteorologischen Messstation oder die Verkehrsdaten dargestellt.

Zusätzlich ist der Export von ausgewählten Daten nach Excel möglich.

12.4 Datenbanken

Im Online-Monitoring-System sind verschiedene Datenbanken integriert, die die zentrale Datenbasis darstellen und im Folgenden beschrieben werden.

Datenbank Verkehrsdaten

In dieser Datenbank sind die stündlichen Verkehrsdaten, die wie in Kap. 5 beschrieben ermittelt wurden, pro Fahrstreifen und Fahrzeugkategorie für die Jahre 2011 bis 2014 abgelegt.

Da keine geeigneten Online-Verkehrsdaten zur Verfügung stehen, die direkt verwendet werden könnten, wurde hier eine Verkehrsdatenbasis für alle betrachteten Jahre vorab erstellt und steht im Monitoring-Tool als Datenbank zur Verfügung.

Abhängig vom aktuell ausgewählten Betrachtungszeitraum werden die Verkehrsdaten aus dieser Datenbasis selektiert und als Basis zur Emissionsberechnung verwendet.

Prinzipiell ist es zukünftig (durch eine entsprechende Anpassung der Einleseschnittstellen/-funktionen im Programm) möglich, alternative Online-Verkehrsdaten einzulesen und statt der vorhandenen Werte zu verwenden.

Datenbank Emissionsfaktoren

Die Emissionsfaktoren für die relevanten Verkehrssituationen (vgl. Kap.6) sind für die Jahre 2011 – 2014 in einer Tabelle abgelegt.

Diese werden zur Berechnung der aktuellen stündlichen Emissionen ausgehend von den stündlichen Verkehrsstärken (pro Fahrzeugkategorie und Fahrstreifen) verwendet. Die Bestimmung des Level of Service (LOS) erfolgt dabei auf Basis charakteristischer qv-Funktionen und der stündlichen Verkehrsstärken.

Im Ergebnis liegen für den aktuell ausgewählten Zeitraum die stündlichen Emissionen für die Schadstoffe NO_x und NO₂ vor.

Datenbank Messungen (Konzentrationen und meteorologische Parameter)

Es sind alle Ergebnisse (28.07.2011 – 30.09.2014) der Messungen an den fünf Stationen in der Datenbank enthalten:

- NO₂, NO, NO_x, Ozon für die Luftschadstoff-Messstationen
- Temperatur, Feuchte, Luftdruck, Windgeschwindigkeit und -richtung, Niederschlag, Globalstrahlung an der Meteorologie-Station

Datenbank Transmissionskoeffizienten

In dieser Datenbank sind die Transmissionskoeffizienten in 10° Segmenten für alle vier Monitorpunkte abgelegt (vgl. Kap. 11).

Datenbank Vorbelastungswerte

Diese Datenbank enthält die stündlichen Konzentrationswerte für NO₂ und NO_x der Hintergrund-Messstation Emsland/Lingen (LNCC) für die Jahre 2011 bis 2014.

Datenbank Ergebnisse für aktuell ausgewählten Zeitraum

In dieser Datenbank werden die Ergebnisse für den ausgewählten Betrachtungszeitraum zusammengeführt. Dies können je nach getroffener Auswahl die folgenden Daten sein:

- Verkehrsdaten
- Emissionen (nur wenn Berechnung ausgewählt wurde)
- Immissionen – Modellrechnung (nur wenn Berechnung ausgewählt wurde)
- Hintergrund-Konzentrationen (nur wenn Immissions-Modellrechnung ausgewählt wurde)
- Messdaten – Konzentrationen der vier Luftschadstoff-Messstationen
- Messdaten – Meteorologie der Meteorologie-Station

12.5 Bedienungsanleitung

Das Online-Monitoring-System kann über einen Browser angesprochen werden. Über ein Login (user und password) wird der Zugang ermöglicht (vgl. Bild 82).

Der Startbildschirm des Tools (vgl. Bild 83) zeigt alle relevanten Auswahlmöglichkeiten, dies sind die Seiten

- Zeitraum
- Daten
- Berechnung
- Ergebnisse
- Download

Auf der Seite Zeitraum (vgl. Bild 84) kann ein beliebiger Zeitraum zwischen Beginn und Ende der Messungen (28.07.2011 bis 29.09.2014) ausgewählt werden. Für diesen ausgewählten Zeitraum werden alle weiteren Aktionen durchgeführt.

Auf der Seite Daten (vgl. Bild 85) ist die Möglichkeit vorgesehen sowohl für die Messdaten als auch für die Verkehrsdaten Werte aus der vorliegenden (historischen) Datenbank zu entnehmen oder neue Online-Daten einzulesen. Letztere Option ist nicht aktiviert, da die Messungen an der Teststrecke bereits beendet sind und hier ausschließlich auf die vorliegende Datenbank zurückgegriffen werden kann.

Auf der Seite Berechnungen (Bild 86) besteht die Möglichkeit auszuwählen, ob für den ausgewählten Zeitraum Berechnungen der Emissionen und Immissionen (Modell) durchgeführt werden sollen.

Die Visualisierung der Daten des ausgewählten Zeitraums erfolgt auf der Seite Ergebnisse (vgl. Bild 87). Es besteht die Möglichkeit, gleichzeitig vier Diagramme mit jeweils zwei Parametern darzustellen.

Zusätzlich besteht auf der Seite Download die Möglichkeit, ausgewählte Daten nach Excel zu exportieren (Bild 88).

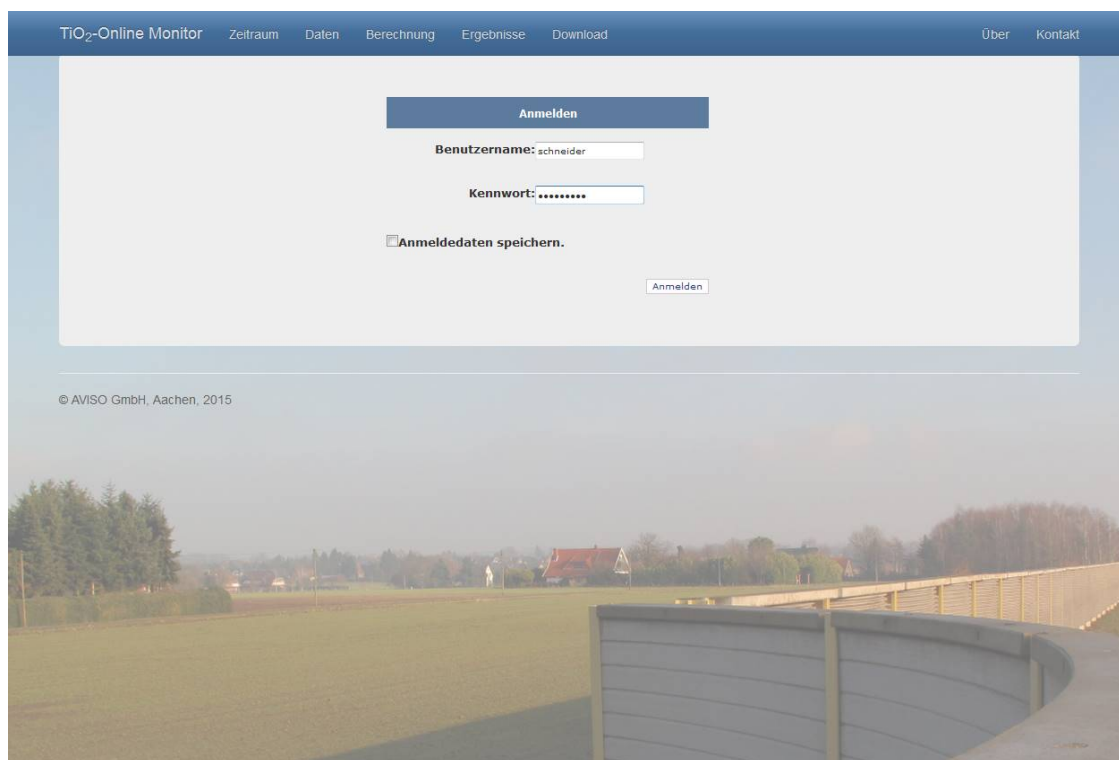


Bild 82: Login-Bildschirm Online-Monitoring-System.



Bild 83: Startbildschirm Online-Monitoring-System.

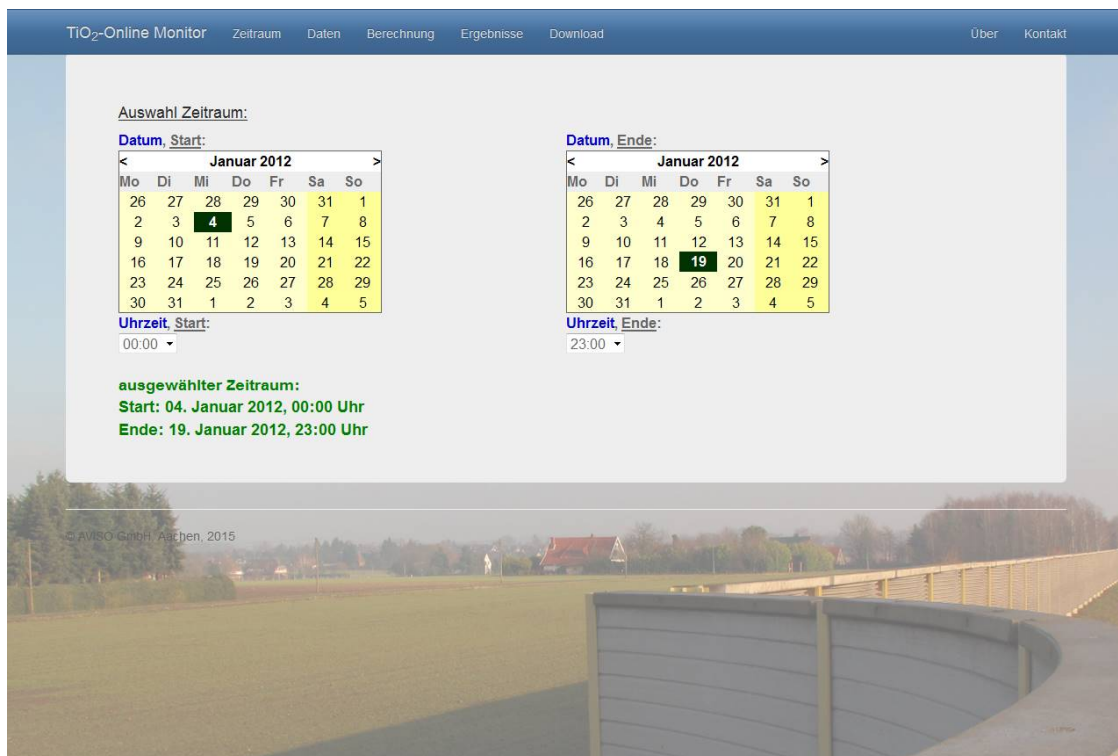


Bild 84: Bildschirm Auswahl Betrachtungszeitraum.

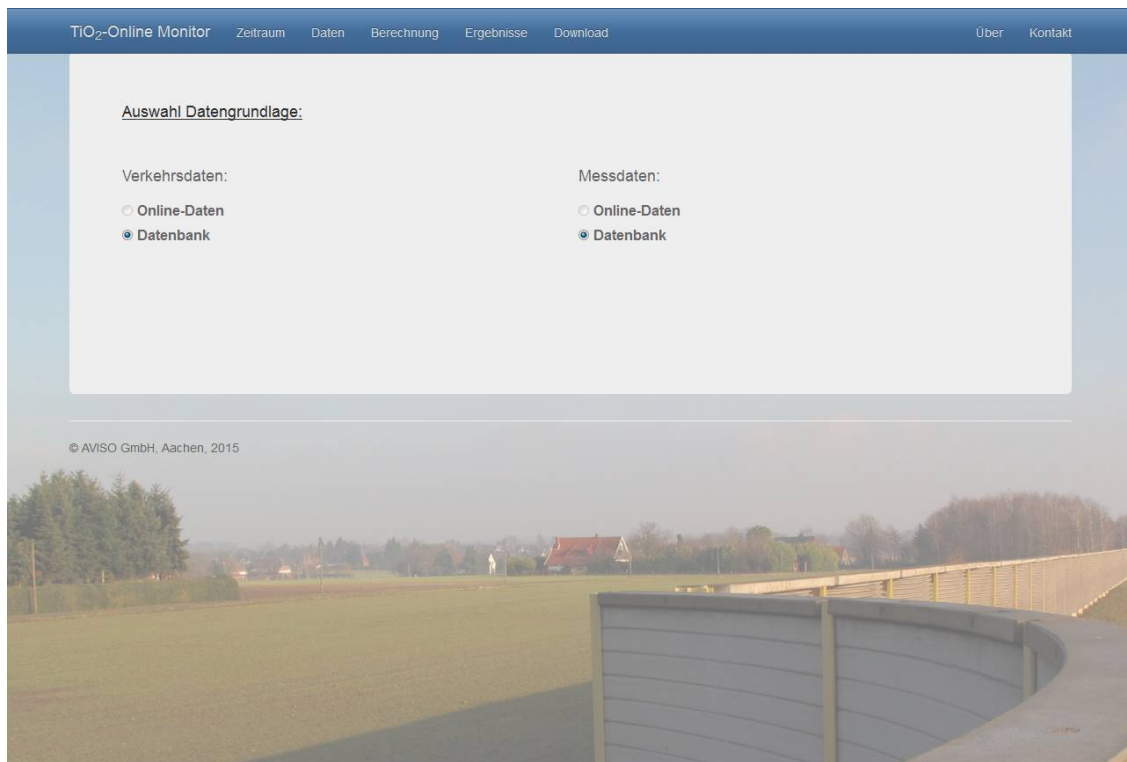


Bild 85: Bildschirm Auswahl Daten.

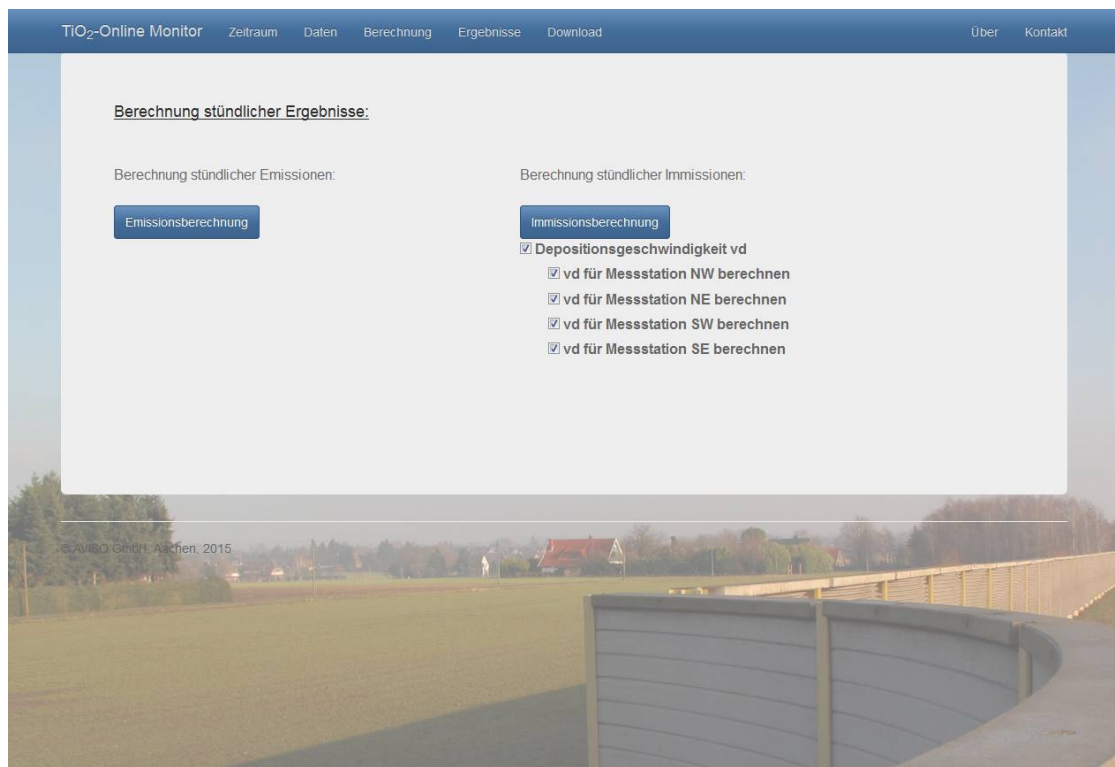


Bild 86: Bildschirm Durchführung Berechnungen.

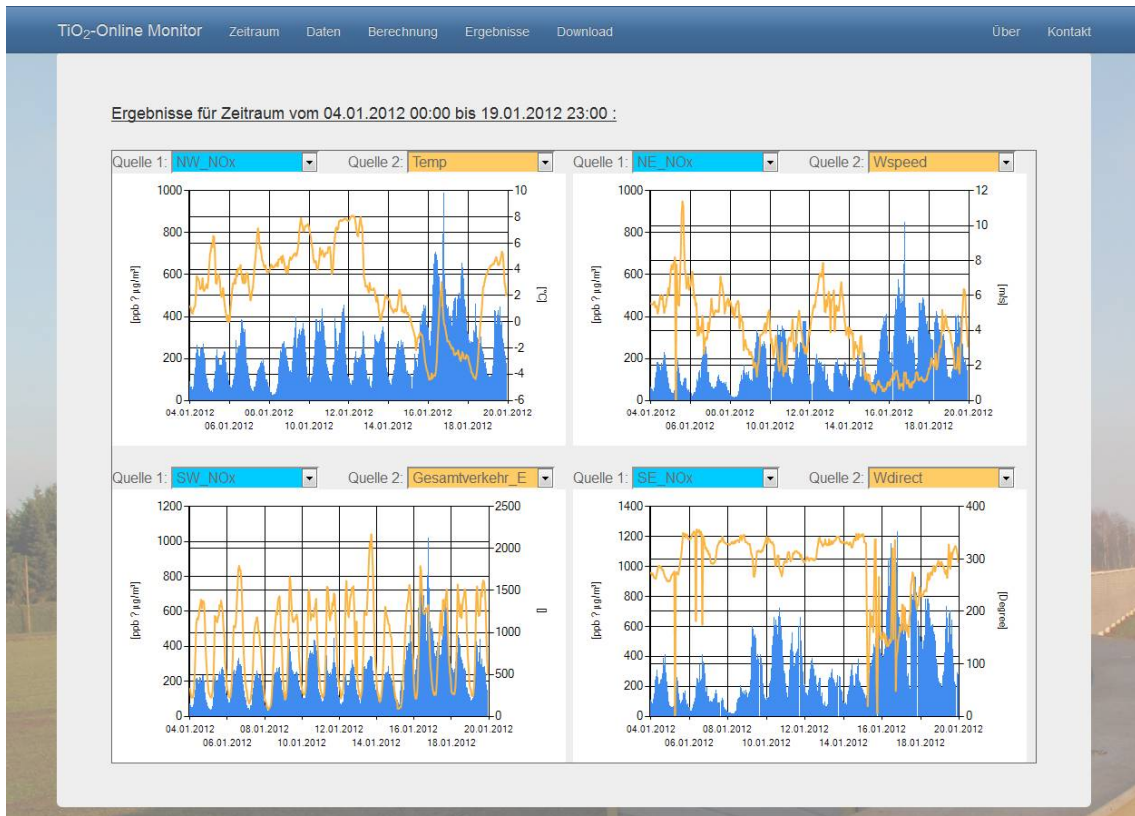


Bild 87: Bildschirm Darstellung Ergebnisse.

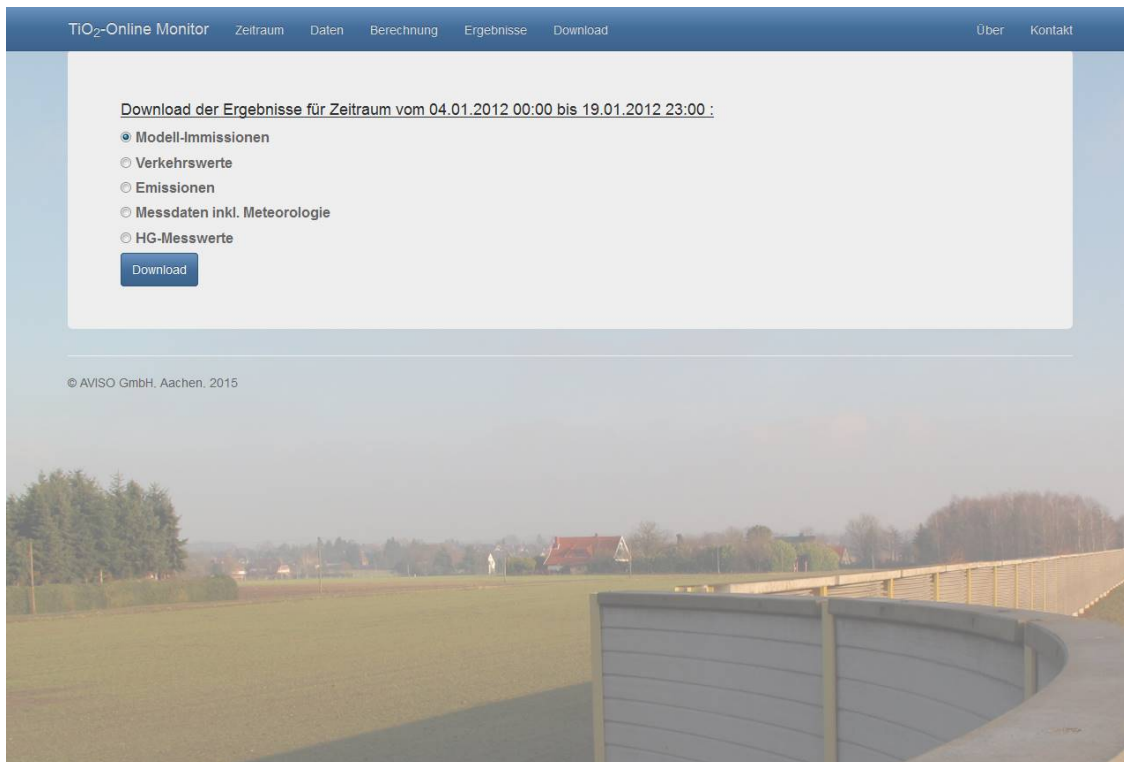


Bild 88: Bildschirm Darstellung Download.

12.6 Anwendungsbeispiel

Im Online-Monitoring-System sind aktuell die historischen Daten der Messungen an der Teststrecke A1 (28.07.2011 – 29.09.2014) enthalten, die abgerufen werden können. Es ist auch möglich für beliebige Zeiträume in den Jahren 2012 – 2013 (dies entspricht dem Auswertzeitraum, für den in diesem Projekt die Analysen und Berechnungen durchgeführt wurden) Modelldaten, d.h. Emissionen und Immissionen, zu berechnen.

Mit dem Online-Monitoring-System wurden für ausgewählte Zeiträume Immissionsberechnungen durchgeführt und die mittleren Konzentrationen für diese Zeiträume mit den entsprechenden Werten der Messungen verglichen.

Zum einen wurden die Berechnungen für den kompletten Zeitraum 01.01.2012-31.12.2013 durchgeführt. Analog zu Kap.11 wurde zusätzlich ein Zeitraum ausgewählt, in dem die 14-Tage-Mittelwerte der Aktivmessungen und Passivmessungen eine gute Übereinstimmung zeigen (vgl. Bild 46 bis Bild 49), da für diesen Zeitraum davon ausgegangen werden kann, dass die Messungen das Konzentrationsniveau gut wiedergeben.

Innerhalb der betrachteten Zeiträume werden für alle Stunden, für die an einer der Messstationen keine Werte vorliegen (vgl. Kap.7.2.1), auch keine Modellwerte im Online-Monitoring-Tool berechnet.

Für beide ausgewählten Zeiträume wurden die Mittelwerte der berechneten und gemessenen NO_x - und NO_2 -Konzentrationen aus den Stundenwerten ermittelt. In Tab. 13 sind die Ergebnisse für NO_2 aufgeführt. Es sind dabei sowohl die Ergebnisse der Aktivmessungen als auch die der Passivmessungen mit angegeben.

Werden als Mittelungszeitraum die zwei Jahre 2012 und 2013 angesetzt, dann liegen die Abweichungen der NO_2 -Konzentrationen zwischen Modell und Aktivmessung im Bereich von -19% (SE) bis +23% (NW). Die entsprechenden Differenzen zwischen Modell und Passivmessung liegen im Bereich von -20% (SE) bis zu 13% (NW).

Auffallend ist, dass für den Standort SE die mittleren Konzentrationen aus den Modellrechnungen für jeden der betrachteten Zeiträume unter den entsprechenden Werten der Messungen liegen. Im Zuge der Analyse wurde bereits festgestellt, dass für diesen Standort die Messungen deutlich höhere Konzentrationen zeigen als für die übrigen drei Standorte.

Die höchsten Konzentrationen werden bei den Modellrechnungen stets für den Standort NW ermittelt.

Die Modellergebnisse in Tab. 13 wurden ohne Berücksichtigung einer NO_x -Reduktion aufgrund der TiO_2 -dotierten Lärmschutzwand am nördlichen Standort ermittelt, da aufgrund der Auswertungen diese Wirkung als gering einzustufen ist.

Es besteht im Online-Monitoring-Tool aber die Möglichkeit, diese Wirkung bei den Modellrechnungen explizit zu berücksichtigen. Entsprechend wurden Modellrechnungen ohne und mit Berücksichtigung der NO_x -Reduktion an TiO_2 -dotierten Lärmschutzwänden durchgeführt. Im Online-Monitoring-System wurden diese Berechnungen für alle vier Standorte durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen finden sich gemittelt für die gleichen Zeiträume wie in Tab. 13 in Tab. 14. Die ermittelte Wirkung liegt unter 1%.

Tab. 13: Gegenüberstellung der mittleren NO₂-Konzentrationen für ausgewählte Zeiträume, ermittelt aus den Daten (Stundenwerte) der Aktivmessungen, der Passivmessungen und der Modellrechnungen mit dem Online-Monitoring-Tool.

Zeitraum		Mittelwert der NO ₂ -Konzentrationen [µg/m ³]			
		SW	SE	NW	NE
01.01.12 - 31.12.13	Modell	89,4	87,9	108,4	88,3
	Aktiv-Messung	83,9	108,3	87,9	79,3
	Diff. Modell/Aktiv	7%	-19%	23%	11%
	Passiv-Messung	93,2	110,1	96,3	91,1
	Diff. Modell/Passiv	-4%	-20%	13%	-3%
07.03.13 - 11.07.13	Modell	85,6	87,7	120,7	92,4
	Aktiv-Messung	99,3	120,5	105,1	89,8
	Diff. Modell/Aktiv	-14%	-27%	15%	3%
	Passiv-Messung	97,7	116,4	102,8	92,0
	Diff. Modell/Passiv	-12%	-25%	17%	0%

Tab. 14: Gegenüberstellung der mittleren NO_x- und NO₂-Konzentrationen ermittelt aus den Daten der Modellrechnungen mit dem Online-Monitoring-Tool für ausgewählte Zeiträume ohne und mit Berücksichtigung einer Depositionsgeschwindigkeit v_d zur Modellierung der NO_x-reduzierenden Wirkung einer TiO₂-Dotierung der Lärmschutzwand.

Zeitraum		Mittelwert der NO ₂ -Konzentrationen [µg/m ³]			
		SW	SE	NW	NE
01.01.12 - 31.12.13	Modell ohne v _d	89,4	87,9	108,4	88,3
	Modell mit v _d	89,1	87,6	108,0	88,0
	Diff. mit/ohne	0,36%	0,32%	0,33%	0,32%
07.03.13 - 11.07.13	Modell ohne v _d	85,6	87,7	120,7	92,4
	Modell mit v _d	85,1	87,3	120,2	92,0
	Diff. mit/ohne	0,49%	0,42%	0,46%	0,41%

13 Ausblick

Im Laufe des durchgeführten Forschungsprojektes haben sich einige Fragestellungen ergeben, deren weitergehende Analyse für zukünftige Aufgabenstellungen von Interesse sein kann.

Dies betrifft zum einen die Bestimmung von NO_x -Depositionsgeschwindigkeiten, die zur Parametrisierung der NO_x -Wirkung der TiO_2 -beschichteten Wand eingesetzt wird. Auch gehören verschiedene Detailspekte der Modelle dazu.

Letztendlich können auch die Möglichkeiten zur Einsetzung des Online-Monitoring-Systems erweitert werden.

Depositionsgeschwindigkeit

Aus den Ergebnissen der im Rahmen der TiO_2 -Pilotstudie durchgeführten Labormessungen, die in diesem Projekt zur Ableitung der NO_x -Wirkung der LSW verwendet wurden, ergeben sich folgende Fragestellungen für weitere Untersuchungen zur Ermittlung der Depositionsgeschwindigkeit:

- Empfehlenswert wäre es, die Untersuchungen an Probekörpern durchzuführen, die bzgl. Form und Oberflächenstruktur exakt der LSW entsprechen. Hierzu wären allerdings Untersuchungen in einer größeren Strömungskammer (Windkanal) notwendig.
- Durch Untersuchungen in größerem Maßstab könnten die Unsicherheiten bzgl. der Berücksichtigung der in Probekammer und Realität differierenden aerodynamischen Widerstände bei der Ermittlung der Depositionsgeschwindigkeiten minimiert werden
- Durch weitere Untersuchungen unter kontrollierten meteorologischen Randbedingungen bspw. in einem Windkanal mit turbulenter Strömung können die Abhängigkeiten der Depositionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der sich in Realität in unmittelbarer Wandnähe einstellenden Strömung (laminar/turbulent) ermittelt und somit die Höhe einer möglichen NO_x -Deposition mit höherer Genauigkeit bestimmt werden.

Bessere Berücksichtigung der sub-/kleinskaligen Turbulenz in mikroskaligen Modellen

Die vollständige Modellierung sowohl der thermisch induzierten Turbulenz als auch der zusätzlichen verkehrsinduzierten Turbulenz ist mit keinem

der in diesem Projekt eingesetzten mikroskaligen Modelle möglich. Es gibt derzeit lediglich empirische Ansätze zur modellseitigen Berücksichtigung dieser Phänomene. Die Integration dieser Turbulenzansätze in die numerischen Modelle ist sehr aufwändig und standardmäßig in keinem der Modelle enthalten.

Um die Relevanz dieser Effekte genauer quantifizieren zu können sind zum einen geeignete Messungen von Bedeutung, z.B. im Fall der Teststrecke kleinräumige Turbulenz- und Konzentrationsmessungen in verschiedenen Höhen und Entfernungen innerhalb der LSW. Zum anderen sind die diskutierten Parametrisierungen für Modelle auf Basis solcher Messdaten zu verbessern und für den Einsatz in Modellen aufzubereiten.

Weitergehende Analyse der Auffälligkeiten für den Messstandort SE

Alle bisher durchgeführten Auswertungen der Messungen an der Teststrecke zeigen für den Messstandort SE auffallend höhere Konzentrationen als für die anderen drei Standorte. Dies zeigen sowohl die Aktiv- als auch die Passivmessungen. Die Ursache hierfür ist unklar.

Eine Möglichkeit von weitergehenden Analysen sind Modellrechnungen für verschiedene Detailvariationen in der Querschnittausbildung, um herauszufinden, ob Details wie die Ausbildung der Schutzleitplanke oder andere kleinräumige Besonderheiten die Ursache für diese signifikante Differenz der Konzentrationen sein können.

In diesem Zusammenhang wäre es auch wichtig, die Sensibilität des Messstandortes/Messfühlers in Bezug auf die LSW über Modellrechnungen eingehender zu analysieren.

Online-Monitoring-Tool

Das Online-Monitoring-System ist so flexibel gestaltet, dass es auch für andere Untersuchungen und Messstandorte eingesetzt werden kann.

Hierfür ist es nur notwendig die integrierten Datenbanken zu aktualisieren. Dies betrifft zum einen die berechneten Transmissionskoeffizienten, die für einen anderen Standort vorab einmalig mit einem geeigneten Modell zu ermitteln sind. Desweiteren können z.B. auch aktuelle Verkehrsdaten und Messdaten über eine auf die standortspezifischen Verhältnisse angepassten Schnittstelle online eingelesen werden bzw. die entsprechenden Datenbanken entsprechend aktualisiert werden.

14 Literaturverzeichnis

BAULINK 2015,
<http://www.baulinks.de/webplugin/2009/0103.php4>

BÄCHLIN 2008, Bächlin et al., Untersuchungen zu Stickstoffdioxid-Konzentrationen, Los 1 Überprüfung der Romberg-Formel, Ing.-Büro Lohmeyer GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Proj.-Nr. 60976-01-01, Stand: Dezember 2008. Gutachten im Auftrag von: LANUV NRW.

BEELDES 2013, Beeldens A. et al., Photocatalytic materials in Belgium: from laboratory to on site applications, Kolloquium Luftqualität an Straßen 2013, Bergisch-Gladbach 20./21. März 2013

BOLTE 2012, Bolte G., Flassak, Th., Saubere Luft dank Photokatalyse, Messbarer Beitrag photokatalytisch aktiver Bauprodukte zur Luftreinhaltung, Immissionsschutz 02/2012, 2012

BRUSE 2011, Bruse et al., Betonbauteile mit photokatalytisch aktivierten Oberflächen – eine Chance zur Reduzierung des NO_x-Gehalts in Städten: Untersuchungsergebnisse und Modellierungsansätze, Kolloquium Luftqualität an Straßen 2011, Bergisch-Gladbach 30./31. März 2011

DUYZER 2006, Duyzer, J. et al, Toetsing van de werking van TiO₂-coatings om NO_x concentraties langs wegen te verlagen in de praktijk, TNO-report 2006-A-R0359/B.

D-TOX 2013, Bericht zum Forschungsprojekt FE 89.0282/2013 der BAST, D-Tox, Inst. Für Technische Chemie, Callinstraße 3, 30167 Hannover

EICHHORN 2010, Eichhorn, J., Kniffka, A., 2010, The numerical flow model MISKAM: State of development and evaluation of the basic version, Met. Z. (19), S. 81-90

FLASSAK 2011, Flassak T. et al., Numerische Modellierung des photokatalytischen Stickoxidabbaus durch TiO₂-dotierte Gebäudefassaden, Kol-

loquium Luftqualität an Straßen 2011, Bergisch-Gladbach 30./31. März 2011

HBEFA 2010, INFRAS AG, HBEFA 3.1 - Handbuch für Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs (HBEFA), Bern/Schweiz, 2010.

JANICKE 2010, Dispersion Model LASAT Version 3.1, Reference Book, Janicke Consulting, Januar 2010

KLEFFMANN 2014, Kleffmann et al., Can photokatalysis help to improve urban air quality? Results from the LIFE+ project PhotoPAQ, VDI Expertenforum November 2014, Bonn

KRdL 2006, VDI 3782 Blatt 5, Umweltmeteorologie – Atmosphärische Ausbreitungsmodelle – Depositionparameter. KRdL im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL, Düsseldorf.

NEUNHÄUSERER 2010, Neunhäuserer L., Diegmann V., Numerische Simulation der Stickoxidminderung durch photokatalytische Oberflächen an Verkehrswegen, FE 89.234/2009/AP, im Auftrag der BAST, Schlussbericht, IVU GmbH, Freiburg, Dezember 2010

NEUHÄUSERER 2011, Neuhäuserer L, Diegmann V, Modellierung des Einflusses photokatalytischer Oberflächen auf die NO₂-Konzentration in der Luft an Verkehrswegen, Kolloquium Luftqualität an Straßen 2011, Bergisch-Gladbach 30./31. März 2011

PRISMA 2014, mikroskaliges prognostisches Strömungs- und Ausbreitungsmodell, Ingenieurbüro Winkler, 2014

ROMBERG 1996, Romberg et al., NO-Umwandlungsmodell für die Anwendung bei Immissionsprognosen für KFZ-Abgase. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 56, pp. 215-218

TAZ 2015, Steine gegen den Ozonkiller, In Bottrop werden Pflastersteine gegen Stickoxide verlegt, TAZ 09.02.2015

TNO 2014, TNO report TNO 2014 R11904, The impact of titanium dioxide coated sound barriers along a motorway on concentrations of nitrogen dioxide, im Auftrag der AVISO GmbH

UHLENDAHL 2013, Uhlendahl et al., Dortmunder Pilotprojekt Park der Partnerstädte / Leonie-Reygers-Terrasse mit photokatalytisch aktiver Betonoberfläche, Kolloquium Luftqualität an Straßen 2013, Bergisch-Gladbach 20./21. März 2013

WINKLER 1996: Winkler, C., Mathematische Modellierung der quellnahen Ausbreitung von Emissionen, VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 7, Strömungstechnik Nr. 268

ZENGER 2001, Zenger, Dr. A.; Weißenmayer, Dr. M., Datensatz zur Verifizierung mikroskaliger atmosphärischer Ausbreitungsmodelle, Immissionsschutz 3/2001, 2001.

FLUENT 2014, CFD-Engineering Simulation Software, ANSYS Inc.

Schlussbericht zum Forschungsprojekt FE 89.0282/2013 der BASt

Untersuchungen zur Depositionsgeschwindigkeit von NO

Thema des Forschungsvorhabens:

Witterungseinflüsse auf die photokatalytische Effizienz von transparenten Beschichtungen

Vorhabenbeschreibung:

Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen war es, experimentelle Daten zu generieren, die notwendig sind, um Modellrechnungen zum photokatalytischen Abbau von Stickoxiden an beschichteten Lärmschutzwänden durchzuführen. Hierzu ist die Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit bzw. des photokatalytischen Widerstandes erforderlich. Die entsprechenden Messreihen wurden an Probekörpern durchgeführt, die aus dem Material der Lärmschutzwand (Standort BAB A1 bei Osnabrück) bestehen und mit einer identischen, transparenten photokatalytischen Beschichtung ver-

D-TOX

Anja Hülsewig

c/o Institut für Technische Chemie

Callinstr. 3

D-30167 Hannover

Tel: ++49 (0)151 58760645

Fax: ++49 (0)511 762-2774

e-mail: info@messlabor-photokatalyse.de

anja@huelsewig.org

sehen sind.

Die Einzelmessungen zur Bestimmung der photokatalytischen Abbaurate wurden mittels einer Anlage durchgeführt wie sie auch für Standardmessungen nach ISO 22197-1 (siehe Anhang) eingesetzt wird. In Abänderung der Standardbedingungen (50 % relative Luftfeuchtigkeit, 3 L/min Gasflussrate, 1 mW/cm² UV(A) Lichtintensität, 1 ppm NO-Konzentration und laminare Strömung) wurden hierbei jedoch die Versuchsparameter NO-Konzentration, Lichtintensität, Luftfeuchte, Gasflussrate und Strömung gezielt variiert, um unterschiedliche Witterungsbedingungen zu simulieren und deren Einfluss auf die Depositionsgeschwindigkeit von NO zu ermitteln. Der jeweilige photokatalytische Widerstand wird aus der Abhängigkeit der NO-Abbaurate von der NO-Eingangskonzentration bestimmt. Als Grundlage für die Berechnung dient der DIN Normenentwurf "Photokatalytische Aktivität von Oberflächen - Bestimmung der photokatalytischen Depositionsgeschwindigkeit von Stickoxiden" (Stand: 26. April 2013 - siehe Anhang).

Versuchsdurchführung:

Es wurden 17, mit transparenter, photokatalytisch aktiver Farbe beschichtete Probekörper der Fa. Züblin nach gezielter Vorbewitterung durch die Fa. Kronos in jeweils einer Messreihe auf ihre photokatalytische Aktivität hinsichtlich des Abbaus von NO in der Gasphase untersucht.

Eine Messreihe umfasste in der Regel die Messung eines Probekörpers bei sechs verschiedenen NO-Konzentrationen (0,1 ppm, 0,25 ppm, 0,5 ppm, 0,75 ppm, 1 ppm und 1,5 ppm) unter Variation eines weiteren Versuchsparameters, wie z.B. der Luftfeuchte oder der Lichtintensität.

Vor den Messungen wurden alle Probekörper für weitere 7 Tage mit 1 mW/cm² UV(A)- Licht voraktiviert.

Gemessen wurde die photokatalytische NO-Oxidation in einer Anlage, wie sie auch für Standardmessungen nach ISO 22197-1 eingesetzt wird. Hierzu wird, unter Standardbedingungen, einem Luftstrom mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% ein Schadgas (NO) beigemischt und über eine Probe der Größe 50 x 100 mm² geleitet. Die Analyse erfolgt mit einem NO/NO₂-Analysator, der über einen Fluoreszenzdetektor mit einer Nachweisgrenze von 1 ppb NO verfügt.

Bearbeitet wurden alle geplanten Arbeitsschritte 1 bis 7 zur Variation der NO-Konzentration, der Luftfeuchtigkeit, der Lichtintensität, der Gasflussrate und der Strömung, sowie Messungen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und 24 ergänzende Messungen, die in Absprache mit Herrn Rau vom Ingenieurbüro Rau, Heilbronn erfolgten.

Die Zusatzmessungen hatten sich aus den begleitenden Simulationsberechnungen des Ingenieurbüros Rau ergeben und umfassten folgende Messreihen, die bei jeweils vier verschiedenen NO-Konzentrationen (0,1 ppm, 0,25 ppm, 0,75 ppm und 1,5 ppm) durchgeführt wurden:

1. Messung bei einer Lichtintensität von $I = 0,3 \text{ mW/cm}^2$ und einer Luftfeuchte von $RH = 26\%$
2. Messung bei einer Lichtintensität von $I = 0,3 \text{ mW/cm}^2$ und einer Luftfeuchte von $RH = 83\%$
3. Messung bei einer Lichtintensität von $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ und einer Luftfeuchte von $RH = 26\%$
4. Messung bei einer Lichtintensität von $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ und einer Luftfeuchte von $RH = 83\%$
5. Messung unter Standardbedingungen im CEN-Reaktor unter sehr hoher Turbulenz (bei allen 6 NO-Konzentrationen)
6. 3-fach Messung eines Probekörpers bei einer NO-Konzentration von 1 ppm. Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1.

In der nachfolgenden Auswertung der Messergebnisse werden für jede durchgeführte Messreihe sowohl die Messkurven als auch die daraus resultierende Depositionsgeschwindigkeit für den Abbau von NO angegeben.

Messergebnisse und Auswertung

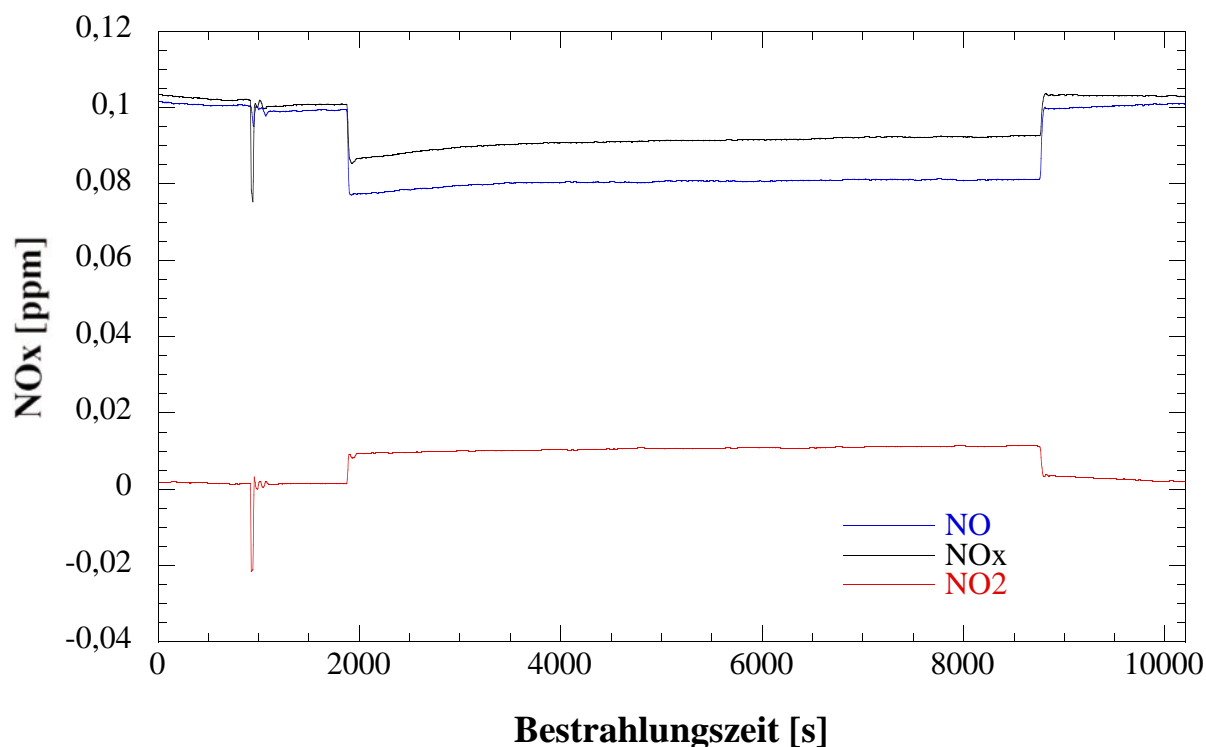
Die photokatalytische NO-Oxidation wird, wie bereits erwähnt, unter Standardbedingungen in einer Apparatur gemessen, in der Luft (relative Luftfeuchte 50%) mit einem Gehalt von 1 ppm NO und einer Flussrate von 3 L/min über eine Probe der Größe 50 x 100 mm² geleitet wird.

Die Analyse erfolgt mit einem NO/NO₂-Analysator, der über einen Fluoreszenzdetektor mit einer Nachweisgrenze von 1 ppb NO verfügt.

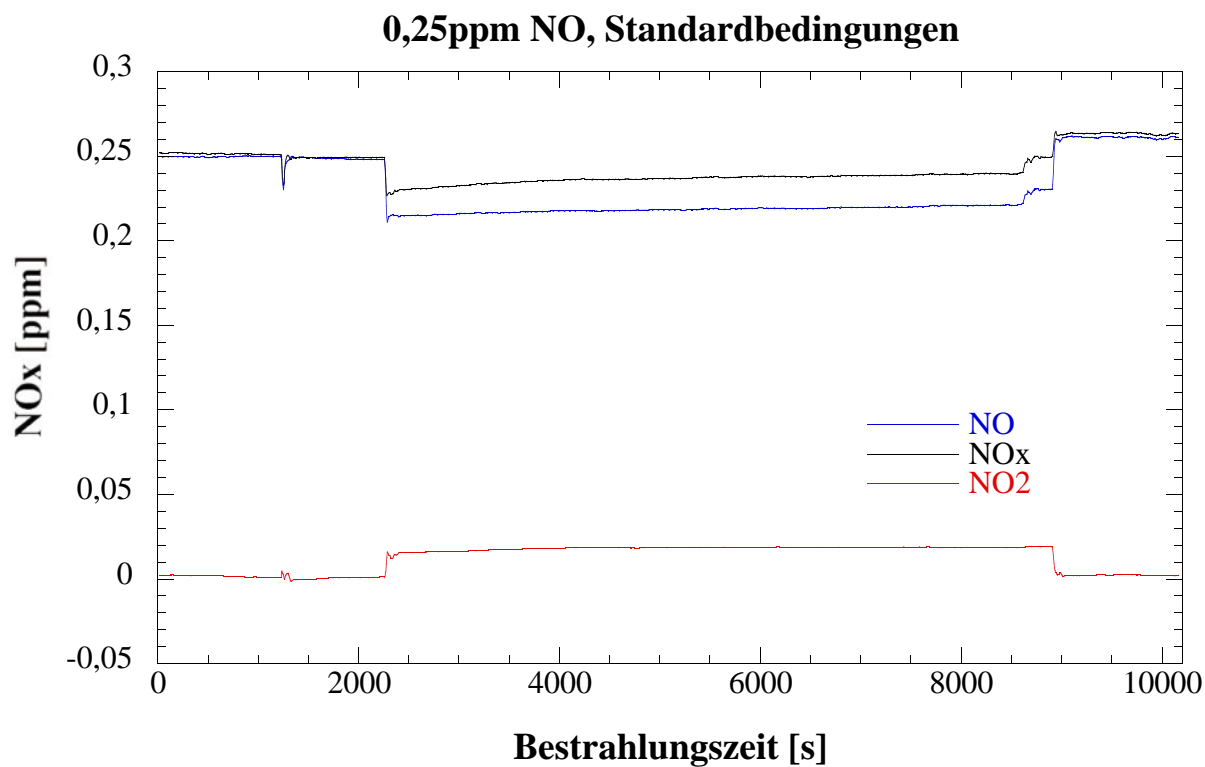
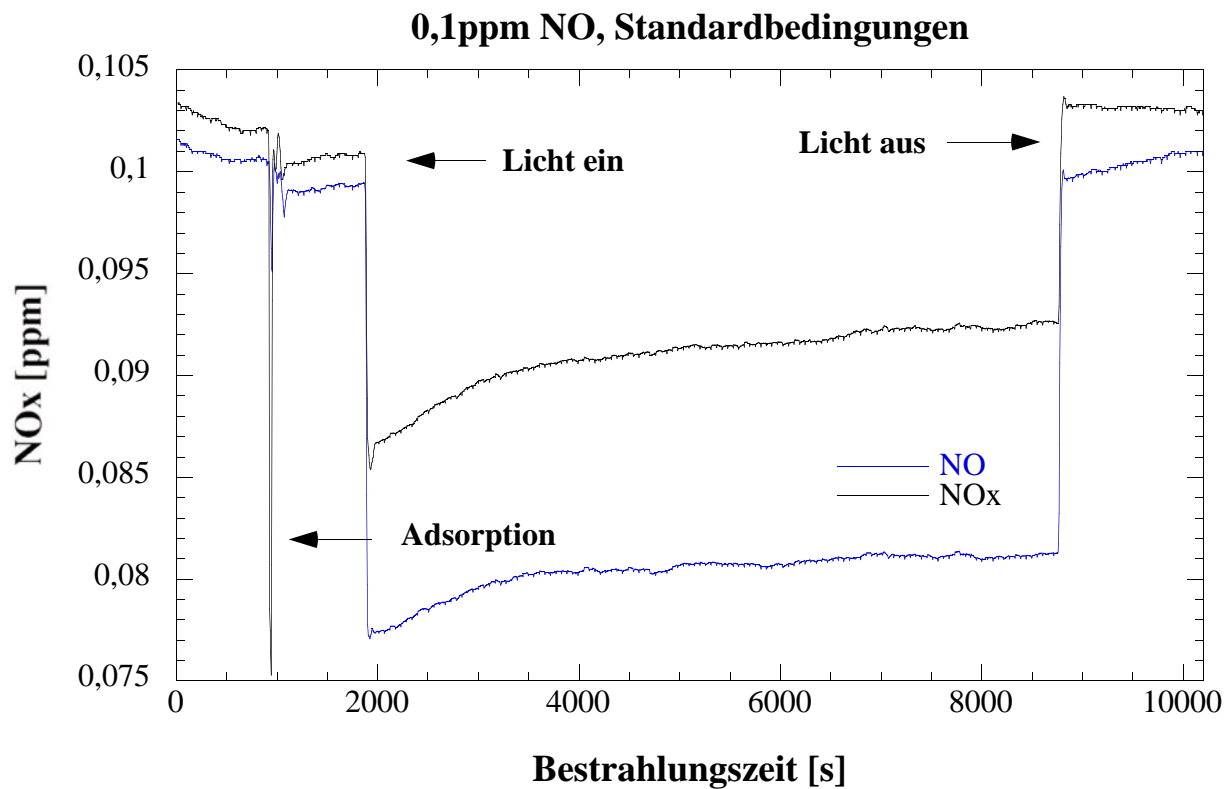
Messreihe 1: Variation der NO-Konzentration

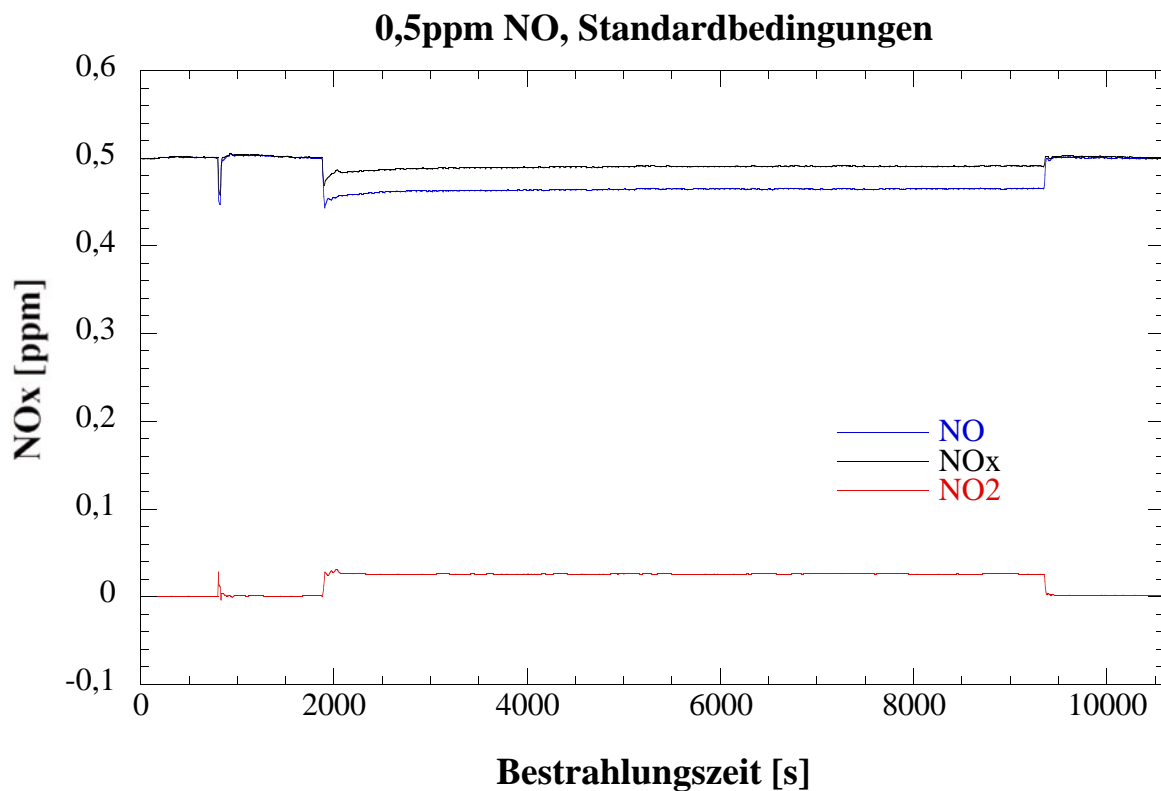
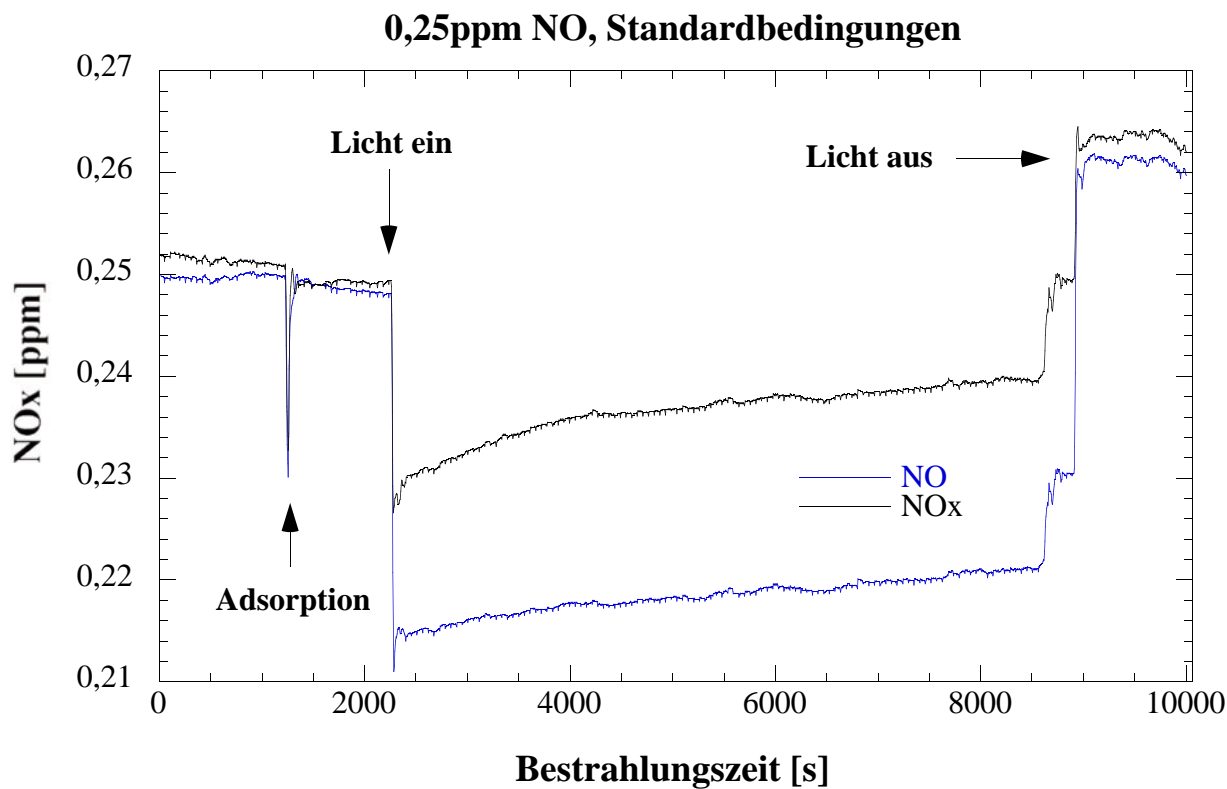
Bei dieser Messreihe wurde ein Probekörper (1) bei sechs verschiedenen NO-Konzentrationen vermessen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm und 1,5 ppm). Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1. Die Bestrahlungszeit der Probe betrug bei jeder gemessenen Konzentration 2 Stunden.

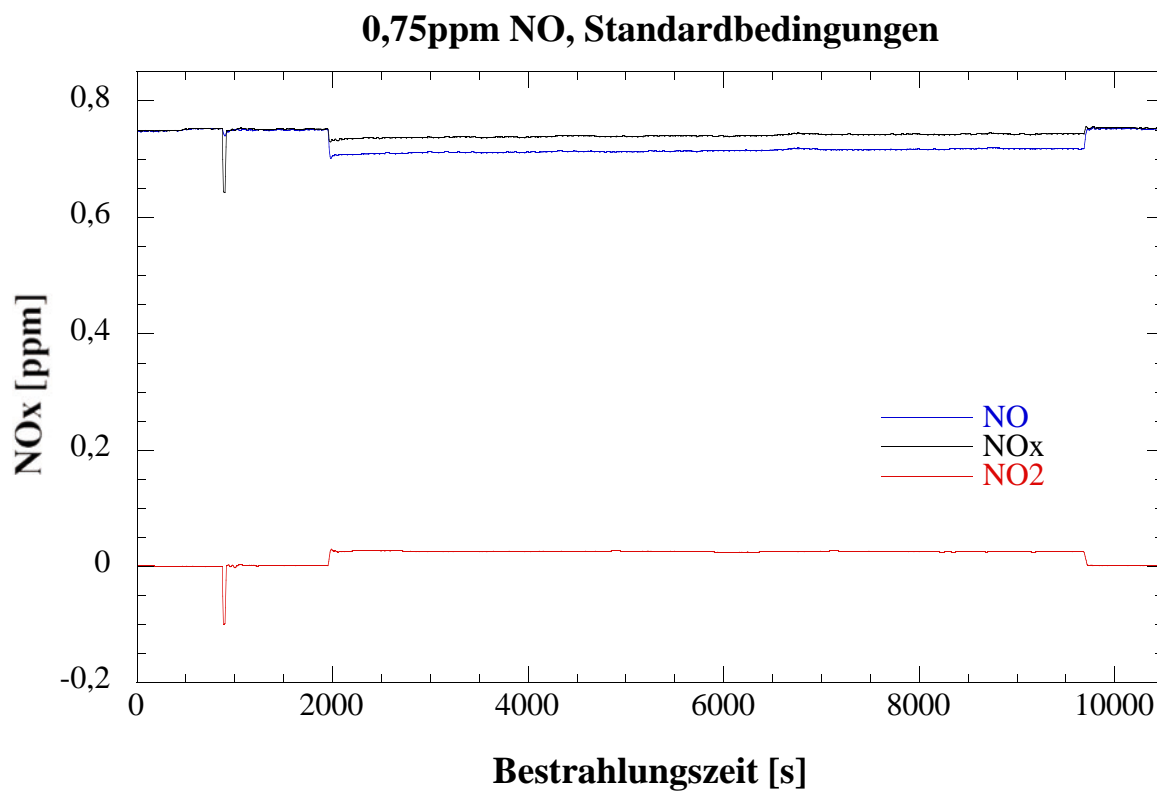
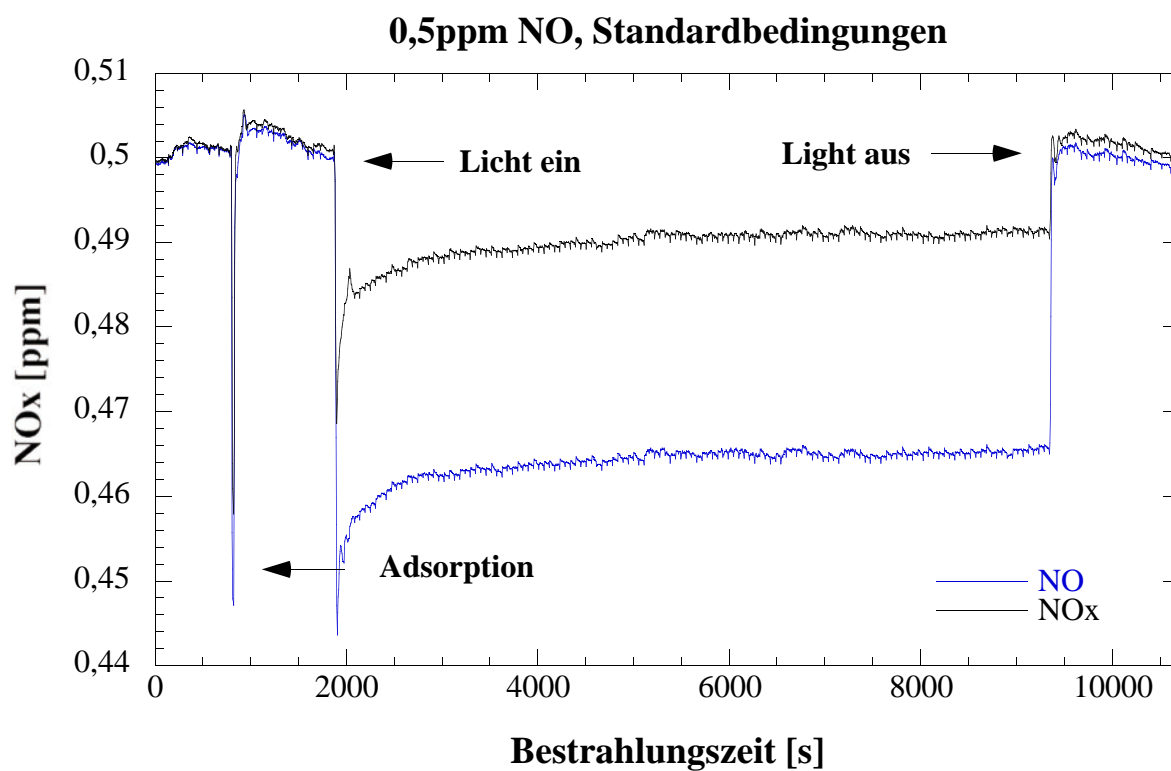
0,1ppm NO, Standardbedingungen

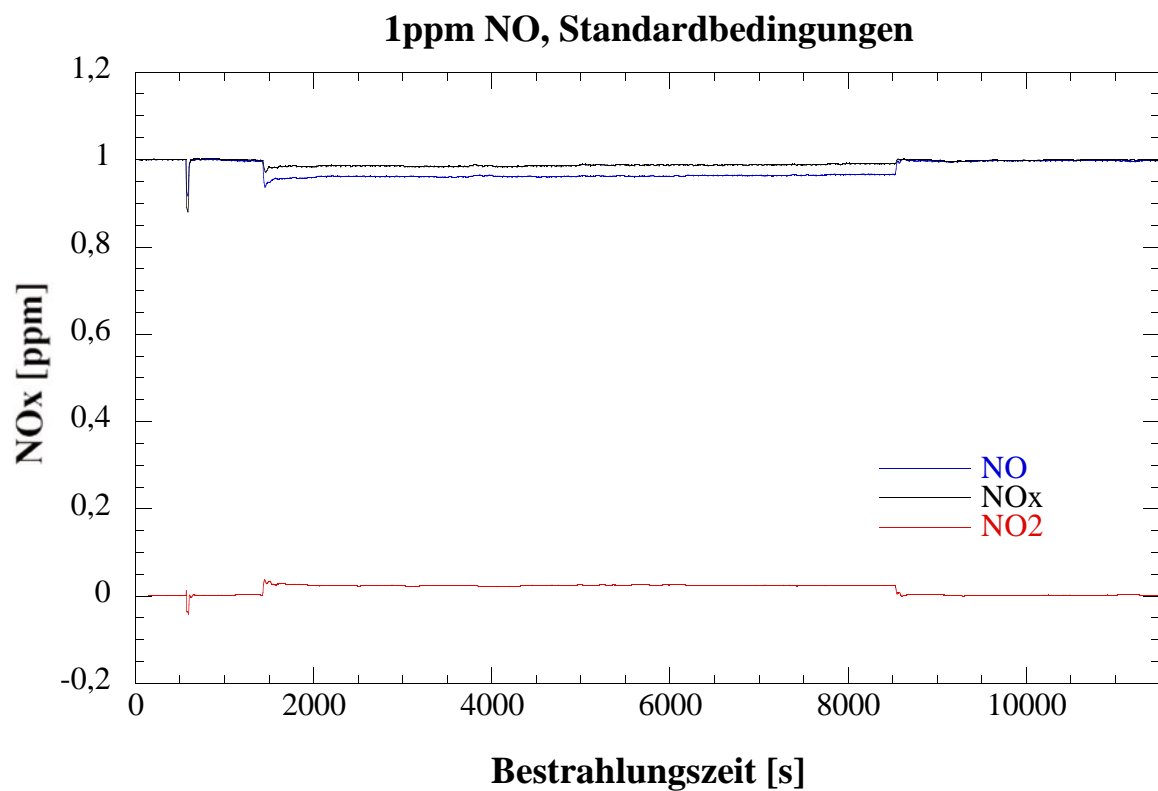
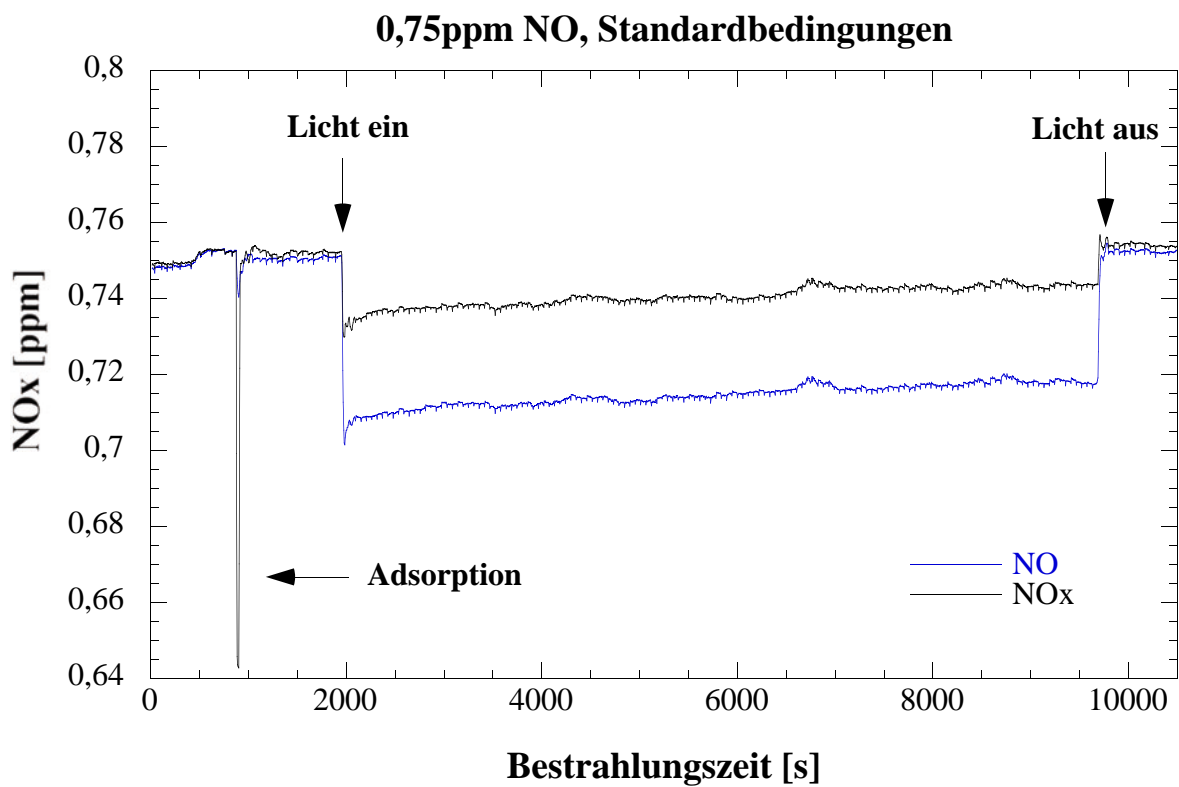


]

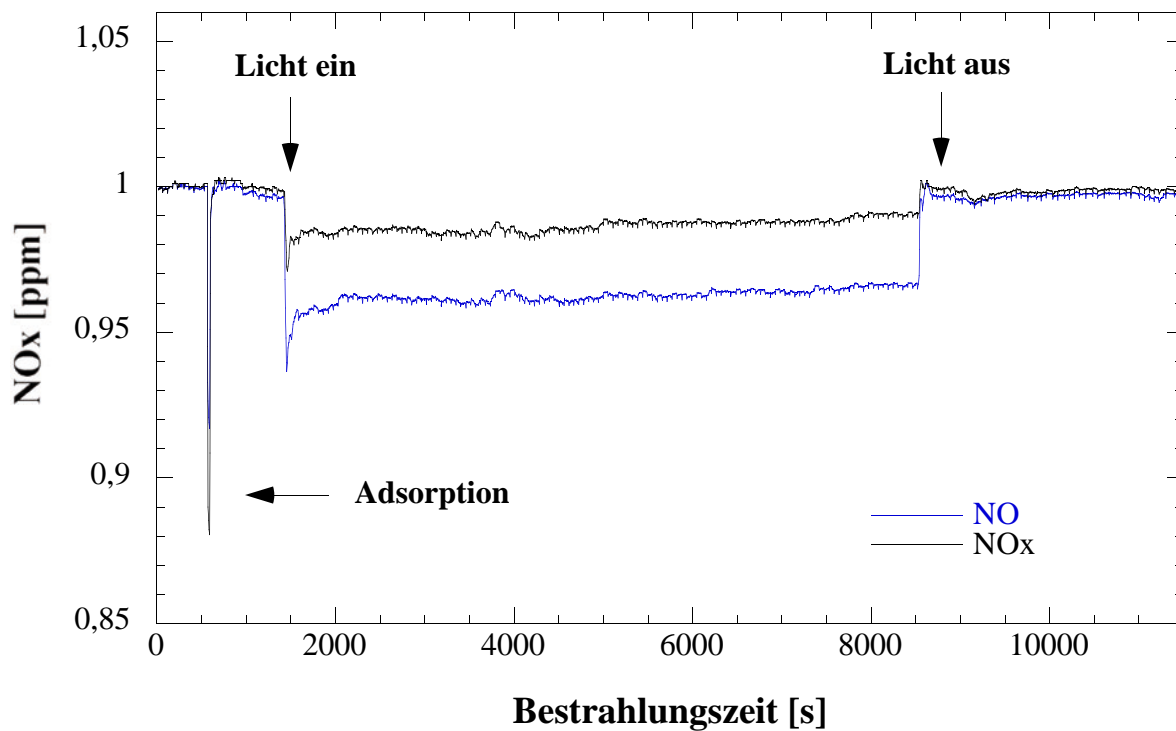




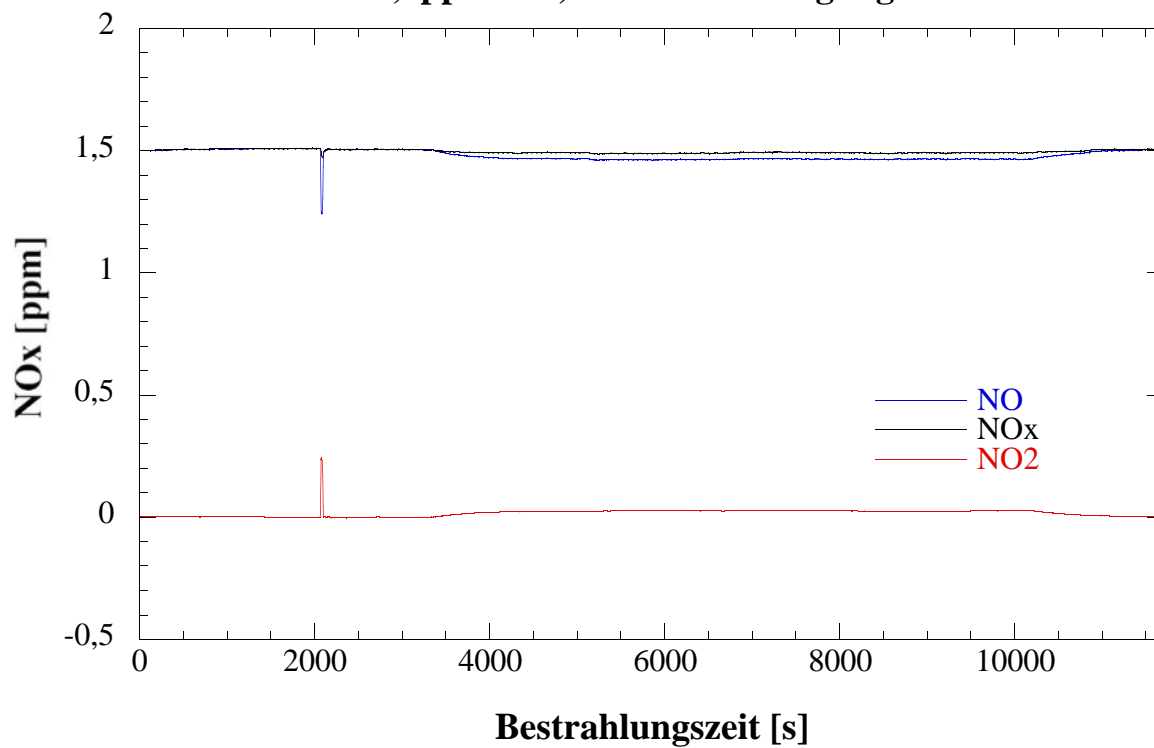


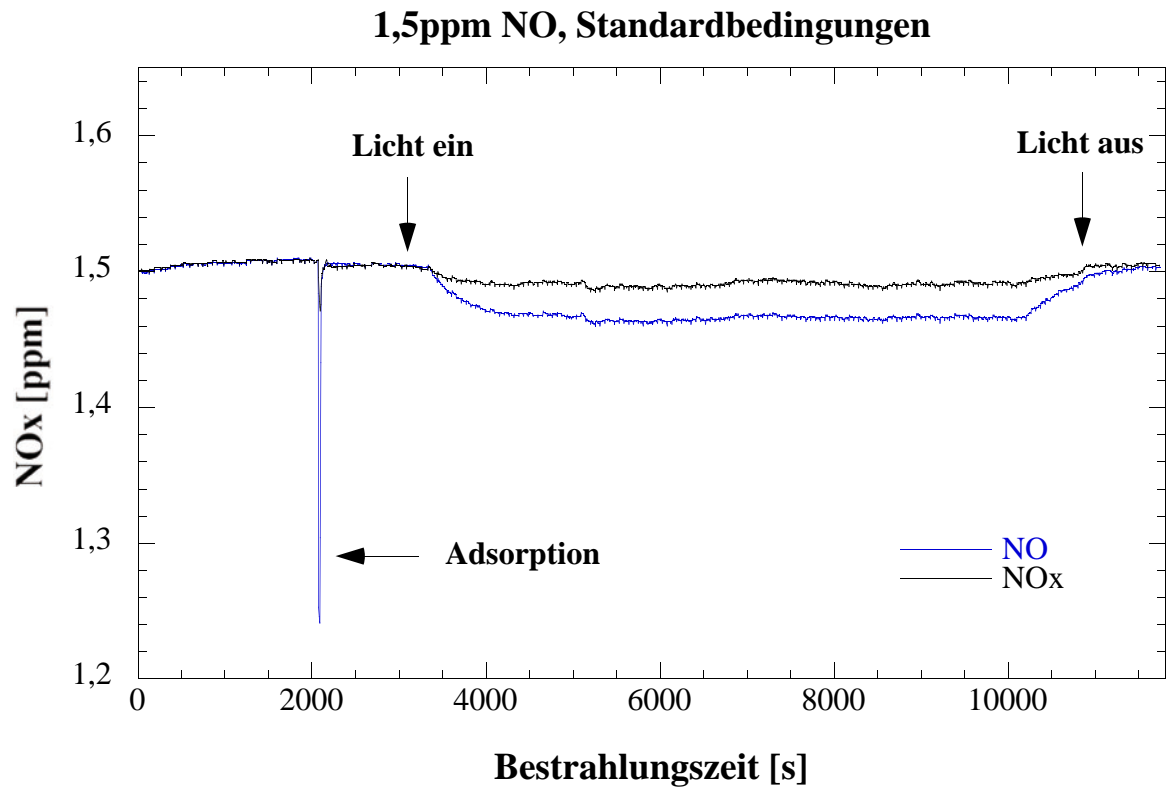


1ppm NO, Standardbedingungen



1,5ppm NO, Standardbedingungen





Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen.

Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb:NO-Eingangskonz.: 101,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 81,1 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,075 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0123 \text{ ppb}^{-1}}$$

250 ppb:NO-Eingangskonz.: 261,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 230,4 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,049 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0043 \text{ ppb}^{-1}}$$

500 ppb:NO-Eingangskonz.: 499,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 465,0 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,044 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0022 \text{ ppb}^{-1}}$$

750 ppb:NO-Eingangskonz.: 752,8 ppbNO-Ausgangskonz.: 717,0 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,042 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0014 \text{ ppb}^{-1}}$$

1000 ppb:NO-Eingangskonz.: 992,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 965,0 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,054 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00104 \text{ ppb}^{-1}}$$

1500 ppb:NO-Eingangskonz.: 1503 ppbNO-Ausgangskonz.: 1466 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0405 \text{ s/ppb}}$$

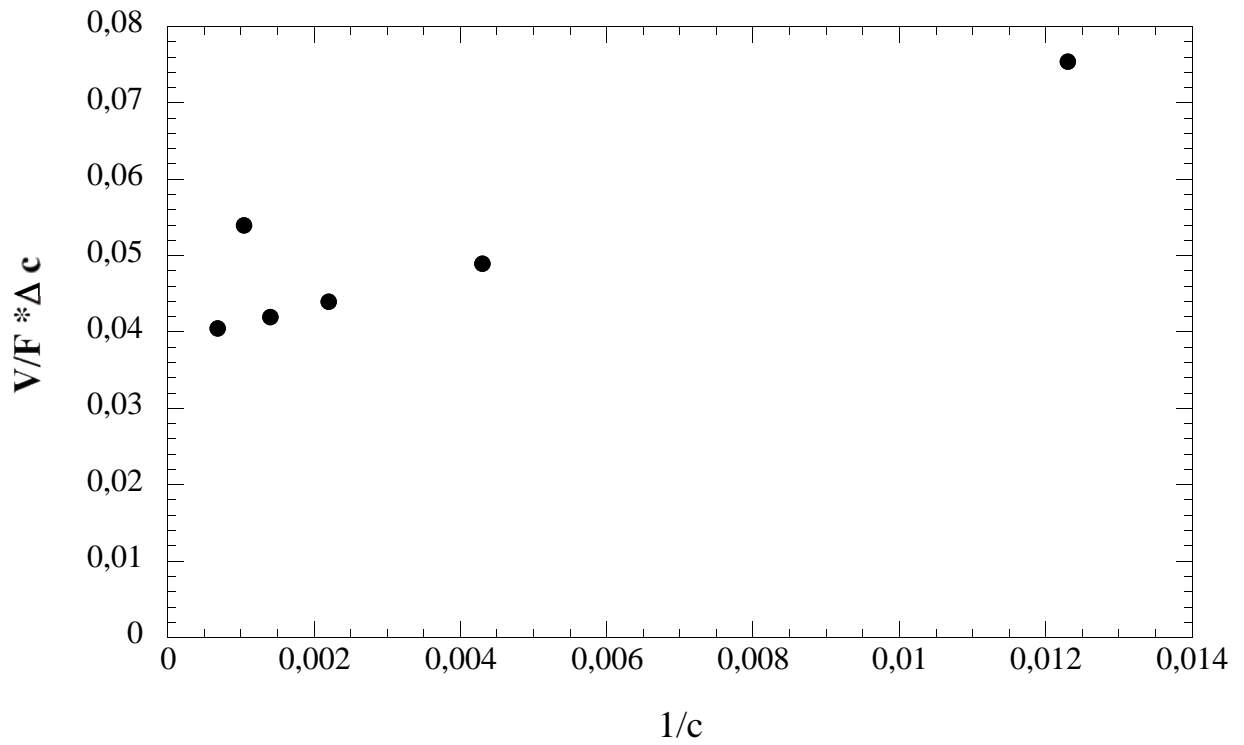
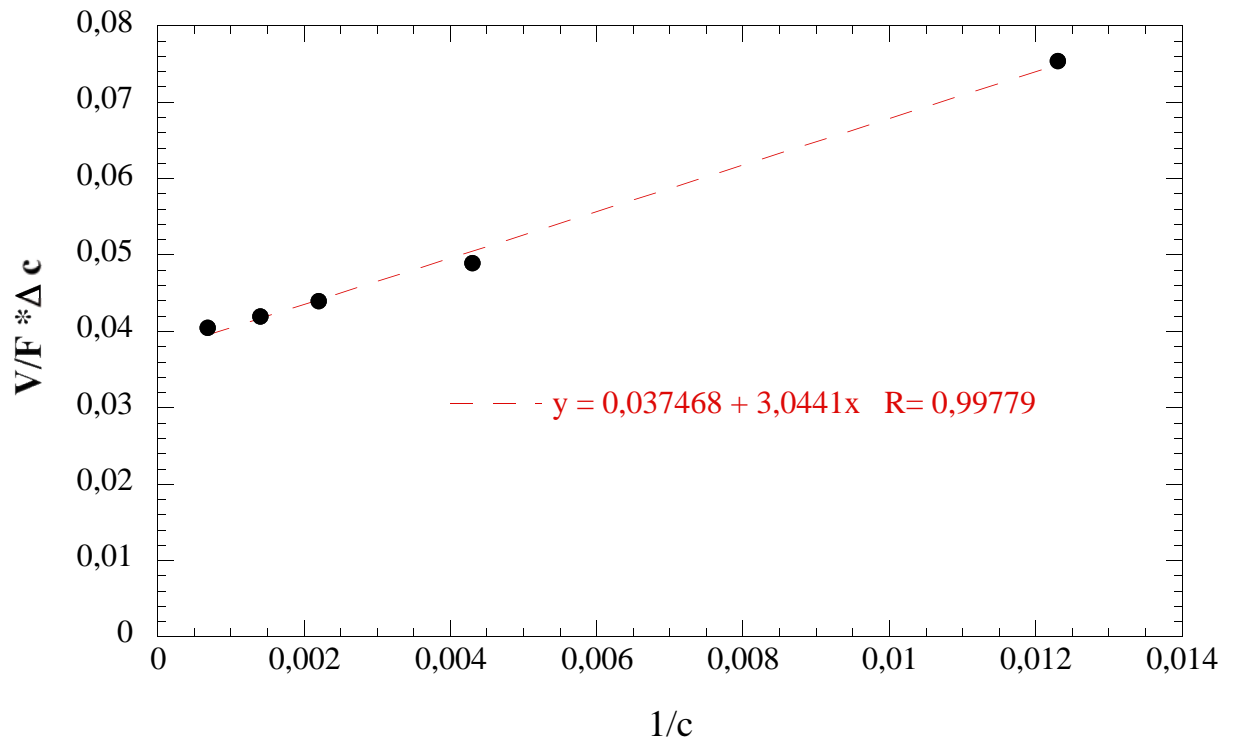
$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00068 \text{ ppb}^{-1}}$$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{3,0 \text{ s}}$

$$k_{\text{pk}} = \mathbf{0,33 \text{ s}^{-1}}$$

Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,495 \text{ cm/s}}$

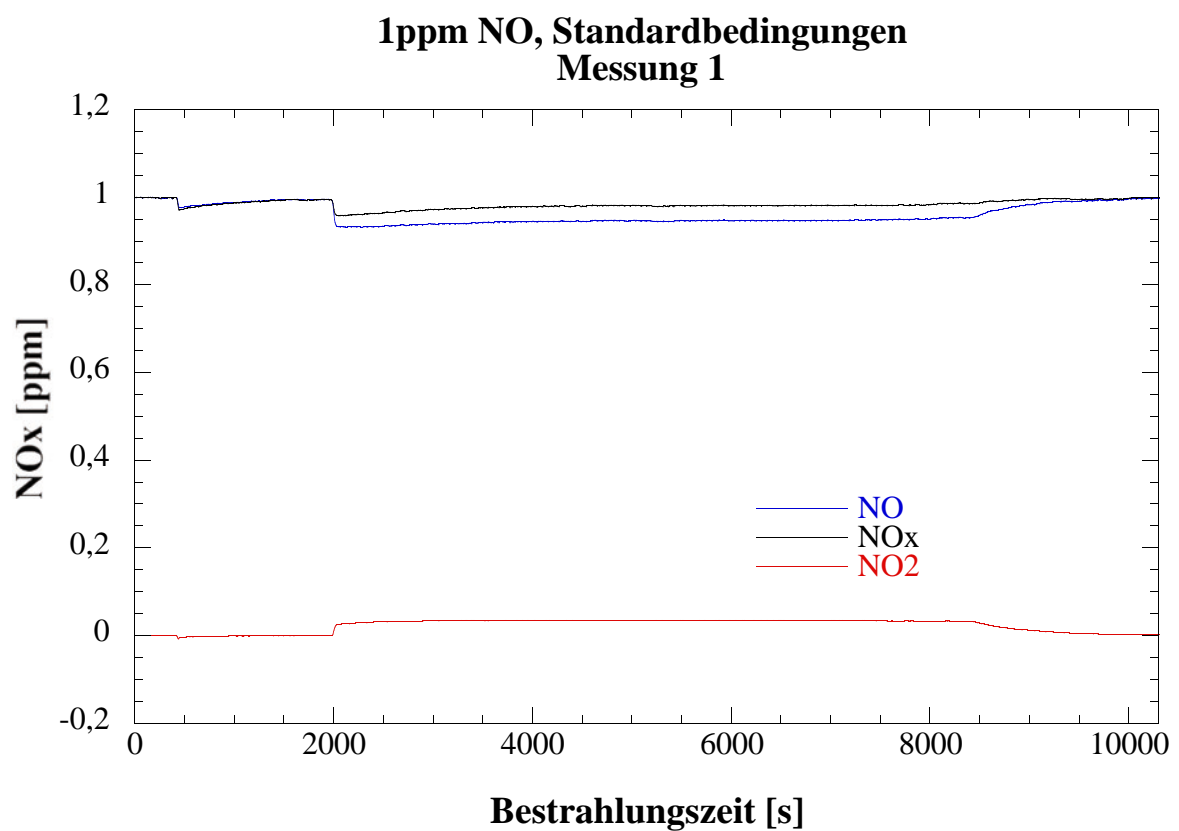
Depositionsgeschwindigkeit**Variation der NO-Konzentration****Depositionsgeschwindigkeit****Variation der NO-Konzentration**

Messreihe 2 (Zusatzmessungen): Reproduzierbarkeit

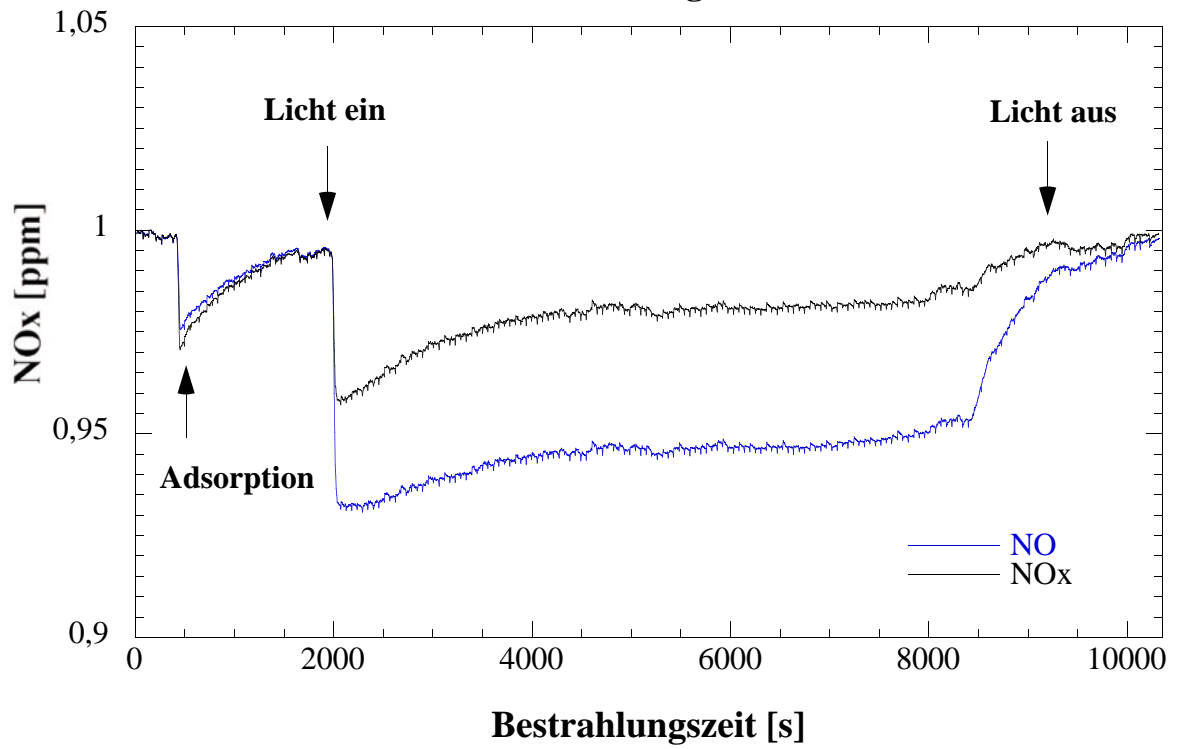
Bei dieser Messreihe wurde ein Probekörper (2) bei einer NO-Konzentration von 1 ppm 3-fach vermessen. Alle übrigen Messparameter entsprachen ebenfalls der ISO-Norm 22197-1.

Die Bestrahlungszeit der Probe betrug bei jeder Messung 2 Stunden.

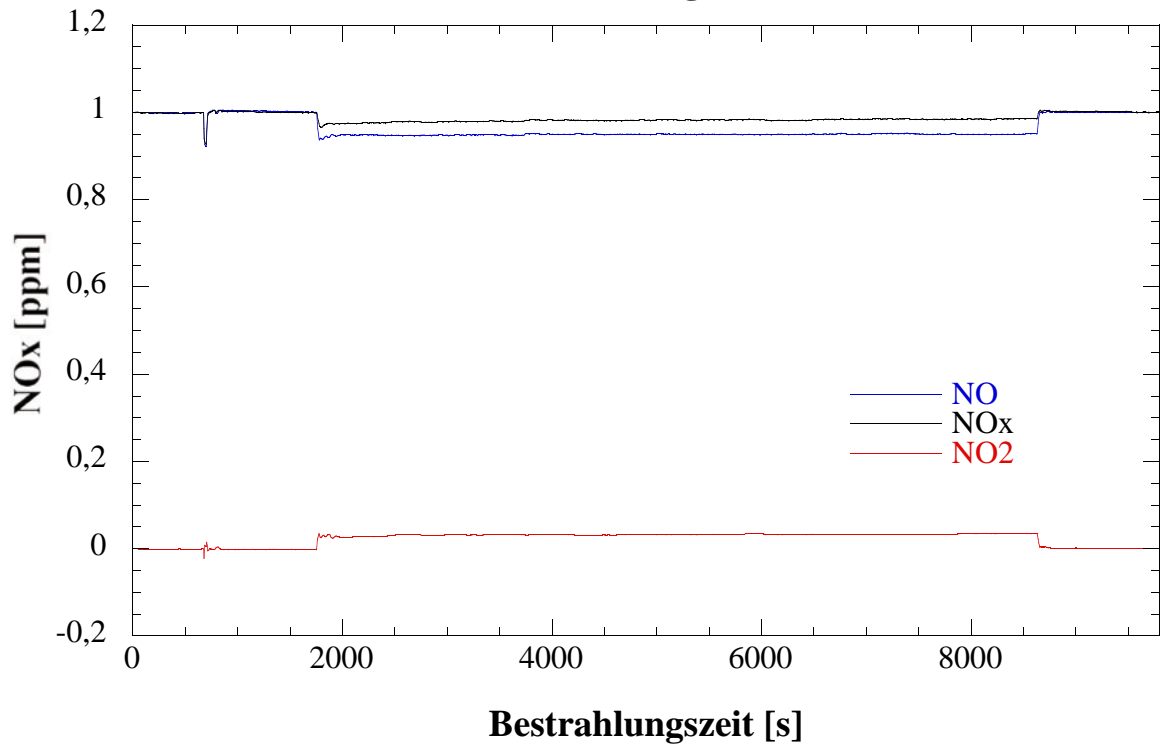
Ergebnisse:



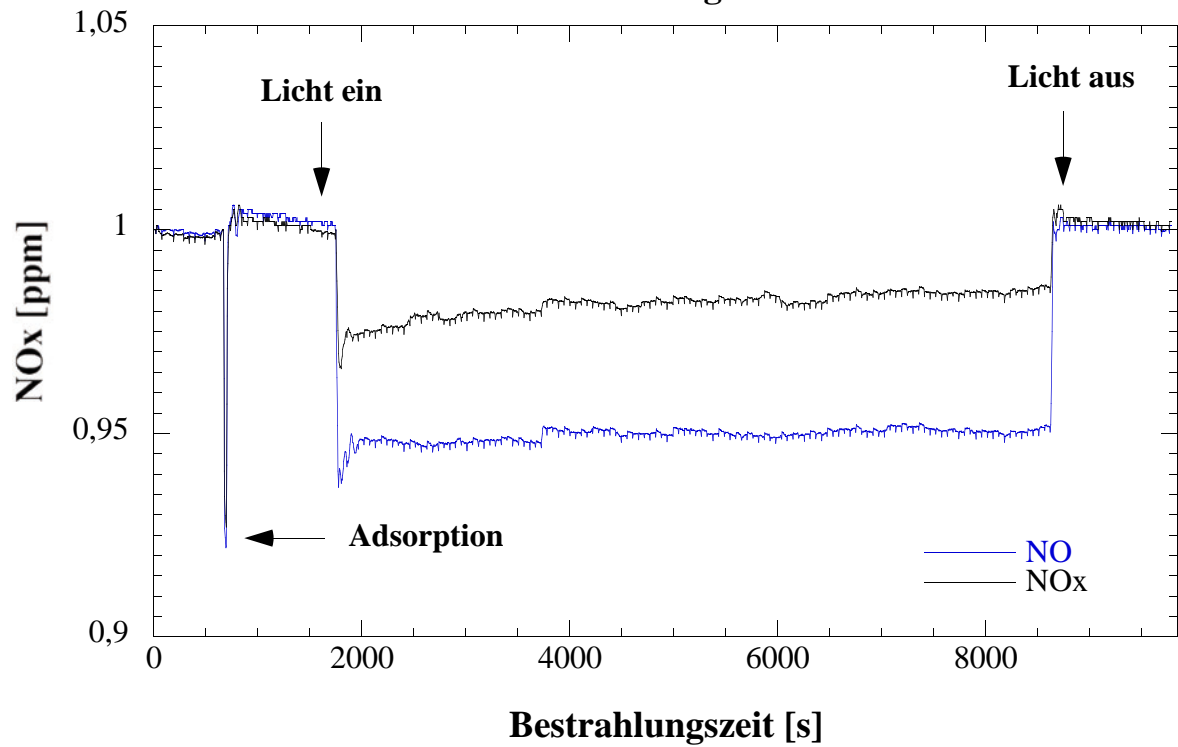
1ppm NO, Standardbedingungen Messung 1



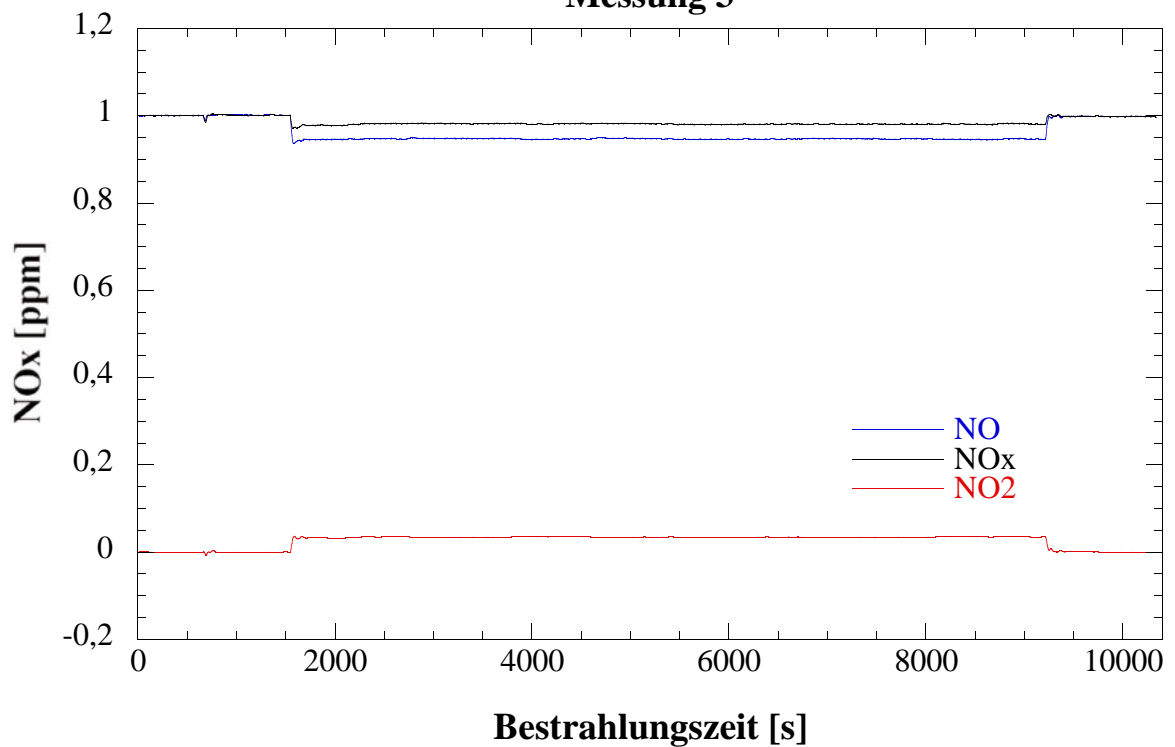
1ppm NO, Standardbedingungen Messung 2



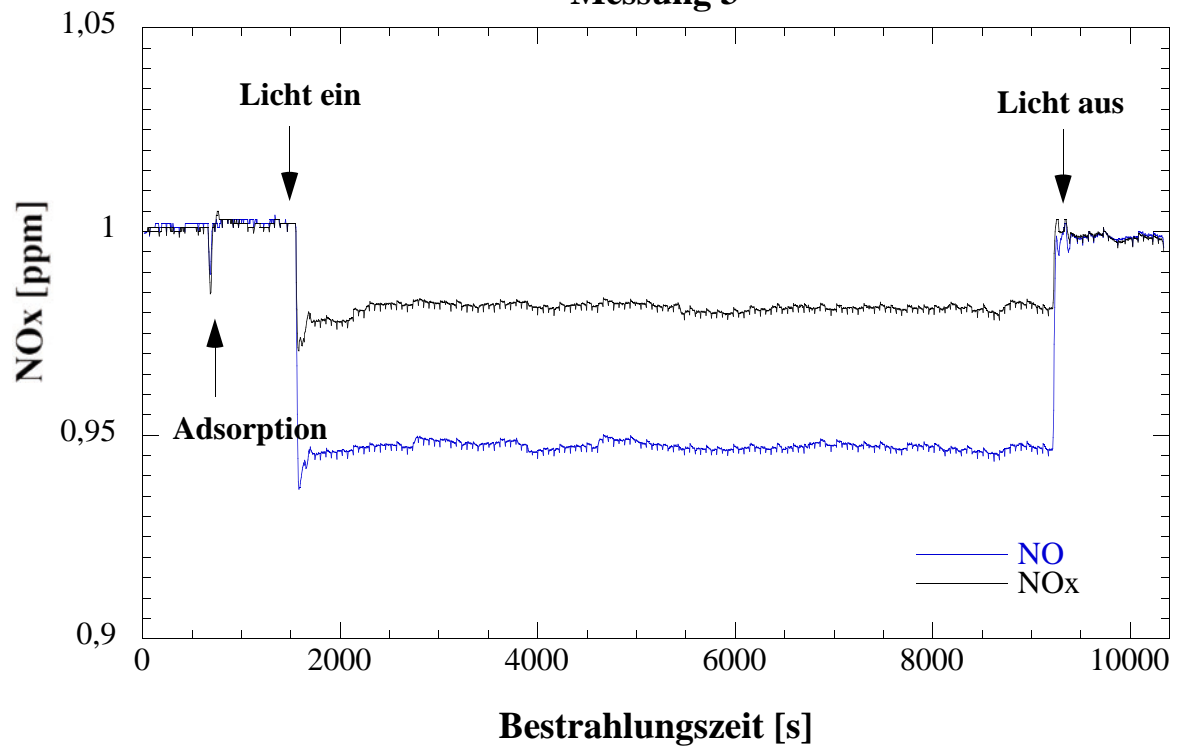
1ppm NO, Standardbedingungen Messung 2



1ppm NO, Standardbedingungen Messung 3



1ppm NO, Standardbedingungen Messung 3



Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt:

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

1000 ppb Messung 1:NO-Eingangskonz.: 998 ppbNO-Ausgangskonz.: 952 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,032 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00105 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb Messung 2:**NO-Eingangskonz.: 1001 ppbNO-Ausgangskonz.: 950 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,029 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00105 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb Messung 3:**NO-Eingangskonz.: 998 ppbNO-Ausgangskonz.: 945 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,028 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00105 \text{ ppb}^{-1}}$ **Fazit:**

Die Messergebnisse der 3 Wiederholungsmessungen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit. Ein "Zusetzen" der Oberfläche durch Nitratbildung ist nicht zu beobachten - die Aktivität der Probe verbessert sich im Verlauf der Messungen sogar leicht.

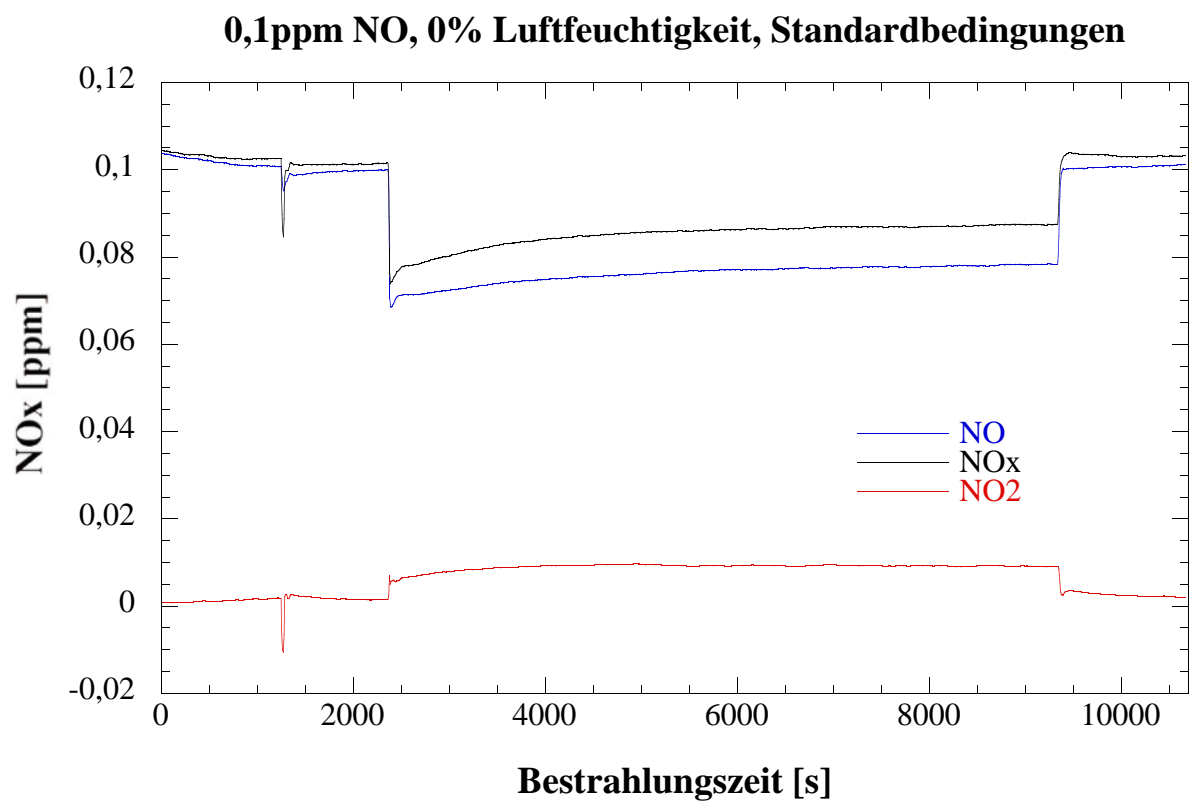
Messreihe 3: Variation der Luftfeuchtigkeit

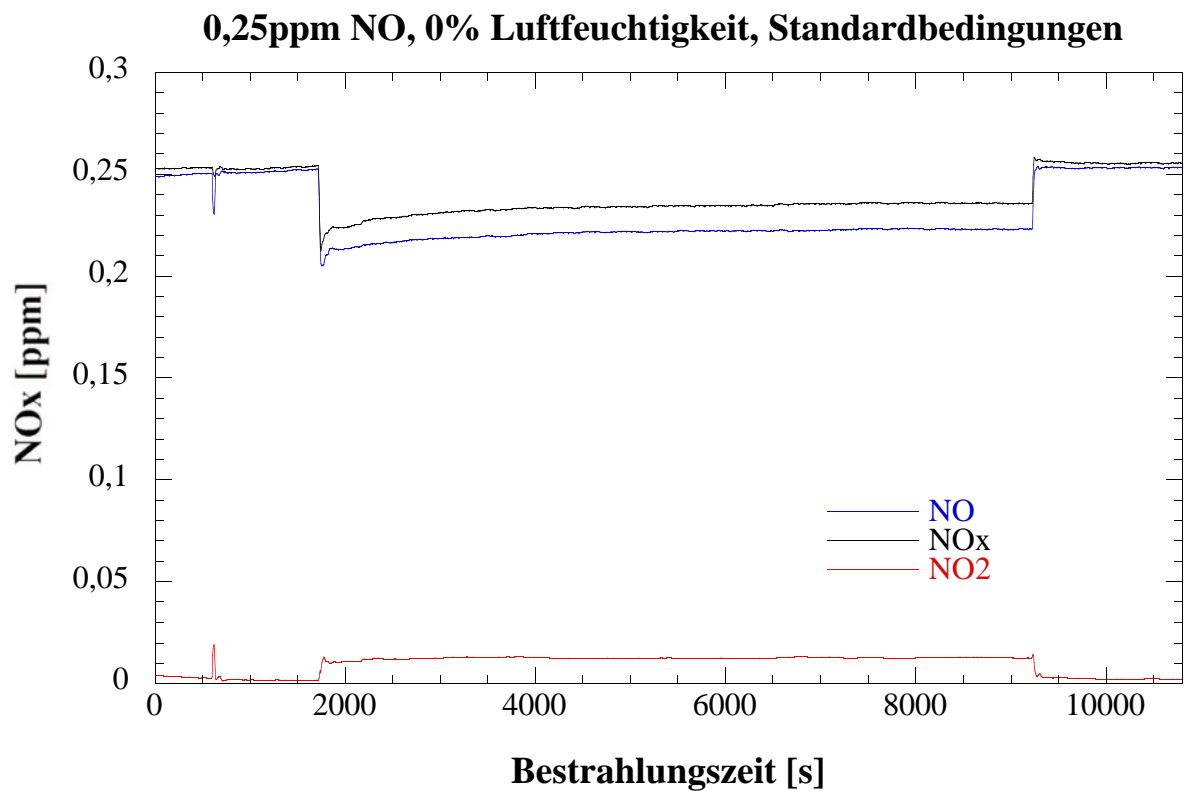
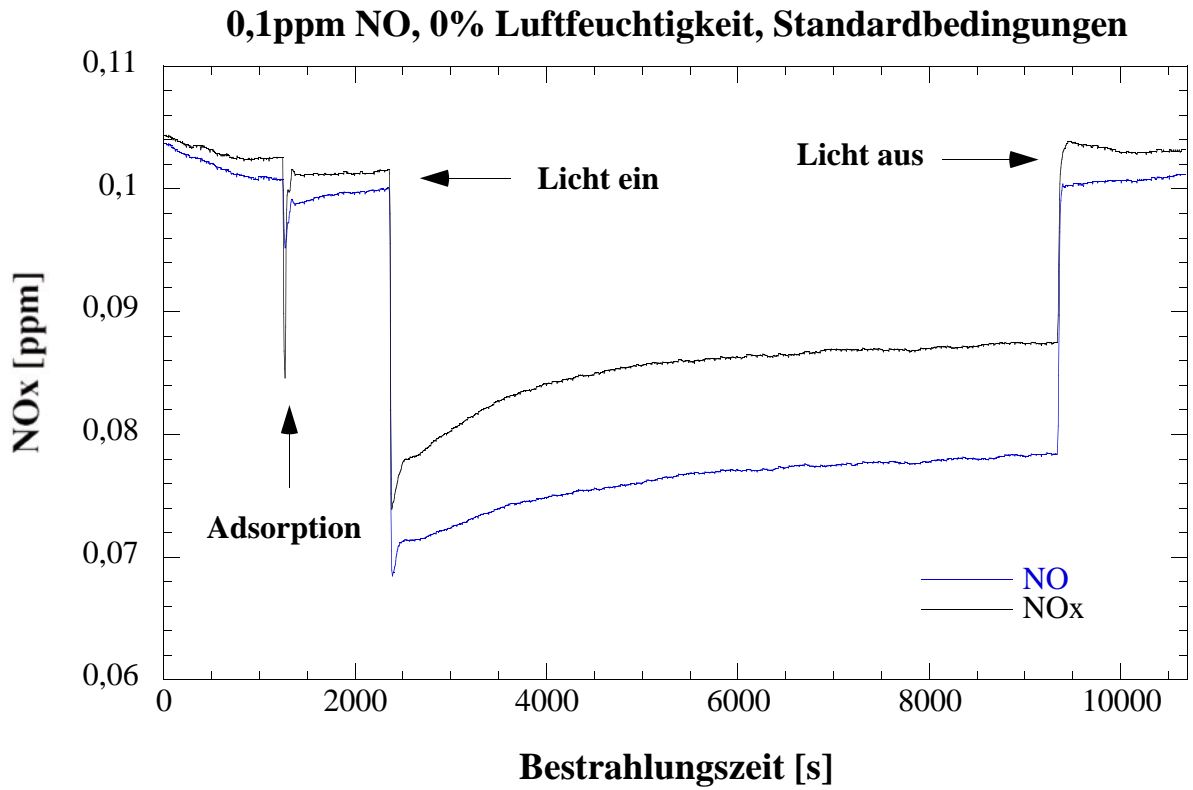
Bei dieser Messreihe wurden alle sechs verschiedenen NO-Konzentrationen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm und 1,5 ppm) bei drei weiteren Luftfeuchtigkeiten (0%; 26% und 83%) vermessen. Alle übrigen Messparameter entsprechen der ISO-Norm 22197-1.

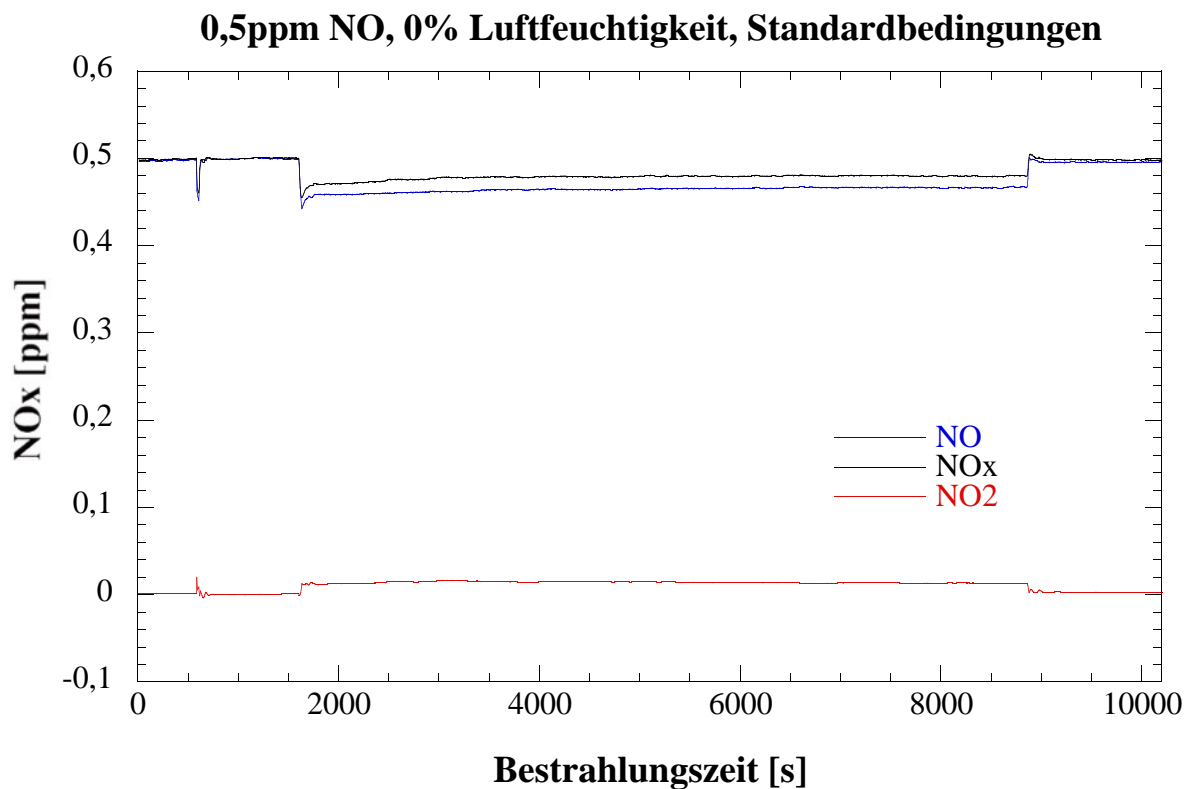
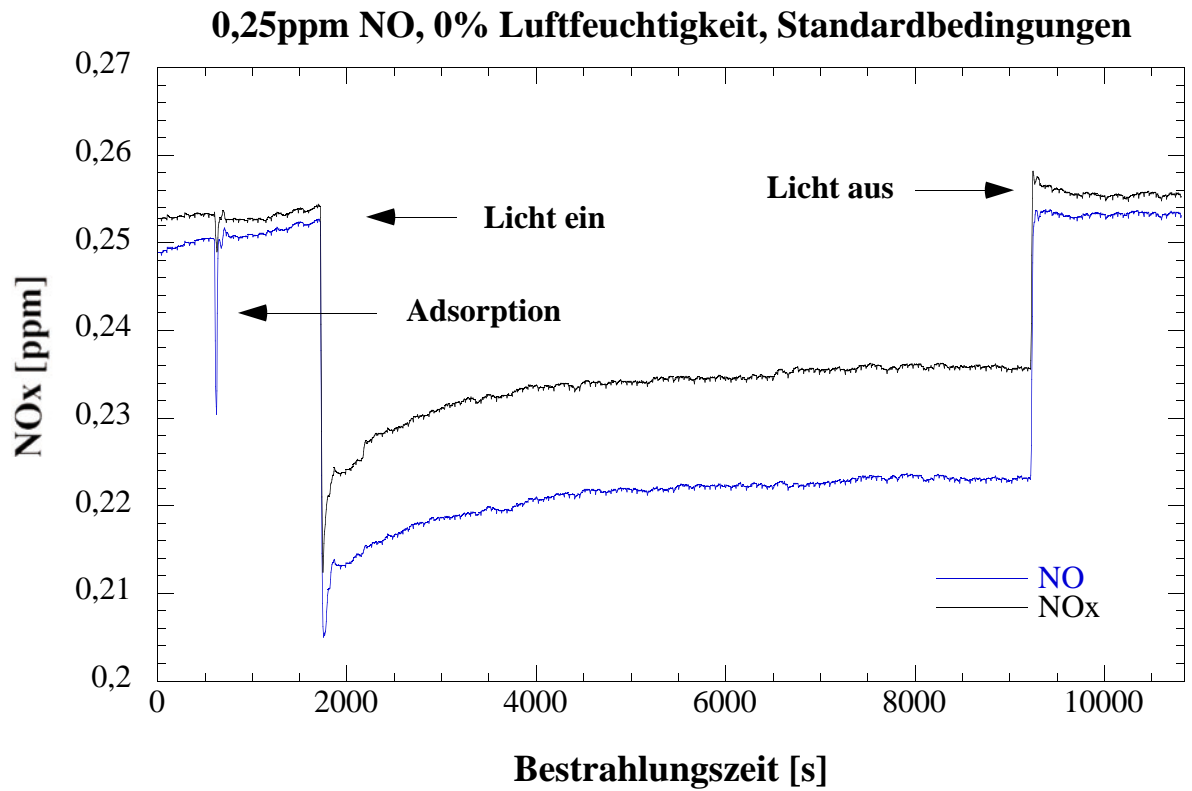
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug bei jeder Messung 2 Stunden.

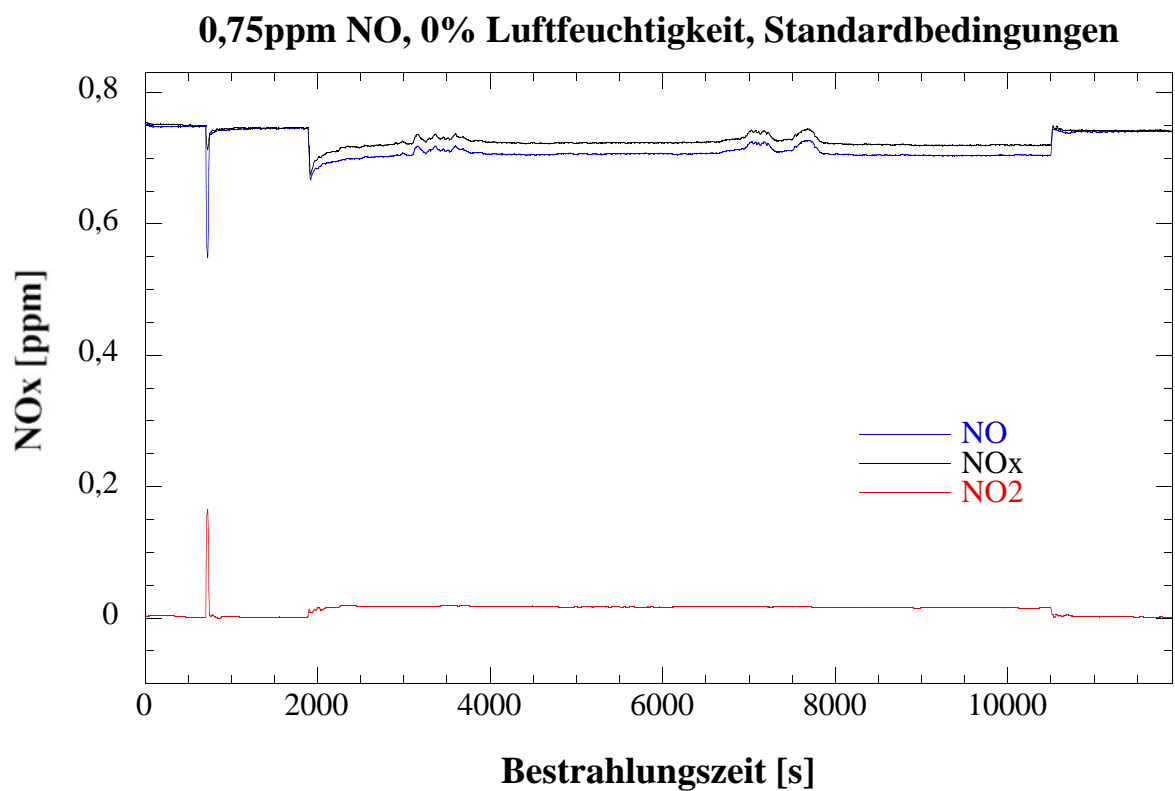
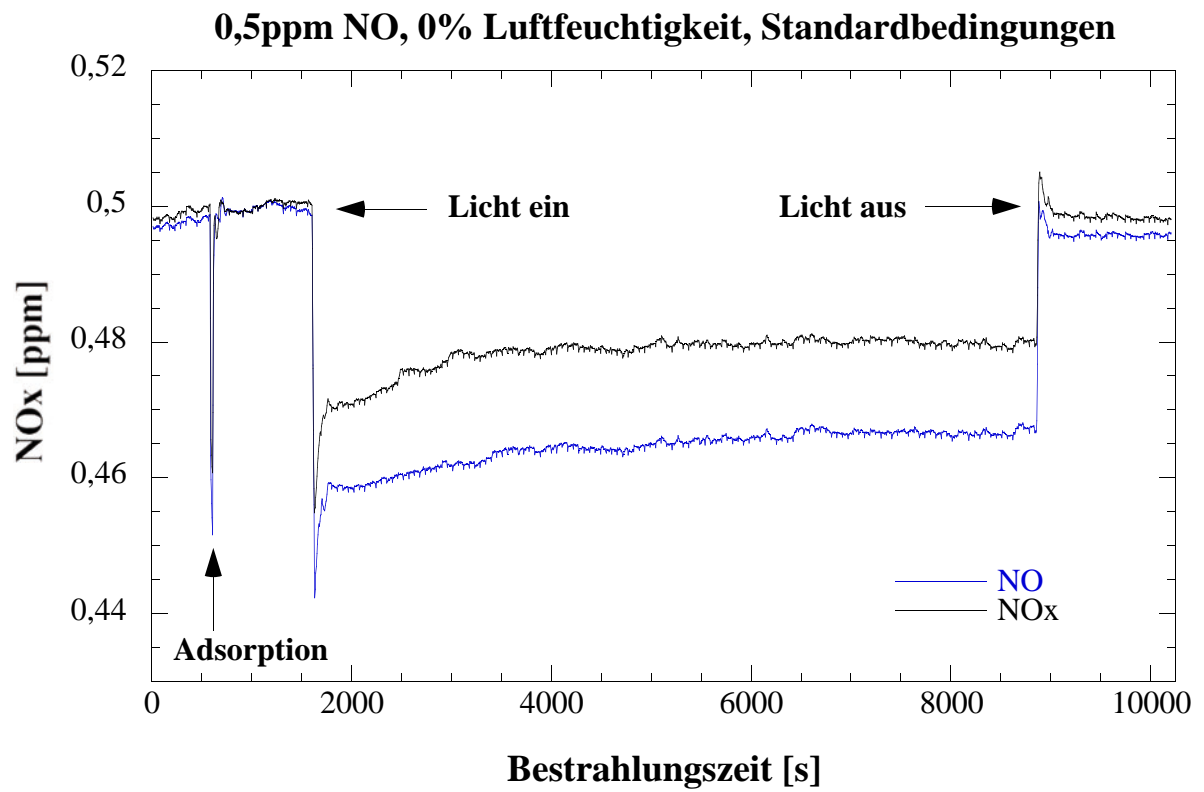
Messreihe 3.1: 0% Luftfeuchtigkeit (Probekörper 3)

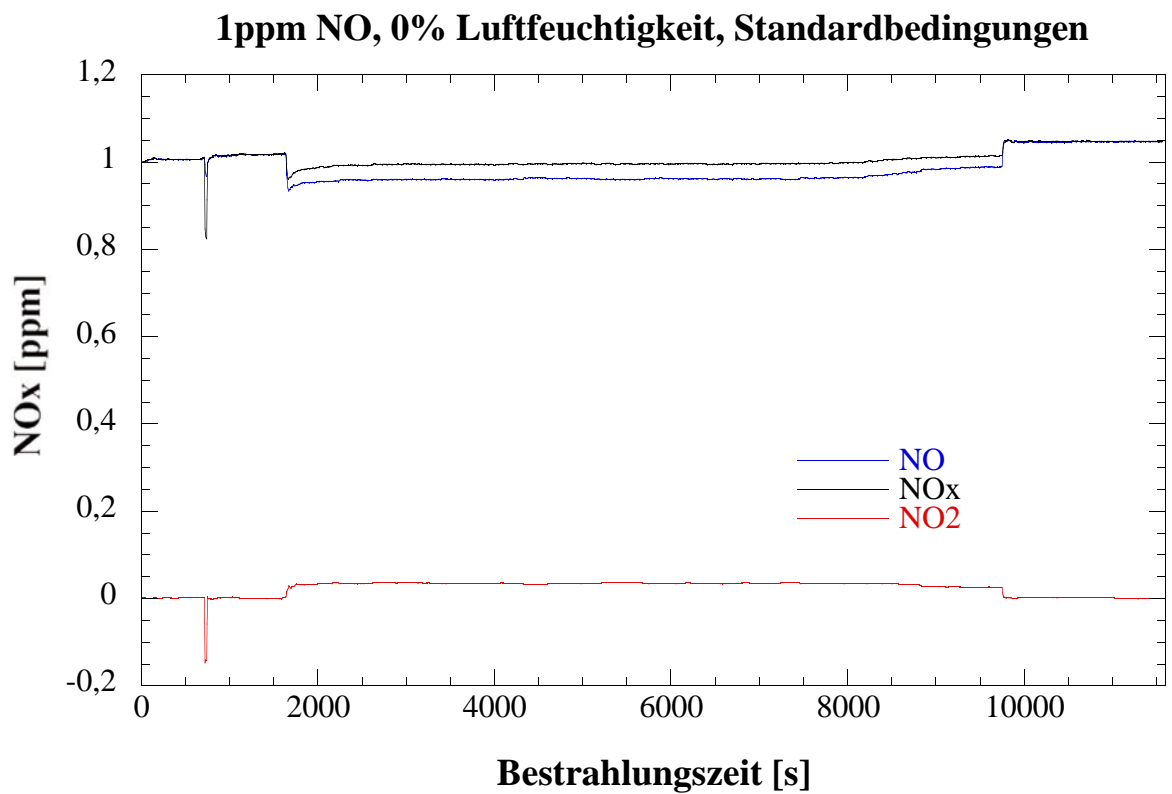
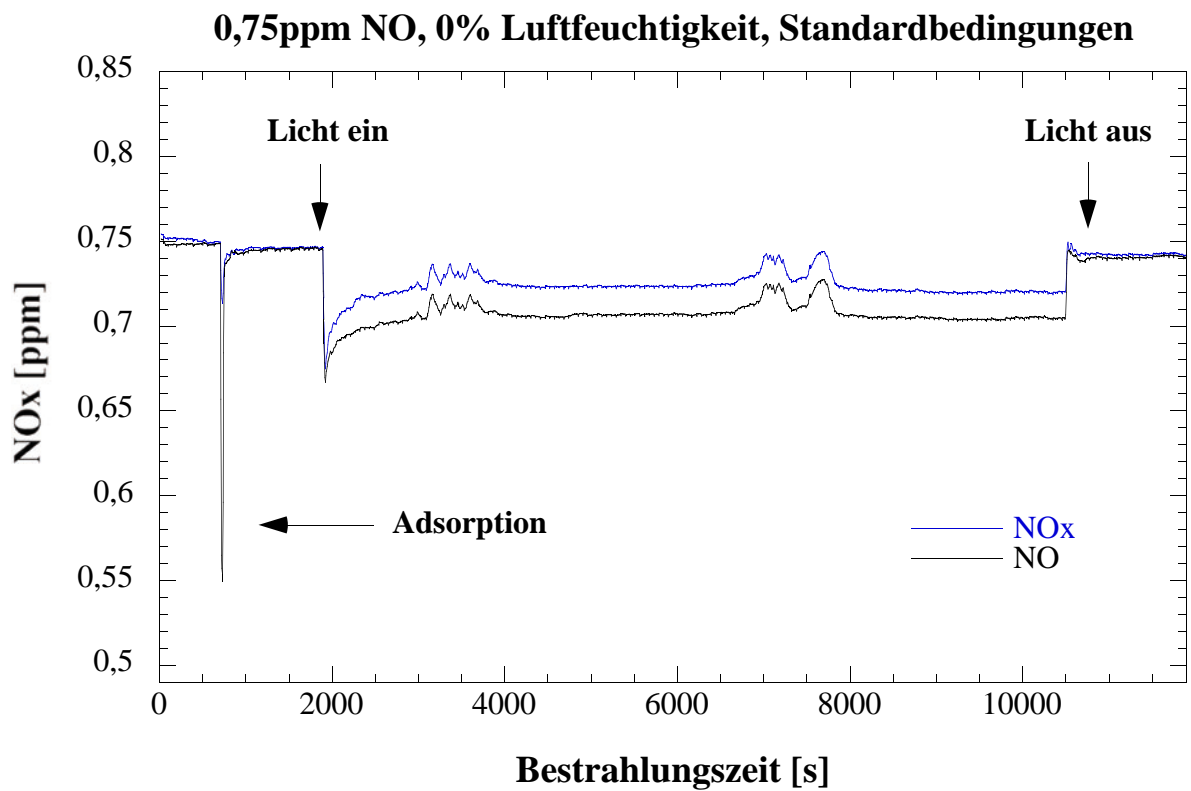
Ergebnisse:

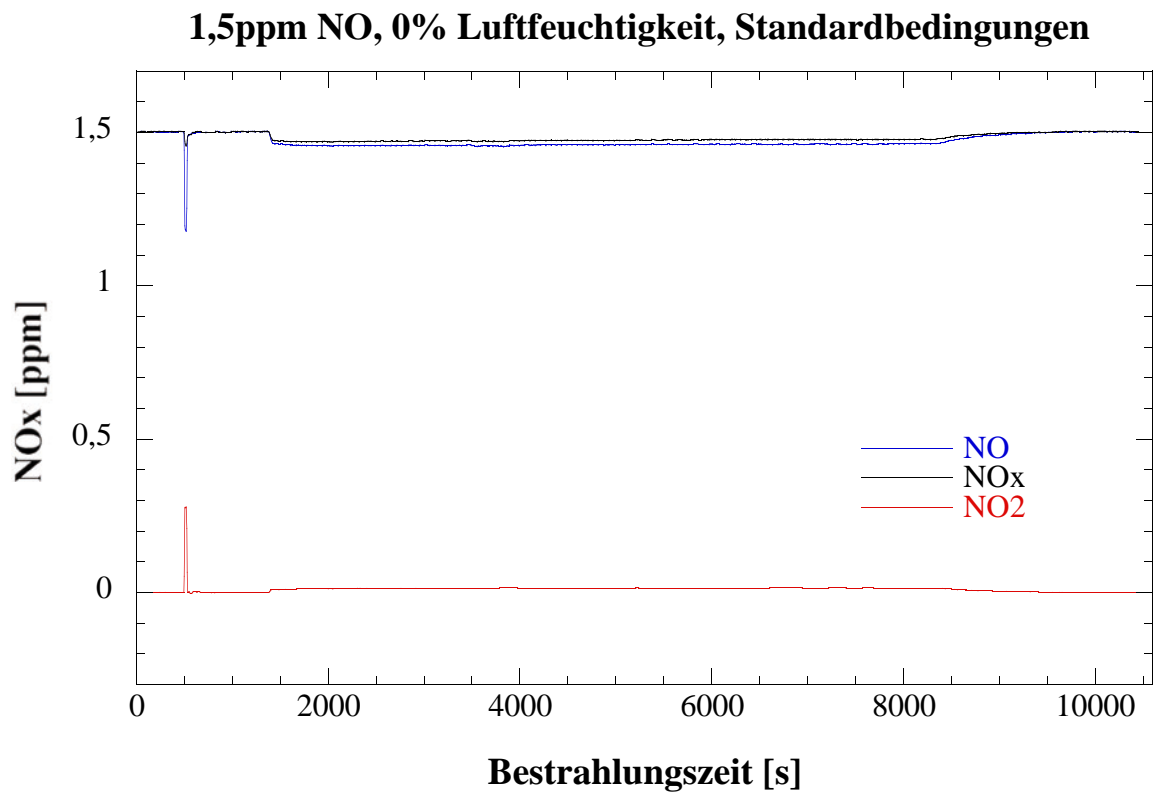
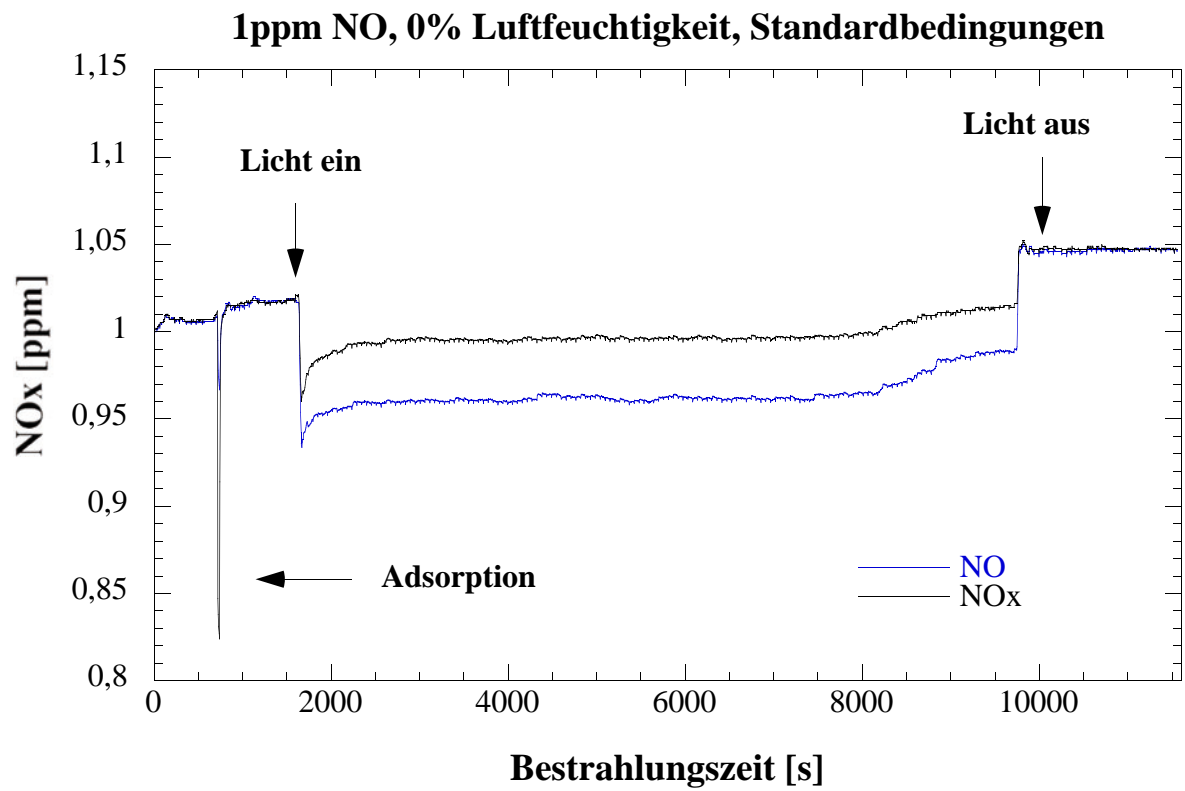


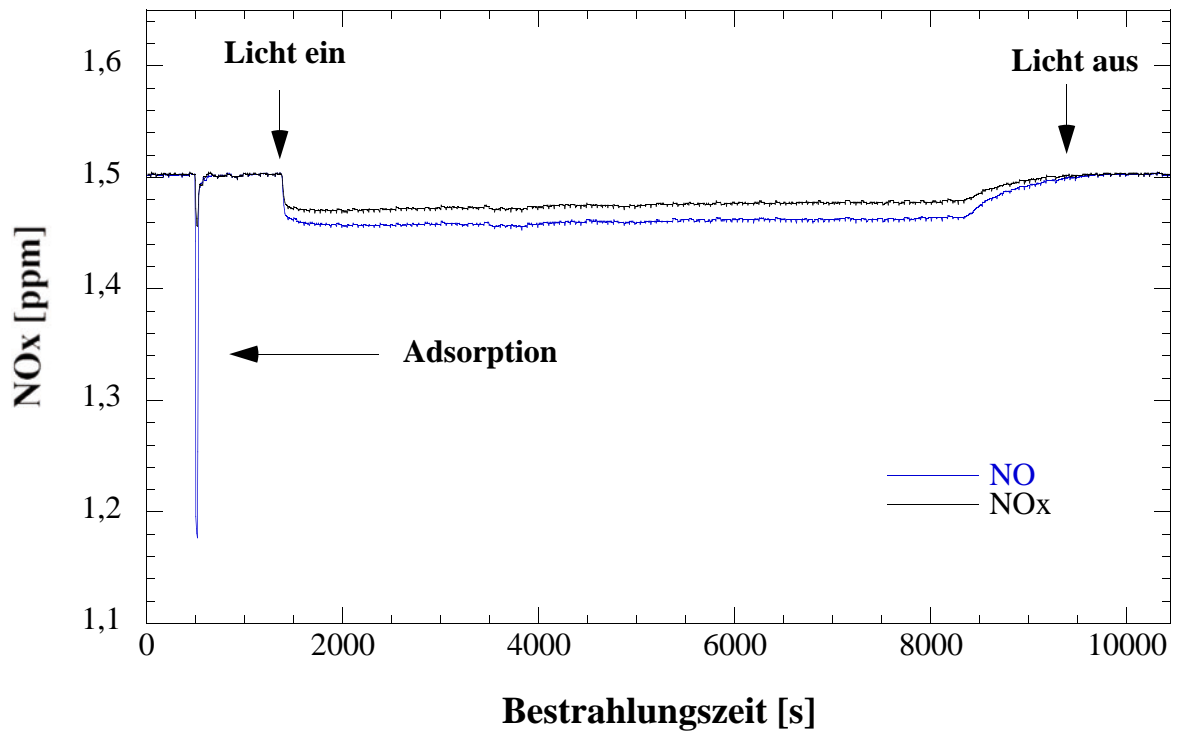










1,5ppm NO, 0% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen

Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb RH 0%:NO-Eingangskonz.: 101,2 ppbNO-Ausgangskonz.: 78,3 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,065 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0128 \text{ ppb}^{-1}}$$

250 ppb RH 0%:NO-Eingangskonz.: 253,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 222,8 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0495 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0045 \text{ ppb}^{-1}}$$

500 ppb RH 0%:NO-Eingangskonz.: 496,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 467,2 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,052 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0021 \text{ ppb}^{-1}}$$

750 ppb RH 0%:NO-Eingangskonz.: 740,8 ppbNO-Ausgangskonz.: 704,3 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,041 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0014 \text{ ppb}^{-1}}$$

1000 ppb RH 0%:NO-Eingangskonz.: 1047,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 988,2 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0255 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00101 \text{ ppb}^{-1}}$$

1500 ppb RH 0%:NO-Eingangskonz.: 1503 ppbNO-Ausgangskonz.: 1464 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0385 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00068 \text{ ppb}^{-1}}$$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

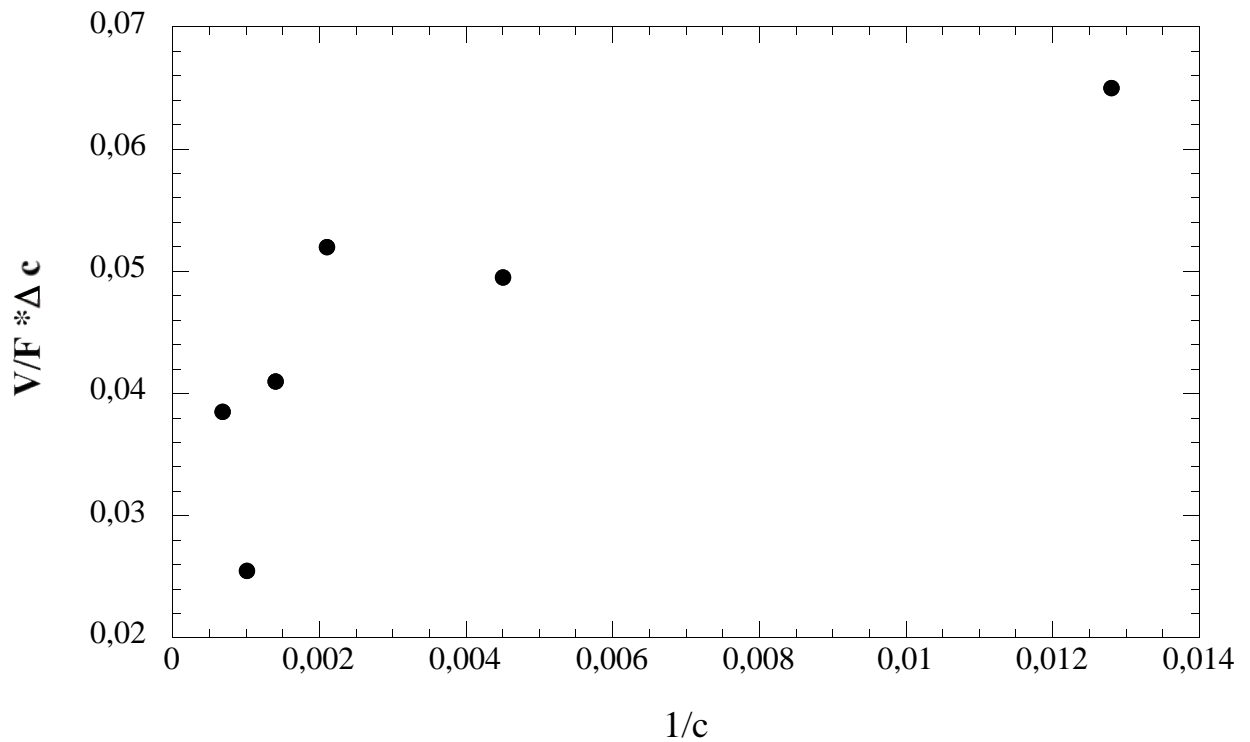
Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{2,37 \text{ s}}$

$$k_{\text{pk}} = \mathbf{0,422 \text{ s}^{-1}}$$

Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,633 \text{ cm/s}}$

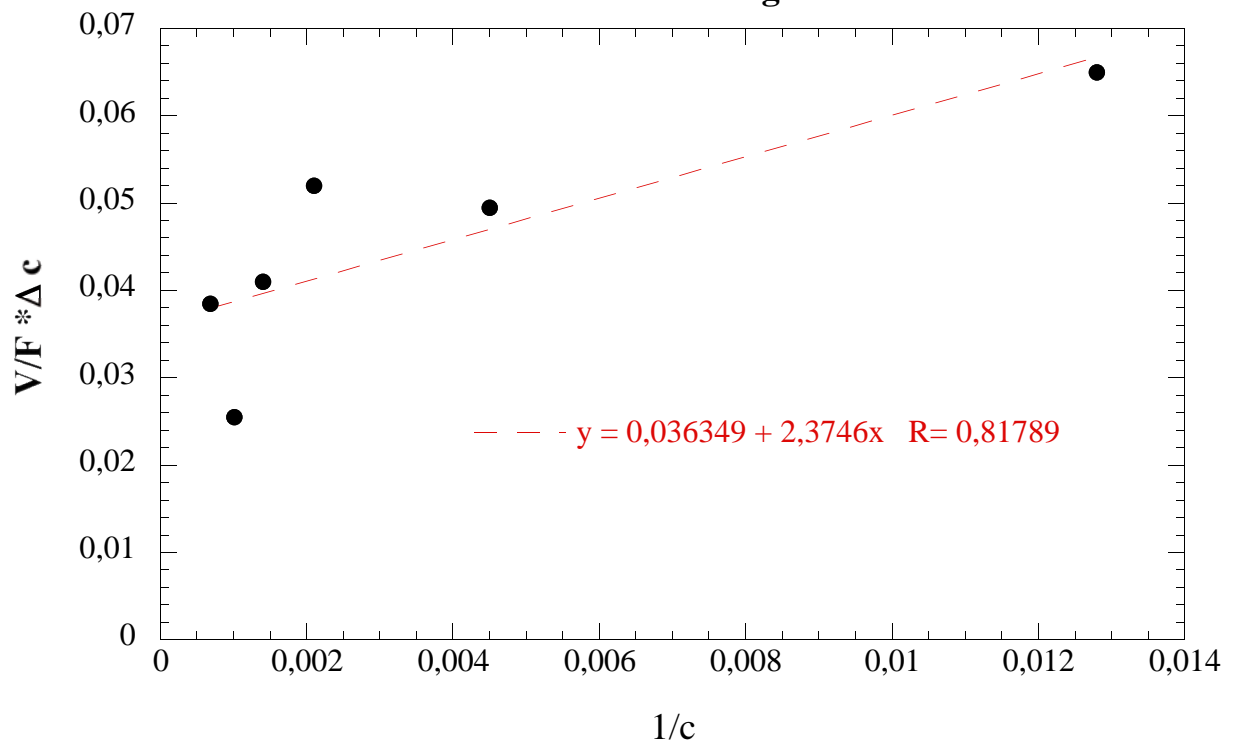
Depositionsgeschwindigkeit

Variation der Luftfeuchtigkeit: RH 0%

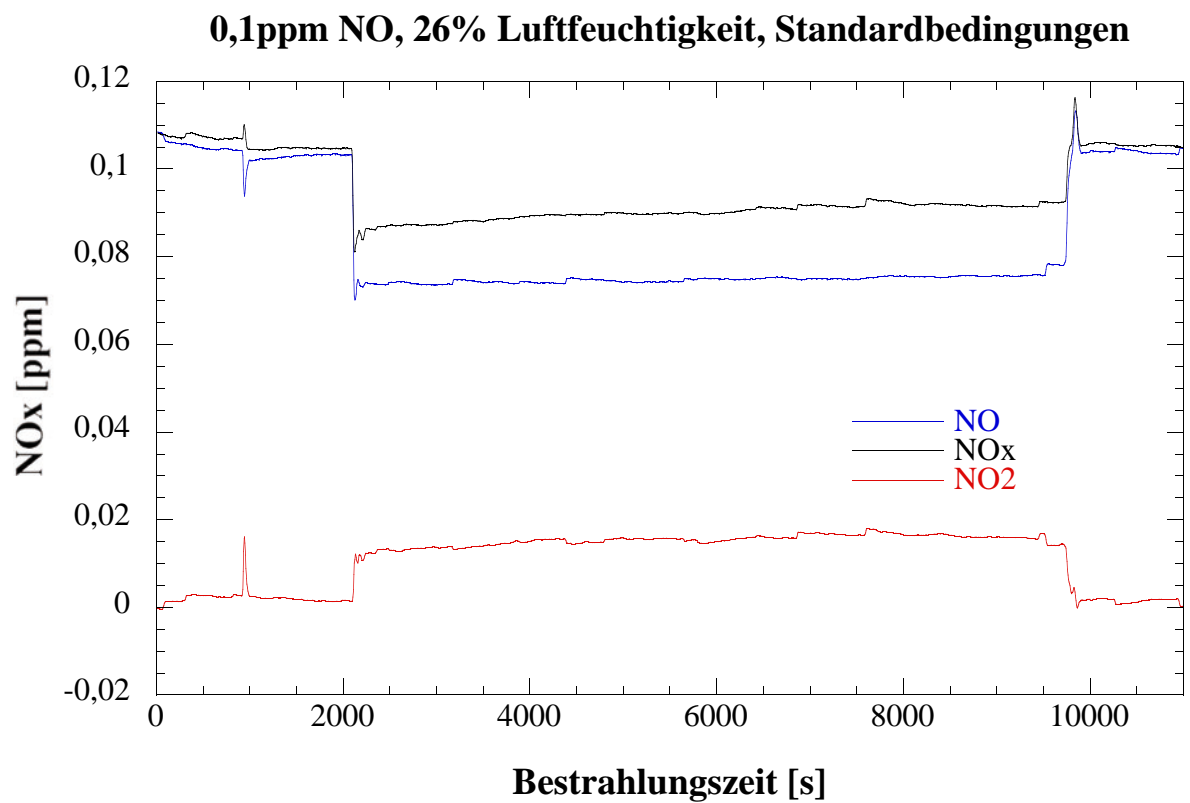


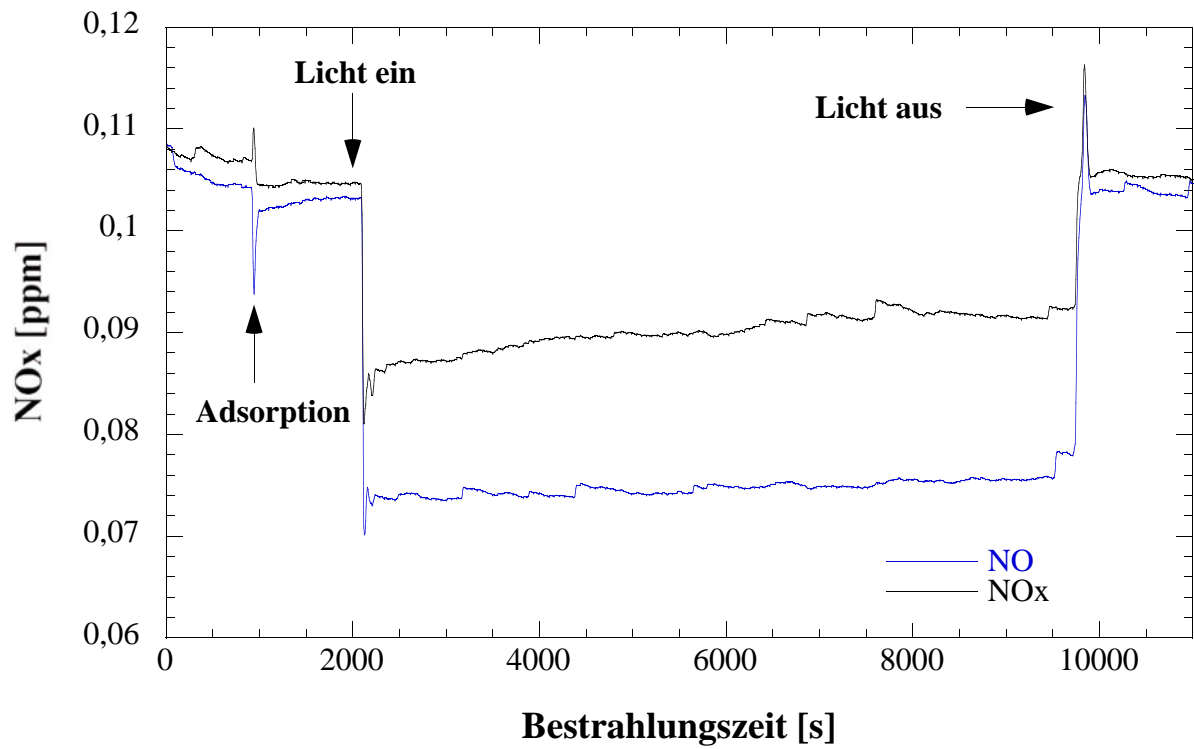
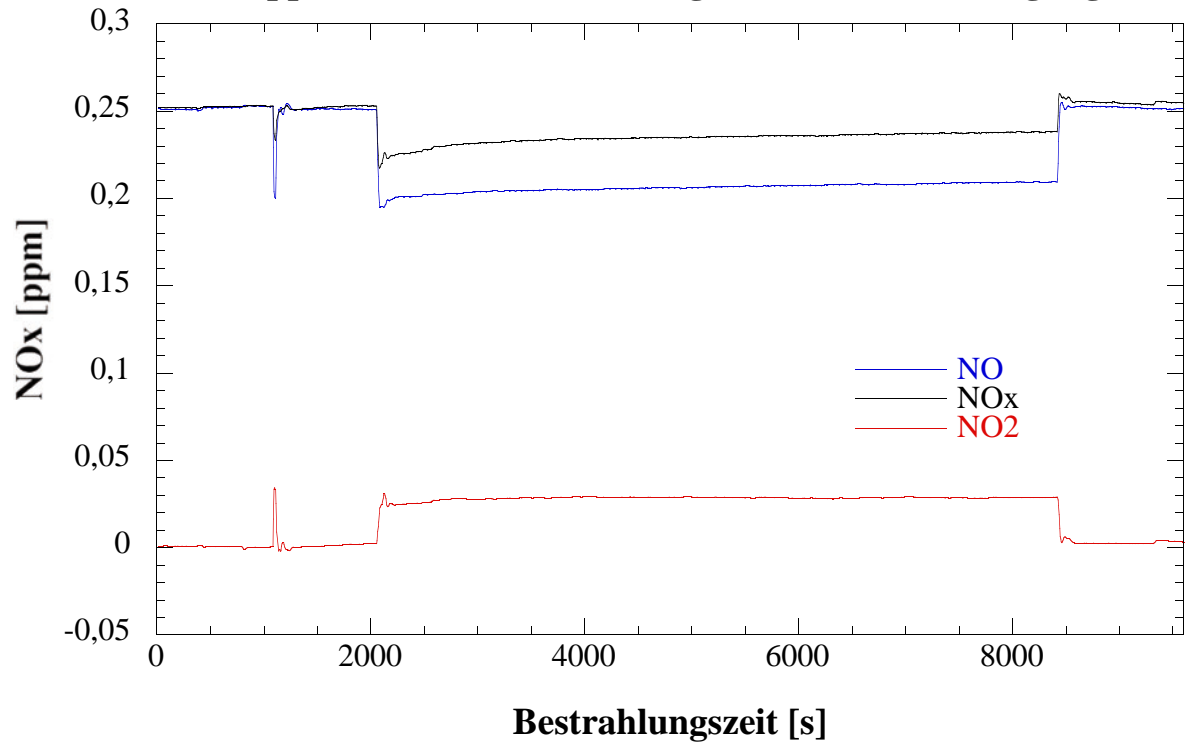
Depositionsgeschwindigkeit

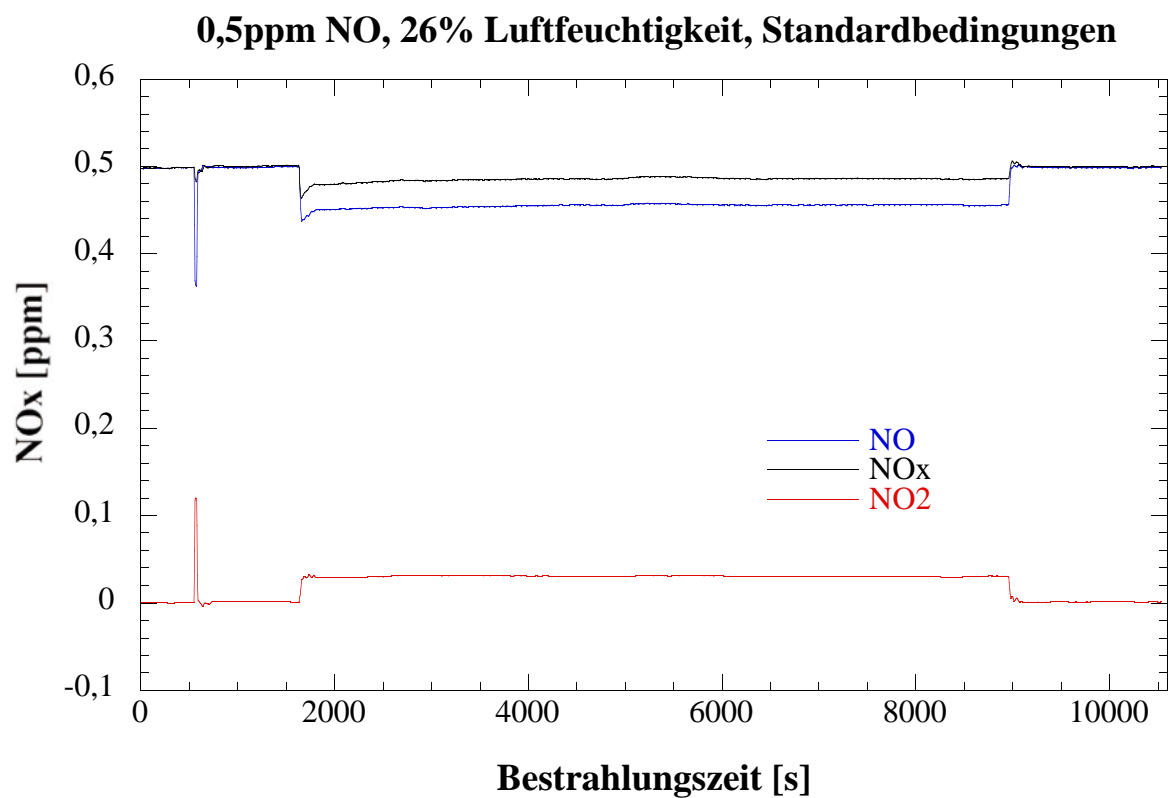
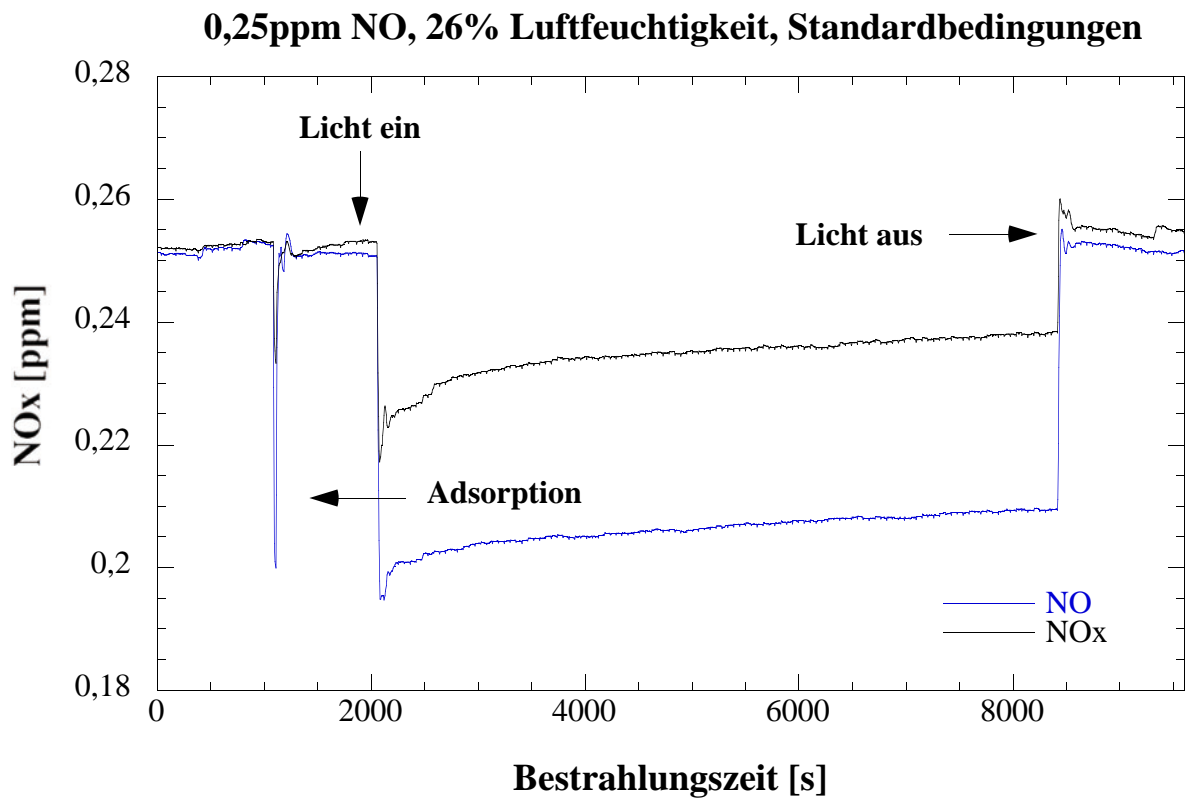
Variation der Luftfeuchtigkeit: RH 0%

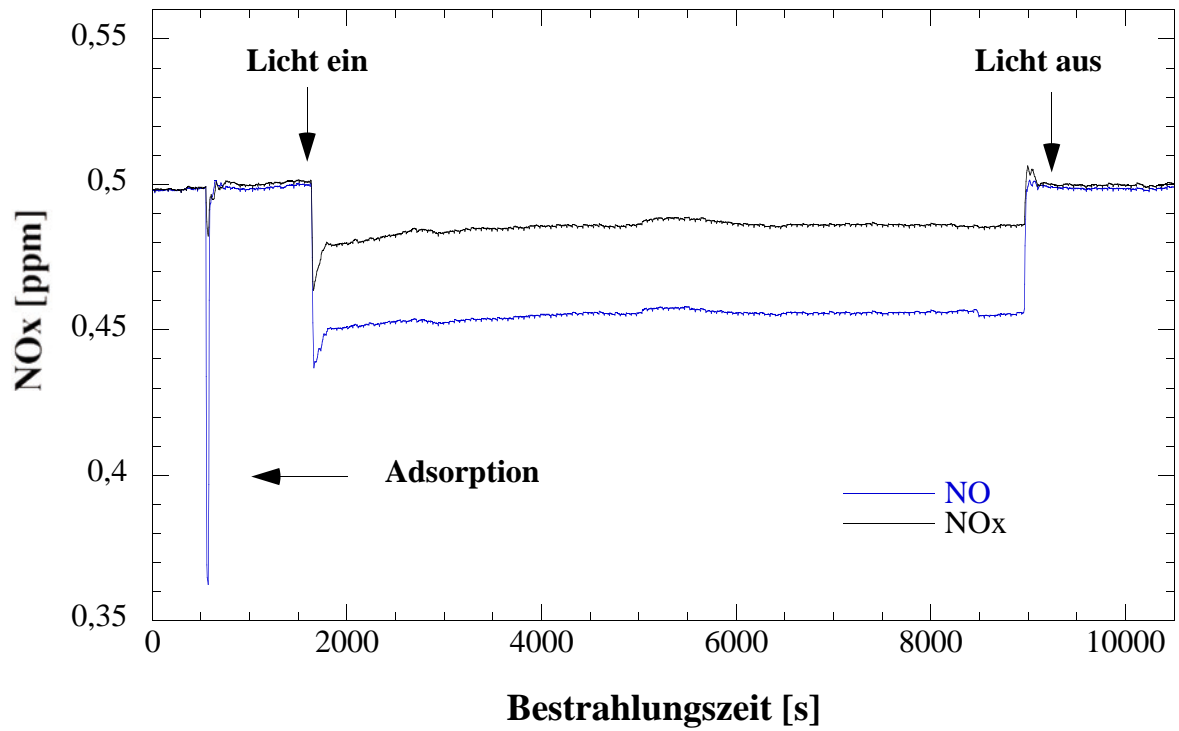
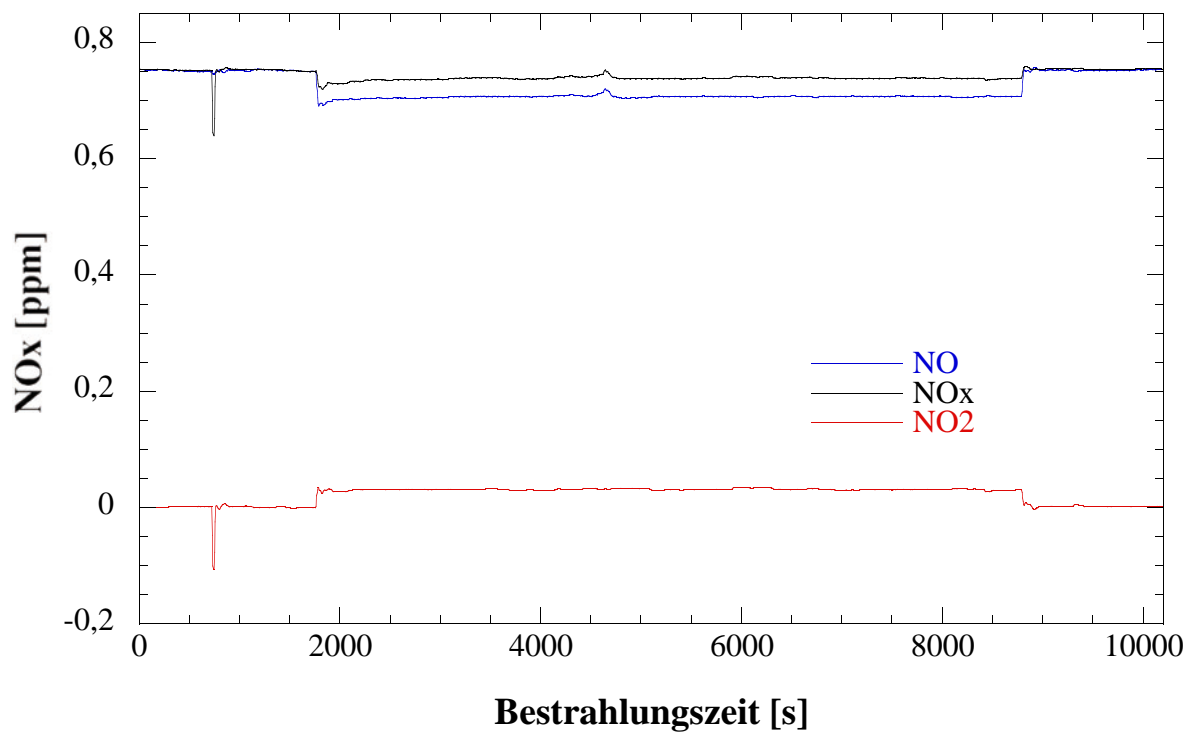


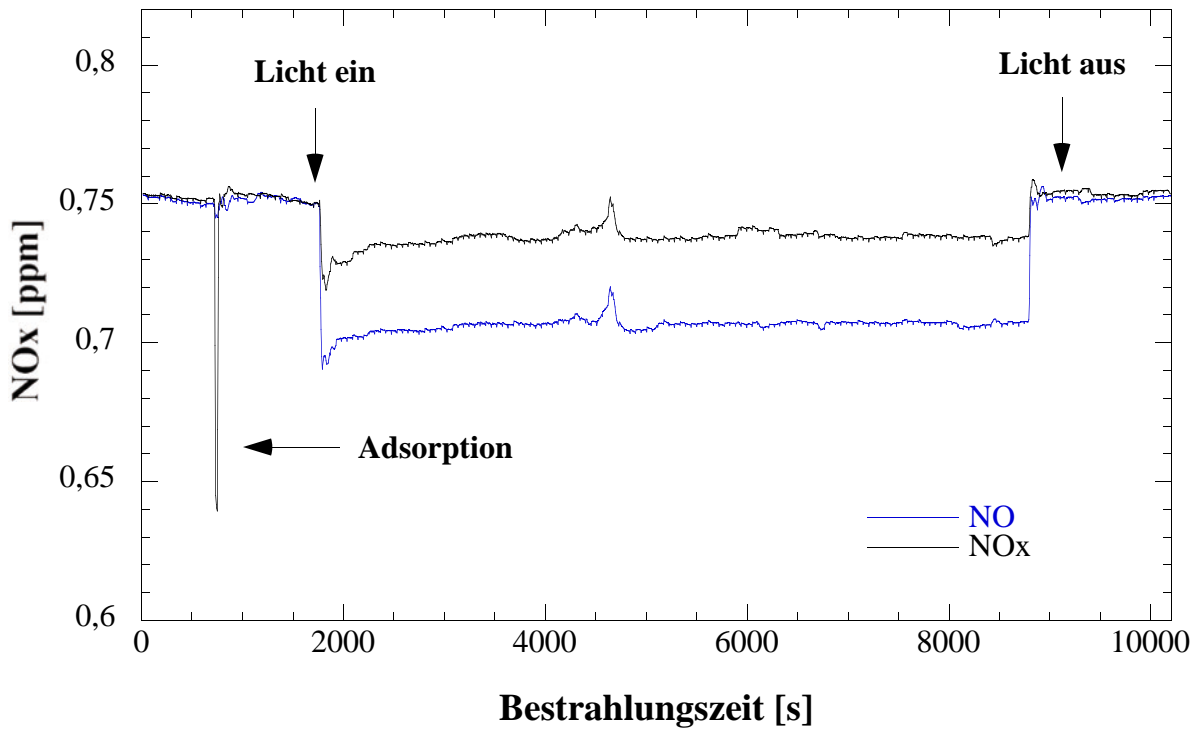
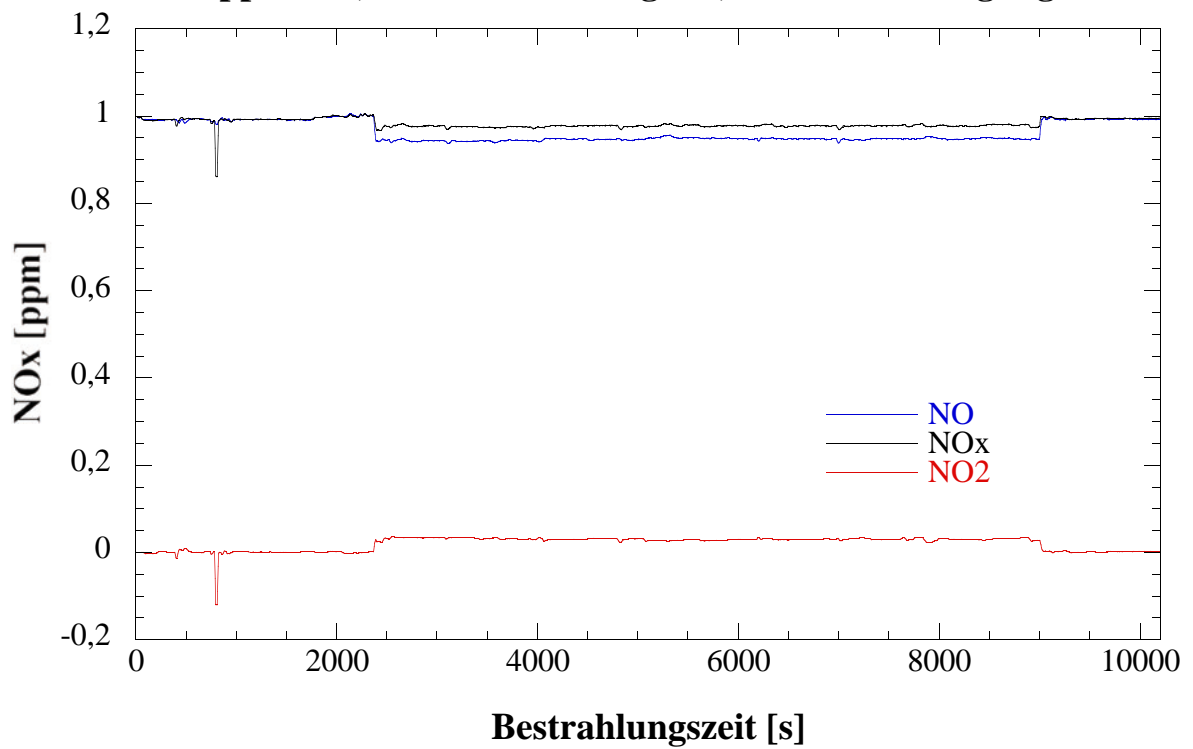
.../30

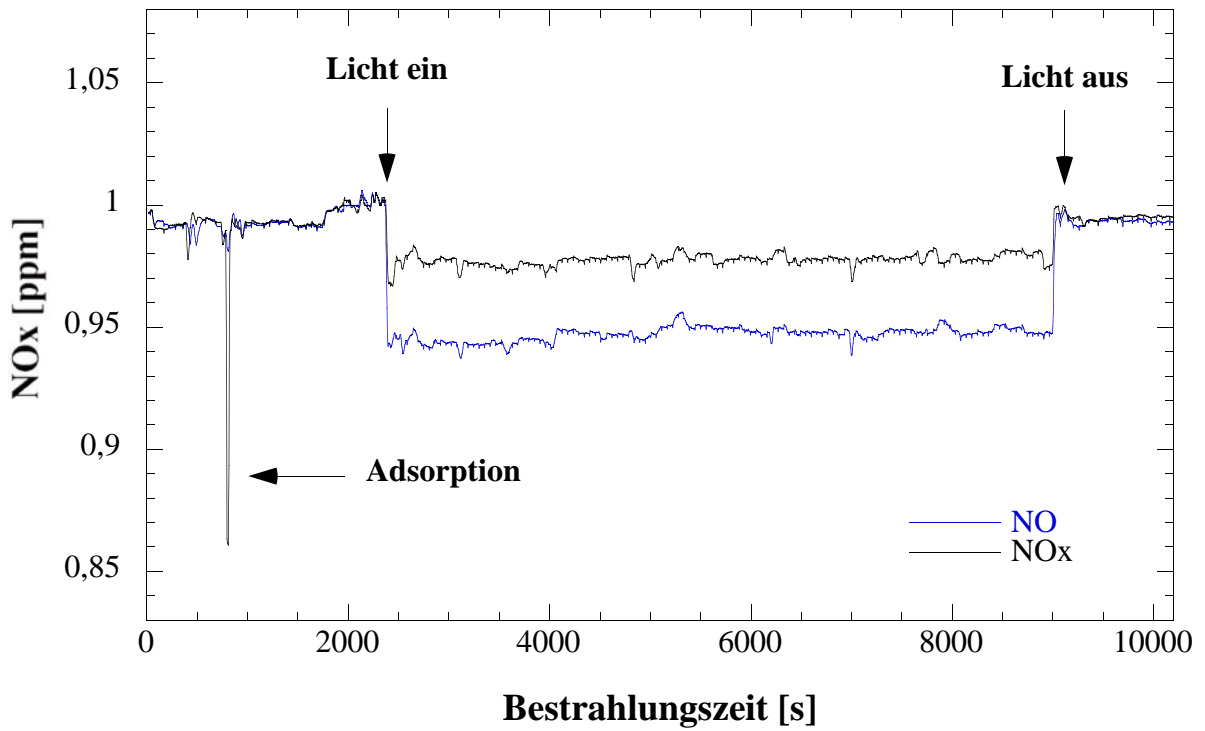
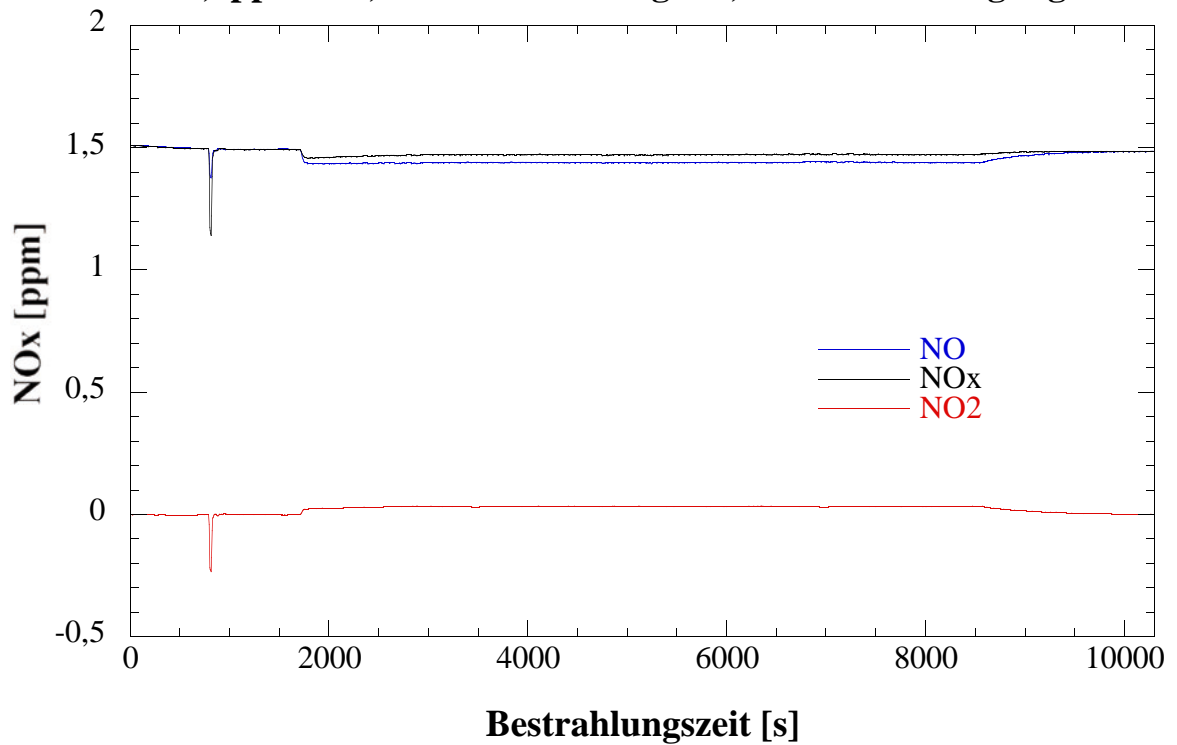
Messreihe 3.2: 26% Luftfeuchtigkeit (Probekörper 4)Ergebnisse:

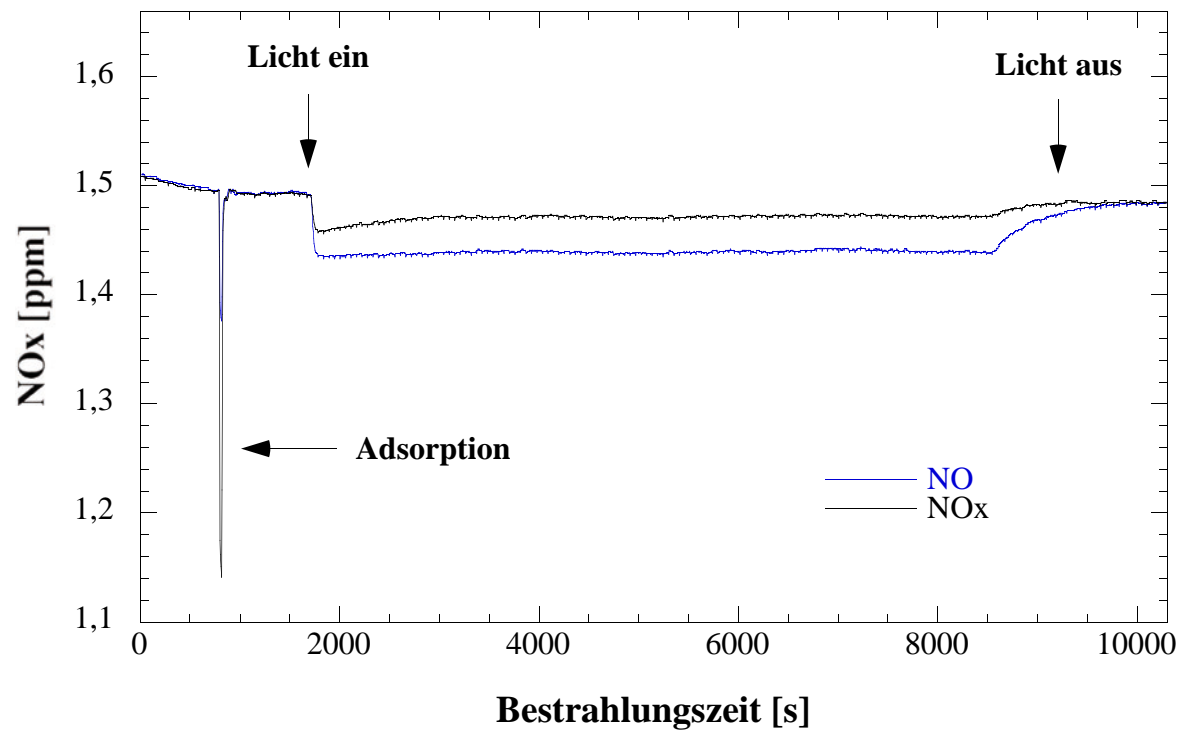
0,1ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**0,25ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**



0,5ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**0,75ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**

0,75ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**1ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**

1ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**1,5ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**

1,5ppm NO, 26% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen

Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

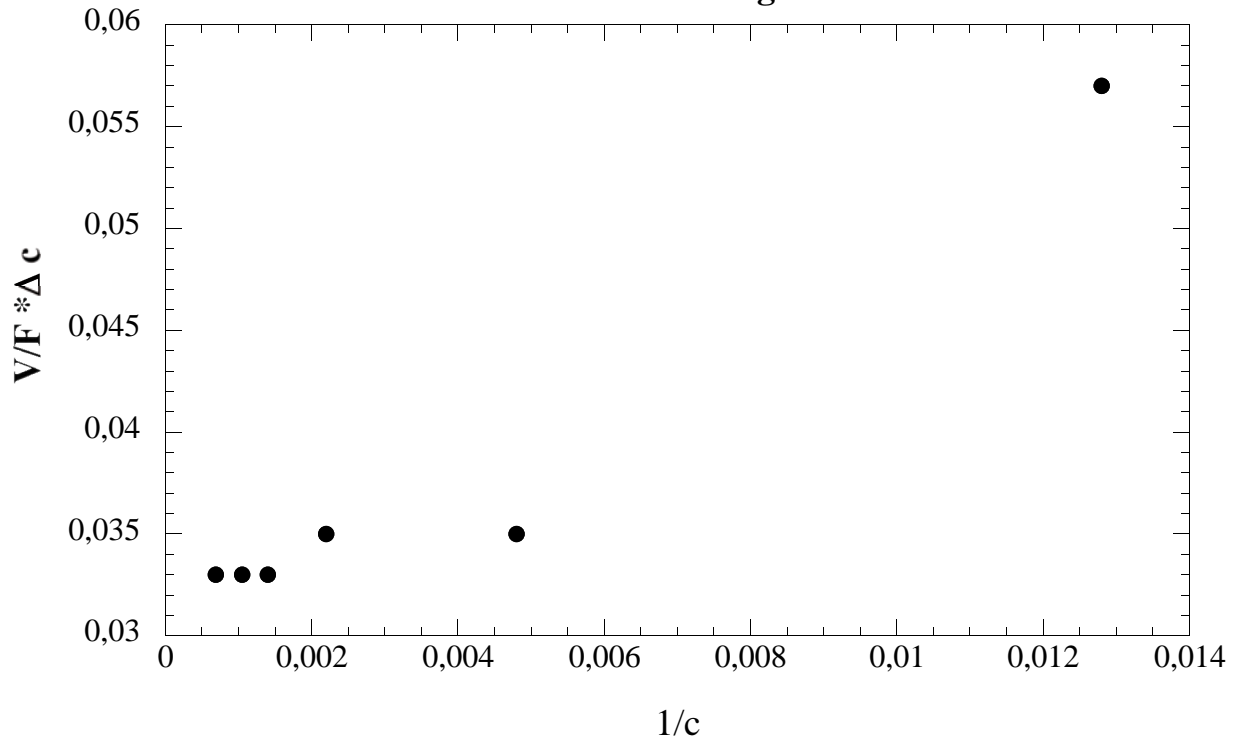
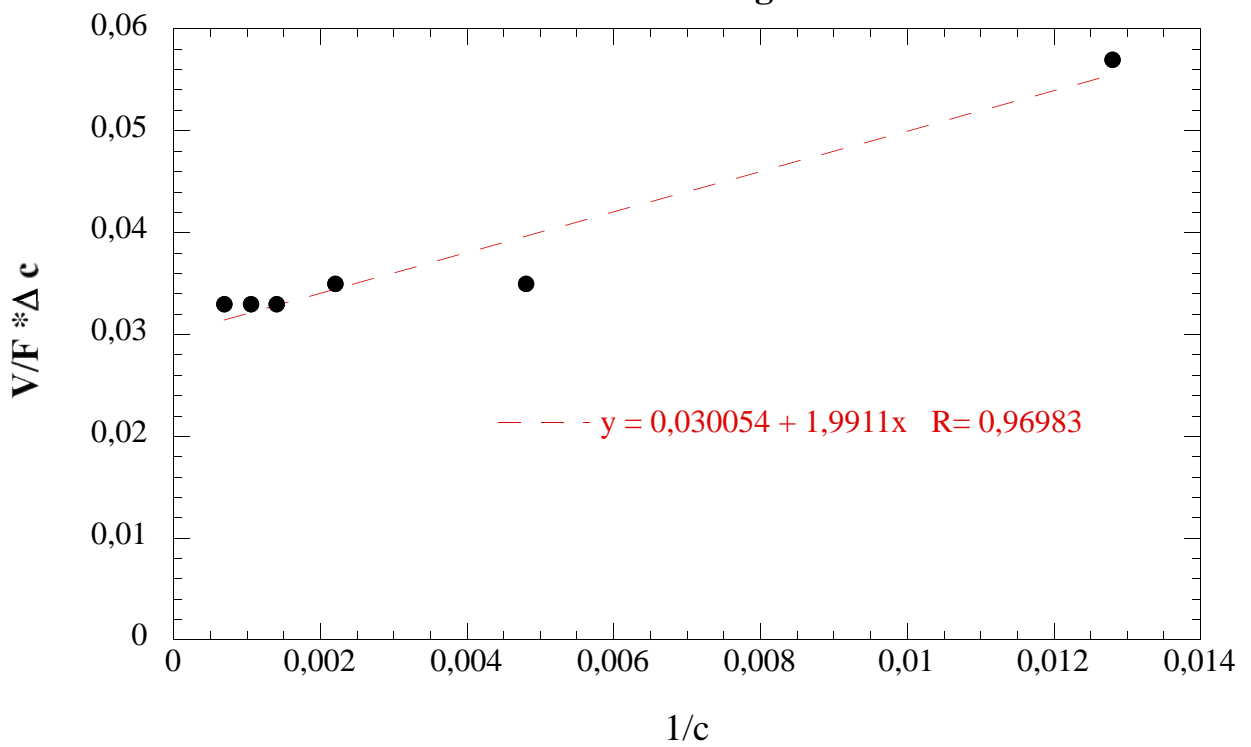
$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

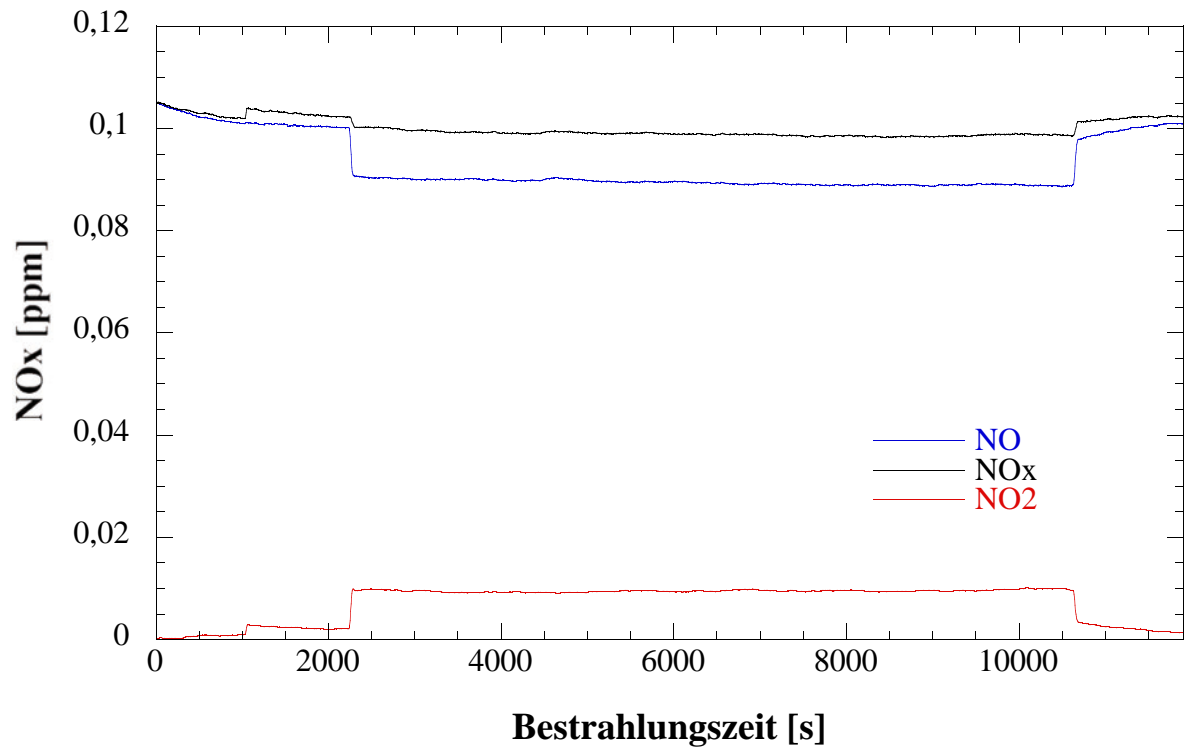
Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

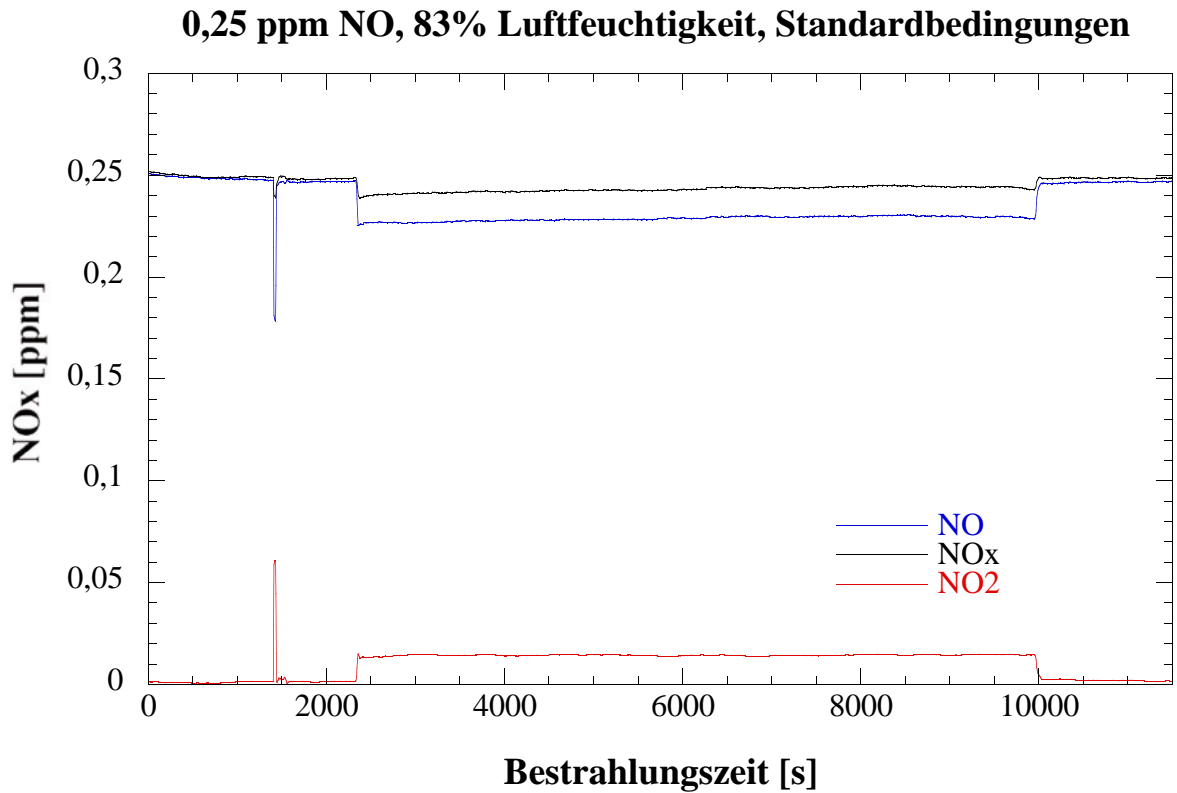
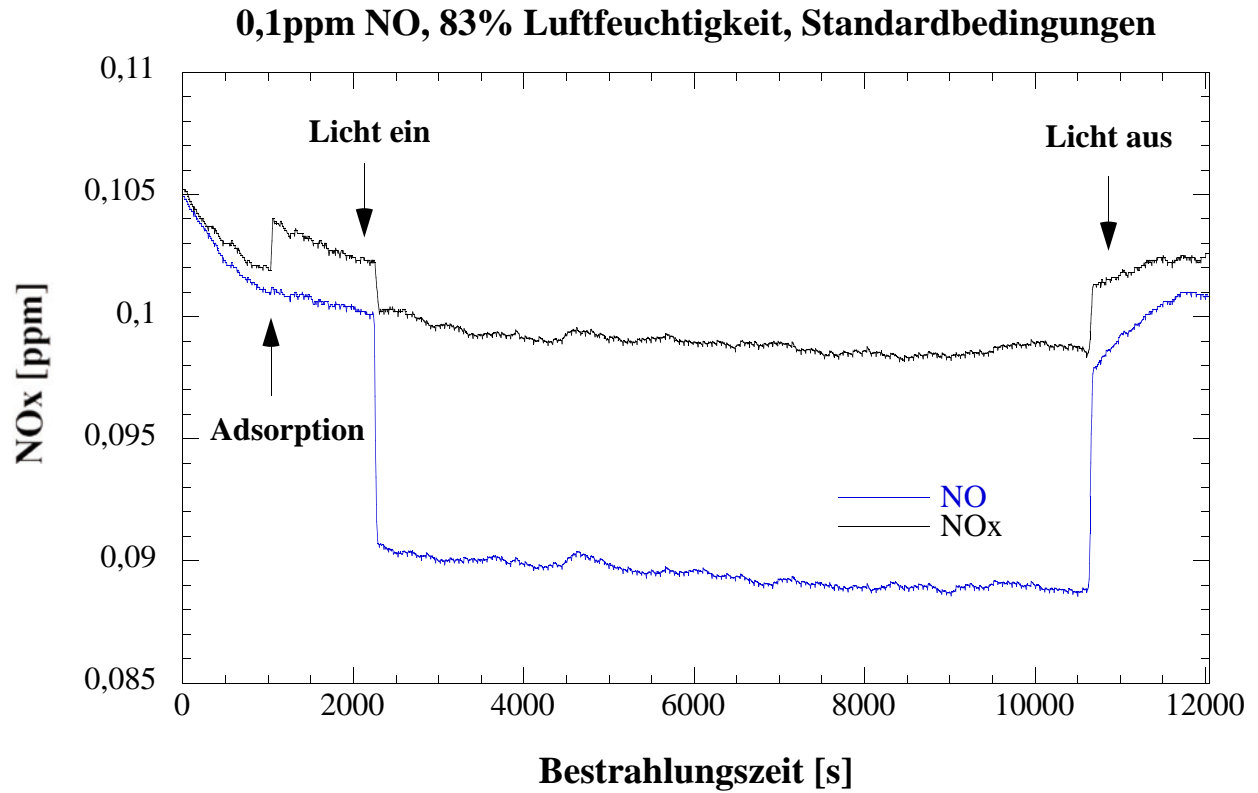
100 ppb RH 26%:NO-Eingangskonz.: 104,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 77,9 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,057 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0128 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb RH 26%:**NO-Eingangskonz.: 251,7 ppbNO-Ausgangskonz.: 209,2 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,035 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0048 \text{ ppb}^{-1}}$ **500 ppb RH 26%:**NO-Eingangskonz.: 498,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 455,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,035 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0022 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb RH 26%:**NO-Eingangskonz.: 752,8 ppbNO-Ausgangskonz.: 706,9 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,033 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0014 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb RH 26%:**NO-Eingangskonz.: 992,7 ppbNO-Ausgangskonz.: 947,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,033 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00105 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb RH 26%:**NO-Eingangskonz.: 1485 ppbNO-Ausgangskonz.: 1440 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0484 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00069 \text{ ppb}^{-1}}$

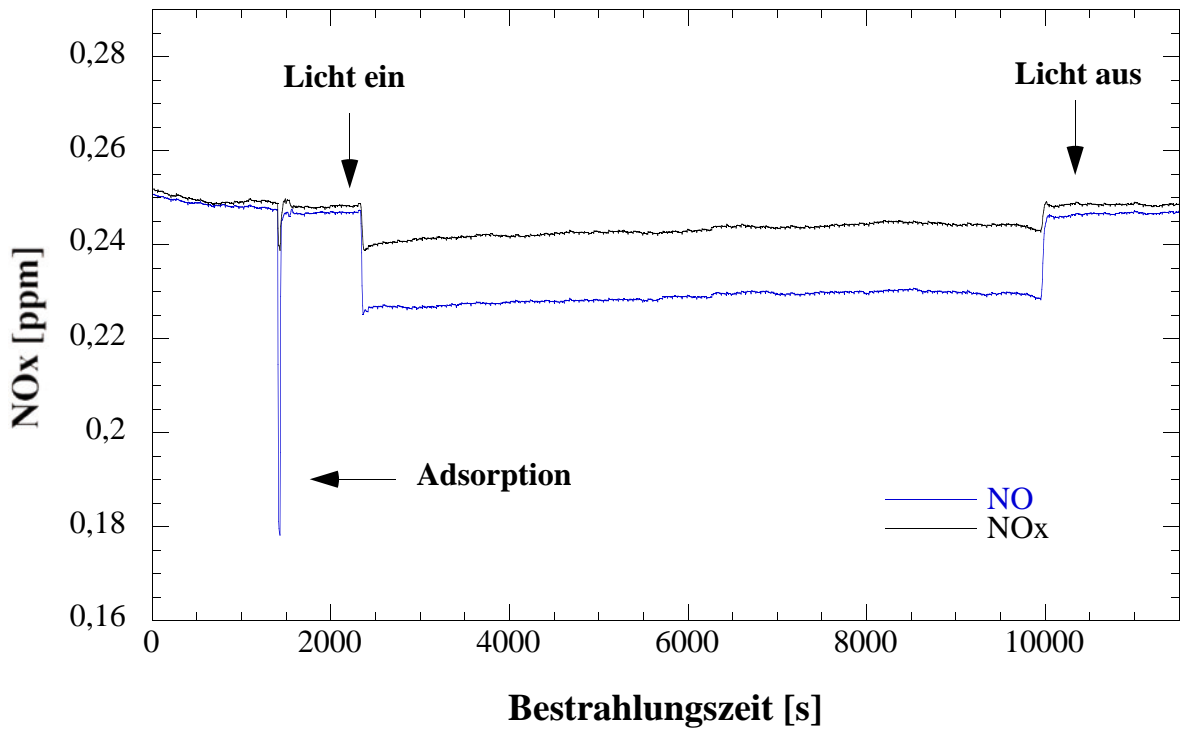
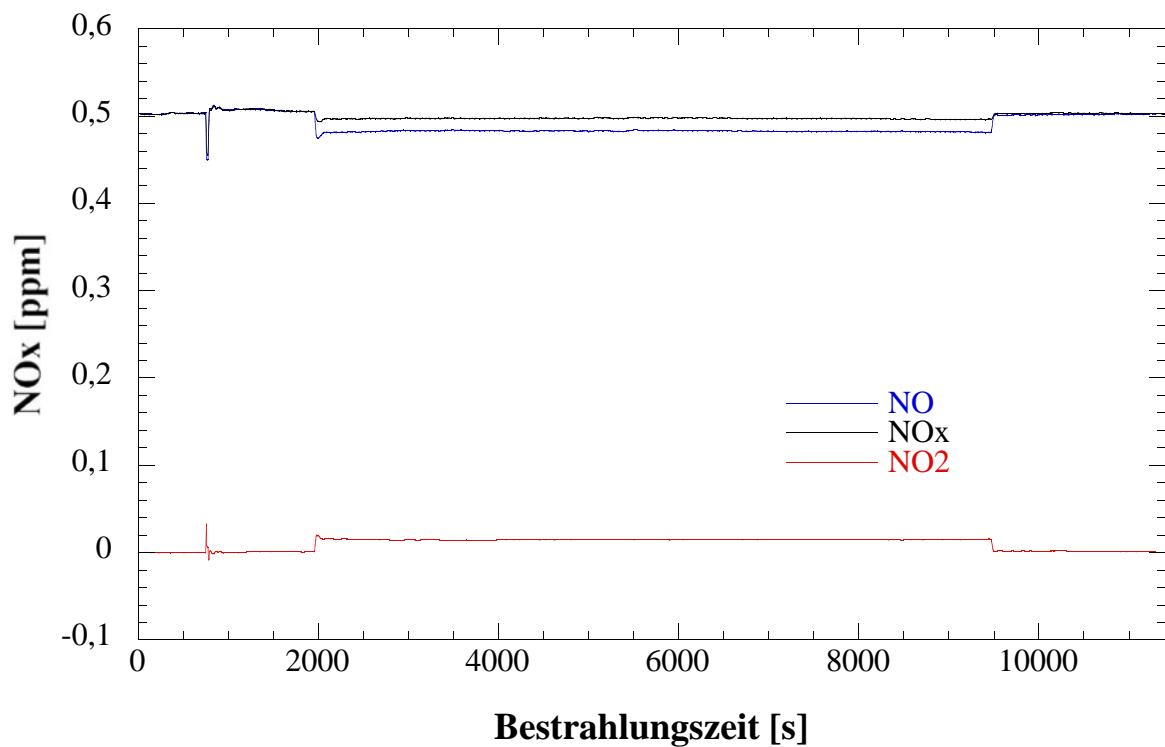
Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

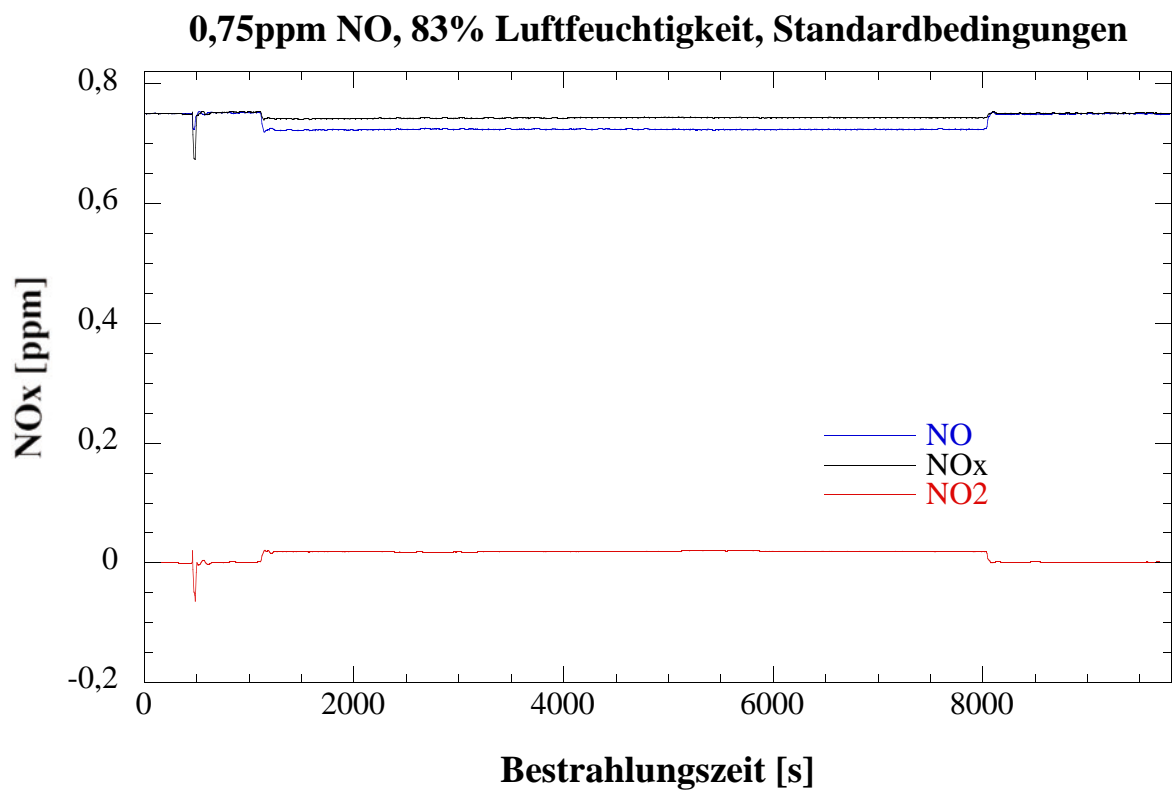
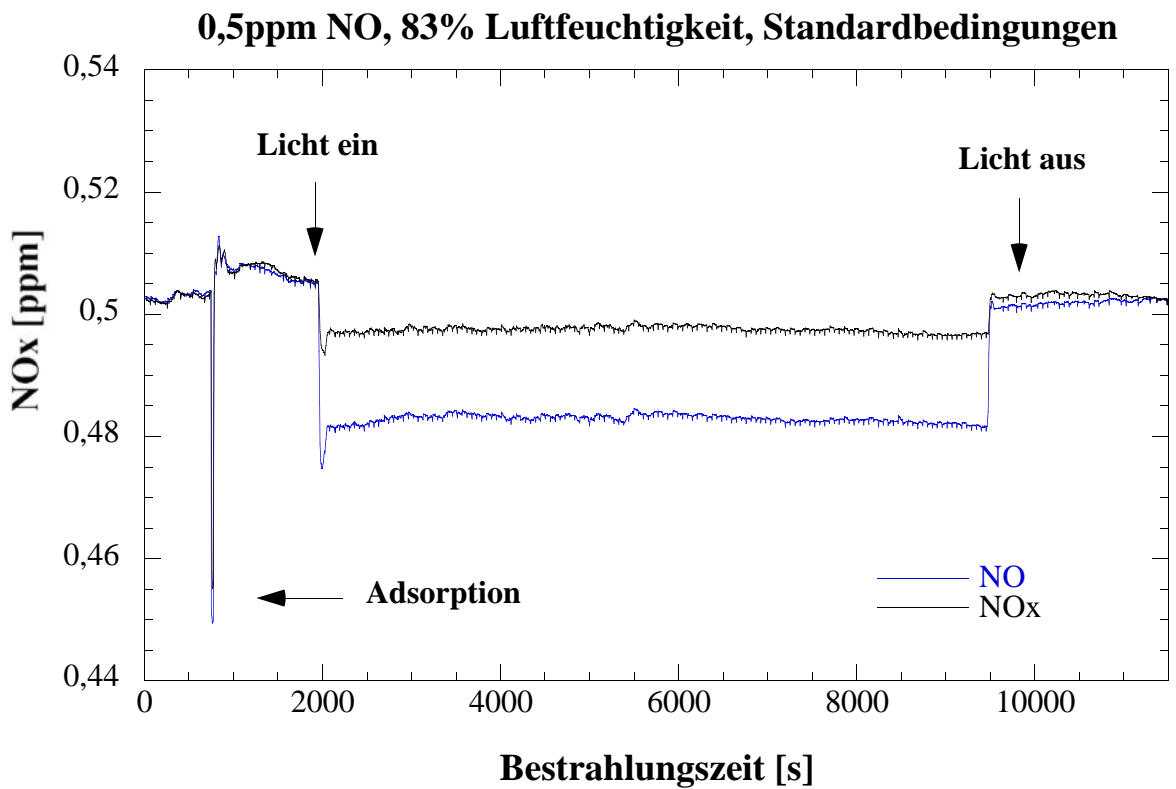
Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{1,99 \text{ s}}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{0,502 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,753 \text{ cm/s}}$

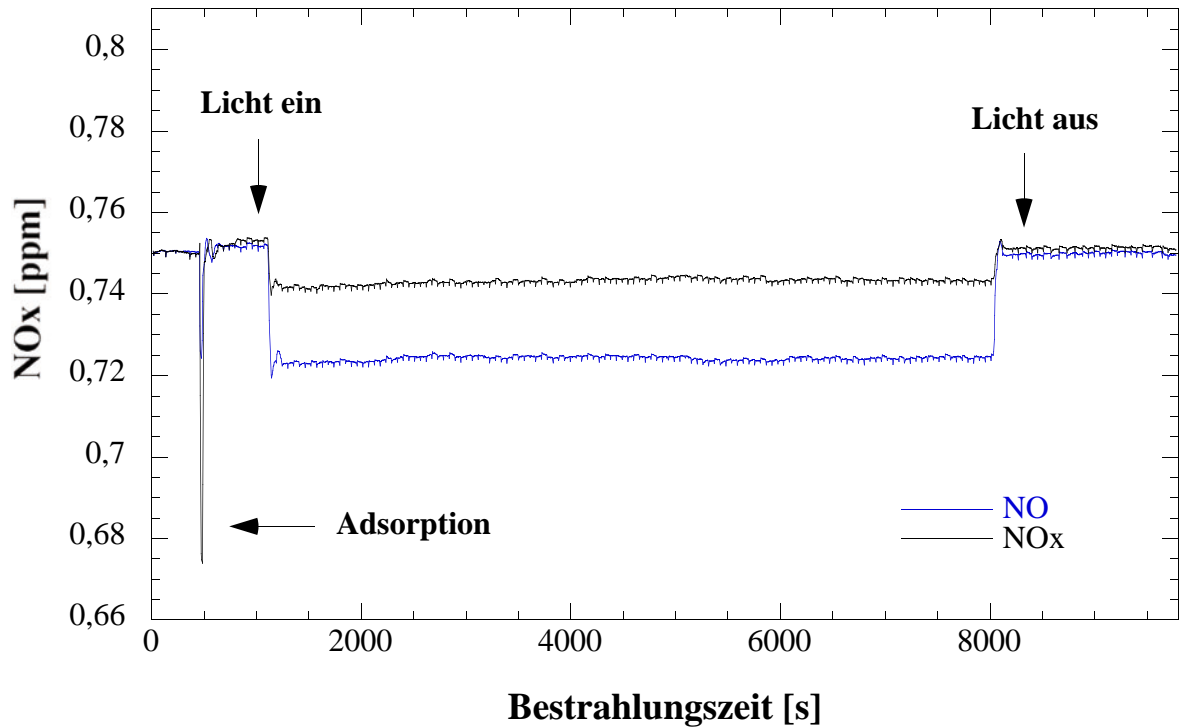
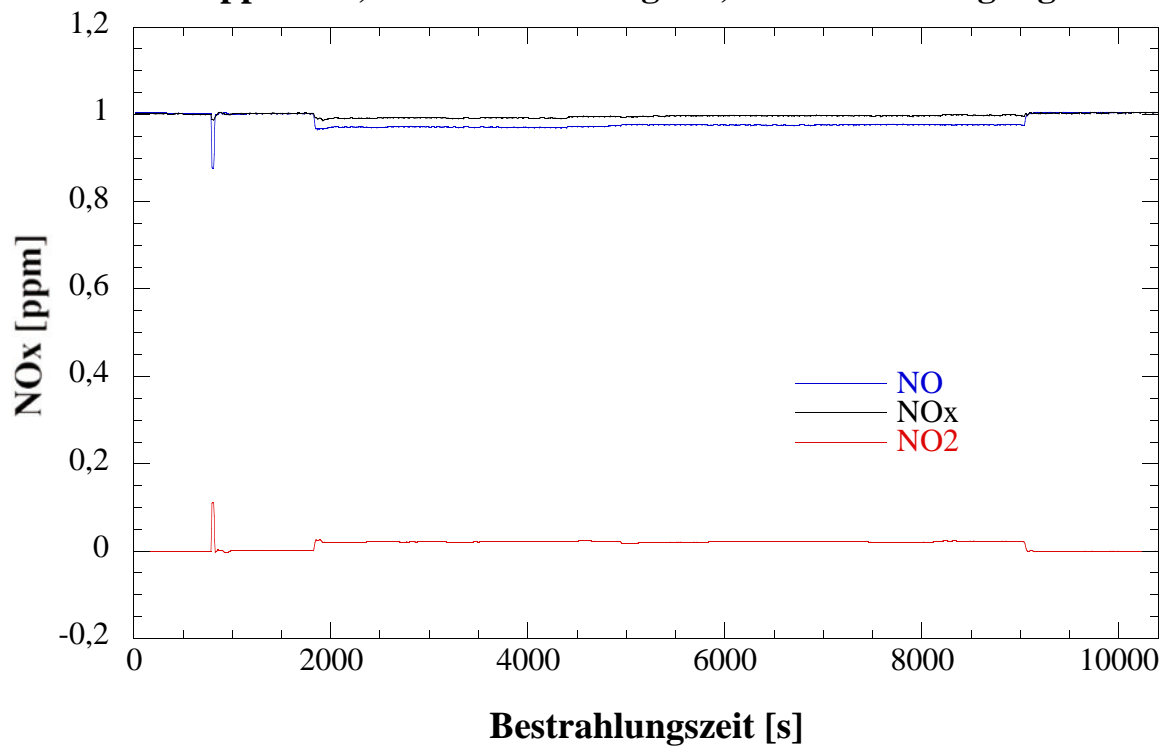
Depositionsgeschwindigkeit**Variation der Luftfeuchtigkeit: RH 26%****Depositionsgeschwindigkeit****Variation der Luftfeuchtigkeit: RH 26%**

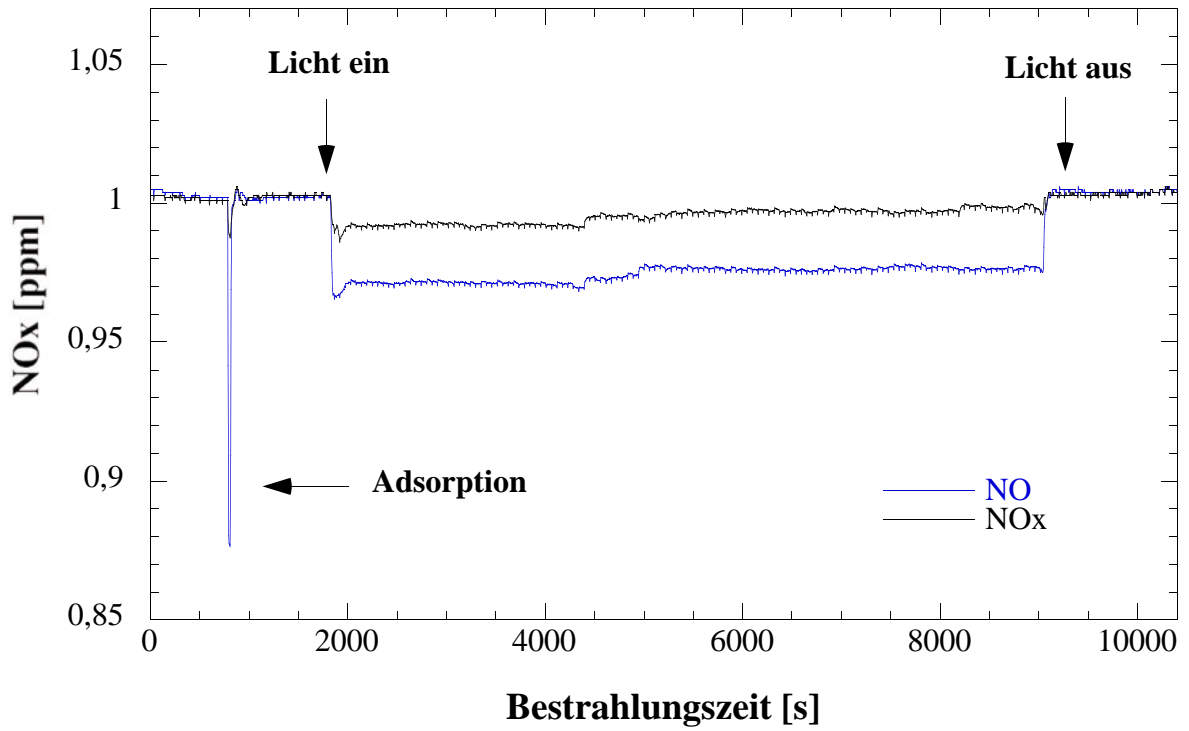
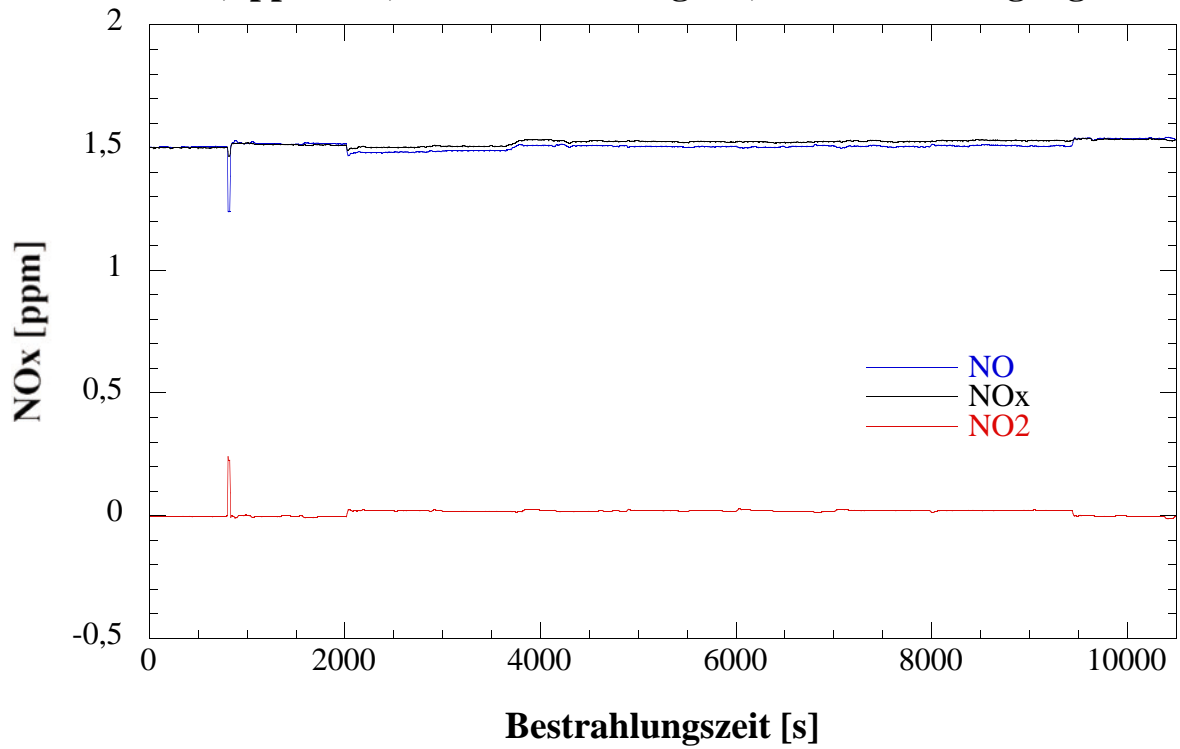
Messreihe 3.3: 83% Luftfeuchtigkeit (Probekörper 5)Ergebnisse:**0,1ppm NO, 83% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**

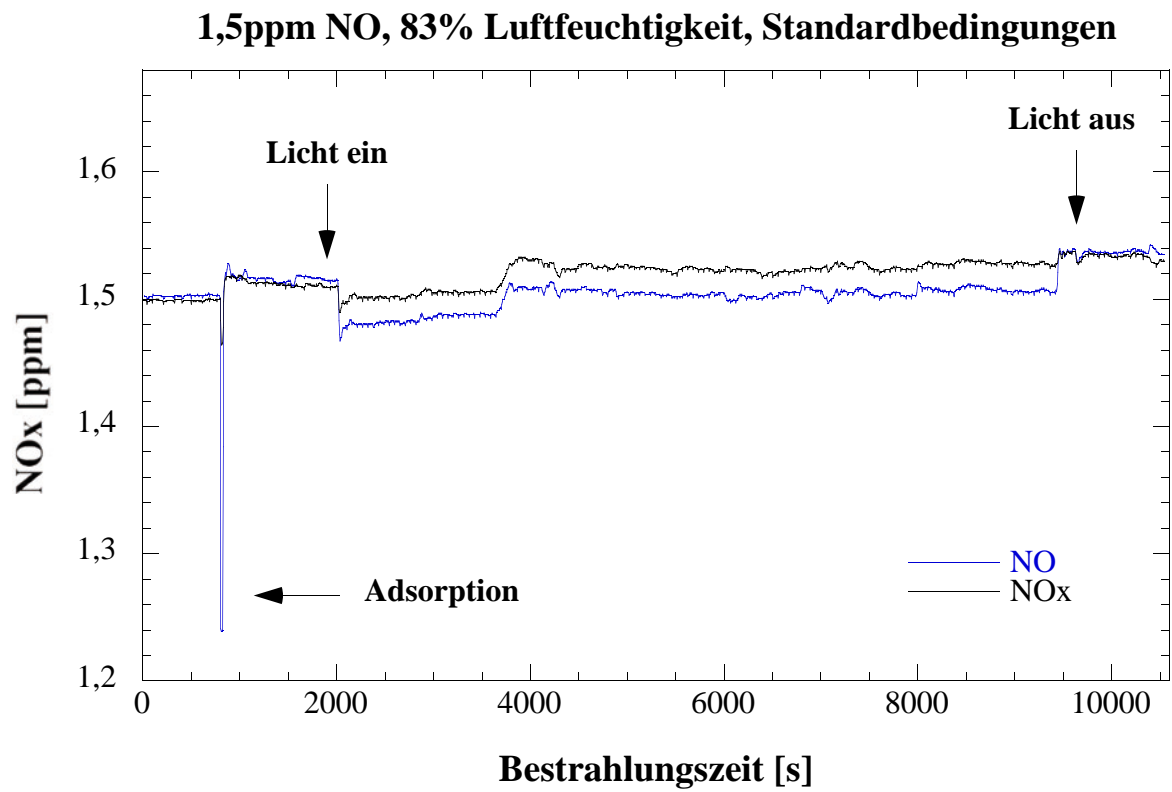


0,25ppm NO, 83% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**0,5ppm NO, 83% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**



0,75ppm NO, 83% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**1ppm NO, 83% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**

1ppm NO, 83% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**1,5ppm NO, 83% Luftfeuchtigkeit, Standardbedingungen**



Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb RH 83%:NO-Eingangskonz.: 100,8 ppbNO-Ausgangskonz.: 88,9 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,126 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0112 \text{ ppb}^{-1}}$$

250 ppb RH 83%:NO-Eingangskonz.: 247,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 229,0 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,083 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0043 \text{ ppb}^{-1}}$$

500 ppb RH 83%:NO-Eingangskonz.: 502,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 481,0 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,071 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0021 \text{ ppb}^{-1}}$$

750 ppb RH 83%:NO-Eingangskonz.: 749,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 724,0 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,06 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0014 \text{ ppb}^{-1}}$$

1000 ppb RH 83%:NO-Eingangskonz.: 1004 ppbNO-Ausgangskonz.: 976 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0535 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00102 \text{ ppb}^{-1}}$$

1500 ppb RH 83%:NO-Eingangskonz.: 1535 ppbNO-Ausgangskonz.: 1504 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0484 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00066 \text{ ppb}^{-1}}$$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

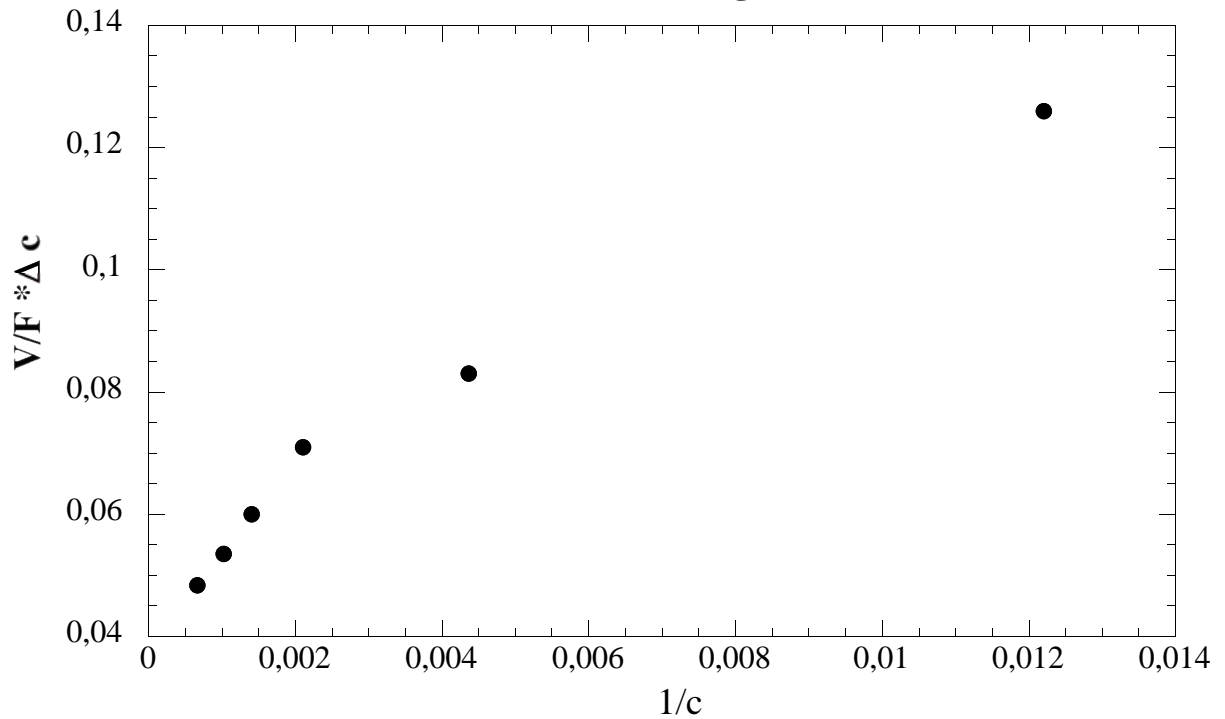
Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{6,4 \text{ s}}$

$$k_{\text{pk}} = \mathbf{0,156 \text{ s}^{-1}}$$

$$\underline{\text{Depositionsgeschwindigkeit } v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,234 \text{ cm/s}}}$$

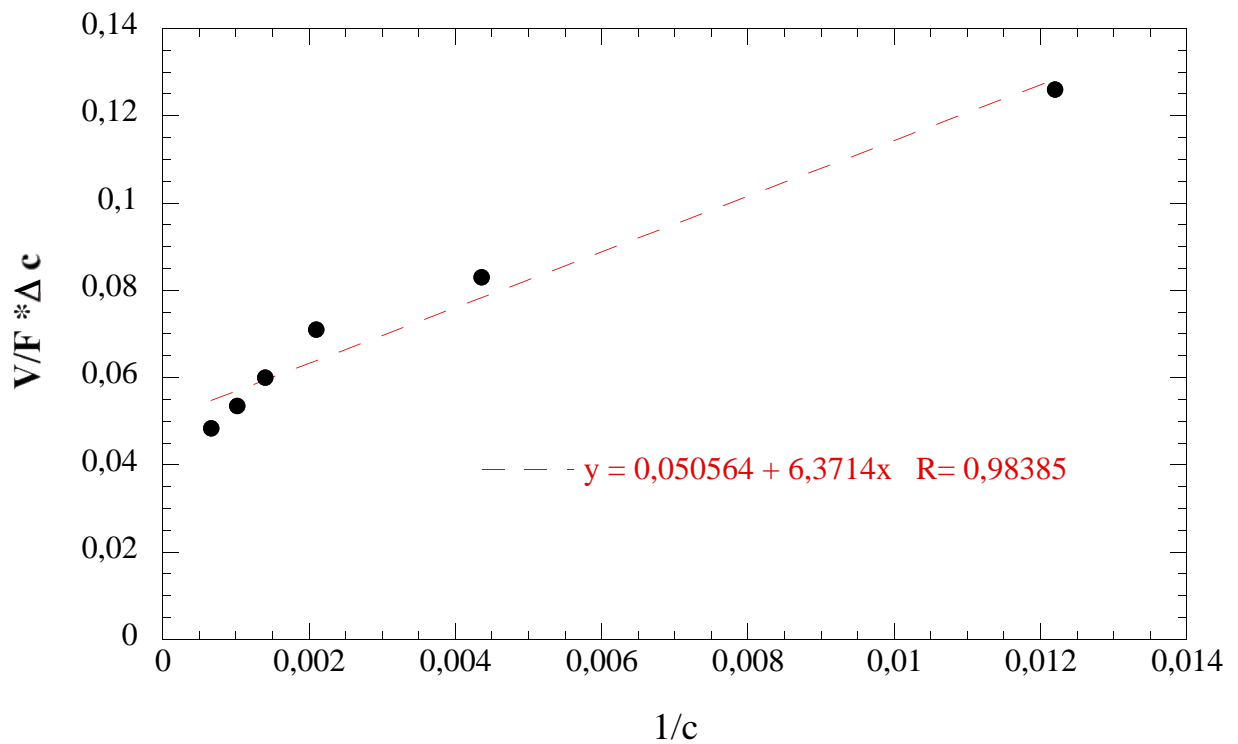
Depositionsgeschwindigkeit

Variation der Luftfeuchtigkeit: RH 83%



Depositionsgeschwindigkeit

Variation der Luftfeuchtigkeit: RH 83%



.../50

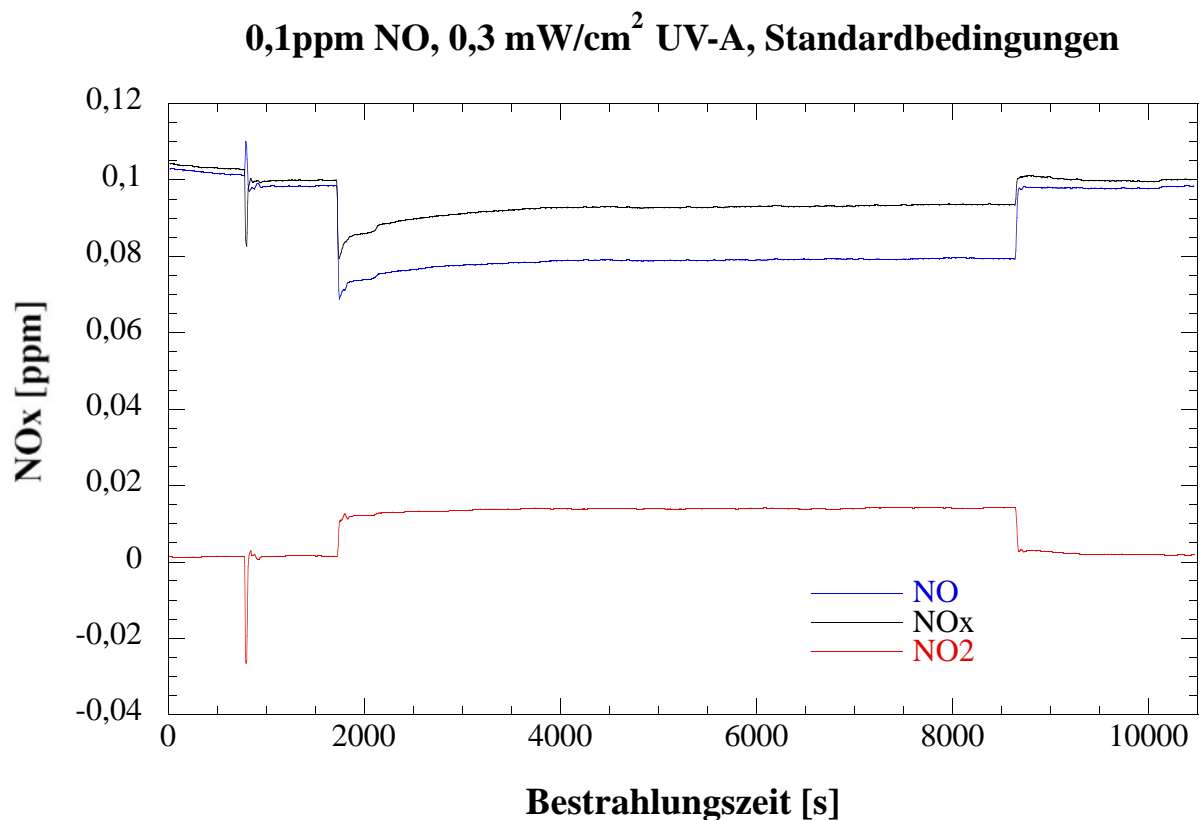
Messreihe 4: Variation der Lichtintensität

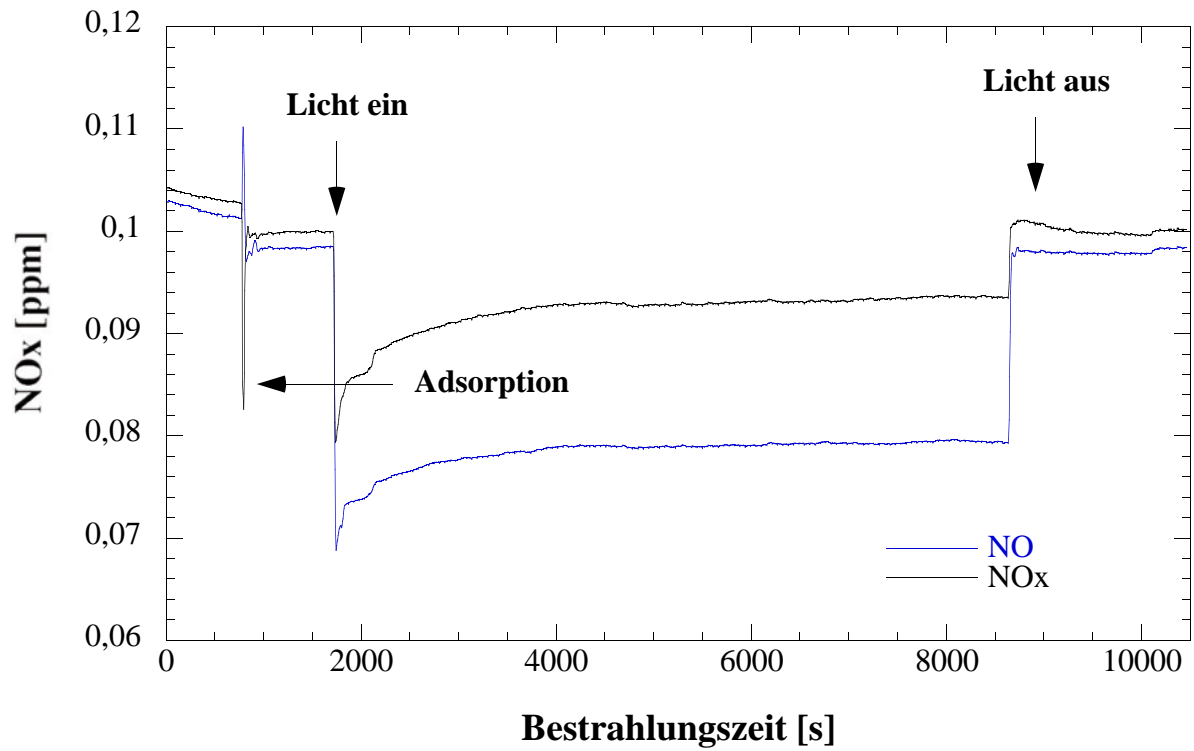
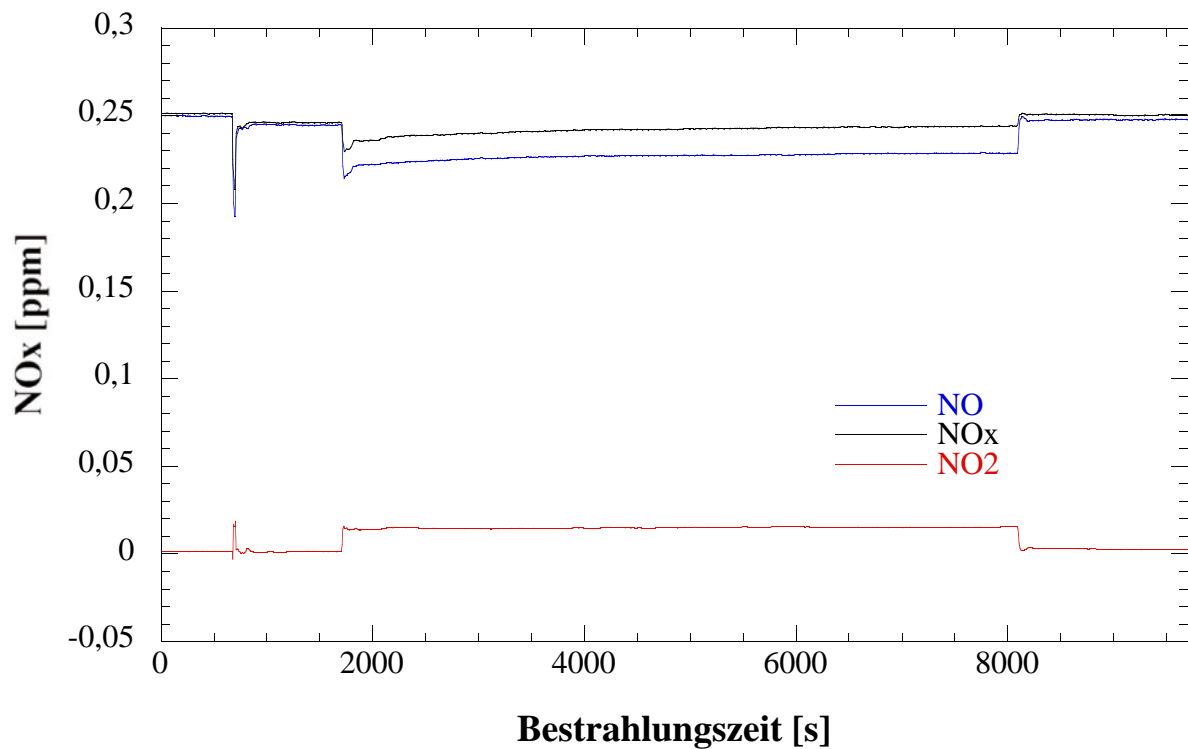
Bei dieser Messreihe wurden alle sechs verschiedenen NO-Konzentrationen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm und 1,5 ppm) bei drei weiteren Lichtintensitäten ($0,3 \text{ mW/cm}^2$ UV(A), $0,6 \text{ mW/cm}^2$ UV(A) und $1,5 \text{ mW/cm}^2$ UV(A)) vermessen. Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1.

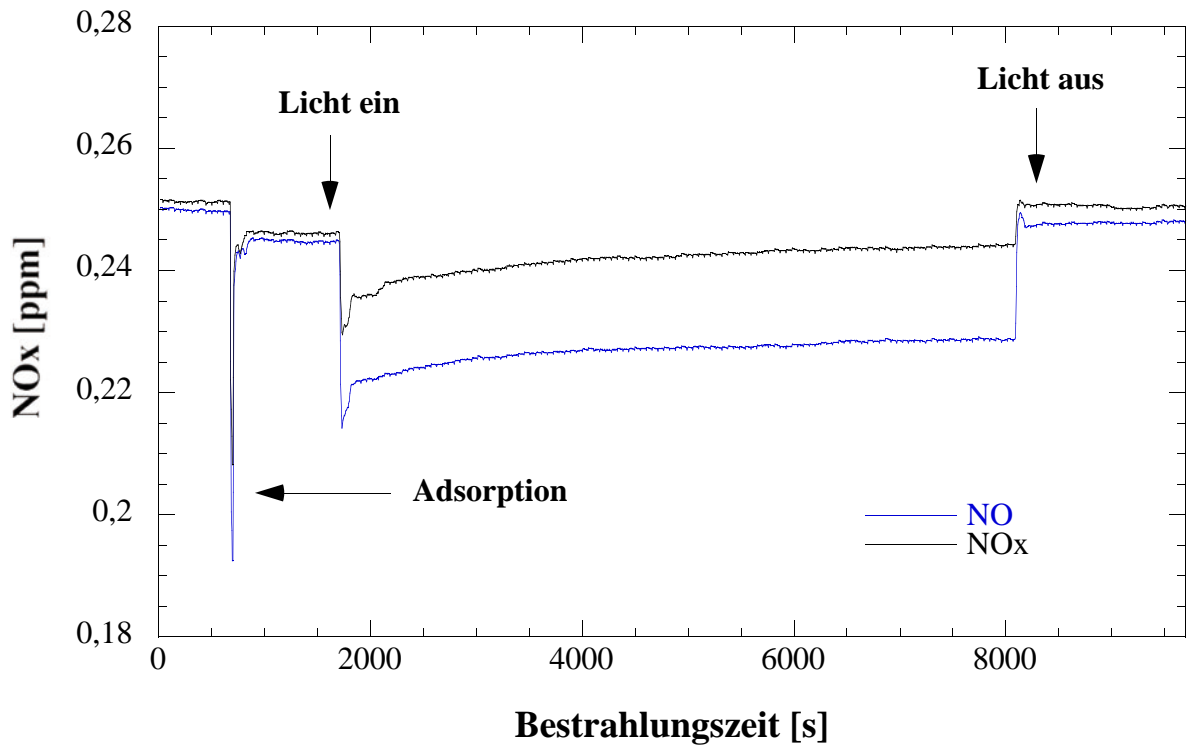
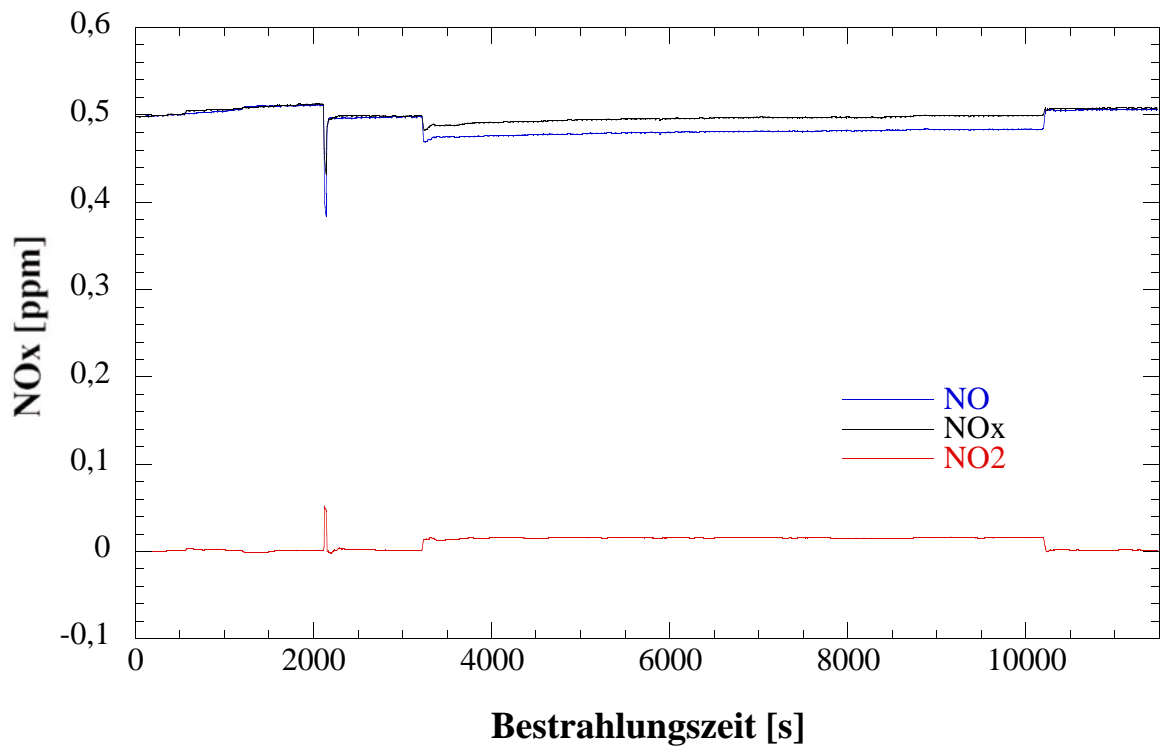
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug bei jeder Messung 2 Stunden.

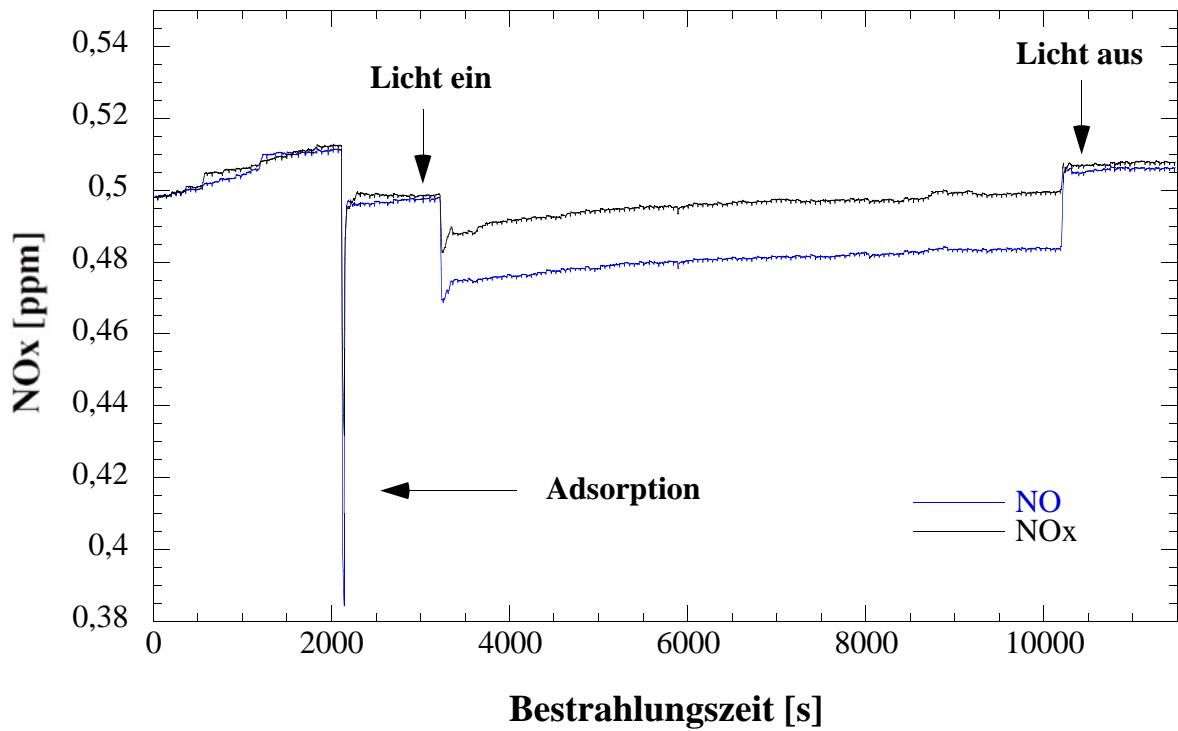
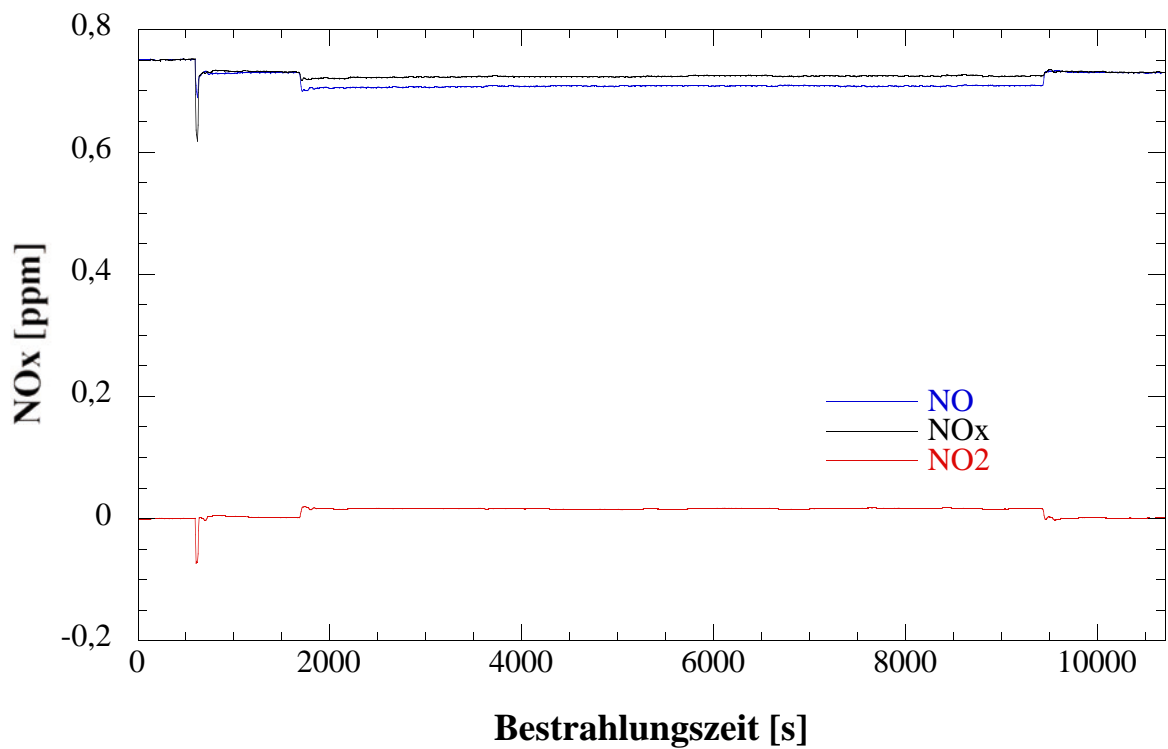
Messreihe 4.1: $0,3 \text{ mW/cm}^2$ UV(A)-Licht (Probekörper 6)

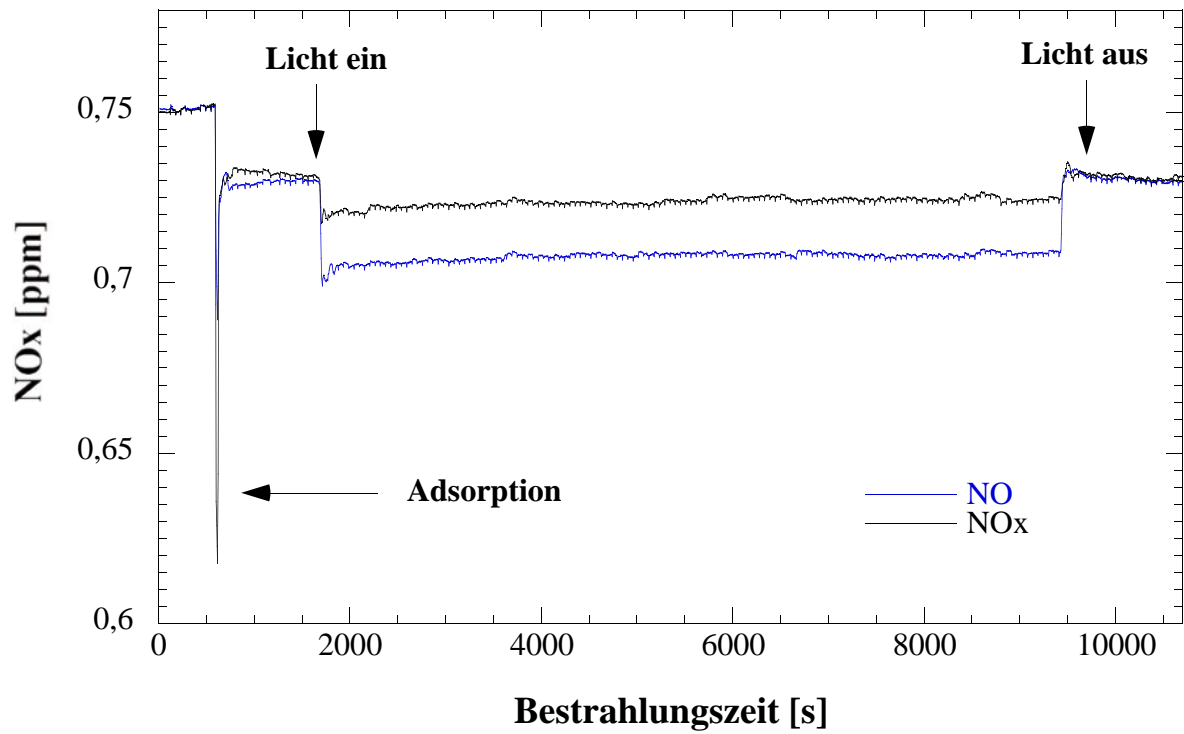
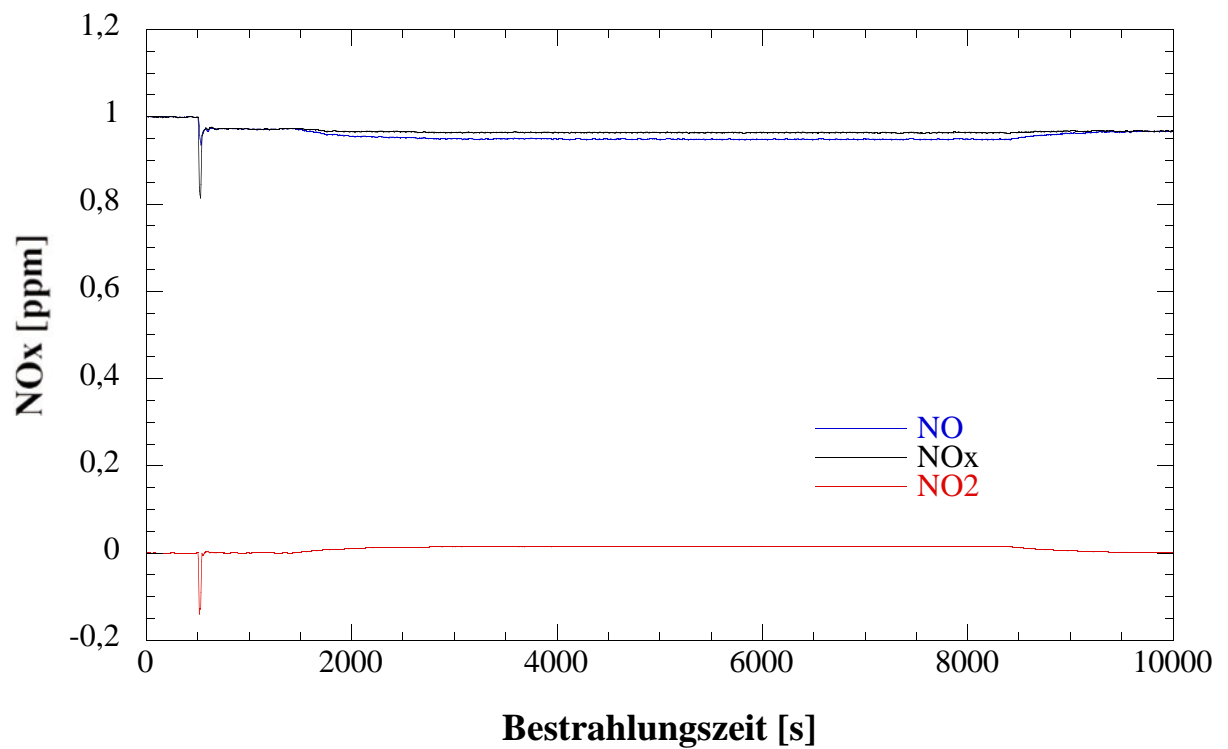
Ergebnisse:

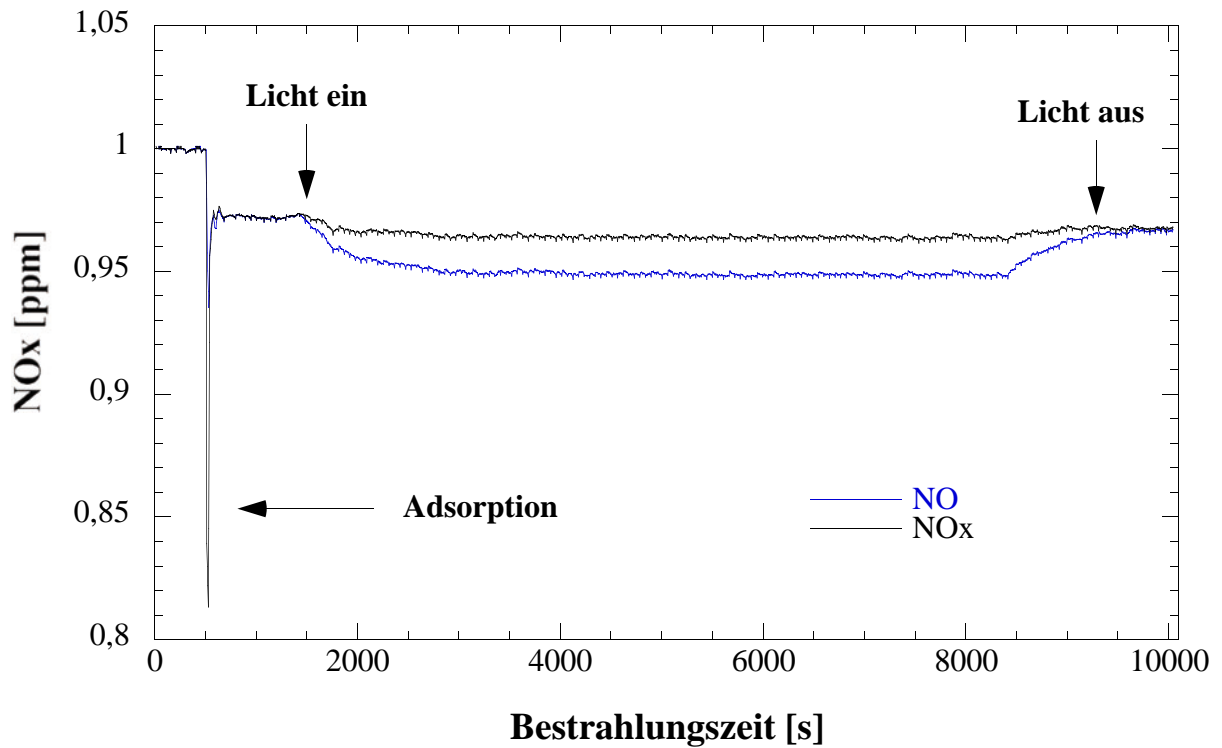
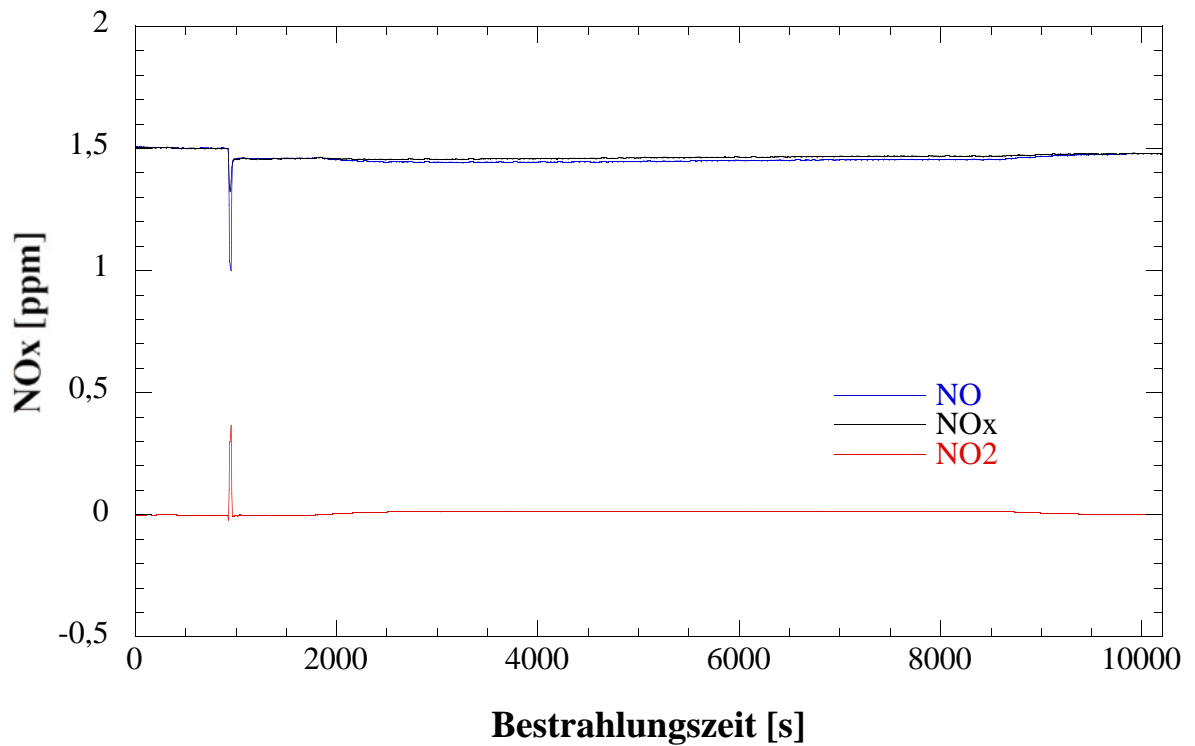


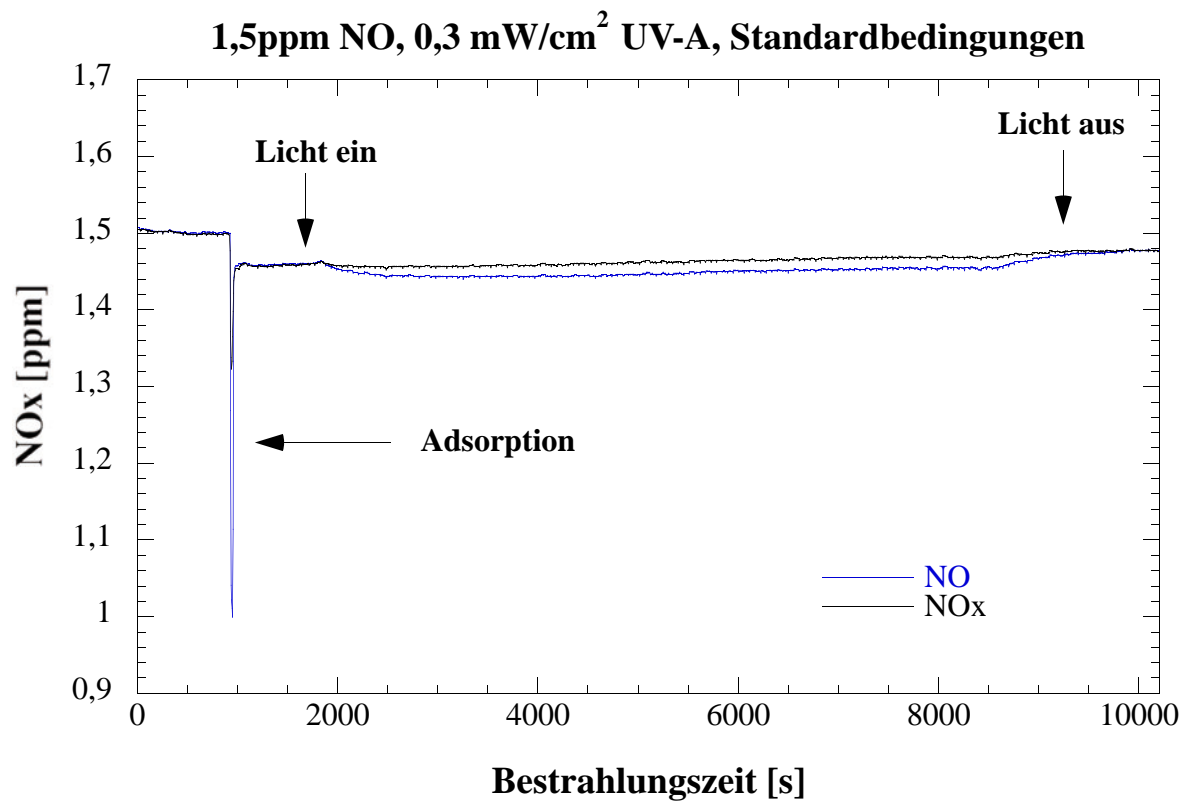
0,1ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**0,25ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

0,25ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**0,5ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

0,5ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**0,75ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

0,75ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**1ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

1ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**1,5ppm NO, 0,3 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**



Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

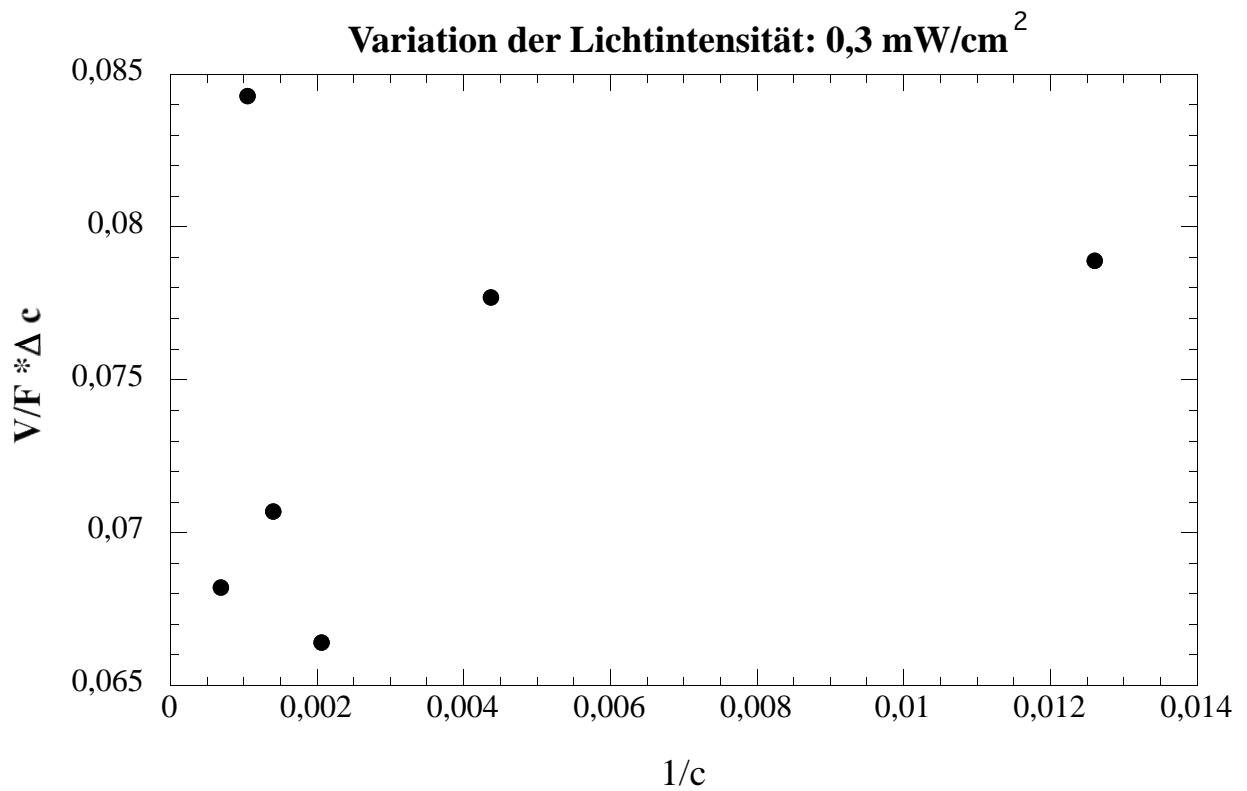
Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb 0,3mW/cm²:NO-Eingangskonz.: 98,4 ppbNO-Ausgangskonz.: 79,4 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0789 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0126 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb 0,3mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 248,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 228,8 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0777 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00437 \text{ ppb}^{-1}}$ **500 ppb 0,3mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 506,3 ppbNO-Ausgangskonz.: 483,7 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0664 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00206 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb 0,3mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 729,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 708,4 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0707 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0014 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb 0,3mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 966,8 ppbNO-Ausgangskonz.: 949,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0843 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00105 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb 0,3mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 1476 ppbNO-Ausgangskonz.: 1454 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0682 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00069 \text{ ppb}^{-1}}$

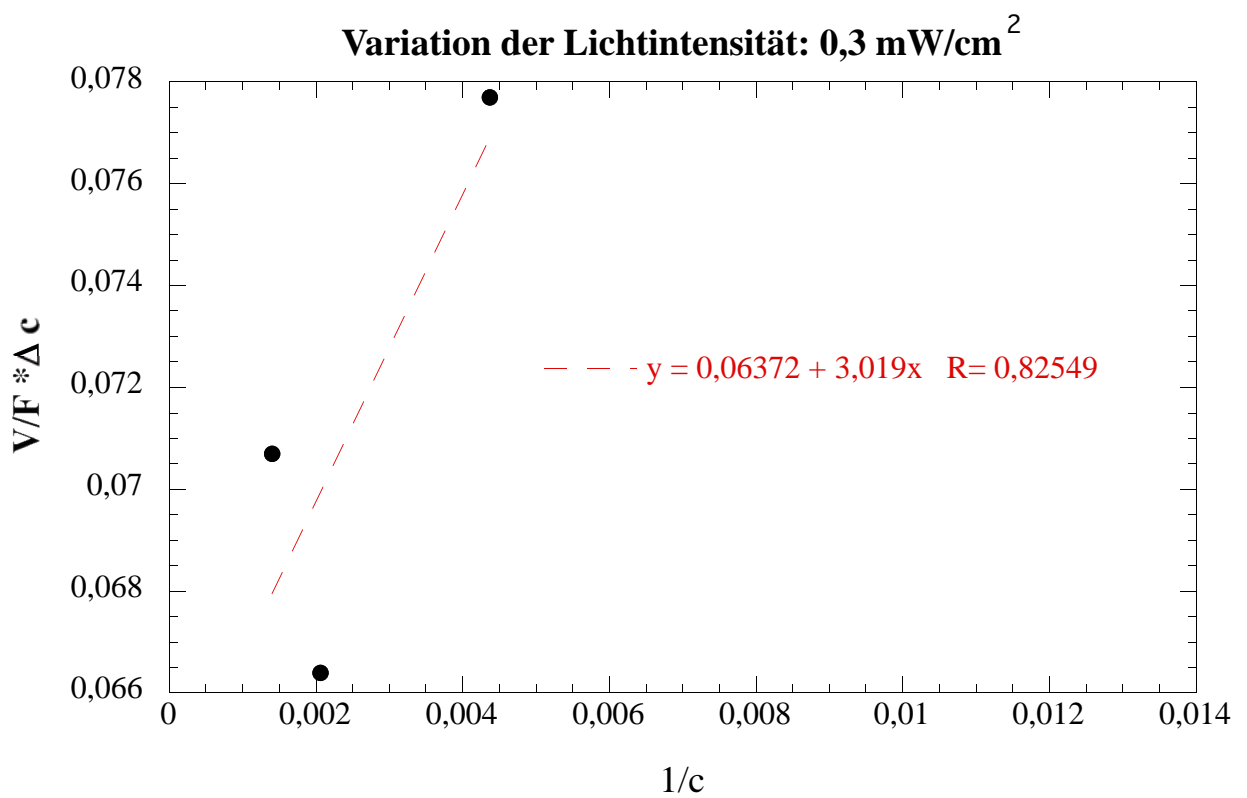
Die Ermittlung der Steigung erfolgte durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{3,02 \text{ s}}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{0,331 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,496 \text{ cm/s}}$

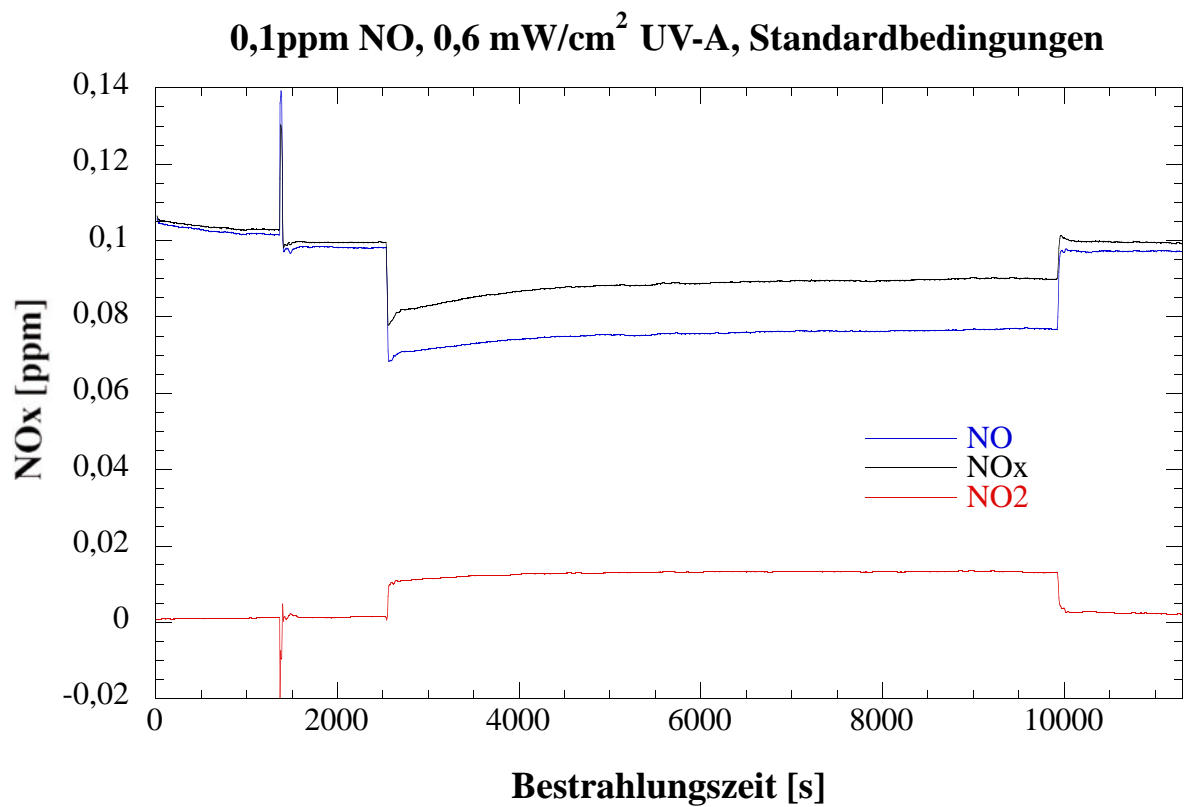
Depositionsgeschwindigkeit

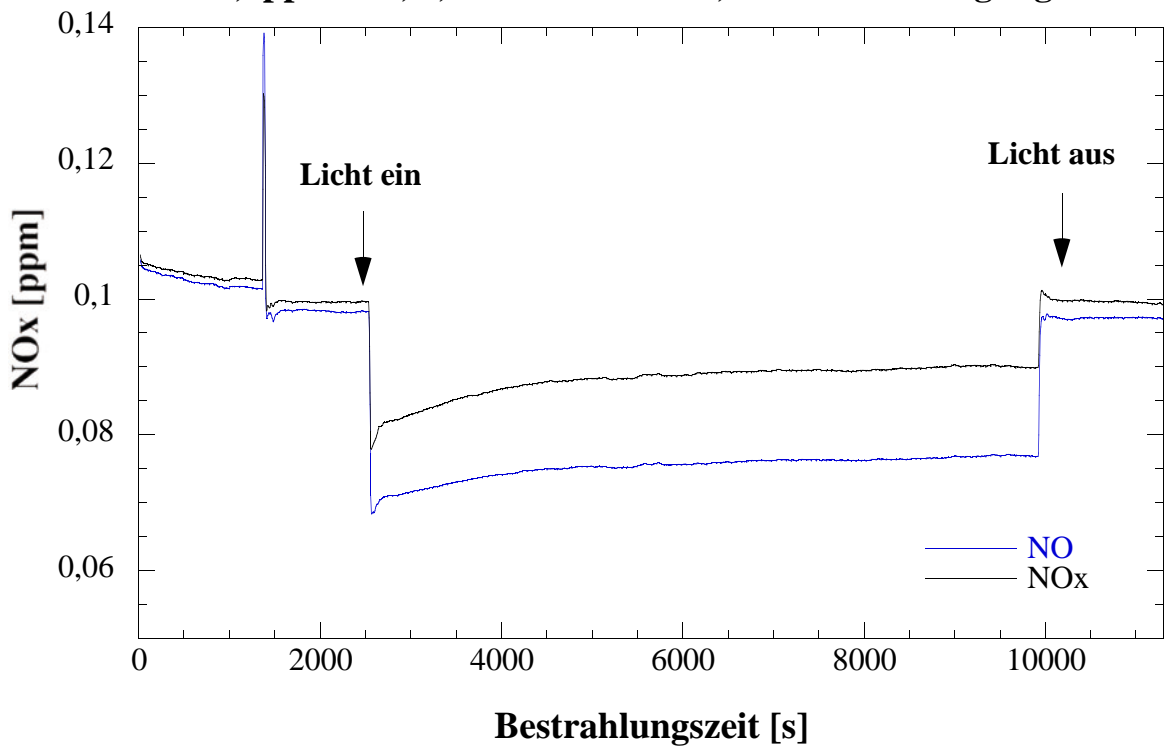
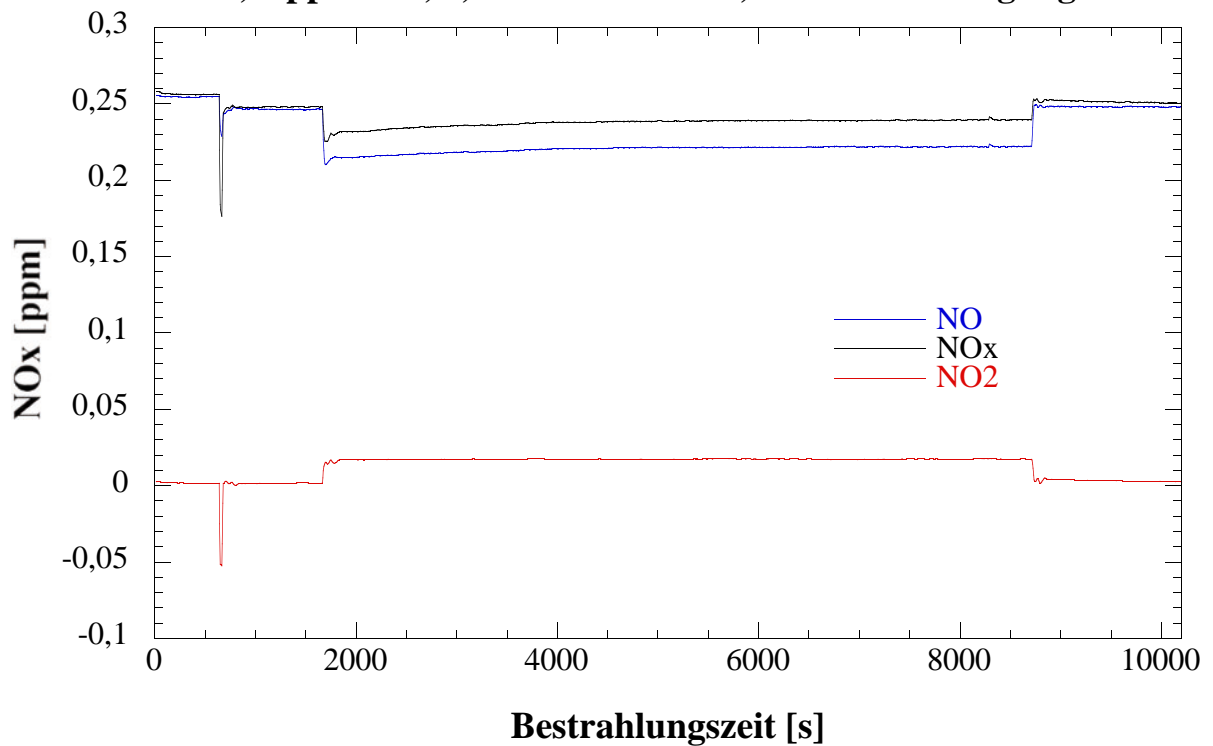


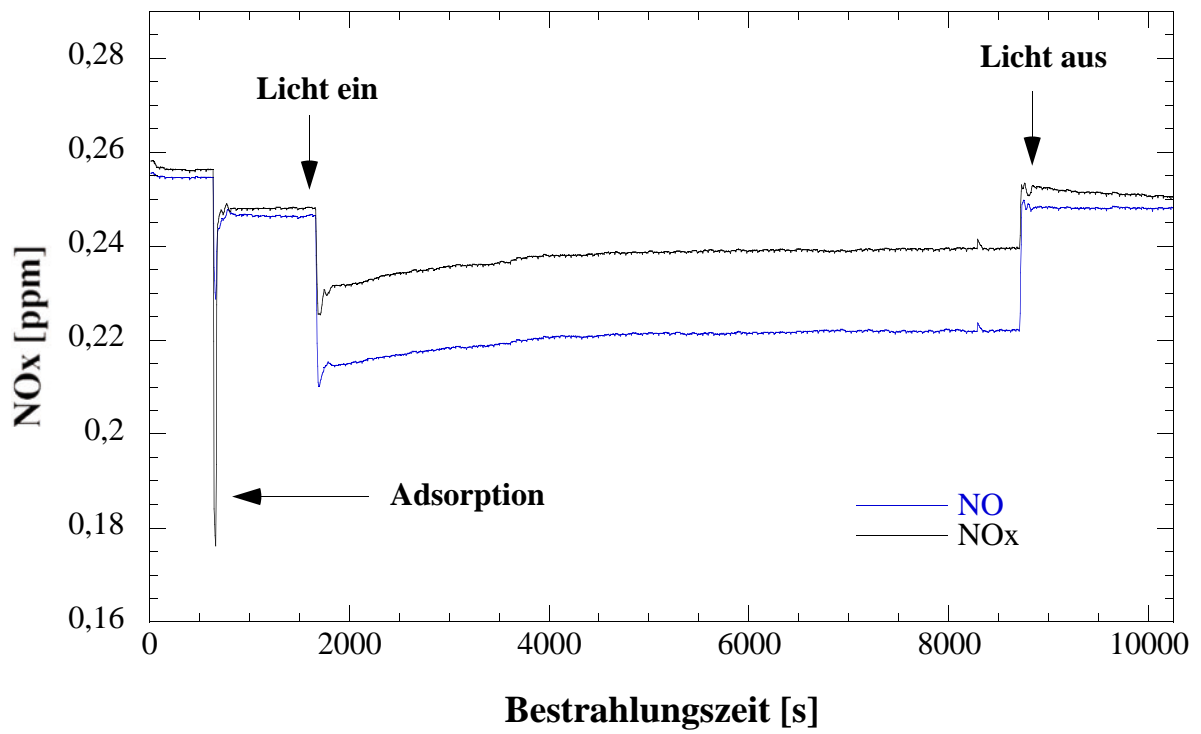
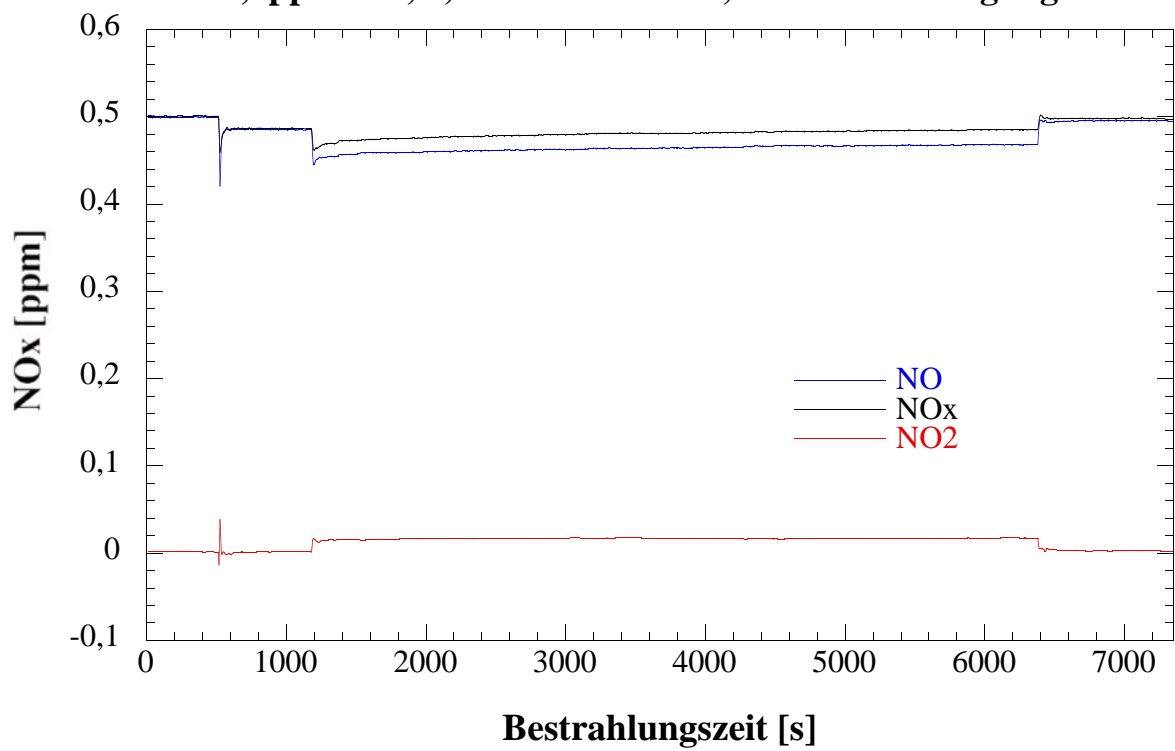
Depositionsgeschwindigkeit

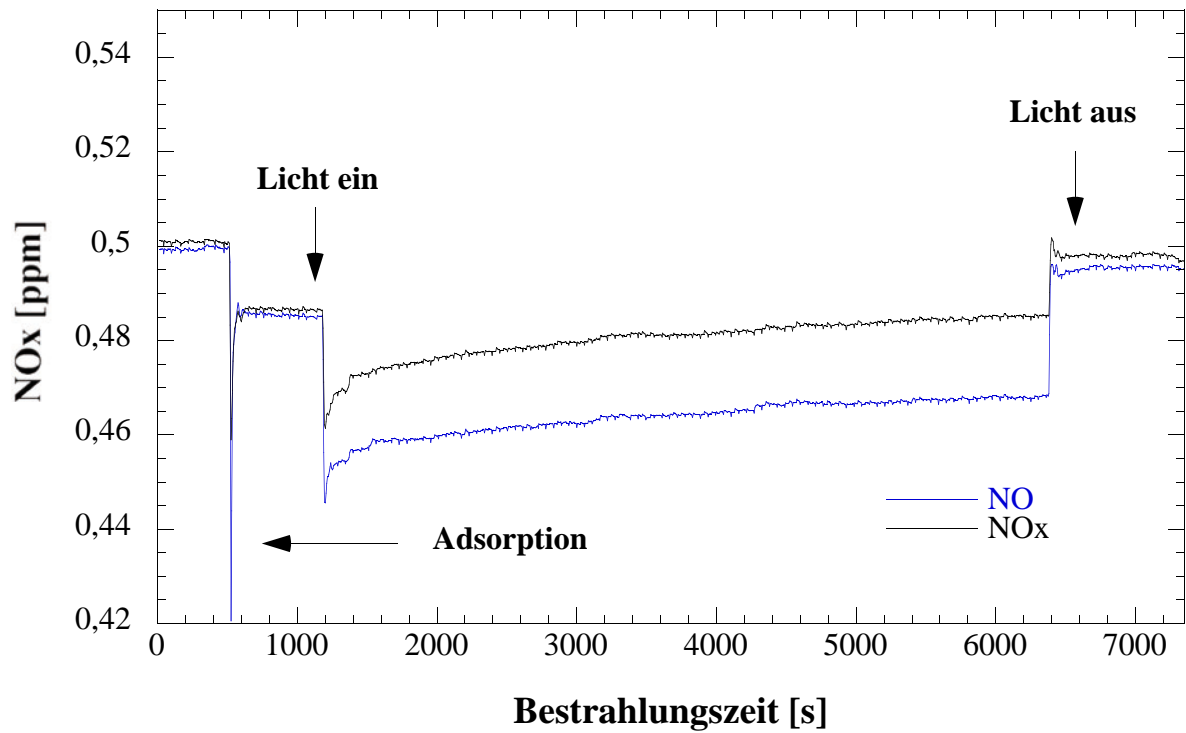
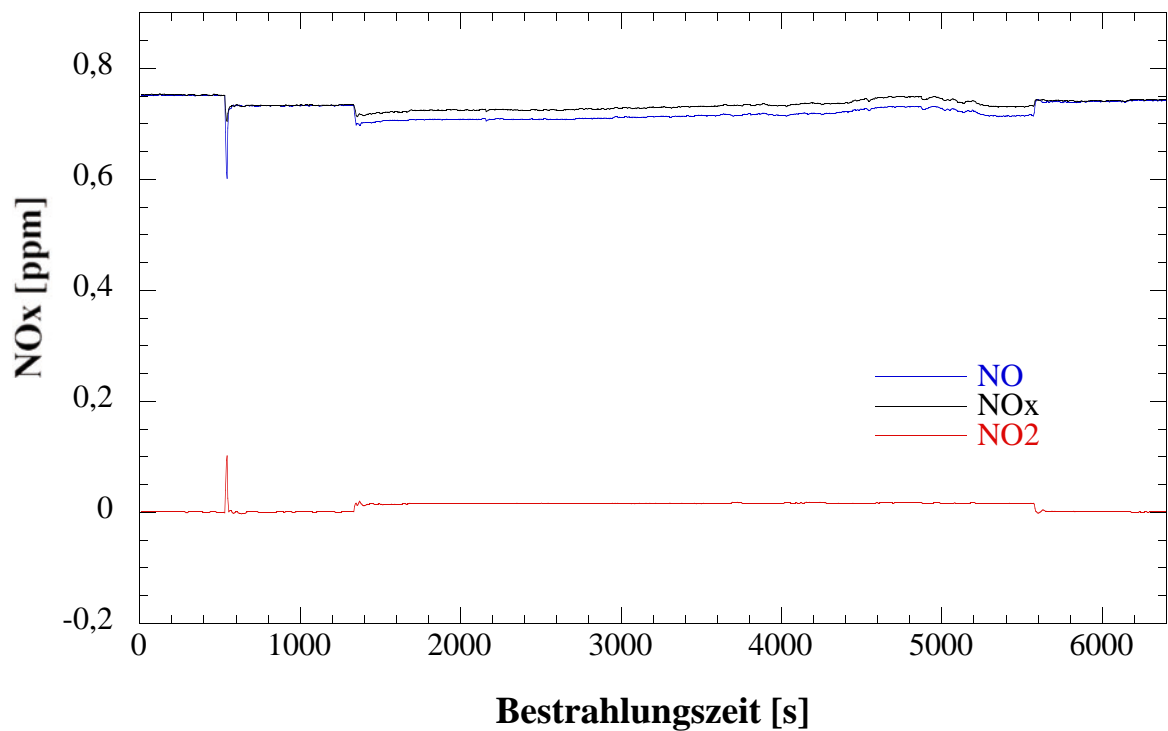


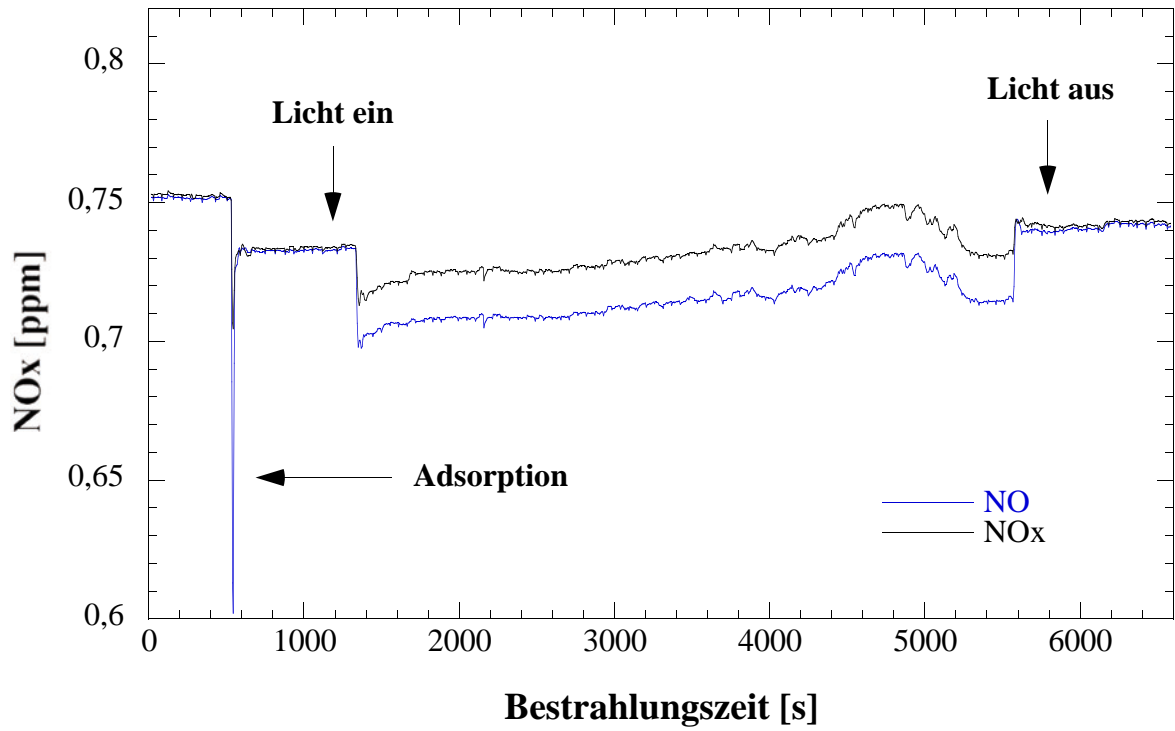
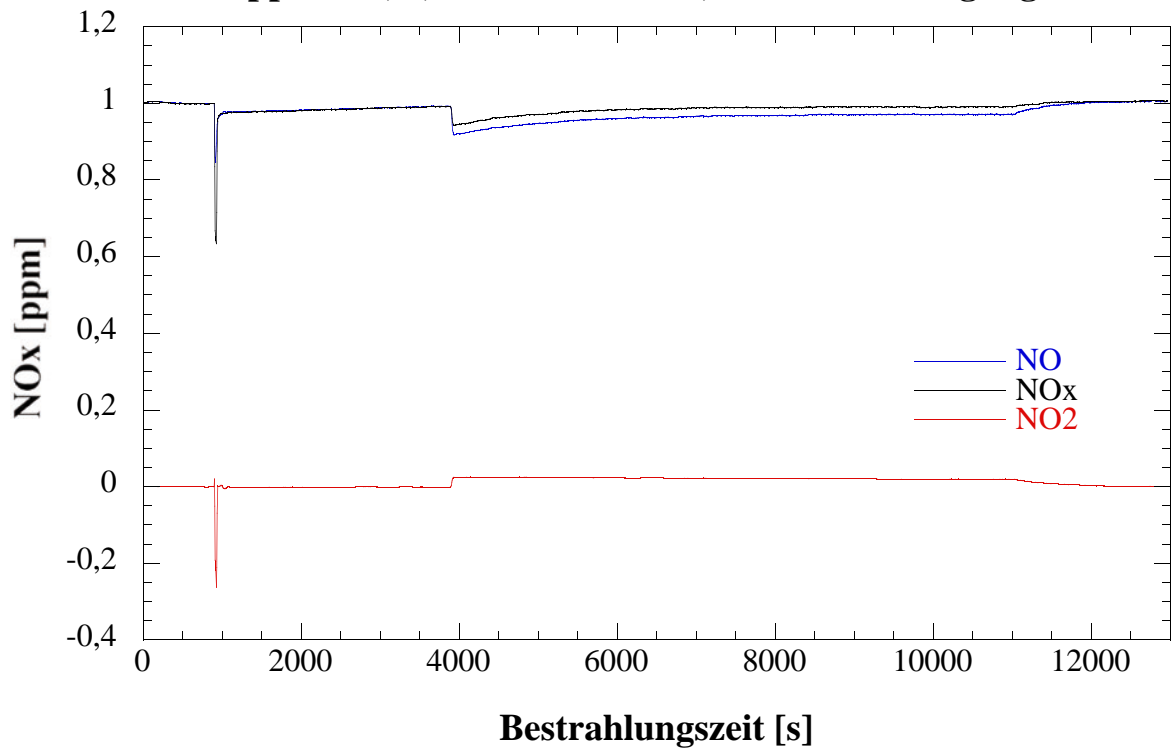
.../60

Messreihe 4.2: 0,6 mW/cm² UV(A)-Licht (Probekörper 7)Ergebnisse:

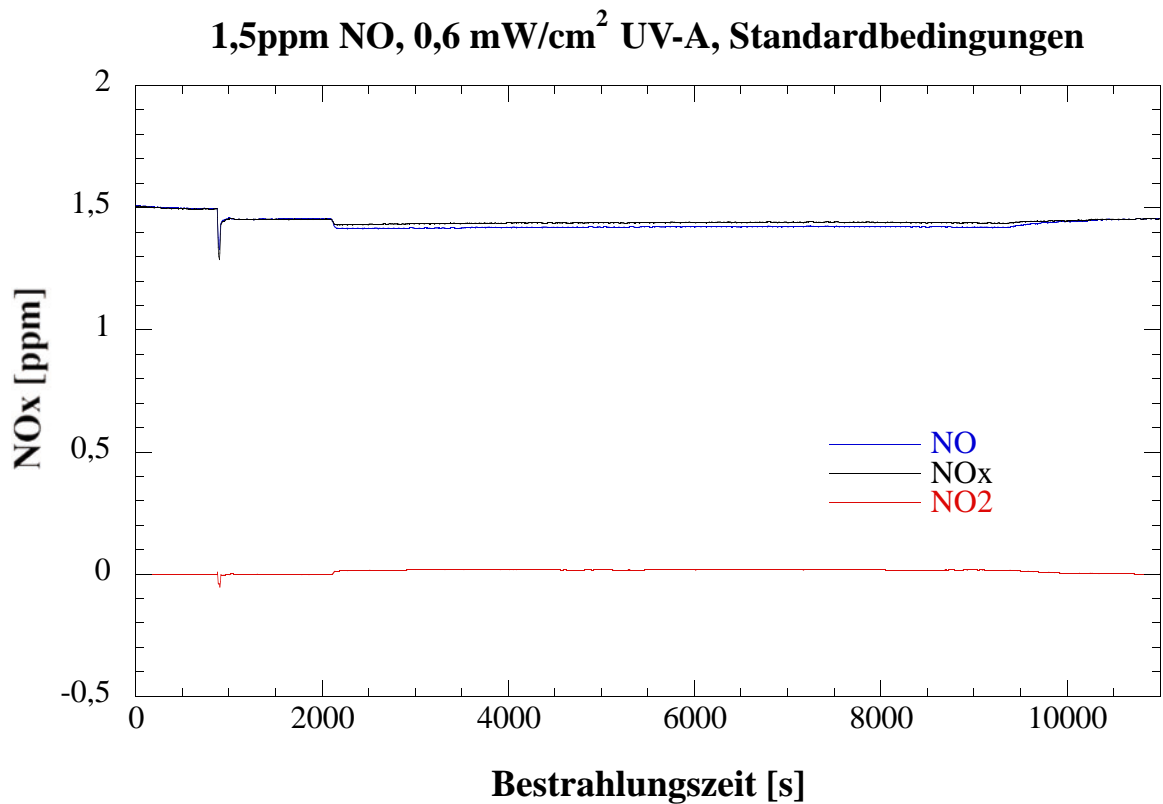
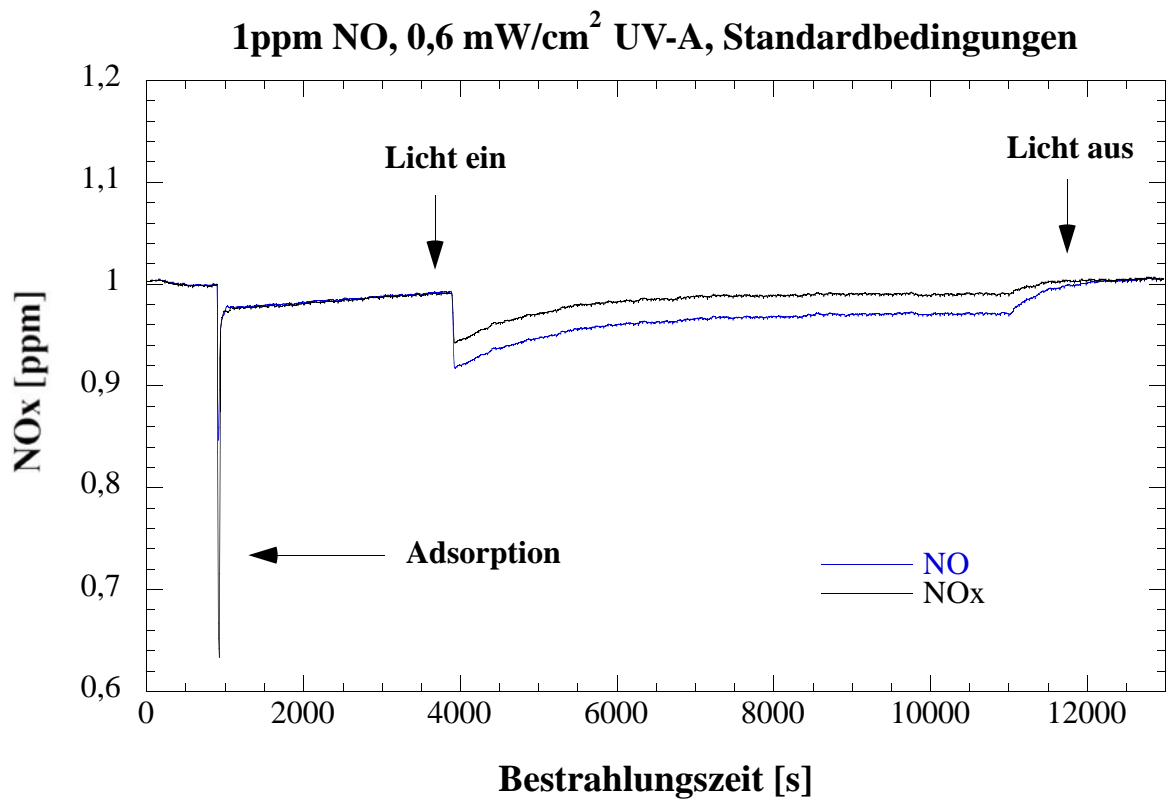
0,1ppm NO, 0,6 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**0,25ppm NO, 0,6 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

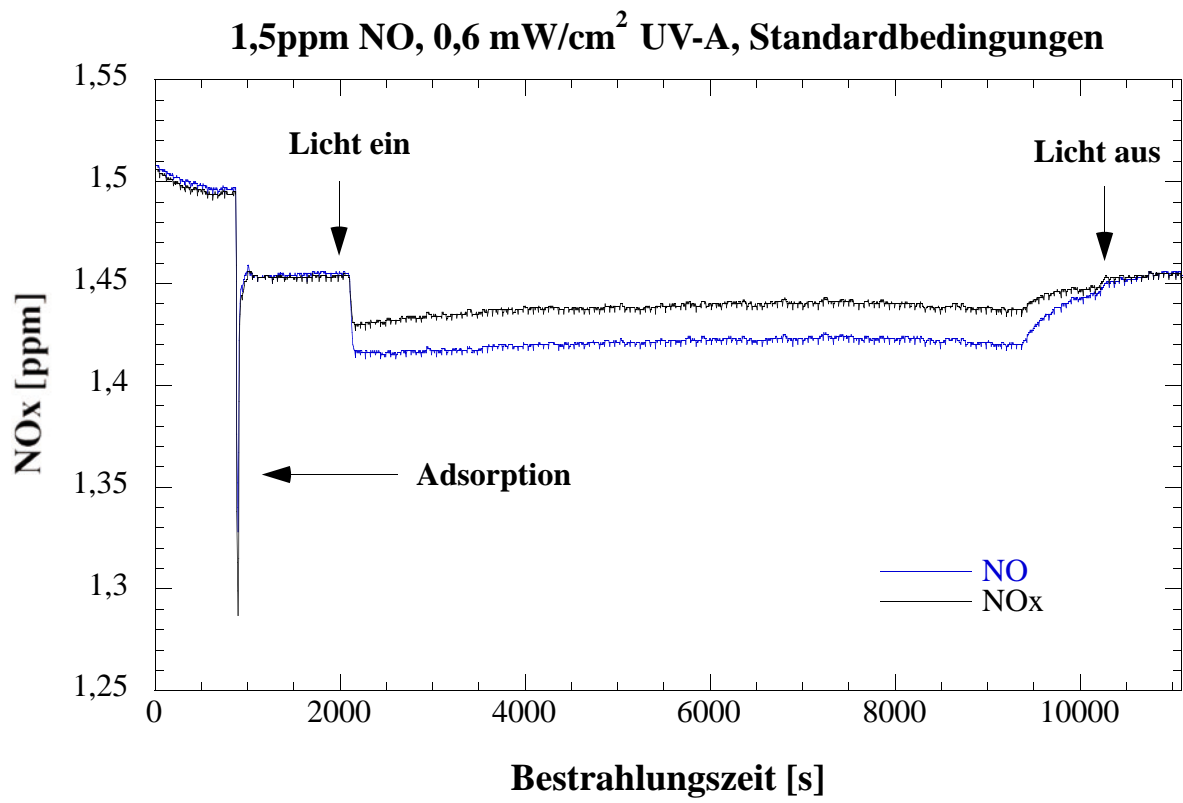
0,25ppm NO, 0,6 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**0,5ppm NO, 0,6 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

0,5ppm NO, 0,6 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**0,75ppm NO, 0,6 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

0,75ppm NO, 0,6 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**1ppm NO, 0,6 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

.../65





Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

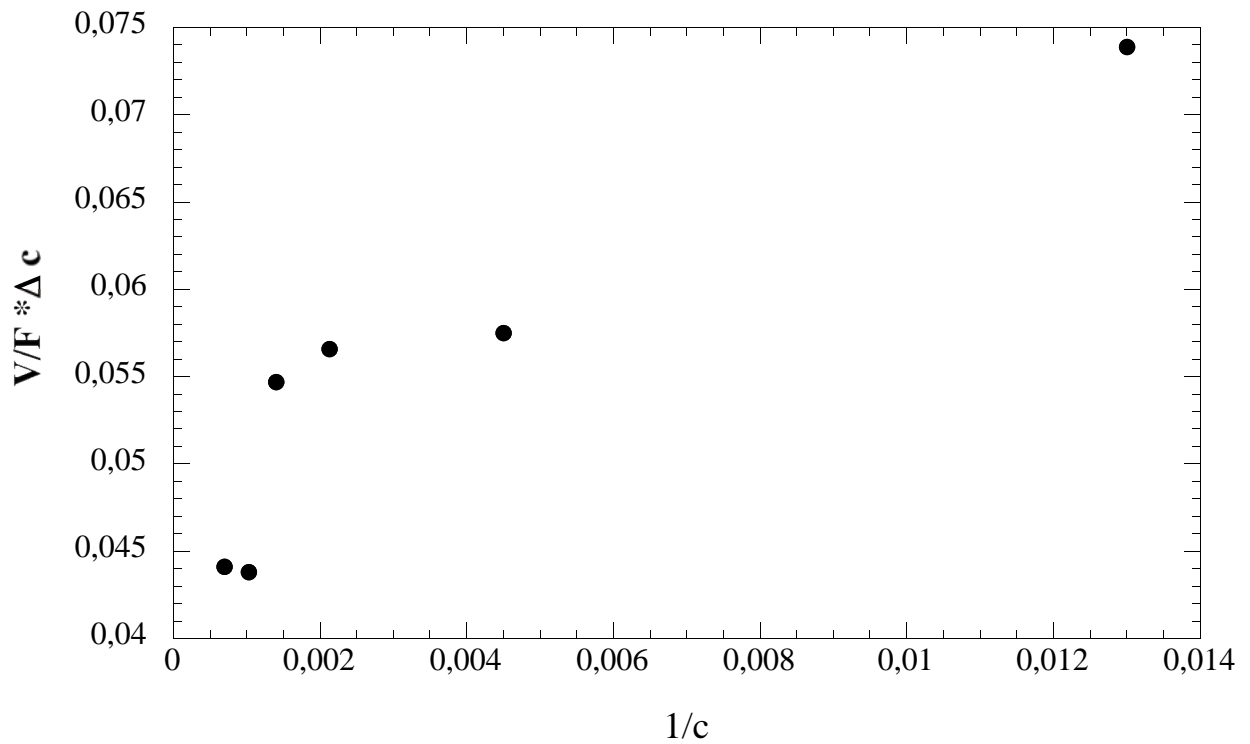
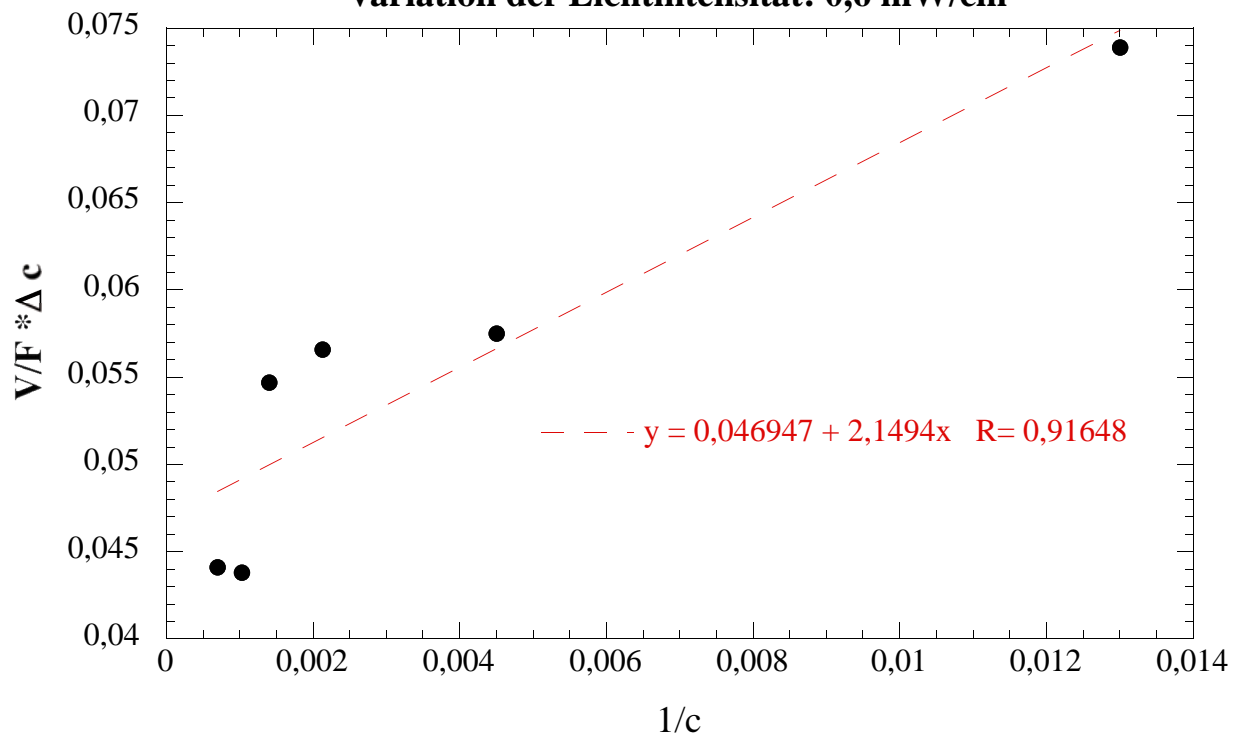
$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

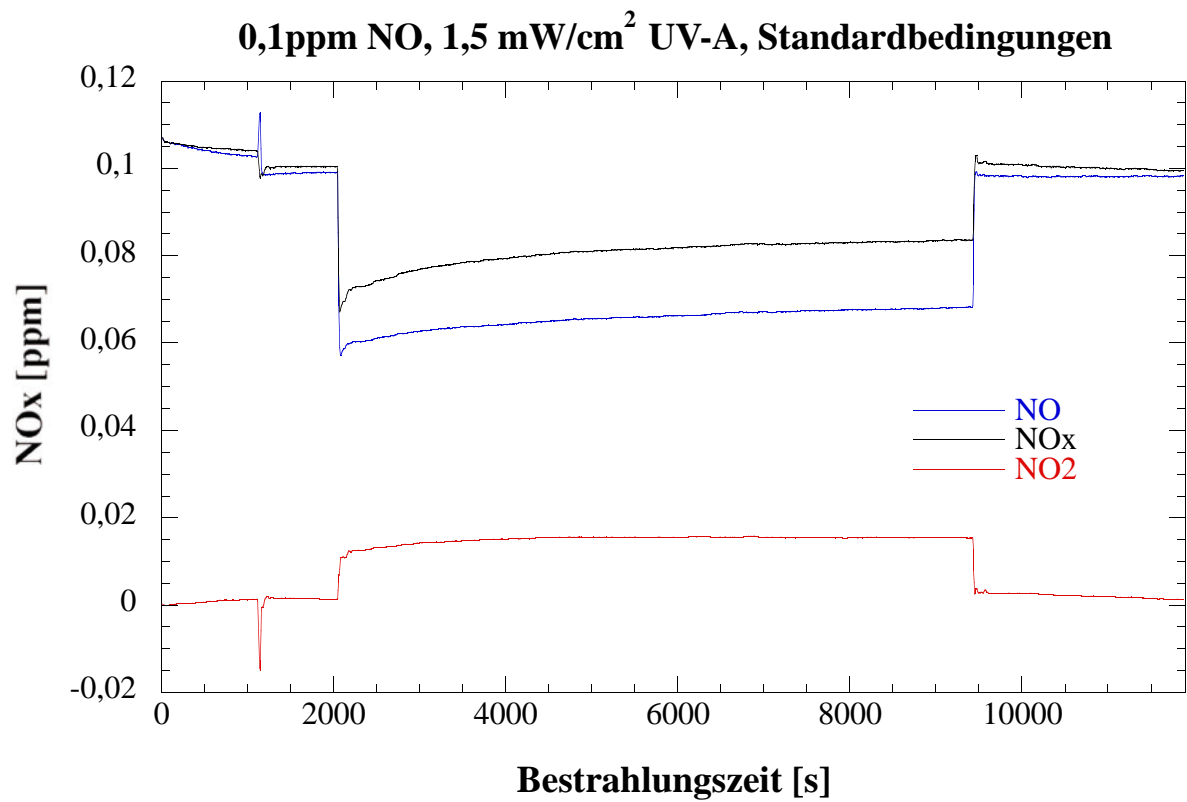
100 ppb 0,6mW/cm²:NO-Eingangskonz.: 97,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 76,8 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0739 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0130 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb 0,6mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 248,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 222,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0575 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0045 \text{ ppb}^{-1}}$ **500 ppb 0,6mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 495,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 468,5 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0566 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00213 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb 0,6mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 741,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 714,2 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0547 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0014 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb 0,6mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 1005,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 970,8 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0438 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00103 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb 0,6mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 1455 ppbNO-Ausgangskonz.: 1421 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0441 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00070 \text{ ppb}^{-1}}$

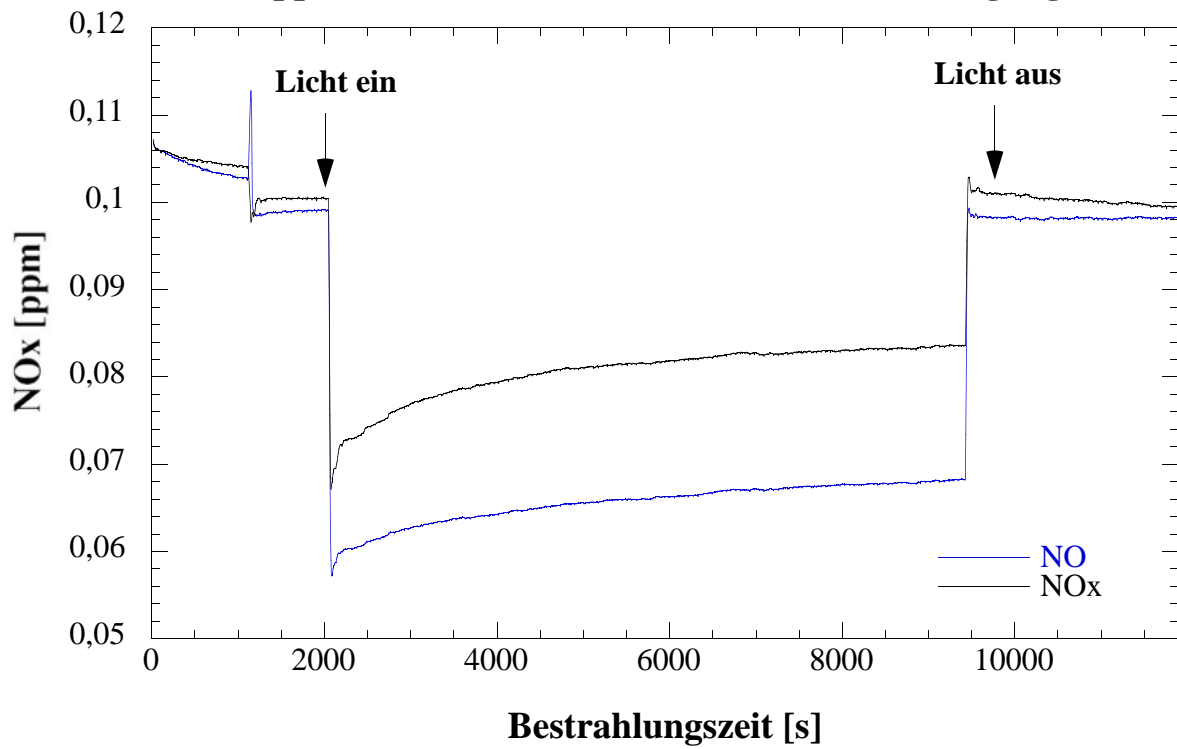
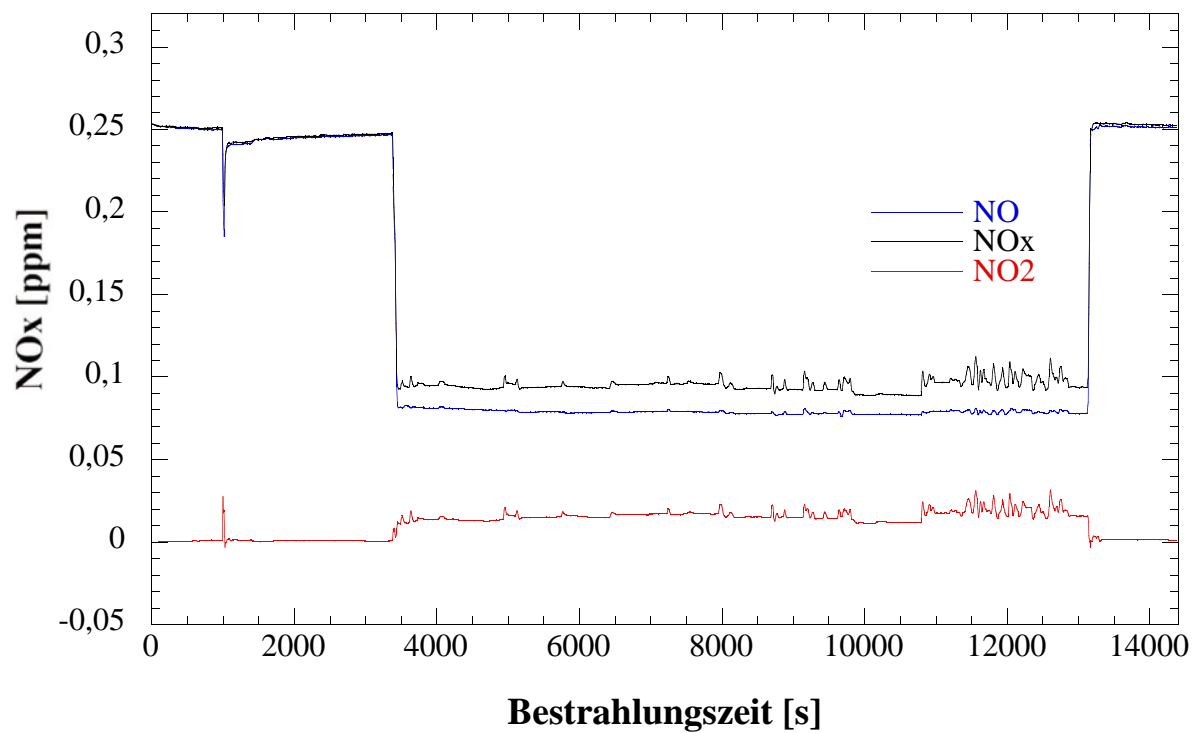
Die Ermittlung der Steigung erfolgte durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{2,15 \text{ s}}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{0,465 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,697 \text{ cm/s}}$

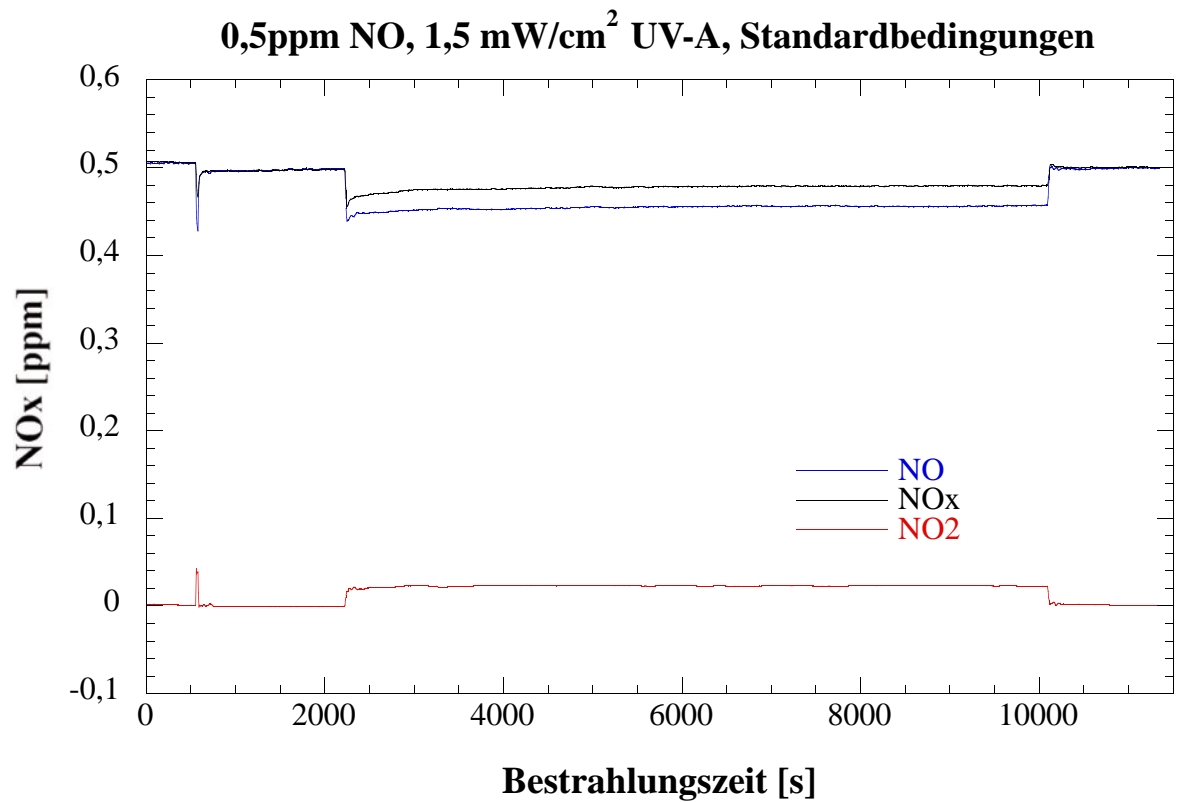
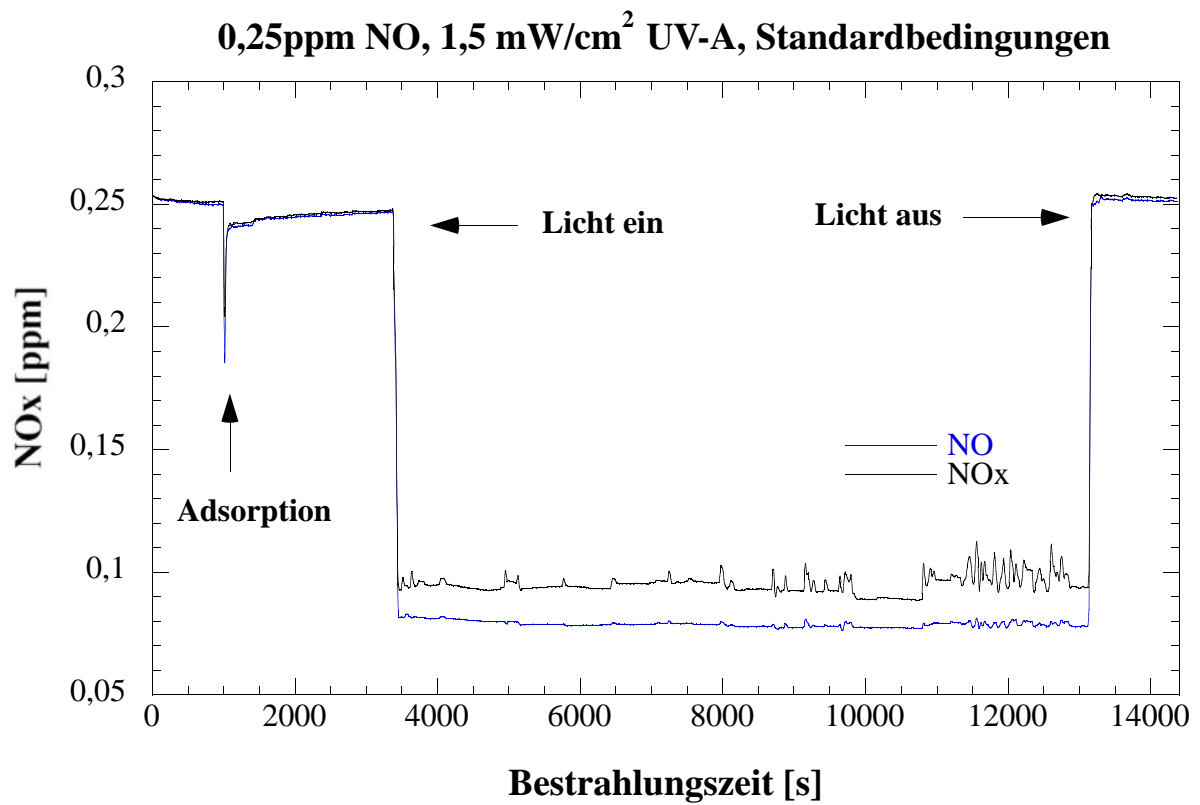
Depositionsgeschwindigkeit**Variation der Lichtintensität: $0,6 \text{ mW/cm}^2$** **Depositionsgeschwindigkeit****Variation der Lichtintensität: $0,6 \text{ mW/cm}^2$** 

.../70

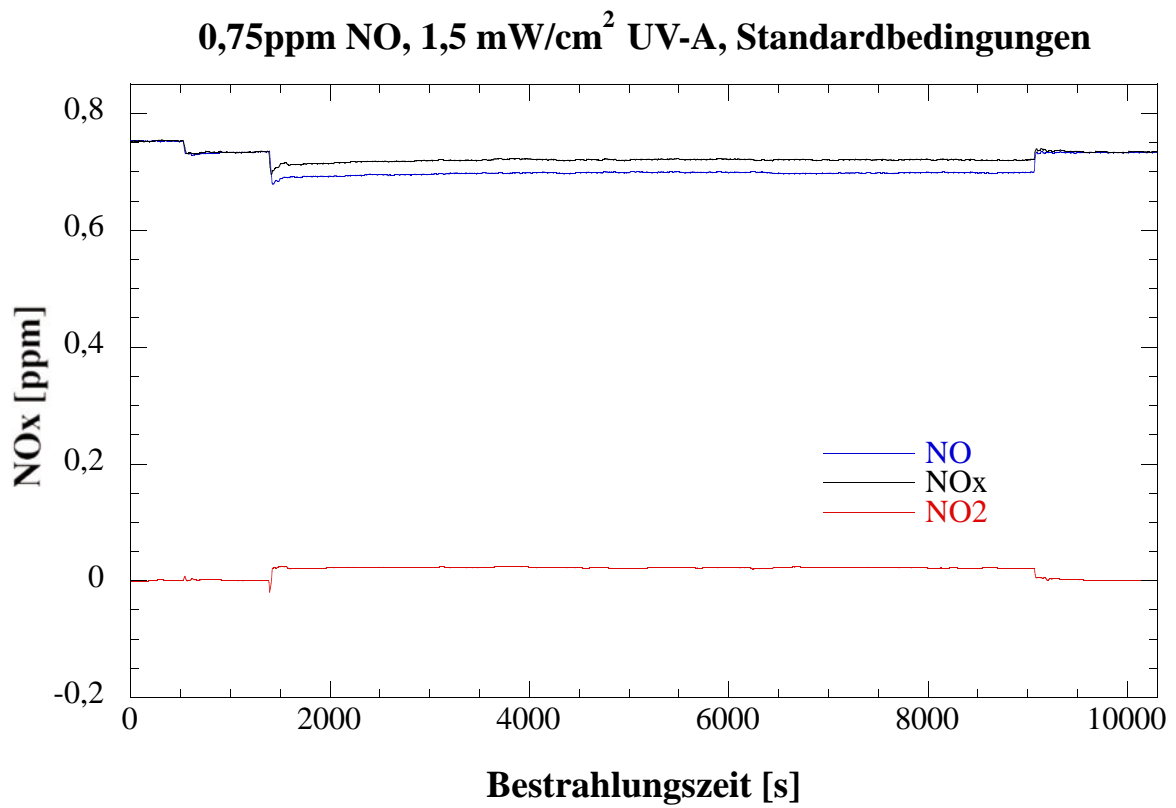
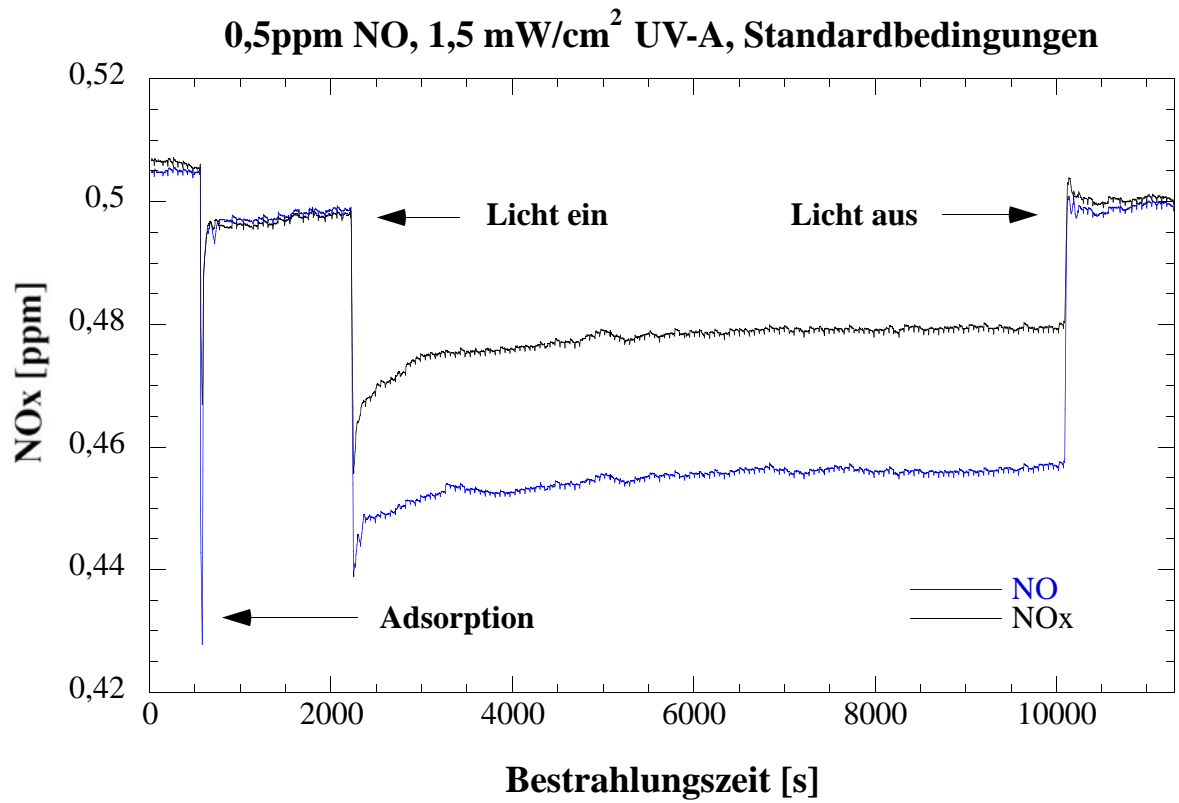
Messreihe 4.3: 1,5 mW/cm² UV(A)-Licht (Probekörper 8)Ergebnisse:

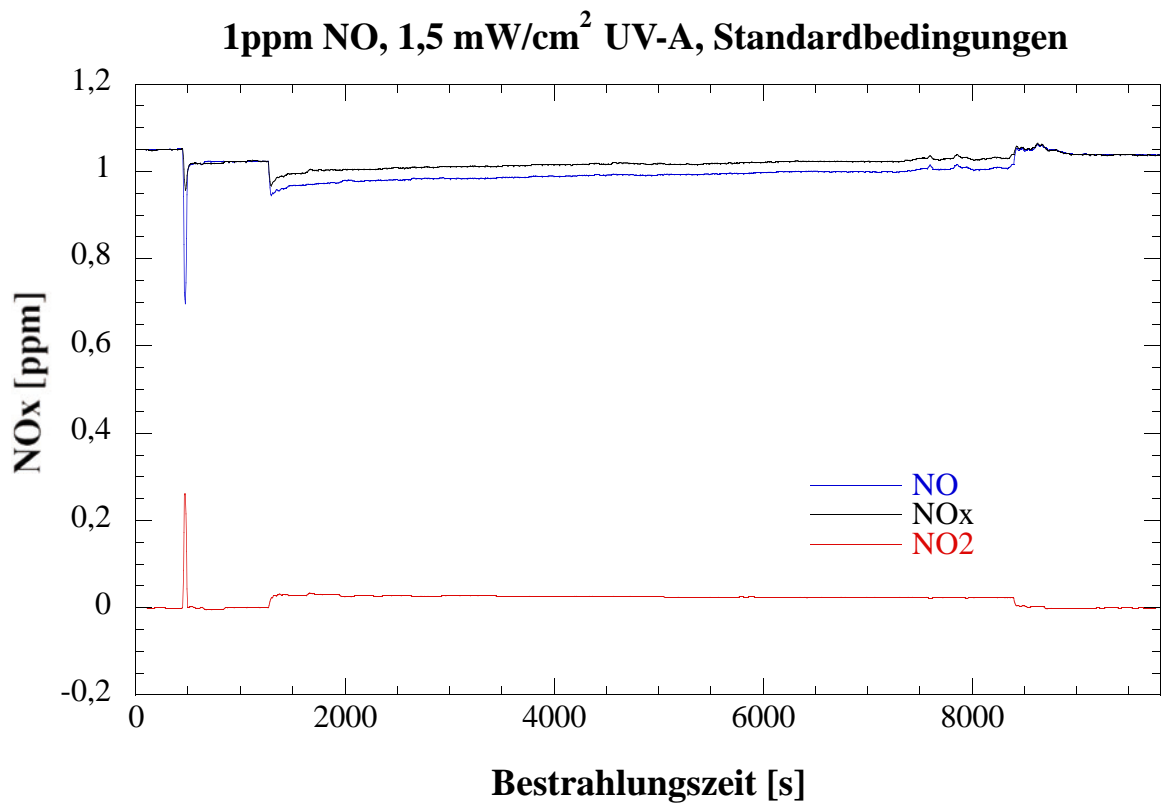
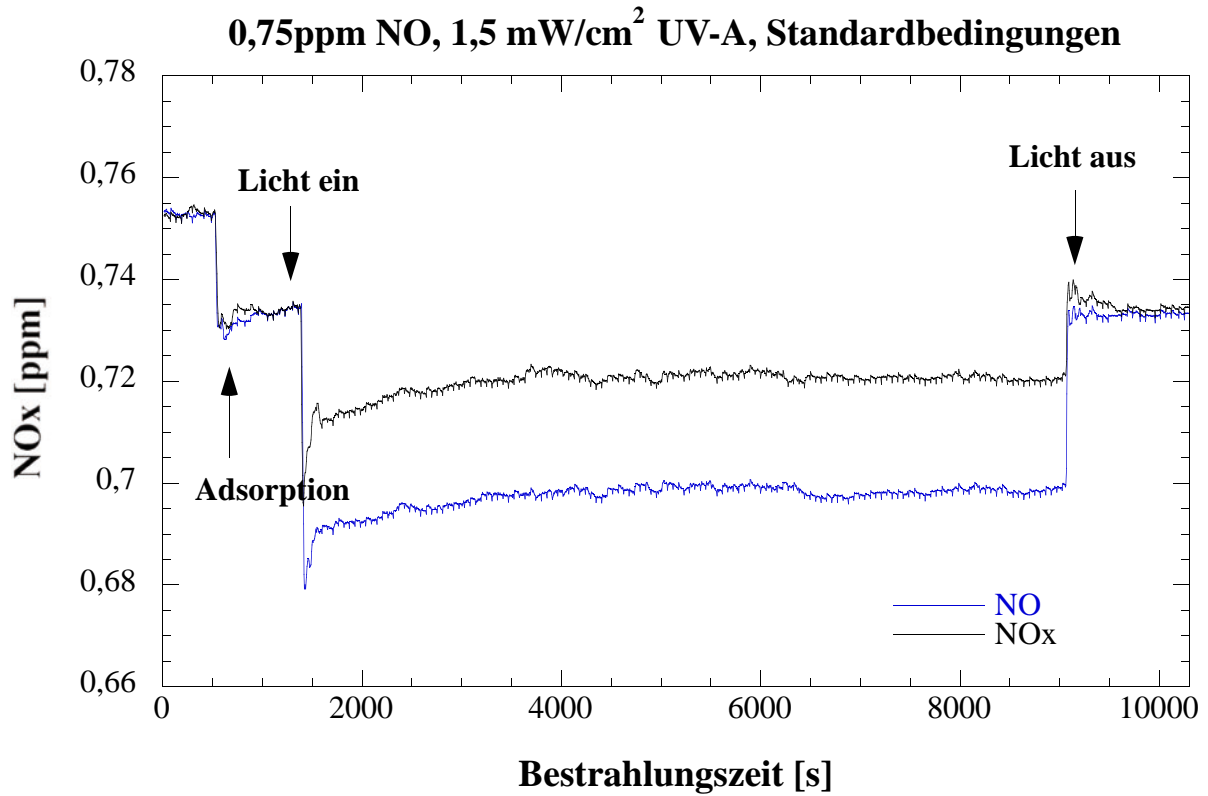
0,1ppm NO, 1,5 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**0,25ppm NO, 1,5 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

.../72

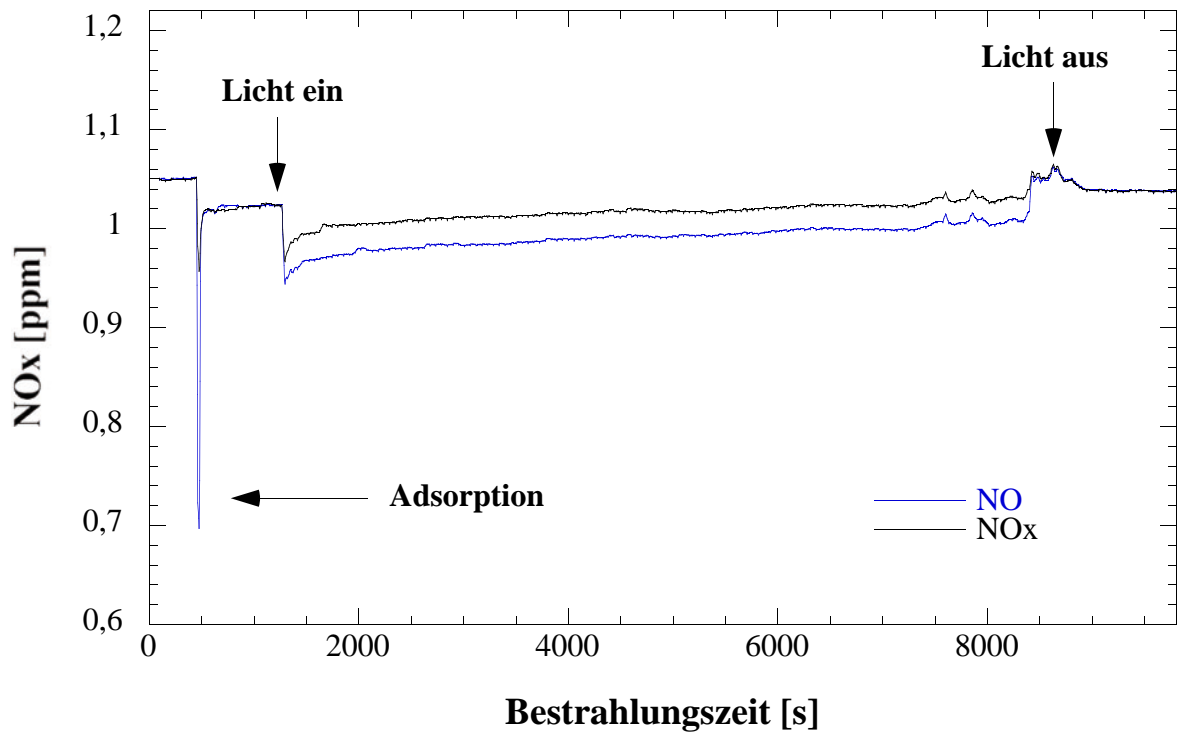
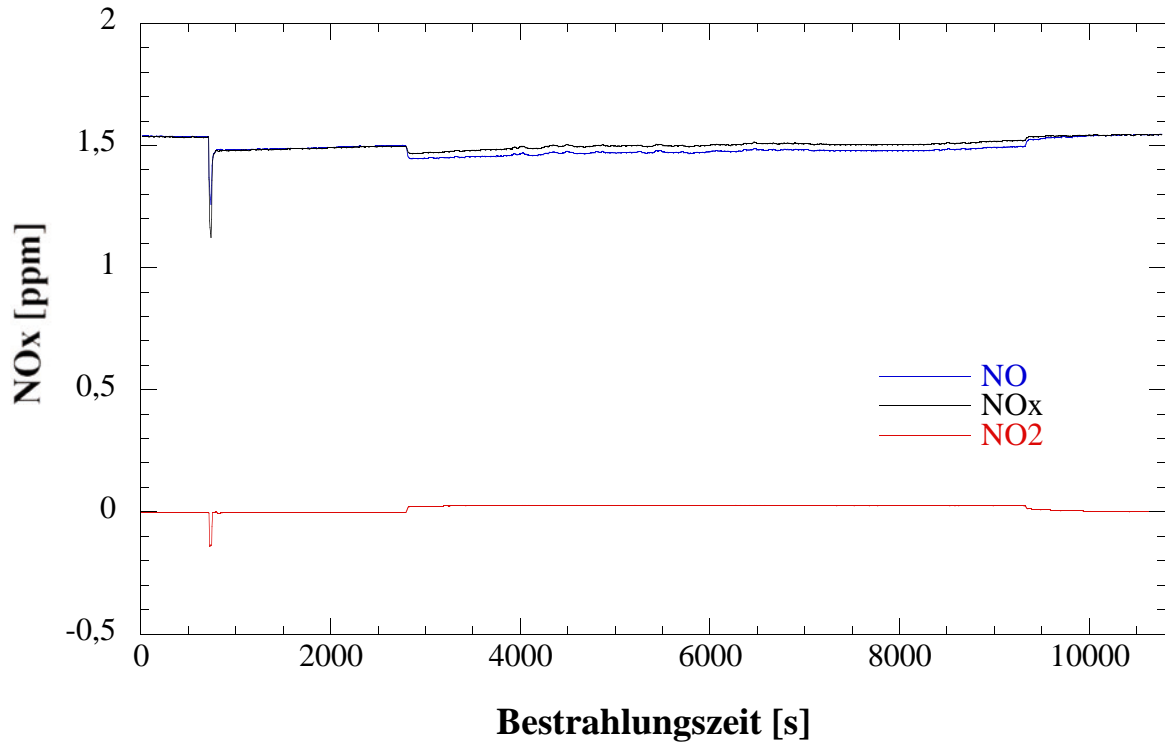


../73

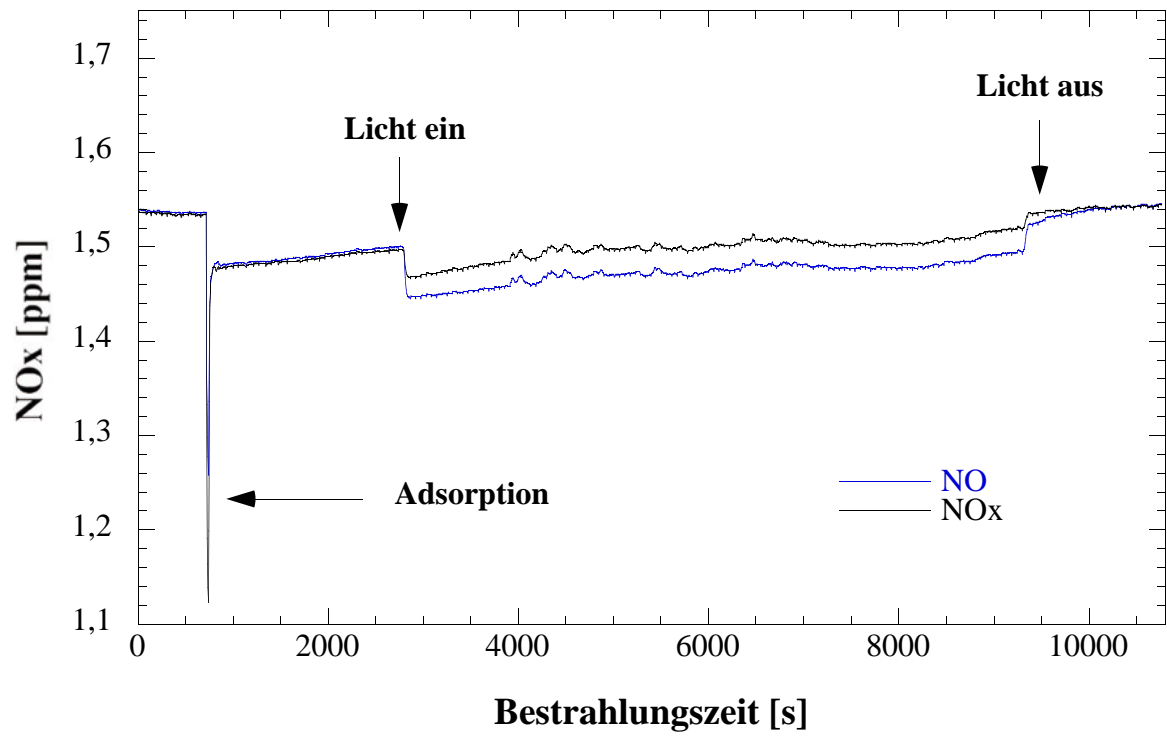




.../75

1ppm NO, 1,5 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**1,5 ppm NO, 1,5 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen**

../76

1,5 ppm NO, 1,5 mW/cm² UV-A, Standardbedingungen

Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

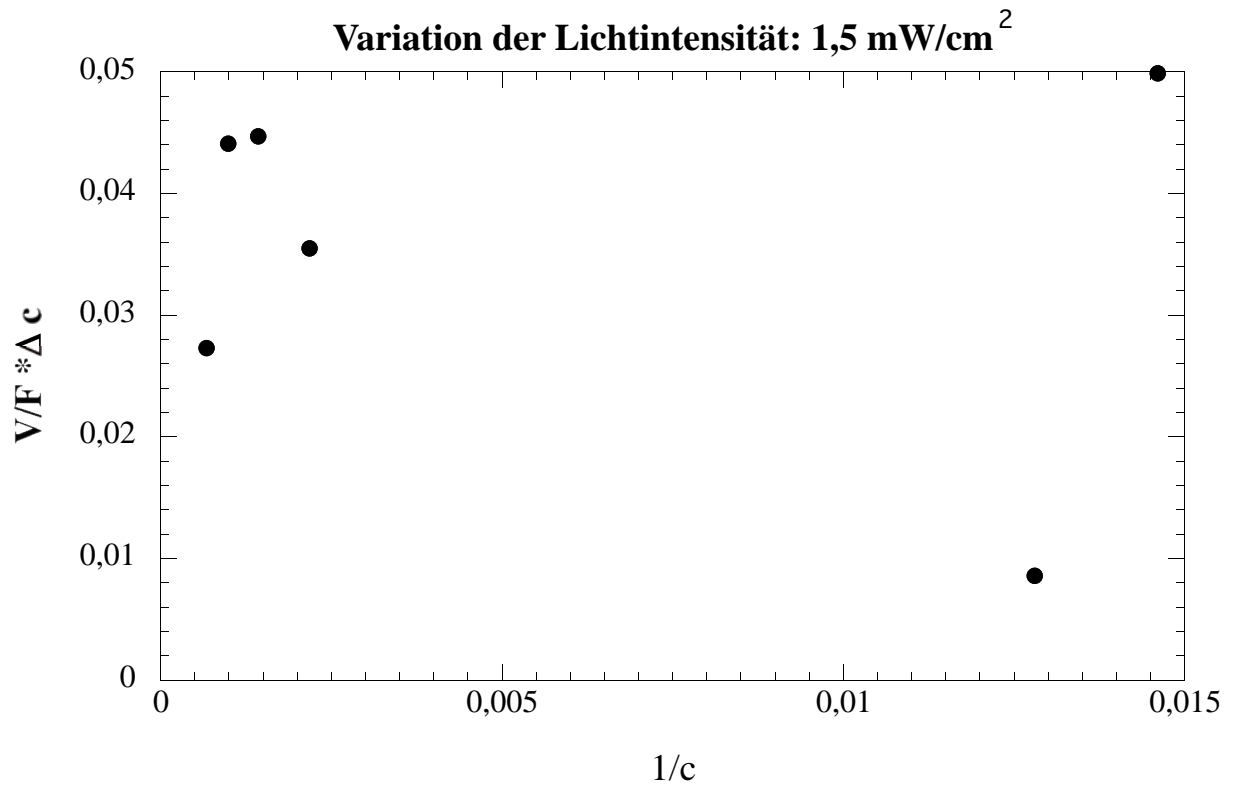
Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb 1,5mW/cm²:NO-Eingangskonz.: 98,28 ppbNO-Ausgangskonz.: 68,25 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0499 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0146 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb 1,5mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 251,3 ppbNO-Ausgangskonz.: 77,8 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0086 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0128 \text{ ppb}^{-1}}$ **500 ppb 1,5mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 499,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 456,8 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0355 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00218 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb 1,5mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 732,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 699,1 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0447 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00143 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb 1,5mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 1038 ppbNO-Ausgangskonz.: 1005 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0441 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00099 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb 1,5mW/cm²:**NO-Eingangskonz.: 1546 ppbNO-Ausgangskonz.: 1491 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0273 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00067 \text{ ppb}^{-1}}$

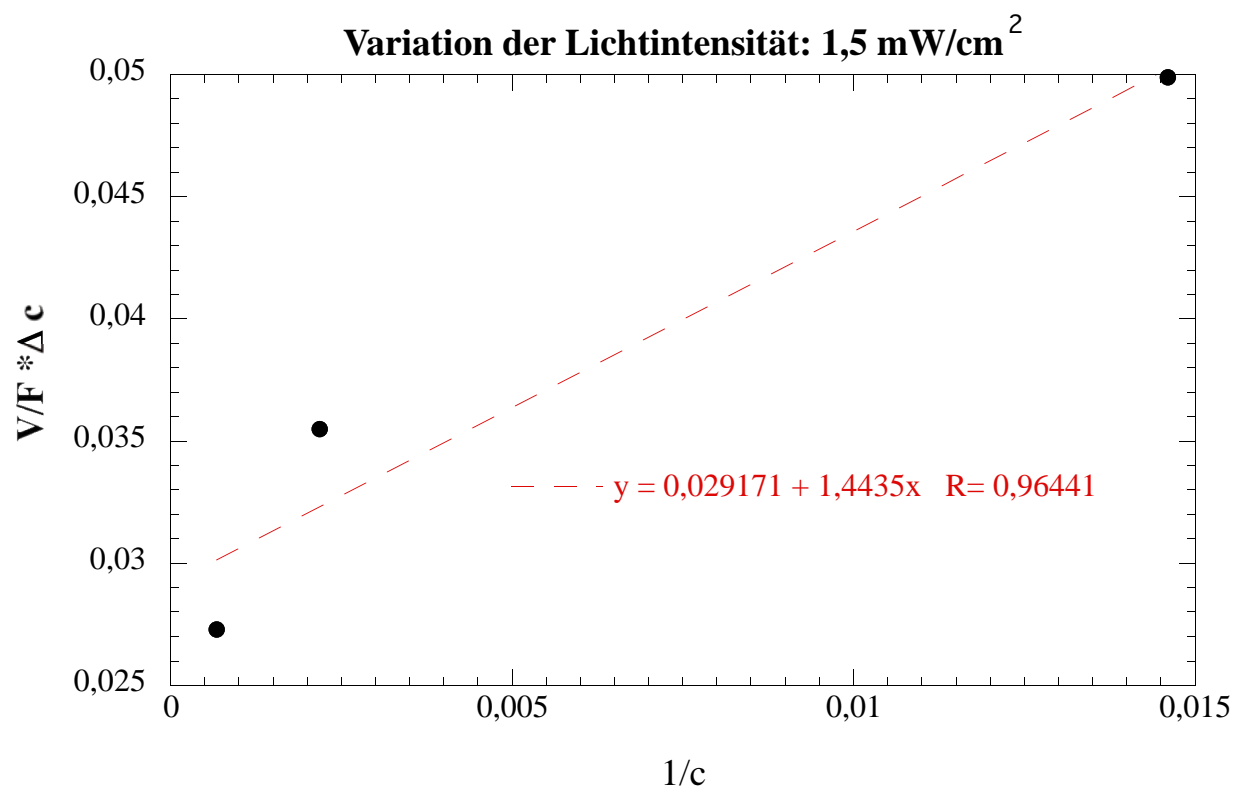
Die Ermittlung der Steigung erfolgte durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{1,44 \text{ s}}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{0,694 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{1,04 \text{ cm/s}}$

Depositionsgeschwindigkeit



Depositionsgeschwindigkeit



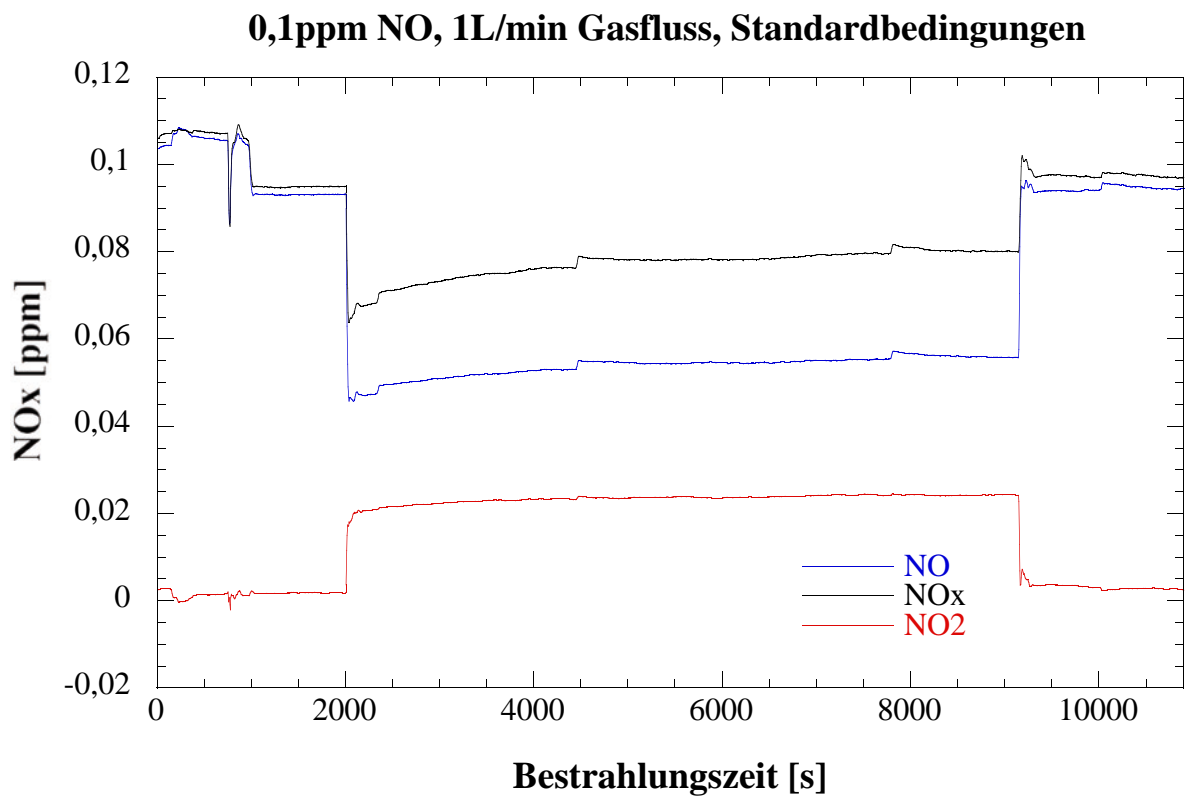
Messreihe 5: Variation der Gasflussrate

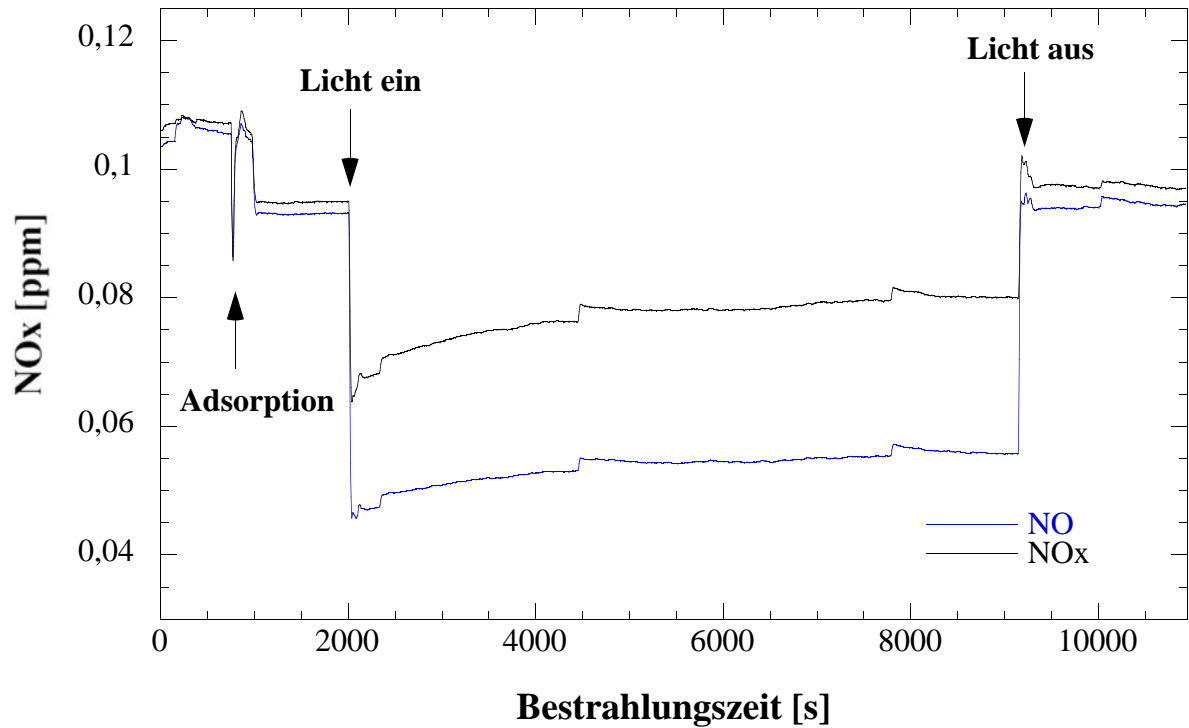
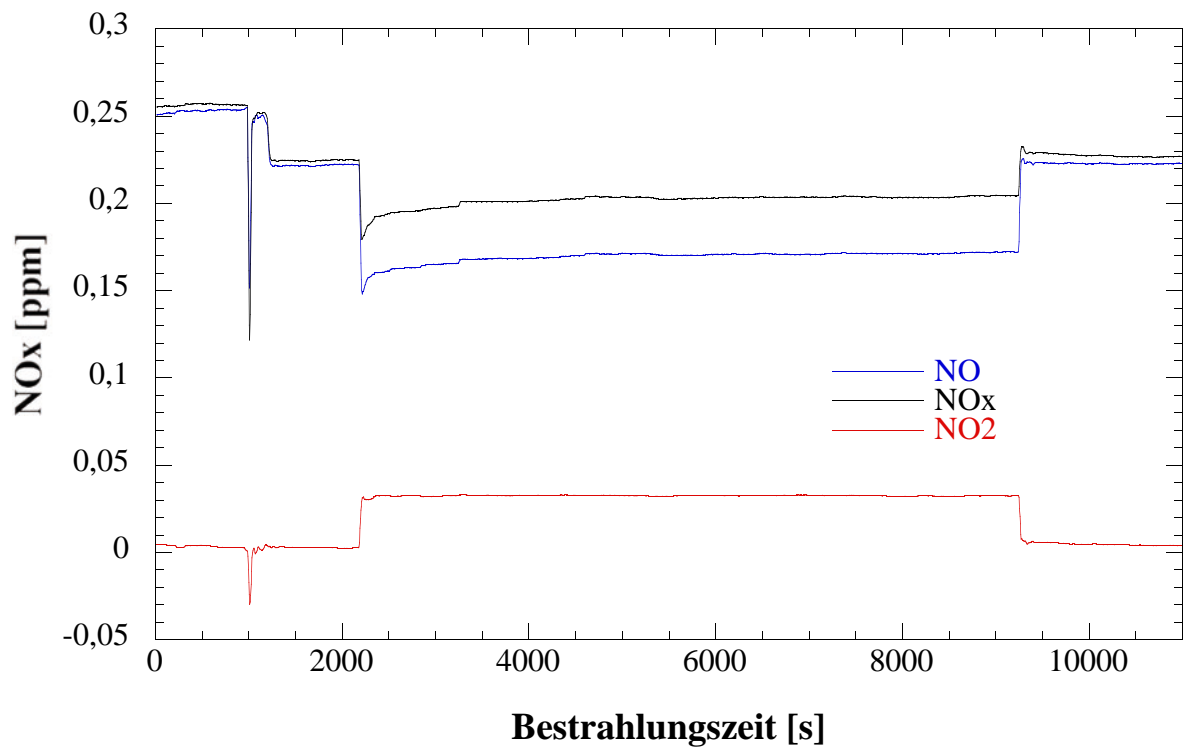
Bei dieser Messreihe wurden alle sechs verschiedenen NO-Konzentrationen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm und 1,5 ppm) bei zwei weiteren Gasflussraten (1 L/min und 2 L/min) vermessen. Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1.

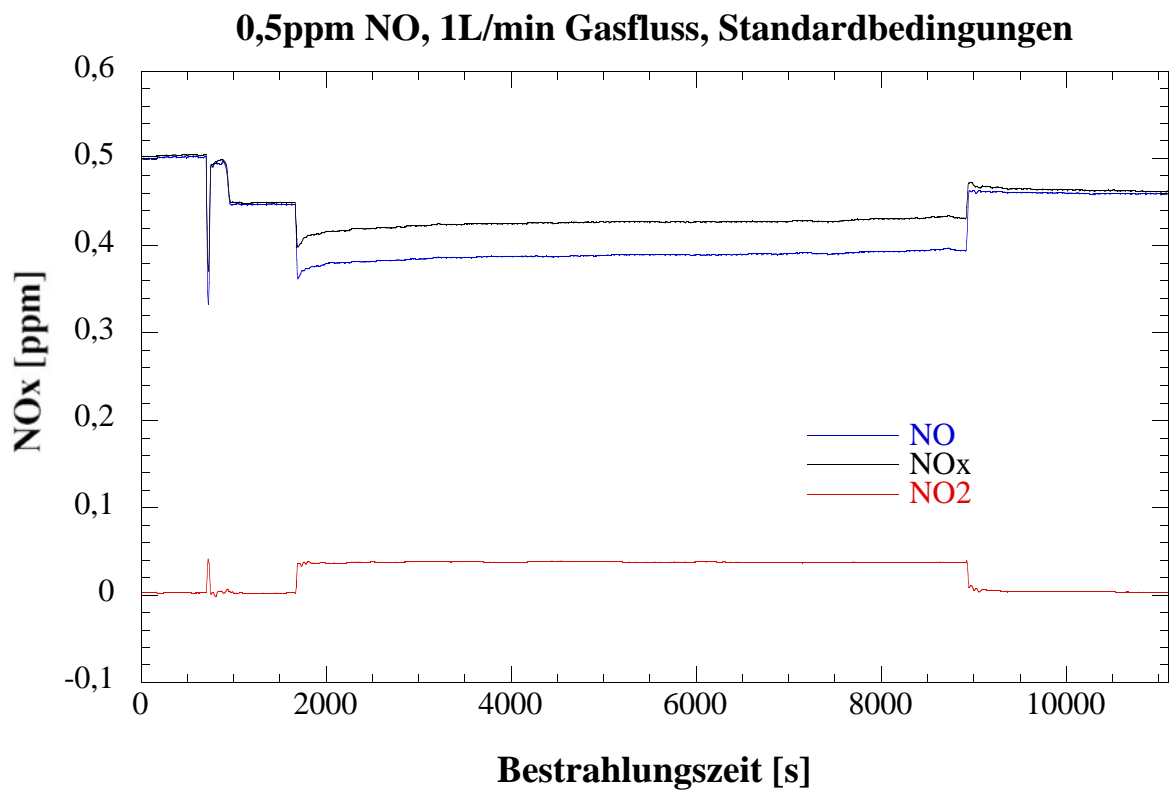
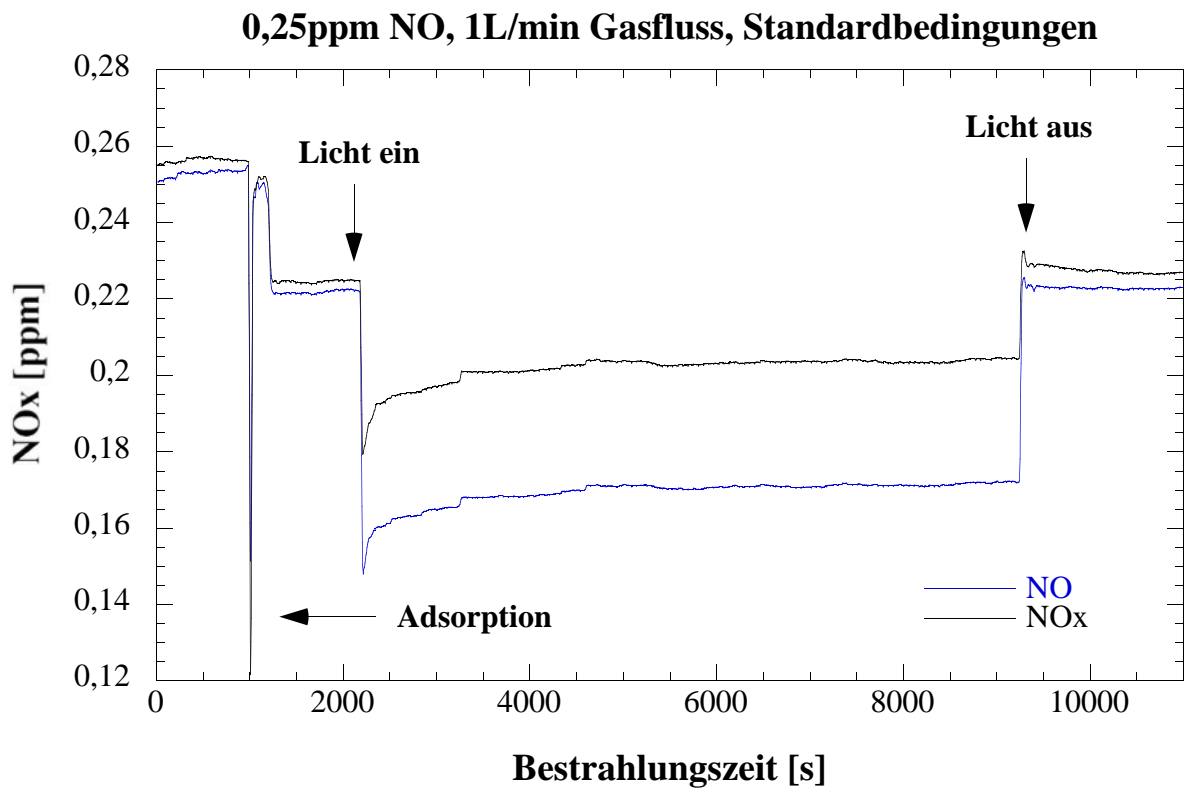
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

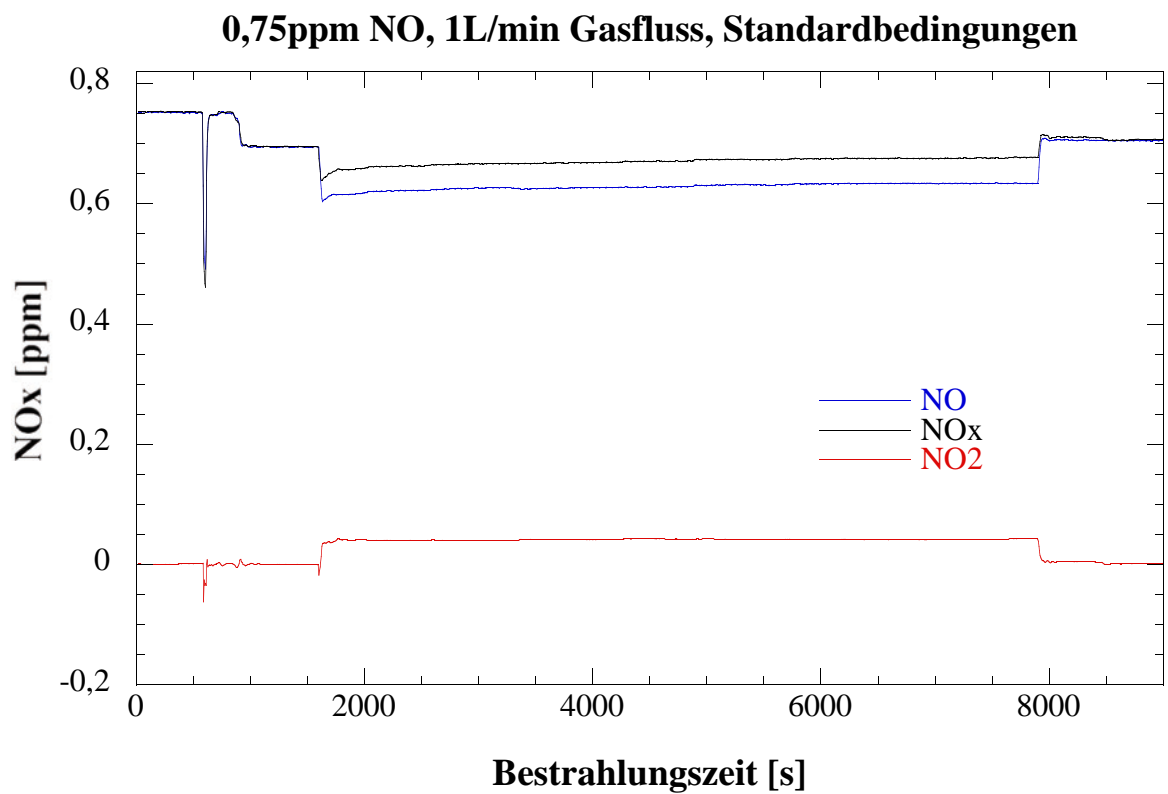
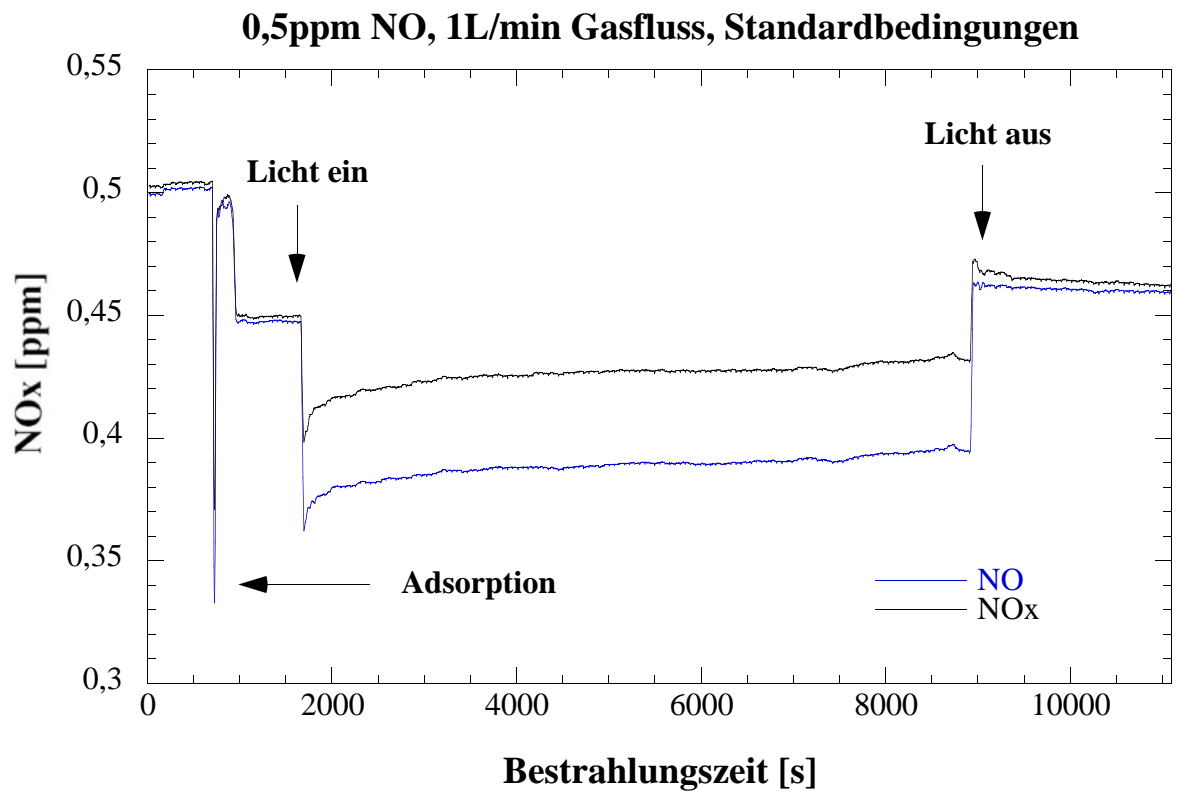
Messreihe 5.1: 1 L/min Gasflussrate (Probekörper 9)

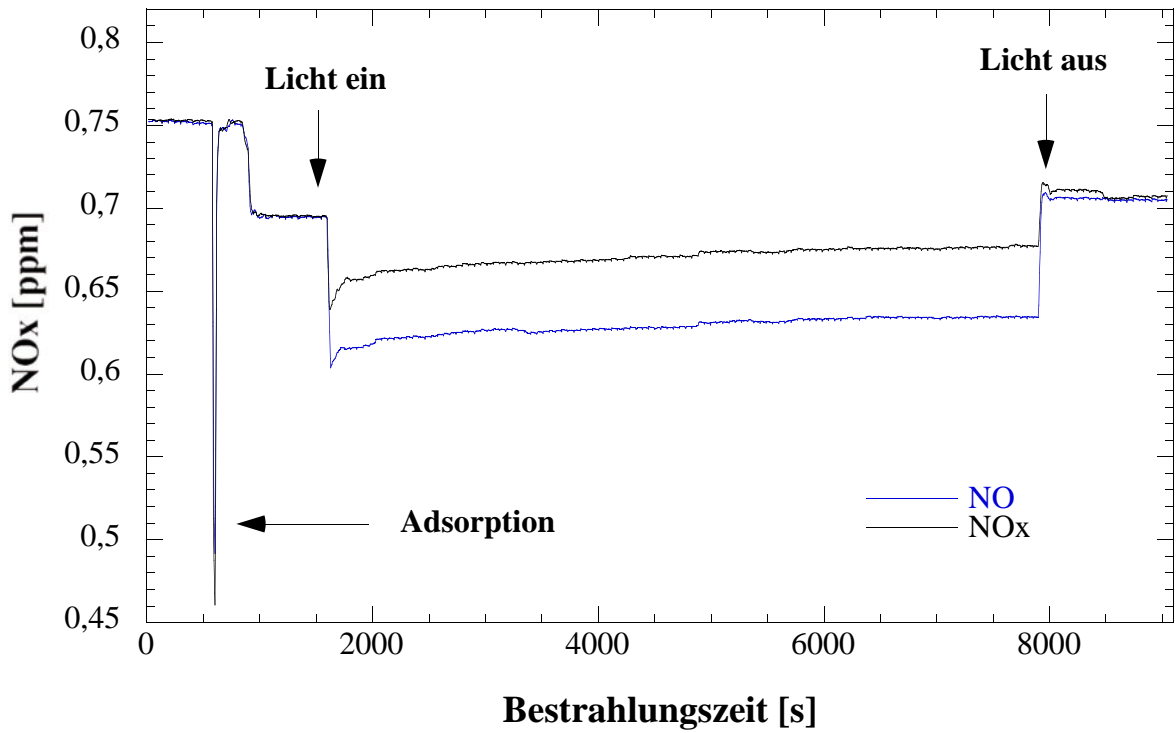
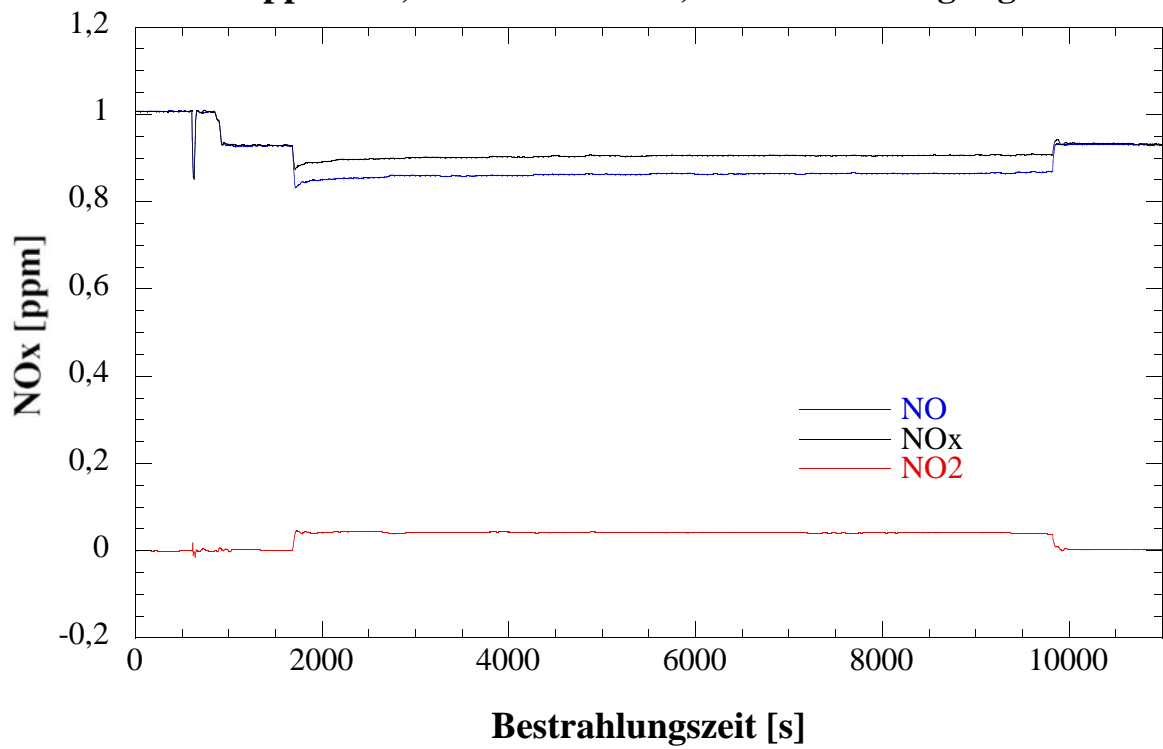
Ergebnisse:

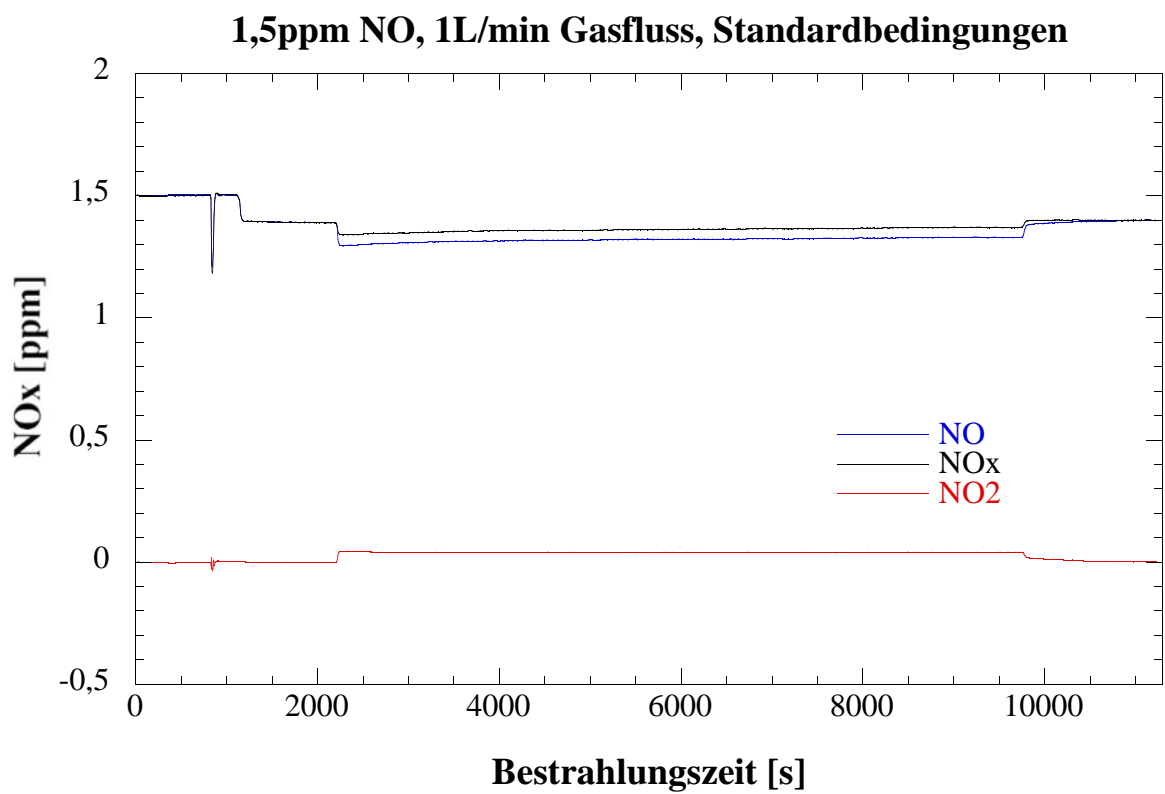
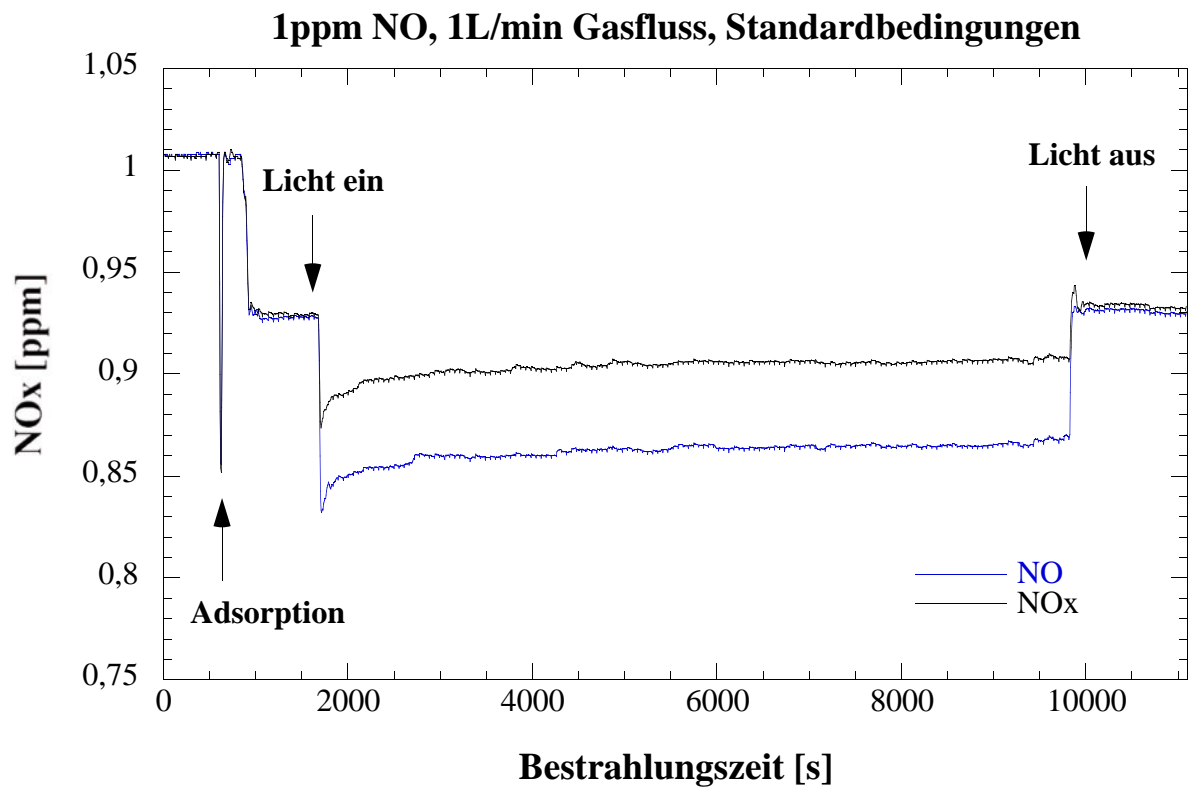


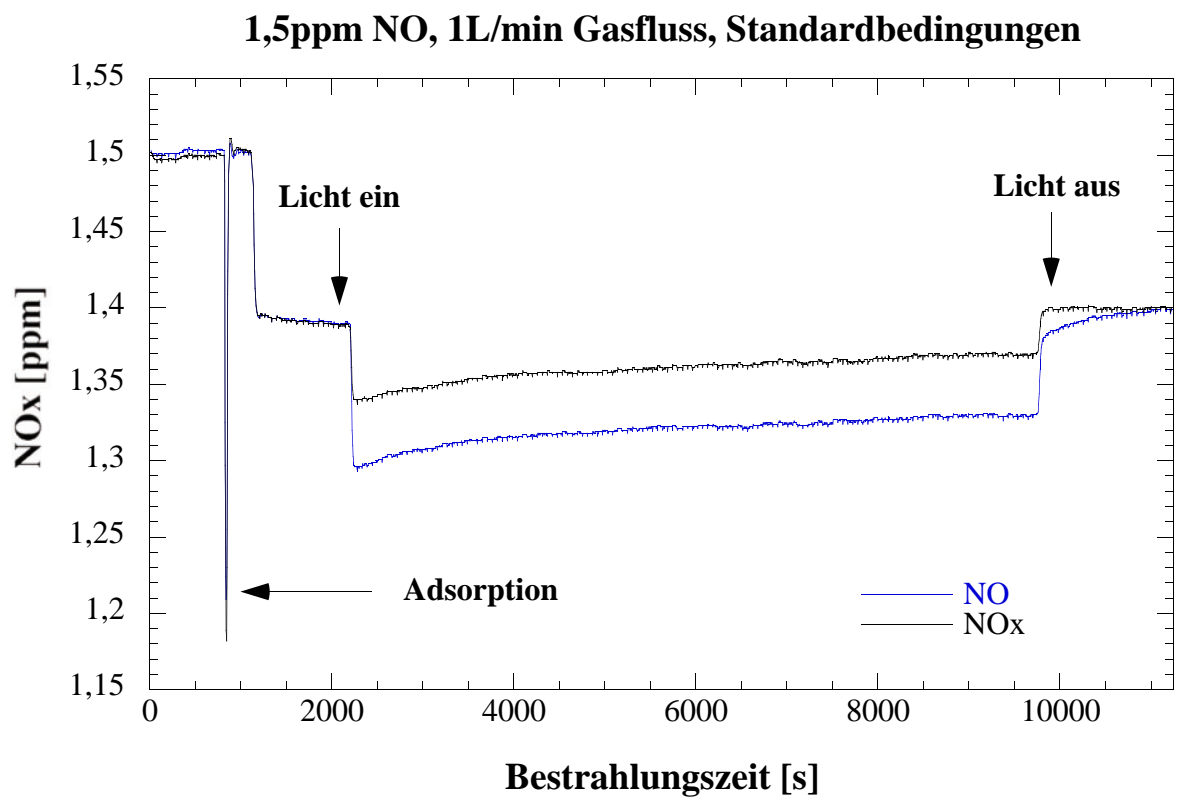
0,1ppm NO, 1L/min Gasfluss, Standardbedingungen**0,25ppm NO, 1L/min Gasfluss, Standardbedingungen**





0,75ppm NO, 1L/min Gasfluss, Standardbedingungen**1ppm NO, 1L/min Gasfluss, Standardbedingungen**





Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 1 L/min bzw. $16,7 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 4,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/16,7 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf)

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

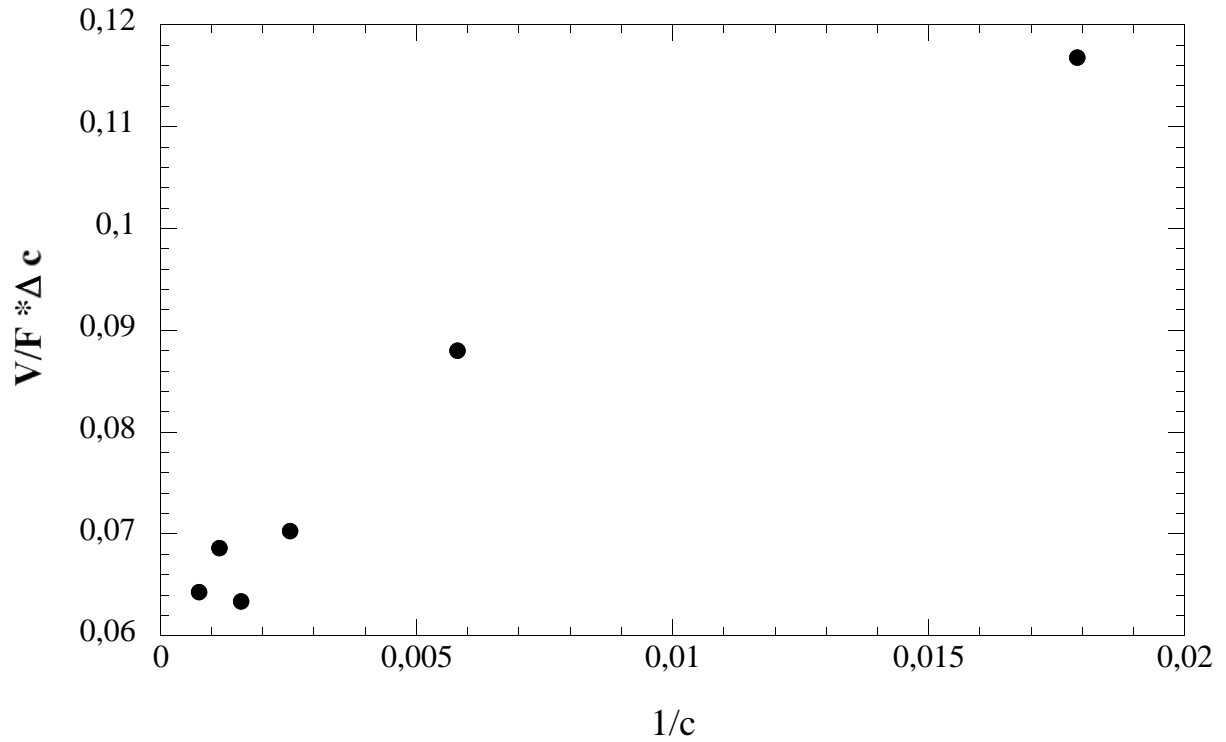
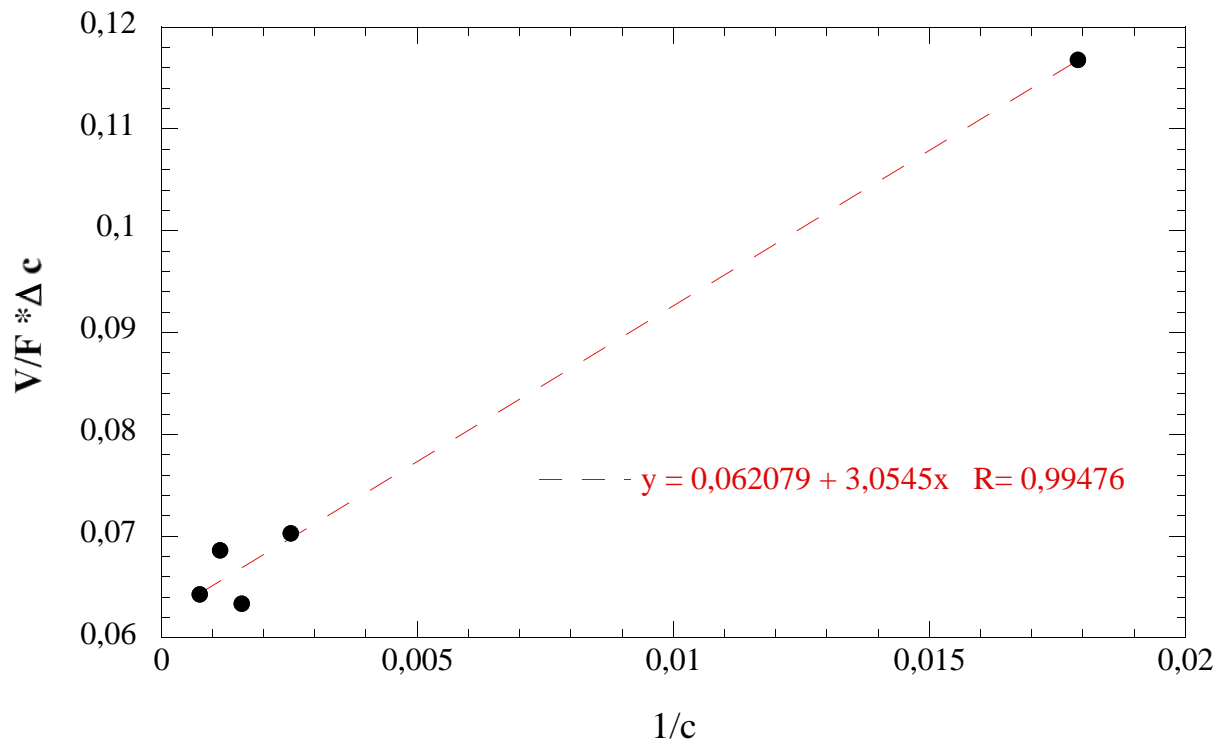
$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

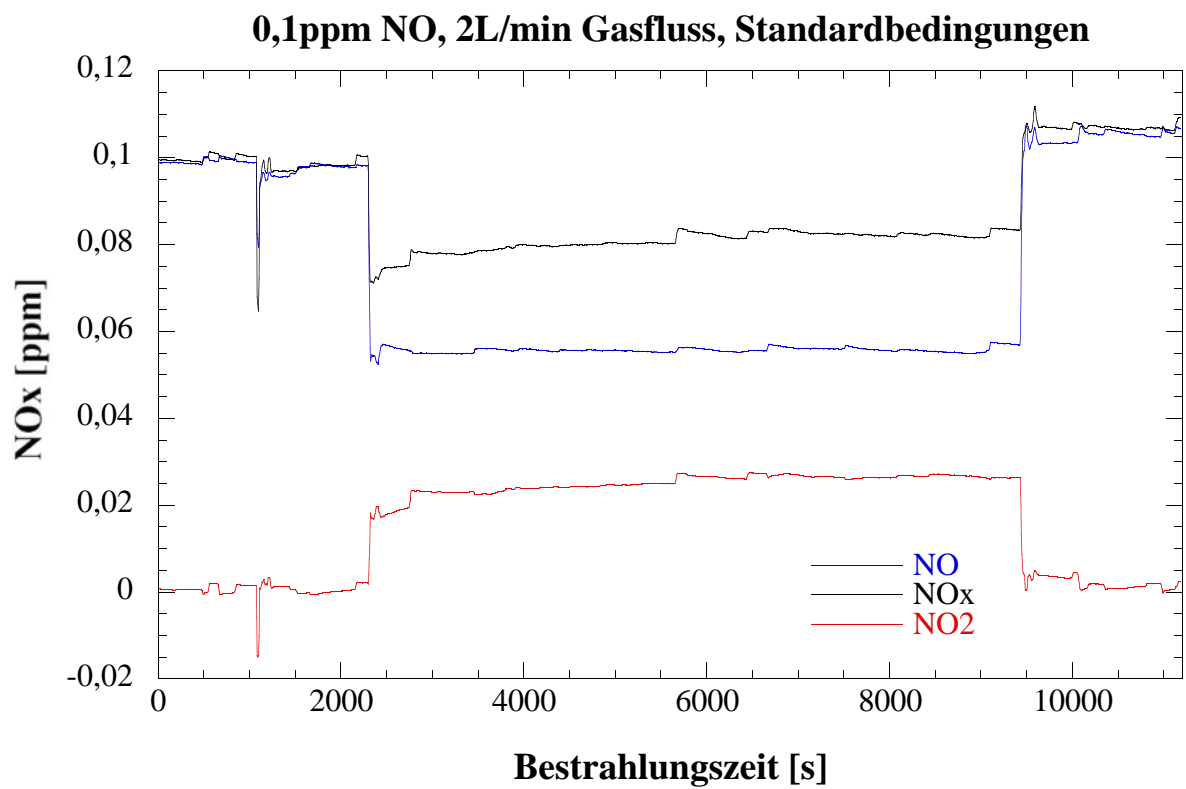
100 ppb 1L/min Fluss:NO-Eingangskonz.: 94,20 ppbNO-Ausgangskonz.: 55,70 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,1168 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0179 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb 1L/min Fluss:**NO-Eingangskonz.: 223,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 172,9 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0880 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0058 \text{ ppb}^{-1}}$ **500 ppb 1L/min Fluss:**NO-Eingangskonz.: 459,8 ppbNO-Ausgangskonz.: 395,8 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0703 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00253 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb 1L/min Fluss:**NO-Eingangskonz.: 705,3 ppbNO-Ausgangskonz.: 634,3 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0634 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00157 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb 1L/min Fluss:**NO-Eingangskonz.: 930,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 865,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0686 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00115 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb 1L/min Fluss:**NO-Eingangskonz.: 1399ppbNO-Ausgangskonz.: 1329 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0643 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00075 \text{ ppb}^{-1}}$

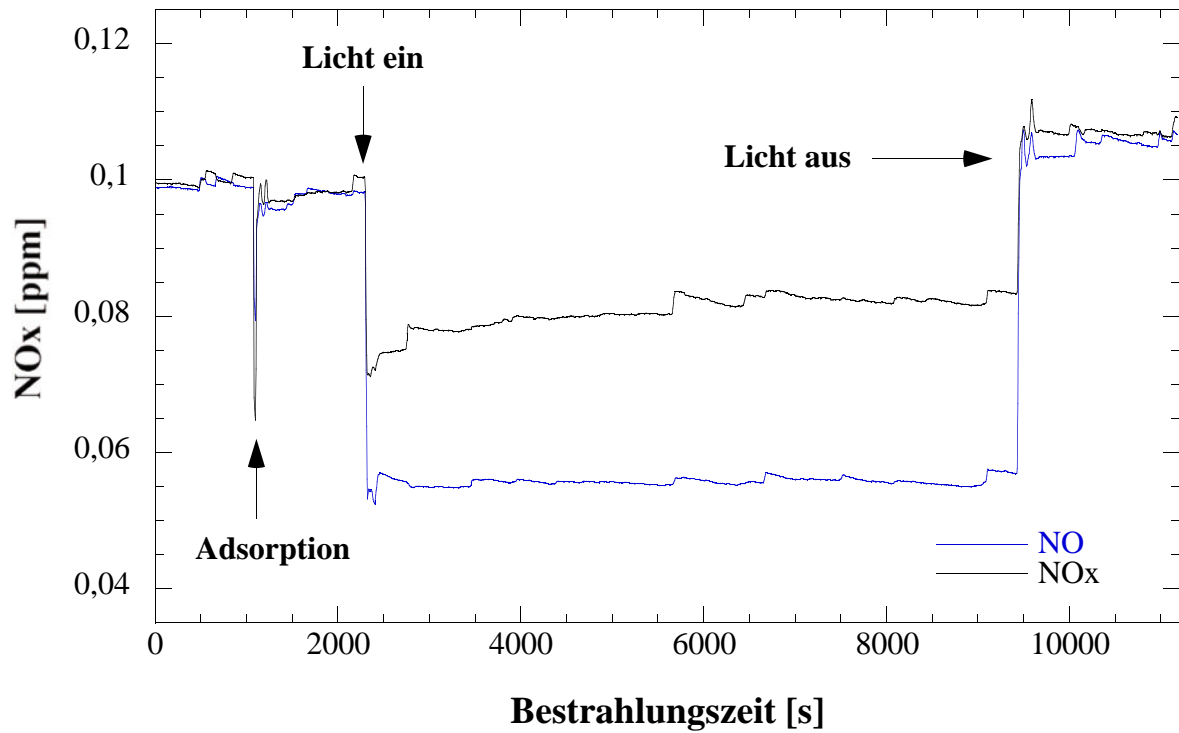
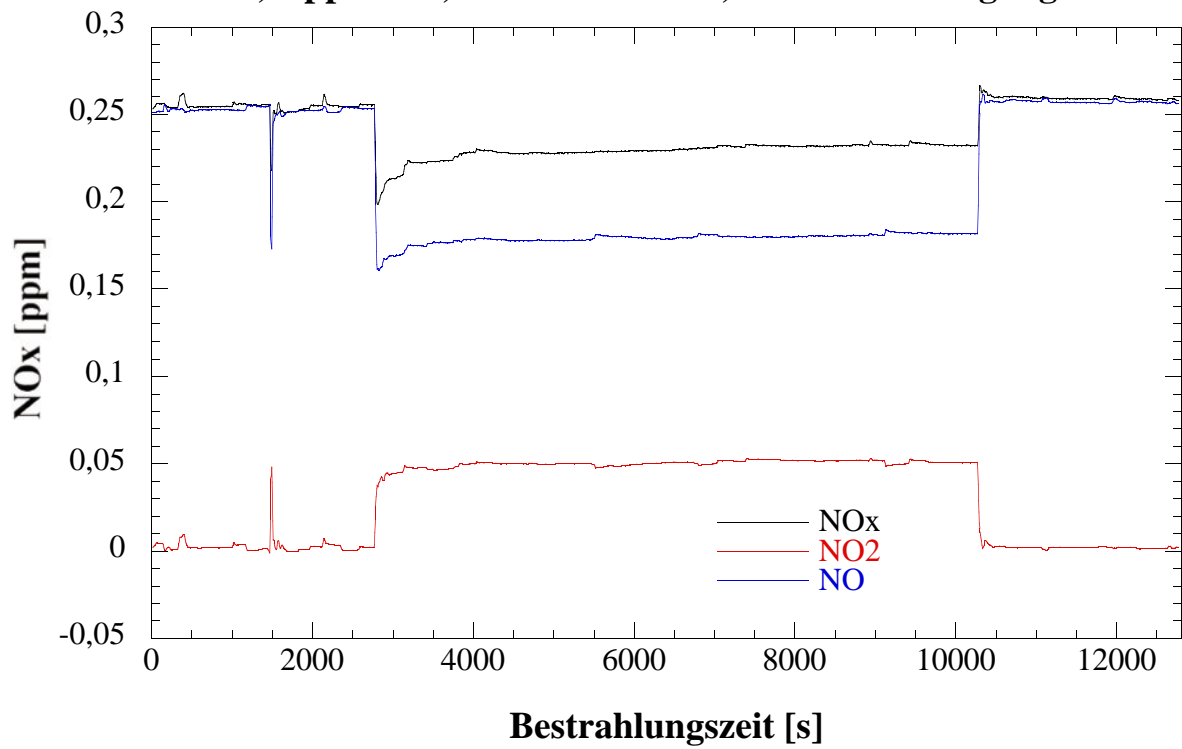
Die Ermittlung der Steigung erfolgte durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

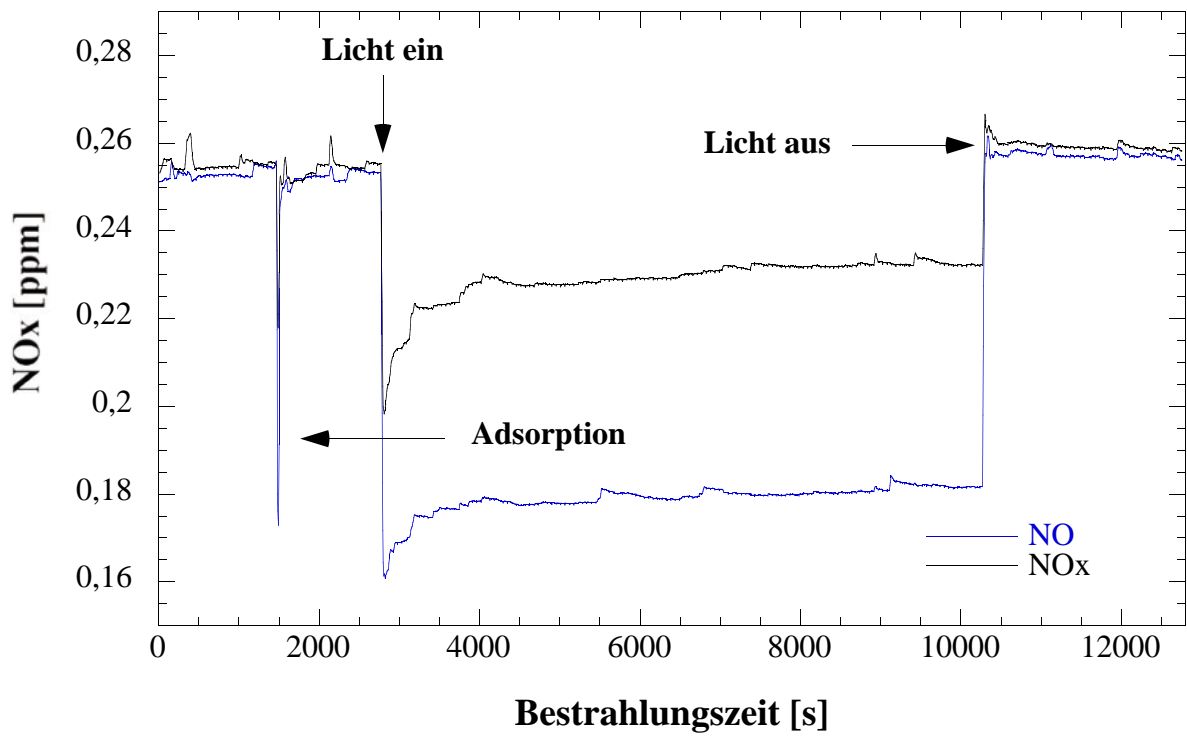
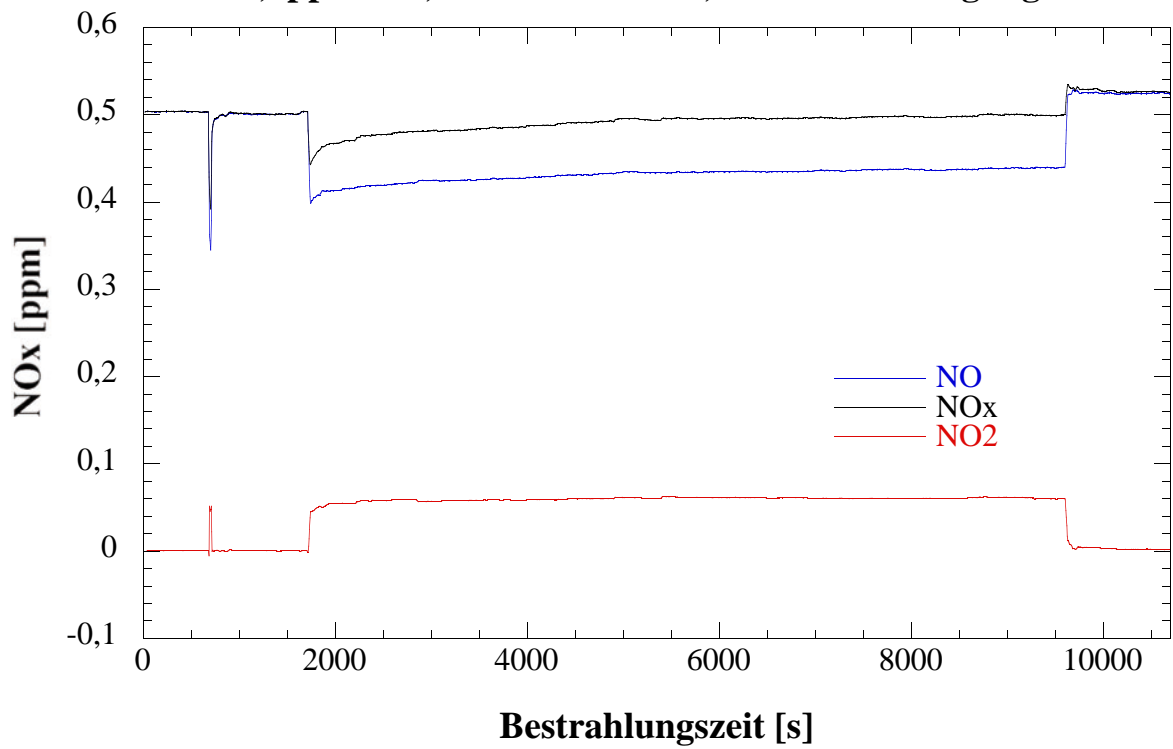
Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{3,05s}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{0,328 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,49 \text{ cm/s}}$

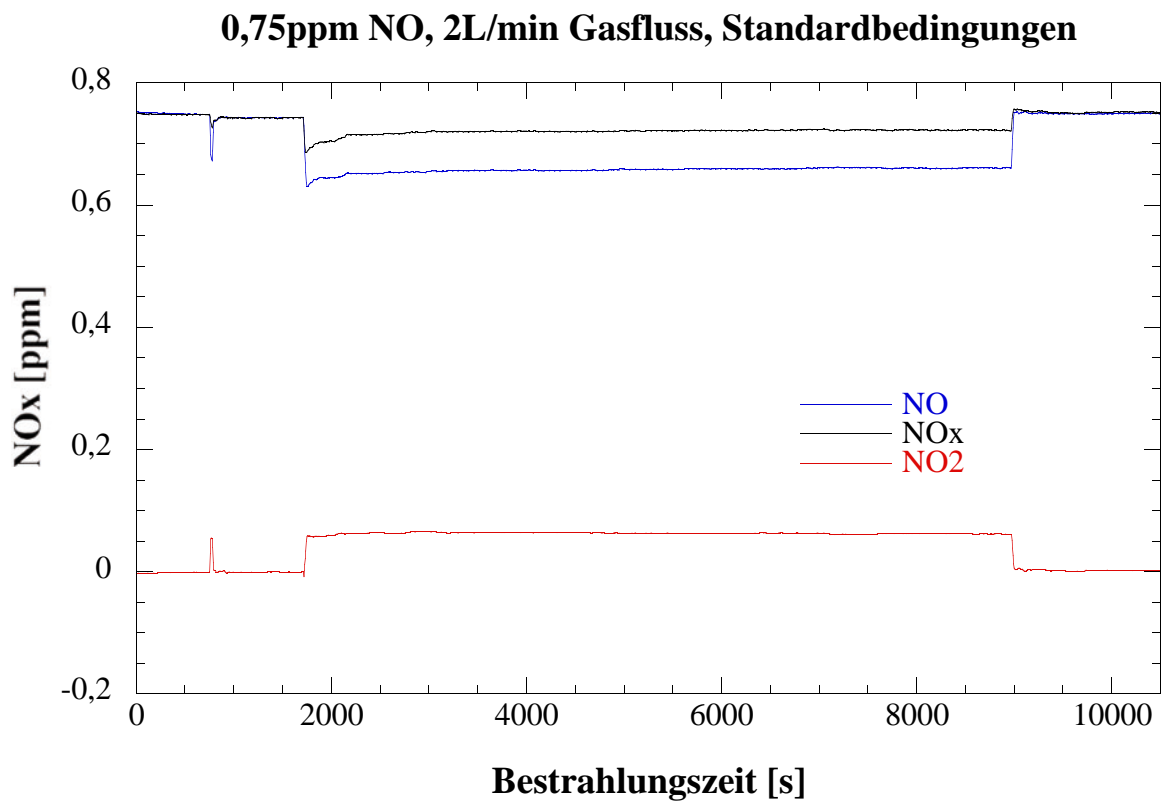
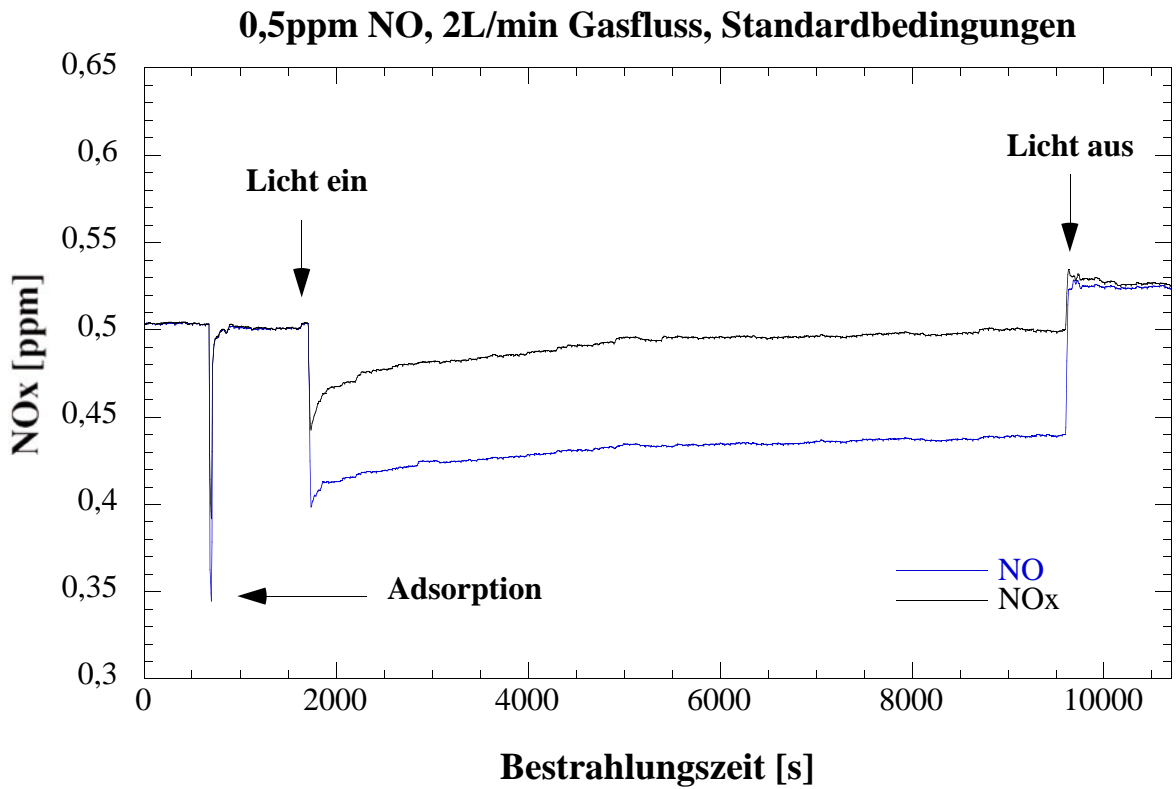
Depositionsgeschwindigkeit**Variation der Gasflussrate: 1L/min****Depositionsgeschwindigkeit****Variation der Gasflussrate: 1L/min**

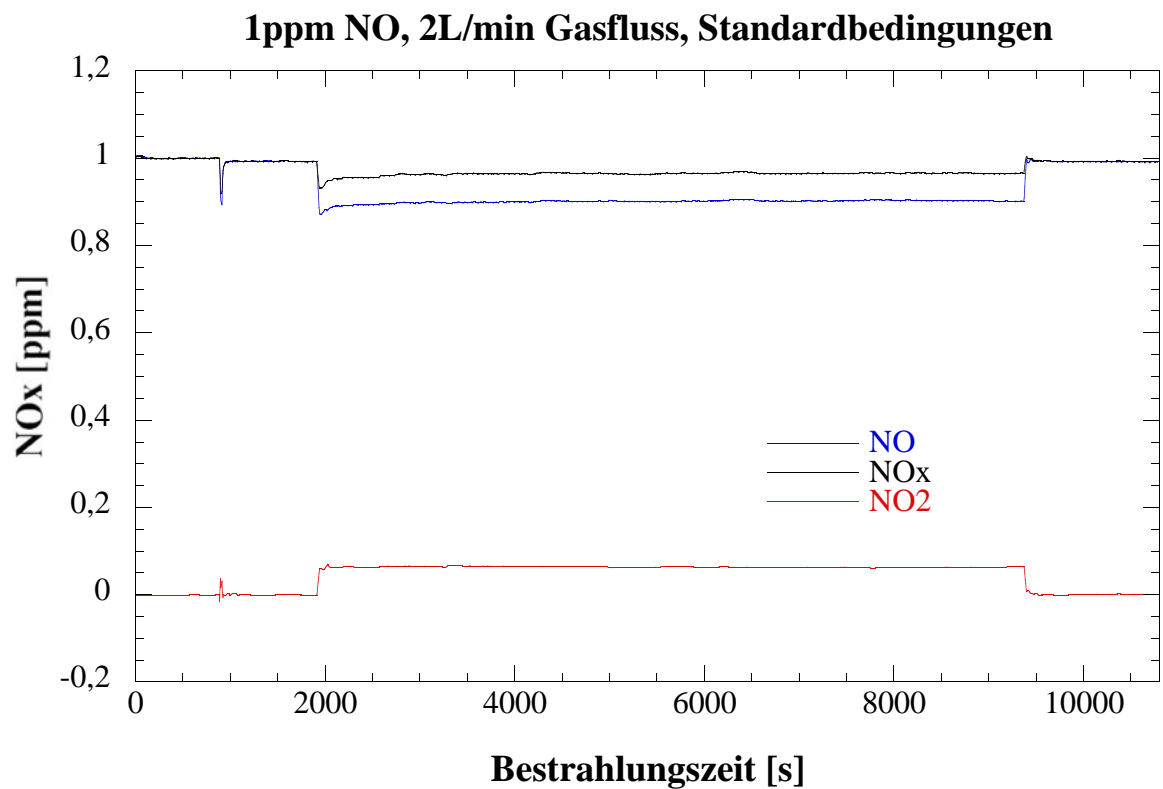
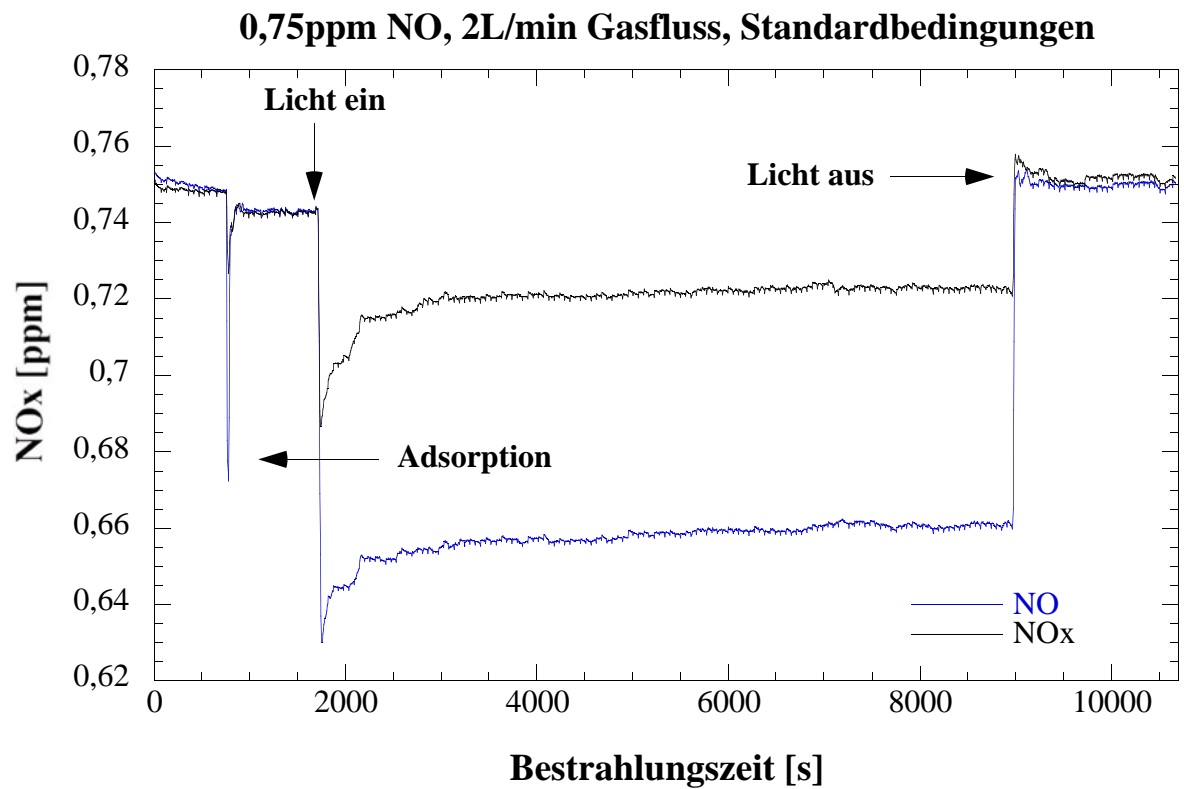
.../90

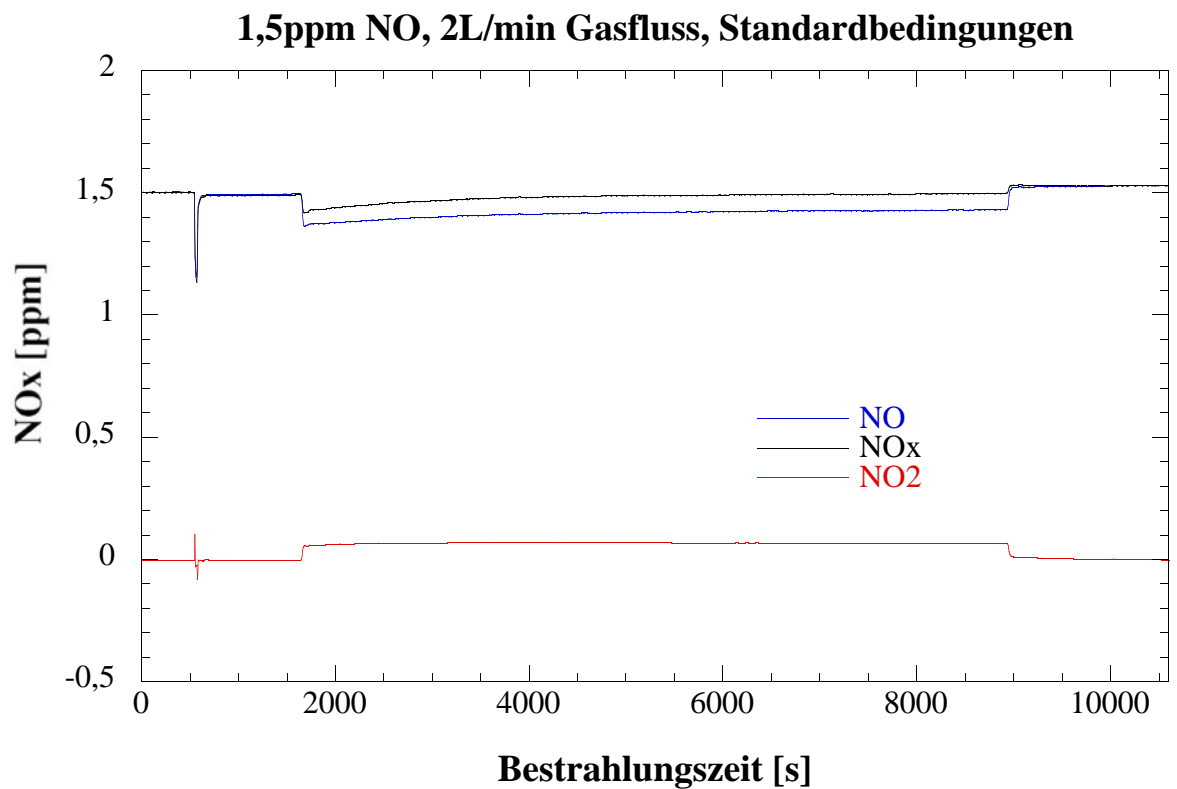
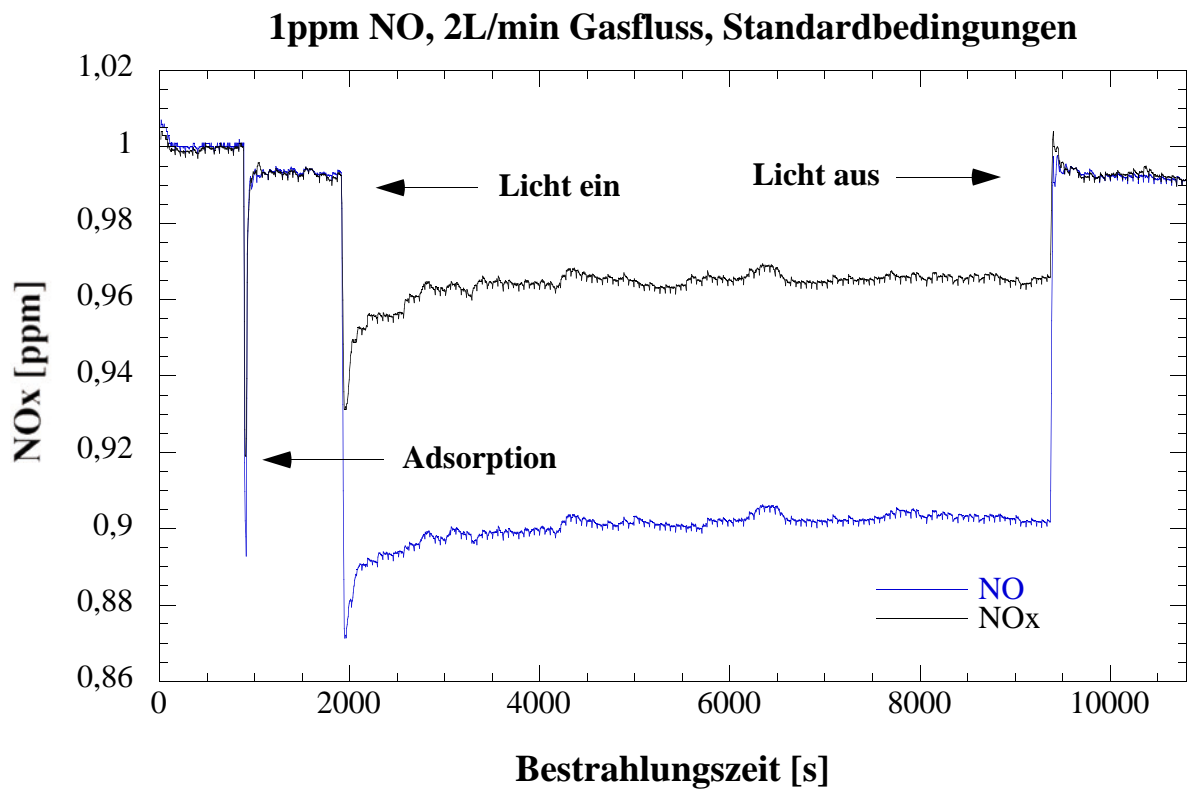
Messreihe 5.2: 2 L/min Glasflussrate (Probekörper 10)Ergebnisse:

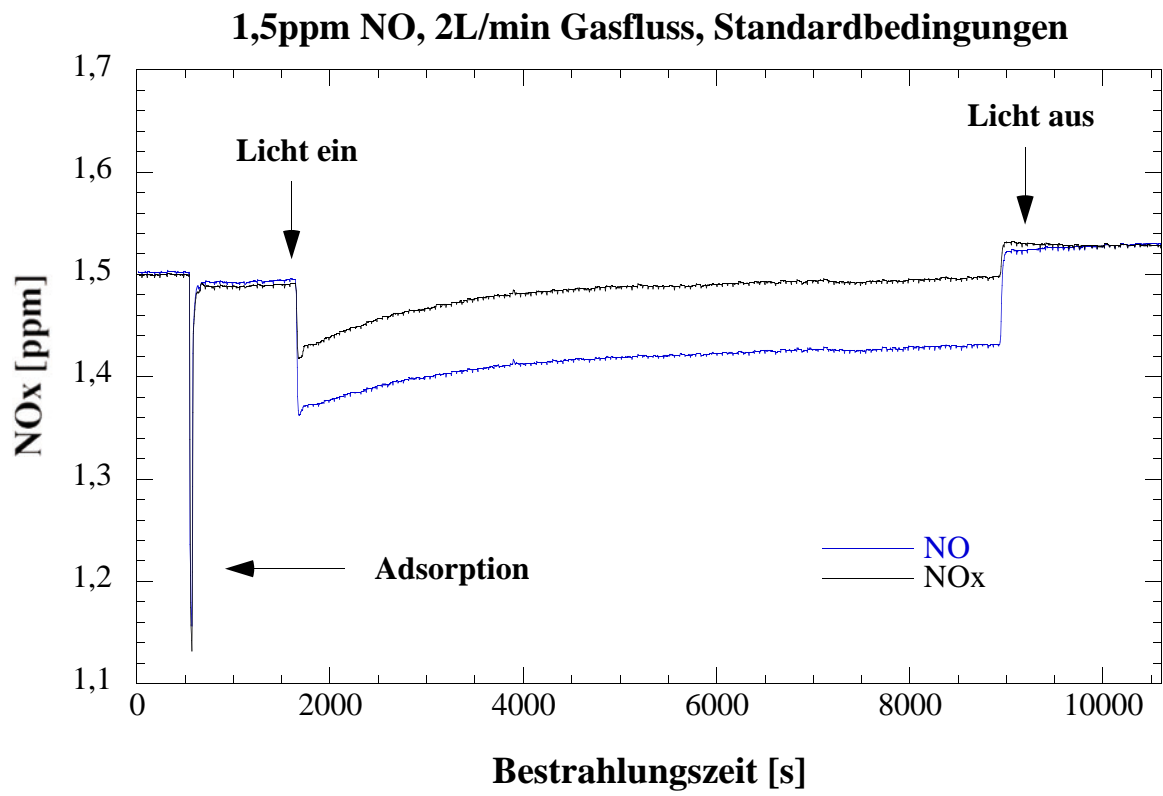
0,1ppm NO, 2L/min Gasfluss, Standardbedingungen**0,25ppm NO, 2L/min Gasfluss, Standardbedingungen**

0,25ppm NO, 2L/min Gasfluss, Standardbedingungen**0,5ppm NO, 2L/min Gasfluss, Standardbedingungen**









Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 2 L/min bzw. $33,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 2,25 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/33,3 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb 1L/min Fluss:NO-Eingangskonz.: 106,70 ppbNO-Ausgangskonz.: 56,90 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0451 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0176 \text{ ppb}^{-1}}$$

250 ppb 1L/min Fluss:NO-Eingangskonz.: 256,2 ppbNO-Ausgangskonz.: 181,5 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0301 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0055 \text{ ppb}^{-1}}$$

500 ppb 1L/min Fluss:NO-Eingangskonz.: 524,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 438,8 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0264 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00227 \text{ ppb}^{-1}}$$

750 ppb 1L/min Fluss:NO-Eingangskonz.: 750,2 ppbNO-Ausgangskonz.: 661,1 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0253 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00151 \text{ ppb}^{-1}}$$

1000 ppb 1L/min Fluss:NO-Eingangskonz.: 991,2 ppbNO-Ausgangskonz.: 902,2 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0253 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00111 \text{ ppb}^{-1}}$$

1500 ppb 1L/min Fluss:NO-Eingangskonz.: 1530ppbNO-Ausgangskonz.: 1431 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0227 \text{ s/ppb}}$$

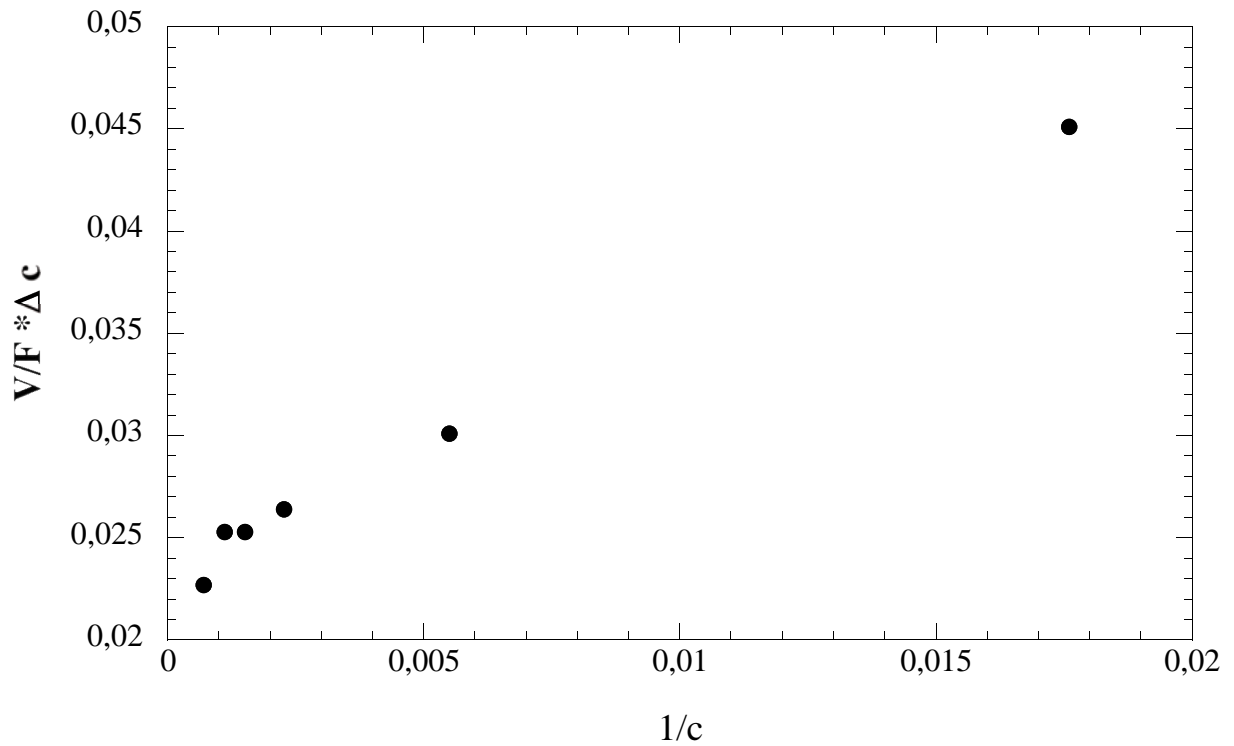
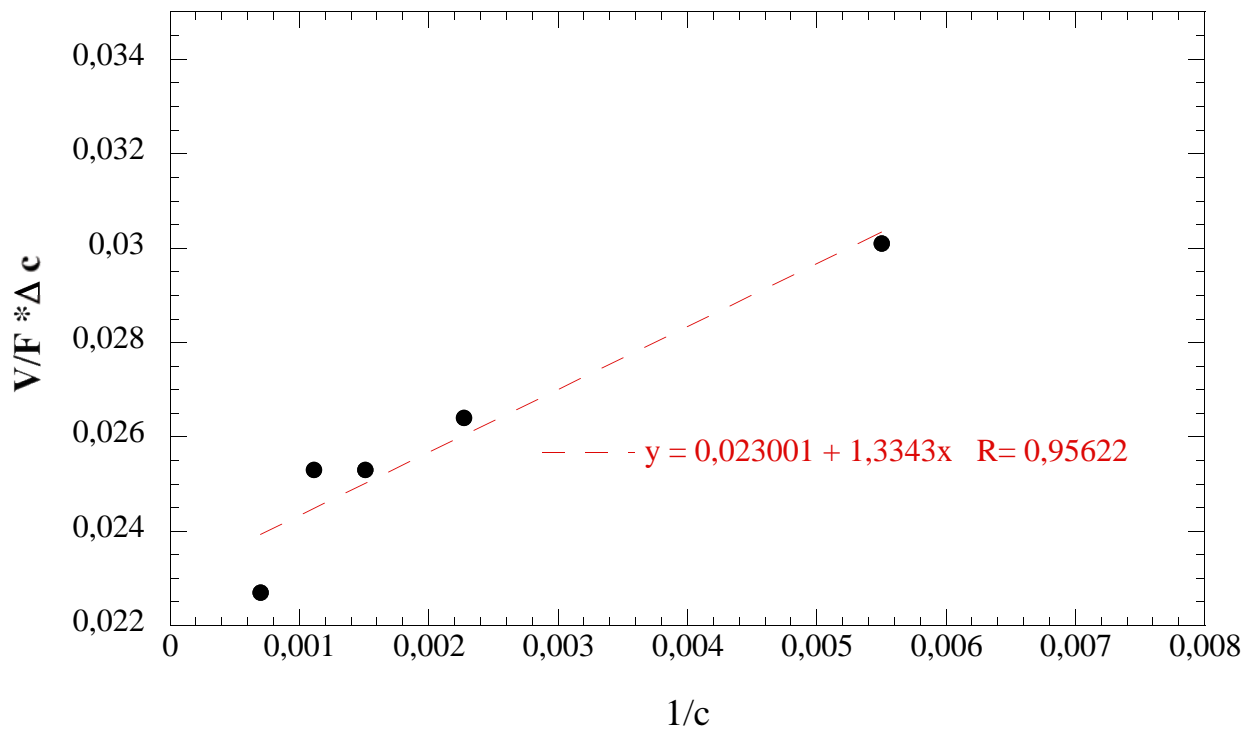
$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00070 \text{ ppb}^{-1}}$$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{1,33s}$

$$k_{\text{pk}} = \mathbf{0,75 \text{ s}^{-1}}$$

Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{1,12 \text{ cm/s}}$

Depositionsgeschwindigkeit**Variation der Gasflussrate: 2L/min****Depositionsgeschwindigkeit****Variation der Gasflussrate: 2L/min**

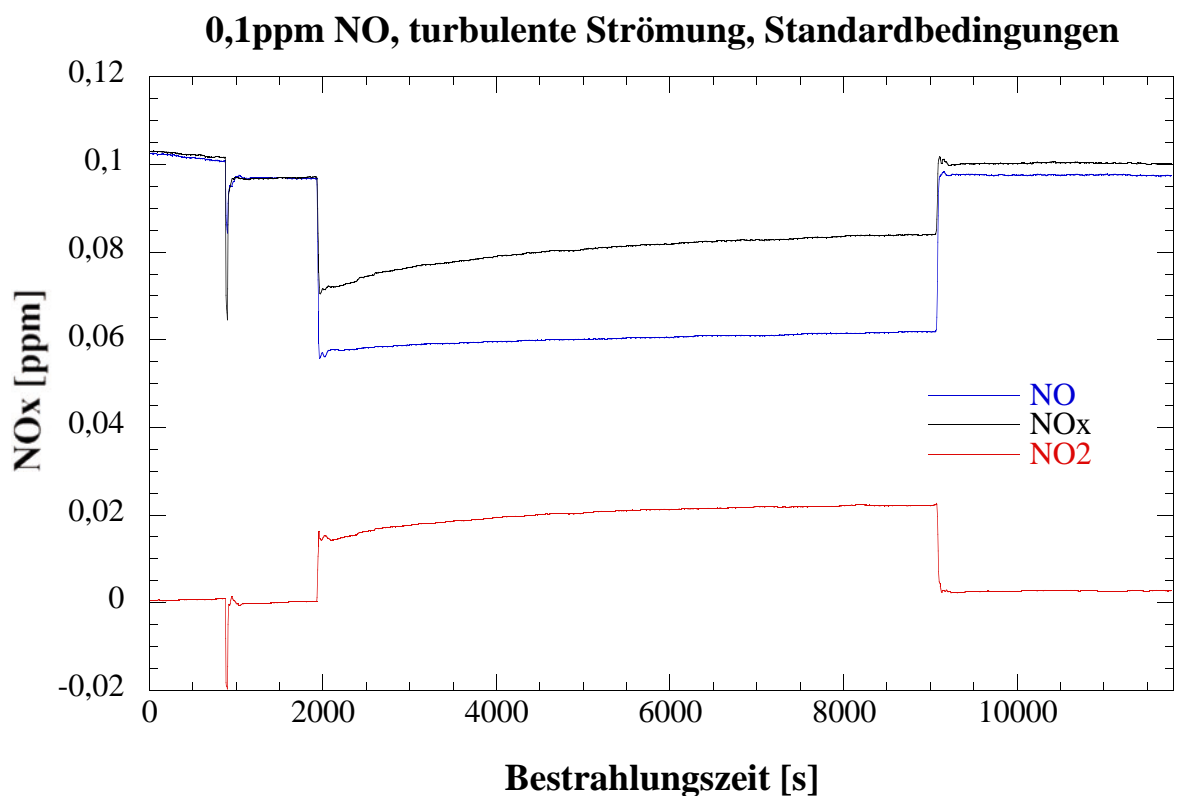
.../100

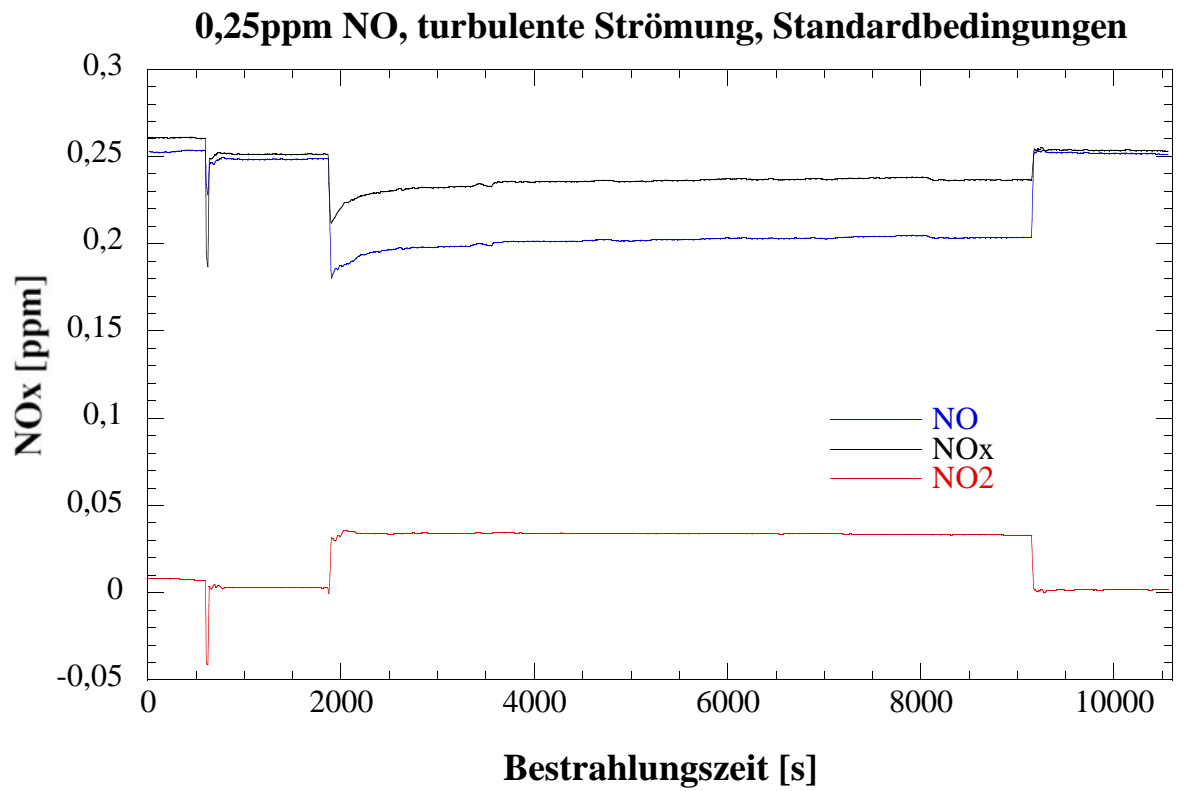
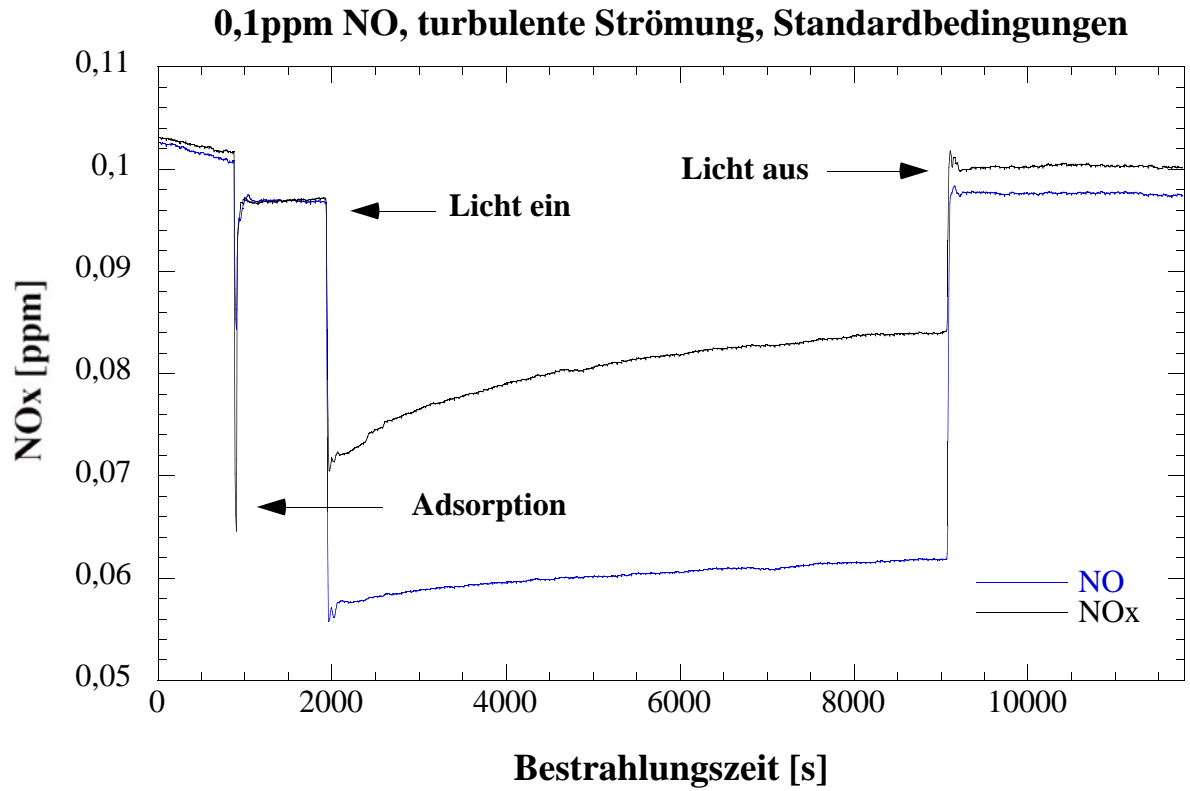
Messreihe 6: Messung bei turbulenter Strömung (Probekörper 11)

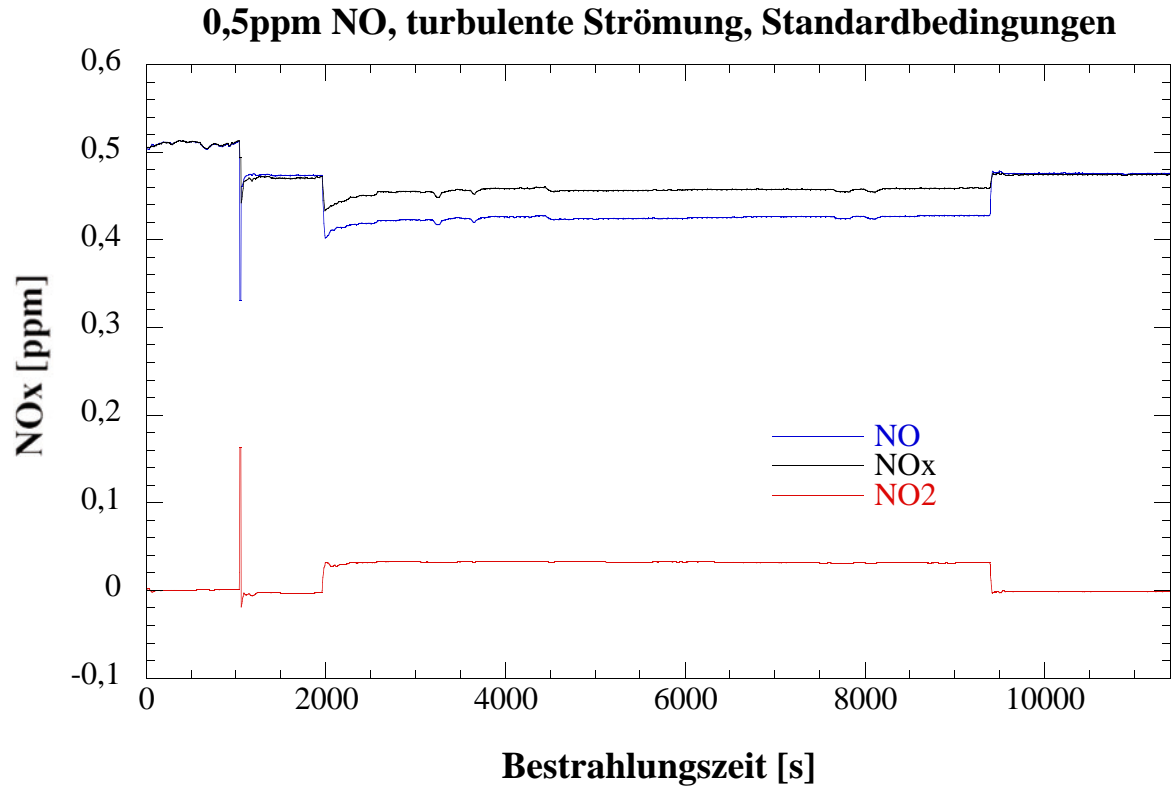
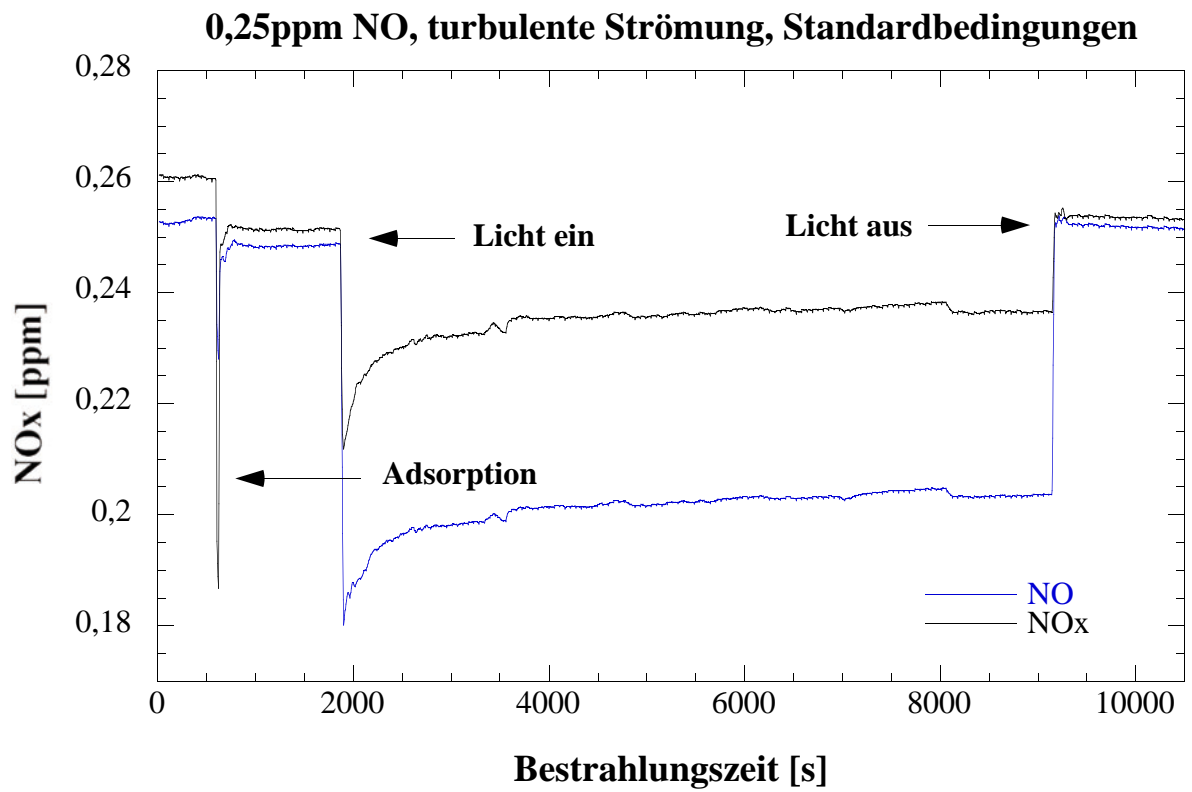
Bei dieser Messreihe wurden alle sechs verschiedenen NO-Konzentrationen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm und 1,5 ppm) bei turbulenter Strömung, erzeugt mittels zweier Teflonstäbchen, die direkt vor und hinter der Probe platziert wurden, vermessen. Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1.

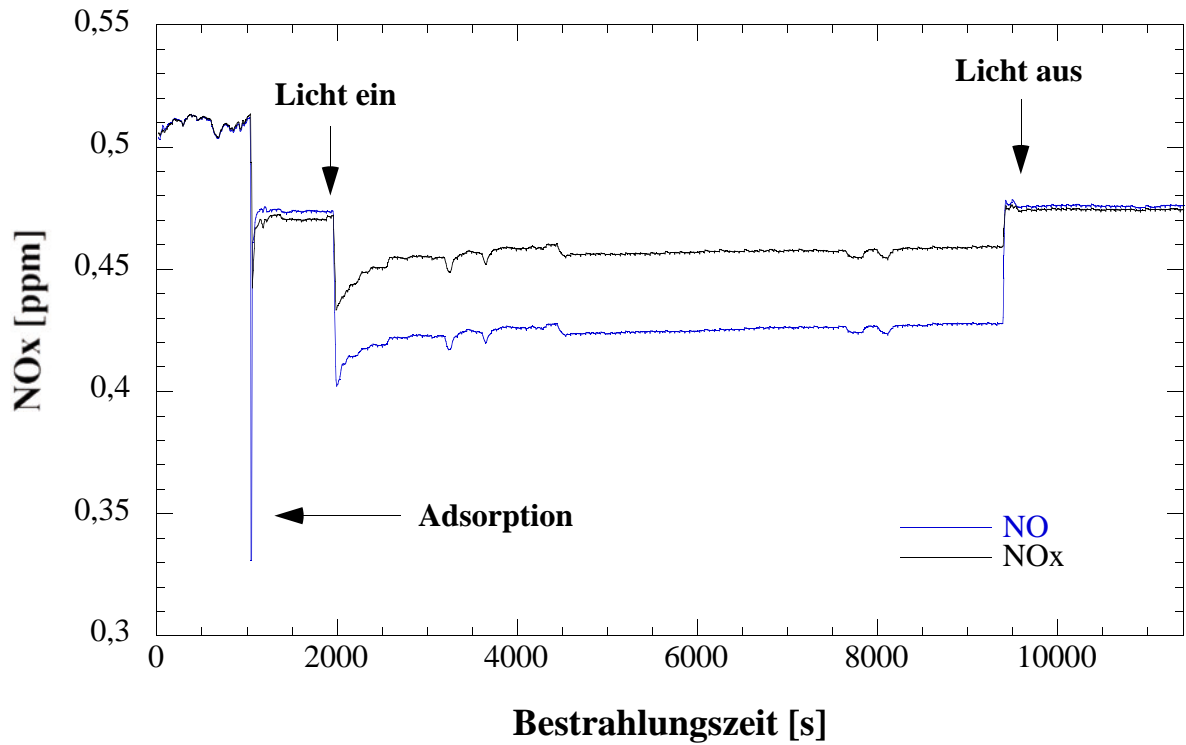
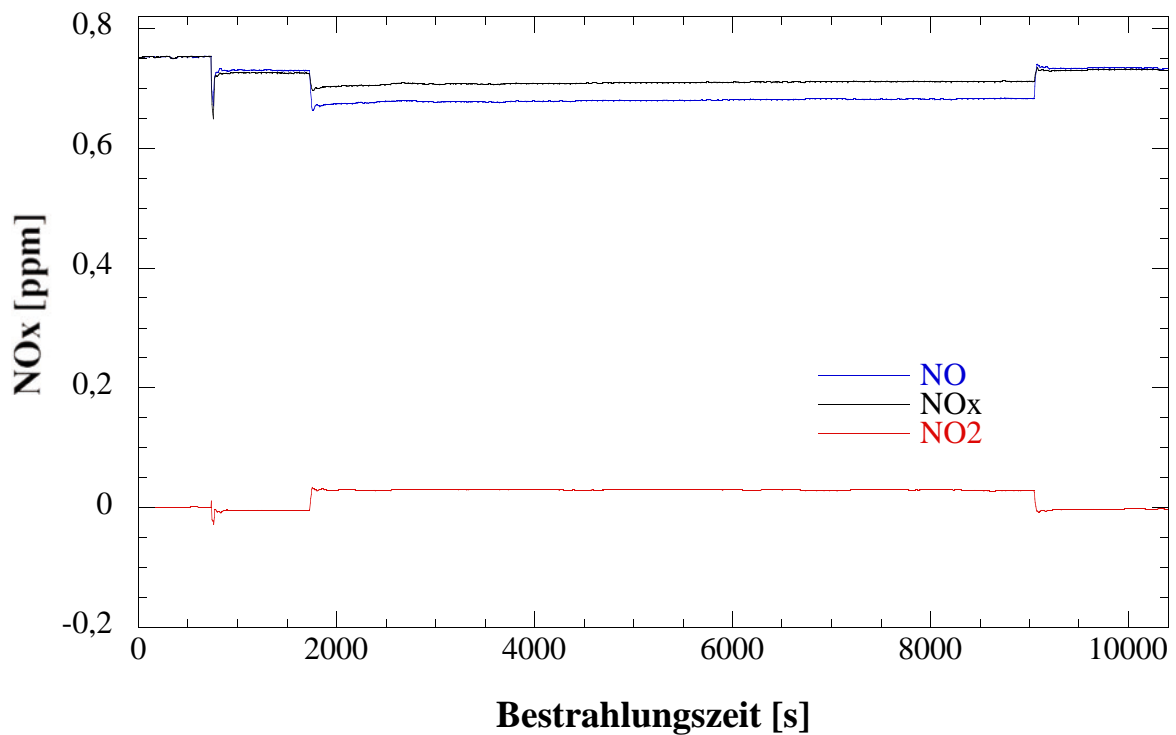
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

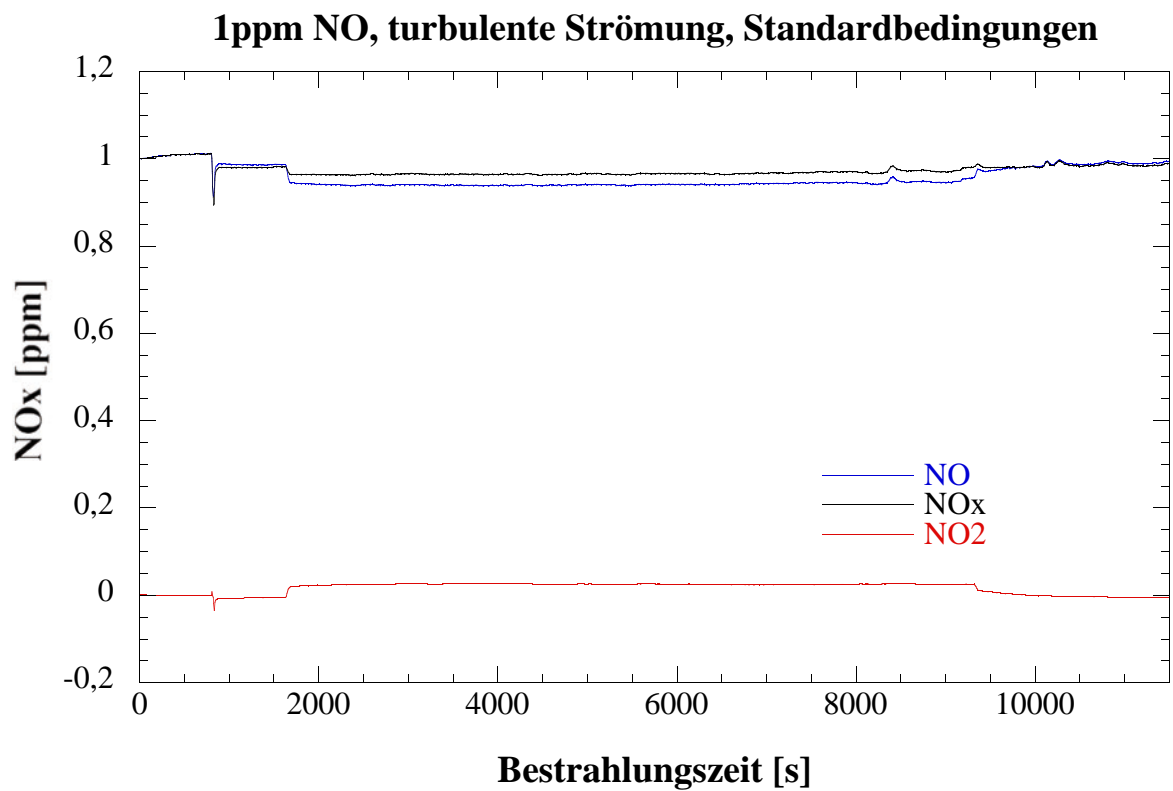
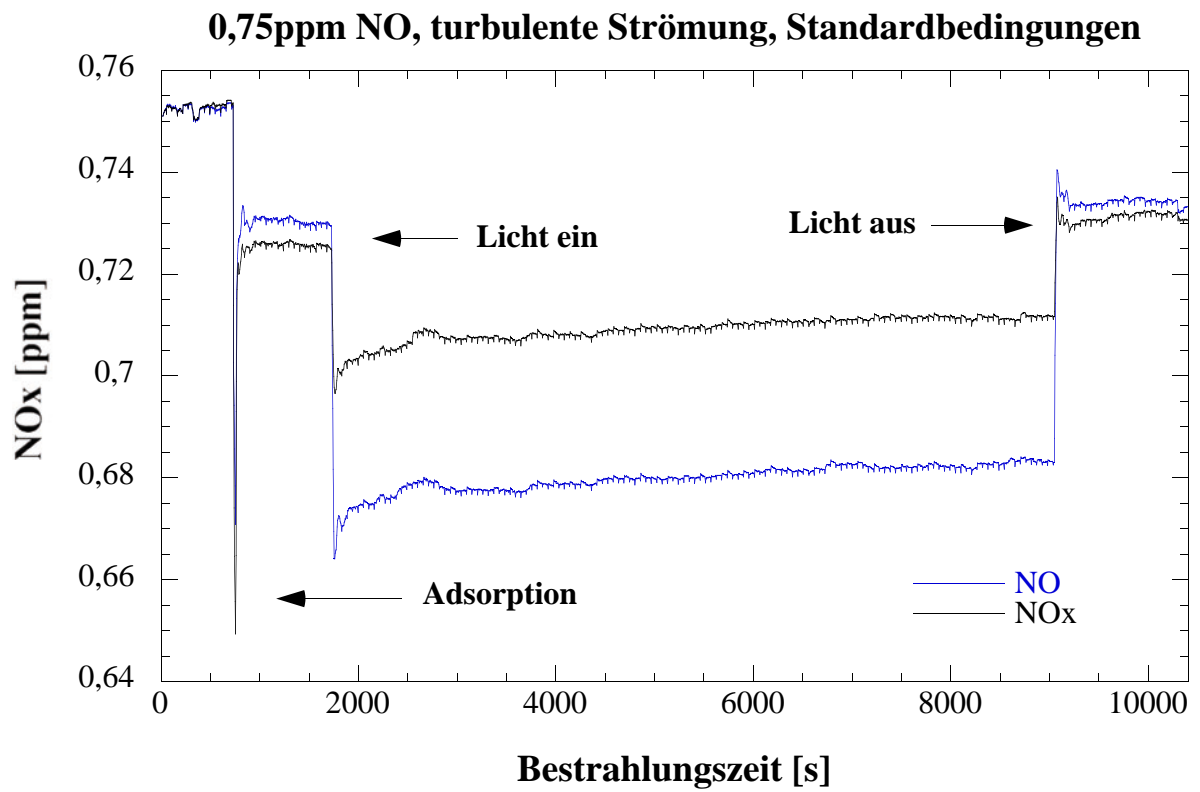
Ergebnisse:

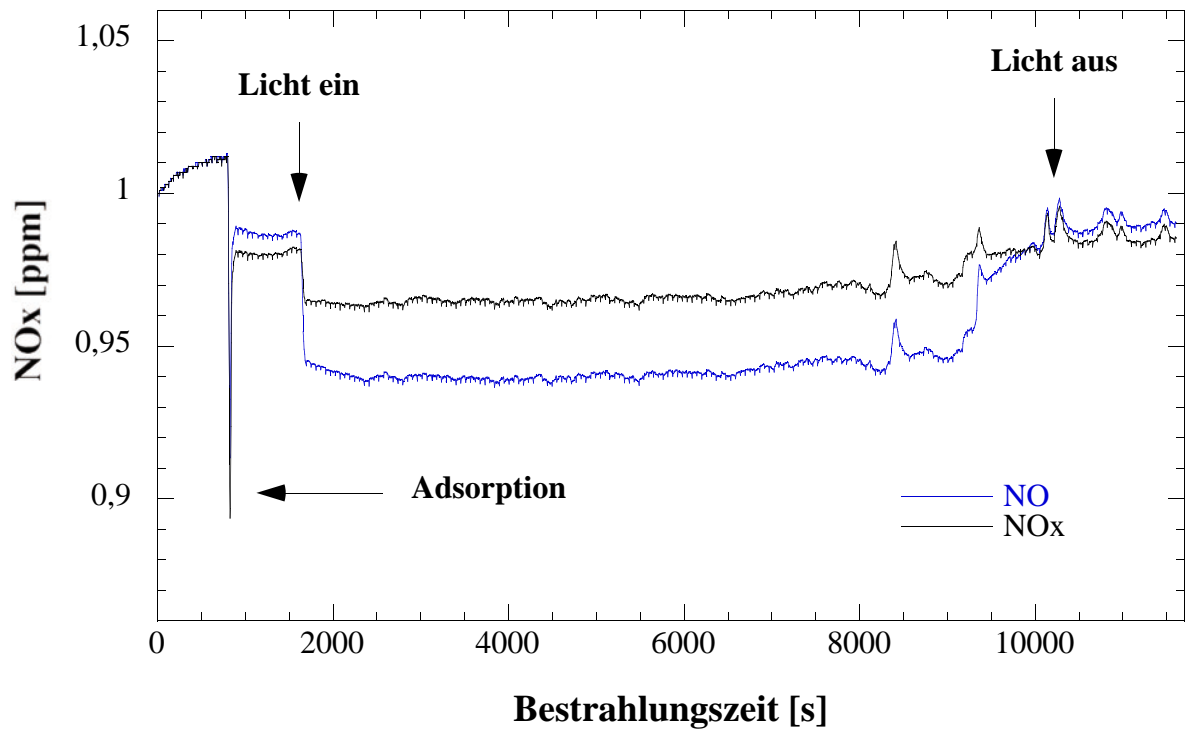
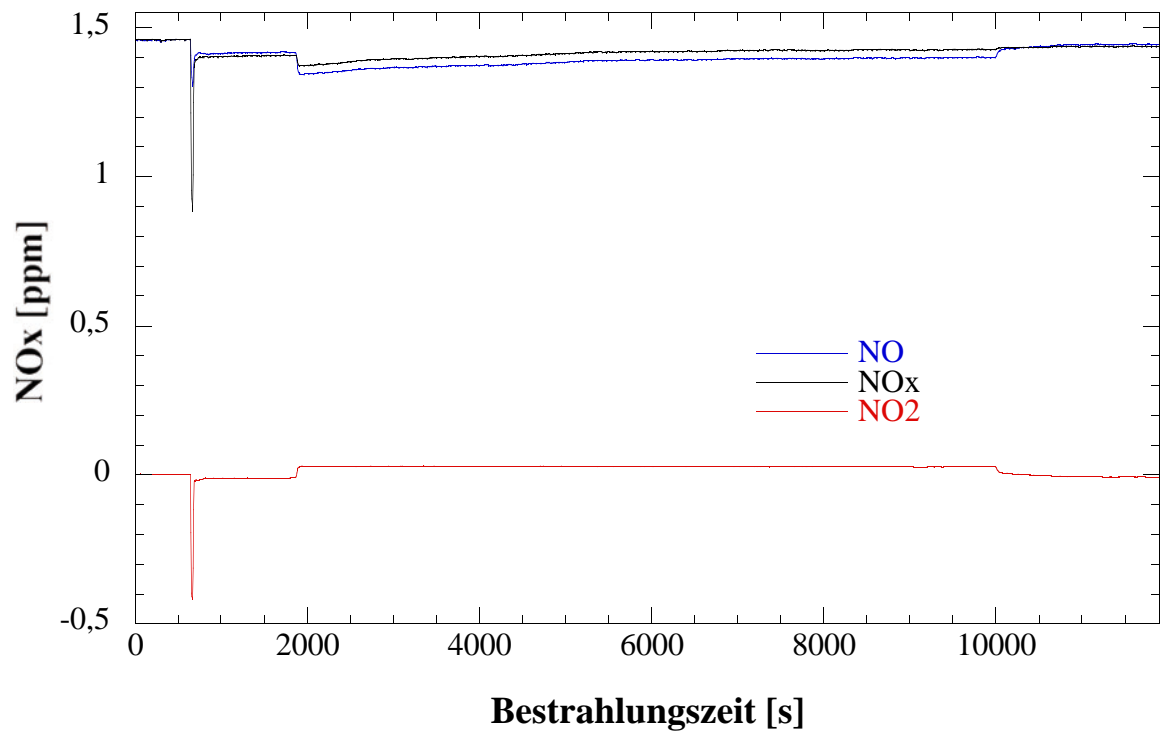




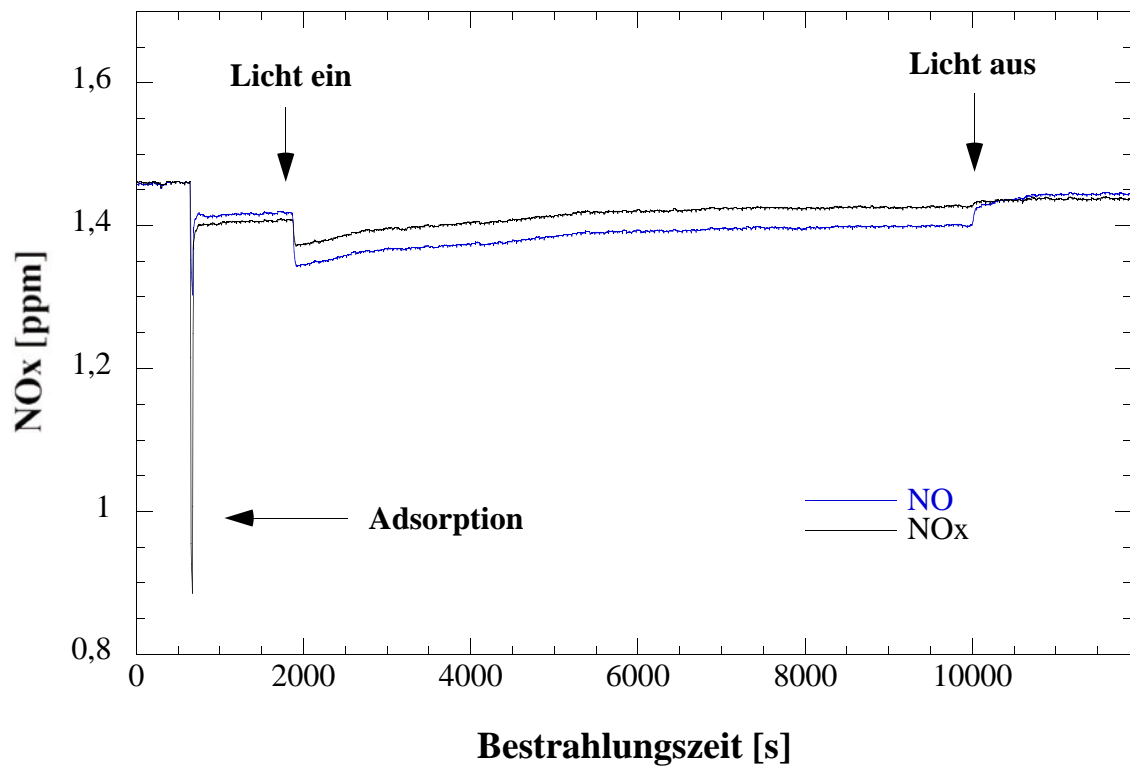


0,5ppm NO, turbulente Strömung, Standardbedingungen**0,75ppm NO, turbulente Strömung, Standardbedingungen**



1ppm NO, turbulente Strömung, Standardbedingungen**1,5ppm NO, turbulente Strömung, Standardbedingungen**

.../106

1,5ppm NO, turbulente Strömung, Standardbedingungen

Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

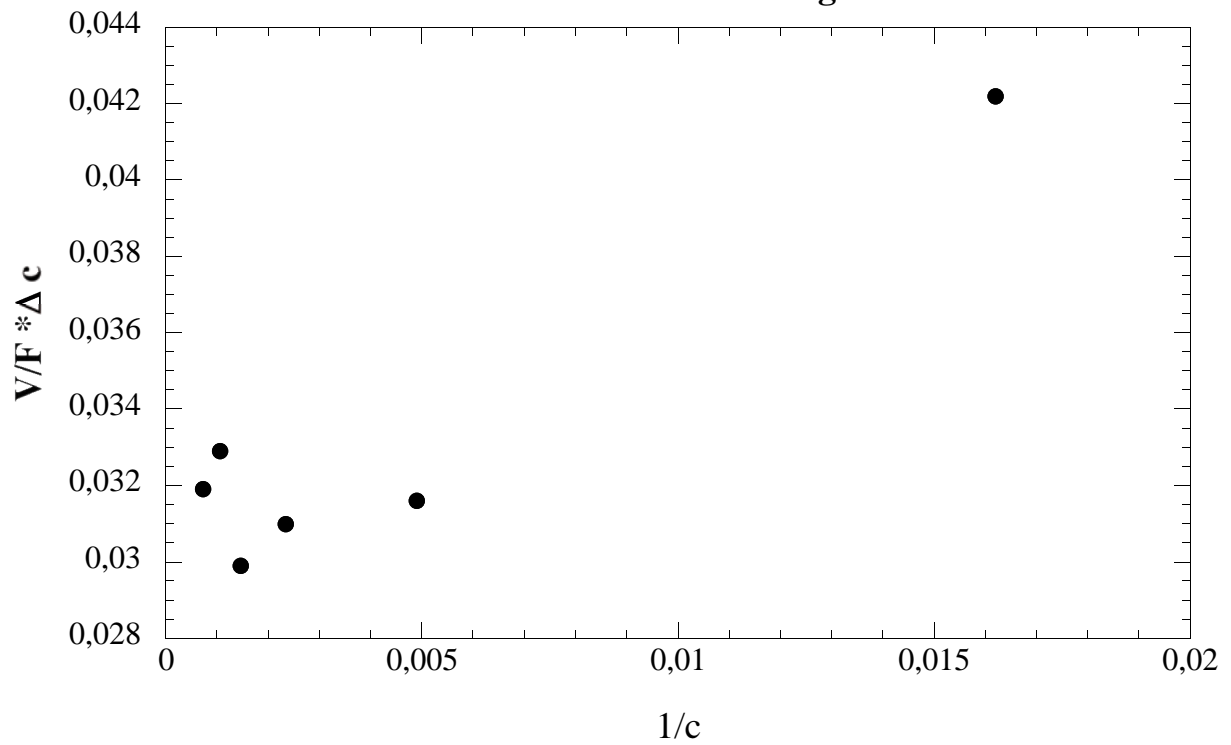
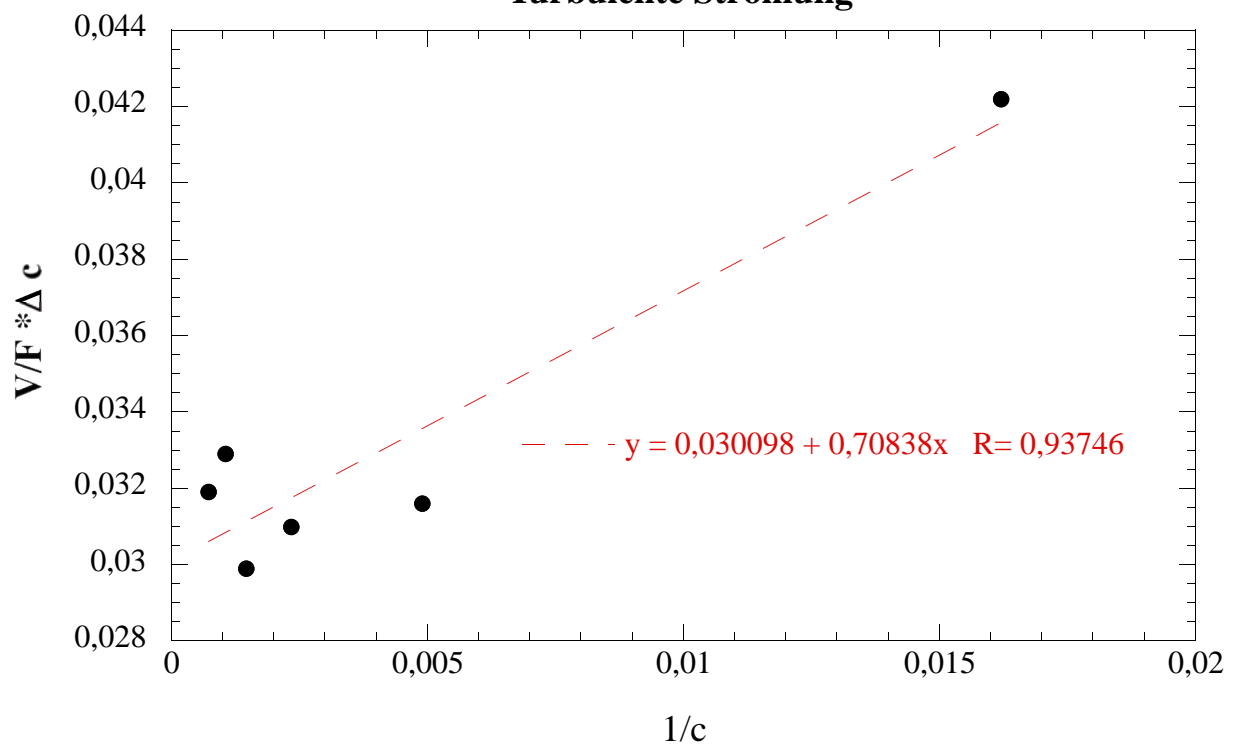
$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb turbulent:NO-Eingangskonz.: 97,40 ppbNO-Ausgangskonz.: 61,83 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0422 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0162 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb turbulent:**NO-Eingangskonz.: 251,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 203,6 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0316 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0049 \text{ ppb}^{-1}}$ **500 ppb turbulent:**NO-Eingangskonz.: 476,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 427,6 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,03099 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00234 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb turbulent:**NO-Eingangskonz.: 733,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 683,3 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0299 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00146 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb turbulent:**NO-Eingangskonz.: 990,2 ppbNO-Ausgangskonz.: 944,7 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0329 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00106 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb turbulent:**NO-Eingangskonz.: 1445 ppbNO-Ausgangskonz.: 1398 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0319 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00072 \text{ ppb}^{-1}}$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{0,71 \text{ s}}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{1,41 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{2,1 \text{ cm/s}}$

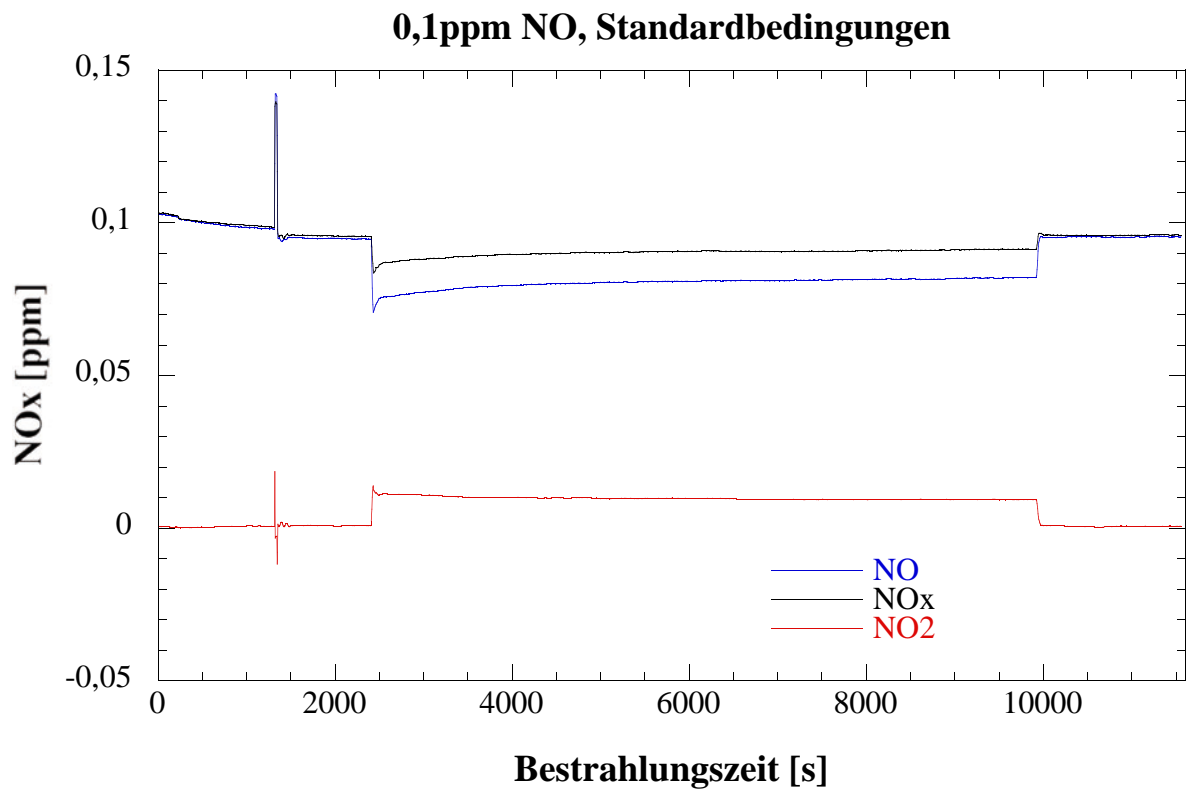
Depositionsgeschwindigkeit**Turbulente Strömung****Depositionsgeschwindigkeit****Turbulente Strömung**

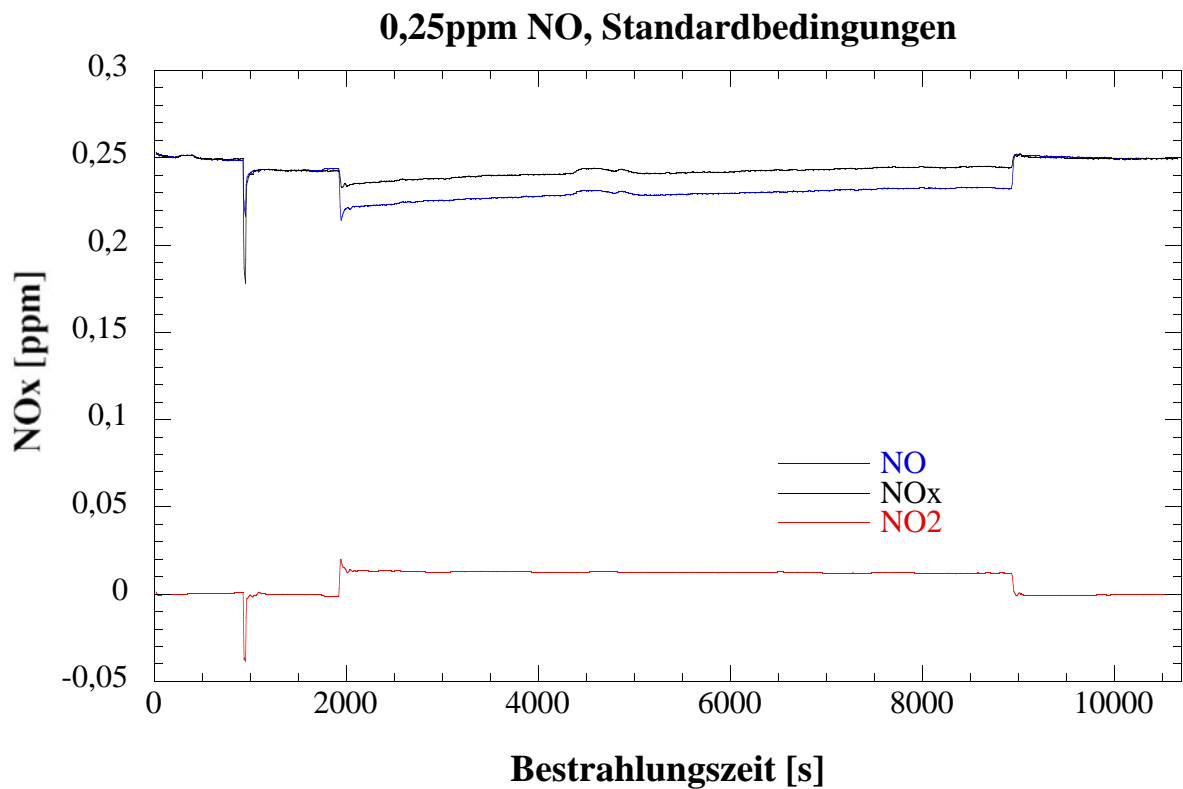
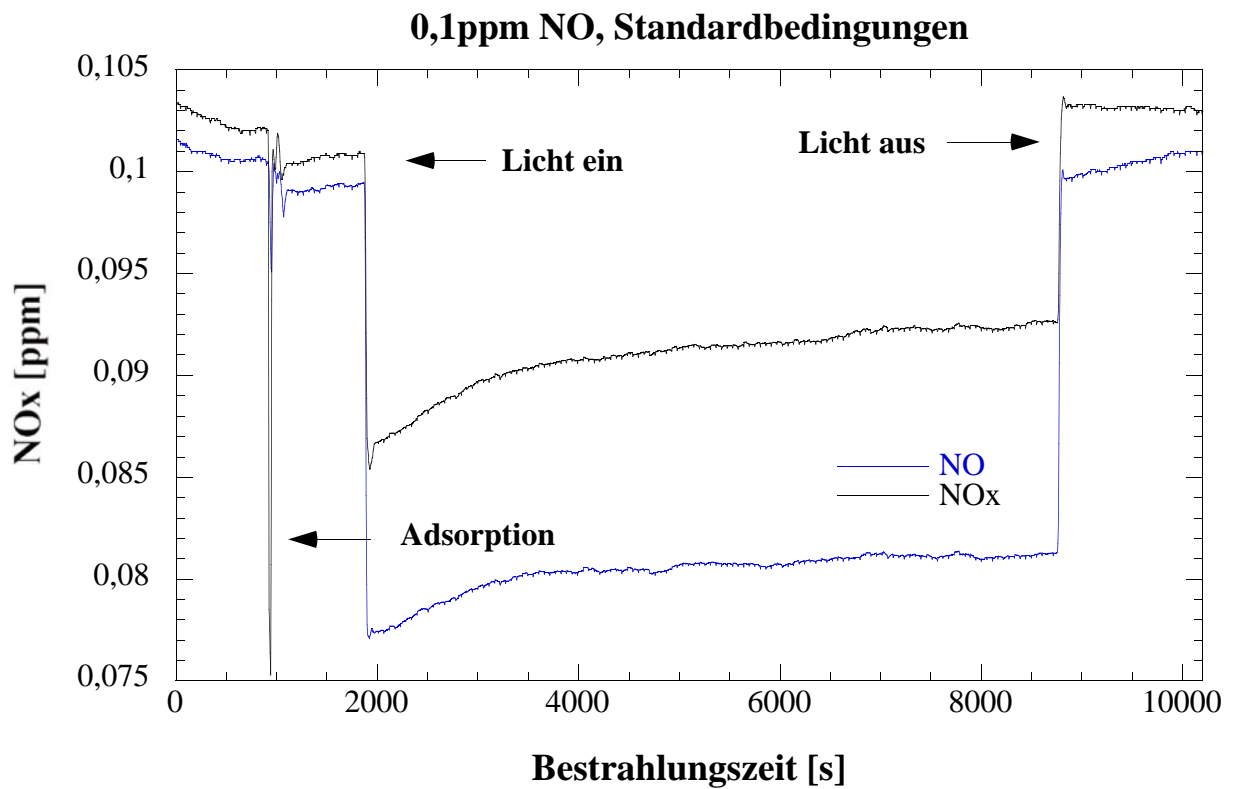
.. / 110

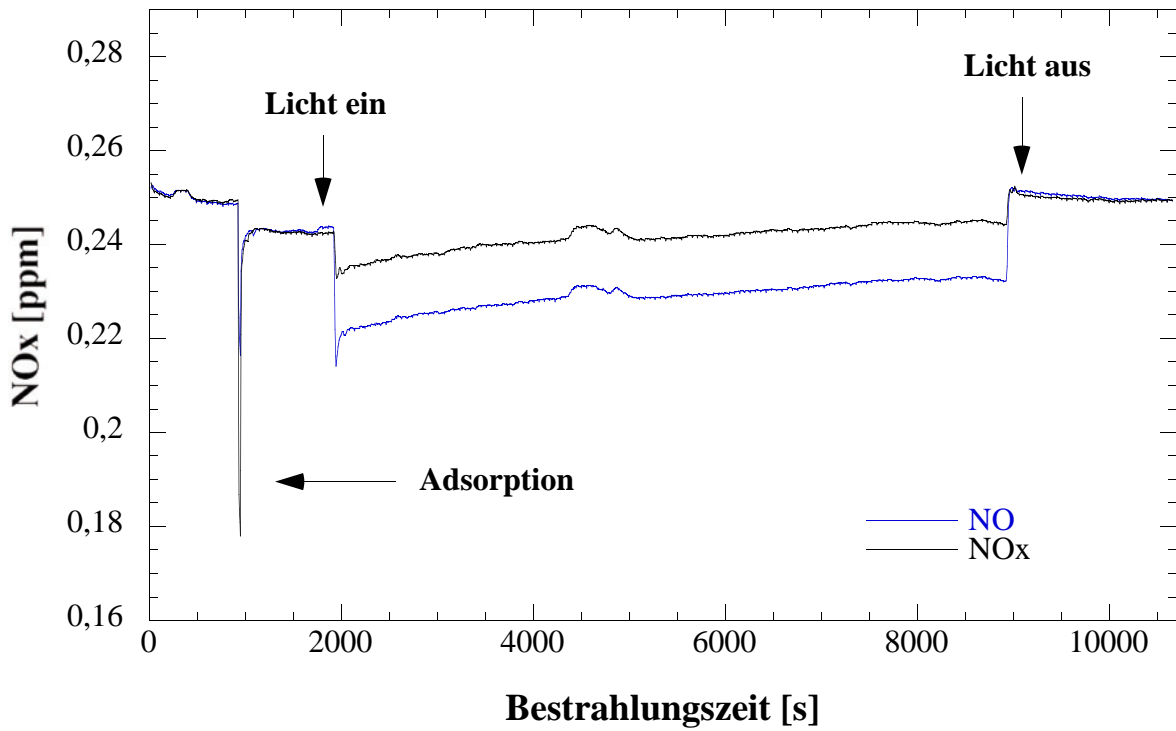
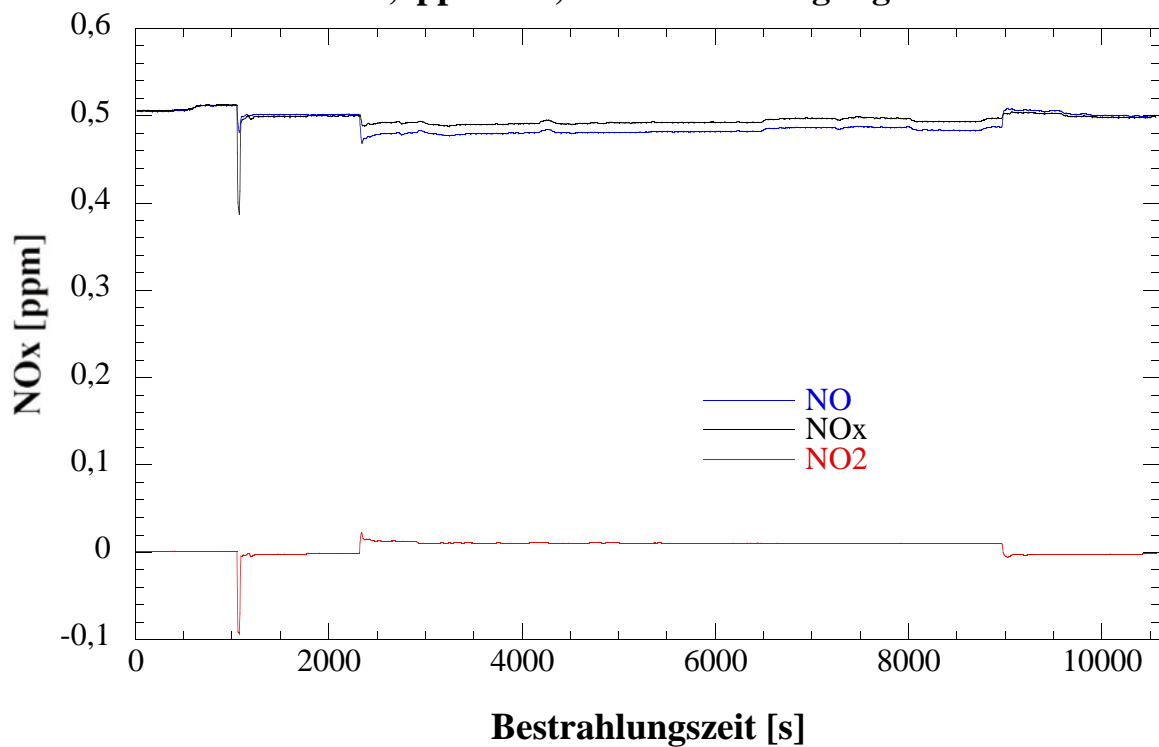
Messreihe 7: Variation der NO-Konzentration: Wiederholung der Messreihe 1

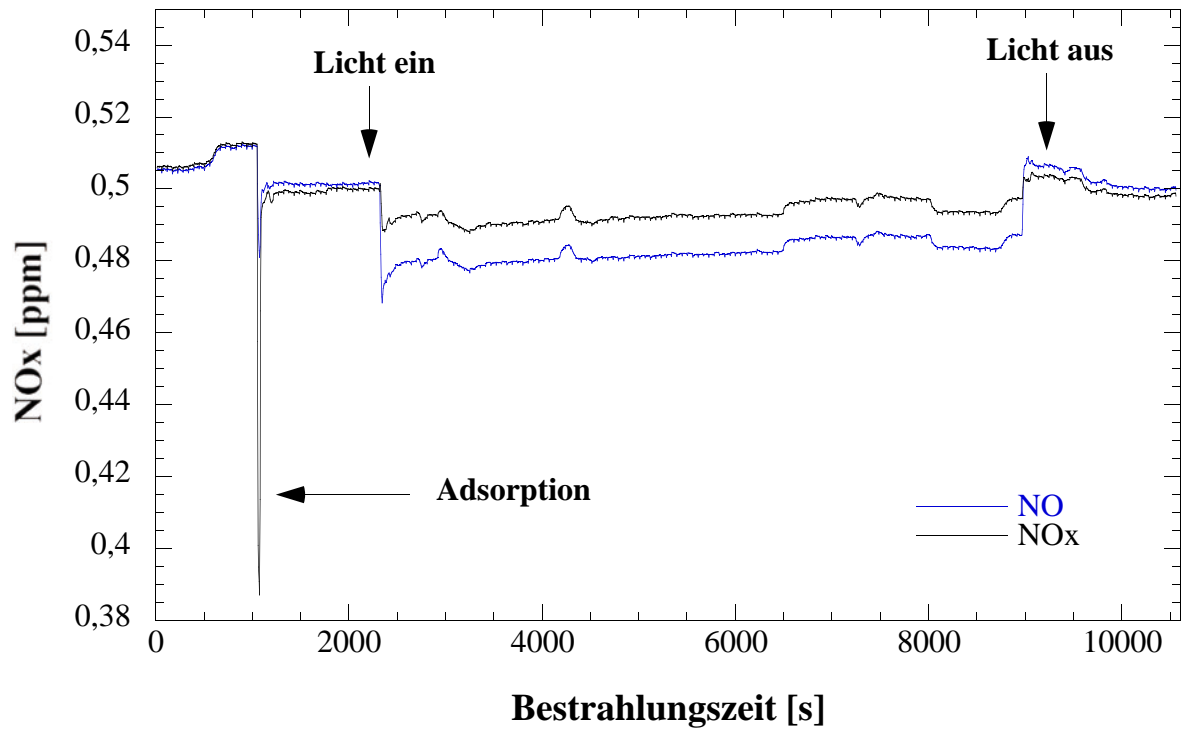
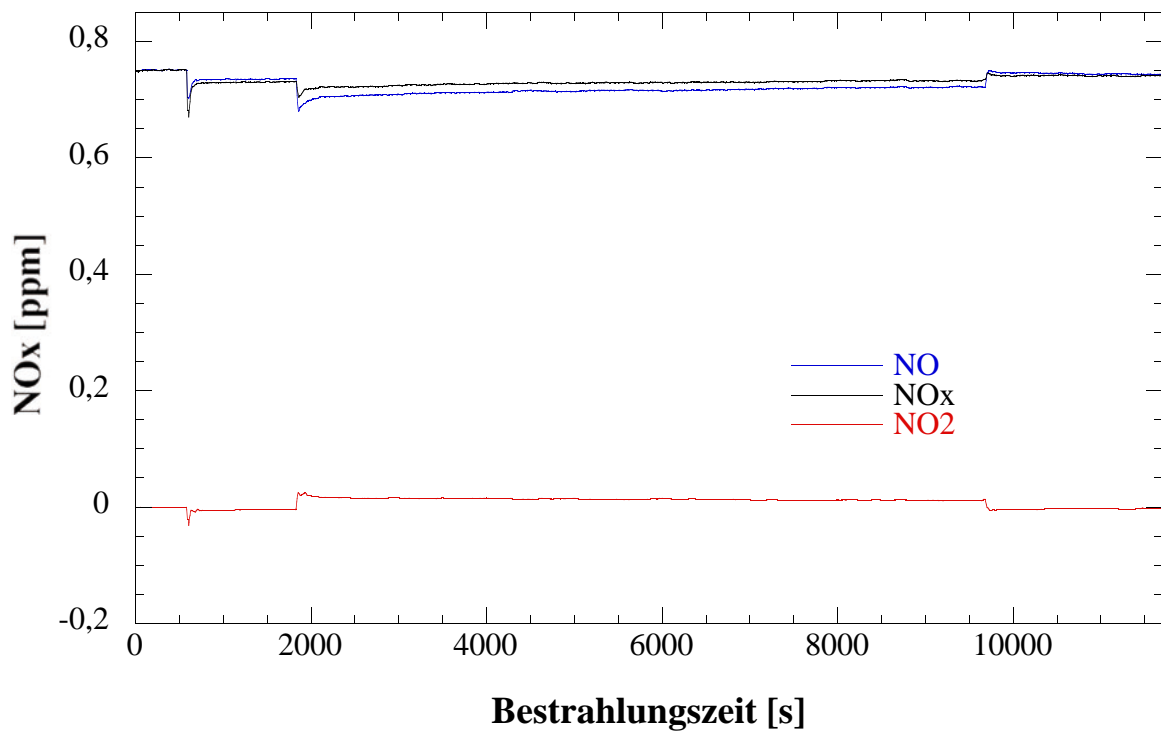
Bei dieser Messreihe wurde der Probekörper (1) erneut bei sechs verschiedenen NO-Konzentrationen vermessen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm und 1,5 ppm). Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1. Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

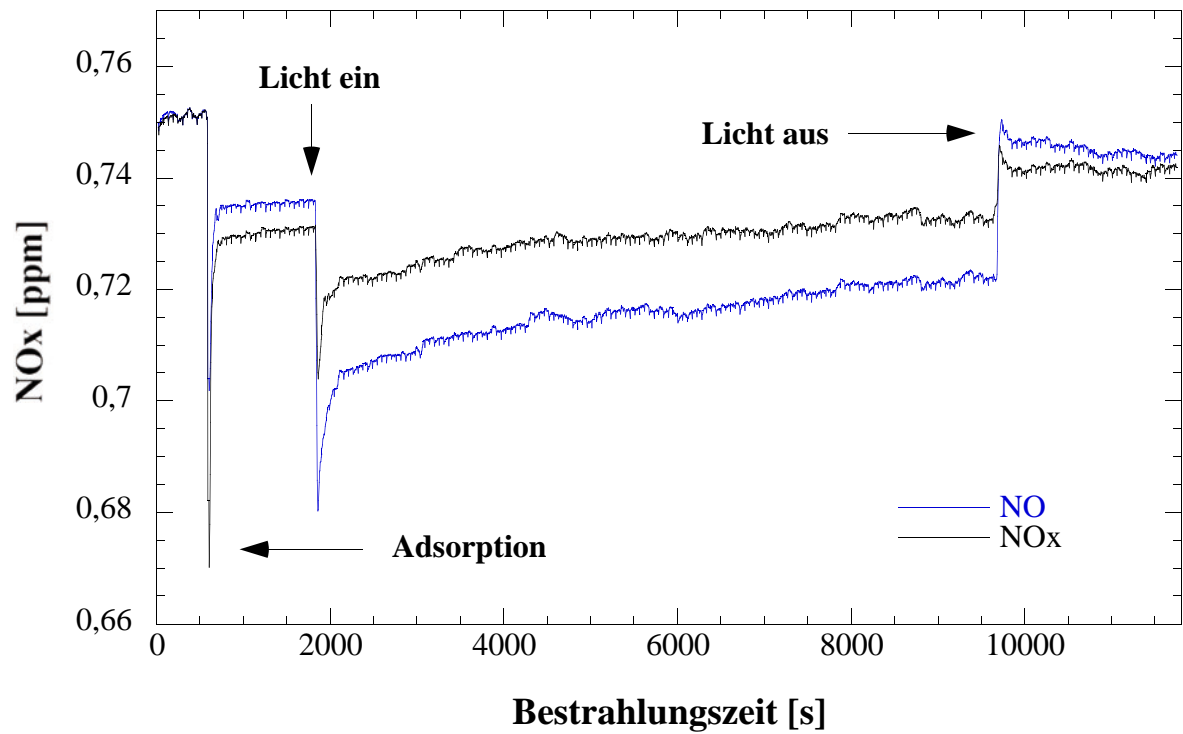
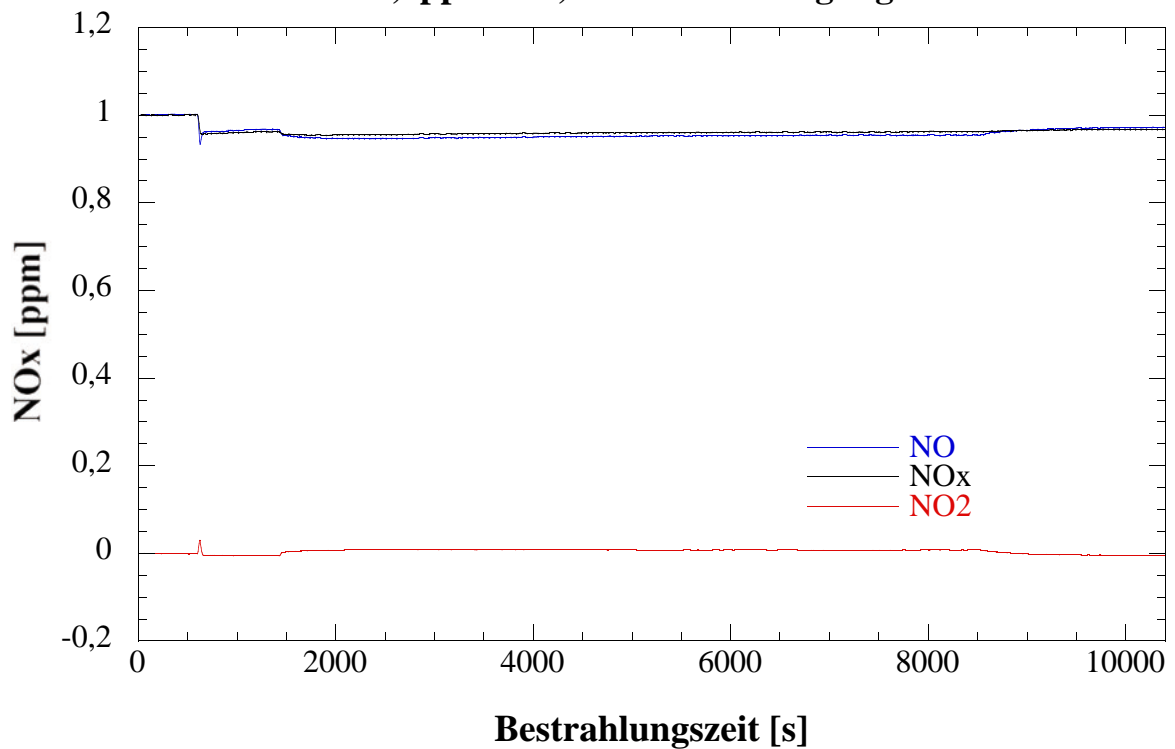
Ergebnisse:

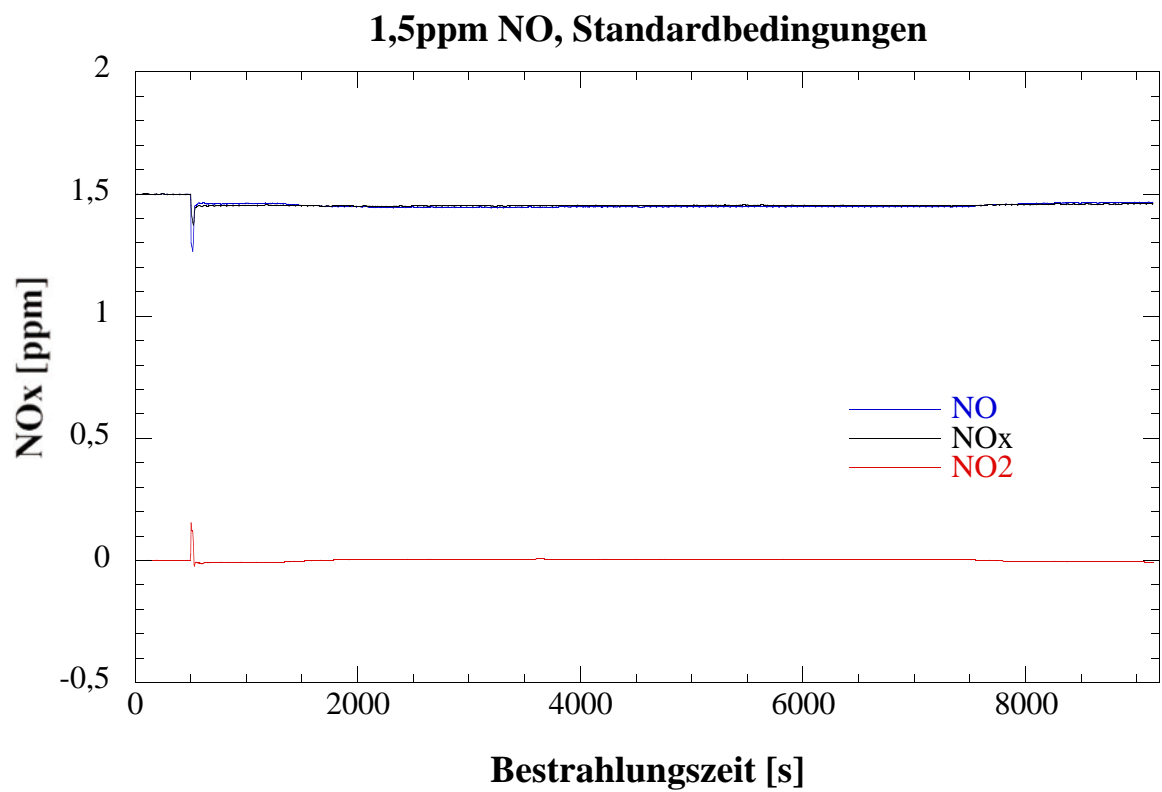
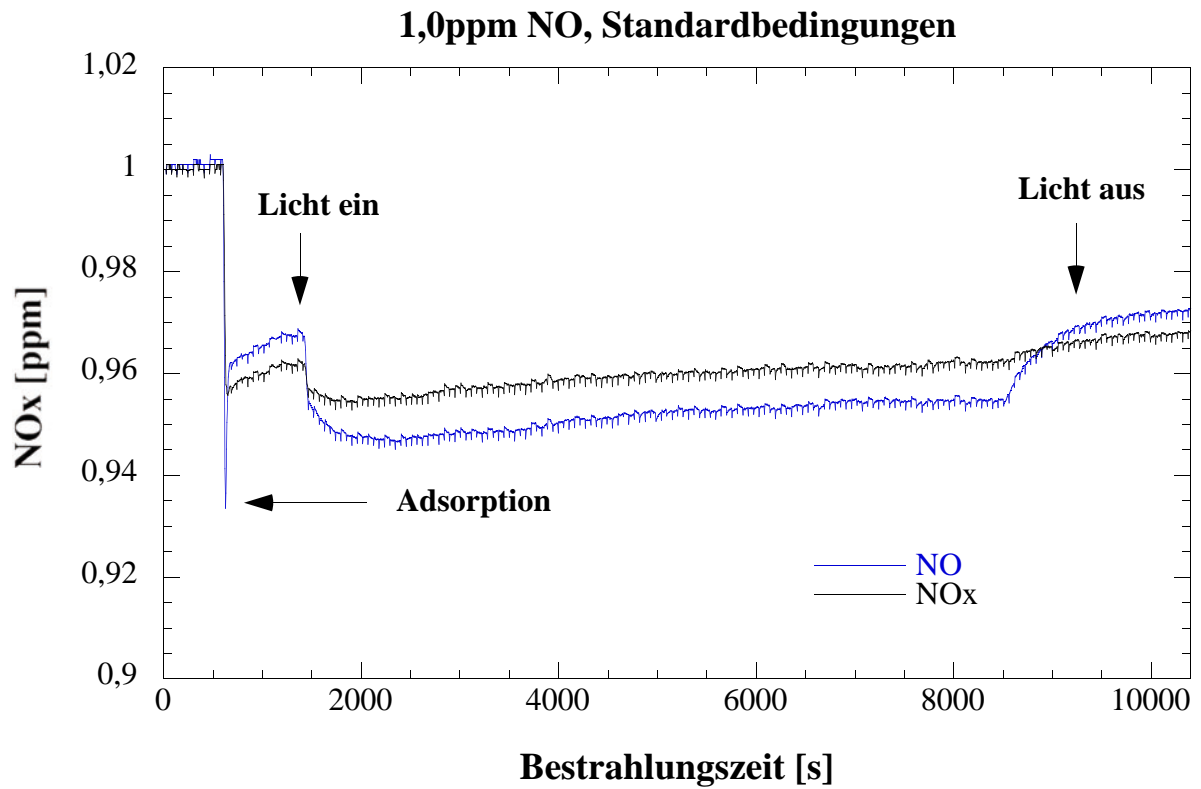


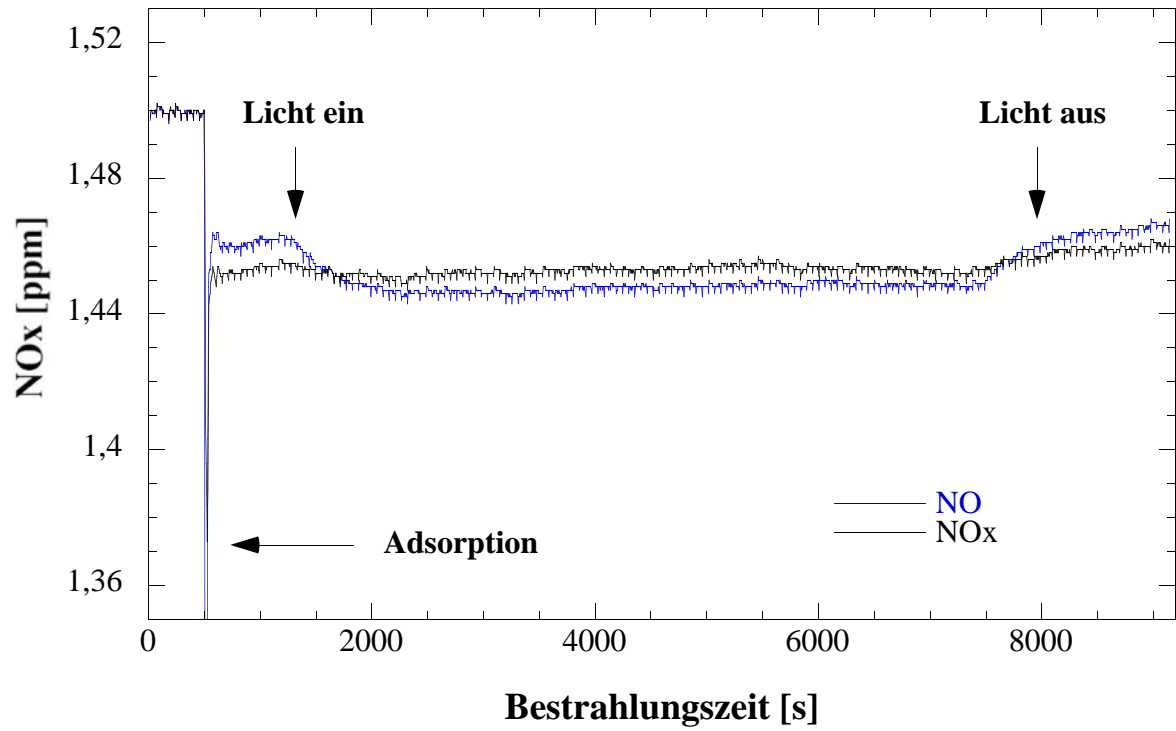


0,25ppm NO, Standardbedingungen**0,5ppm NO, Standardbedingungen**

0,5ppm NO, Standardbedingungen**0,75ppm NO, Standardbedingungen**

0,75ppm NO, Standardbedingungen**1,0ppm NO, Standardbedingungen**



1,5ppm NO, Standardbedingungen

Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

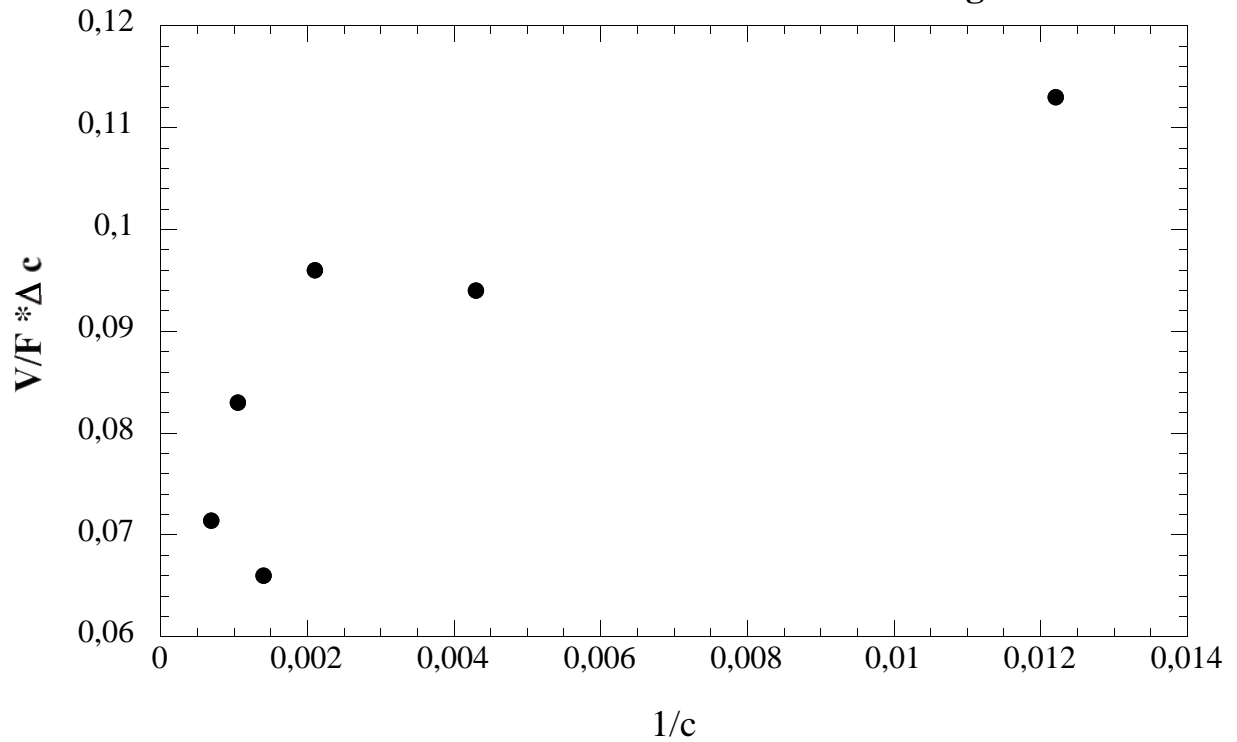
100 ppb:NO-Eingangskonz.: 95,3 ppbNO-Ausgangskonz.: 82,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,113 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0122 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb:**NO-Eingangskonz.: 249,3 ppbNO-Ausgangskonz.: 233,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,094 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0043 \text{ ppb}^{-1}}$ **500 ppb:**NO-Eingangskonz.: 500,5 ppbNO-Ausgangskonz.: 485,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,096 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0021 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb:**NO-Eingangskonz.: 744,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 721,3 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,066 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0014 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb:**NO-Eingangskonz.: 992,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 965,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,083 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00105 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb:**NO-Eingangskonz.: 1468 ppbNO-Ausgangskonz.: 1447 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,0714 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00069 \text{ ppb}^{-1}}$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{3,28 \text{ s}}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{0,30 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,450 \text{ cm/s}}$

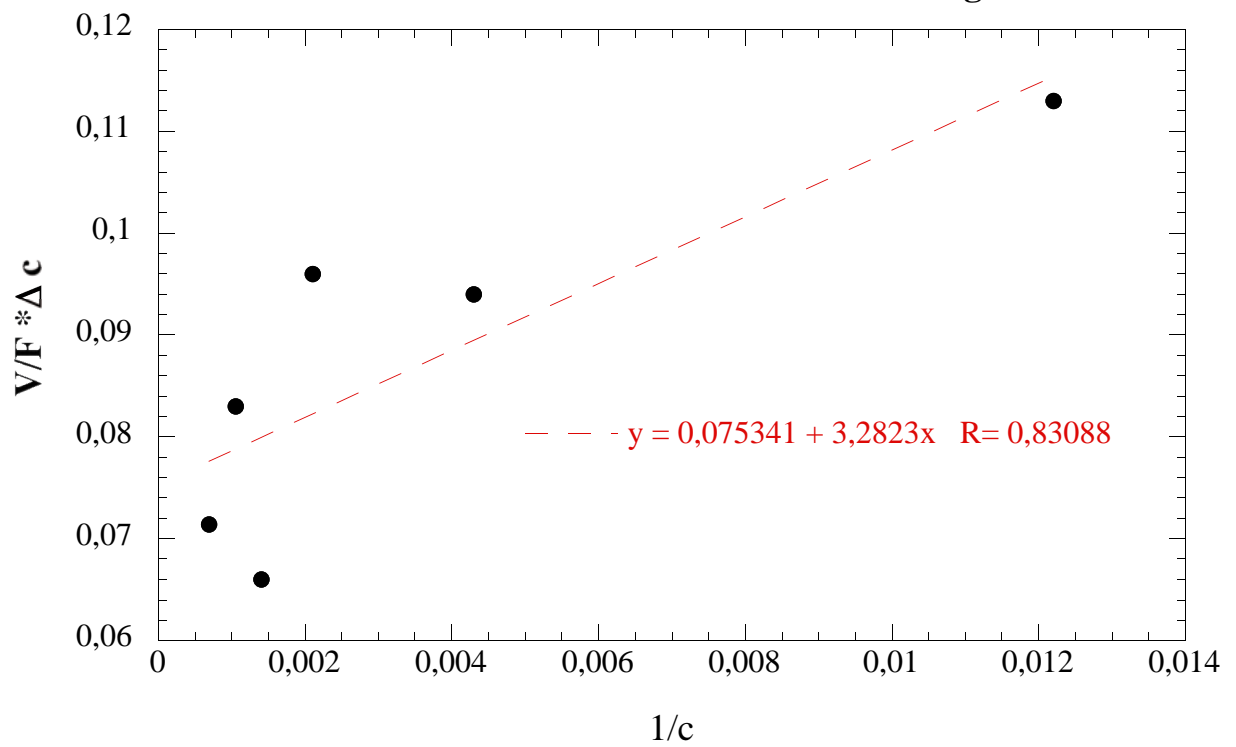
Depositionsgeschwindigkeit

Variation der NO-Konzentration -Wiederholungsversuch



Depositionsgeschwindigkeit

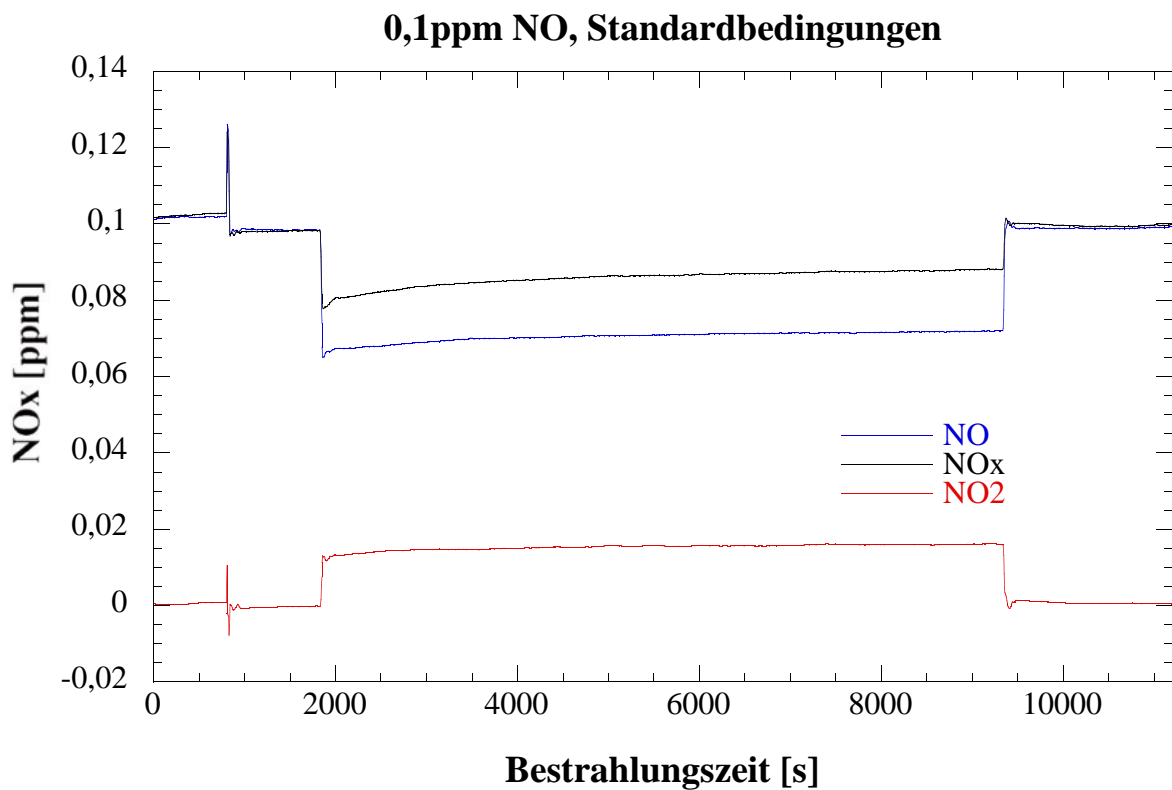
Variation der NO-Konzentration -Wiederholungsversuch

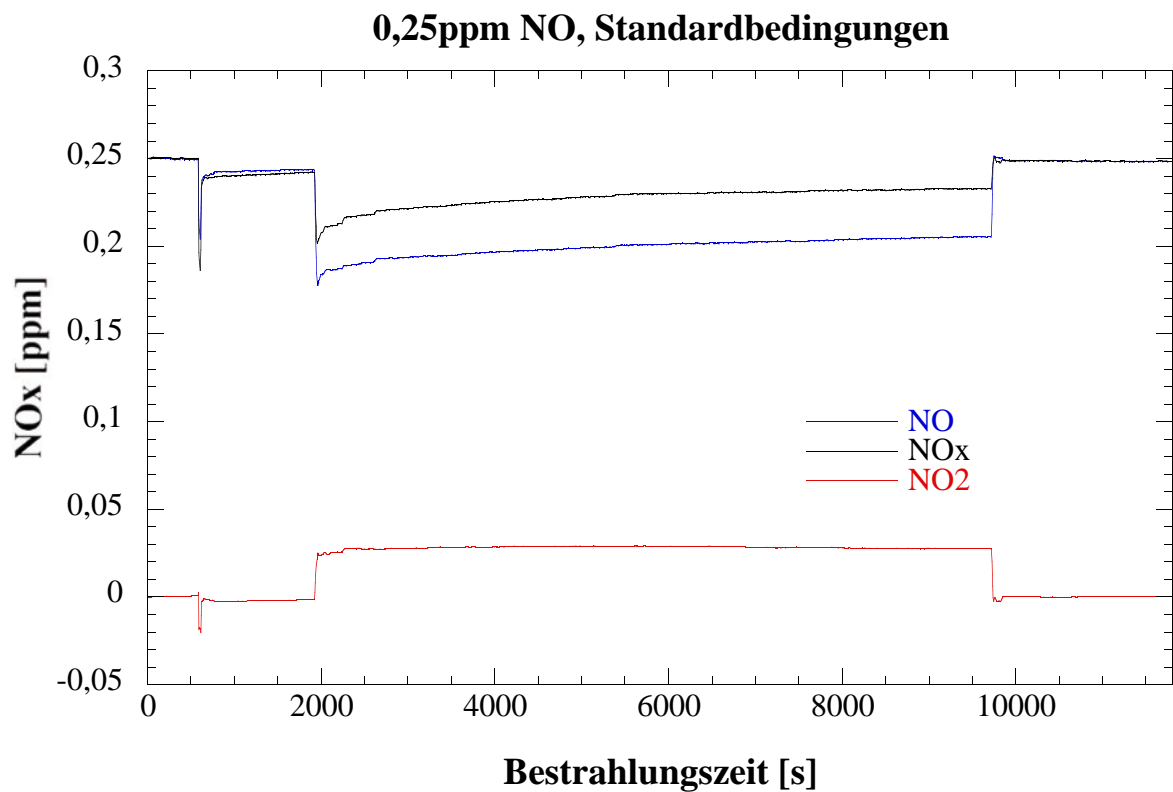
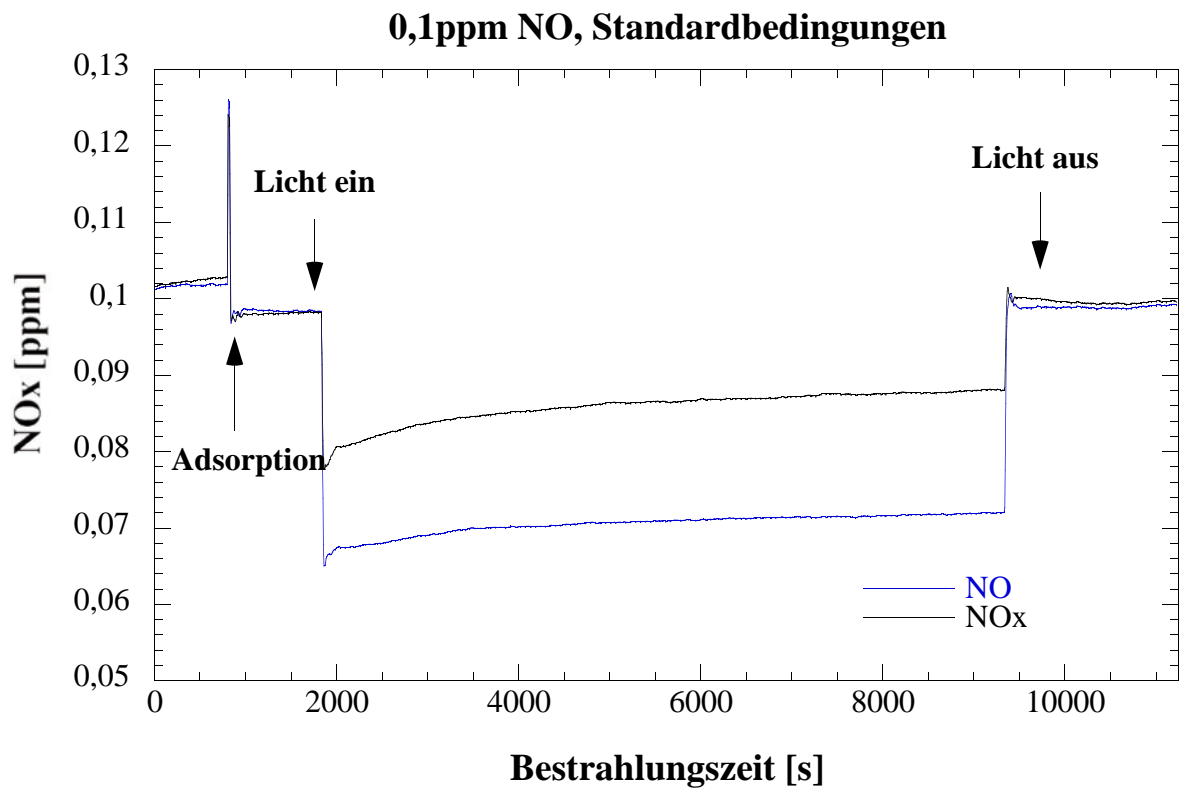


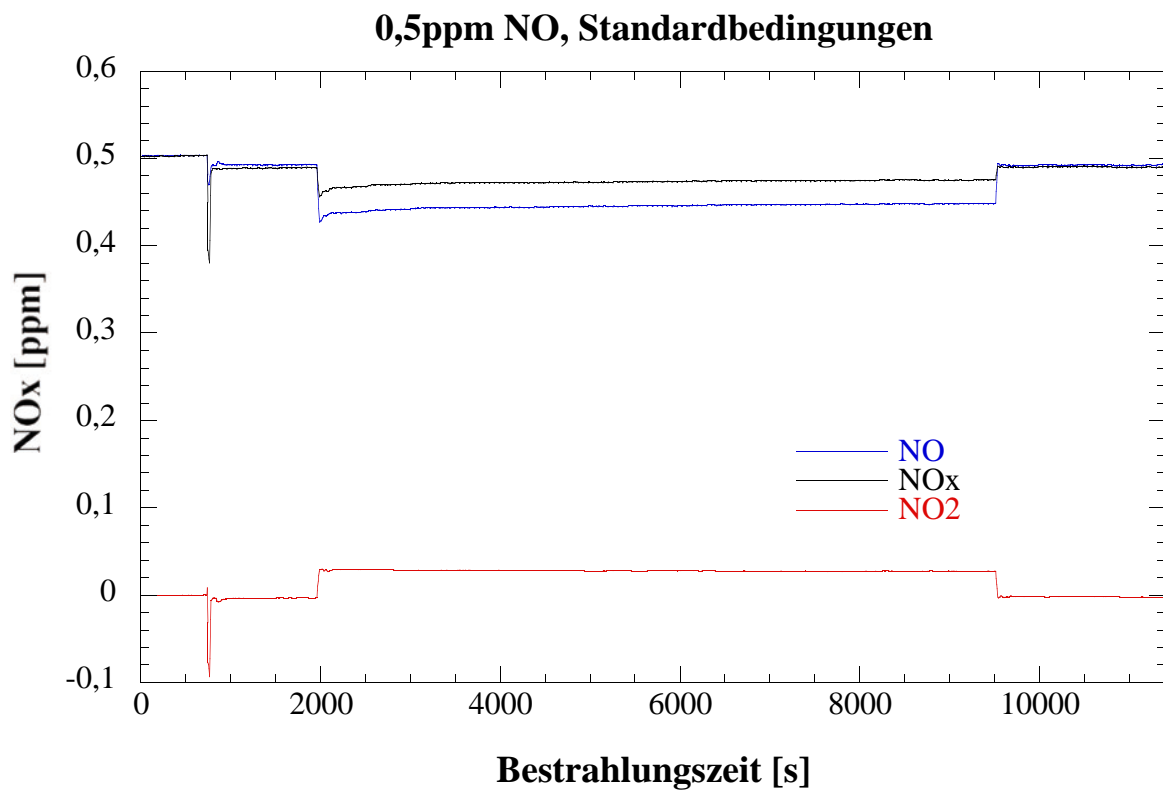
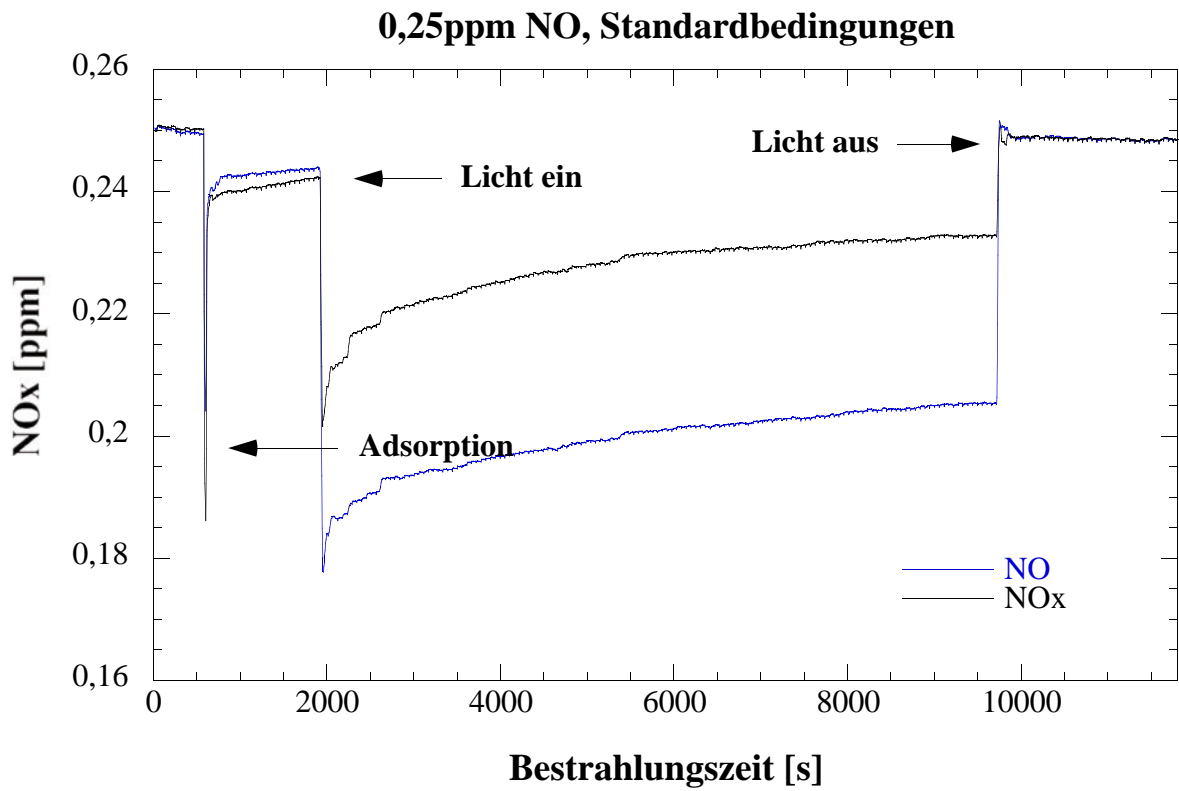
Messreihe 8: Variation der NO-Konzentration: Wiederholung mit "frischer" Probe

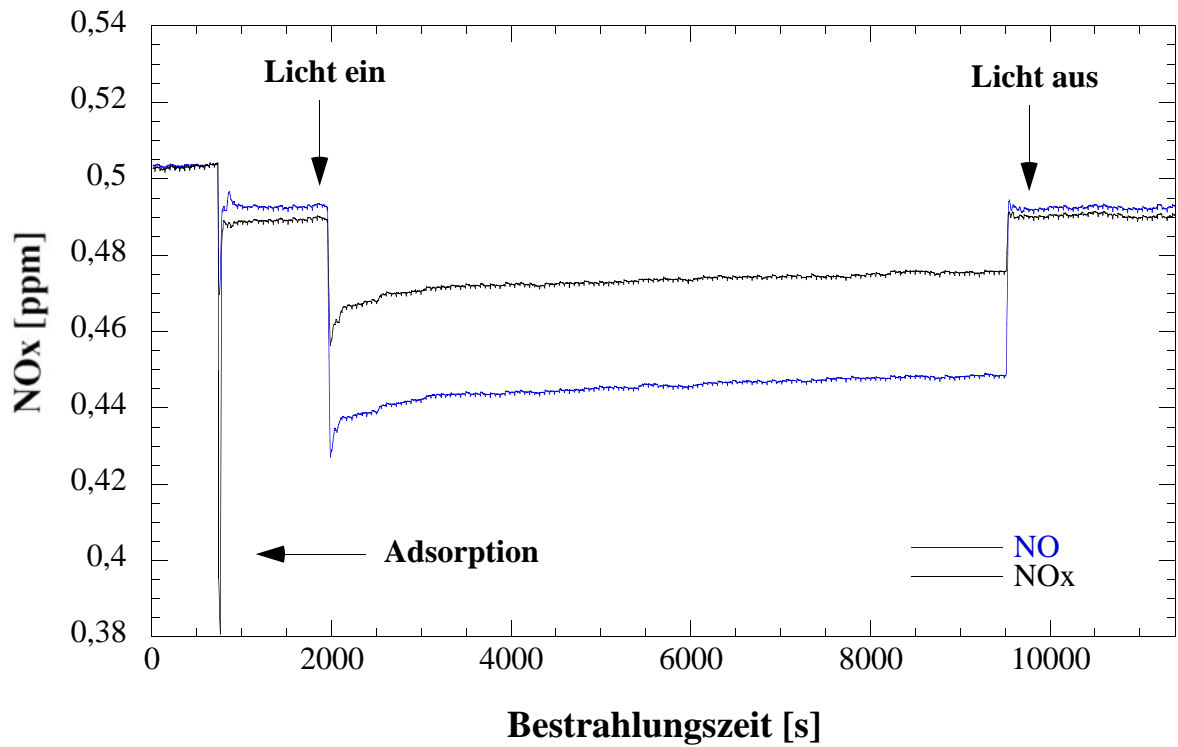
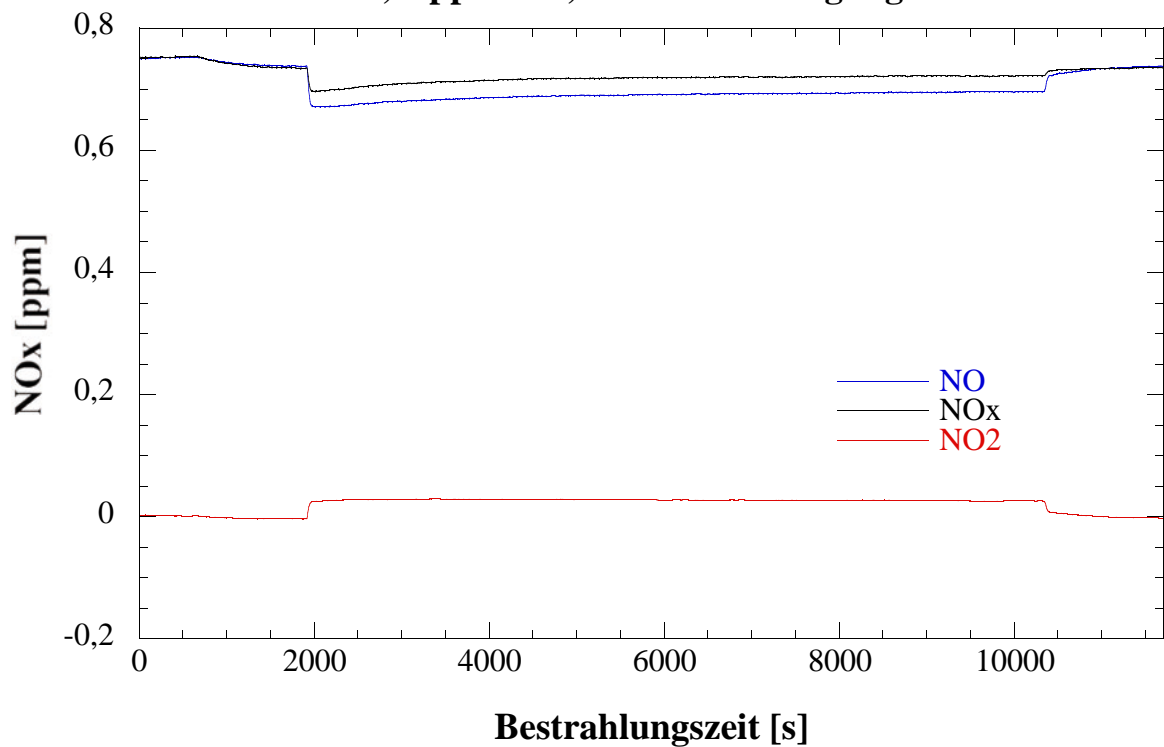
Bei dieser Messreihe wurde der Probekörper (12) bei sechs verschiedenen NO-Konzentrationen vermessen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm und 1,5 ppm). Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1. Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

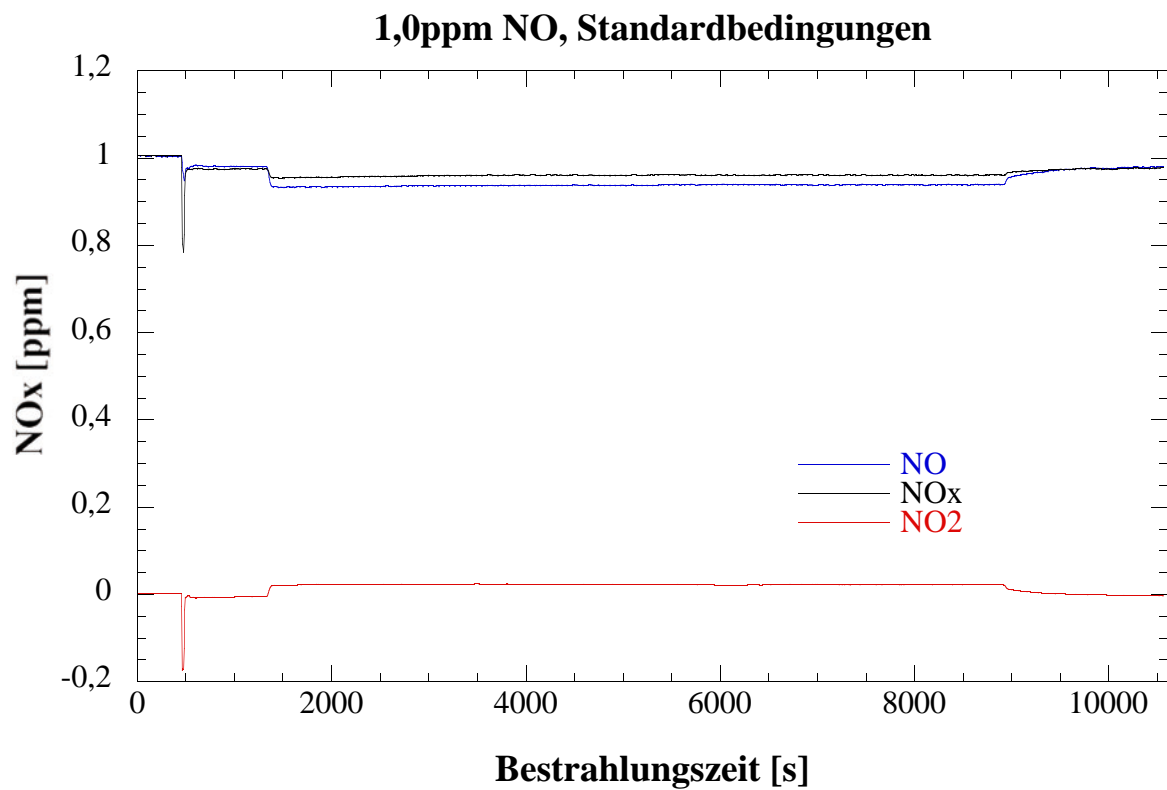
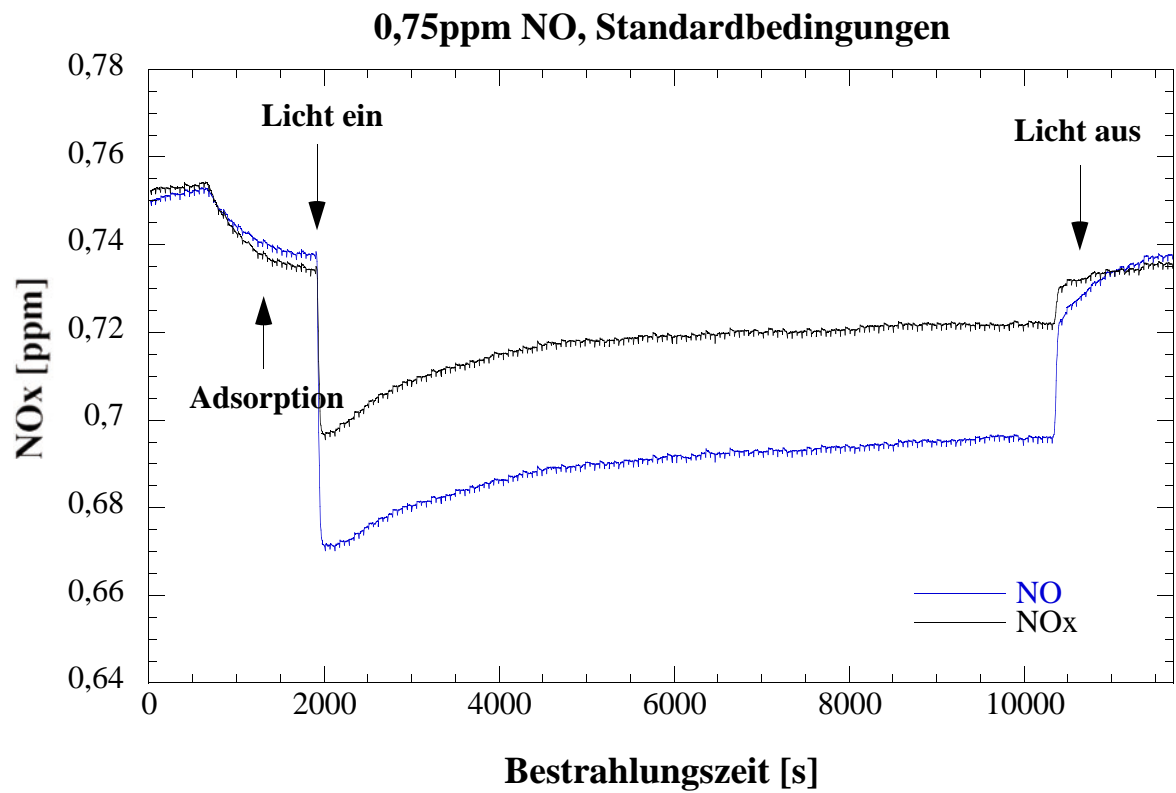
Ergebnisse:





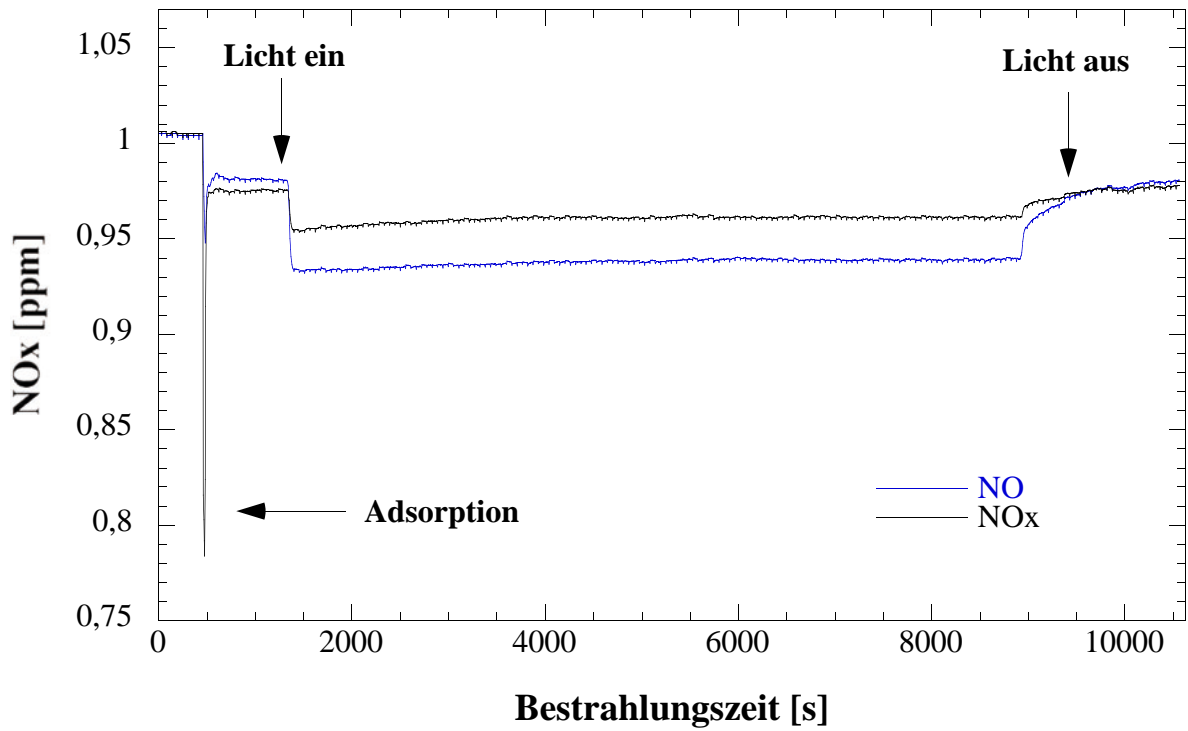


0,5ppm NO, Standardbedingungen**0,75ppm NO, Standardbedingungen**

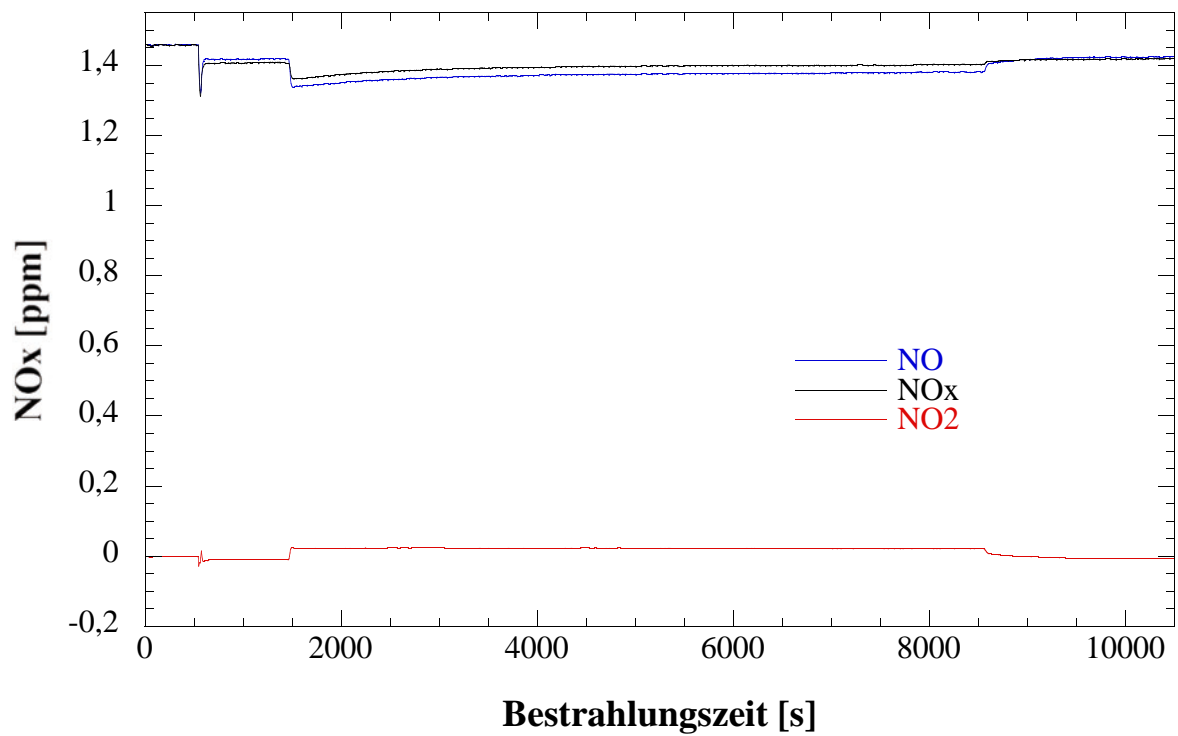


.../125

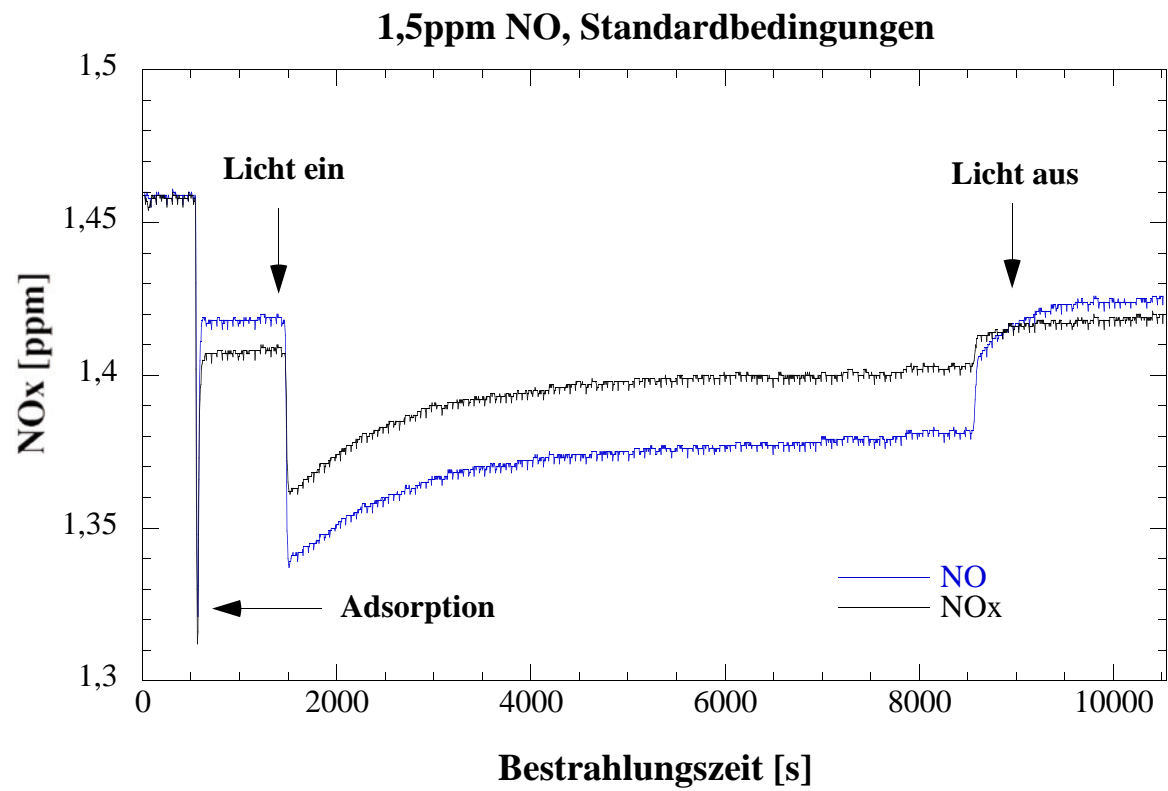
1ppm NO, Standardbedingungen



1,5ppm NO, Standardbedingungen



../126



Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

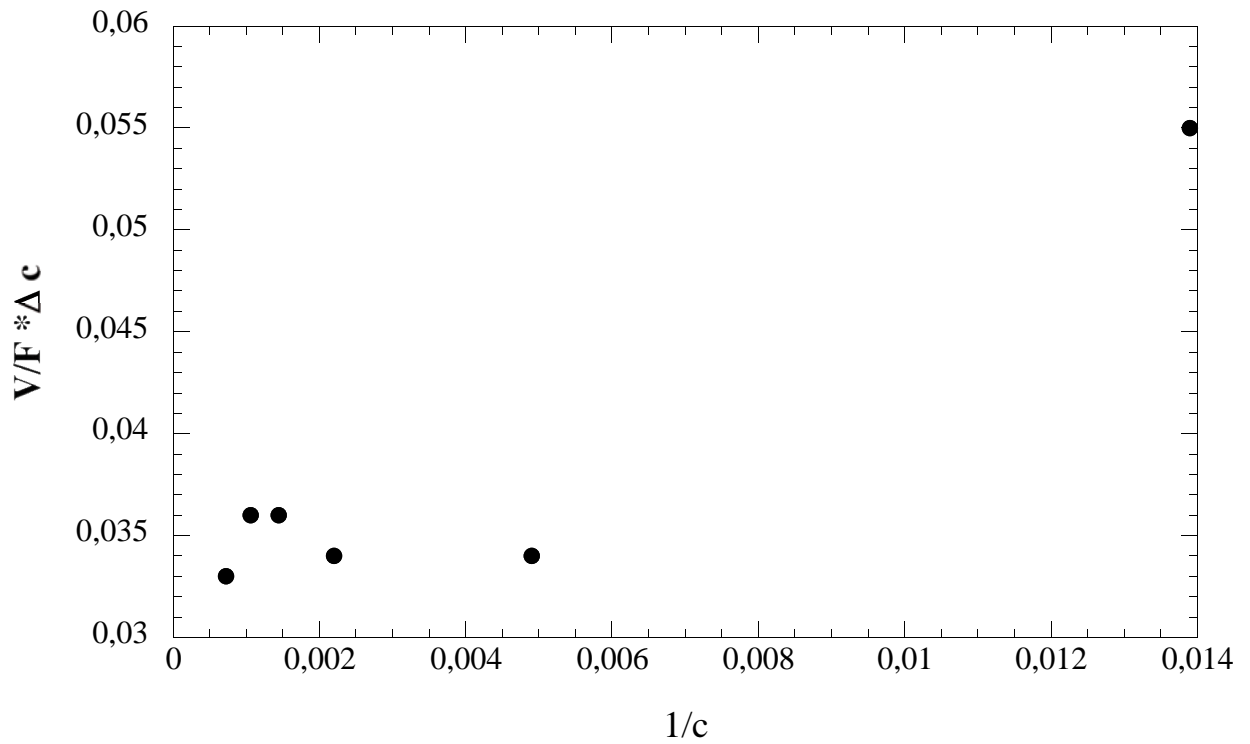
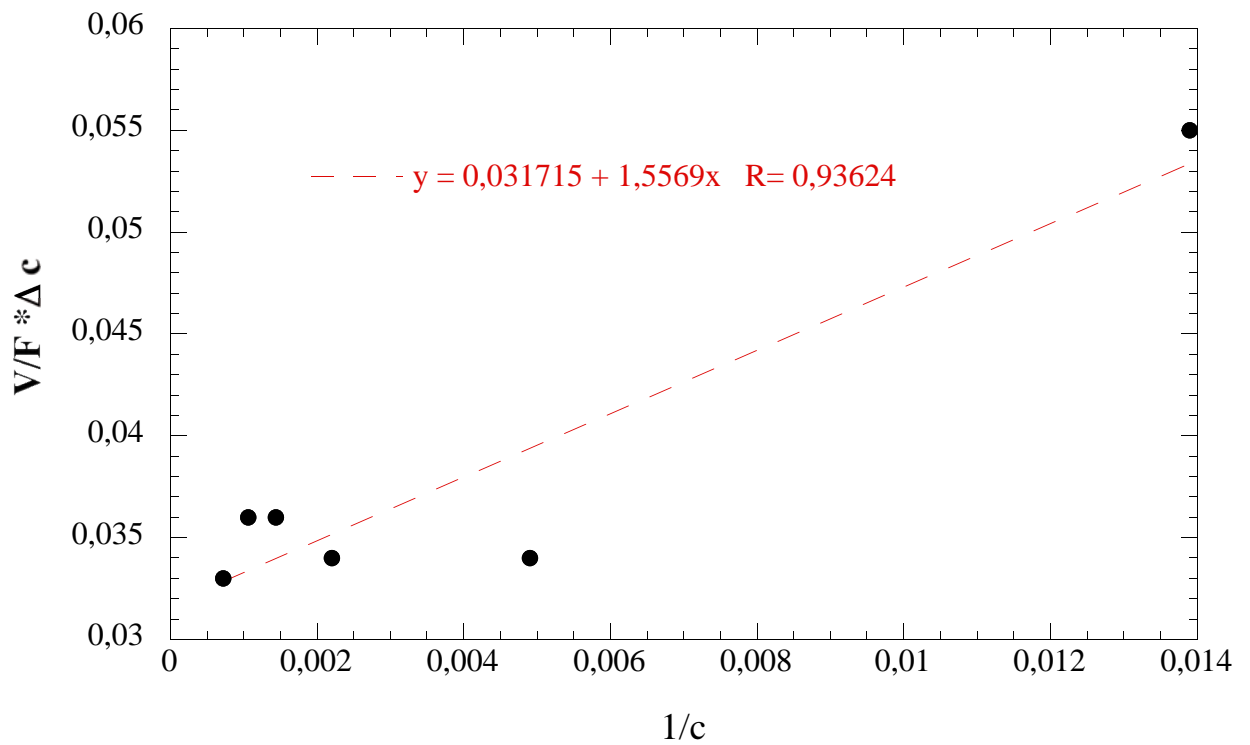
$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb:NO-Eingangskonz.: 99,8 ppbNO-Ausgangskonz.: 71,9 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,055 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0139 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb:**NO-Eingangskonz.: 248,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 205,2 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,034 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0049 \text{ ppb}^{-1}}$ **500 ppb:**NO-Eingangskonz.: 492,7 ppbNO-Ausgangskonz.: 448,4 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,034 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0022 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb:**NO-Eingangskonz.: 737,5 ppbNO-Ausgangskonz.: 695,5 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,036 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00144 \text{ ppb}^{-1}}$ **1000 ppb:**NO-Eingangskonz.: 980,7 ppbNO-Ausgangskonz.: 939,2 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,036 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00106 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb:**NO-Eingangskonz.: 1426 ppbNO-Ausgangskonz.: 1381 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,033 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00072 \text{ ppb}^{-1}}$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{0,94 \text{ s}}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{1,06 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{1,59 \text{ cm/s}}$

Depositionsgeschwindigkeit**Variation der NO-Konzentration -neue Probe****Depositionsgeschwindigkeit****Variation der NO-Konzentration -neue Probe**

Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit für NO_x für die Messreihe 8 (Variation der NO-Konzentration: Wiederholung mit "frischer" Probe)

100 ppb:

NO_x-Eingangskonz.: 99,52 ppb

NO_x-Ausgangskonz.: 88,10 ppb

$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,131 \text{ s/ppb}}$

$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0113 \text{ ppb}^{-1}}$

250 ppb:

NO_x-Eingangskonz.: 248,7 ppb

NO_x-Ausgangskonz.: 232,6 ppb

$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,093 \text{ s/ppb}}$

$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0043 \text{ ppb}^{-1}}$

500 ppb:

NO_x-Eingangskonz.: 490,3 ppb

NO_x-Ausgangskonz.: 475,6 ppb

$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,102 \text{ s/ppb}}$

$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0021 \text{ ppb}^{-1}}$

750 ppb:

NO_x-Eingangskonz.: 735,4 ppb

NO_x-Ausgangskonz.: 721,6 ppb

$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,108 \text{ s/ppb}}$

$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00138 \text{ ppb}^{-1}}$

1000 ppb:

NO_x-Eingangskonz.: 978,0 ppb

NO_x-Ausgangskonz.: 961,7 ppb

$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,092 \text{ s/ppb}}$

$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00104 \text{ ppb}^{-1}}$

1500 ppb:

NO_x-Eingangskonz.: 1420 ppb

NO_x-Ausgangskonz.: 1403 ppb

$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,088 \text{ s/ppb}}$

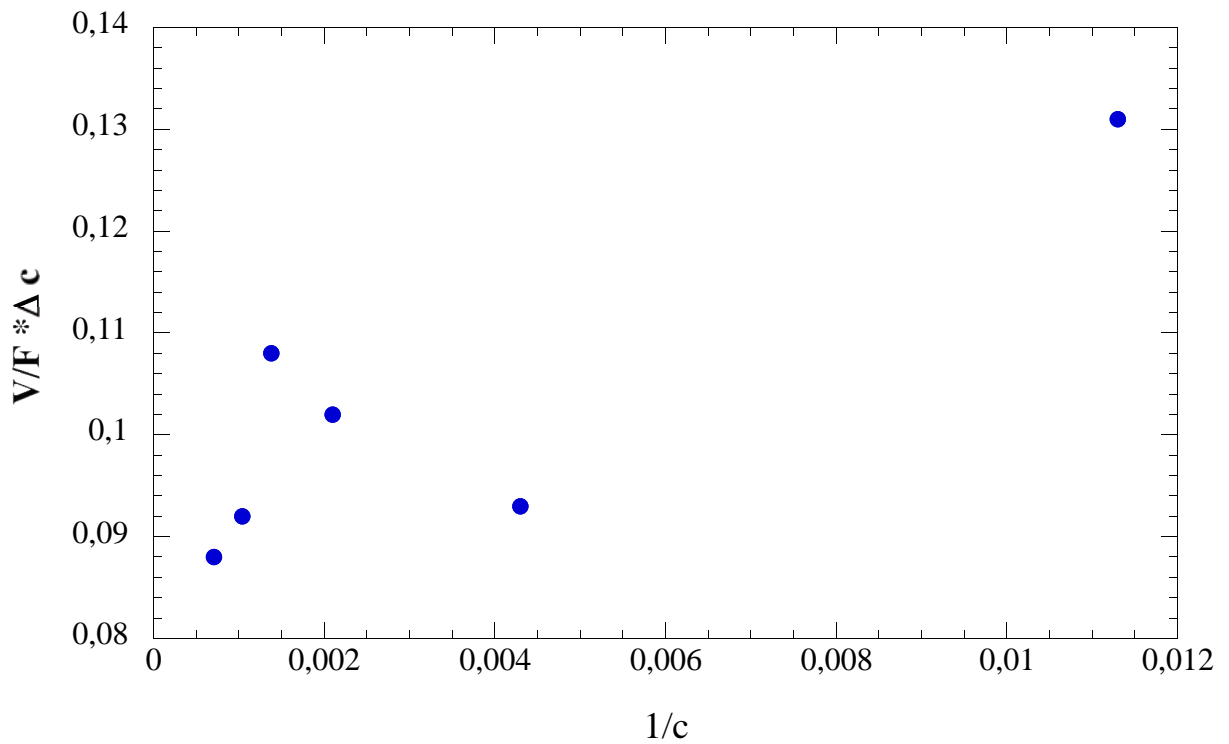
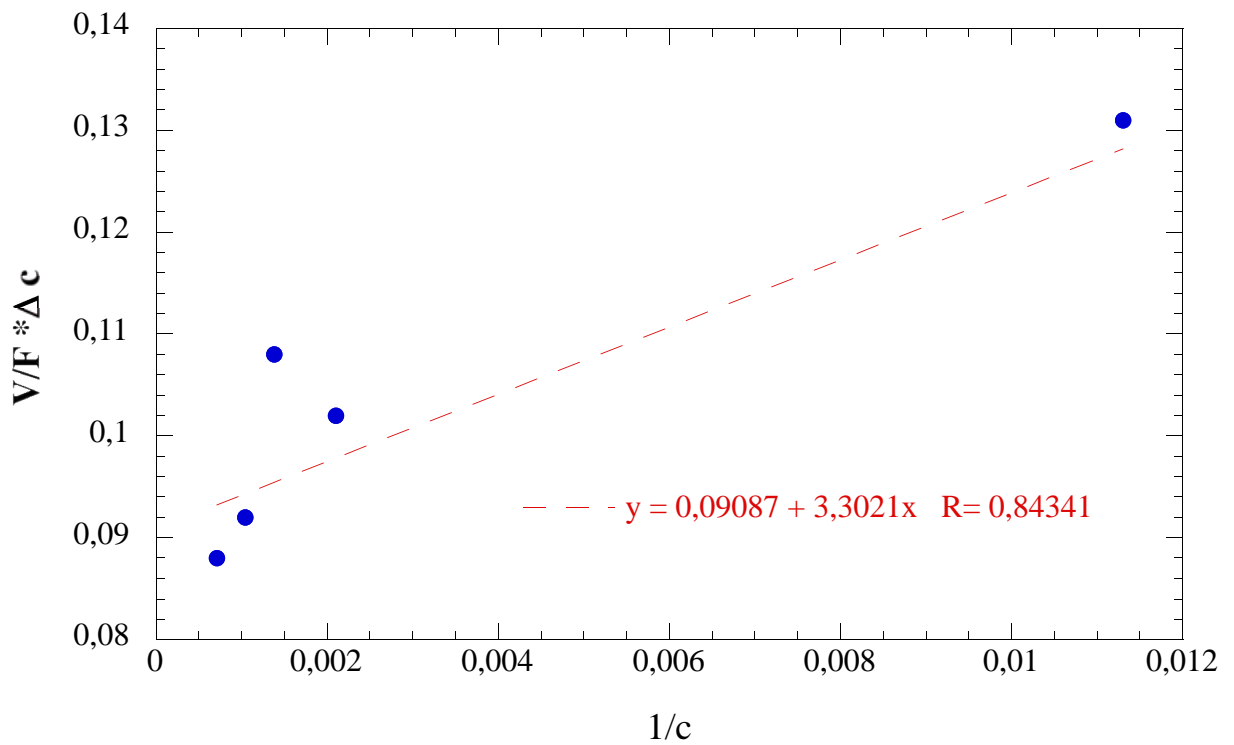
$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00071 \text{ ppb}^{-1}}$

Ermittlung der Steigung durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{3,3 \text{ s}}$

$k_{\text{pk}} = \mathbf{0,30 \text{ s}^{-1}}$

Depositionsgeschwindigkeit für NO_x $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{0,45 \text{ cm/s}}$

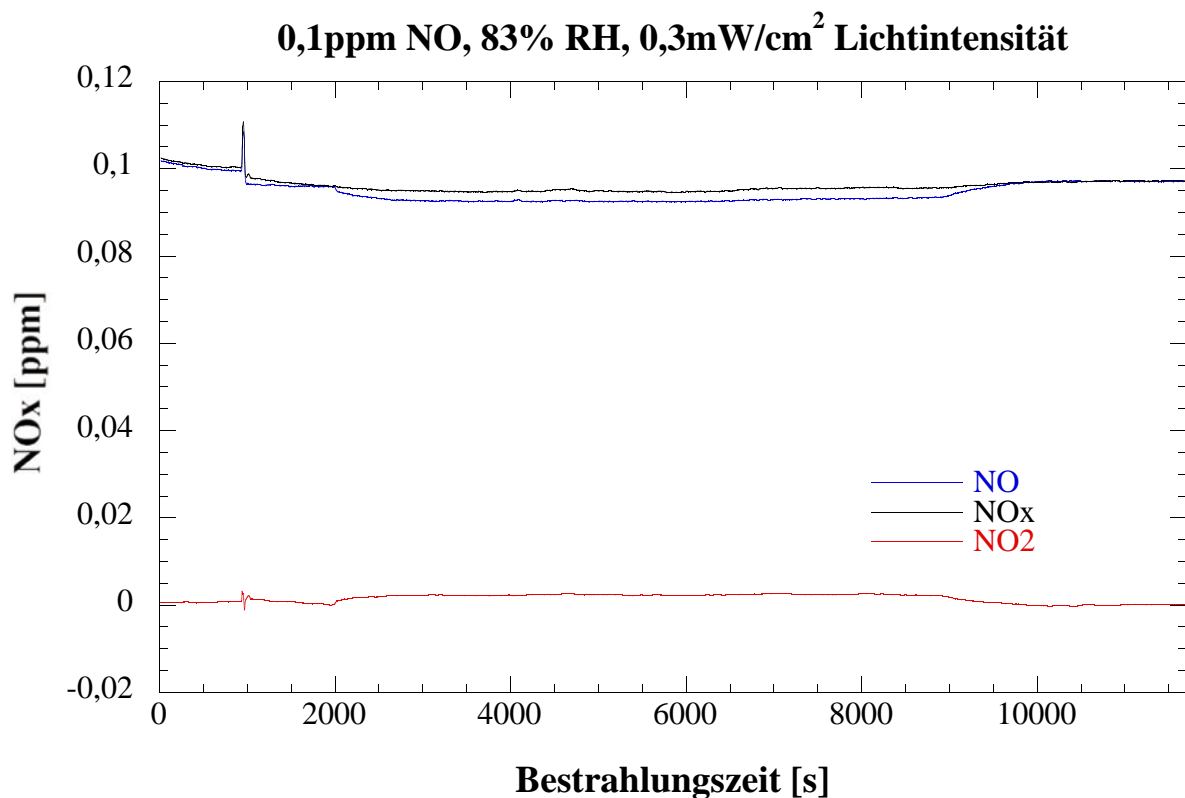
Depositionsgeschwindigkeit für NOx**Variation der NO-Konzentration -neue Probe****Depositionsgeschwindigkeit für NOx****Variation der NO-Konzentration -neue Probe**

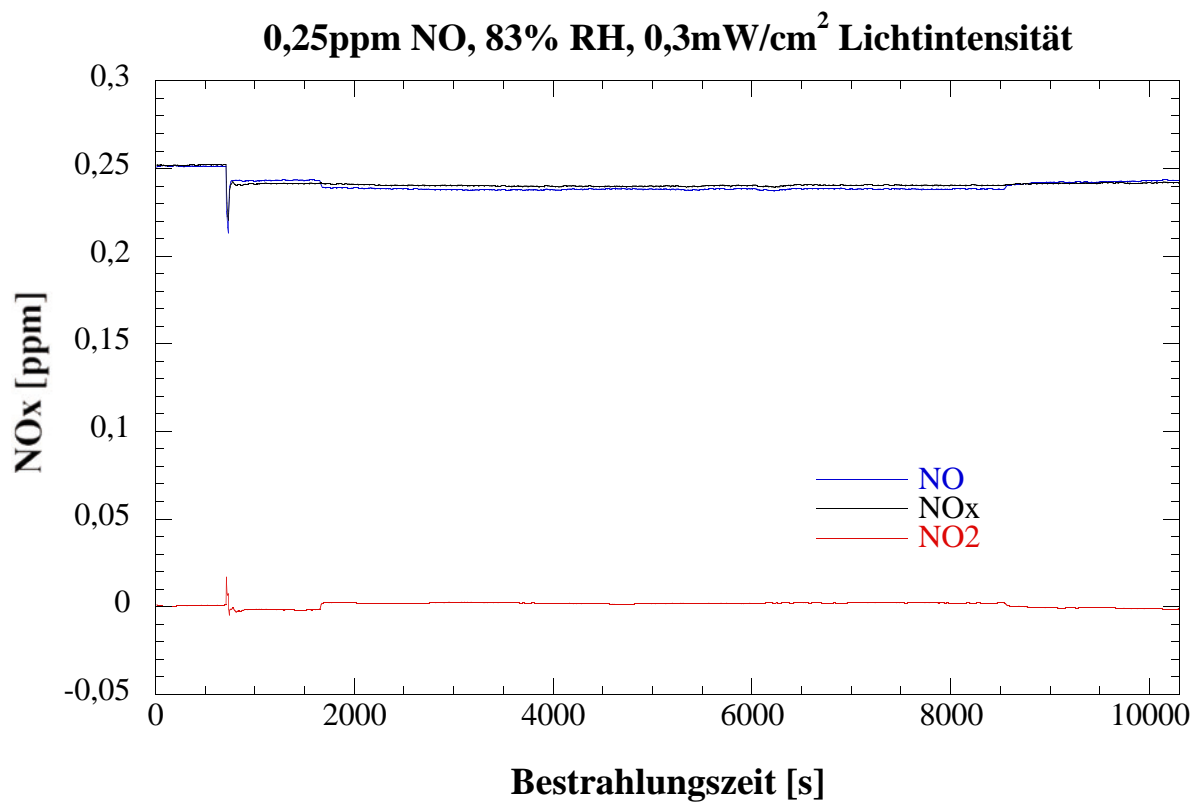
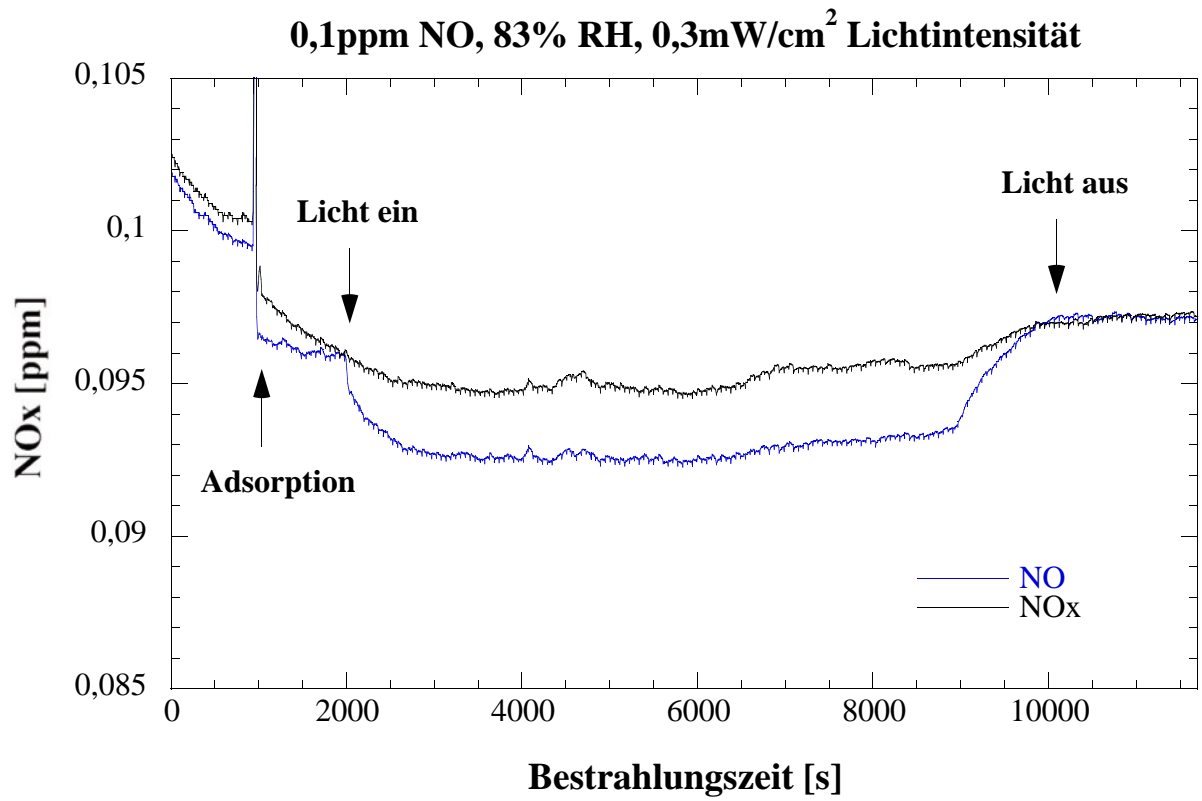
Messreihe 9 (Zusatzmessungen): Variation der NO-Konzentration bei einer Luftfeuchtigkeit von 83% und einer Bestrahlungsintensität von $0,3 \text{ mW/cm}^2$

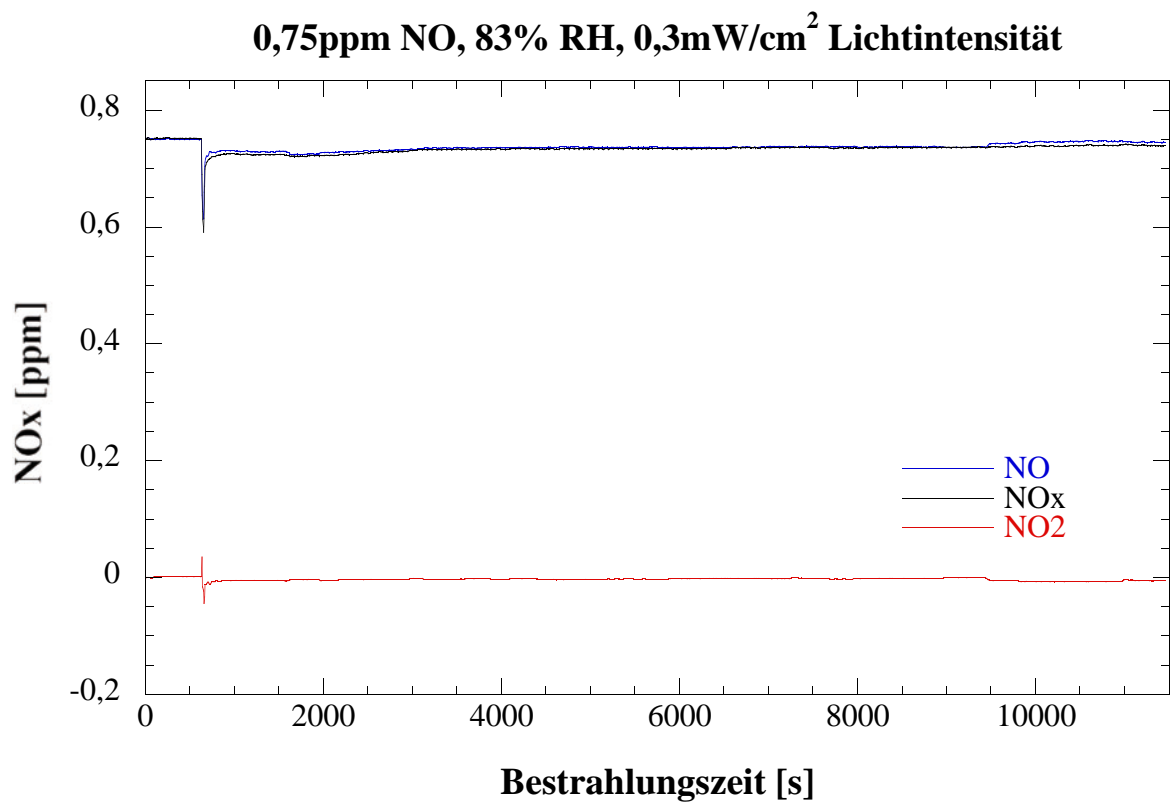
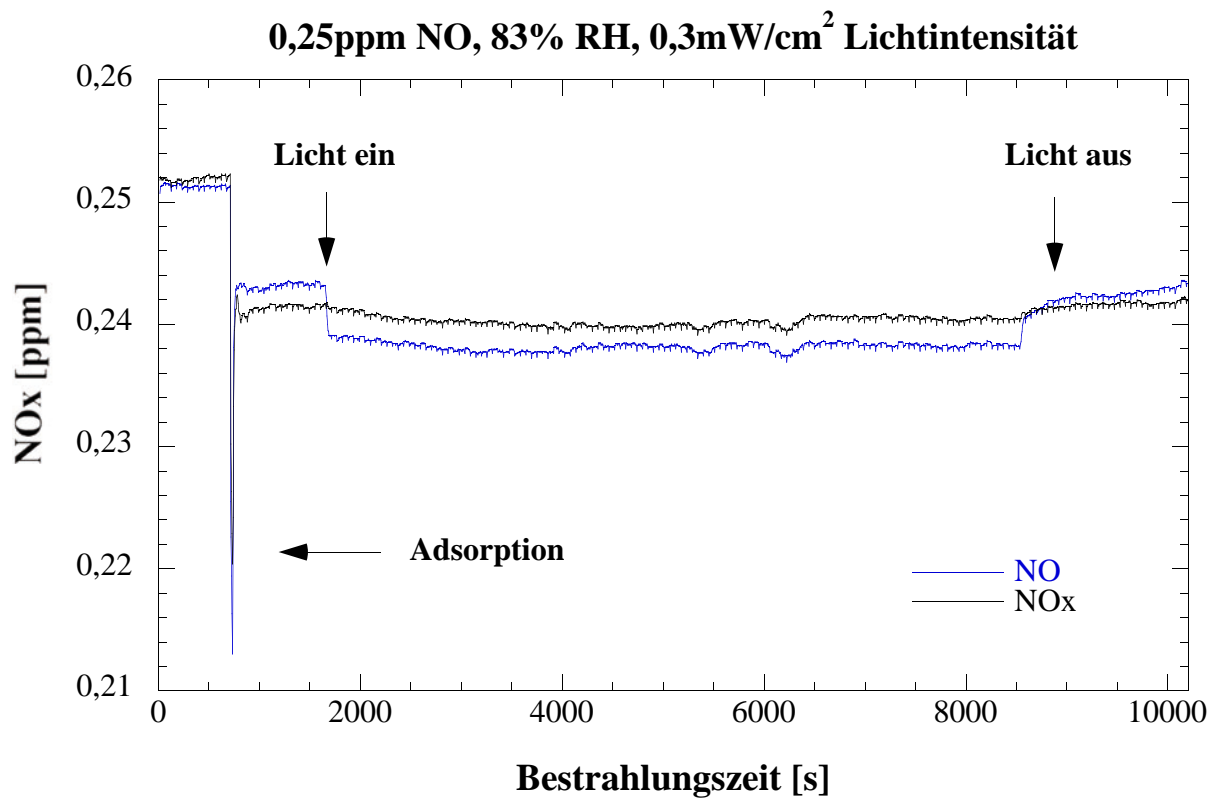
Bei dieser Messreihe wurde der Probekörper (13) bei vier verschiedenen NO-Konzentrationen vermessen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,75 ppm und 1,5 ppm). Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1.

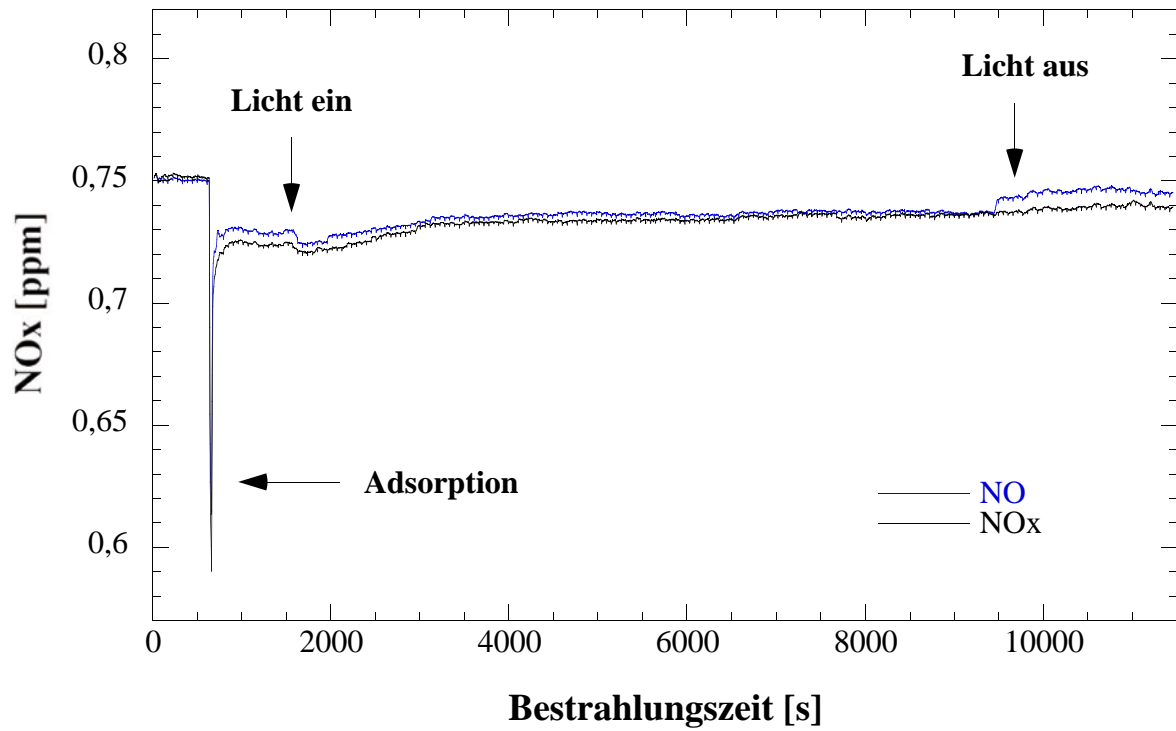
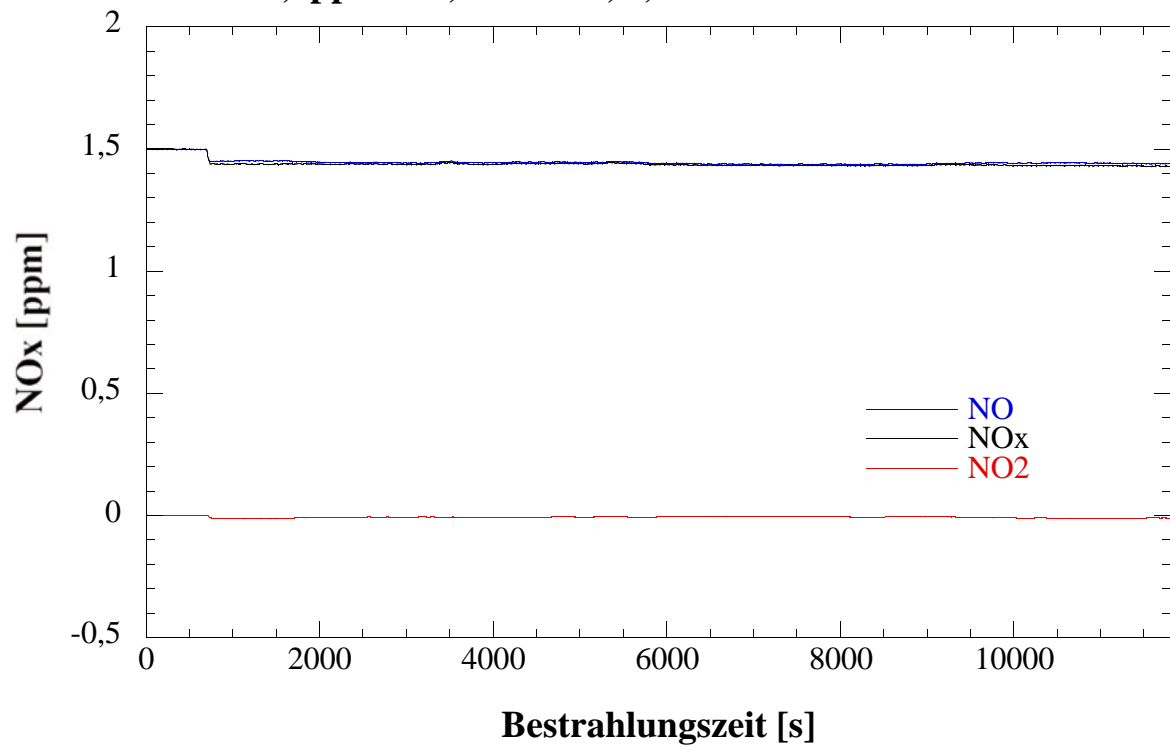
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

Ergebnisse:



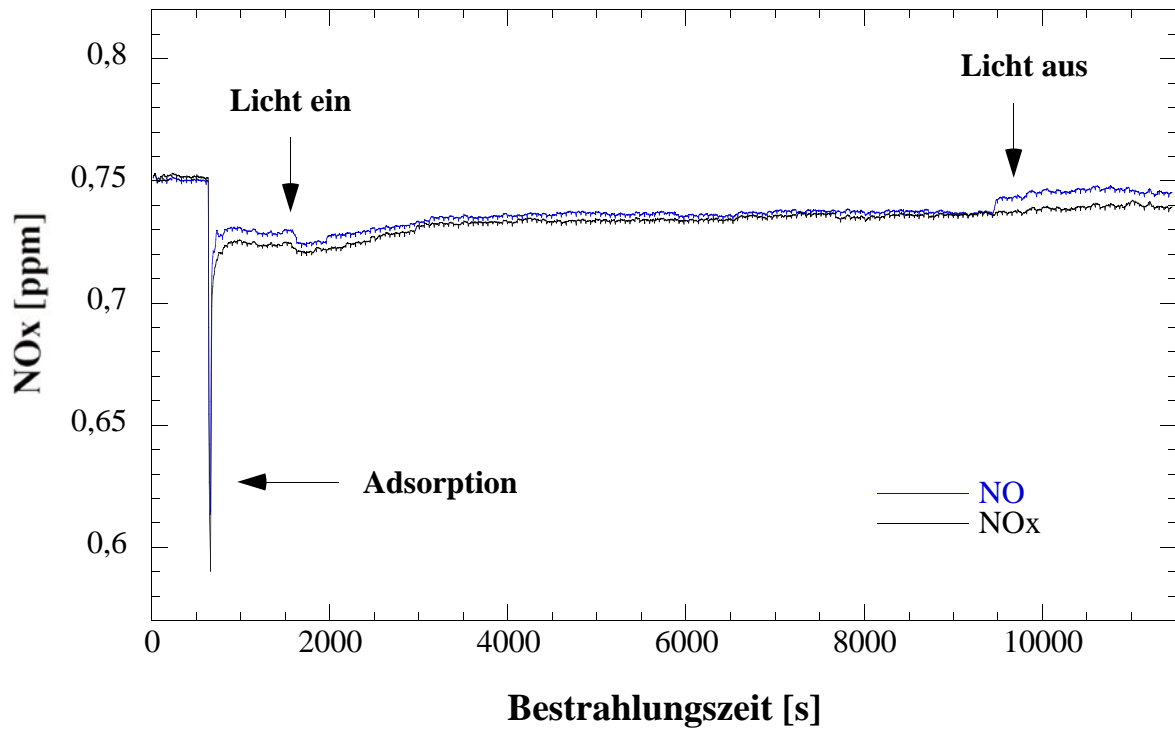




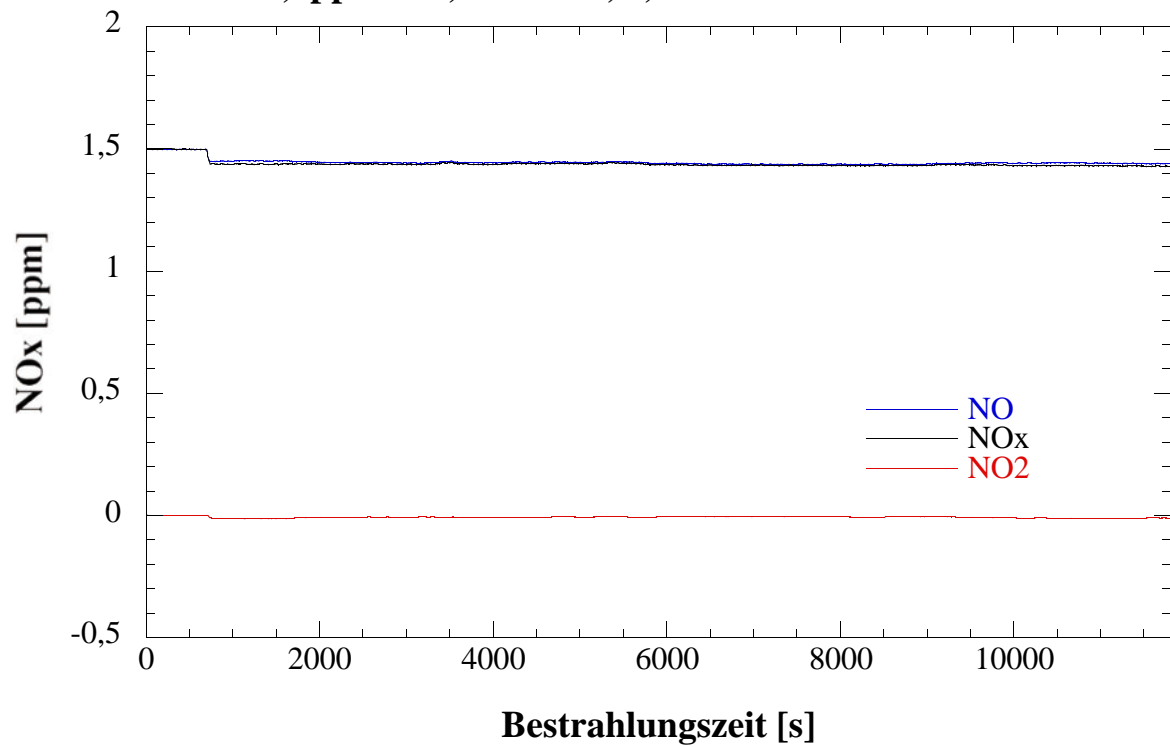
0,75ppm NO, 83% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität**1,5ppm NO, 83% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität**

.../136

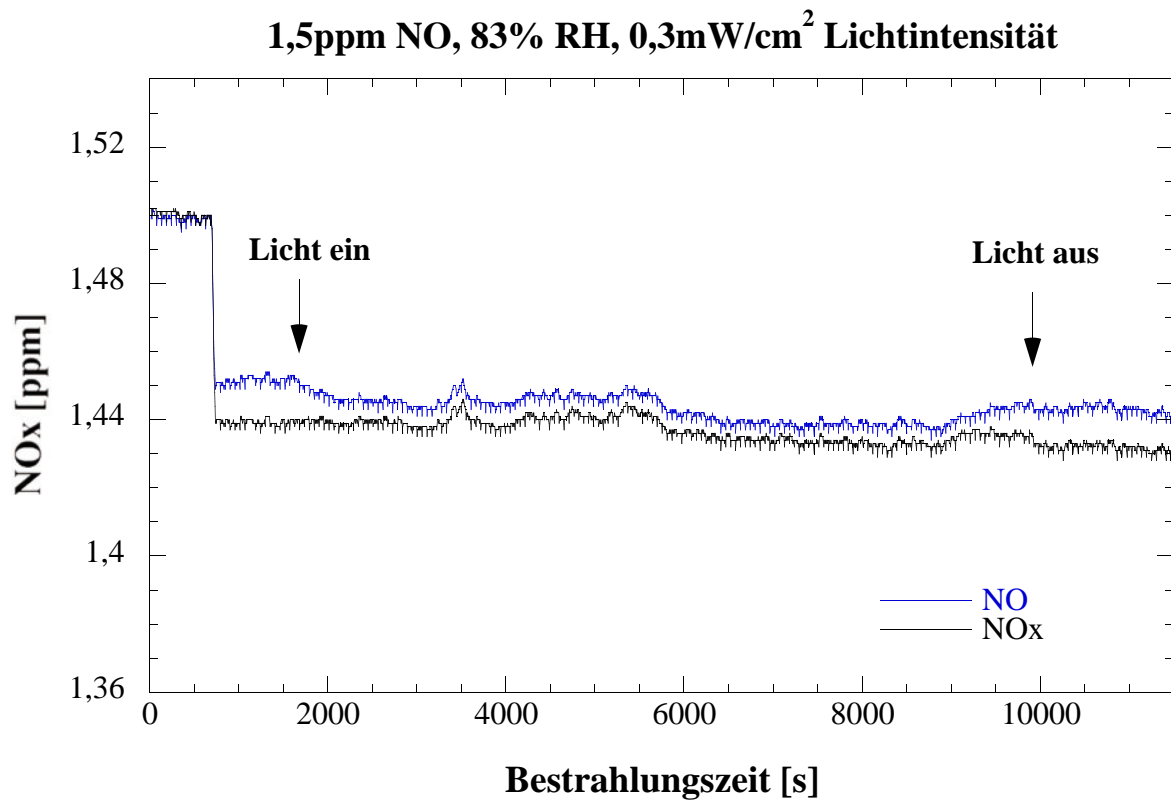
0,75ppm NO, 83% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität



1,5ppm NO, 83% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität



.../137



Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

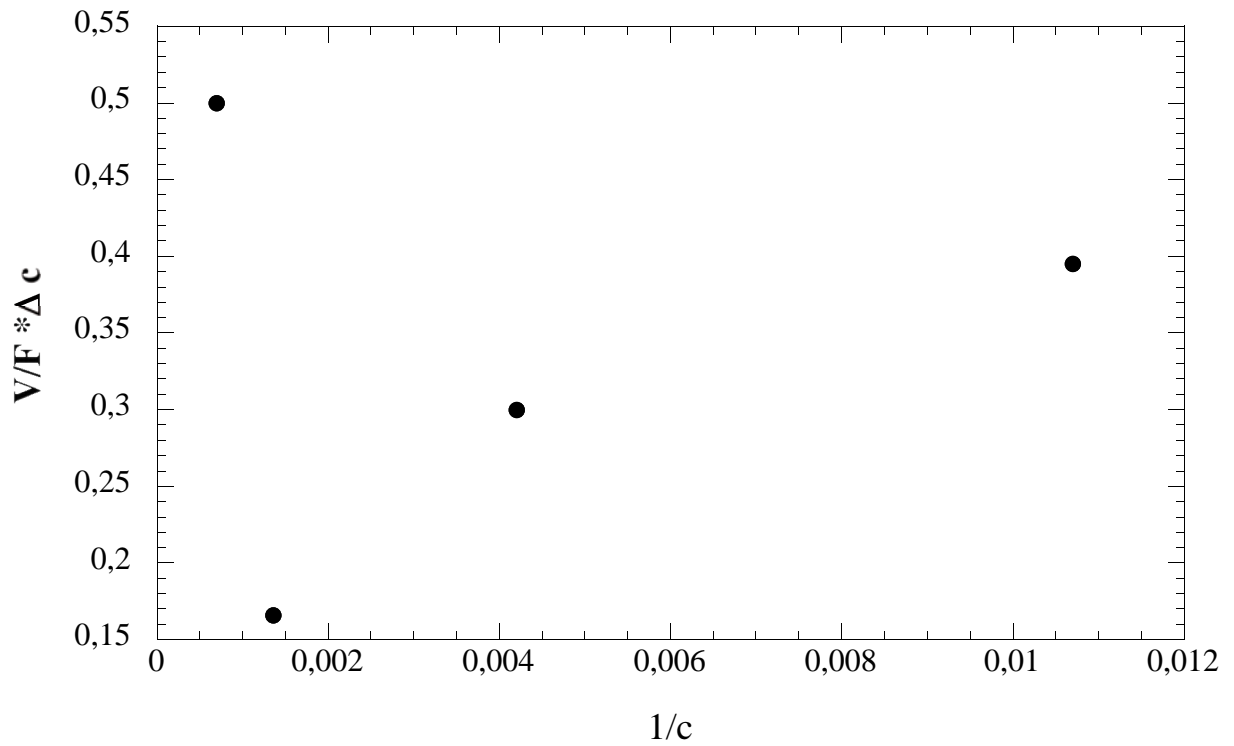
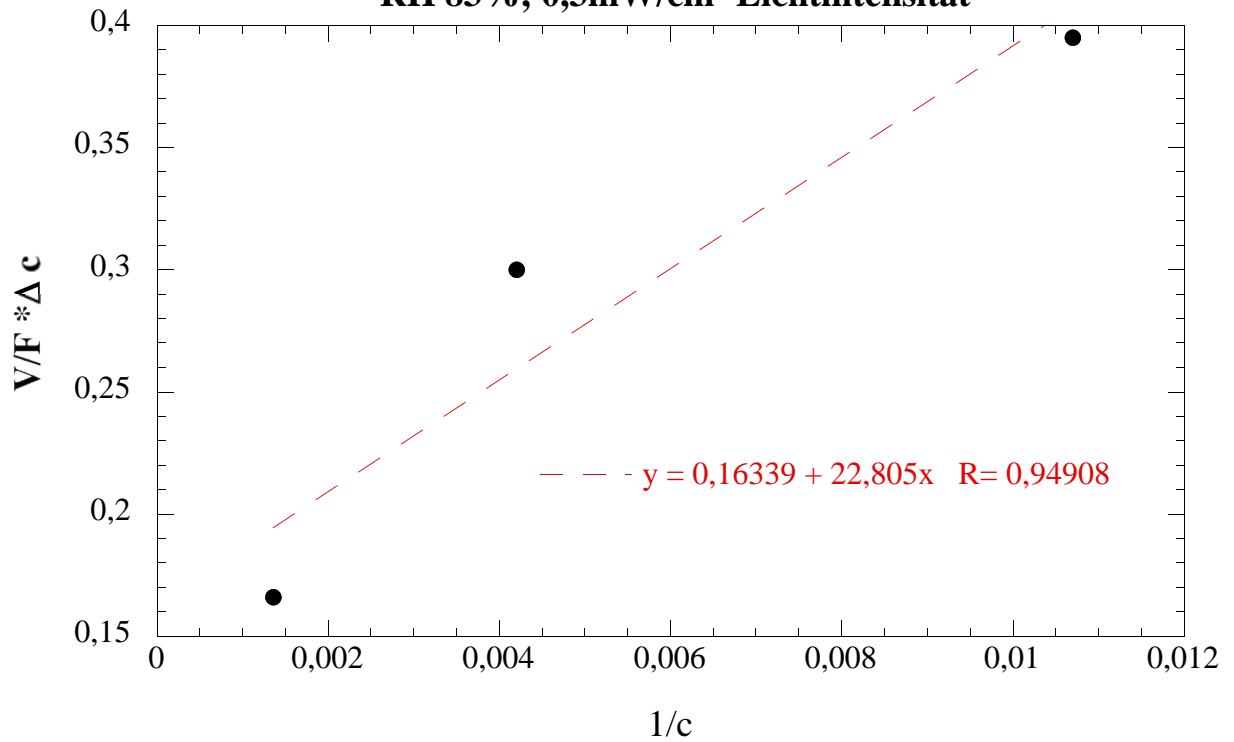
$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb:NO-Eingangskonz.: 97,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 93,3 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,395 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0107 \text{ ppb}^{-1}}$ **250 ppb:**NO-Eingangskonz.: 243,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 238,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,30 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0042 \text{ ppb}^{-1}}$ **750 ppb:**NO-Eingangskonz.: 745,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 736,0 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,166 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00136 \text{ ppb}^{-1}}$ **1500 ppb:**NO-Eingangskonz.: 1440 ppbNO-Ausgangskonz.: 1436 ppb $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,50 \text{ s/ppb}}$ $1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,000695 \text{ ppb}^{-1}}$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{22,8 \text{ s}}$ $k_{\text{pk}} = \mathbf{0,044 \text{ s}^{-1}}$ Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} * (V/S) = \mathbf{0,066 \text{ cm/s}}$

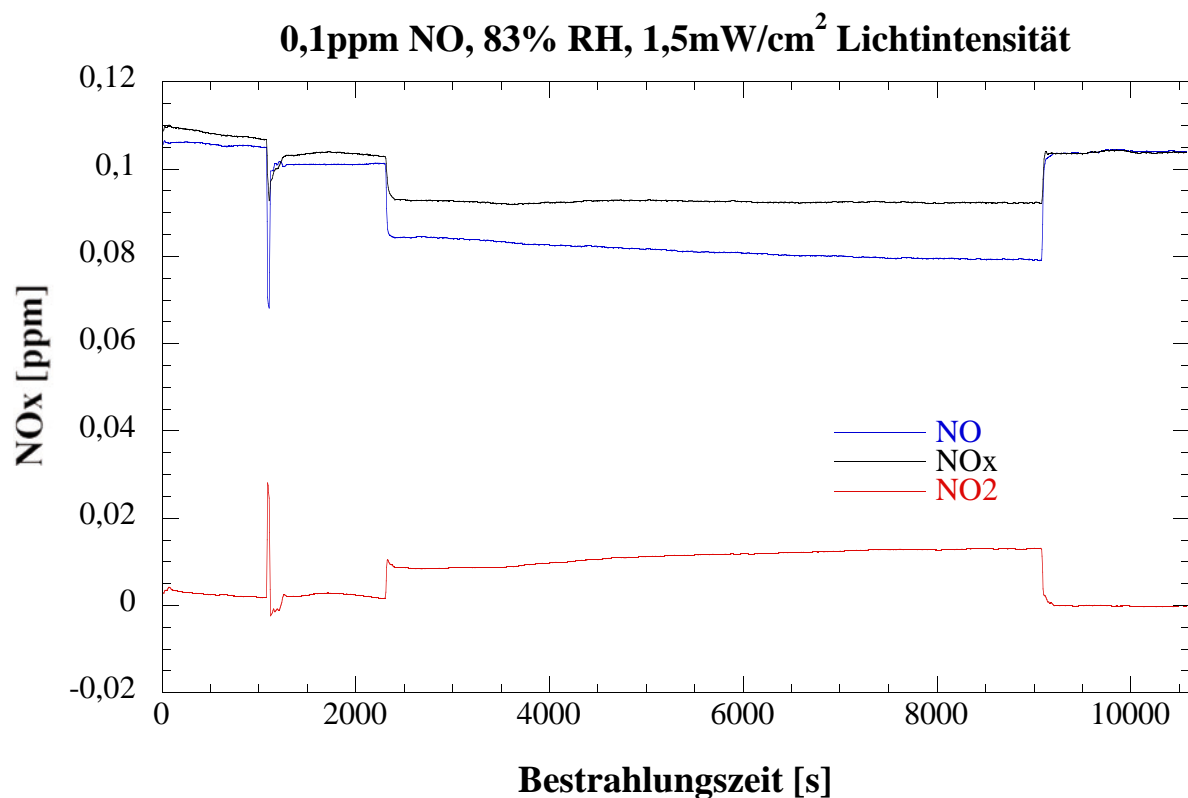
Depositionsgeschwindigkeit**RH 83%; 0,3mW/cm² Lichtintensität****Depositionsgeschwindigkeit****RH 83%; 0,3mW/cm² Lichtintensität**

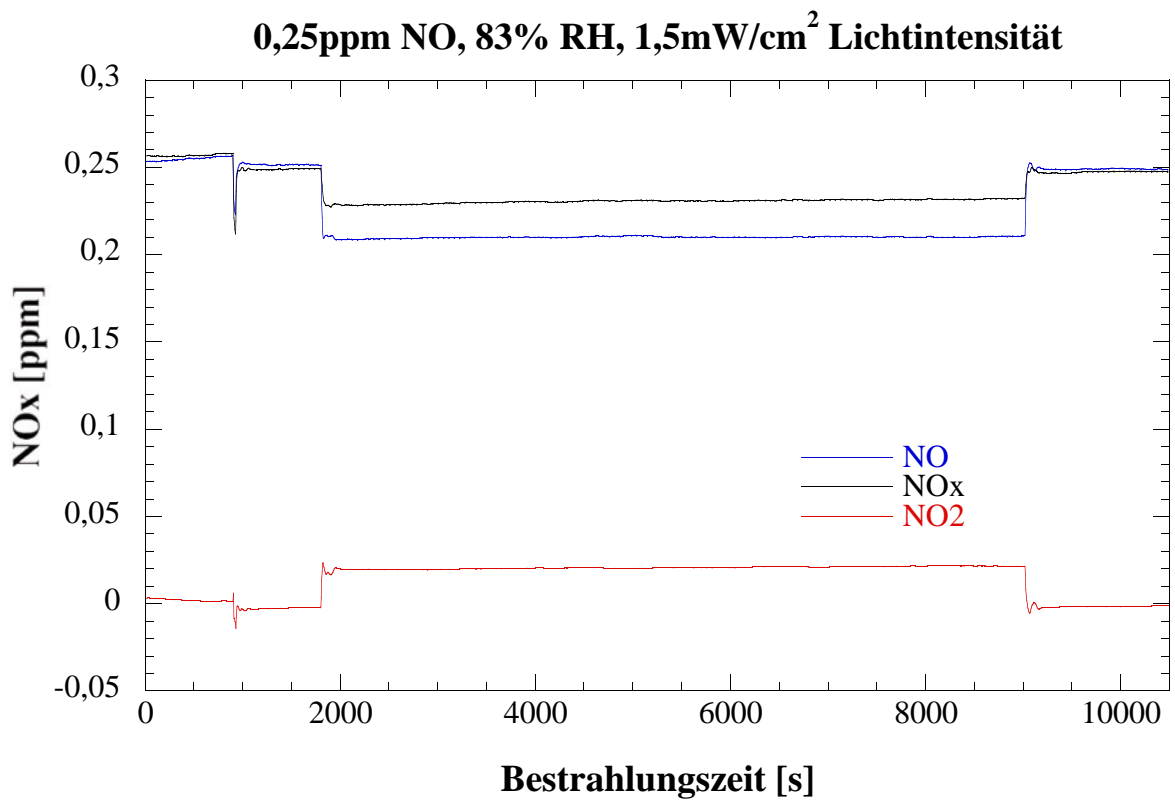
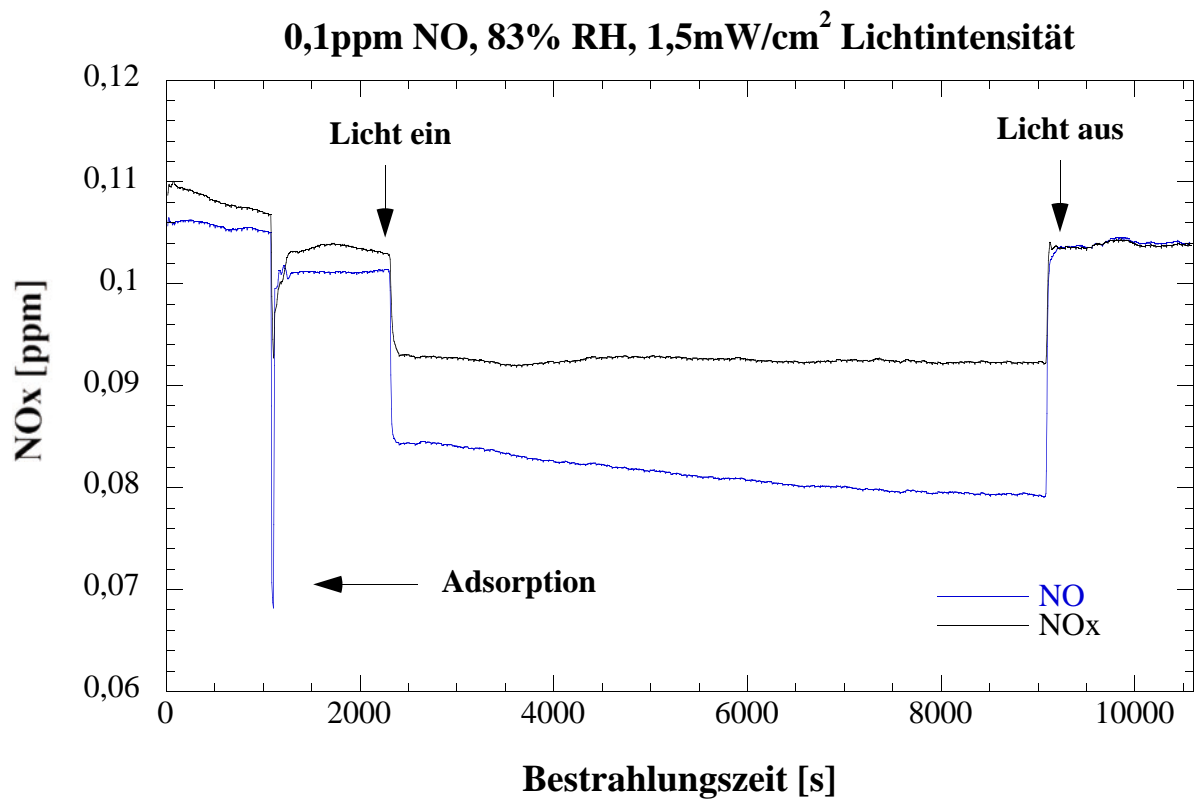
Messreihe 10 (Zusatzmessungen): Variation der NO-Konzentration bei einer Luftfeuchtigkeit von 83% und einer Bestrahlungsintensität von $1,5 \text{ mW/cm}^2$

Bei dieser Messreihe wurde der Probekörper (14) bei vier verschiedenen NO-Konzentrationen vermessen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,75 ppm und 1,5 ppm). Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1.

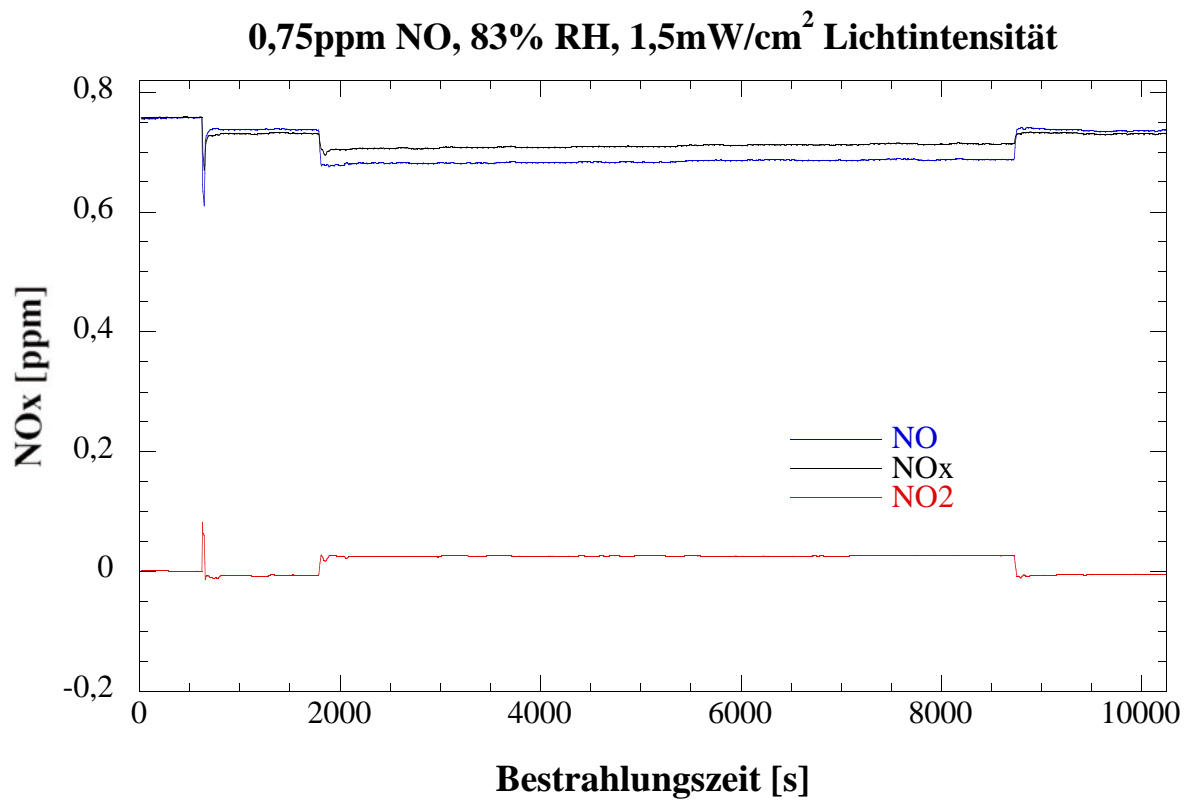
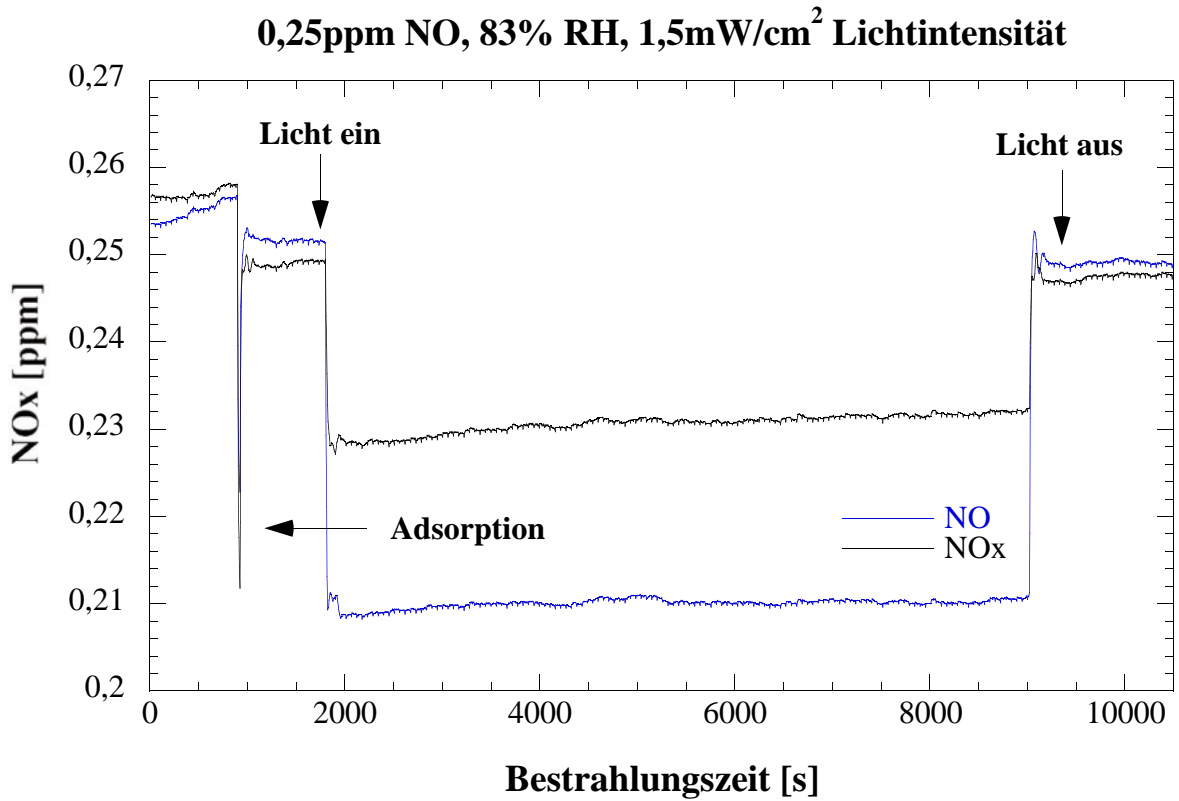
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

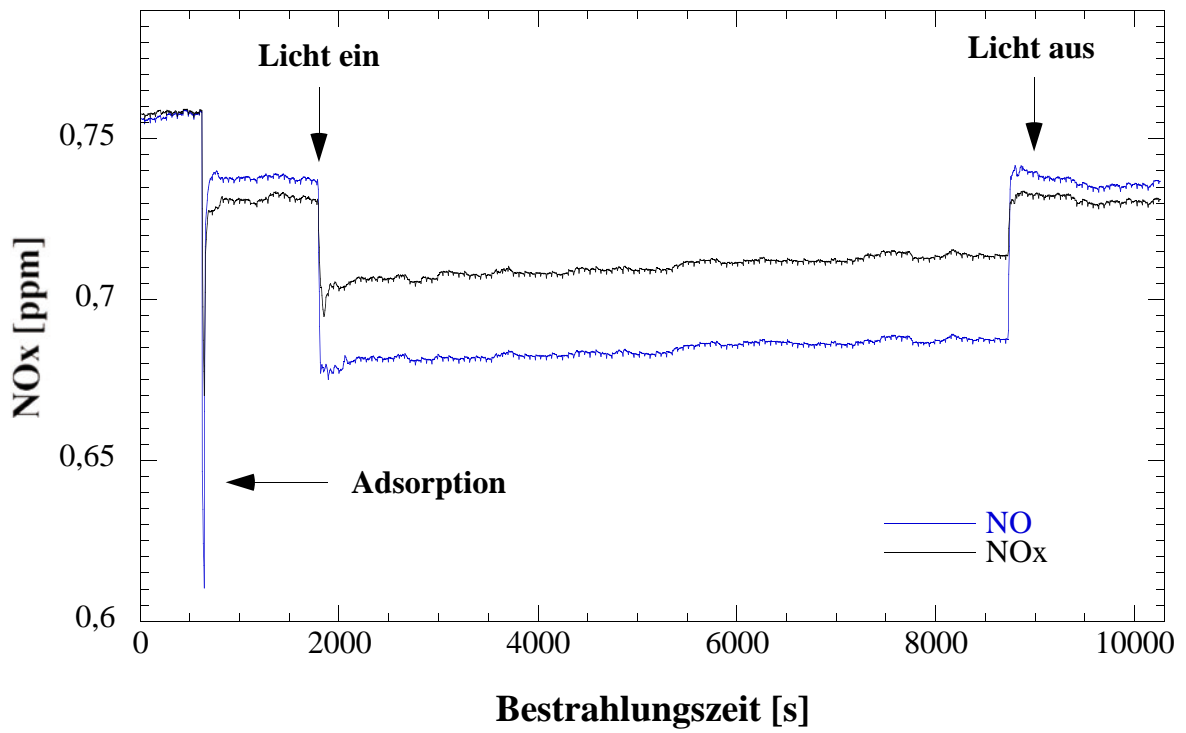
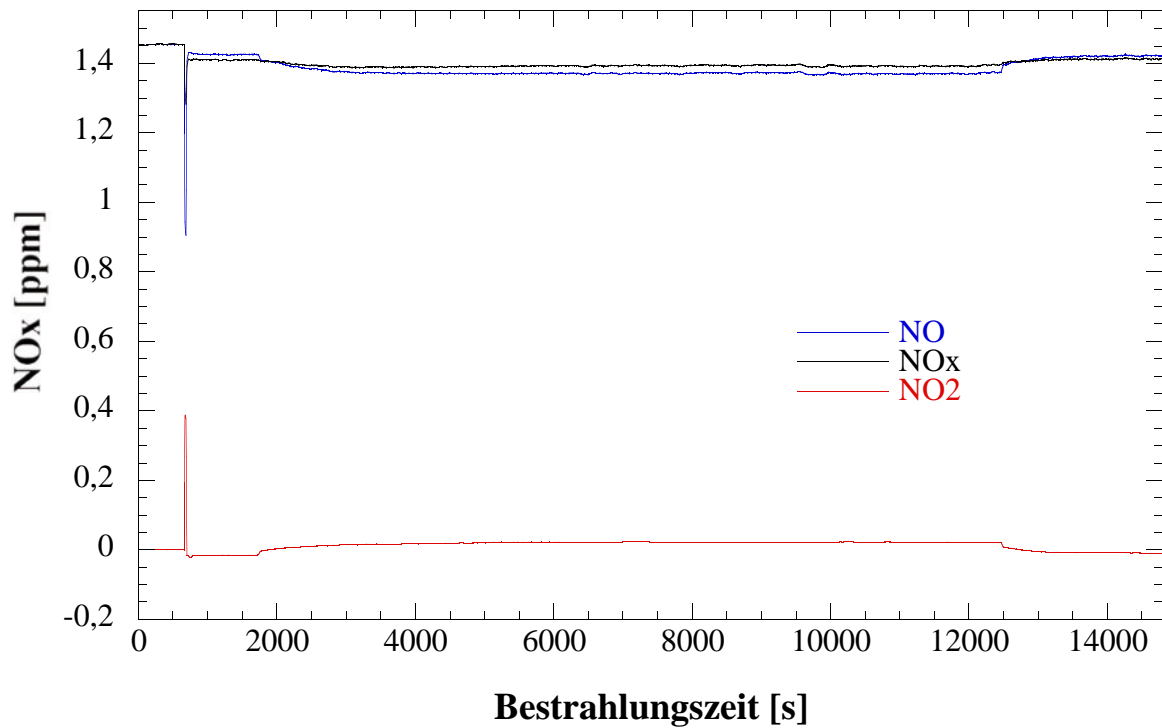
Ergebnisse:



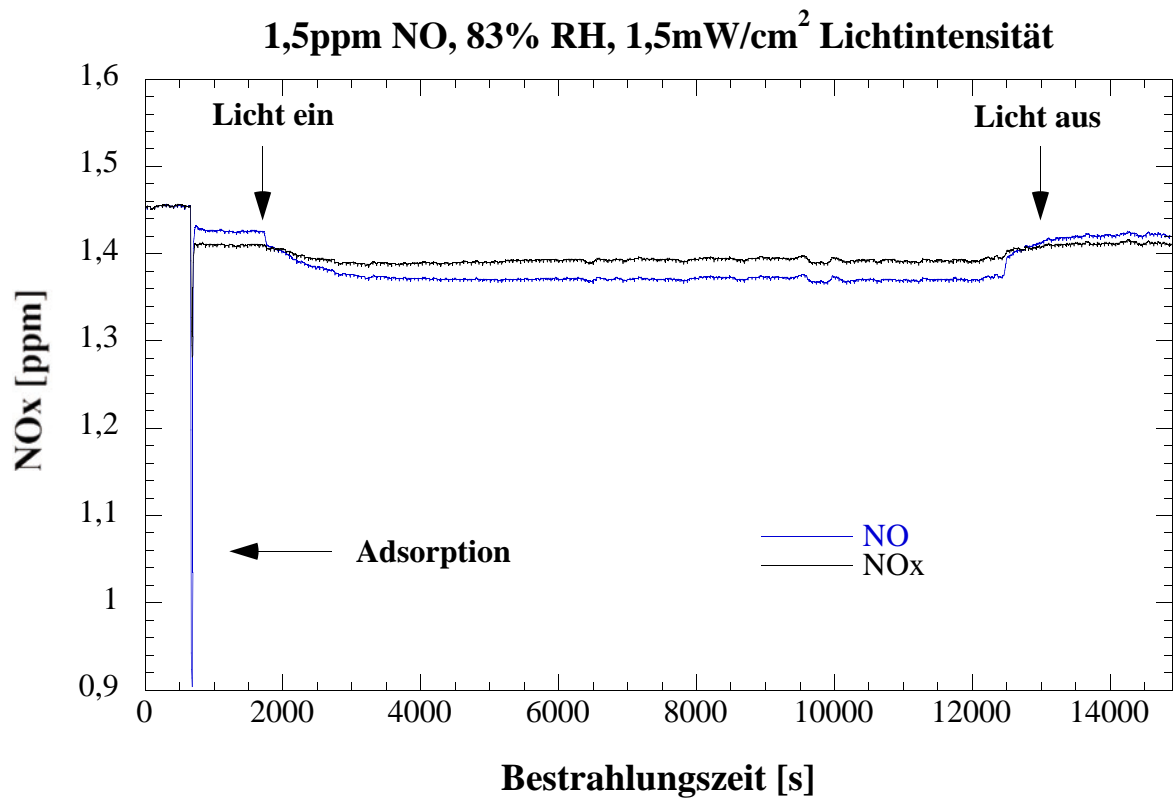


.../143



0,75ppm NO, 83% RH, 1,5mW/cm² Lichtintensität**1,5ppm NO, 83% RH, 1,5mW/cm² Lichtintensität**

.../145



Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb:NO-Eingangskonz.: 104,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 79,1 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,060 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0126 \text{ ppb}^{-1}}$$

250 ppb:NO-Eingangskonz.: 248,9 ppbNO-Ausgangskonz.: 210,5 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,039 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0047 \text{ ppb}^{-1}}$$

750 ppb:NO-Eingangskonz.: 736,8 ppbNO-Ausgangskonz.: 688,1 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,031 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00145 \text{ ppb}^{-1}}$$

1500 ppb:NO-Eingangskonz.: 1420 ppbNO-Ausgangskonz.: 1370 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,03 \text{ s/ppb}}$$

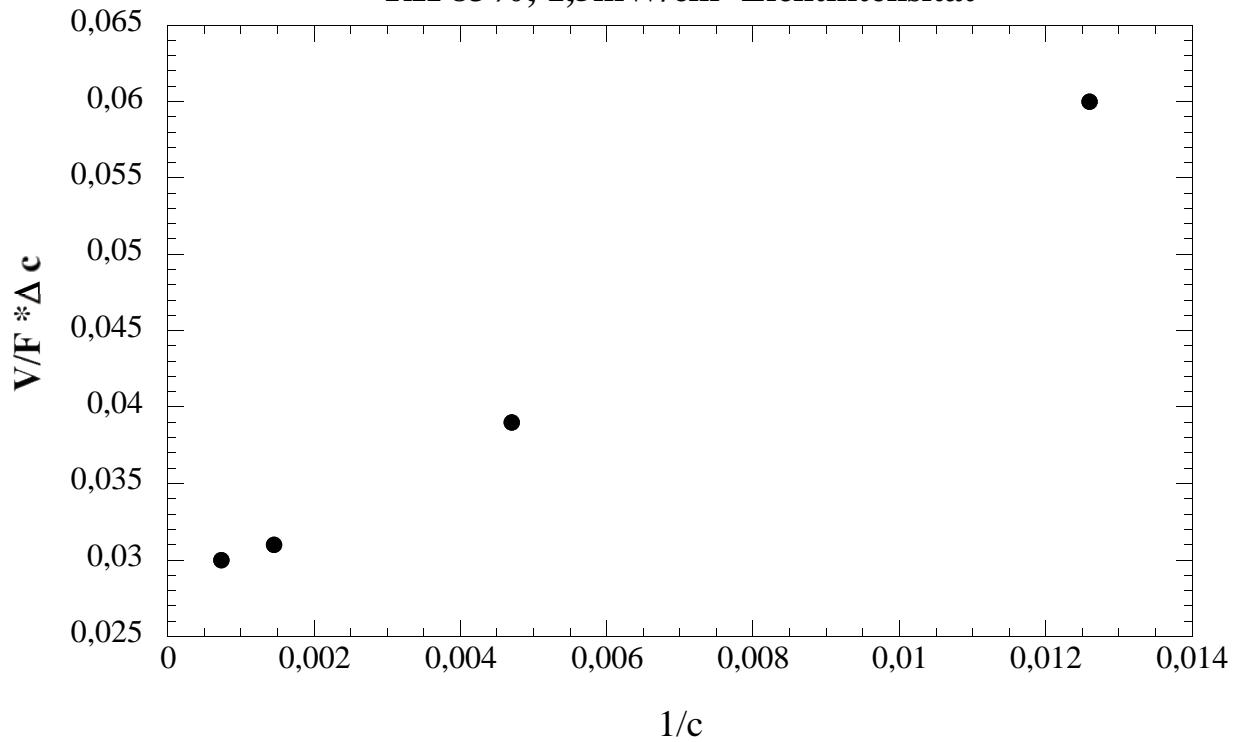
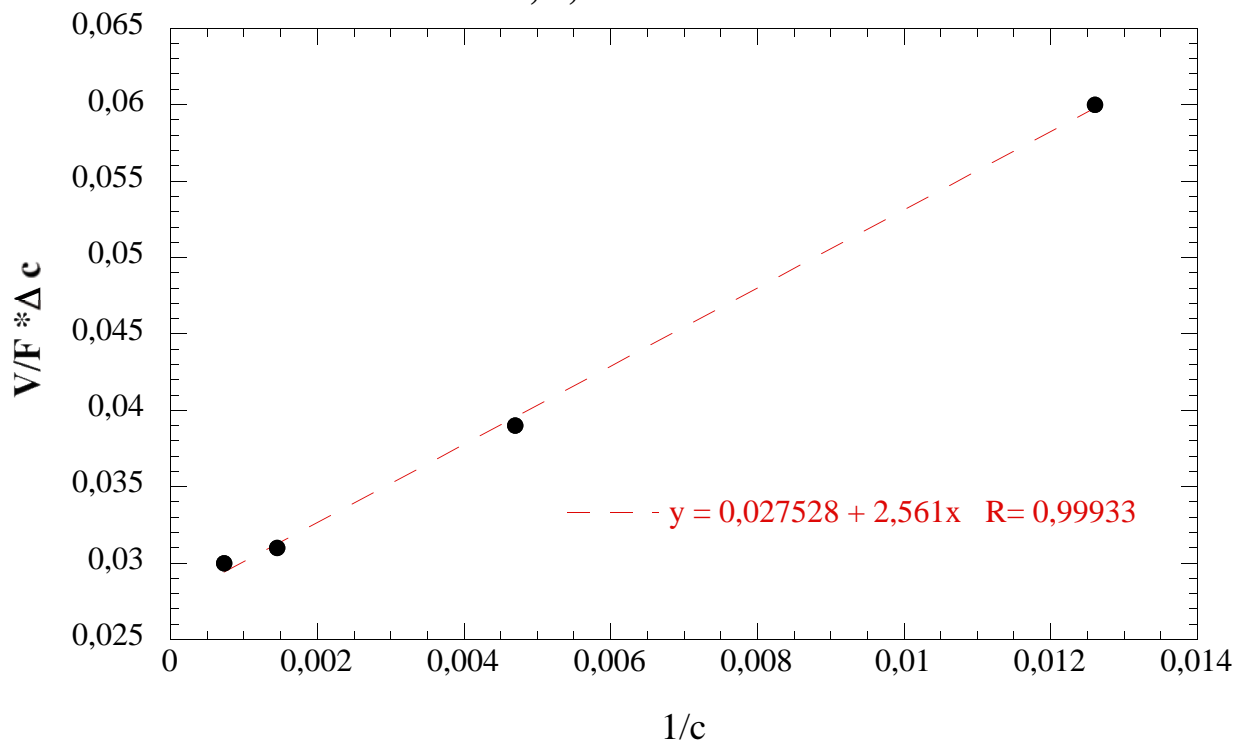
$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00073 \text{ ppb}^{-1}}$$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{2,56 \text{ s}}$

$$k_{\text{pk}} = \mathbf{0,39 \text{ s}^{-1}}$$

Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} * (V/S) = \mathbf{0,58 \text{ cm/s}}$

Depositionsgeschwindigkeit**RH 83%; 1,5mW/cm² Lichtintensität****Depositionsgeschwindigkeit****RH 83%; 1,5mW/cm² Lichtintensität**

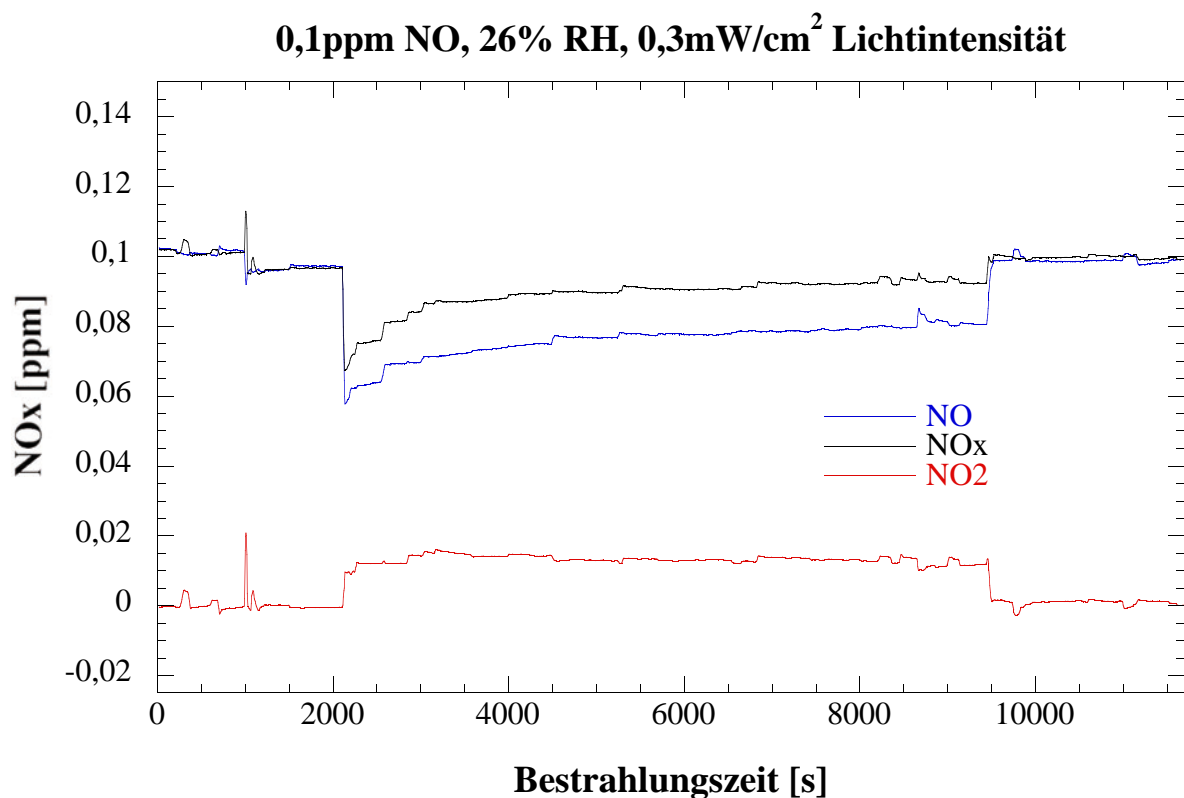
../149

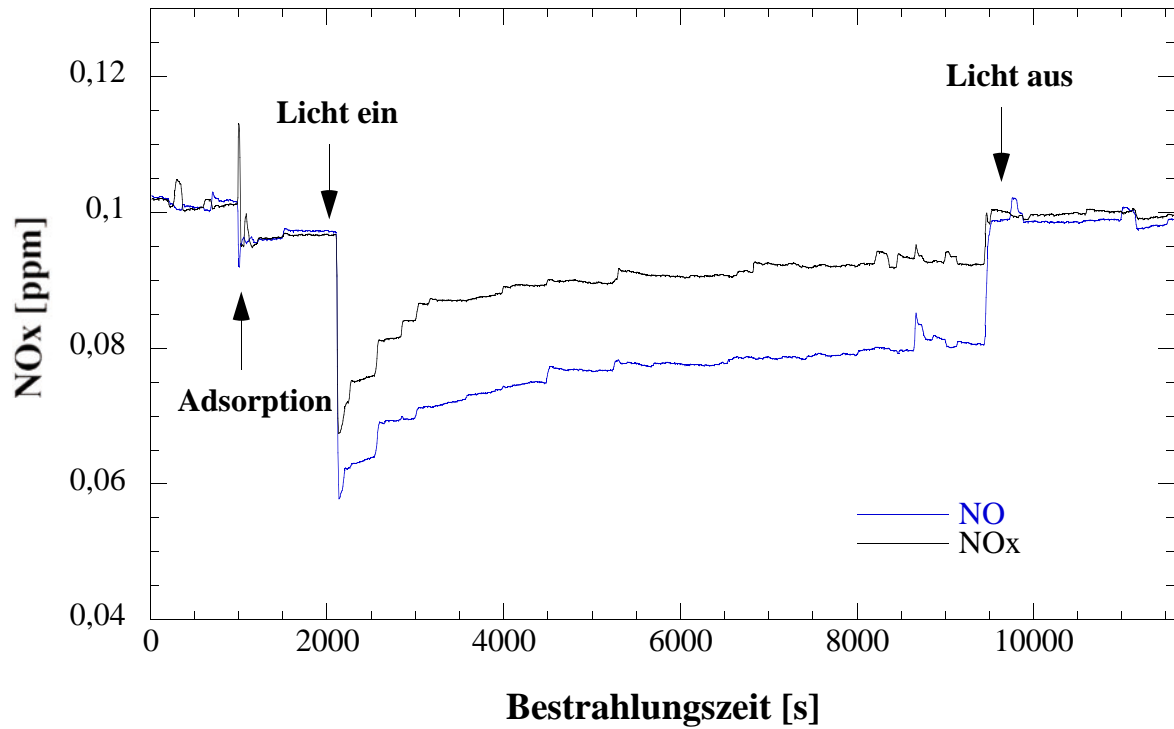
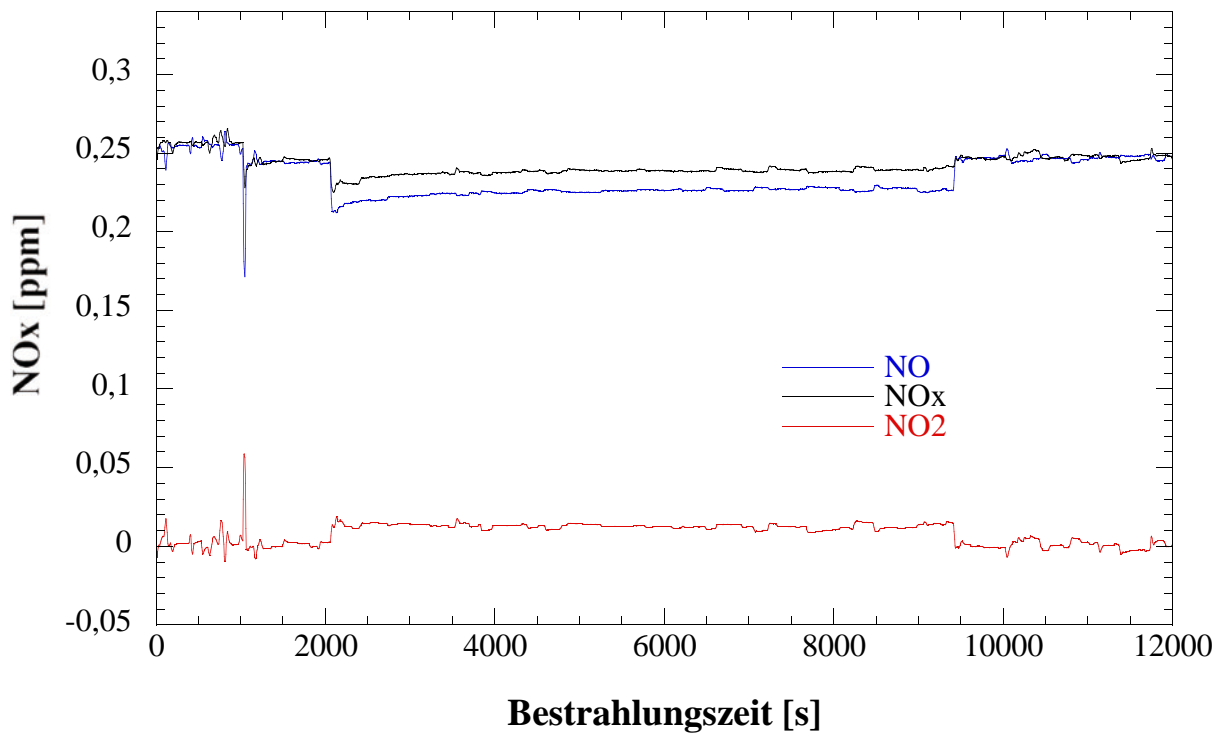
Messreihe 11 (Zusatzmessungen): Variation der NO-Konzentration bei einer Luftfeuchtigkeit von 26% und einer Bestrahlungsintensität von $0,3 \text{ mW/cm}^2$

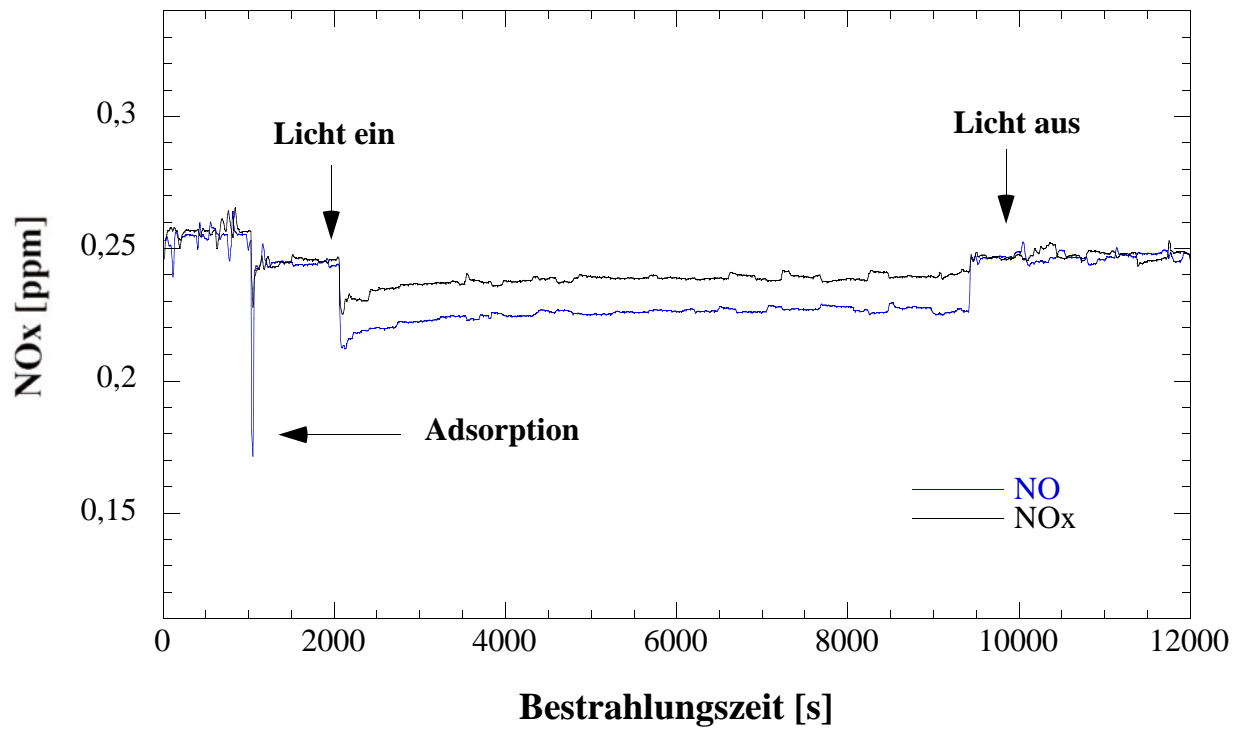
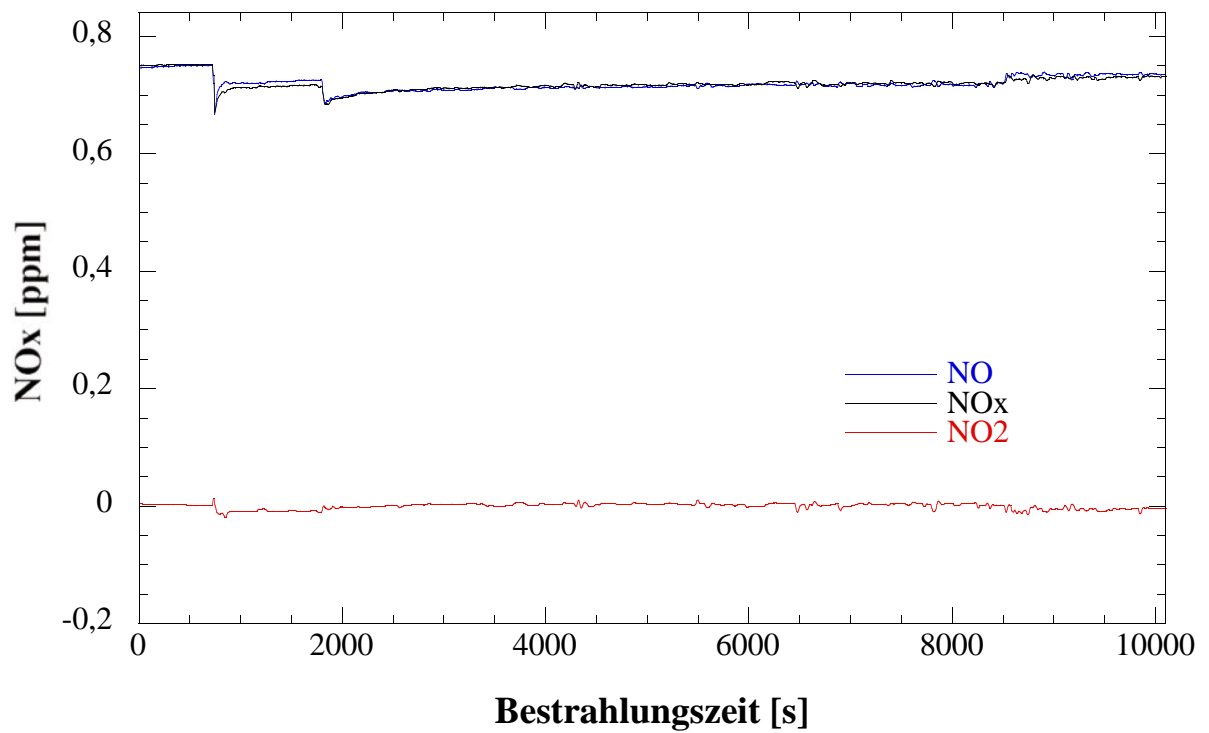
Bei dieser Messreihe wurde der Probekörper (15) bei vier verschiedenen NO-Konzentrationen vermessen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,75 ppm und 1,5 ppm). Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1.

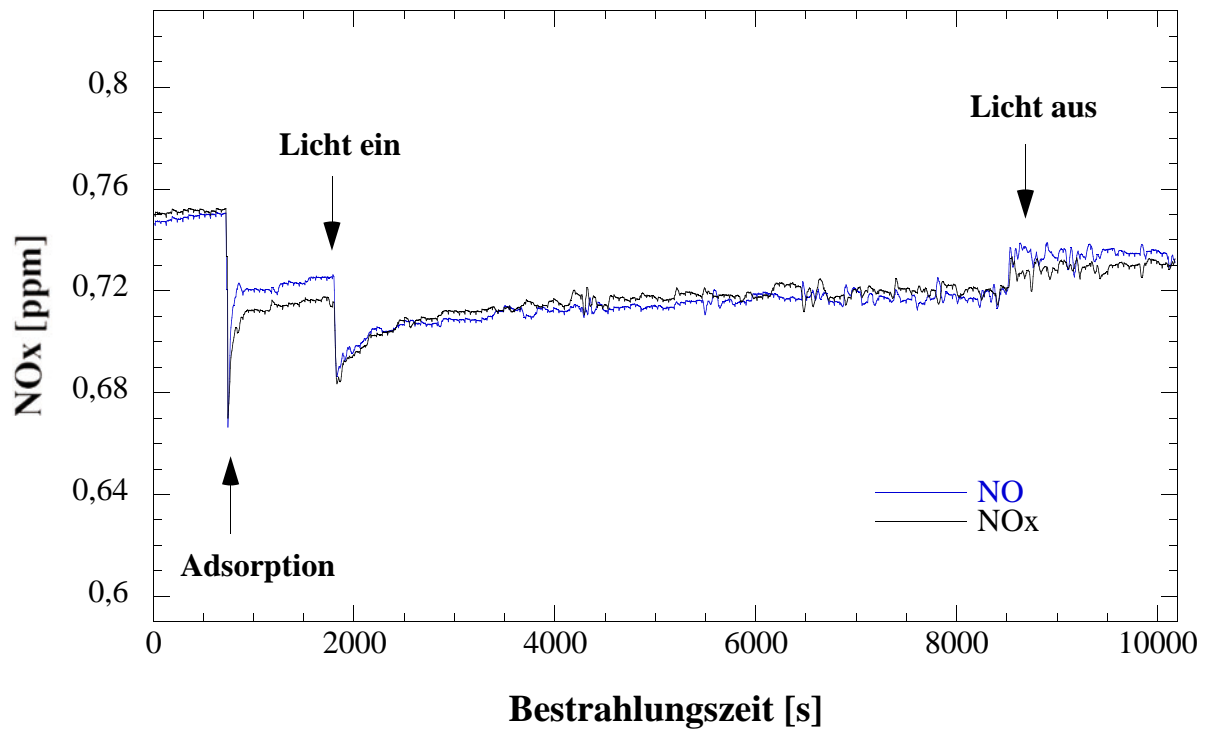
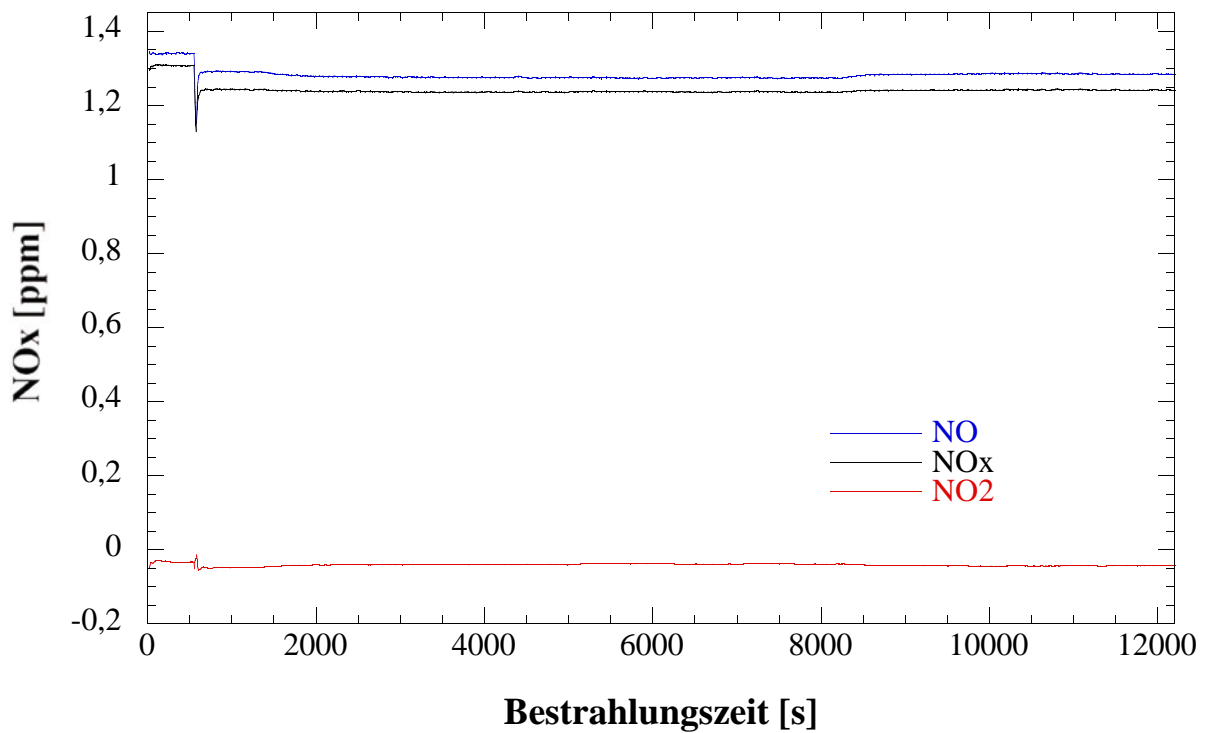
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

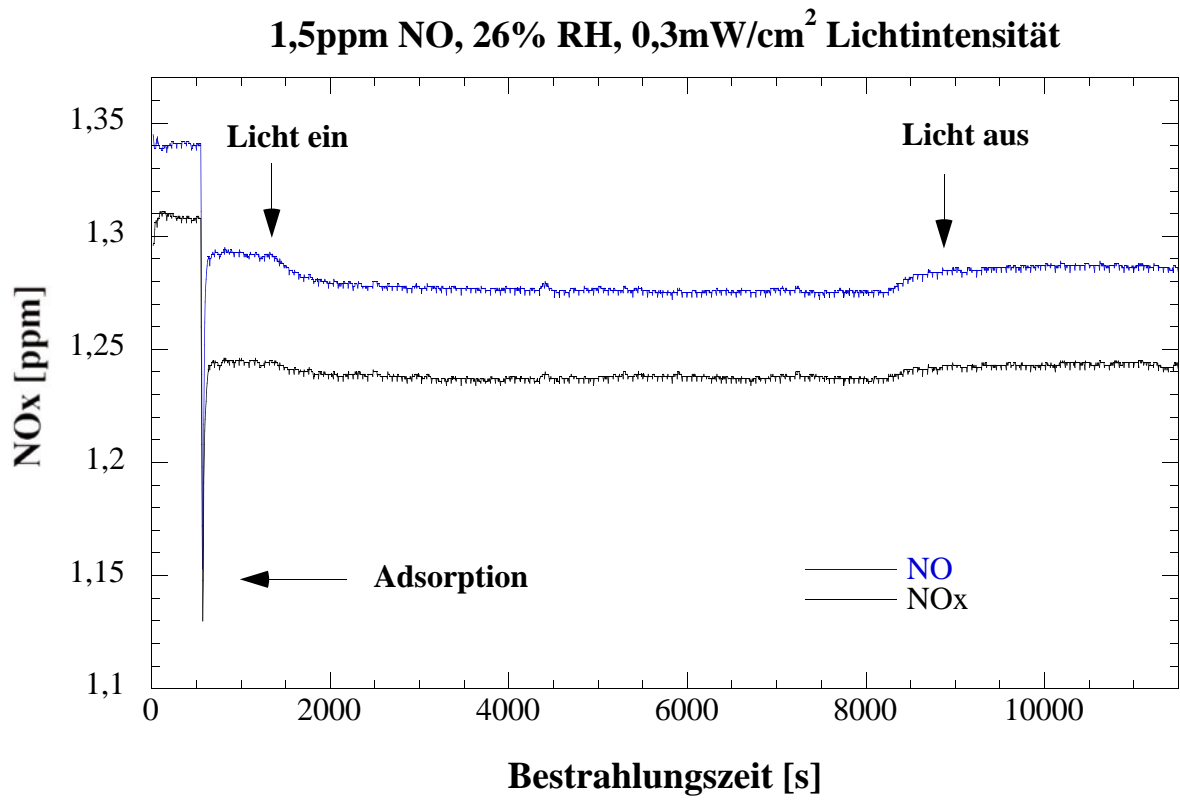
Ergebnisse:



0,1ppm NO, 26% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität**0,25ppm NO, 26% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität**

0,25ppm NO, 26% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität**0,75ppm NO, 26% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität**

0,75ppm NO, 26% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität**1,5ppm NO, 26% RH, 0,3mW/cm² Lichtintensität**



Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb:NO-Eingangskonz.: 99,1 ppbNO-Ausgangskonz.: 80,5 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,081 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0124 \text{ ppb}^{-1}}$$

250 ppb:NO-Eingangskonz.: 245,2 ppbNO-Ausgangskonz.: 225,5 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,074 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0044 \text{ ppb}^{-1}}$$

750 ppb:NO-Eingangskonz.: 731,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 715,8 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,098 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00139 \text{ ppb}^{-1}}$$

1500 ppb:NO-Eingangskonz.: 1284 ppbNO-Ausgangskonz.: 1275 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,166 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00078 \text{ ppb}^{-1}}$$

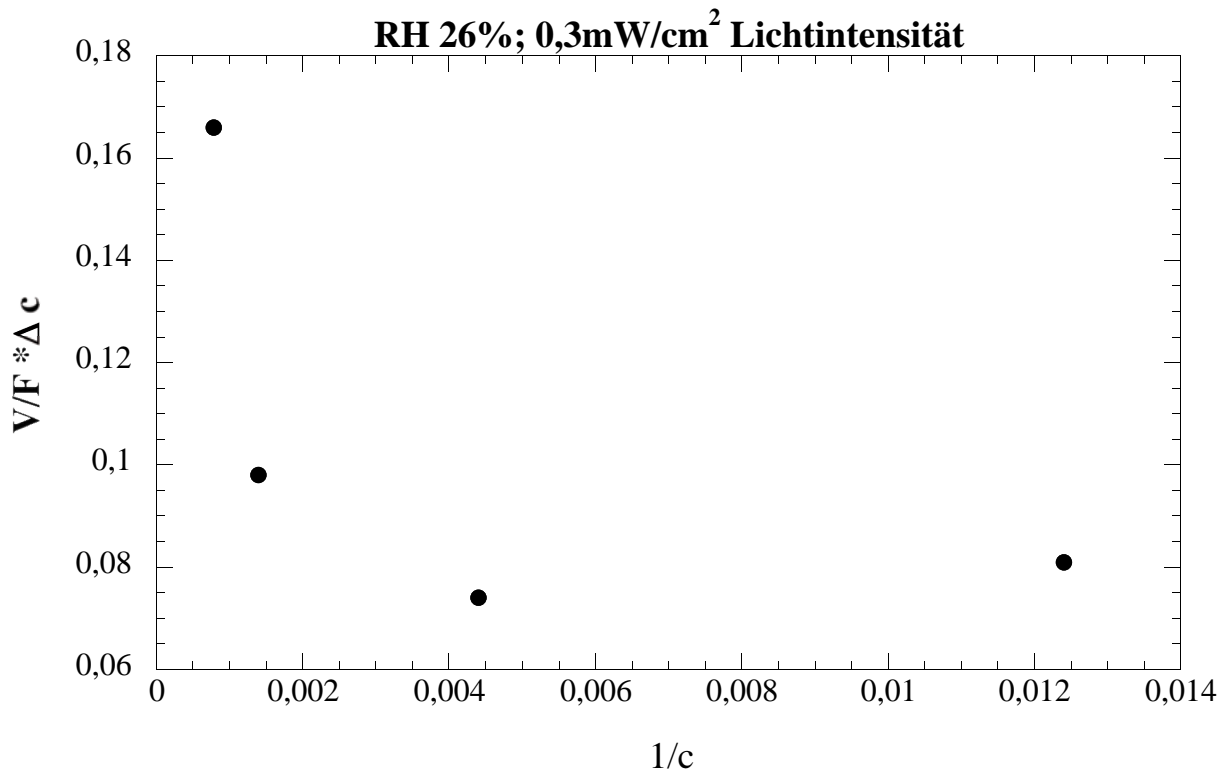
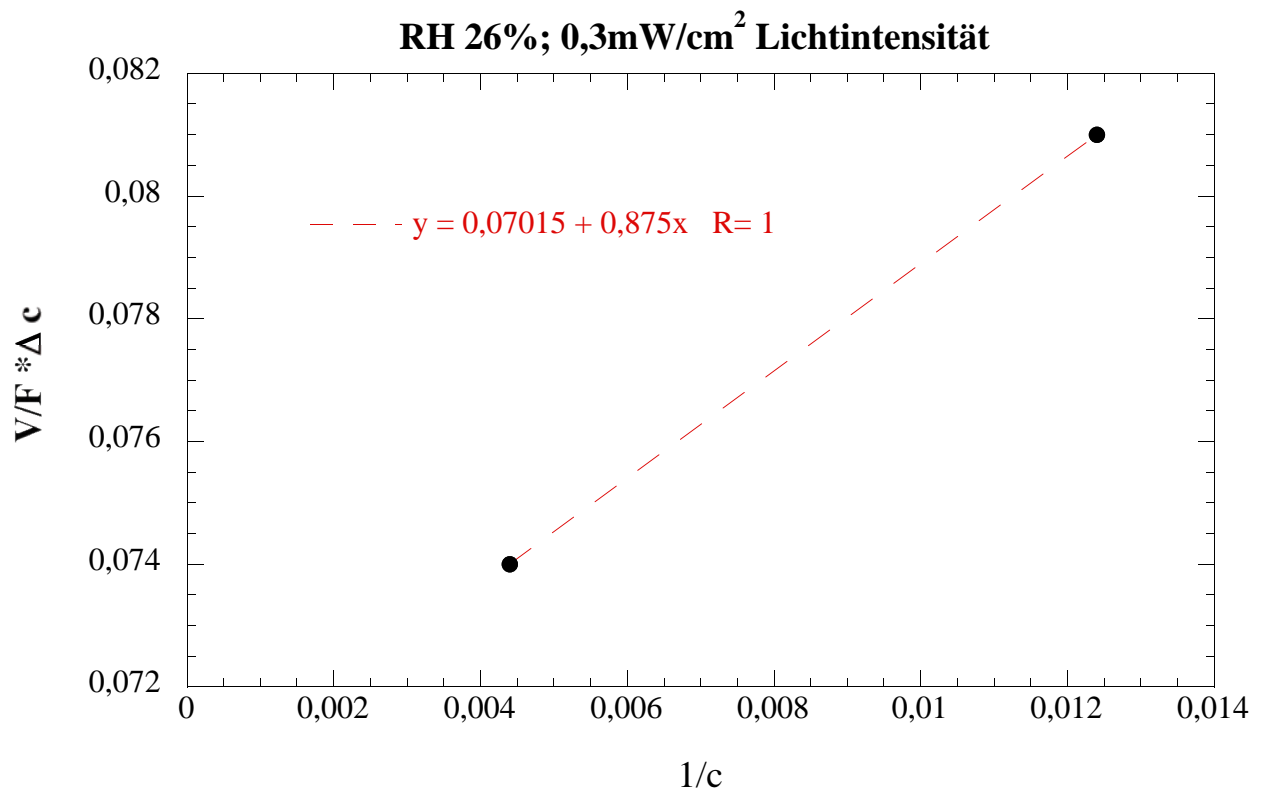
Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{0,87 \text{ s}}$

$$k_{\text{pk}} = \mathbf{1,15 \text{ s}^{-1}}$$

$$\underline{\text{Depositionsgeschwindigkeit } v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} * (V/S) = \mathbf{1,7 \text{ cm/s}}}$$

Die Ermittlung der Ausgleichsgerade erfolgte nur durch 2 Messwerte, der Wert der hier ermittelten Depositionsgeschwindigkeit muss deshalb als zu hoch angesehen werden.

Depositionsgeschwindigkeit**Depositionsgeschwindigkeit**

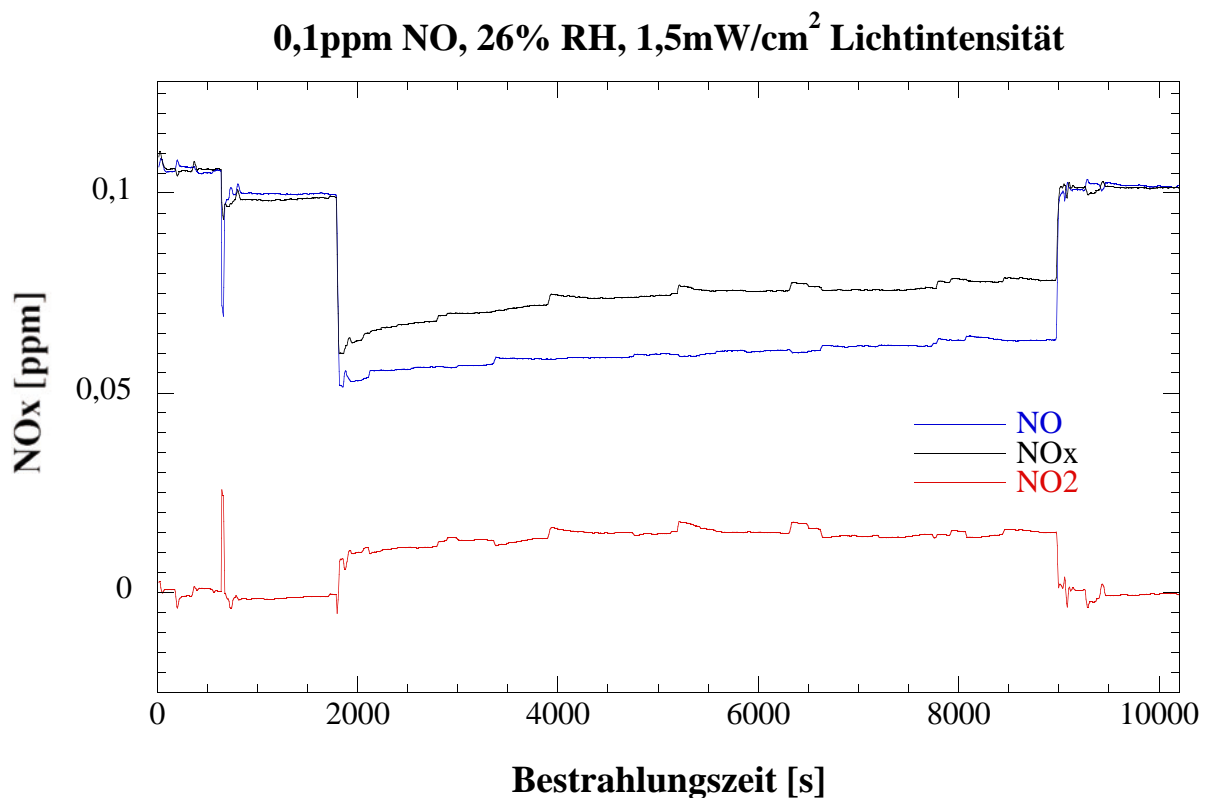
../157

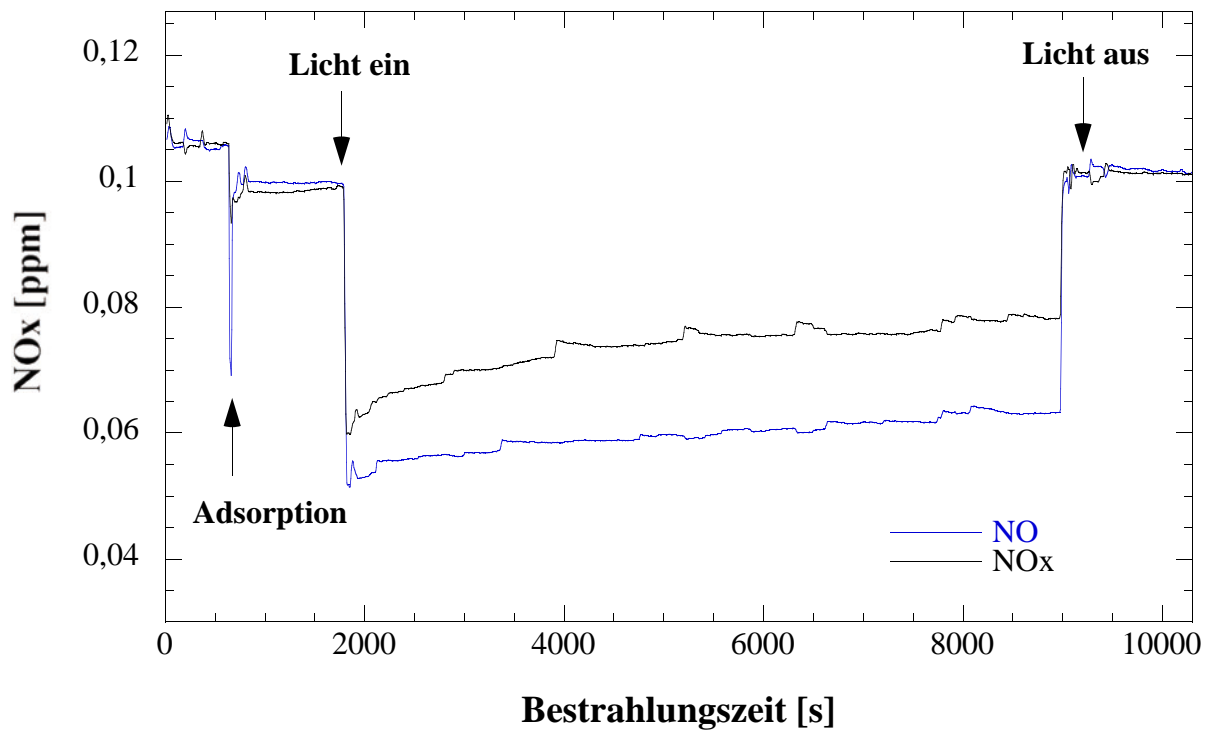
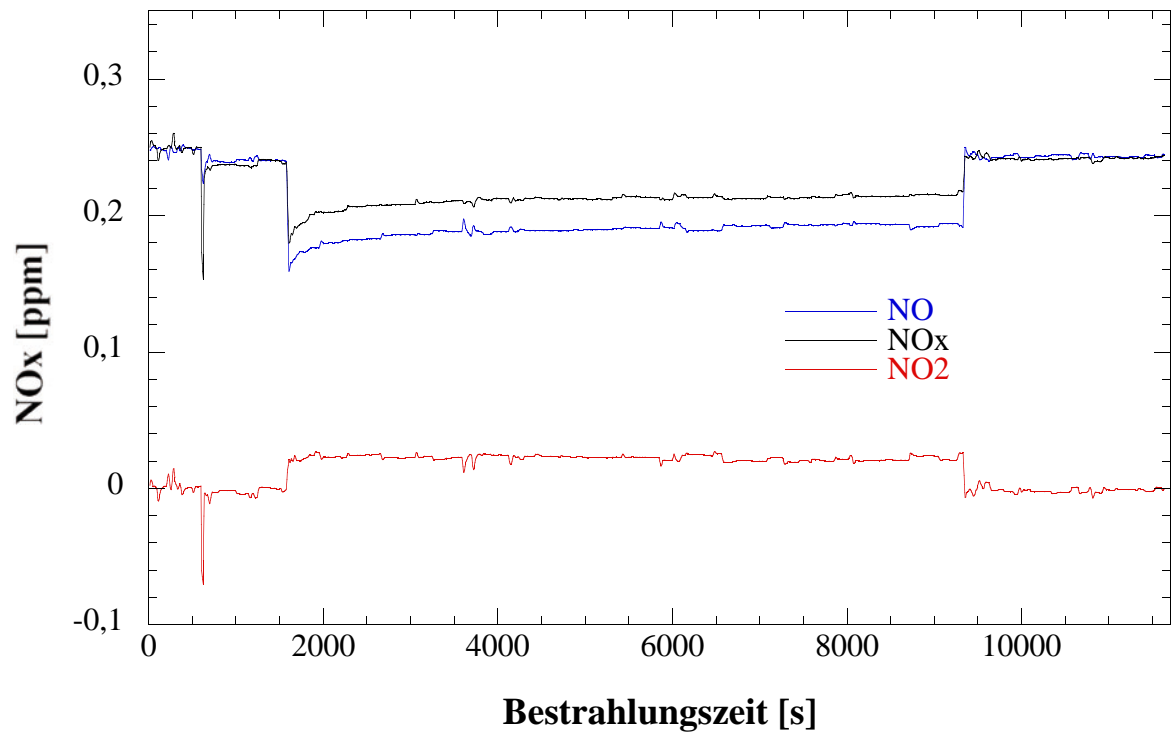
Messreihe 12 (Zusatzmessungen): Variation der NO-Konzentration bei einer Luftfeuchtigkeit von 26% und einer Bestrahlungsintensität von $1,5 \text{ mW/cm}^2$

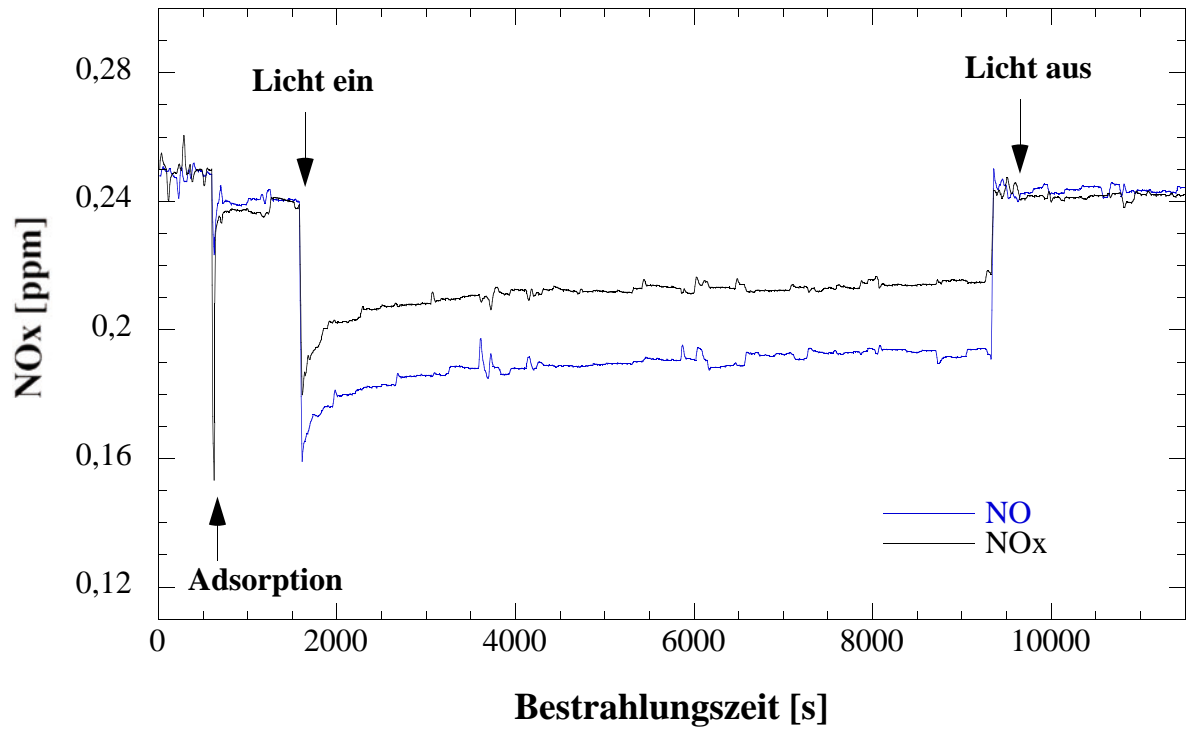
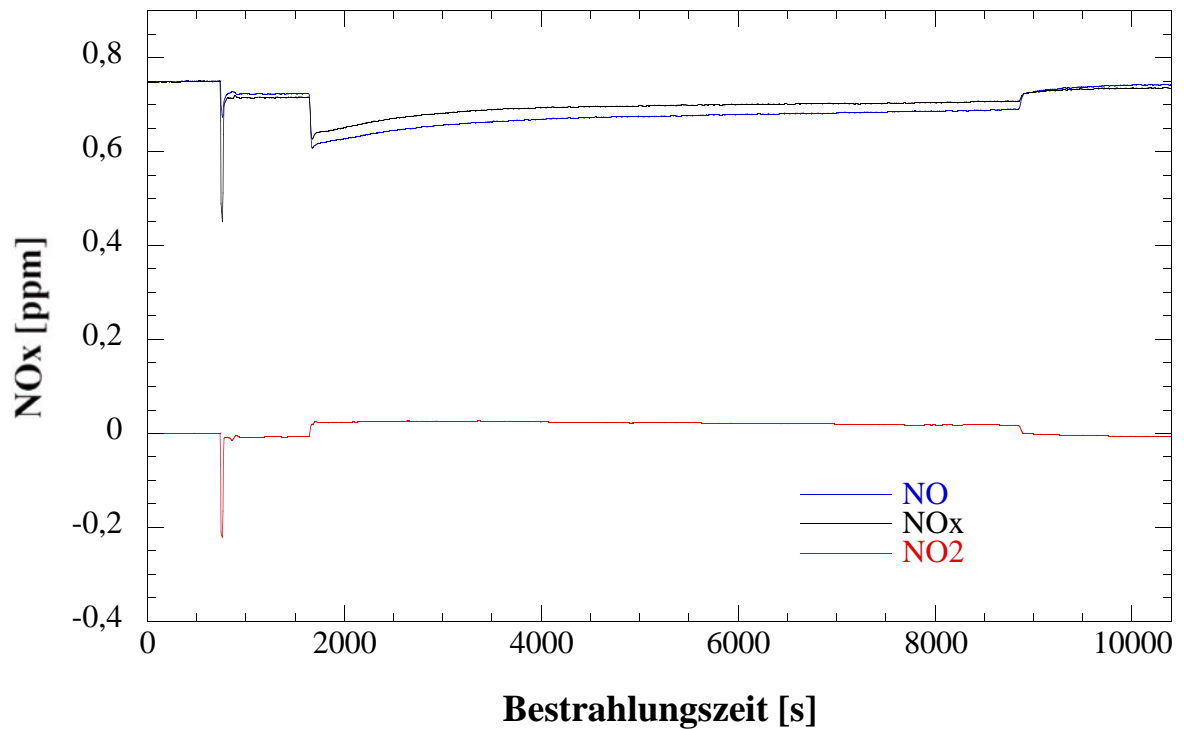
Bei dieser Messreihe wurde der Probekörper (16) bei vier verschiedenen NO-Konzentrationen vermessen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,75 ppm und 1,5 ppm). Alle übrigen Messparameter entsprachen der ISO-Norm 22197-1.

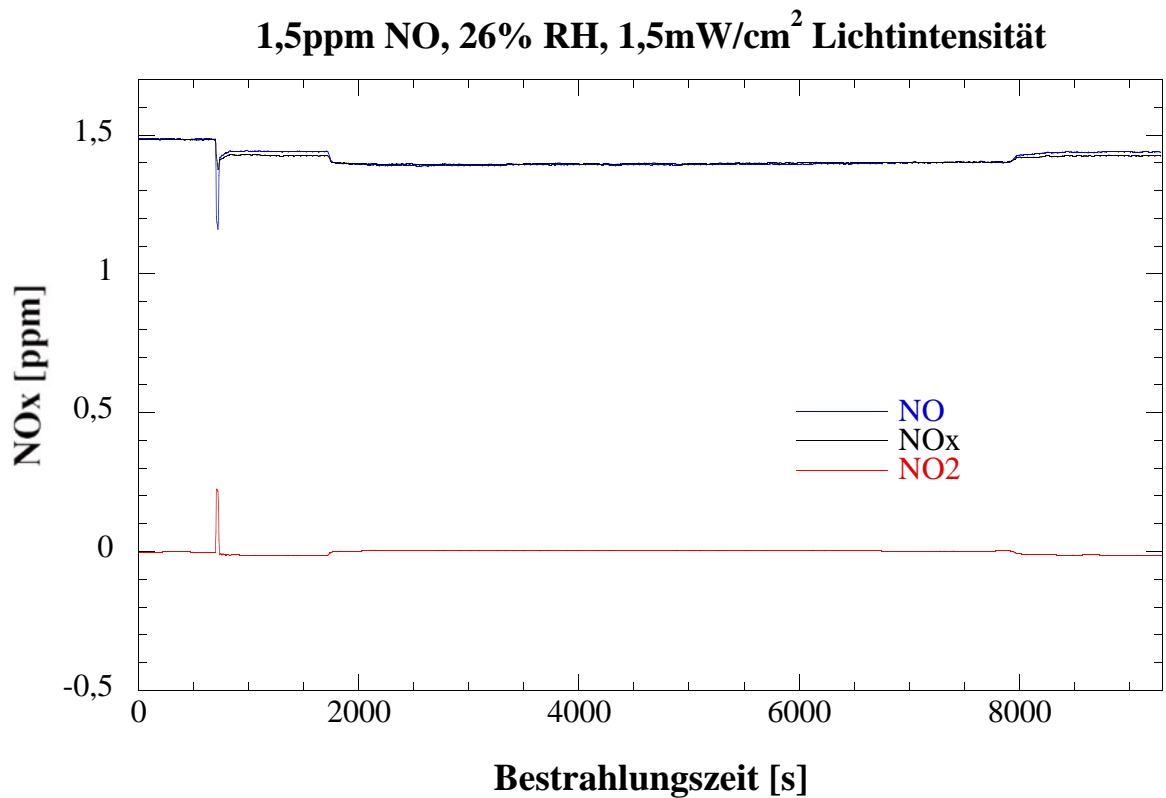
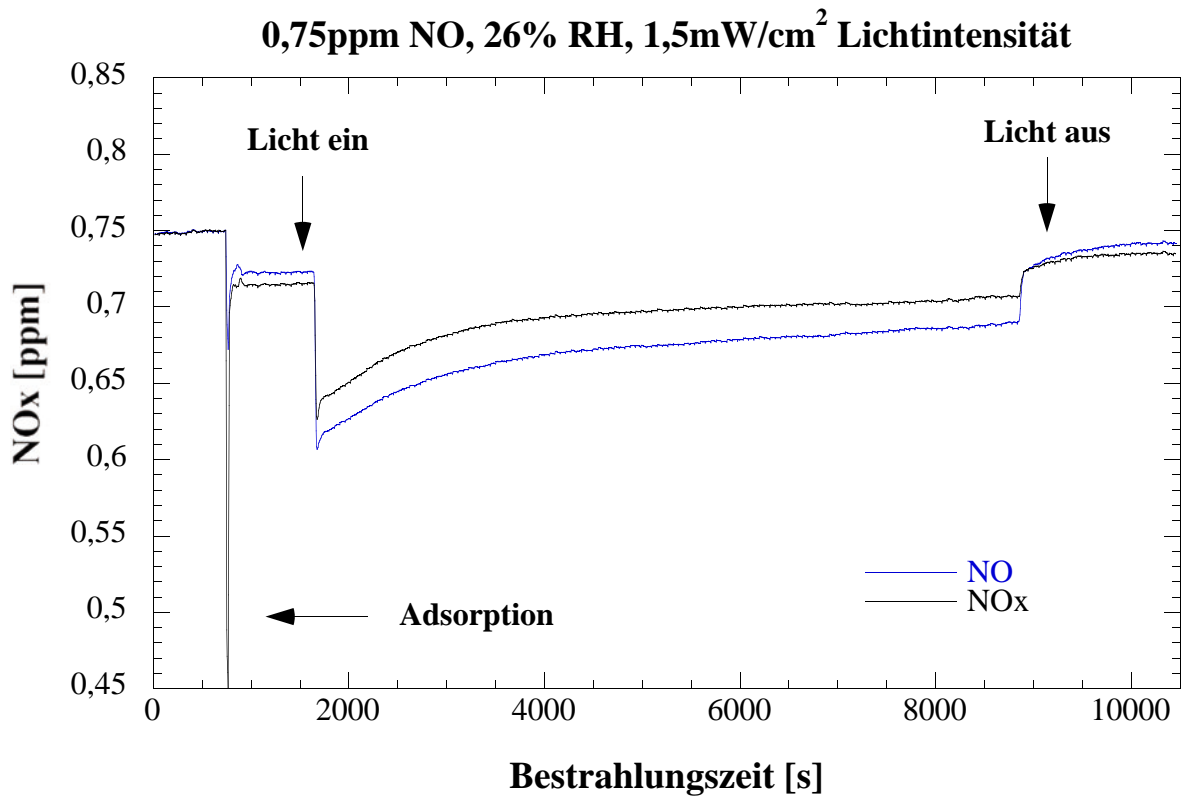
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

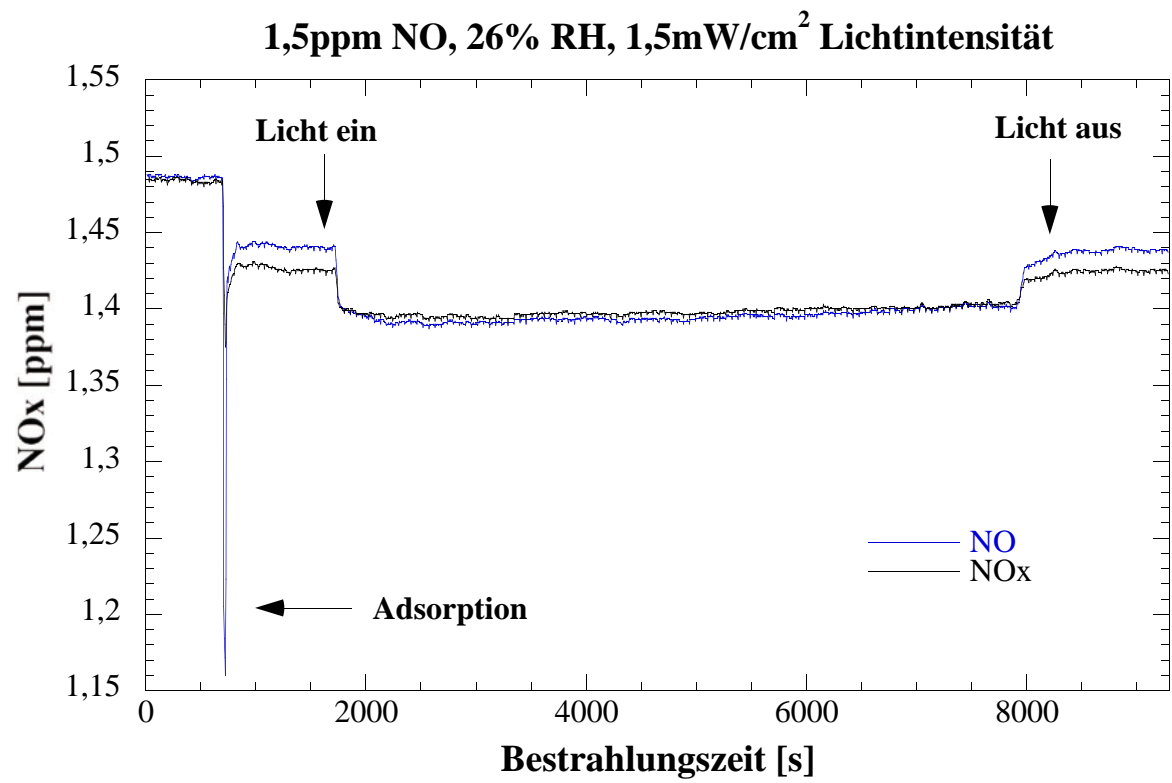
Ergebnisse:



0,1ppm NO, 26% RH, 1,5mW/cm² Lichtintensität**0,25ppm NO, 26% RH, 1,5mW/cm² Lichtintensität**

0,25ppm NO, 26% RH, 1,5mW/cm² Lichtintensität**0,75ppm NO, 26% RH, 1,5mW/cm² Lichtintensität**





Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten ISO-Reaktor (entspricht den Abmessungen eines Reaktors nach ISO 22197) beträgt das Reaktorvolumen V 75 cm^3 ($30\text{cm} \cdot 5\text{cm} \cdot 0,5\text{cm}$). Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 1,5 \text{ s}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) \cdot (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S)$$

Im ISO-Reaktor beträgt $V/S = 1,5 \text{ cm}$ ($75 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb:NO-Eingangskonz.: 101,5 ppbNO-Ausgangskonz.: 63,1 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,039 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0158 \text{ ppb}^{-1}}$$

250 ppb:NO-Eingangskonz.: 244,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 191,8 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,028 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0052 \text{ ppb}^{-1}}$$

750 ppb:NO-Eingangskonz.: 741,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 687,7 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,027 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00145 \text{ ppb}^{-1}}$$

1500 ppb:NO-Eingangskonz.: 1437 ppbNO-Ausgangskonz.: 1402 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{0,043 \text{ s/ppb}}$$

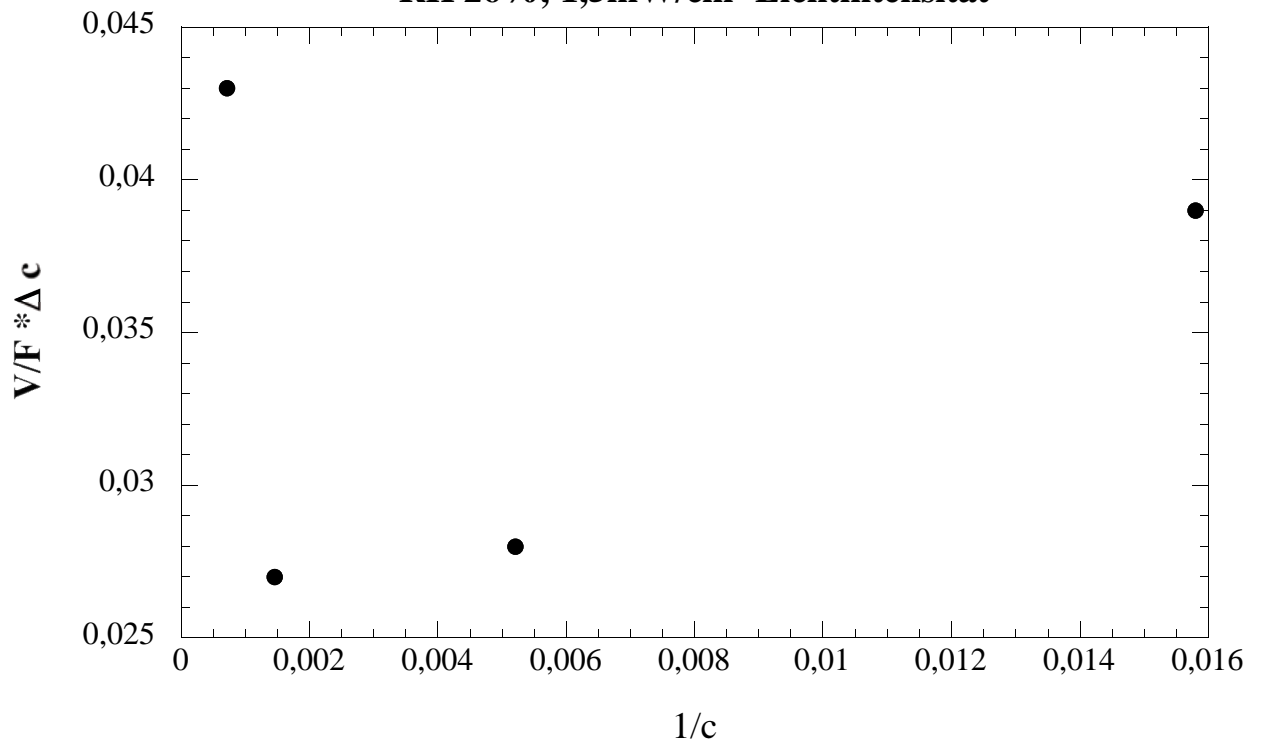
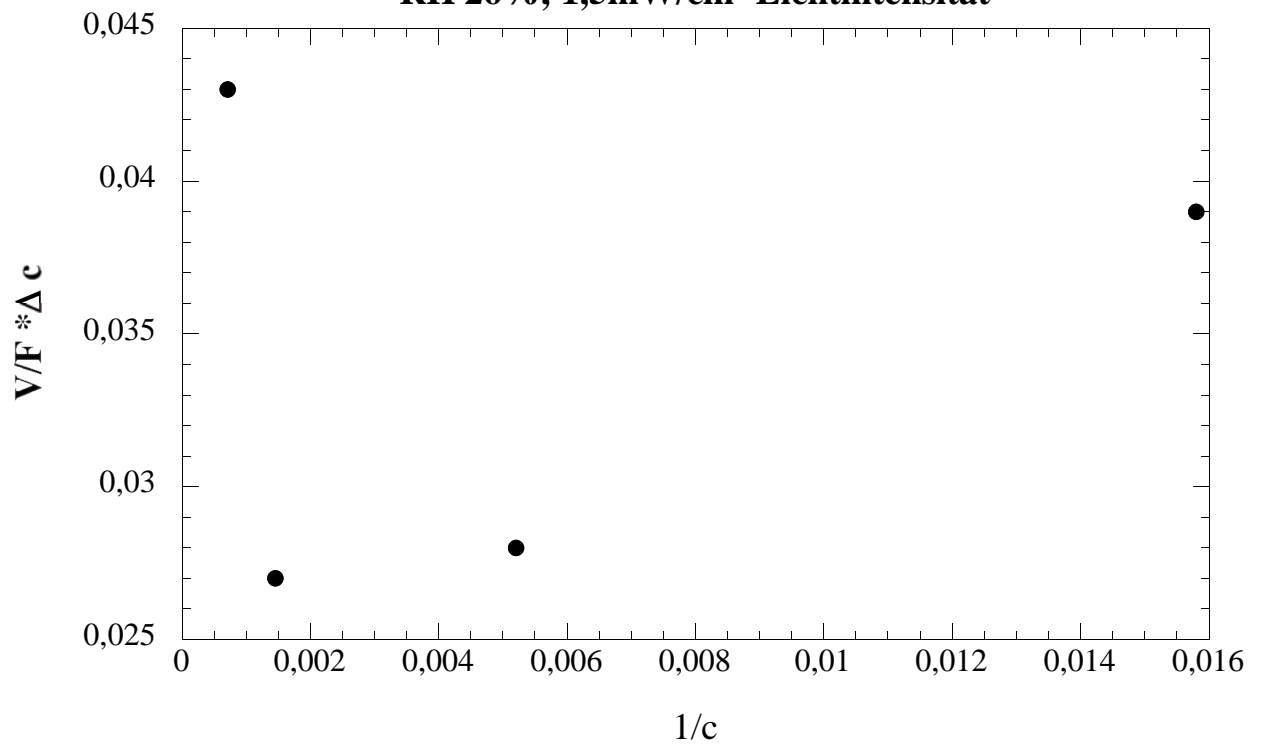
$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00071 \text{ ppb}^{-1}}$$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{0,88 \text{ s}}$

$$k_{\text{pk}} = \mathbf{1,14 \text{ s}^{-1}}$$

$$\underline{\text{Depositionsgeschwindigkeit } v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} * (V/S) = \mathbf{1,7 \text{ cm/s}}}$$

Depositionsgeschwindigkeit**RH 26%; 1,5mW/cm² Lichtintensität****Depositionsgeschwindigkeit****RH 26%; 1,5mW/cm² Lichtintensität**

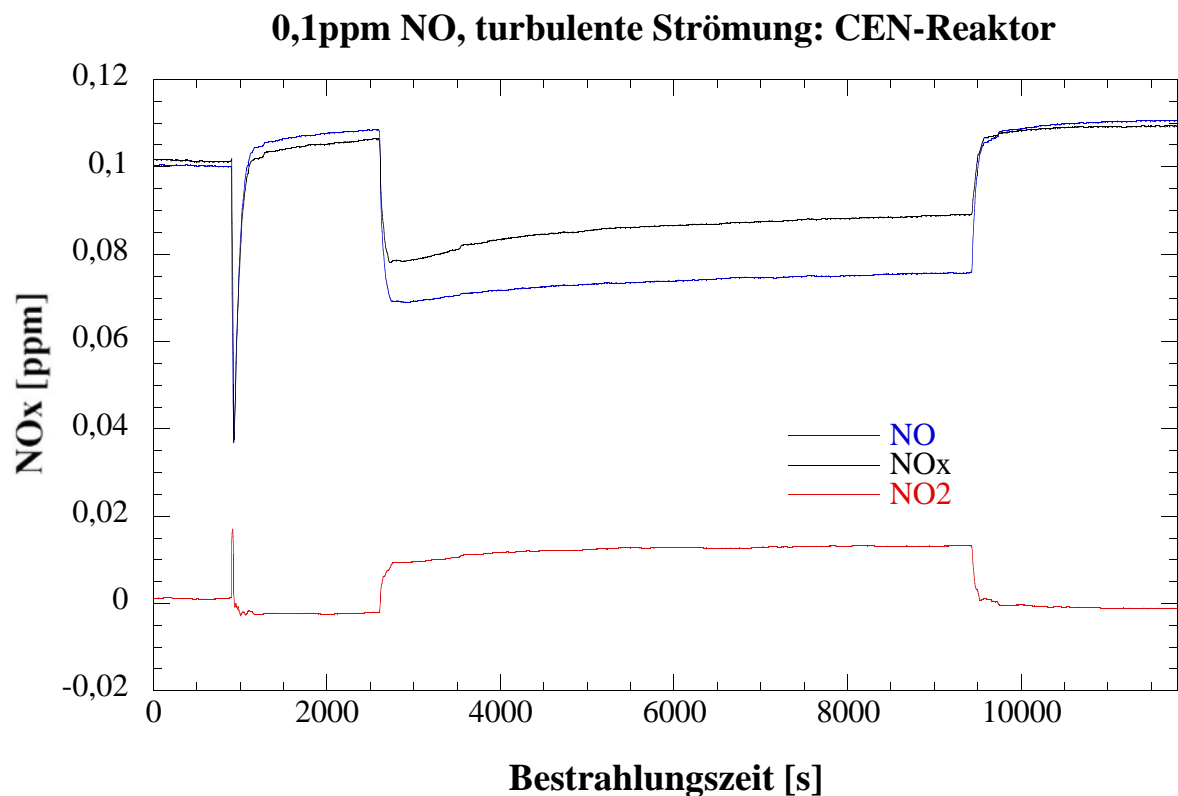
.../165

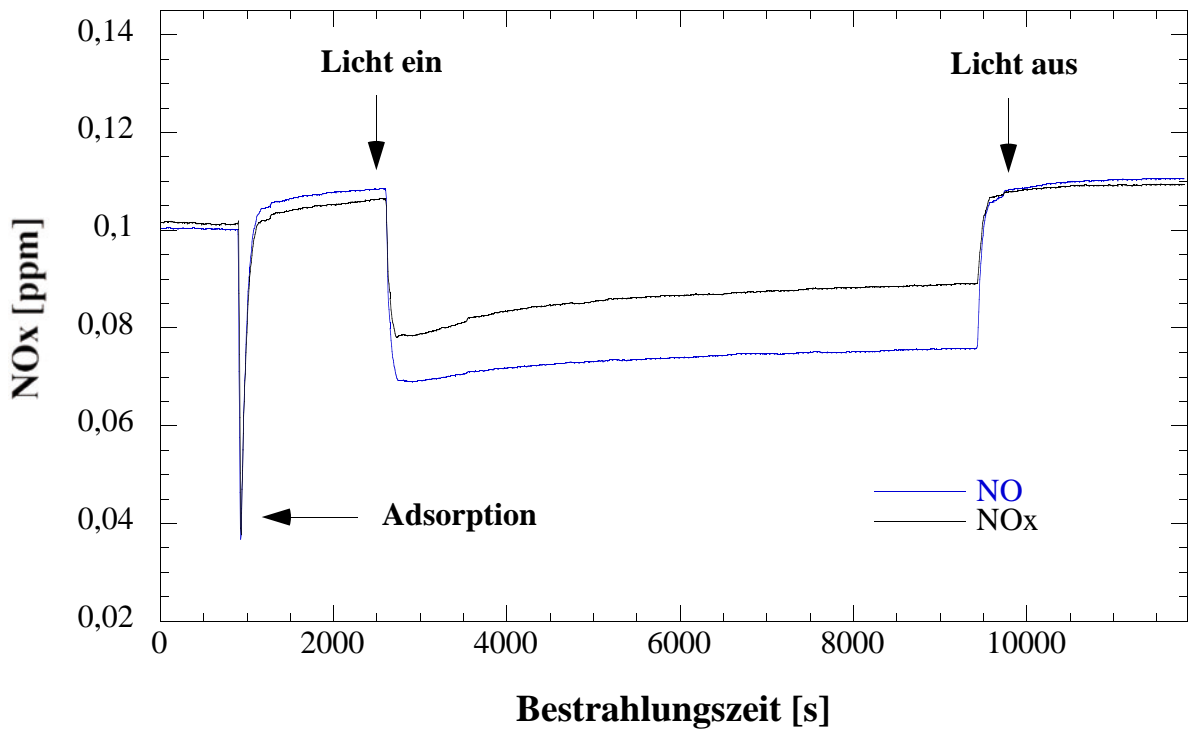
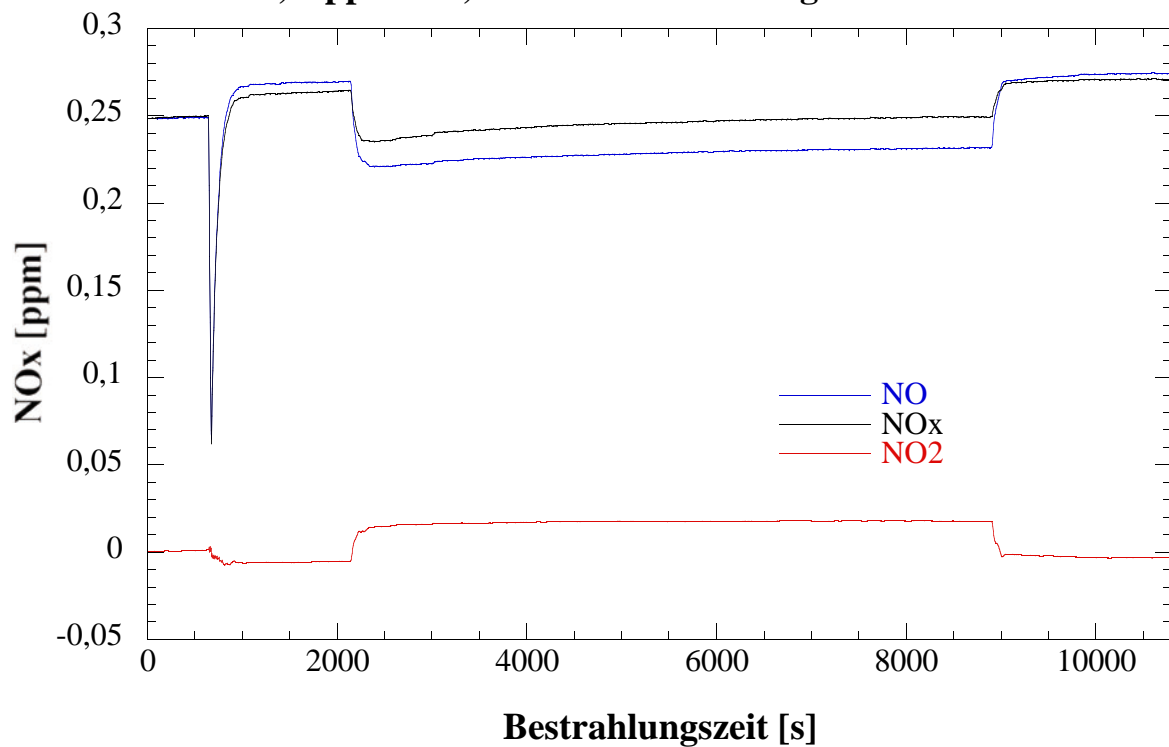
Messreihe 13 (Zusatzmessungen): Variation der NO-Konzentration; Messung im CEN-Reaktor (turbulent; Reaktorvolumen V: 2450 cm³)

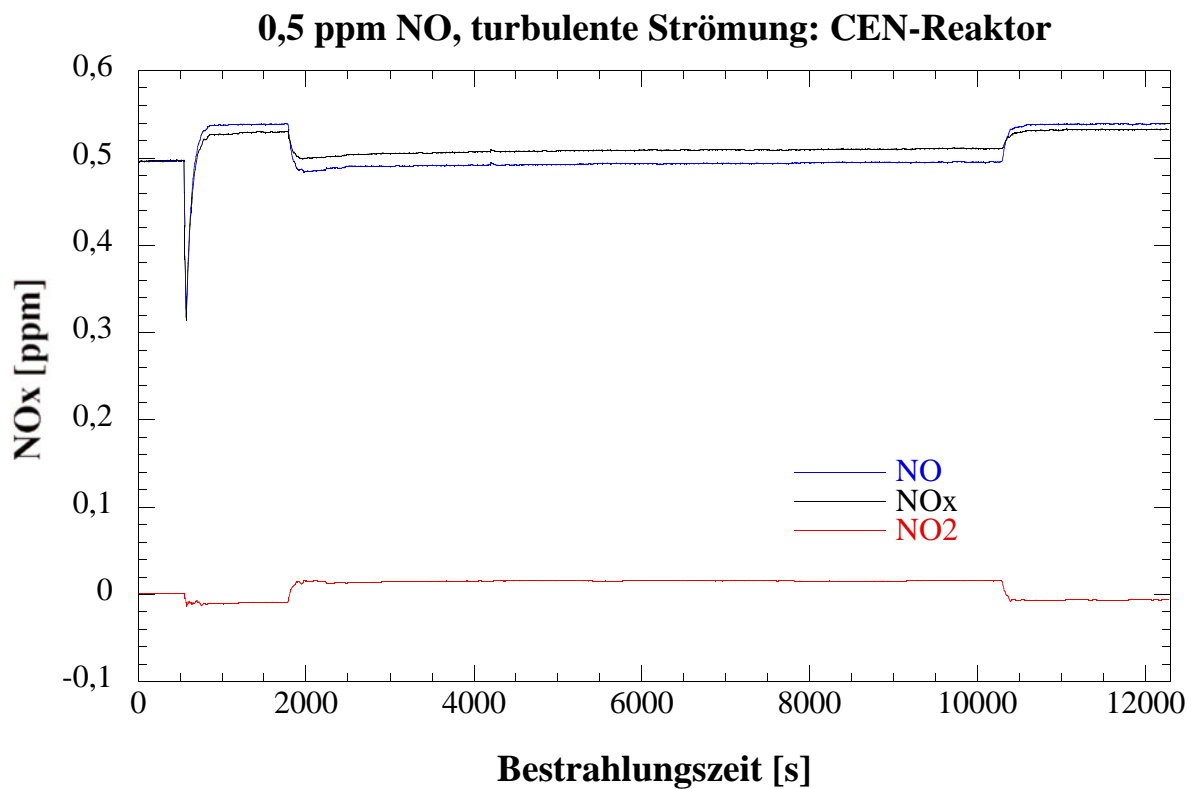
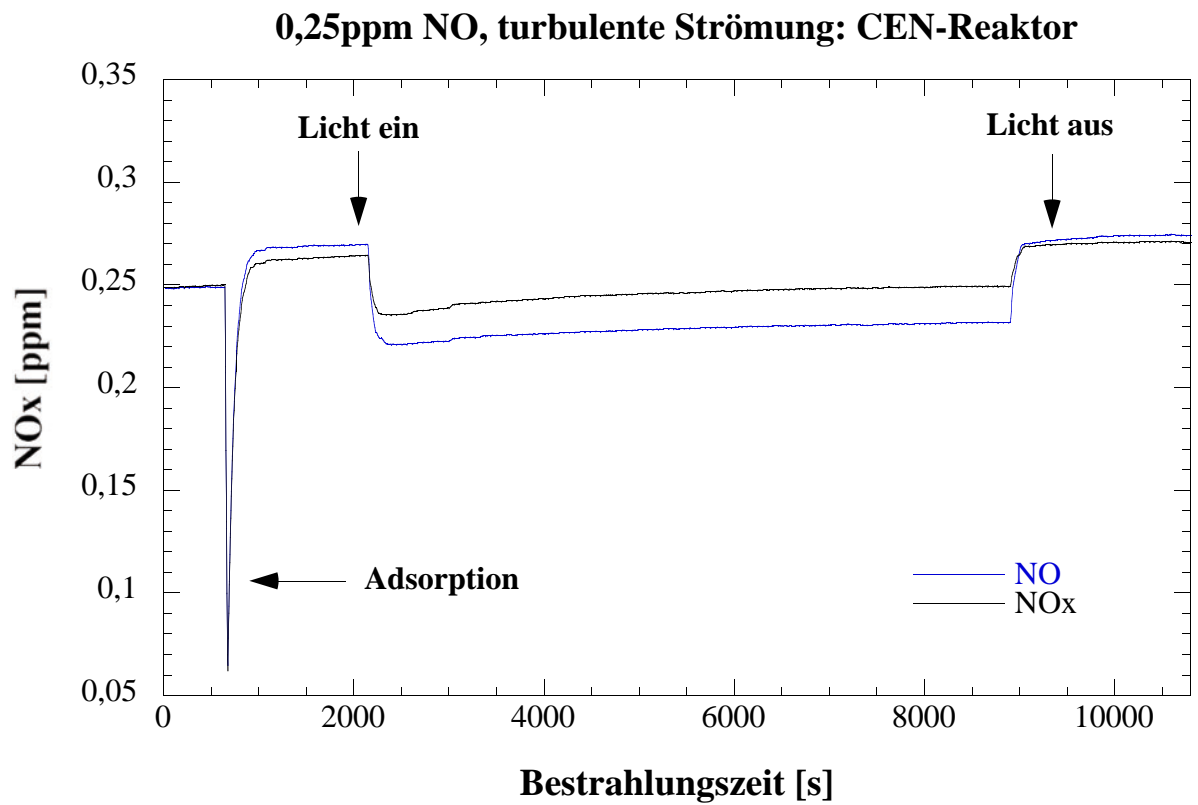
Bei dieser Messreihe wurde der Probekörper (17) bei sechs verschiedenen NO-Konzentrationen vermessen (0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm und 1,5 ppm). Die Luftfeuchtigkeit betrug 48%, die Bestrahlungsintensität 1mW/cm² und die Flussrate 3L/min.

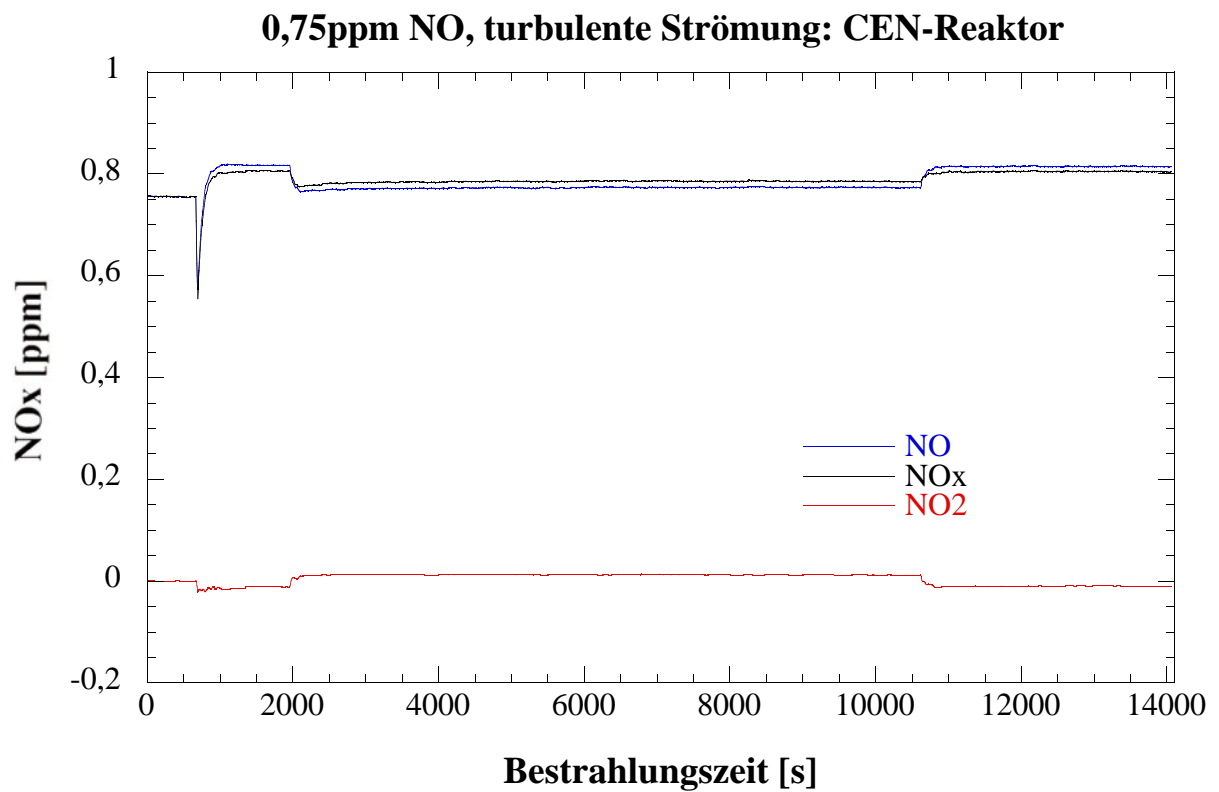
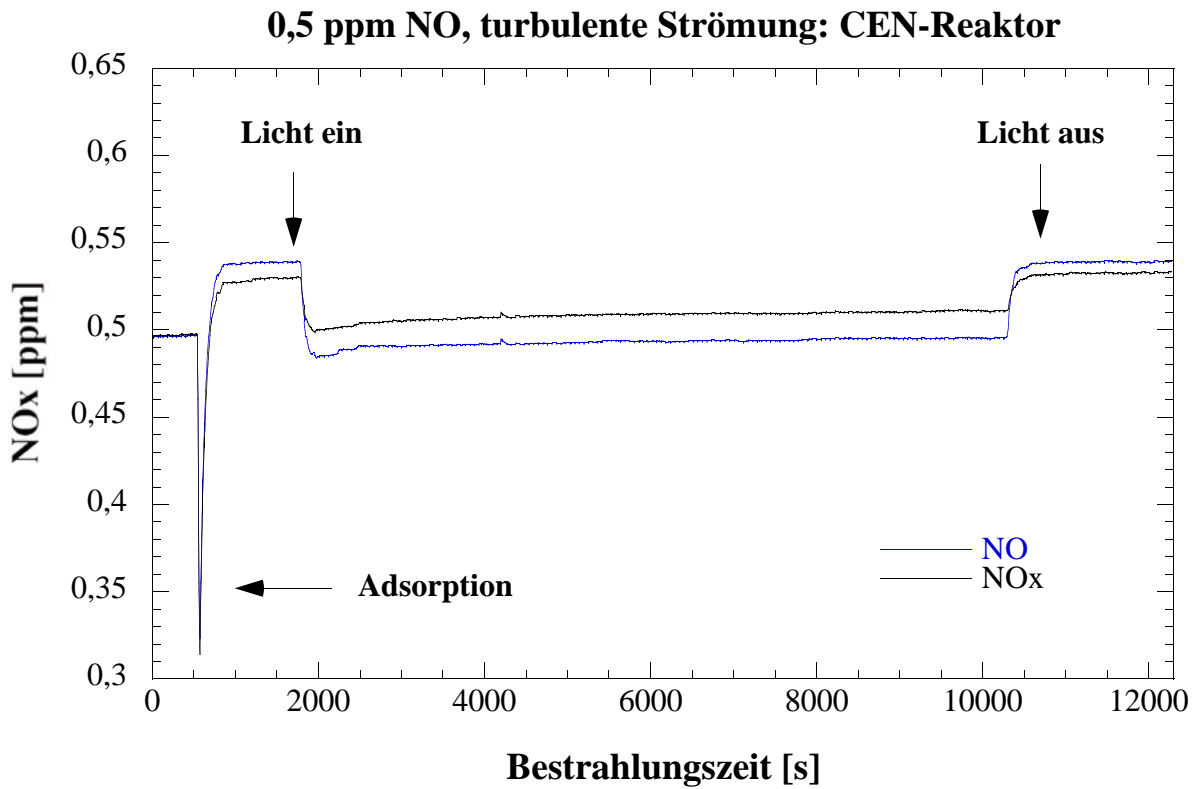
Die Bestrahlungszeit der Probe betrug für jede Messung 2 Stunden.

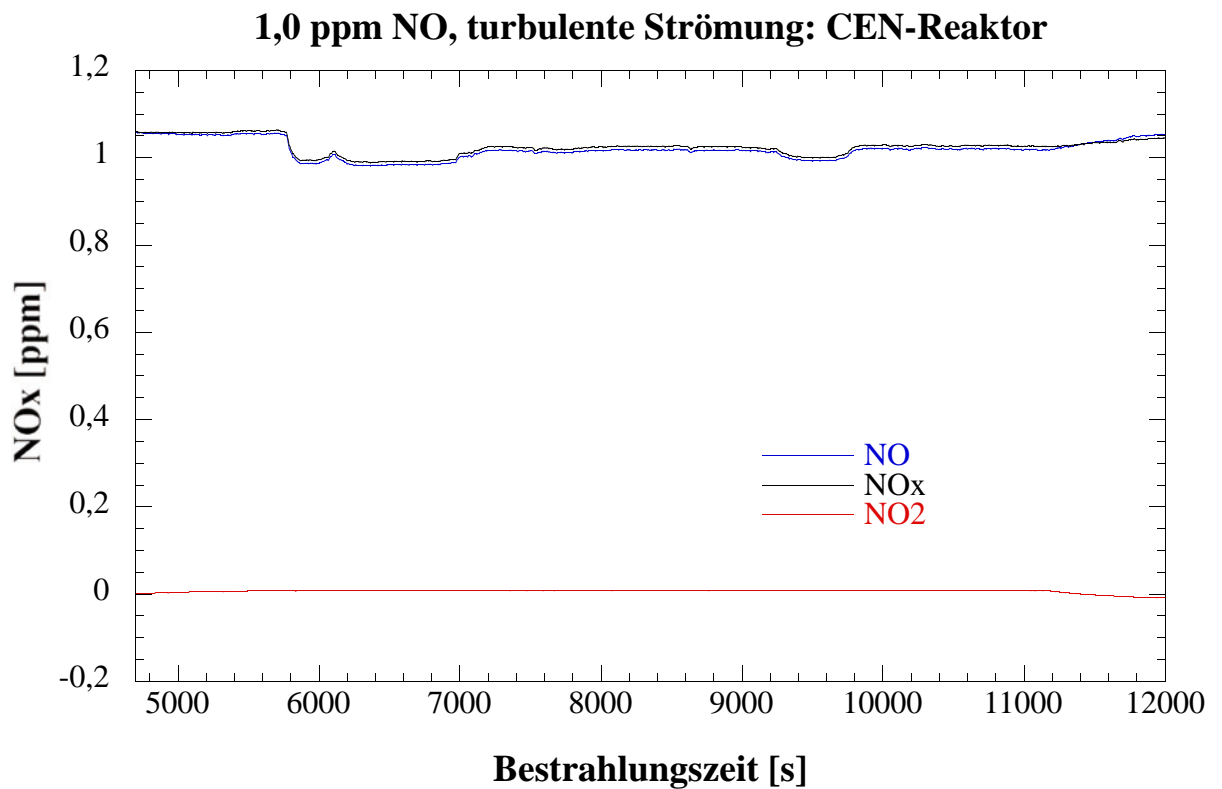
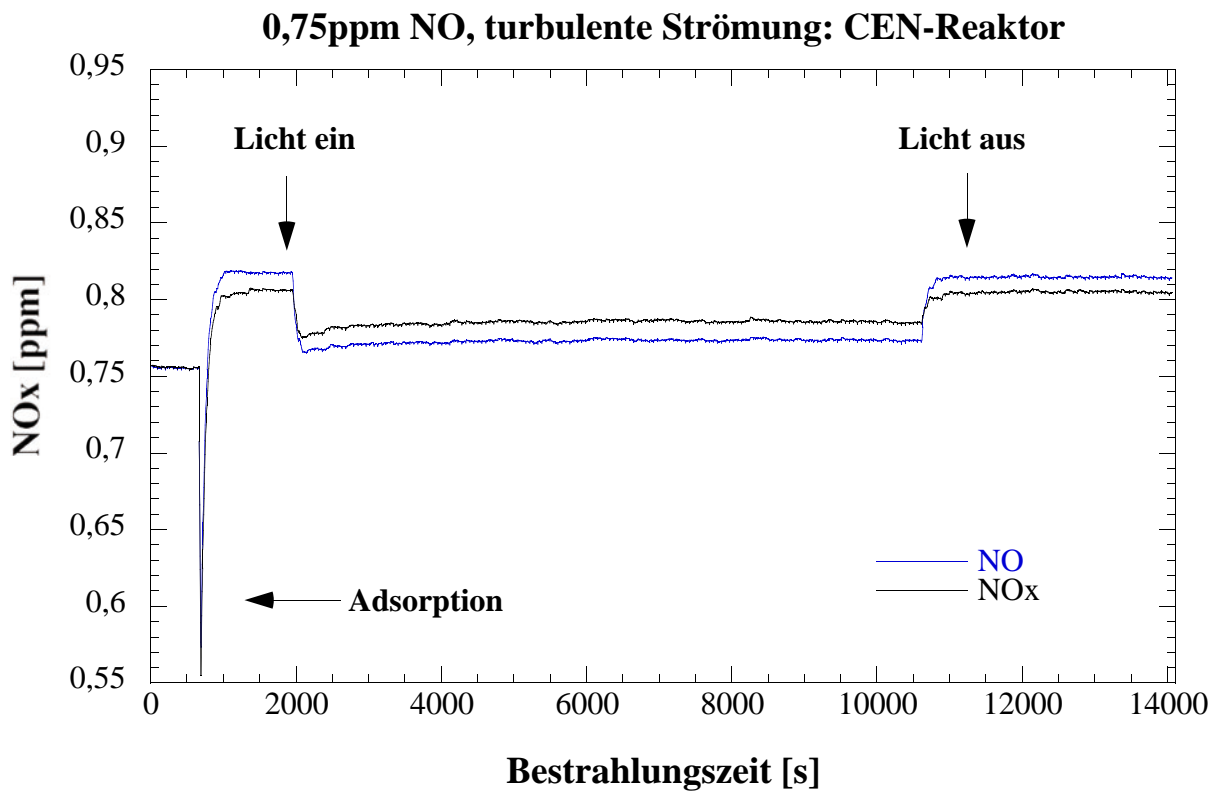
Ergebnisse:



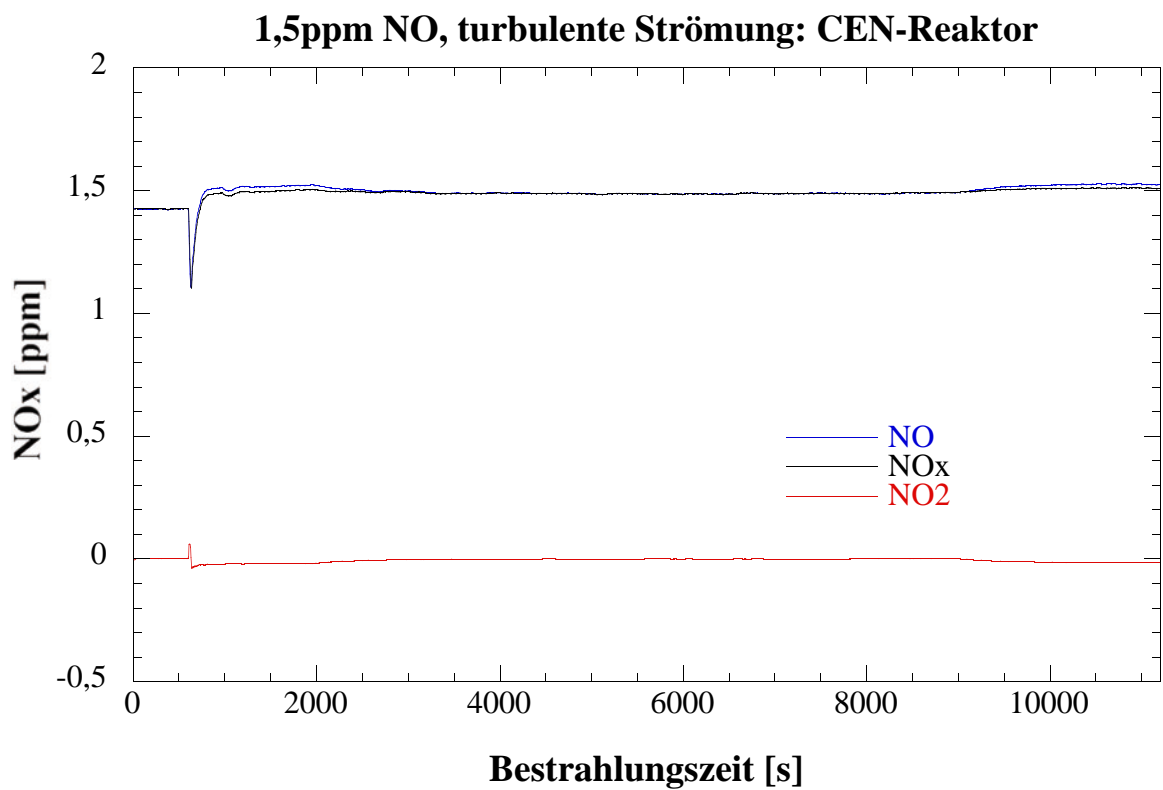
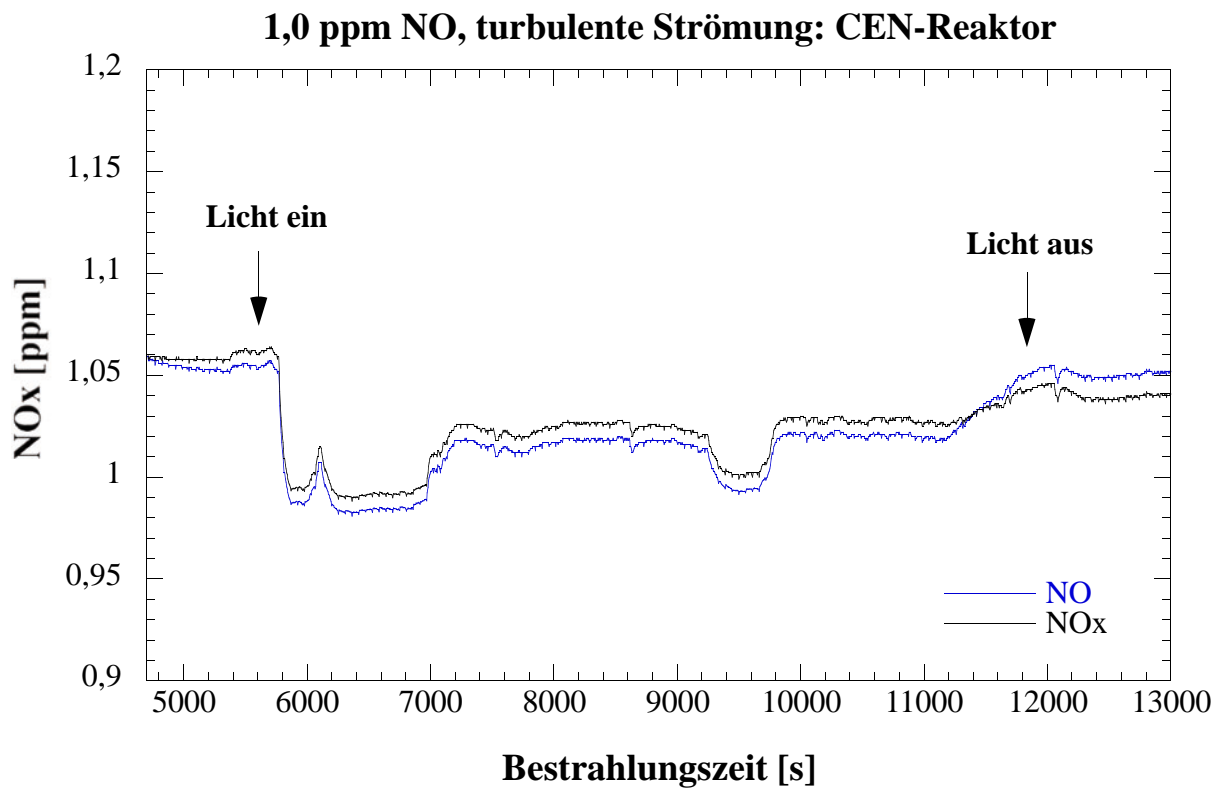
0,1ppm NO, turbulente Strömung: CEN-Reaktor**0,25ppm NO, turbulente Strömung: CEN-Reaktor**

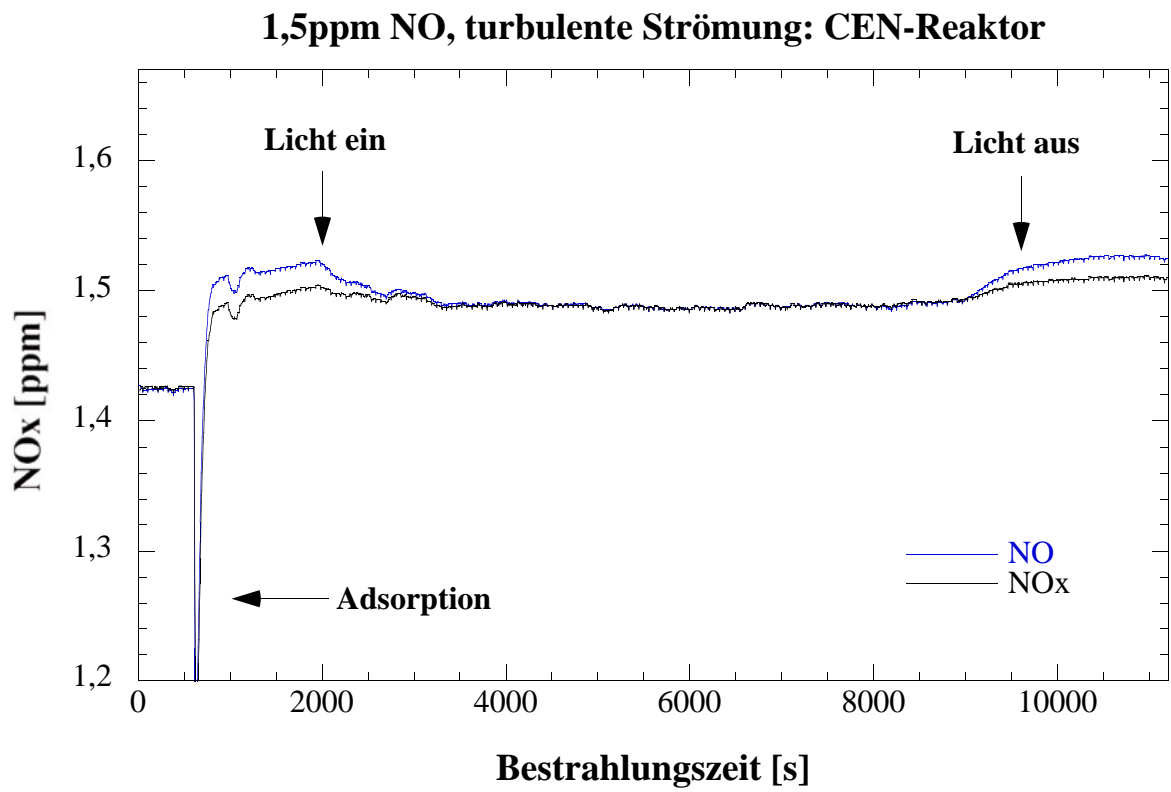






.../170





Auswertung:

Die (bestrahlte) Probengröße S beträgt 50 cm^2 , die kontinuierliche Messapparatur wird mit einer Flussrate F von 3 L/min bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ betrieben. In dem hier verwendeten CEN-Reaktor beträgt das Reaktorvolumen V 2450 cm^3 . Somit beträgt der Quotient aus dem Volumen V und dem Fluss F , also die sogenannte Verweilzeit, $V/F = 49 \text{ s}$ ($2450 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Es wird der Abbau von NO betrachtet, nachdem sich ein Bestrahlungsgleichgewicht eingestellt hat, also am Ende der hier durchgeführten Messungen. Die NO-Konzentration am Ende der Bestrahlungszeit sei c_{aus} , die zugehörige NO-Eingangskonzentration c_{ein} wird nach dem Bestrahlungsende (Dunkelwert) gemessen. Beide Werte werden in ppb angegeben.

Für eine photokatalytische Reaktion gilt (Lit.: DIN-Normenentwurf):

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = (1/k_{\text{pk}}) * (1/c_{\text{aus}}) + \text{const.}$$

Daher wird für jede der bei verschiedenen NO-Eingangskonzentrationen c_{ein} durchgeführten Messungen $V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})$ berechnet und dann als Funktion des Kehrwertes der unter Bestrahlung im Gleichgewicht ermittelten Ausgangskonzentration c_{aus} (also $f(1/c_{\text{aus}})$) aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Auftragung ist: $1/k_{\text{pk}}$. Daraus berechnet sich die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit für jede Messreihe nach:

$$v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} * (V/S)$$

Im CEN-Reaktor beträgt $V/S = 49 \text{ cm}$ ($2450 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Mit diesem Wert muss k_{pk} multipliziert werden, um die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} zu errechnen. Im Folgenden sind die zugehörigen Werte für alle hier durchgeführten Messungen angegeben:

100 ppb CEN:NO-Eingangskonz.: 110,6 ppbNO-Ausgangskonz.: 75,7 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{1,40 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0132 \text{ ppb}^{-1}}$$

250 ppb CEN:NO-Eingangskonz.: 274,2 ppbNO-Ausgangskonz.: 231,5 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{1,15 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0043 \text{ ppb}^{-1}}$$

500 ppb CEN:NO-Eingangskonz.: 539,3 ppbNO-Ausgangskonz.: 495,7 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{1,12 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00201 \text{ ppb}^{-1}}$$

750 ppb CEN:NO-Eingangskonz.: 814,0 ppbNO-Ausgangskonz.: 773,4 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{1,20 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00129 \text{ ppb}^{-1}}$$

1000 ppb CEN:NO-Eingangskonz.: 1051 ppbNO-Ausgangskonz.: 1018 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{1,48 \text{ s/ppb}}$$

$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,0098 \text{ ppb}^{-1}}$$

1500 ppb CEN:NO-Eingangskonz.: 1526 ppbNO-Ausgangskonz.: 1491 ppb

$$V/F(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) = \mathbf{1,40 \text{ s/ppb}}$$

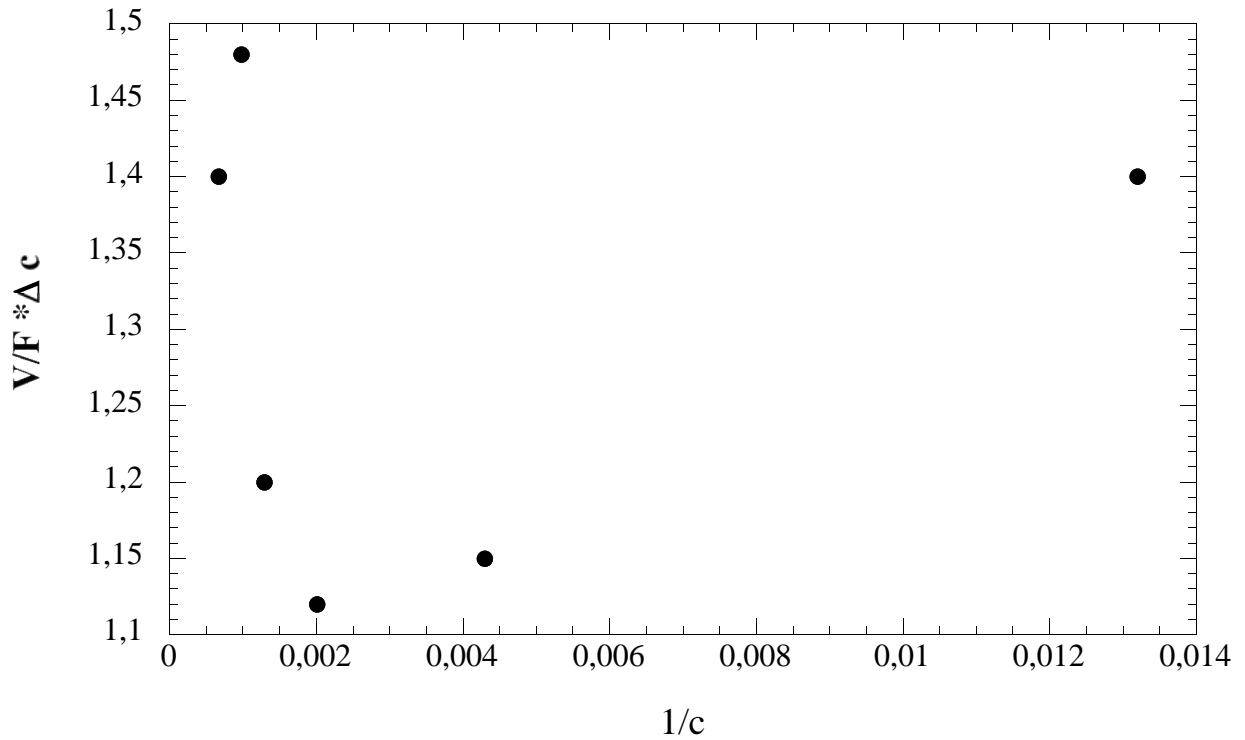
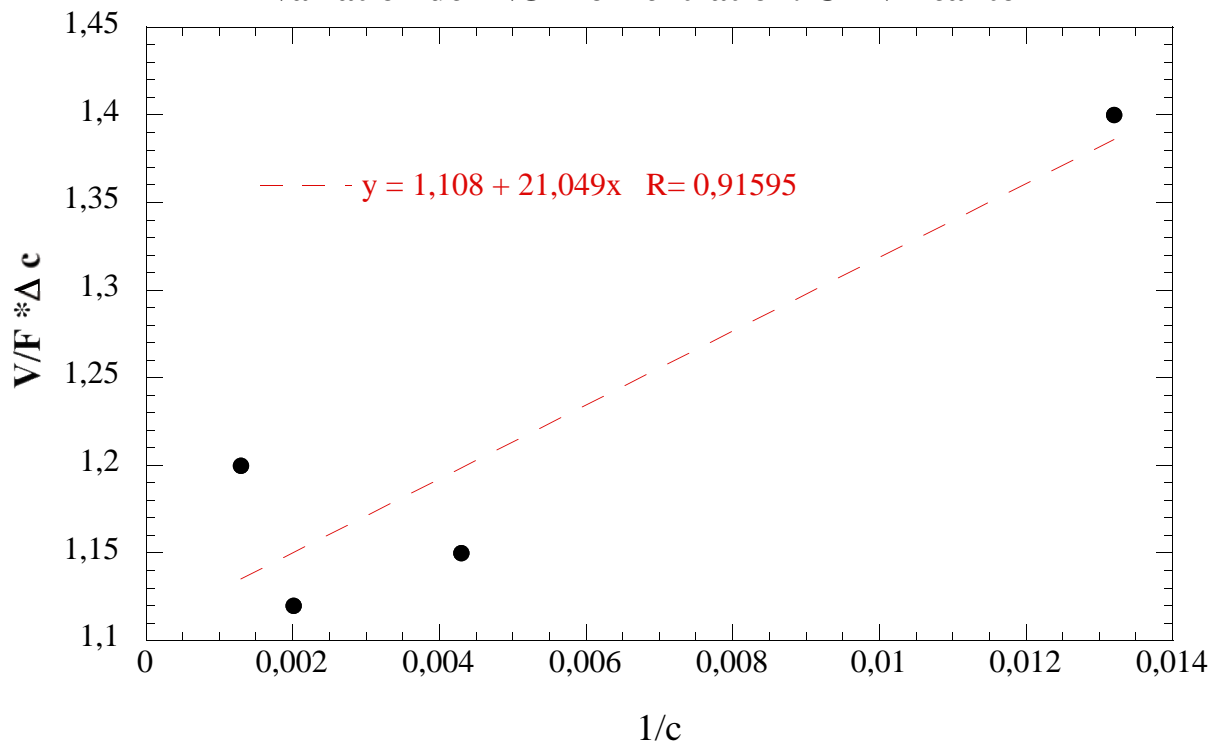
$$1/c_{\text{aus}} = \mathbf{0,00067 \text{ ppb}^{-1}}$$

Die Ermittlung der Steigung erfolgt durch lineare Auftragung (siehe nachstehende Abbildungen):

Steigung $1/k_{\text{pk}} = \mathbf{21,0 \text{ s}}$

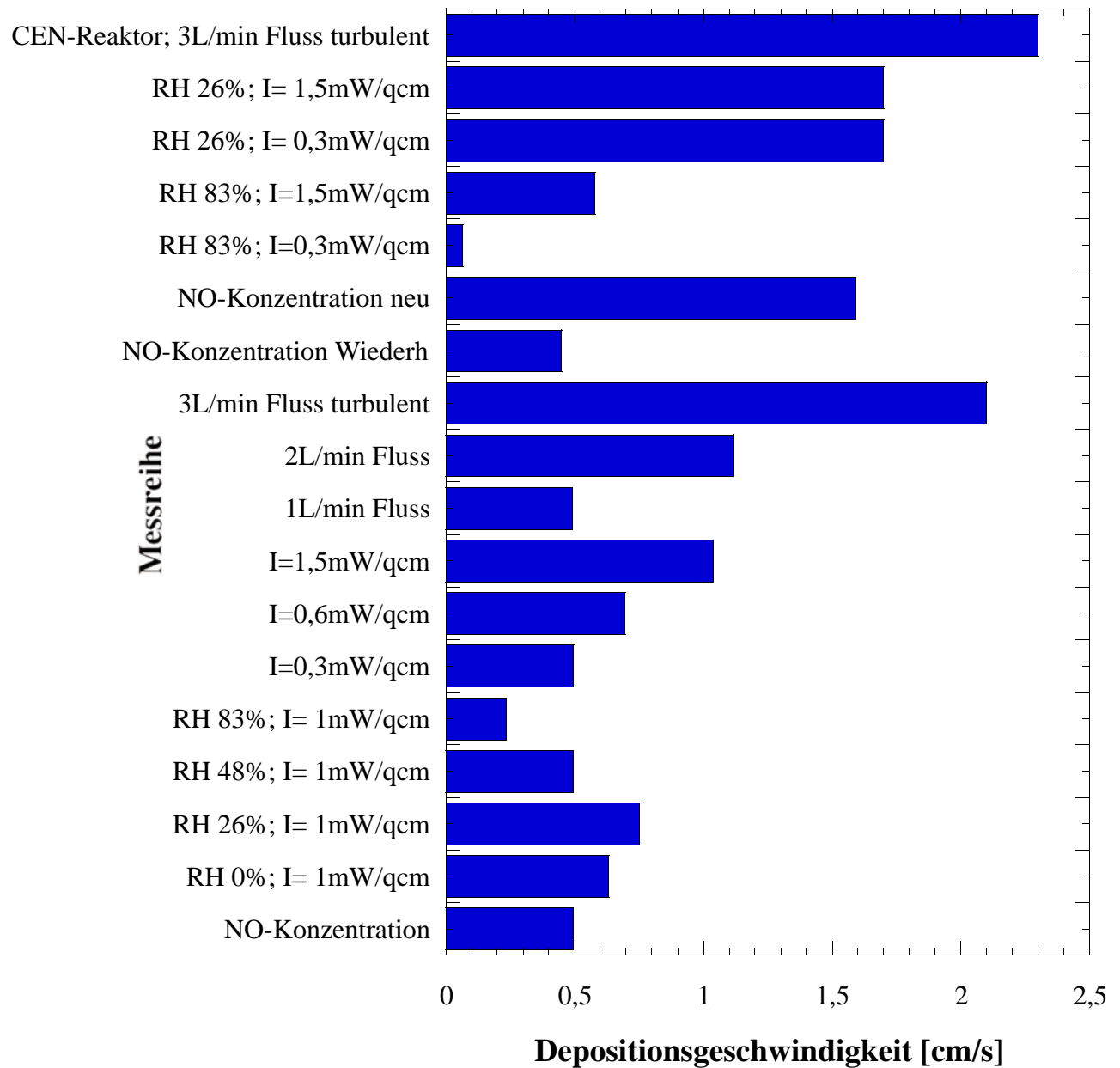
$$k_{\text{pk}} = \mathbf{0,047 \text{ s}^{-1}}$$

Depositionsgeschwindigkeit $v_{\text{dpk}} = k_{\text{pk}} \cdot (V/S) = \mathbf{2,3 \text{ cm/s}}$

Depositionsgeschwindigkeit**Variation der NO-Konzentration: CEN-Reaktor****Depositionsgeschwindigkeit****Variation der NO-Konzentration: CEN-Reaktor**

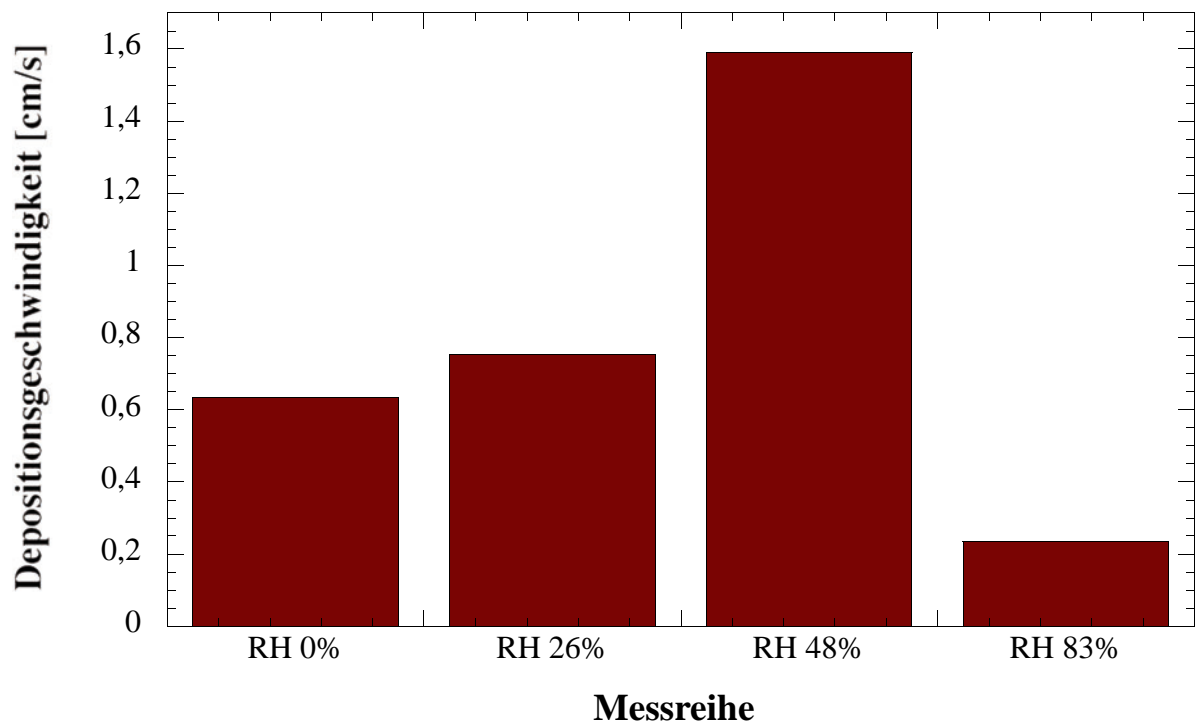
.../175

Die folgende Abbildung zeigt zusammenfassend die ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für alle hier durchgeführten Versuchsreihen (mit Ausnahme der Messreihe zur Reproduzierbarkeit der Untersuchungsergebnisse, bei der keine Depositionsgeschwindigkeit ermittelt wurde).

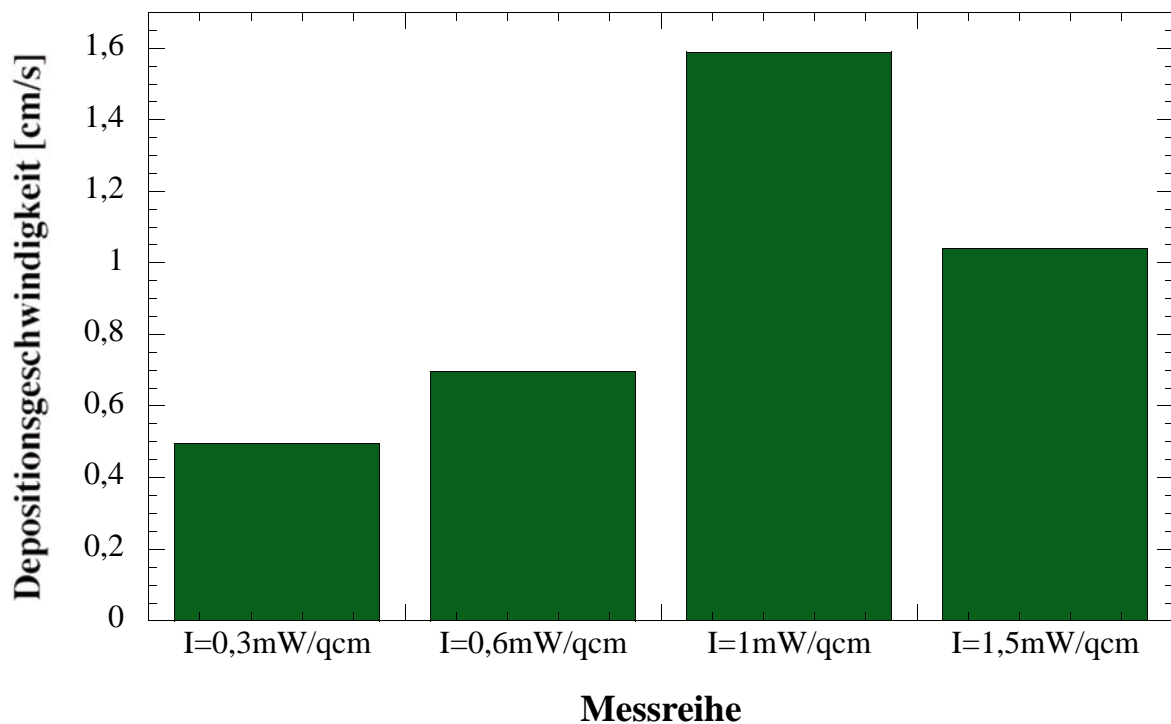


Die folgenden Abbildungen zeigen vergleichend die ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für die Versuchsreihen zur Variation der Luftfeuchtigkeit, der Lichtintensität und der Gasflussrate/Strömung.

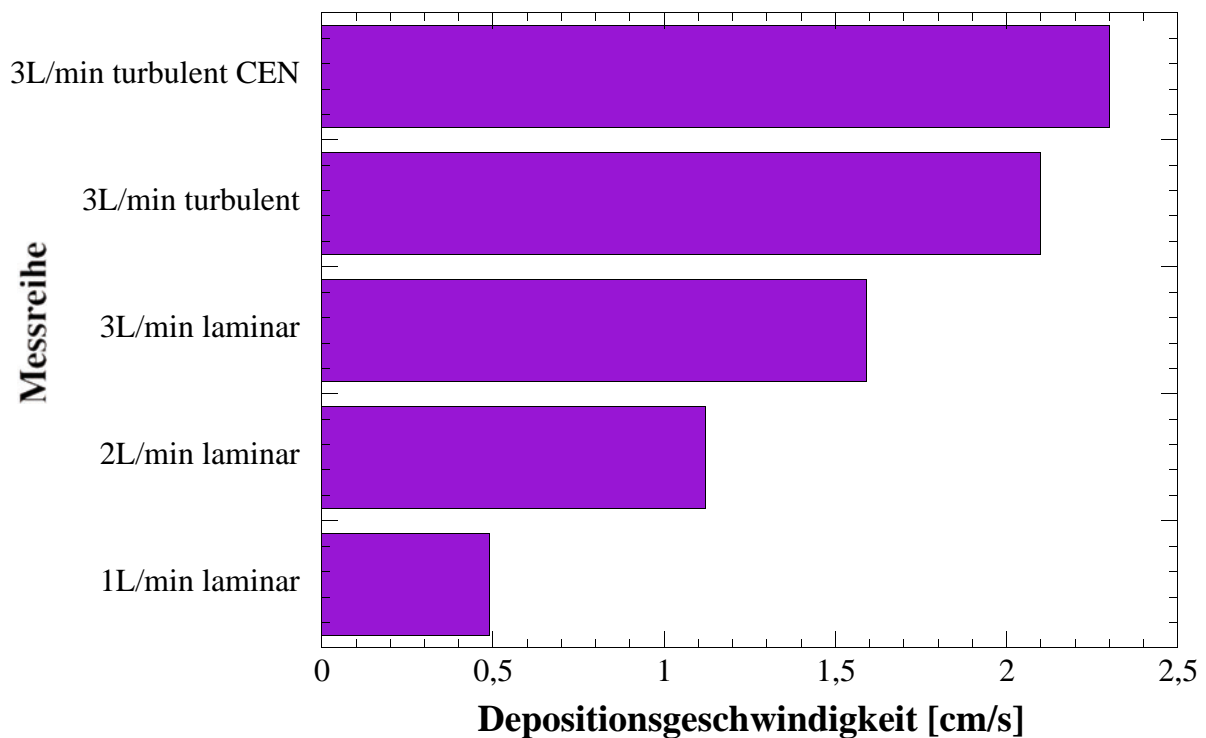
Variation der Luftfeuchtigkeit (RH) bei einer Bestrahlungsstärke von $1\text{mW}/\text{cm}^2$ UV(A) und einer Gasflussrate von $3\text{L}/\text{min}$



Variation der Lichtintensität (I) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 48% und einer Gasflussrate von 3L/min



Variation von Gasflussrate und Strömung bei einer Bestrahlungsstärke von 1mW/cm^2 UV(A) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 48%



Abschließende Bemerkungen:

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Reproduzierbarkeit der Messungen innerhalb dieser Versuchsserie sehr gut war. Dies belegen sowohl die Wiederholungsmessungen bei einer NO-Konzentration von 1 ppm an einem Probekörper in Messreihe 2 als auch die Wiederholungsmessung der gesamten Messreihe 1 (Variation der NO-Konzentration unter Standardbedingungen) an demselben Probekörper. Zum Vergleich: Die erste Messung ergab für die Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} einen Wert von 0,495 cm/s und die Nachmessung, die einige Wochen später erfolgte, einen Wert für $v_{\text{dpk}} = 0,450$ cm/s.

Ein "Zusetzen" der Oberfläche durch Nitratbildung beim Abbau der Stickoxide ist somit nicht zu beobachten.

Dagegen deutet die Wiederholung der Messreihe 1 (Variation der NO-Konzentration unter Standardbedingungen) mit einem neuen, "frischen" Probekörper - hier ergibt sich ein Wert für die Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} von 1,59 cm/s - darauf hin, dass die photokatalytische Beschichtung der Probekörper nicht immer gleich gut "gelungen" ist. Dies zeigen auch die ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten für die Messreihen 4.3 ($I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$, Standardbedingungen) bei der ein kleinerer Wert für v_{dpk} ermittelt wird als bei $I = 1,0 \text{ mW/cm}^2$ und 11 ($I = 0,3 \text{ mW/cm}^2$, 26% RH, Standardbedingungen) die den gleichen Wert für v_{dpk} ergibt wie die Messung bei $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$.

Dennoch lassen sich aber generell drei Kernaussagen treffen, die auch durch die vorstehend gezeigten, vergleichenden Abbildungen zur Depositionsgeschwindigkeit veranschaulicht werden:

1. Mit steigender Lichtintensität nimmt auch der Wert für die Depositionsgeschwindigkeit zu.
2. Mit steigender Luftfeuchte nimmt zunächst auch der Wert für die Depositionsgeschwindigkeit zu, das Maximum liegt hier bei $\text{RH} = 50\%$. Bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit ($\text{RH} = 83\%$) bricht der Wert für die Depositionsgeschwindigkeit dramatisch ein.
3. Mit steigender Gasflussrate, bei laminarer Strömung, steigt auch der Wert für die Depositionsgeschwindigkeit kontinuierlich an - v_{dpk} läßt sich durch eine turbulente

Anströmung des Probekörpers noch deutlich steigern. Den höchsten Wert für v_{dpk} liefert die Messung im CEN-Reaktor (Messreihe 13), der im Gegensatz zum ISO-Reaktor ein CSTR-Reaktor ist. Allerdings ist auch nicht auszuschließen, dass der im CEN-Reaktor verwendete Probekörper einfach die "aktivere" Oberfläche besitzt. Hier wäre ein Vergleich der beiden Reaktoren durch eine Messung an derselben Probe sicherlich sinnvoll.

Literatur-Anhänge:

Norm ISO-22197-1 (2008): Test method for air-purification performance of semi-conducting photocatalytic materials. Part 1: Removal of nitric oxide

Normentwurf DIN (Stand: 26.04.2013): Photokatalytische Aktivität von Oberflächen - Bestimmung der photokatalytischen Depositionsgeschwindigkeit von Stickoxiden

SCHLUSSBERICHT

- AUGUST 2014 -

Im Rahmen des FE-Projektes 02.0288/2007/LRB

**Einsatz von Titandioxid zur Reduzierung der
Stickoxidbelastung an Straßen
- Erfassung von Nitratgehalten -**

Angefertigt im Auftrag der
Bundesanstalt für Straßenwesen
durch die
UIT GmbH Dresden

SCHLUSSBERICHT – AUGUST 2014

**Einsatz von Titandioxid zur Reduzierung der
Stickoxidbelastung an Straßen
- Erfassung von Nitratgehalten -**

J.-V. KÜHNE
DR. J. NICOLAI

FE-NUMMER: 02.0288/2007/LRB
AUFTRAGSNUMMER: 1181-249
AUFTRAGGEBER: BASt Bundesanstalt für Straßenwesen

INHALT

1	GEGENSTAND DES SCHLUSSBERICHTS.....	7
2	BESCHREIBUNG DES MESSPROGRAMMS	9
2.1	Versuchsfeld.....	9
2.2	Standort der Messstationen	11
2.3	Grundlagenermittlung zur Messsystemauswahl.....	13
2.3.1	Möglichkeiten zur Trennung von Nitrat und Chlorid	14
2.3.2	UV-Sonde	17
2.3.3	Ionenselektive Elektroden	20
2.4	Aufbau und Funktion der Messstationen	21
2.4.1	Durchflussmessung	24
2.4.2	Winterbetrieb	25
2.4.3	Ionenselektive Elektroden	25
2.4.4	UV-Sonde	26
2.5	Optimierung der Messstationen	28
2.5.1	Trichter	28
2.5.2	Dachrinne	30
2.5.3	Strömung in der Durchflussmesszelle.....	30
2.5.4	Durchflussmesszelle.....	31
2.5.5	Füllstandsensoren.....	32
2.6	Einflüsse auf ionenselektive Elektroden.....	33
2.6.1	Einfluss durch Chlorid	35
2.6.2	Einfluss der Temperatur	39
3	MESSERGEBNISSE	41
3.1	Daten der Messstationen	41
3.1.1	MS1:.....	42
3.1.2	MS2:.....	44
3.1.3	MS3:.....	45
3.1.4	MS4:.....	46
3.2	Hintergrundmesswerte	47
4	AUSWERTUNG DER DATEN	49
4.1	Plausibilität der Daten.....	49
4.1.1	MS1 – Messstelle an beschichteter Lärmschutzwand.....	51
4.1.2	MS2 – Messstelle an beschichteter Lärmschutzwand.....	54
4.1.3	MS3 – Messstelle an unbeschichteter Lärmschutzwand.....	63
4.1.4	MS4 – Messstelle an unbeschichteter Lärmschutzwand.....	67
4.2	Hintergrundmesswerte	71
4.3	Frachtbetrachtung der Daten der Messstationen	72
4.4	Vergleich der Daten der Messstationen	78
4.5	Bewertung	83
4.5.1	Boden	83
4.5.2	Grundwasser	85

5	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	89
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	91
7	LITERATURVERZEICHNIS	92
8	ANHANG.....	95

1 GEGENSTAND DES SCHLUSSBERICHTS

Im Rahmen des Forschungsprojekts „Einsatz von Titandioxid zur Reduzierung der Stickoxidbelastung an Straßen“ wird von der BASt der Einfluss Titandioxid(TiO_2)-beschichteter Lärmschutzwände auf die Minderung der Emission von Stickoxiden (NO_x) von Autobahnen untersucht. Dazu wird von der BASt ein Pilotprojekt an der Bundesautobahn (BAB) A1 in der Nähe von Osnabrück durchgeführt.

Das Wirkprinzip der TiO_2 -Beschichtung beruht auf der photokatalytischen Oxidation von NO_x zu Nitrat (NO_3) im UV-Bereich des Lichts, wobei die natürliche Sonneneinstrahlung genutzt wird.

Die Wirksamkeit der TiO_2 -Beschichtung in Bezug auf die NO_x -Reduktion wurde in mehreren Publikationen dargestellt, unter anderem in Dylla et al. (2011). Hierbei wurde untersucht, wie sich eine direkt auf den Straßenbelag aufgebrachte Beschichtung verhält. Anders als bei einer Beschichtung direkt auf der Fahrbahn, ist bei beschichteten Lärmschutzwänden hauptsächlich nur mit Verschmutzungen durch Salz zu rechnen. Mit Salz angereichertes Spritzwasser kann im Winter die Wirksamkeit reduzieren, wobei der ursprüngliche Zustand nach Auswaschung des Salzes wieder hergestellt werden kann.

Der positive Effekt der Reduktion an Stickoxiden aus der Luft könnte zu einer lokalen Erhöhung der Nitratfracht im an der Lärmschutzwand ablaufenden Niederschlagswasser führen, welche zu einer Belastung von Boden und Grundwasser führen kann.

Ziel des in diesem Bericht dokumentierten Forschungsvorhabens „Erfassung von Nitratgehalten“, welches als Zusatzprojekt zu dem oben genannten Forschungsprojekt gilt, ist daher die messtechnische Erfassung der entstehenden Nitratfracht und deren ökologische Bewertung.

Hierzu sollen jeweils zwei beschichtete und unbeschichtete Lärmschutzwände mit Messapparaturen zur online-Erfassung der Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit (im Folgenden el. Leitfähigkeit), Nitrat und Temperatur ausgerüstet und betrieben werden. Auf Grund der teilweise hohen vorliegenden Chloridgehalte ist es notwendig, dass verschiedene messtechnische Ansätze verglichen und messtechnische Grenzen unter den gegebenen Bedingungen ermittelt werden.

Die gewonnenen online-Daten werden durch Laboranalytik abgesichert. Die Daten werden in einer online-Datenbank gespeichert und zur Verfügung gestellt.

2 BESCHREIBUNG DES MESSPROGRAMMS

Für die oben formulierte Zielstellung war durch die BAST ein Versuchsfeld gesucht, welches neue und gleichartige Lärmschutzwände besitzt, die sich mit einer TiO₂-Emulsion beschichten lassen und das geeignete Aufstellungsorte für Messstationen enthält.

An diesem Versuchsstandort sollten auch die Messungen des hier beschriebenen Projektes durchgeführt werden.

Die Messstationen müssen das von den Wänden ablaufende Wasser fassen und zeitlich feinmaschig online analysieren können. Der Verlauf des Auswaschens von Nitrat aus der Lärmschutzwand kann nur durch die Messung der Wasserqualität in kurzen Zeitintervallen während der Regenereignisse erfasst werden. Dies führt zu einem besseren Verständnis der komplexen Mechanismen, welche vor Ort in verschiedenen Wechselwirkungen zueinander stehen. Diese Mechanismen werden in Abschnitt 4.1 erörtert. Zu diesem Zweck ist die online-Messung mit Datenspeicherung die angemessene Methode.

Zur Kontrolle soll das online analysierte Wasser gesammelt und unter Laborbedingungen als Mischprobe analysiert werden. Die Ingenieurgesellschaft für Stadthydrologie (ifs) mbH aus Hannover führte die Wartung der Messstationen und die Entnahme der Wasserproben durch. Das Labor Wessling GmbH wurde mit der Analyse der Proben beauftragt. Die Labordaten werden herangezogen, um quantitative Aussagen zur Fracht zu erhalten und um entscheidend zur Beurteilung einer möglichen Belastung von Schutzgütern wie Boden und Grundwasser durch Nitrat beizutragen. Alle Daten sind in der von der Umwelt- und Ingenieurtechnik (UIT) GmbH Dresden entwickelten Web-Applikation „SensoWeb“ bereitgestellt und können grafisch dargestellt werden (vgl. dazu auch Abschnitt 3.1).

2.1 Versuchsfeld

Ein geeignetes Versuchsfeld wurde in Zusammenarbeit an der BAB A1 südlich der Ausfahrt „Osnabrück Nord“ gefunden. Es ist in zwei Bereiche aufgeteilt, welche beidseitig mit Lärmschutzwänden versehen sind. Diese bestehen aus einem gewellten porösen Betonkörper (siehe Abb. 2.1).



Abb. 2.1 poröser Betonkörper der Lärmschutzwand

Durch die beidseitigen Lärmschutzwände liegt die Autobahn an dieser Stelle in einer Art geradem Fahrbahnkanal. In einem Bereich wurden die Lärmschutzwände mit TiO₂ beschichtet, wohingegen der andere unbeschichtet blieb (siehe Abb. 2.2).

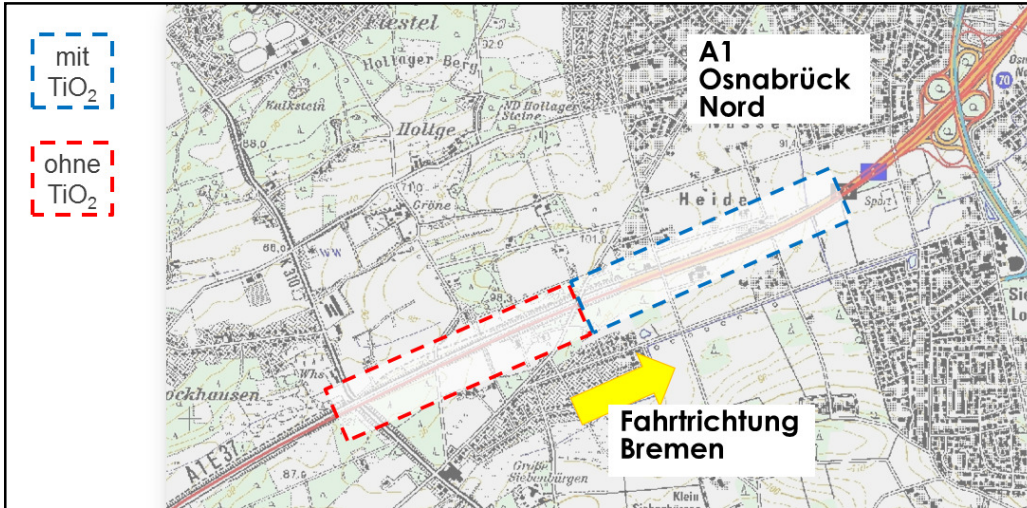


Abb. 2.2 Bereiche mit (rechts) und ohne (links) TiO₂-Beschichtung

Es wurden vier Messstationen, je zwei in einem Bereich und jeweils nördlich und südlich der BAB, zur online-Messung errichtet. Parallel zu diesem online-Messprogramm wurden Wasserproben in den vier Messstationen automatisiert gesammelt und periodisch einem Labor zur Analyse übergeben und später zur Frachtbetrachtung herangezogen. Die Daten der unbeschichteten Lärmschutzwände stellen hierbei die Nullprobe dar. Zusätzlich wurde der Niederschlag in einiger Entfernung zur Autobahn analysiert (Hintergrundmesswerte des „Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft-, Küsten- und Naturschutz“ (NLWKN)¹), um die Stickstofffracht im Regen aus der Atmosphäre zu bestimmen (nasse Deposition).

Die Messkampagne wurde im Zeitraum vom 11.07.2012 bis zum 30.12.2013 durchgeführt. Am 11.07.2012 wurde die erste Messstation MS1 an einer TiO₂-beschichteten Lärmschutzwand aufgebaut (siehe Abb. 2.3). Die restlichen Messstationen wurden im November 2012 aufgebaut.

Die Aktivierungszeit für die TiO₂-Beschichtung kann im Freiland bis zu einem Jahr betragen (Blöß 2014). Die Beschichtung fand vom 29.08.2011 bis zum 21.10.2011 statt. Datenanalysen des Schwesterprojektes ermittelten eine Aktivierung seit August 2012 (BASt 2013 (2)). Für den betrachteten Zeitraum kann somit von einer vollständigen Aktivierung ausgegangen werden.

¹ Der Ansprechpartner hierbei ist:
 Hartmut Kolbe
 GB III Gewässerbewirtschaftung Flussgebietsmanagement
 Aufgabenbereich Basisdienste
 NLWKN Betriebsstelle Cloppenburg
 Drüdingstraße 25 * 49661 Cloppenburg
 www.nlwkn.de

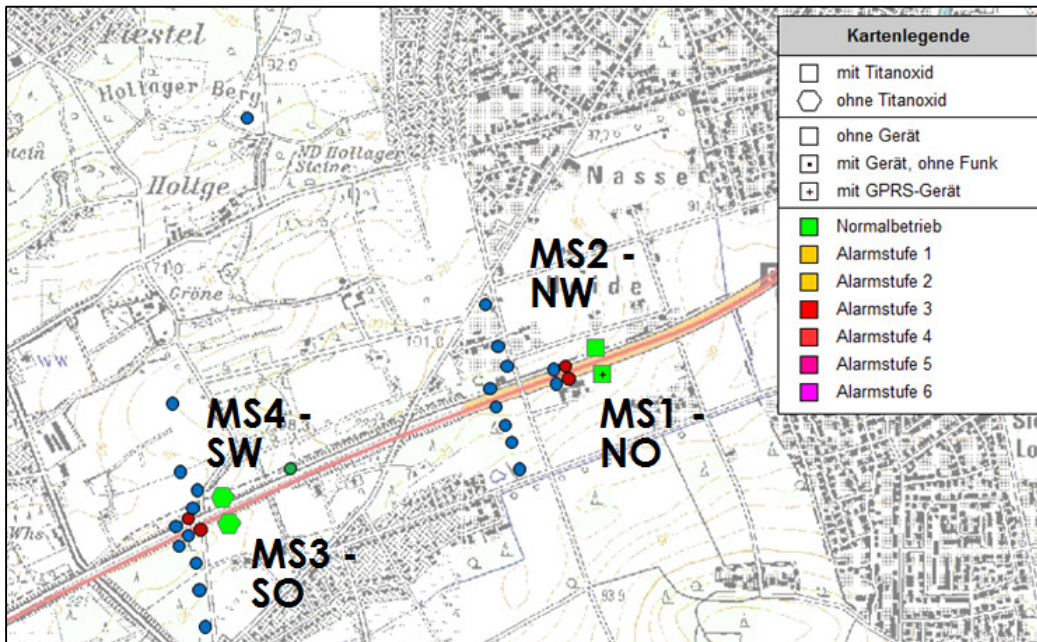


Abb. 2.3 Standorte der Messstationen

Im Projekt wurden die Daten aus der Meteorologiestation innerhalb des Testbereiches des parallel betriebenen Projekts (Standort: grüner Punkt in Abb. 2.3) genutzt, um die gesammelten Niederschlagsmengen zu vergleichen. Die Regenmessung der Meteorologiestation entspricht nicht der üblichen Art der Aufstellung bei Niederschlagserfassungen. Der Fahrtwind der Kfz und die allgemein erhöhte Aufstellung können zu Abweichungen im Vergleich zur standardisierten Aufstellung führen. Blaue und rote Punkte in Abb. 2.3 sind Passivsammler und online-Messstationen für NO_x aus dem Schwester-Projekt, welche dort zur Erfassung der Stickoxide in der Luft genutzt werden und anschließend einem Vergleich der beiden Projekte zur Verfügung stehen.

2.2 Standort der Messstationen

Bei der Standortwahl der Messstationen wurde darauf geachtet, gleiche Bedingungen zu schaffen. Die Abb. 2.4 bis Abb. 2.7 zeigen die vier Standorte, alle mit Blick in Fahrrichtung nach Münster fotografiert. In der praktischen Umsetzung gibt es folgende Unterschiede (siehe auch Tab. 2.1).



Abb. 2.4 Standort MS1, beschichteter Bereich

Messstation 1 (Abb. 2.4) ist in ca. vier Metern Entfernung zur Fahrbahn und leicht erhöht installiert. Die Beschränkung zur Fahrbahn ist eine ein Meter hohe Betonschutzwand.



Abb. 2.5 Standort MS2, beschichteter Bereich

Messstation 2 (Abb. 2.5) ist auf einer ca. fünf Meter hohen Böschung installiert. Die Beschränkung zur Fahrbahn ist ebenfalls eine ein Meter hohe Betonschutzwand.



Abb. 2.6 Standort MS3, unbeschichteter Bereich

Messstation 3 (Abb. 2.6) ist direkt neben der Fahrbahn installiert. Die Beschränkung zur Fahrbahn ist eine ein Meter hohe Betonschutzwand.



Abb. 2.7 Standort MS4, unbeschichteter Bereich

Messstation 4 (Abb. 2.7) ist ebenfalls direkt neben der Fahrbahn installiert. Die Beschränkung zur Fahrbahn ist eine offene Stahlschutzplanke.

2.3 Grundlagenermittlung zur Messsystemauswahl

Für die online-Nitratbestimmung im Feldmaßstab stehen derzeit zwei Messmethoden zur Verfügung:

*der Einsatz ionenselektiver Elektroden (ISE) für Nitrat und
der Einsatz von UV-Sonden nach dem Prinzip der Absorptionsmessung.*

Beide Verfahren weisen Vor- und Nachteile auf, die in Abschnitt 2.3.2 und Abschnitt 2.6 diskutiert werden. Bezüglich der Beeinflussung der Nitratmessung durch hohe Chloridkonzentrationen ergeben sich grundsätzlich zwei Lösungsansätze:

- *Trennung der Ionen vor der online-Messung oder*
- *Korrektur der Messwerte in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration.*

Im folgenden Abschnitt 2.3.1 werden zunächst verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Trennung der Ionen betrachtet. Anschließend wird die Eignung der beiden oben genannten Messverfahren zur Nitratmessung unter den in diesem Projekt gegebenen Randbedingungen bewertet. Dazu wurden Laborversuche mit den in diesem Projekt verwendeten Sonden und Elektroden durchgeführt, deren Ergebnisse in Abschnitt 2.3.2 und Abschnitt 2.6 dargestellt werden und Grundlage für die Bewertung sind.

2.3.1 Möglichkeiten zur Trennung von Nitrat und Chlorid

Für die Trennung von Nitrat und Chlorid als Vorstufe der Online-Messung ergeben sich die folgenden Anforderungen:

signifikante Reduktion der Chloridkonzentration
vernachlässigbare Beeinflussung der Nitratkonzentration
Eignung zum diskontinuierlichen Betrieb
vertretbarer Zusatzaufwand bei der Installation

Zwei grundsätzliche Verfahren wurden näher auf ihre Eignung betrachtet, die Nanofiltration und der Ionenaustausch.

2.3.1.1 Nanofiltration

Die Nanofiltration ist ein druckbetriebenes Membranverfahren, das Partikel über die Kombination von Osmosewirkung und Ladungsträgereffekten herausfiltert. In der Wasseraufbereitung wird es hauptsächlich zur Abtrennung von zwei- und mehrwertigen Ionen, insbesondere Schwermetalle, verwendet. Nach Melin (2007) wird Chlorid stärker zurückgehalten als Nitrat.

- Größere Ionen werden grundsätzlich besser zurückgehalten als kleinere
- Ionenradius von Chlorid und Nitrat in Pikometer:

Cl 181 pm (Fluck, 1989) > 179 pm (Wolfram, 2013)

Mit dem frei verfügbaren Software-Programm ROSA 8.0 von DOW zur Planung und Auslegung von Filtrationsanlagen wurde die theoretische Möglichkeit der Trennung von den jeweils einwertigen Ionen Chlorid und Nitrat geprüft. Dazu wurden verschiedene Membranen mit unterschiedlichen Lösungen getestet. Folgende Erkenntnisse konnten festgestellt werden.

Das Ergebnis zeigt, dass eine Verminderung der Chloridkonzentration bei mäßiger Beeinträchtigung der Nitratkonzentration theoretisch möglich ist. Jedoch werden immer beide Ionen im bestimmten prozentualen Verhältnis zurückgehalten. Während also bei vier bar Druck, Nitrat prozentual zu ca. $\frac{3}{4}$ durch die Membran gefördert werden kann, wird Chlorid auf Grund des höheren Ionenradius nur zu ca. $\frac{1}{3}$ durchgelassen.

- Simulationen mit ROSA 8.0.3:
 - Beide Ionen werden teilweise zurückgehalten
 - Cl stärker als NO₃
 - CL / NO₃-Verhältnis verschiebt sich im Permeat zu Gunsten von NO₃
 - Verbleibende Konzentration an NO₃ im Permeat wird zwar genauer gemessen, aber Menge und Konzentration sind verfälscht.

Da auch Nitrat zu einem gewissen Anteil zurückgehalten wird und zusätzlich das Wasservolumen durch 15% Konzentrat-Abfluss sich ändert, müsste man den ursprünglichen Nitratgehalt rückrechnen. Das Verhältnis an Nitratdurchgang zum Rückhalt hängt davon ab, welche Ausgangskonzentration vorherrscht und wie weit das Scaling und Fouling der Membran vorgeschritten ist.

Auf der Grundlage dieser theoretischen Möglichkeit wurde eine umfangreiche Recherche zu einer möglichen praktischen Umsetzung der Nanofiltration innerhalb der Messstation durchgeführt (u. a. direkt mit Toray, einem führenden Hersteller). Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Nanofiltrationsanlagen im Kleinstmaßstab für geringe Wasservolumina und einen diskontinuierlichen Betrieb sind standardmäßig nicht erhältlich. Eine Eigenentwicklung inkl. umfangreicher Tests wäre erforderlich.

Die Membranen sind im diskontinuierlichen Betrieb sehr anfällig für Membran-Fouling, was einen hohen Material- und Wartungsaufwand bedingt. Zusätzlich schwankt das Verhältnis der Nitratkonzentration im Permeat und im Retentat in dem Maße, dass eine Rückrechnung einen höheren Fehler produzieren würde, als der Messfehler, der durch das Störion Chlorid entsteht. Auch kann das eigentliche Ziel, das Störion Chlorid zu entfernen nur mangelhaft erreicht werden. Restkonzentrationen an Chlorid bleiben erhalten.

Abschließend ist die Nanofiltration unter den geforderten Bedingungen des diskontinuierlichen Freilandbetriebs technisch und finanziell als zu aufwändig einzustufen. Ein sinnvolles Kosten/Nutzen-Verhältnis ist nicht gegeben.

2.3.1.2 Ionenaustausch

Im Gegensatz zur Nanofiltration, bei der es zur Abtrennung von Ionen kommt, werden beim Ionenaustausch Ionen ladungsneutral gegeneinander ausgetauscht. Die Affinität einzelner Ionen zum Austauschmedium steigt mit zunehmender Ladung und zunehmenden Ionenradius. Der Austauschprozess ist reversibel und verhält sich nach dem Massenwirkungsgesetz. Somit ist der Austauschprozess zusätzlich maßgeblich von der Lösungszusammensetzung abhängig, d. h. Lösungseigenschaften (z. B. pH-Wert) und den Ionenkonzentrationen.

Bei den Austauschermedien (typischer Weise Kunstharze für industrielle Nutzung) wird grundsätzlich nach der Art der Austauschergruppe unterschieden in:

Kationenaustauscher, schwach bzw. stark sauer, und Anionenaustauscher, schwach bzw. stark basisch.

Die Austauscherharze werden je nach Art und Anzahl der jeweiligen Bindungsplätze auf die Bindung bestimmter Ionen optimiert.

Chlorid und Nitrat sind beides einwertige Ionen mit ähnlichem Ionenradius und starke Basen. Üblicherweise werden beide Ionen in hohen Konzentrationen zur Elution bzw. Regeneration beladener Harze genutzt.

Möglichkeit für den Einsatz von Ionentauschern:

- a. Abtrennung von Chlorid vor Nitratmessung
- b. Nitratsammlung am Harz und nachträgliche Nitratbestimmung im Labor

Zu a:

Die Verwendung eines Ionenaustauschers als Vorstufe der Online-Messung mit den oben genannten Anforderungen wird als nicht sinnvoll bewertet, da:

*die beiden ähnlichen Ionen selbst mit größter Sorgfalt bei der Auslegung nicht selektiv abgetrennt werden können,
eine optimale Auslegung des Austauschers, wenn überhaupt möglich, die Lösungszusammensetzung und -menge voraussetzt, die im Freiland nicht konstant und nicht beeinflussbar ist.*

Zusätzlich zur Frage der theoretischen Machbarkeit ergeben sich folgende Nachteile bei der Verwendung einer Austauschsäule für die Online-Messung im Freiland:

*In der Säule verbleibende Lösung (je nach Betrieb maximal ein Bettvolumen) wird nicht zeitnah gemessen,
der diskontinuierliche Betrieb begünstigt Scaling/Fouling, und
die regelmäßig notwendige Regenerierung und/oder der Austausch des Harzes führen zu einem hohen Labor- und/oder Wartungsaufwand.*

Zu b:

Die Recherchen haben ergeben, dass für die Trinkwasseraufbereitung Austauscherharze für den Rückhalt von Nitrat entwickelt wurden (z. B. Lanxess). Diese könnten als Alternative zu den Sammelbehältern für die Laborproben genutzt werden. Von dieser Alternative wird allerdings abgeraten, da:

*die Nitratbestimmung im Labor signifikant aufwändiger wird, weil das Harz zunächst entweder eluiert oder verascht werden muss,
die Lösung verändert wird, so dass weitere Summenparameter, wie el. Leitfähigkeit, pH-Wert, im Labor nicht mehr bestimmt werden können,
die Anfälligkeit für den mikrobiellen Abbau des Nitrats und somit der Verfälschung der Laborergebnisse aufgrund der größeren Oberfläche des Harzes als größer einzuschätzen ist als im Sammelbehälter.*

Insgesamt wird die Trennung von Chlorid und Nitrat mittels Ionenaustauscher für die Online-Messung unter den oben genannten Anforderungen als nicht sinnvoll bewertet.

2.3.2 UV-Sonde

In diesem Projekt wird die UV-Sonde ProPS von TriOS Mess- und Datentechnik GmbH verwendet. Das Prinzip beruht auf der UV-Spektroskopie, wobei die Lösung mit UV-Licht bestrahlt wird. Dabei werden die Valenzelektronen auf ein höheres Energieniveau angeregt. Die absorbierte Energie, dargestellt als spezifischer Wellenlängenbereich im Absorptionsspektrum, ist abhängig von der Art des Absorbers, womit auf die Art und Menge zurück geschlossen wird.

Die UV-Sonde ProPS verfügt über einstellbare Pfadlängen, d. h. die Länge, die der Lichtstrahl eine zu messende Lösung durchläuft. Die Pfadlänge muss mit der Lösungszusammensetzung korrelieren; je konzentrierter die Lösung desto kürzer muss die Pfadlänge sein, um ein auswertbares Absorptionsspektrum zu erhalten. Die Pfadlängen der ProPS variieren in Abhängigkeit vom Typ von:

1 bis 10 mm (in 1, 2, 5 und 10 mm Schritten) für ProPS-WW „Waste water“ und 10 bis 60 mm (in 10, 20, 40, 50 und 60 mm Schritten) für ProPS-CW „Clear Water“. Für die Laboranwendung steht für die ProPS-CW zusätzlich ein Küvettenhalter zur Verfügung, der auch Messungen bei geringeren Pfadlängen wie bei der ProPS-WW zulässt.

Die UV-Sonde ProPS kombiniert die UV-Absorptionsmessung mit einer mathematischen Analysesoftware, um Konzentrationen von Einzelsubstanzen in Lösungen zu messen [TriOS]. Die Analysesoftware (LSA) kann anhand der aufgezeichneten Spektren für spezielle Lösungseigenschaften und -zusammensetzungen bzgl. der Messgenauigkeit und des Messbereichs optimiert werden. Die Auswertesoftware kann problemlos Vor-Ort über einen Datenträger auf das Mess- und Steuersystem der Sonde, der TriBox, installiert werden. Die TriBox steuert das Messregime, verwaltet Alarmfunktionen, speichert Daten und vieles mehr.

Um die Möglichkeiten und Grenzen der UV-Sonde zu untersuchen, stellte TriOS der UIT ein Testgerät ProPS-CW inkl. TriBox, Küvetten und Küvettenhalter in deren Labor zu Verfügung. Das Gerät konnte mit von der UIT im Labor hergestellten Lösungen getestet werden. Dabei wurden sowohl synthetische Lösungen mit definierter Nitrat- und Chloridkonzentration hergestellt als auch Lösungen basierend auf einem Straßenablauf vom Februar 2012, der von der BAST zur Verfügung gestellt wurde. Die Herstellung und Zusammensetzung der Lösungen ist dem Anhang (Tab. 8.1) zu entnehmen.

2.3.2.1 Einfluss der Pfadlänge

Bei der Installation der UV-Sonde der Firma Trios muss die optimale Pfadlänge voreingestellt werden, die das UV-Licht in der Lösung durchlaufen muss. Die für dieses Projekt optimale Pfadlänge wurde im Labor der Firma Trios ermittelt (siehe Tab. A.2.1 im Anhang). Dabei getestet wurden die möglichen Pfadlängen 1 mm, 2 mm, 5 mm, 10 mm, 20 mm, 50 mm mit NO₃-Konzentrationen zwischen 0,62 mg/L und 620 mg/L. Die in der TriBox integrierte Auswertesoftware analysiert das Spektrum auf die Eignung der eingestellten Pfadlänge. Dabei wird ermittelt, ob das Absorptionsspektrum natürlich geformt ist, oder durch falsch gewählte Pfadlängen außerhalb des Messbereiches liegt (siehe Abb. 2.1, 2.2 und 2.3). Da Nitrat das UV-Licht der Wellenlänge 200 nm absorbiert (Abb. 3.12), muss das Absorptionsmaximum genau dort liegen (Abb. 2.3). Dieser Kurvenverlauf wird in ein Qualitätskriterium umgerechnet (siehe Tab. A.2.1 im Anhang), über welches die Messbereiche für die verschiedenen Pfadlängen bestimmt werden kann.

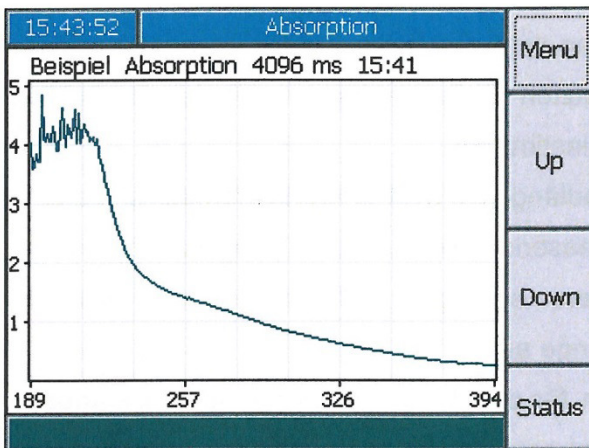


Abb. 2.1: Beispiel für eine zu lange Pfadlänge
 (das UV-Licht wird bei 200 nm zu stark absorbiert)

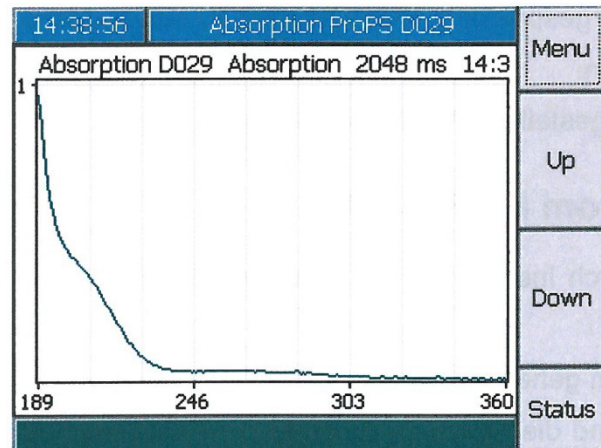


Abb. 2.2: Beispiel für eine zu kurze Pfadlänge (zu wenig
 Absorption bei 200 nm)

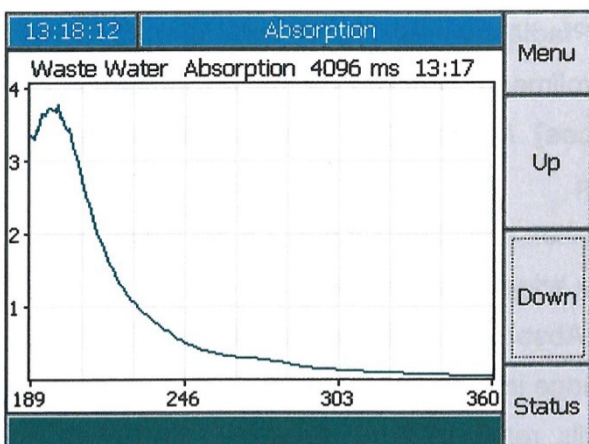


Abb. 2.3: Beispiel für eine gut gewählte Pfadlänge

Da die Pfadlänge im laufenden Betrieb nur umständlich geändert werden kann, wurde eine Pfadlänge gewählt, die für eine große Konzentrationsspanne ausreichend genaue Ergebnisse liefert. Auch wurden dabei die voraussichtlich zu erwartenden Werte berücksichtigt. Da die Konzentrationswerte von Nitrat an der unbeschichteten Lärmschutzwand voraussichtlich weniger stark variieren, wurde dieser Standort für die UV-Sonde gewählt. Auf Grund der Datenbank des NLWKN (Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz) sind im Untersuchungsgebiet Minimalwerte von 0,89 mg/L NO₃, Maximalwerte von 10,62 mg/L NO₃ und Mittelwerte von 2,35 mg/L NO₃ zu erwarten. Für diesen Bereich ist die Pfadlänge 10 mm und 20 mm geeignet. Die Pfadlänge von 10 mm ist bei dem Sondentyp ProPs WasteWater maximal einstellbar. Bei 10 mm Pfadlänge können Nitratwerte bis 37 mg/L sicher gemessen werden. Mit diesem Typ sind potentiell auch höhere Nitratwerte erfassbar, in dem die Pfadlänge manuell verkleinert wird.

2.3.2.2 Einfluss der Chloridkonzentration

Da Chlorid auf Grund der erwähnten ähnlichen Eigenschaften zu Nitrat (Ionengröße und Ladungszahl) bei Messverfahren als Störion auftreten kann, und gleichzeitig in Wintermonaten durch Streugut ein erhöhter Chloridgehalt im Wandablauf zu erwarten ist, muss ermittelt werden, ob und wie stark sich Chlorid auf das Messergebnis auswirkt. Von der Firma TRIOS wurden Auswertungen unterschiedlicher Chloridkonzentrationen übergeben (Abb. 2.4). Das Absorptionsmaximum von Chlorid liegt je nach Konzentration zwischen 191 und 196 nm. Nitrat absorbiert UV-Licht zwischen 200 und 230 nm. Hohe Chloridkonzentrationen absorbieren das UV-Spektrum teilweise auch im Bereich von über 200 nm.

Über charakteristische Eigenschaften der Absorptionskurven der Einzelsubstanzen wie Chlorid, werden durch die Software bereits alle Absorptionskurven unerwünschter Ionen herausgerechnet. Diese Berechnungsroutine ist bereits im Auslieferungszustand der TriBox enthalten. Zusätzlich können die Parameter im Nachhinein an das reell vorliegende zu analysierende Wasser angepasst werden und die Auswertesoftware optimiert werden.

Um die Wirksamkeit der Chlorid-Korrektur empirisch zu verifizieren, wurden durch die UIT verschiedene Salzlösungen hergestellt und getestet. Bei einem konstanten Nitratwert wurden die Chloridkonzentrationen variiert (Abb. 2.5). Die gemessene Nitratkonzentration bleibt stabil. Aus diesen empirischen Daten kann also gefolgert werden, dass Chlorid auf Grund der implementierten Korrekturfunktion keinen erkennbaren Einfluss auf das Messergebnis der betrachteten UV-Sonde hat.

Berücksichtigt werden muss jedoch, dass hohe Chloridkonzentrationen zwar herausgerechnet werden können, aber die gesamte Lichtadsorption dennoch größer ist. Dies wirkt sich direkt auf den Messbereich aus. So kann es also sein, dass bei geringen Nitratkonzentrationen und hohen Chloridkonzentrationen der Messbereich bei der eingestellten Pfadlänge von 10 mm bereits überschritten wird.

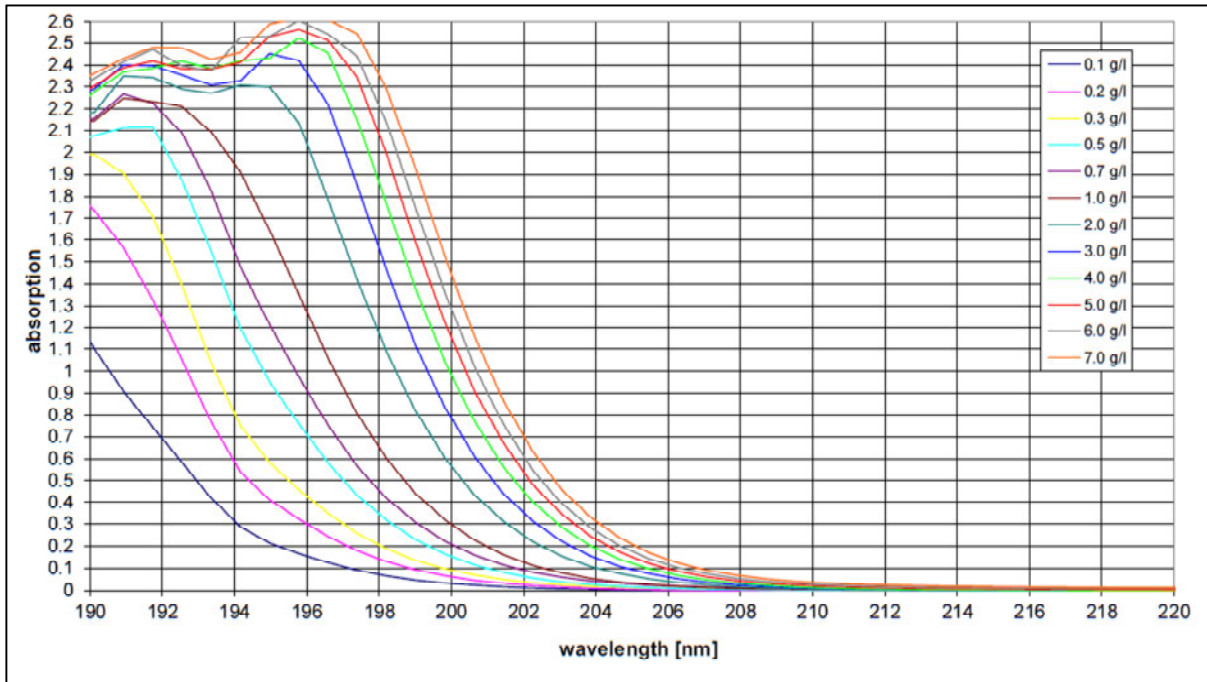


Abb. 2.4: Absorptionsspektren verschiedener Chloridkonzentrationen im UV-Bereich

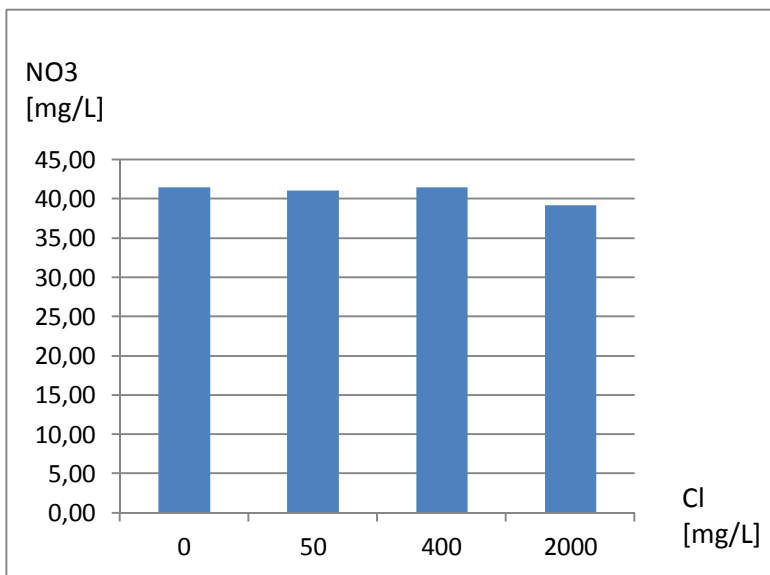


Abb. 2.5: Einfluss der Chloridkonzentration auf die Messgenauigkeit der UV-Sonde für Nitrat (eigene Messungen)

2.3.3 Ionenselektive Elektroden

An allen Messstationen werden ionenselektive Elektroden zur Nitraterfassung verwendet. In Kapitel 2.6 werden die Eigenschaften dieser Elektroden in Bezug auf dieses Projekt näher erläutert.

2.4 Aufbau und Funktion der Messstationen

Um die in der Einleitung dieses Kapitels dargestellten Anforderungen an die Messstationen zu erfüllen, wurde dafür ein neuartiges Stationskonzept entwickelt. Da für die Rahmenbedingungen, wie zum Beispiel die anfallende Regenwassermenge, nur Annahmen getroffen werden konnten, wurde das Konzept zunächst nur an einem der vier Standorte getestet. Die Erkenntnisse aus diesem ersten Feldversuch führten zu verschiedenen Optimierungen der Messstationen, wobei die drei weiteren Stationen, nach zusätzlichen Testreihen im Labor der UIT GmbH Dresden, Mitte November 2012 aufgebaut wurden.

Das Konzept der Messstationen beinhaltet die Fassung des ablaufenden Wassers von der Lärmschutzwand über eine Trichterkonstruktion (siehe Abb. 2.17).

Innerhalb der Messstation wird die Wassermenge mit einer Kippwaage quantitativ erfasst. Eine Schlauchpumpe fördert das Wasser durch die Durchflussmesszelle zur Messung der online-Parameter mittels Messelektroden (siehe Abb. 2.8 und Abb. 2.21).

Die Durchflussmesszelle wurde aus POM-Kunststoff gefertigt, da dieser Kunststoff eine hohe Festigkeit, Härte und Steifigkeit besitzt, was unter anderem für die Gewindebohrungen nötig ist. Bedingungen, welche zu dem in Abb. 2.21 gezeigten Design führten, sind:

- Geringes Totvolumen
- Keine Kurzschlussströmung
- Keine Luftblasenansammlung

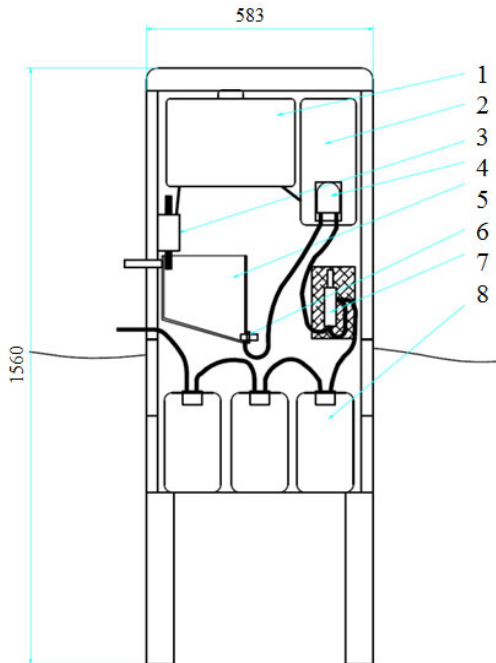
Die ersten beiden Kriterien führten zu der in Reihe geschalteten Anordnung (Elektroden nacheinander umfließen). Die Elektroden sind von oben in die Bohrungen geschraubt und werden von unten angeströmt. Dadurch werden Luftblasen nach oben hin ausgetrieben.

In folgender Reihenfolge werden die Elektroden umströmt:

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

Der von der UIT GmbH Dresden entwickelte Datenlogger „LogTrans 6 –GPRS“ übernimmt dabei automatisiert die Datenerfassung, Datenfernübertragung und teilweise die Pumpensteuerung. Die Stromversorgung wird hier durch den parallelen Netz- und Akkubetrieb gewährleistet. Strom konnte an den nahegelegenen Luftqualitätsmesstellen der BASt entnommen werden. Die Einstellungen des „LogTrans 6“ sind teilweise über das Internet von der Ferne aus parametrierbar. Vor Ort können weitere Einstellungen sowie die Kalibrierung der Sonden über die PC-Software SensoLog v 5.1.2.1 erfolgen.

Nach der Durchflussmesszelle fließt das Wasser in die Sammelkanister. Jede Station besitzt drei 5-L-Kanister aus PE-Kunststoff. Bis Juli 2013 wurden die Kanister nach der Wasseranalyse im Labor mit speziellen Lösungsmitteln gereinigt und wieder zur Verfügung gestellt. Da dieser Reinigungsprozess umständlich ist, wurden seit Juli 2013 die Kanister nach einer Probenentnahme jeweils durch neue ausgetauscht (siehe Abb. 2.8).



Legende:

- 1: Datenlogger
- 2: Messverstärker
- 3: Kippwaage
- 4: Pumpe
- 5: Pumpenvorlage
- 6: Füllstandsensor
- 7: Durchflussmesszelle mit Messelektroden
- 8: Sammelkanister

Abb. 2.8 Aufbau Messstation (MS) 1 bis 3

Im Vorlagebehälter für die Pumpe ist ein Füllstandsensor für die Erkennung, ob Regen von der Lärmschutzwand abläuft, installiert, welcher über den „LogTrans 6“ die Pumpe aktiviert. Automatisch wird die Frequenz der Datenabspeicherung im Datenlogger erhöht. Bei Trockenwetter wird alle vier Stunden ein Mittelwert abgespeichert. Bei Regen werden Minutenwerte gespeichert. Dadurch wird eine unnötige Datenflut verhindert und gleichzeitig eine sehr feinmaschige Datenerfassung während eines Regenereignisses realisiert. Die gewonnenen Daten werden in der online-Datenbank SensoWeb gespeichert.

In Messstation 4 (unbeschichtete Wand) wurde zusätzlich eine photometrisch arbeitende Sonde für die Nitratmessung zu Referenzzwecken installiert (siehe Abb. 2.9 und Abb. 2.10).

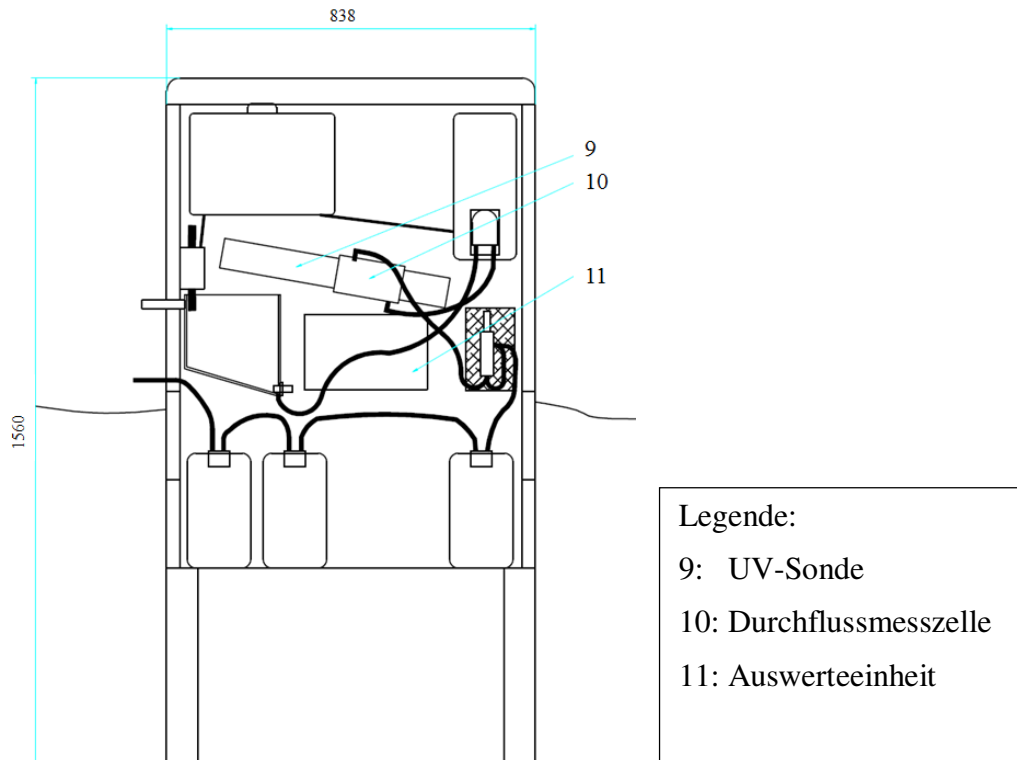


Abb. 2.9 Aufbau MS4 wie MS1 bis 3 und zusätzlicher UV-Sonde zur Nitraterfassung



Abb. 2.10 Messstation 4 mit zusätzlicher UV-Sonde (unten rechts) und Auswerteeinheit mit Touchpanel (oben rechts).

Tab. 2.1 Unterschiede der vier Messstationen

	MS1	MS2	MS3	MS4
Betriebszeit- raum	Juli 2012 – Dez. 2013	Nov. 2012– Dez. 2013	Nov. 2012– Dez. 2013	Nov. 2012– Dez. 2013
Entfernung zur Fahrbahn	4 m	6 m	1 m	1 m
Höhe über Fahrbahn	1 m	5 m	0 m	0 m
Übergang zur Fahrbahn	Betonschutz- wand	Betonschutz- wand	Betonschutz- wand	Stahlschutzplanke
Mess- Elektroden / Sonden	Temperatur Nitrat-Elekt. Chlorid-Elekt. el. Leitfähigkeit pH-Wert	Temperatur Nitrat-Elekt. el. Leitfähigkeit pH-Wert	Temperatur Nitrat-Elekt. el. Leitfähigkeit pH-Wert	Temperatur Nitrat-Elekt. el. Leitfähigkeit pH-Wert UV-Sonde Nitrat
Länge Sam- meltrichter	0,5 m	0,5m bis Mai 13 2 m seit Mai 13	0,5 m	0,5 m
TiO ₂ - Beschichtung der Lärm- schutzwand	Ja	Ja	Nein	Nein

Folgend werden weitere Bauteile und Funktionen der Messstationen beschrieben.

2.4.1 Durchflussmessung

Die Kippwaage (Abb. 2.11) hat zwei Schalen mit je 4 mL Füllvolumen. Der Kippvorgang wird also ausgelöst, wenn exakt 4 mL Wasser in eine der beiden Schalen geflossen ist. Dazu ist ein exakt waagerechter Einbau erforderlich. Die integrierte „Dosenlibelle“ zeigt den korrekten Einbau an. Jeder Kippvorgang löst ein elektronisches Signal aus, welches vom Datenlogger erfasst wird.

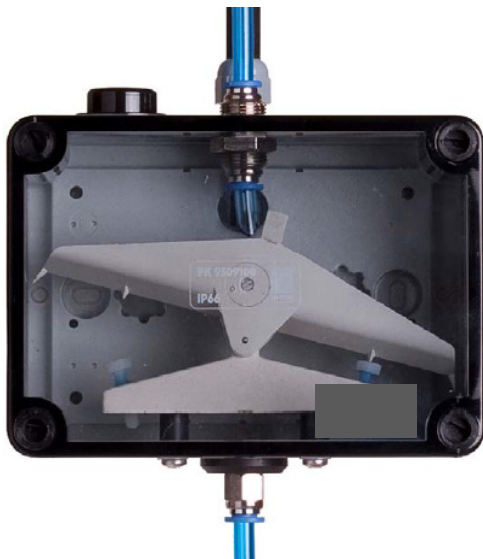


Abb. 2.11 Kippwaage (Durchflussmessung)

2.4.2 Winterbetrieb

In jede Messstation wurde eine Heizung eingebaut, welche bei 5°C automatisch aktiviert wird und bei einem Innentemperaturanstieg auf 10°C wieder deaktiviert wird. Die außenliegende Schlauchverbindung zum Auffangtrichter ist isoliert.

2.4.3 Ionenselektive Elektroden

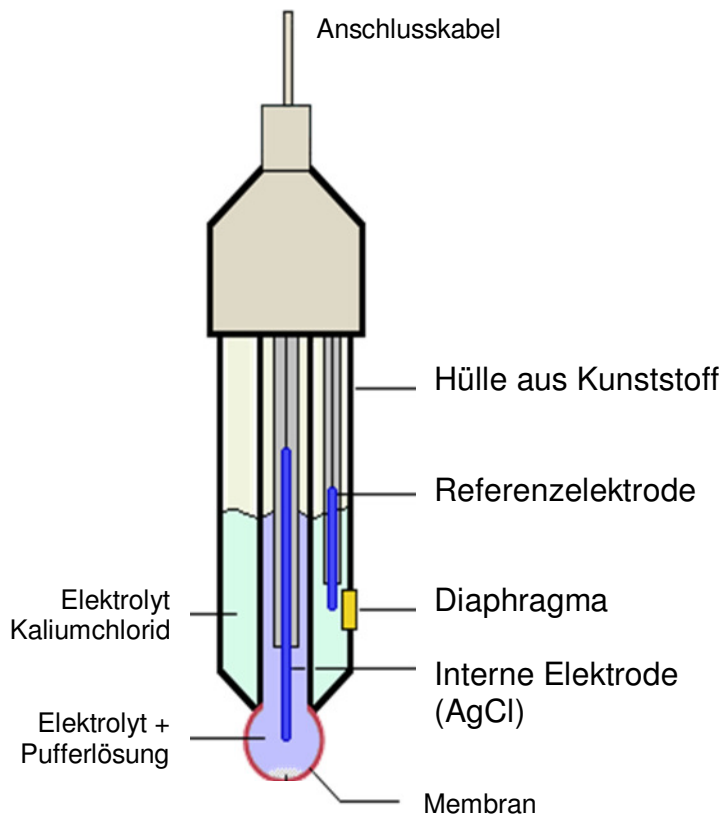


Abb. 2.12 Ionenselektive Elektrode (Quelle: www.vias.org)

Die hier verwendete ionenselektive Elektrode für Nitrat (Abb. 2.12 ähnlich) besteht aus einer Silberchloridelektrode und einer Referenzelektrode, gelagert in jeweils unterschiedlichen Elektrolytlösungen. An der Membran unter der Silberchloridelektrode bildet sich auf Grund von Nitrat-Ionen im Wasser ein Potential aus. Das Potential der Referenzelektrode stellt den Bezugspunkt zum Potential der nitratselektiven Membran her, wie auch der Meeresspiegel der Bezugspunkt für Höhenangaben ist.

In den Messstationen werden die oben beschriebenen Elektroden für die Nitratmessung eingesetzt. In Messstation 1 wird zusätzlich eine ionenselektive Chloridelektrode eingesetzt, welche nach demselben Prinzip arbeitet wie auch die Nitratelektrode.

2.4.4 UV-Sonde

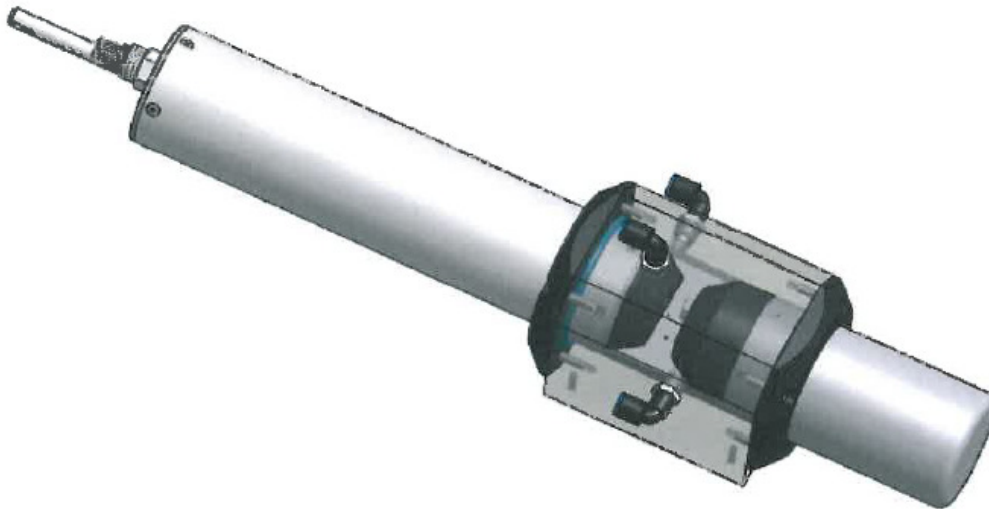


Abb. 2.13 UV-Sonde ProPS von Trios mit Durchflussmesszelle

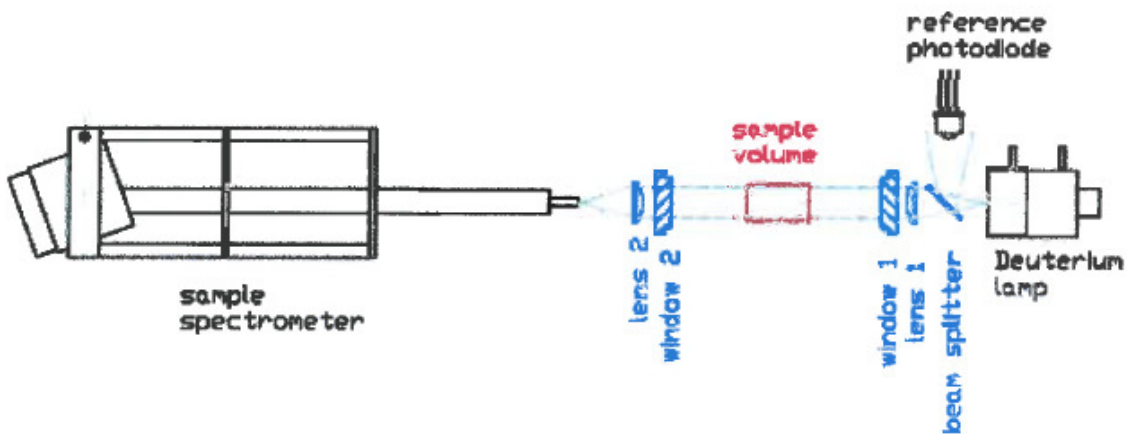


Abb. 2.14 Messprinzip der UV-Sonde

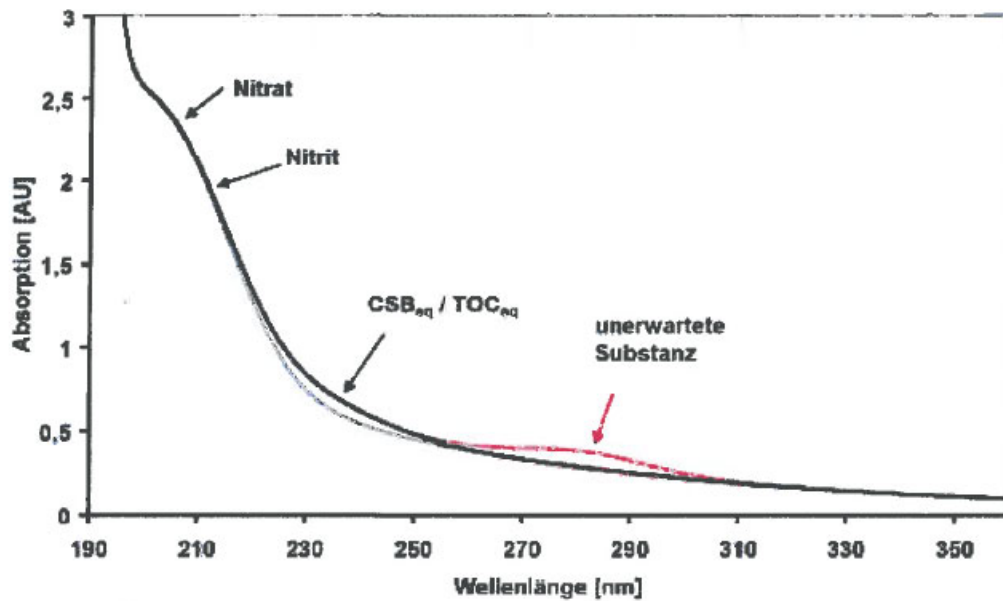


Abb. 2.15 „spektrale Fingerabdrücke“ von verschiedenen UV-Absorbern

Als Lichtquelle besitzt das ProPS (Abb. 2.13) eine Miniatur Deuteriumlampe. Der Lichtstrahl wird parallelisiert und passiert einen Strahlteiler (Abb. 2.14). Um evtl. Alterungserscheinungen zu erfassen, werden 2-4% des Lichts mit einem Strahlteiler auf eine Referenzdiode reflektiert. Die Lampe ist innerhalb weniger Sekunden stabil, weshalb die Referenzdiode nur für die Erkennung von Alterungserscheinungen eingesetzt wird. Der Messstrahl durchläuft das Medium / Wasser und wird mittels einer Linse auf ein Bündel optischer Fasern des Spektrometers fokussiert.

Die Kombination der Linse und des kleinen Durchmessers (0,5mm) des optischen Faserbündels bilden einen kleinen akzeptierten Bereich für den Detektor, was eine exakte Absorptionsmessung ermöglicht.

Das komplette Absorptionsspektrum im UV-Bereich (190 - 360 nm) wird an die Analysesoftware übertragen.

Diese Absorptionsspektren werden für die Bestimmung verschiedenster Konzentrationen im Medium verwendet.

Bekannte UV absorbierende Stoffe in der Natur sind Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Karbonat und CDOM / Gelbstoff (Huminsäuren). In Industrieabwässern können zusätzlich noch CSBeq-Gehalt, TOCe_q-Gehalt, BSBeq-Gehalt und DOC-Gehalt bestimmt werden. Alle diese Substanzen und Summenparameter besitzen einen individuellen „spektralen Fingerabdruck“ (Abb. 2.15), der es einem intelligenten Algorithmus (basierend auf der Hauptkomponentenanalyse) ermöglicht, zwischen den einzelnen Parametern zu unterscheiden.

Einige der Absorptionsspektren sind in Abbildung 5 dargestellt. Unerwartete Substanzen wie Fremd- oder Schadstoffe in einem Medium (zum Beispiel in Trinkwasser) können mit der optional erhältlichen Polizeifunktion der TriBox2 erkannt werden und einen entsprechenden Alarm zum Beispiel durch SMS Versand oder Schalten eines Relais auslösen.

2.5 Optimierung der Messstationen

Die in Kapitel 2.3 erwähnten anfänglichen Unsicherheiten über die zu erwartenden Rahmenbedingungen wurden mit der ersten Messstation im Feld seit Juli 2012 zunächst getestet. Vor allem stellte sich heraus, dass die anfallenden Wassermengen geringer sind als erwartet. Erkenntnisse aus diesem Testbetrieb führten zu einer Reihe von Entwicklungen, welche im Labor erprobt wurden und somit das hier erstmals angewandte Messkonzept zur Nitraterfassung im Ablauf von Lärmschutzwänden vervollständigen.

2.5.1 Trichter

Ein Problem der Messstationen war die Sammlung ausreichender Mengen an Niederschlagswasser. So wurden insgesamt drei Trichterkonstruktionen getestet. Erste Abschätzungen ließen große Abflussmengen aus der Lärmschutzwand erwarten, so dass die ersten Sammler nur relativ kurze Wandabschnitte erfassten.

Die erste provisorische Lösung bei MS1 war 30 cm lang und wurde direkt in den Spalt zwischen Lärmschutzwand und Betonsockel gesteckt (siehe Abb. 2.16). Damit wurden anfänglich keine Wassermengen gefasst.



Abb. 2.16 Erste Trichterkonstruktion (0,3 m)

Erst mit der Installation von 50 cm breiten Trichtern (Abb. 2.17) an allen Stationen im November 2012 (bei MS1 bereits im August 2012) konnten moderate Mengen an Regenwasser im Ablauf der Lärmschutzwand gesammelt werden. Durch die offene Sammelplatte wird hierbei auch eine gewisse Menge an direktem Regen- und Spritzwasser gesammelt, welches nicht durch das Porensystem der Lärmschutzwand floss.



Abb. 2.17 Zweite Trichterkonstruktion (0,5 m)

Um die Direktwassereinflüsse zu minimieren und die Wassersammelmenge weiter zu erhöhen wurde eine weitere Trichterkonstruktion entwickelt.



Abb. 2.18 Dritte Trichterkonstruktion (2 m)

Die letzte Trichterkonstruktion war zwei Meter breit, hatte einen Deckel und wurde nur bei MS2 installiert (Abb. 2.18). Diese wurde mit Silikon direkt an den Betonsockel geklebt, wobei der Sockel dabei selbst als Sammelrinne fungiert. Diese Konstruktion sammelt nur bei starken Regenereignissen Wasser. In der Diskussion in Kap. 5 wird näher darauf eingegangen.

Im Vergleich sind die drei Trichterkonstruktionen in Tab. 2.2 gegenübergestellt.

Tab. 2.2 Unterschiede Sammeltrichterkonstruktionen

	Modell 1	Modell 2	Modell 3
Breite	330 mm	500 mm	1.000 mm
Montage	In Spalt über Betonsockel gesteckt	Sammelrinne in Spalt über Betonsockel gesteckt	Mit Silikon vor Betonsockel geklebt
Spritzwasserschutz	Geringe Angriffsfläche	Große Angriffsfläche	Deckel zum Schutz
Sammeleigenschaften	gering	Moderat bis viel	Bei Dauerregen viel

2.5.2 Dachrinne

Um zu verhindern, dass kein Wasser direkt von der Dachfläche der Messstation in den an der Rückwand befestigten Trichter (zweite Trichterkonstruktion) fließt, wurden alle Stationen mit einer Dachrinne versehen, welche Niederschläge seitlich ableitet (siehe Abb. 2.19).

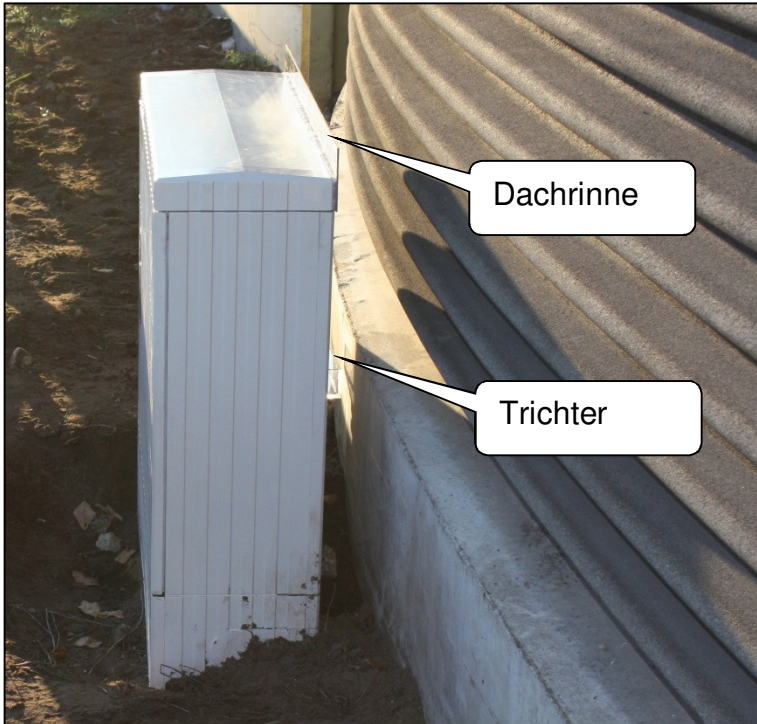


Abb. 2.19 Dachrinne

2.5.3 Strömung in der Durchflussmesszelle

Der beim ersten Testbetrieb beobachtete Effekt, dass bei den vorliegenden geringen Durchflussmengen der online gemessene Nitratwert der NO_3 -Elektrode bei Trockenwetter stetig ansteigt (Drift), wurde im Labor weiter untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass eine stetige Strömung in der Durchflussmesszelle die Drift reduziert. Mit dieser Erkenntnis wurde jede Messstation mit einer zusätzlichen Pumpe ausgestattet (blaue Pumpe in Abb. 2.20), welche das Wasser in der Durchflussmesszelle bei langsamen Umdrehungen in Bewegung hält. Per Schalter ist diese Pumpe vor Ort an- und auszuschalten. Anders als im Labor bewährte sich dieses Konzept auf Grund von Luftblasenbildung nicht im Feld und wurde deshalb nur gelegentlich eingesetzt.



Abb. 2.20 Nachrüstung der Messstationen mit blauer Rezirkulationspumpe

2.5.4 Durchflussmesszelle

Die Durchflussmesszelle besteht aus einer 30 mm starken Kunststoffplatte mit Bohrungen, in welche die Elektroden geschraubt sind. Der Zulauf zu jeder Bohrung ist jeweils unten und der Ablauf befindet sich seitlich auf 2/3 Höhe. Das Wasser fließt der linken Bohrung von unten zu und wird über eine Schlauchverbindung vom Ablauf der ersten Bohrung zum Zulauf der zweiten Bohrung, usw., gefördert. Schließlich tritt das Wasser am Ablauf der letzten Bohrung aus und wird in den Auffangbehälter geleitet, wo es dann zur Entnahme für das Labor bereit steht.

Nach Erkenntnissen der oben genannten Tests wurden alle Bohrungen für die Nitratelektroden in den Durchflussmesszellen aufgebohrt um die ursprünglich 3,5 mL Inhalt auf 13,5 mL zu erhöhen (siehe Abb. 2.21).

Das bisher typische Driften der Messwerte während Trockenwetter war mit dem größeren Messvolumen der neuen Bohrungen bei an die Messlösung adaptierten Elektroden nicht mehr festzustellen.

Der Nachteil der größeren Bohrung ist das etwas größere Totvolumen, welches vor jedem neuen Regenereignis ausgespült werden muss, bevor Messwerte des jeweils aktuellen Wassers gemessen werden können. Aus diesem Grund ist die Nitratsonde auch gleich an zweiter Position angeordnet, da Nitrat im Wandablauf der Zielparameter dieses Forschungsvorhaben ist. Insgesamt ergibt sich ein Totvolumen von der Pumpenvorlage über die Pumpe bis zur Nitratelektrode (größere Bohrung) bei etwa zwei Meter Schlauchlänge von ca. 55 mL.

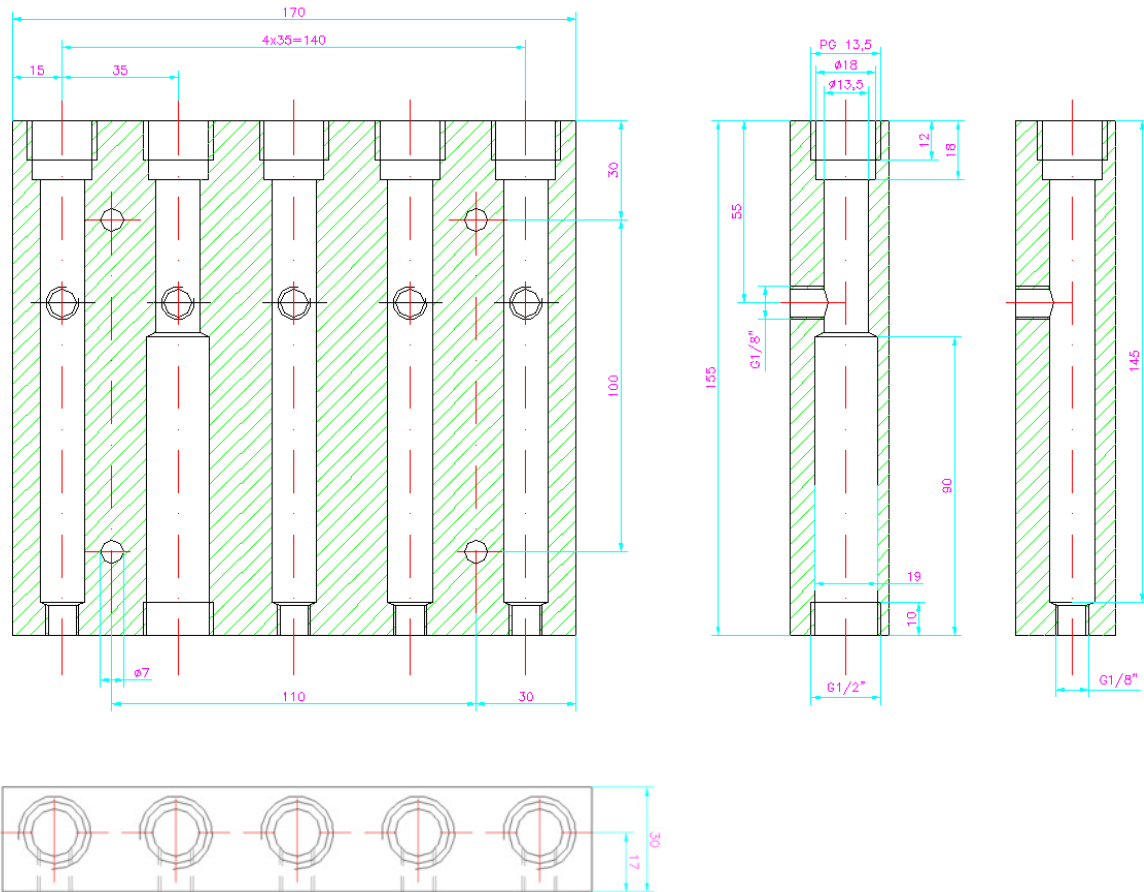


Abb. 2.21 Durchflussmesszelle

2.5.5 Füllstandsensoren

Straßenablagerungen, welche mit dem Spritzwasser in die Sammelsysteme der Messstationen gelangten lagerten sich auf den optischen Füllstandsensoren ab (siehe Abb. 2.22) und verursachten einen Dauerlauf der Pumpen. Dieses Problem trat speziell in den Wintermonaten auf.



Abb. 2.22 Verschmutzter optischer Sensor (links im Bild) auf Grund hoher Staubbelastung an der Autobahn

Am 29.01.2013 wurde dieses Problem durch den Einbau mechanisch beweglicher Schwimmerschalter gelöst. Um das Todvolumen in der Pumpenvorlage auch weiterhin minimal zu halten, wurden Schwimmerschalter ausgewählt, welche einen sehr kleinen Hub bis zum

Schaltkontakt haben. Dennoch wäre das Totvolumen größer als bei den optischen Sensoren. Daher wurde die Pumpennachlaufzeit so eingestellt, dass die Pumpe eine Sekunde nach dem "Stopp-Signal" des Schwimmerschalters weiterläuft, um das Wasservolumen bis knapp über dem Auslaufschlauch abzupumpen. Lufteintritt in den Schlauch muss dabei vermieden werden.

2.6 Einflüsse auf ionenselektive Elektroden

Die Anwesenheit der zu messenden Ionen führt auf der Membran einer ionenselektiven Elektrode zu einem elektrischen Potential, welches messtechnisch erfasst wird. Die Temperatur beeinflusst das Verhalten der Ziel-Ionen und muss korrigiert werden.

Auch gibt es Ionen, welche das Messergebnis der Ziel-Ionen-Konzentration stören (Störionen). In diesem Projekt wird Nitrat erfasst. Dabei ist Chlorid ein Störion, welches einen relevanten Einfluss auf das Messergebnis hat und gleichzeitig, zumindest in den Wintermonaten, in z.T. sehr stark erhöhter Konzentration vorliegt. Im Straßenablauf werden Werte bis über 400 mg/L gemessen (siehe Abb. 2.26, sowie Abb. 2.23 und Abb. 2.24)

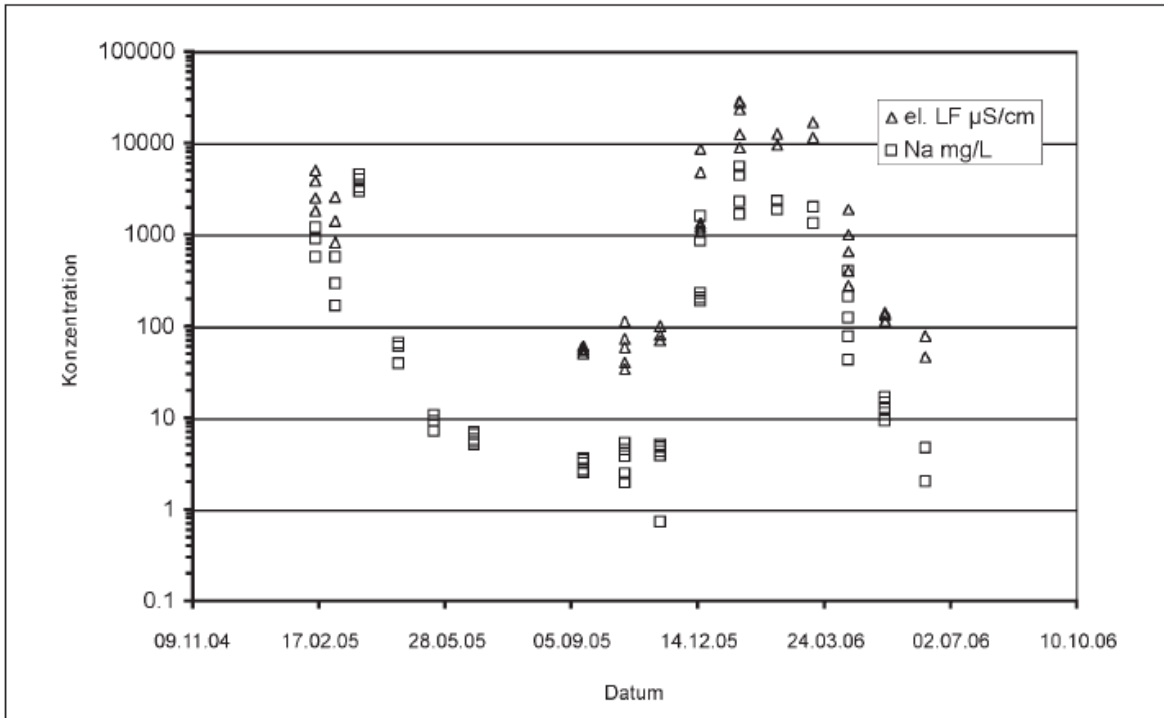


Abb. 2.23 Zeitlicher Verlauf der el. Leitfähigkeit und der Natriumkonzentration im Straßenabfluss der A61
 (Quelle: Kocher et al. 2010)

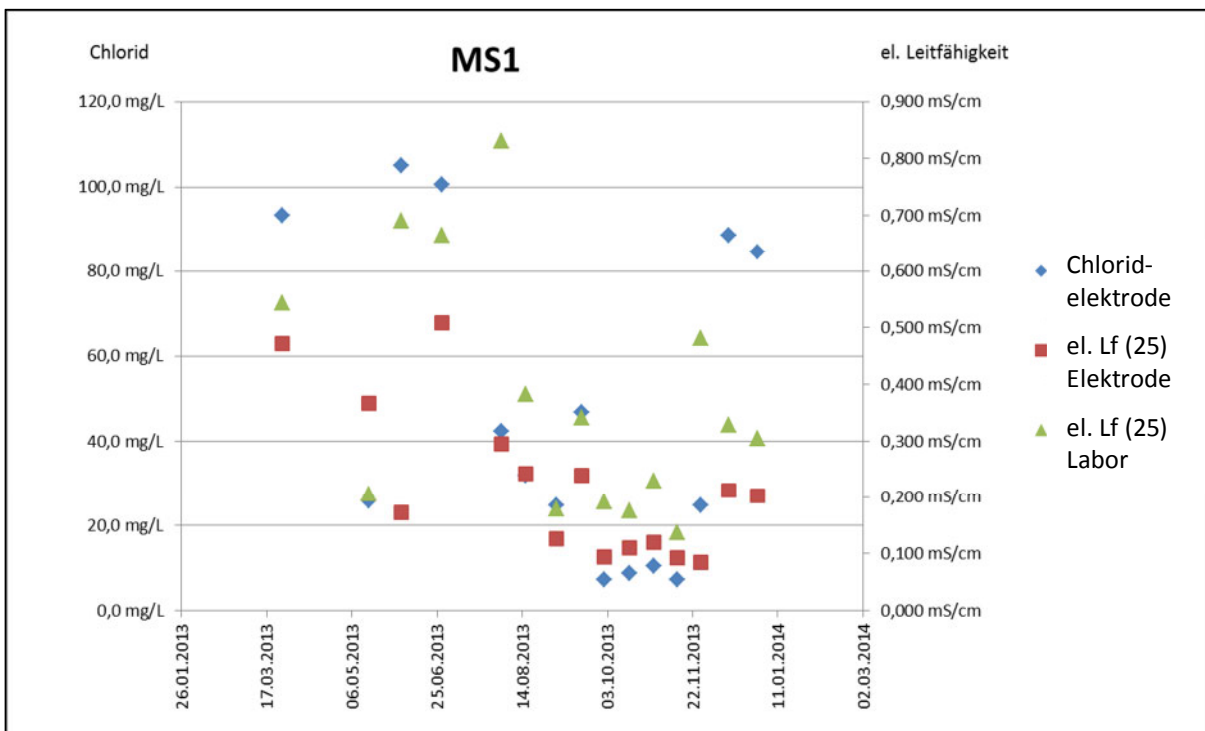


Abb. 2.24 Zeitlicher Verlauf der el. Leitfähigkeit und der Chloridkonzentration im Ablauf der Lärmschutzwände an der A1 (eigene Messreihen)

Für die ionenselektiven Elektroden zur Nitraterfassung war somit die Implementation einer Korrekturfunktion in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration und der Temperatur erforderlich.

2.6.1 Einfluss durch Chlorid

Um das Verhalten der ionenselektiven Elektroden bei Anwesenheit von Chlorid zu untersuchen und eine Abhängigkeit zwischen Cl⁻ und NO₃⁻-Konzentrationen festzustellen, wurden unterschiedliche Nitratkonzentrationen bei jeweils unterschiedlichen Chloridkonzentrationen im Labor gemessen. Aufbauend auf den Messdaten wurde ein Algorithmus entwickelt, mit dem der Störeffekt durch die Chloridionen korrigiert wird.

In Tab. 2.3 und Abb. 2.25 sind die wesentlichen Messwerte aus den von der UIT GmbH Dresden durchgeführten Tests dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt das Messsignal in Bezug zur Nitratkonzentration ohne Störion. Darunter liegen die Kurven bei einer jeweils unterschiedlichen Konzentration an Störionen (Chlorid). Das Störion Chlorid führt zu einem kleineren Messsignal in mV, was eine Überschätzung der Nitratkonzentration bedeutet. Ist während einer Messung im Feldversuch Chlorid anwesend, misst die Elektrode ein zu geringes Messsignal und gibt folglich einen zu hohen Nitratwert aus. In diesem Abschnitt wird dargestellt, wie diese Abweichung der Messwerte korrigiert wird.

Tab. 2.3 Einfluss der Chloridkonzentration auf die Messgenauigkeit der ionenselektiven Elektroden für Nitrat

		Cl [mg/L]								
		0	50	100	200	400	800	1200	1600	2000
NO ₃ [mg/L]	0,62	172,0	157,0	154,0	143,0	124,0	113,0	103,0	89,0	87,0
	6,2	155,0	143,0	140,0	140,0	118,0	107,0	102,0	86,0	85,0
	62	100,0	93,0	92,0	95,0	82,0	77,0	82,0	65,0	60,0
	620	42,0	39,0	38,0	32,0	30,0	24,0	22,0	15,0	14,0
	6200	-18,0					-29,0	-36,0	-42,0	-46,0

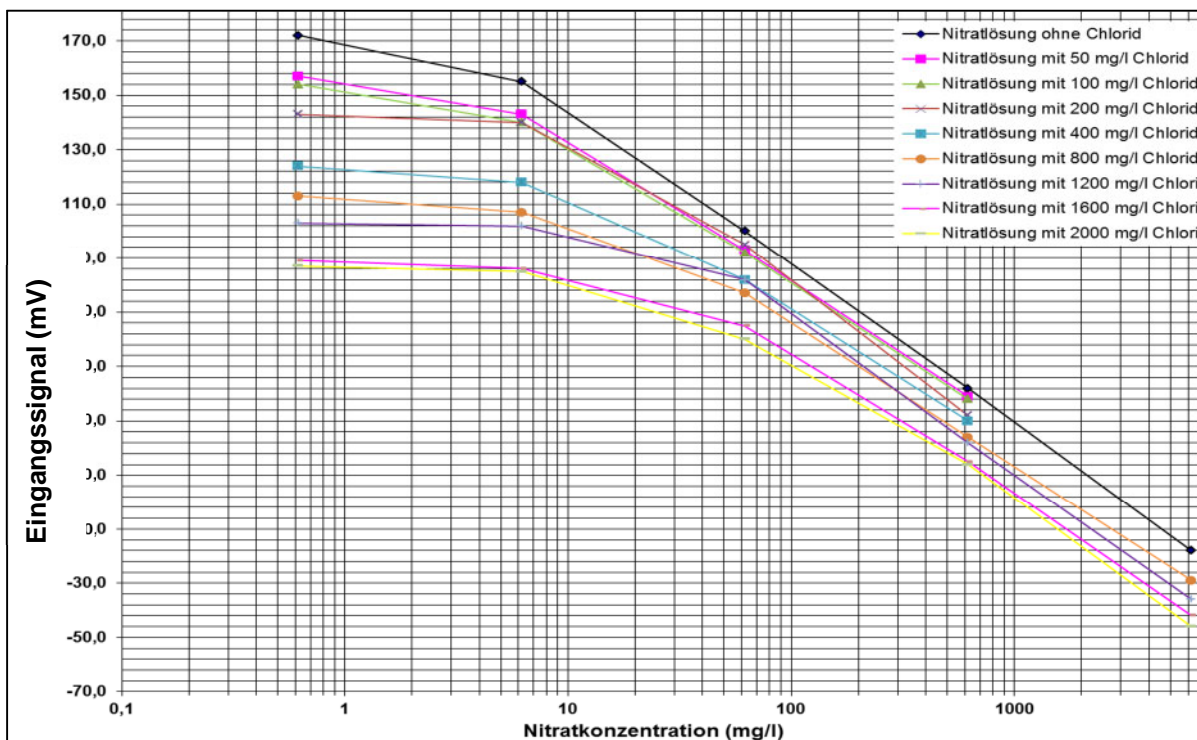


Abb. 2.25 Gemessene Nitratkonzentrationen mit jeweils unterschiedlichen Chloridkonzentrationen (Störion)

Aus dem linearen Bereich (6,2 mg/L bis 6 200 mg/L) der Cl-unabhängigen Kurve (schwarz) folgt, dass ein Sprung von 57 mV eine Verzehnfachung der Nitratkonzentration zur Folge hat.

Aus Abb. 2.25 wird ersichtlich, dass eine Chloridkonzentration von beispielsweise 1 200 mg/L bei einem Nitratgehalt von 6,2 mg/L einen mV-Sprung von 53 mV verursacht, was einen scheinbar zehnfach höheren Nitratmesswert von knapp 62 mg/L erzeugt.

Diese Labordaten wurden zur Korrektur der online im Feld gemessenen Daten herangezogen. Je nach parallel gemessener Chlorid-Konzentration wird nun die Differenz zwischen der Kurve ohne Cl-Einfluss und der Kurve mit dem jeweils passenden Cl-Gehalt auf das tatsächlich gemessene Messsignal addiert und so die realistische Nitratkonzentration ermittelt.

Die Bestimmung der Chloridkonzentration erfolgt durch den el. Leitfähigkeitsmesswert über eine Korrelation der el. Leitfähigkeit und der Chloridkonzentration. So werden die Nitratwerte aller Messstationen korrigiert. Für die Korrelation wurden Daten aus einem anderen Forschungsprogramm herangezogen, in dem Straßenablauf im Abstand von einem bis zehn Metern zum Fahrbahnrand analysiert wurde (Kocher, B., TU Berlin / BAST 2001).

In Abb. 2.26 sind die für die Korrelation von Chlorid und el. Leitfähigkeit verwendeten Messwerte blau dargestellt. Messwerte die oberhalb des homogenes Messfeldes ($> 2\,200\ \mu\text{S}/\text{cm}$) lagen, wurden als Ausreiser betrachtet. In Abb. 2.26 sind zwei Bereiche festzustellen. Im Straßenablauf sind im Sommer unterschiedliche Ionen aus Schmutz der Kfz und Mineralien des umliegenden Bodens enthalten. Im Sommer bedeutet eine leicht erhöhte el. Leitfähigkeit also nicht zwingend eine hohe Chloridkonzentration, siehe Abb. 2.24. Durch den Streusalzeinsatz ist Chlorid im Winter das dominierende Ion, welches die el. Leitfähigkeit am stärksten beeinflusst. Geht man von der Prämisse aus, dass Korrekturfunktionen allgemein Messwerte der Wahrheit nur näher bringen können, aber nie vollständig abbilden, so sollten Korrekturfunktionen immer so gewählt werden, dass die Rohdaten eher zu schwach abgewandelt werden als zu stark. Daher ist die Funktion mit der flacheren Steigung die geeignetere Variante, um die Messwerte im hier dargestellten Projekt anzupassen. Folglich wurde nur eine Korrelationsgerade über alle Messpunkte erstellt.

Die Korrelationsgerade wurde durch den Ursprung gezwungen und ergibt sich zu:

Formel 1: t: simulierte Chloridkonzentration aus Korrelation mit der el. Leitfähigkeit

$$t = u \cdot 156,89$$

mit t = Chloridkonzentration [mg/L] und
 u = gemessene el. Leitfähigkeit [mS/cm].

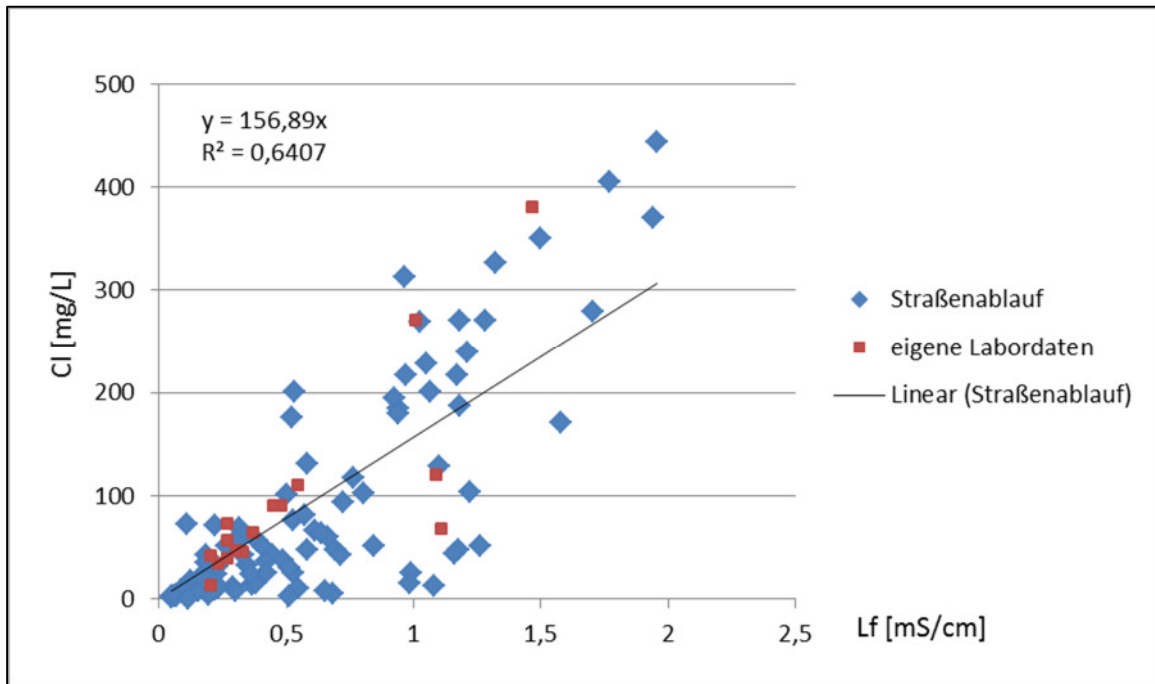


Abb. 2.26 Werte von Chlorid und el. Leitfähigkeit im Straßenablauf von Bundesstraßen und Autobahnen (blau) mit Korrelationsgeraden (unveröffentlichte Messwerte, Kocher, B., TU Berlin / BASt 2001) und eigene Laboranalysen von Ablaufwasser aus der Lärmschutzwand (rot)

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 2.26 die Werte aus den Laboranalysen dieses Forschungsprojektes rot dargestellt, also die Werte des tatsächlich betrachteten Wassers, welches am Fuße der Lärmschutzwände gefasst wird. Diese Werte alleine würden zu einer Steigung der Korrelationsgeraden von $368 \frac{\text{mg/L}}{\text{mS/cm}}$ führen, was hauptsächlich auf den Wert vom 30.10.2013 aus Tab. 4.8 zurückzuführen wäre.

Durch diese Korrelation wird bei einer hohen el. Leitfähigkeit ein hoher Chloridgehalt simuliert. Bei einem hohen Chloridgehalt wird durch die Korrekturfunktion der Nitrat-Messwert reduziert.

Diese in Formel 1 dargestellte Funktion ist dabei ein Bestandteil der Korrekturfunktion, welche folgend in Einzelschritten erläutert wird. Dabei wird immer die vorherbeschriebene Funktion in den Platzhalter der nachfolgend beschriebenen Funktion eingesetzt.

Das für die Nitratmessung erforderliche Ausgangssignal, welches auch in die Web-Applikation SensoWEB übertragen wird, ist der pNO_3 -Wert. Er ist der negative dekadische Logarithmus der Nitrationen-Aktivität. Die Messwerte aus Abb. 2.27 entsprechen also umgerechnet den Messwerten aus Abb. 2.25.

Jeder einzelnen Messpunktreihe aus Abb. 2.27 wird eine polynomische Funktion dritten Grades zugeordnet. Um leichte Messungenauigkeiten auszugleichen und somit Überkreuzungen der Kurven auszuschließen, werden die Messwerte manuell angepasst, um den logischen Verlauf der Kurven zu gewährleisten.

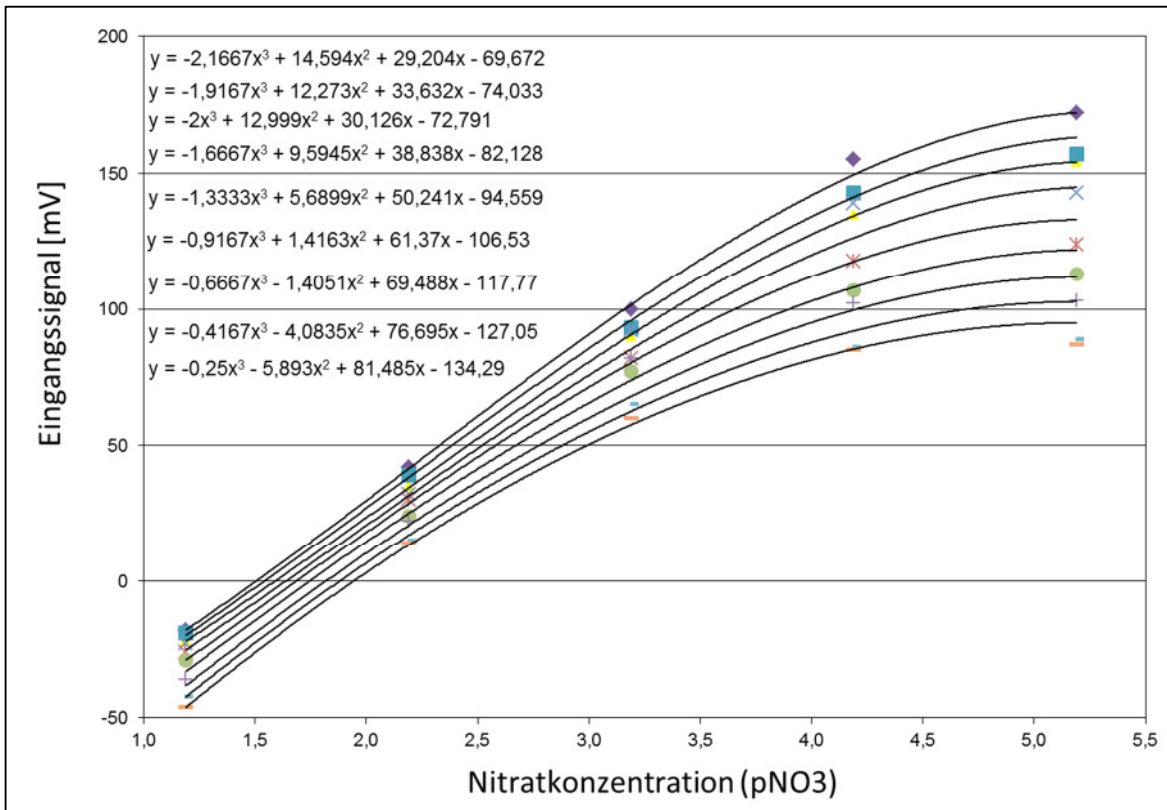


Abb. 2.27 Punkte entsprechen Abb. 2.25, jedoch dargestellt als pNO₃;
 Trendlinien: Best Fit der Messwerte

Aus den sich somit ergebenden Funktionen lässt sich eine Kurvenschar mathematisch darstellen durch:

Formel 2: Y₁: Kurvenschar aus Abb. 2.27 (theoretisches Messsignal der Laborversuche aus vor Ort gemessenen Parametern)

$$Y_1[mV] = [0,001520747 \cdot t - 2,059542857] \cdot x^3 + [-0,016305810 \cdot t + 13,640034286] \cdot x^2 + [0,041525585 \cdot t + 29,841057143] \cdot x + [-0,03283902160 \cdot t - 74,47724587]$$

mit t = Chloridkonzentration [mg/L] aus Formel 1 und
 x = vor Ort gemessener pNO₃-Wert.

Die Funktion aus Formel 1 ist dabei für den Parameter "t" aus Formel 2 einzufügen.

Als Ergebnis erhält man das im Labor ermittelte mV-Signal bei entsprechender, vor Ort gemessener Nitratkonzentration inkl. des simulierten Fehlers durch das Störion Chlorid.

Dann wird der Abstand als mV von der Chlorid-beinträchtigten Funktion zur Cl-unabhängigen Funktion bestimmt:

Formel 3: Y₂: Betrag der Chloridabweichung von der Chlorid-beinträchtigten Funktion zur Cl-unabhängigen Funktion auf Basis der Laborwerte

$$Y_2[mV] = (-2,1667 \cdot x^3 + 14,594 \cdot x^2 + 29,204 \cdot x - 69,672) - [Y_1]$$

mit Y_1 = "aus Formel 2" und
 x = pNO₃-Wert

Dieser Abstand (Y_2) als mV wird auf das gemessene mV-Signal der Feld-Elektrode addiert. Dazu muss zuerst das übertragene pNO_3 -Signal in mV umgewandelt werden. Dies erfolgt über die Elektroden-abhängige Kalibriergerade. In Formel 4 wird diese Umwandlung über die Kalibriergerade mit der Addition zusammen durchgeführt:

Formel 4: Y_3 : Addition des umgewandelten Messwertes der Feldelektrode mit dem Betrag der Chloridabweichung aus Formel 3

$$Y_3 [mV] = \frac{(x - c)}{m} + Y_2$$

mit Y_2 = "aus Formel 3",
 x = vor Ort gemessener pNO_3 -Wert,
 m = Steigung der Kalibriergeraden und
 c = Y-Achsenabschnitt.

Anschließend wird der korrigierte mV-Messwert wieder über die Kalibriergerade der einzelnen Messstationen in pNO_3 umgewandelt:

Formel 5: Y_4 : Rückwandlung des korrigierten mV-Messwertes in den pNO_3 -Wert

$$Y_4 [pNO_3] = Y_3 \cdot m + c$$

mit Y_3 = "aus Formel 4",
 m = Steigung der Kalibriergeraden und
 c = Y-Achsenabschnitt.

2.6.2 Einfluss der Temperatur

Eine Temperaturkorrektur wird integriert, da Messelektroden temperaturabhängig unterschiedliche elektrische Widerstände für konstante Konzentrationen aufweisen (siehe Formel 6).

Der bezüglich Chlorid korrigierte pNO_3 -Wert wird zusammen mit der Temperatur-Korrekturfunktion in den NO_3 [mg/l]-Wert umgewandelt:

Formel 6: Y_5 : Temperaturkorrektur und Umrechnung des pNO_3 -Werts in die Nitratkonzentration als mg/L

$$Y_5 [mg/L] = c \cdot 10^{\left(\frac{-\left(\left(\frac{[Y_4] + 8,268}{0,02} \right) + (0,55 \cdot (18 - z) - 394,2) \right)}{55,5} \right)}$$

mit Y_4 = "aus Formel 5"
 c = 62 000 [mg/mol] für NO_3 und
 z = Temperatur [°C]

3 MESSERGEBNISSE

3.1 Daten der Messstationen

Die Daten der Messstationen waren während des gesamten Projektverlaufes über die Webplattform „SensoWeb“ einsehbar.

Die Daten aus den Laboruntersuchungen waren ebenfalls in die online-Datenbank integriert und in den Diagrammen als rote Punkte zu sehen.

Für die Probenahme werden jeweils alle gefüllten bzw. teilgefüllten Kanister entnommen und dem Labor übergeben. Insgesamt werden die in Tab. 3.1 aufgelisteten Parameter erfasst.

Tab. 3.1 Analyisierte Parameter

online	Labor	Methoden der Laboranalysen
Wasservolumen	Wasservolumen	
Temperatur		
Nitrat	Nitrat	EN ISO 10304-1
	Nitrit	EN ISO 10304-1
	Gesamtstickstoff	DIN 38409 H12
	Kjeldahlstickstoff	EN 25663 H11
Chlorid	Chlorid	EN ISO 10304-1
el. Leitfähigkeit	el. Leitfähigkeit	EN 27888
pH-Wert	pH-Wert	DIN 38404 C5

Die online gemessenen Daten werden dazu genutzt, um die Wirkmechanismen zu verstehen, vor allem in Bezug auf die Auswaschung der Nitratfrachten durch Niederschläge. Mit diesen Kenntnissen können die im Labor gemessenen Daten plausibel ausgewertet werden. Siehe dazu auch Abschnitt 4.1. Alle folgend beschriebenen, online gemessenen Nitratwerte wurden bereits entsprechend der Temperatur und dem vorherrschenden Chloridgehalt korrigiert.

Zusätzlich zu den online gemessenen Parametern wurden bei drei Probenkampagnen die Parameter Nitrit, Kjeldahlstickstoff und Gesamt-Stickstoff gemessen. Damit kann eine Aussage darüber getroffen, wie sich der Gesamtstickstoffeintrag im Vergleich zu den Einträgen aus der Landwirtschaft verhält.

Um die Messsignale der Elektroden mit den Laboranalysen vergleichen zu können, werden die Werte der Messstationen nach Intensität und Dauer der einzelnen Regenereignisse, also über die Kippwaage erfasste Ablaufmenge von den Lärmschutzwänden, gewichtet, je nach zeitlicher Auflösung der Datenlogger. Die Fracht für jede gemessene Niederschlagseinheit wird ermittelt und aufsummiert. Um den gewichteten Mittelwert in dem betrachteten Zeitraum zu erhalten, wird diese aufsummierte Fracht durch die Gesamtniederschlagsmenge im Zeitraum dividiert. Dabei wird jeweils der Zeitraum zwischen zwei Probenkampagnen ausgewertet. Das in Abschnitt 2.5.4 erwähnte Todvolumen von ca. 55 mL vor der Nitratedrode spielt daher eine untergeordnete Rolle, da geringe Regenereignisse, welche das Todvolumen nicht vollständig verdrängen, durch die hier beschriebene Wichtung kaum in die Mittelwertbildung einfließen.

Während den Probenahmen wurde zu Wartungszwecken Leitungswasser durch die Messstationen gespült. Um Verfälschungen der Messwerte in der Auswertung zu vermeiden, wird jeweils der Tag der Probenahme nicht berücksichtigt.

3.1.1 MS1:

Bis zum 11.11.2012 operierte die Messstation eins (MS1) mit dem ersten Design der Durchflussmesszelle, welches überarbeitet wurde (größere Einsteckbohrungen – siehe Kapitel 2.5.4). Die Durchflussmesszelle war vor dem 11.11.2012 noch nicht optimiert, was zu starken Drift (unrealistisch steigende Nitratwerte) während Trockenwetterperioden führte. In Tab. 3.2 sind die Betriebsphasen von MS1 aufgelistet.

Tab. 3.2 Betriebsphasen MS1

Datum	Betriebsphase / Ereignis
10.-11.07.2012	Aufbau, Betrieb mit provisorischem Trichter und mit erstem Design der Durchflussmesszelle.
26.07.2012	Begehung mit Projektpartnern. Auswaschversuch und Befüllung der Messstation mit Wandablauf.
20.-21.08.2012	Installation zweite Trichterkonstruktion.
12.11.2012	Installation Dachrinne als Schutz gegen Dachablauf. Ausbau der Elektroden und der Durchflussmesszelle für technische Anpassung (aufbohren). Rezirkulationspumpe wurde eingebaut. Optischer Sensor wurde höher gesetzt (Erste Maßnahme gegen Dauerlauf der Pumpen).
14./16./21./22.01.2013	Intensiver Streueinsatz
29.01.2013	Einbau der modifizierten Durchflussmesszelle und der Elektroden. Neue Nitratelektrode wurde eingesetzt. Kalibrieren aller Elektroden (pH, el. Lf, NO ₃ , Cl)
05.02.2013	Intensiver Streueinsatz
24.02.2013	Intensiver Streueinsatz
26.04.2013	Falsche Werte durch Labor analysiert → Keine Analyse vorhanden
10./11.03.2013	Intensiver Streueinsatz
15.05.2013	Neue pH-Elektrode Neue NO ₃ -Elektrode, da Membran abgerissen. → Driftverhalten, da neue Elektrode noch nicht an neue Umgebungslösung adaptiert. Kalibrieren aller Elektroden (pH, el. Lf, NO ₃ , Cl).
04.06.2013	Kalibrierung der el. Leitfähigkeitselektrode.
02.08.2013	Rezirkulation an.
18.09.2013	Rezirkulation aus.
01.11.2013	Neue NO ₃ -Elektrode adaptierte erst Anfang November. Reibungsloser Betrieb bis 30.12.2013

Neben dem oben beschriebenen Drift-Effekt in kleinen Wasservolumina (Kapitel 2.5.4), neigen unabhängig davon auch neue Elektroden stärker zum Driften als ältere adaptierte Elektroden. Am 15.05.2013 wurde in MS1 eine neue Elektrode eingebaut, da sich die Membran der vorherigen Elektrode abgelöst hatte. Seit dem 15.05.2013 driftet die neue Elektrode während der Trockenperioden. Kurz nach Eintritt eines Regenereignisses bzw. nach der Fassung des Wandablaufes, sinkt der NO_3 -Messwert in den Bereich des vom Labor verifizierten NO_3 -Wertes. Danach beginnt die Elektrode wieder zu driften.

Auf Grund dieser Beobachtung wurde am 02.08.2013 die Rezirkulationspumpe aktiviert, welche das Wasser in der Durchflussmesszelle in Bewegung hält. Laborversuche hatten gezeigt, dass eine kontinuierliche Strömung das Driften stark verringert (siehe Kapitel 2.5.3). Im Feld führt die Rezirkulationspumpe zu unkontrollierten Sprüngen der Messwerte, was durch Luftblasen in den Schlauchleitungen der Messzelle verursacht wurde. Die positive Wirkung der Rezirkulation auf den Messwert kann also nur unter Laborbedingungen erreicht werden bei vollgefüllter Durchflussmesszelle. Ein „Reset“ des Messwertes nach Regenereignissen ist im Feld nicht mehr feststellbar. Darum wurde die Rezirkulationspumpe am 18.09.2013 wieder deaktiviert.

Erst Anfang November hatte sich die neue NO_3 -Elektrode adaptiert und die Messwerte wurden wieder realistisch abgebildet. Die Messwerte zwischen dem 15.05.2013 und dem 01.11.2013 aus Messstation 1 sind vor diesem Hintergrund zu betrachten.

3.1.2 MS2:

Die Messstation 2 wurde zusammen mit MS3 und MS4 vom 12. bis 15.11.2012 aufgebaut.

Seit dem 29.12.2012 hatte die Pumpe einen Defekt und war im Dauerbetrieb, da der optische Sensor verschmutzt war (siehe auch Kapitel 2.5.5). Der Dauerbetrieb führte zu Luftblasenbildung. Wie bereits erwähnt wurden am 29.01.2013 die optischen Sensoren gegen mechanische Schwimmerschalter getauscht, sodass diese Art von Fehlfunktion fortan ausgeschlossen wurde. Die Messstation wurde am 19.01.2013 außer Betrieb genommen und am 30.01.2013 mit einem neuen Füllstandsensoren wieder aktiviert. In Tab. 3.3 sind die Betriebsphasen von MS2 aufgelistet.

Tab. 3.3 Betriebsphasen MS2

Datum	Betriebsphase / Ereignis
12.-15.11.2012	Aufbau inkl. optimierter Trichter, Dachrinne, Rezirkulationspumpe und größerer Bohrungen für Nitrat.
09.-12.12.2012	Intensivierung Streusalzeinsatz
29.12.2012	Pumpendefekt durch verschmutzte optische Sensoren
11.01.2013	Außerbetriebnahme.
14./16./21./22.01.2013	Intensiver Streueinsatz
30.01.2013	Wiederinbetriebnahme mit robusten Schwimmerschaltern. Kalibrieren aller Elektroden (pH, el. Lf, NO ₃)
05.02.2013	Intensiver Streueinsatz
24.02.2013	Intensiver Streueinsatz
10./11.03.2013	Intensiver Streueinsatz
26.04.2013	Falsche Werte durch Labor analysiert → Keine Analyse vorhanden
15.05.2013	Kalibrieren aller Elektroden (pH, el. Lf, NO ₃). Dritte Trichterkonstruktion (2 m breit) installiert. pH-Elektrode getauscht (neu).
04.06.2013	Kalibrierung der el. Leitfähigkeitselektrode.
02.08.2013	Rezirkulation an.
16.08.2013	Rezirkulation aus. Reibungsloser Betrieb bis 30.12.2013

3.1.3 MS3:

Die Messstation 3 hatte einen Pumpendefekt auf Grund verschmutzten Füllstandsensors vom 10.12.2012 bis 19.12.2012 (siehe auch Abb. 2.22 und Tab. 3.4).

Tab. 3.4 Betriebsphasen MS3

Datum	Betriebsphase / Ereignis
12.-15.11.2012	Aufbau inkl. optimierter Trichter, Dachrinne, Rezirkulationspumpe und größerer Bohrungen für Nitrat.
05.12.2012	Langsamer Beginn Salzeinsatz
09.-12.12.2012	Intensivierung Salzeinsatz
10.-19.12.2012	Durchgehender Pumpendefekt durch verschmutzte optische Sensoren.
14./16./21./22.01.2013	Intensiver Streueinsatz
30.01.2013	Installation Schwimmerschalter. Kalibrieren aller Elektroden (pH, el. Lf, NO ₃)
05.02.2013	Intensiver Streueinsatz
24.02.2013	Intensiver Streueinsatz
10./11.03.2013	Intensiver Streueinsatz
26.04.2013	Falsche Werte durch Labor analysiert → Keine Analyse vorhanden
15.05.2013	Kalibrieren aller Elektroden (pH, el. Lf, NO ₃). pH-Elektrode getauscht (neu).
04.06.2013	Kalibrierung der el. Leitfähigkeitselektrode.
02.08.2013	Rezirkulation an.
16.08.2013	Rezirkulation aus. Reibungsloser Betrieb bis 30.12.2013

3.1.4 MS4:

Die Messstation 4 hat den Vorteil, dass zusätzlich zur Nitratedelektrode eine UV-Sonde zur Erfassung der Nitratwerte eingebaut ist. Hier besteht also die Möglichkeit, beide Messwerte gegenüberzustellen und zu verifizieren. In eigenen Labortests, welche am 12.04.2012 beim Hersteller Trios durchgeführt wurden, hat sich das Messergebnis der UV-Sonde als zuverlässig erwiesen. Der Einfluss von Chlorid wird nachweislich herausgerechnet.

Bei der Wartung am 16.05.2013 konnte bei MS4 keine Probe genommen werden, da der Trichterablauf durch Ablagerungen verstopft war.

In Tab. 3.5 sind die Betriebsphasen von MS4 aufgelistet.

Tab. 3.5 Betriebsphasen MS4

Datum	Betriebsphase / Ereignis
12.-15.11.2012	Aufbau inkl. optimierter Trichter, Dachrinne, Rezirkulationspumpe und größerer Bohrungen für Nitrat.
05.12.2012	Langsamer Beginn Salzeinsatz
09.-12.12.2012	Intensivierung Salzeinsatz
11.01.2013	Außerbetriebnahme → Drift des Messsignals
14./16./21./22.01.2013	Intensiver Streueinsatz
30.01.2013	Wiederinbetriebnahme. Installation Schwimmerschalter. Trichter stark verschlammte NO ₃ -Elektrode aus MS1 wurde bei MS4 eingebaut. Kalibrieren aller Elektroden (pH, el. Lf, NO ₃)
05.02.2013	Intensiver Streueinsatz
24.02.2013	Intensiver Streueinsatz
10./11.03.2013	Intensiver Streueinsatz
26.04.2013	Falsche Werte durch Labor analysiert → Keine Analyse vorhanden
16.05.2013	Kalibrieren aller Elektroden (pH, el. Lf, NO ₃). Keine Probenahme, da Sammeltrichter verstopft.
04.06.2013	Kalibrierung der el. Leitfähigkeitselektrode.
02.08.2013	Rezirkulation an.
16.08.2013	Rezirkulation aus. Reibungsloser Betrieb bis 30.12.2013

3.2 Hintergrundmesswerte

Es soll untersucht werden, ob die Nitratfrachten, welche erwartungsgemäß durch die titandioxidbeschichteten Lärmschutzwände aus den an Autobahnen vorherrschenden höheren NO_x -Konzentrationen erzeugt werden eine lokale zusätzliche ökologische Belastung darstellen können.

Im Regenwasser ist bereits eine gewisse Fracht an regional variierenden Luftschadstoffen enthalten. Für gelösten anorganischen Stickstoff beispielsweise im Alptal (Kanton Schwyz) wurde ein mittlerer jährlicher Eintrag (Nassdeposition) von rund 12 kg/ha (50% Nitrat, 50% Ammonium) festgestellt (Fischer-Riedmann 1995). In der Bewertung in Abschnitt 4.5 wird die Fracht aus der nassen Deposition mit der Fracht aus den beschichteten Lärmschutzwänden verglichen.

In Verantwortung der Bundesländer besteht in Deutschland ein relativ dichtes Netz an meteorologischen Messstationen, von welchen Regenwasser gesammelt wird und meist monatlich analysiert und ausgewertet wird. Daraus wurden Stationen ausgewählt, welche unsere Rahmenbedingungen erfüllen, wie z.B. Exposition im Freiland, weder in Wald noch in Siedlungsgebieten.

Die nächstgelegenen Stationen, welche die Rahmenbedingungen erfüllen, liegen in Niedersachsen und werden betrieben vom (NLWKN).

Dabei waren die Stationen in Trillenberg, Dörenberg und Buer-Ostenwalde von Interesse. Abb. 3.1 zeigt die Lage der Hintergrundmessstellen im Vergleich zu den Messstationen.

Der NLWKN hat diesem Projekt freundlicherweise folgende monatliche Werte zur Verfügung gestellt:

- Niederschlagshöhe
- elektrische Leitfähigkeit
- pH
- $\text{NO}_3\text{-N}$
- $\text{NH}_4\text{-N}$
- Cl
- SO_4
- $\text{PO}_4\text{-P}$
- Na
- K
- Ca.

Die vom NLWKN übergebenen Monatswerte beruhen auf Mischproben aus je zwei Einzelproben pro Monat.

Daten hierzu liegen von November 2012 bis Oktober 2013 vor und sind in Tab. 4.12 und Abb. 4.15 zusammenfassend dargestellt.



Abb. 3.1 Übersichtskarte mit Einsatzort und umliegende Messstellen des NLWKN zur Ermittlung der Hintergrundfracht von Nitrat und Ammonium.

4 AUSWERTUNG DER DATEN

Im Folgenden werden die online gemessenen Daten und die Laborergebnisse dargestellt und ausgewertet. Es wird aufgezeigt, in welchem Zusammenhang die beiden Datentypen zueinander stehen. Anschließend werden die Frachten aus 2013 mit Frachten aus der nassen Deposition und der Landwirtschaft verglichen.

4.1 Plausibilität der Daten

Zunächst werden beispielhafte Einzelereignisse dargestellt und ausgewertet, um die Funktionsweise der Messstationen und somit der Charakteristika der online gemessenen Daten zu erläutern.

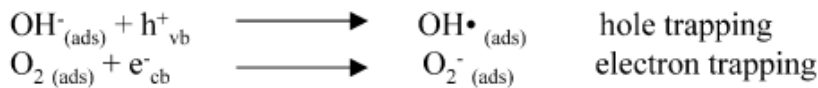
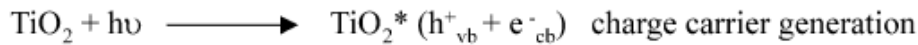
Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, wurden auch die Parameter Gesamtstickstoff, Kjeldahlstickstoff und Nitrit bestimmt.

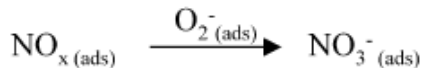
Tab. 4.1 Vergleich der verschiedenen Stickstoffquellen

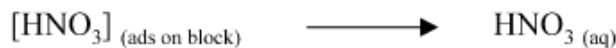
ID	Datum	Vol. aufgefangen	Nitrat (N) Lab.	Nitrit (N) Lab.	Kjeldahlstickstoff (N) Lab.	Stickstoff gesamt (N) Lab.
MS1	16.08.2013	0,5 L	2,7 mg/L	0,22 mg/L	3,8 mg/L	6,7 mg/L
MS3	16.08.2013	0,9 L	2,5 mg/L	0,13 mg/L	2,6 mg/L	5,2 mg/L
MS4	16.08.2013	0,8 L	1,6 mg/L	0,04 mg/L	2,4 mg/L	4,0 mg/L
MS1	16.10.2013	1,2 L	1,4 mg/L	0,06 mg/L	3,0 mg/L	4,4 mg/L
MS2	16.10.2013	0,3 L	10,6 mg/L	0,46 mg/L	5,0 mg/L	16,1 mg/L
MS4	16.10.2013	1,3 L	1,8 mg/L	0,06 mg/L	2,0 mg/L	3,9 mg/L
MS1	13.11.2013	1,6 L	0,7 mg/L	0,01 mg/L	3,4 mg/L	4,1 mg/L
MS2	13.11.2013	9,1 L	11,3 mg/L	0,26 mg/L	4,1 mg/L	15,7 mg/L
MS3	13.11.2013	3,1 L	1,4 mg/L	0,05 mg/L	<2	1,4 mg/L
MS4	13.11.2013	2,3 L	1,1 mg/L	0,00 mg/L	<2	1,1 mg/L
Mittelwert:			3,5 mg/L	0,13 mg/L	3,0 mg/L	6,3 mg/L
Anteil an gesamt-N:			56 %	2 %	48 %	100 %

Der Kjeldahlstickstoff setzt sich zusammen aus organischem Stickstoff und Ammonium. Der Gesamtstickstoff beinhaltet also den Kjeldahlstickstoff als auch Nitrat und Nitrit.

Wie in Tab. 4.1 aufgezeigt, ist Nitrit im Verhältnis zum Gesamtstickstoff nur zu 2 % enthalten und kann vernachlässigt werden. Der Kjeldahlstickstoff liegt bei 48 % und somit in etwa gleichen Teilen wie Nitrat (56 %). Die Oxidationsreaktion aus Abb. 4.1 verläuft ausgehend von den Stickoxiden hin zu Nitrat. Eine Bildung von Ammonium ist ausgeschlossen, da dies eine chemische Reduktion ist und nicht von der katalytischen Wirkung der Beschichtung unterstützt wird. Die Reaktion verläuft dem Energiegefälle entsprechend nur in einer Richtung ab.

(1) Photocatalysis

(2a) Oxidation using hydroxyl radicals: OH•

(2b) Oxidation using “active oxygen”: O₂⁻

(2c) Reaction with Ti-OH via disproportionation³

(3) Removal of [HNO₃] complex from surface of block by water

Abb. 4.1 Reaktionsschema NO_x-Umwandlung (Dalton et al. 2002)

Eine mikrobiologische Reduktion von Nitrat unter anaeroben Bedingungen würde in Richtung molekularen Stickstoffs ablaufen. Auf Grund dieser Annahmen kann sich Ammonium in der Lärmschutzwand oder den Messstationen nicht neu gebildet haben. Der enthaltene Teil an Ammonium kommt sehr wahrscheinlich direkt aus der nassen Deposition, wobei es ursprünglich über Ammoniak aus Gülledüngung und Viehhaltung stammt. Industrieanlagen und Verkehr spielen dagegen eine deutlich untergeordnete Rolle (LANUV NRW 2007). Das Verlustpotential von Nitrat in den Sammelkanistern wird als gering eingeschätzt, da die Kanister nach jeder Beprobung gereinigt bzw. ausgetauscht wurden und sich so keine denitrifizierende Bakteriengemeinschaft ansiedeln konnte. Auch fehlt eine geeignete Kohlenstoffquelle, welche als Energieträger für eine nennenswerte Denitrifikation nötig wäre.

Auffällig ist, dass bei Messstation 2, welche auf Grund der Entfernung zum Fahrbahnrand am wenigsten von Spritzwasser beeinflusst ist (siehe Abschnitt 2.2), wenig Kjeldahlstickstoff im Vergleich zu Nitrat aufweist (Tab. 4.2). Spritzwasser kann also neben der nassen Deposition eine zusätzliche Quelle für den hier gemessenen Anteil an Kjeldahlstickstoff sein.

Tab. 4.2 Verhältnis N-gesamt zu N-Nitrat. Mittelwert aus Laboranalysen vom 16.08.13, 16.10.13 und 13.11.13)

Station	Nitrat (N)	Nitrit (N)	Kjeldahl (N)	N gesamt	Verhältnis N gesamt zu NO ₃ (N)
MS1	1,6 mg/L	0,10 mg/L	3,4 mg/L	5,1 mg/L	3,19
MS2	11,0 mg/L	0,36 mg/L	4,6 mg/L	15,9 mg/L	1,45
MS3	1,9 mg/L	0,09 mg/L	2,3 mg/L	3,3 mg/L	1,74
MS4	1,5 mg/L	0,03 mg/L	2,1 mg/L	3,0 mg/L	2,00

4.1.1 MS1 – Messstelle an beschichteter Lärmschutzwand



Um die Durchlässigkeit des Porensystems der Lärmschutzwand zu testen, wurde am 26.07.2012 die Wand in der Nähe von MS1 künstlich bewässert (siehe Abb. 4.2, Abb. 4.3 und Tab. 4.3). Der Wässerungsversuch war intensiver als ein natürliches Regenereignis. Das Permeat wurde aufgefangen und um 15:00 Uhr in den Einlauftrichter der MS1 gegeben, online analysiert und in Kanistern gesammelt. Anschließend wurde das Permeat sowie das Leitungswasser vor der Infiltration im Labor analysiert.

Abb. 4.2 künstliche Beregnung am 26.07.2012

Die Messdaten zeigen einen großen Anstieg der el. Leitfähigkeit und des pH-Wertes (jeweils durch Labordaten verifiziert, siehe Tab. 4.3). Dieser ergibt sich aus der chemischen Verwitterung des Betons, welcher der Hauptbestandteil der Lärmschutzwand ist. Der Messwert der Nitratelektrode zeigt 35,5 mg/L. Die Laborergebnisse des künstlichen Wandablaufes ergeben einen Anstieg um ca. Faktor 2 auf Nitratwerte von 27 mg/L. Gleichzeitig zeigen die Laborwerte eine Chloridkonzentration von 56 mg/L (vgl. Tab. 4.3). Der Chloridwert der Messstation zeigt nach dem künstlichen Regenereignis 52,3 mg/L an. Das Wasser, welches sich zuvor in der Messzelle befand, war Leitungswasser.

Tab. 4.3 MS1, Vergleich Labor- und online-Daten vom 26.04.2012

Analyse 26.07.2012	Leitungswasser vor Infiltration (Labor)	Leitungswasser nach Infiltration (Labor)	Messwerte Elektroden nach Infiltration (gemittelt von 15:00 – 24:00 Uhr am 26.07.2012)
Volumen	0,9 L	0,9 L	0,9 L
pH-Wert	8,3	10,2	10,0
NO ₃	13,6 mg/L	26,9 mg/L	35,5
Cl	23,3 mg/L	56,2 mg/L	52,3
el. Leitfähigkeit	0,371 mS/cm	1,360 mS/cm	1,232 mS/cm
Calcium	42,6 mg/L	7,2 mg/L	--
Natrium	18,0 mg/L	147,0 mg/L	--

Das auf den ersten Blick widersprüchliche Verhalten der gemessenen Cl-Konzentration zur simulierten Cl-Konzentration auf Basis der el. Leitfähigkeit in Abb. 4.3 erklärt sich, wenn man betrachtet, dass durch den künstlichen Auswaschungsversuch erhebliche Produktionsrückstände und Verwitterungsprodukte aus dem Betonkörper gespült wurden. In dieser Analyse nach der künstlichen intensiven Auswaschung resultiert die hohe el. Leitfähigkeit also nicht hauptsächlich aus Chlorid, sondern aus anderen Ionen, welche hier nicht näher bestimmt wurden. Diese Erklärung wird durch den starken Anstieg des pH-Wertes bekräftigt.

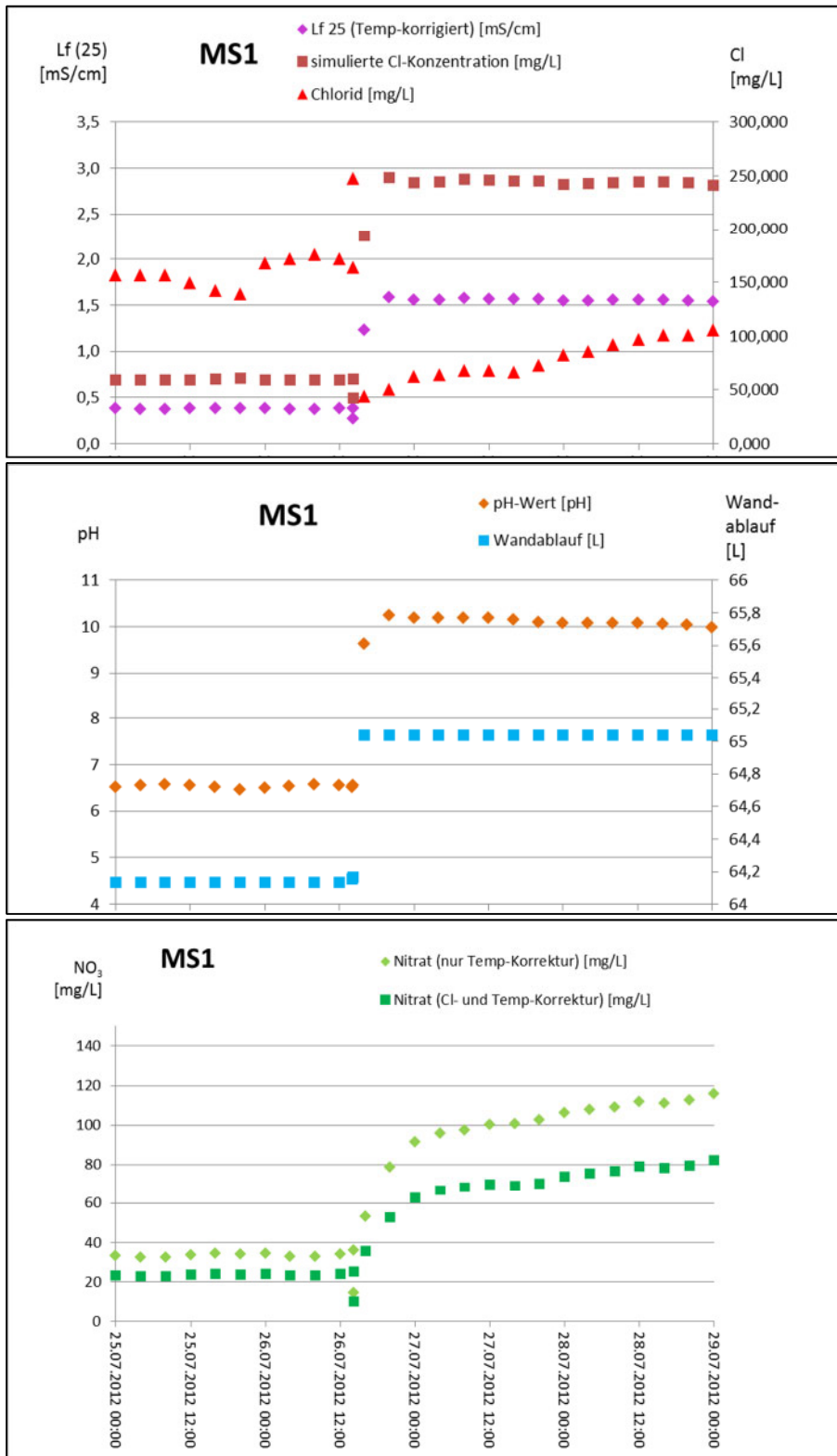


Abb. 4.3 Diagramme MS1 vom 25.07.2012 – 29.07.2012

Der Test zeigt, dass die Messstation verlässliche online Messwerte misst, die im Labor verifiziert werden können. Auch zeigt dieser Test, dass in dem Porensystem der Lärmschutzwand tatsächlich Nitratfrachten enthalten sind, welche ausgewaschen werden können.

4.1.2 MS2 – Messstelle an beschichteter Lärmschutzwand

Abb. 4.4 zeigt deutlich, dass auch MS2 vom salzhaltigen Spritzwasser der Kfz beeinflusst wird, obwohl ein großer Abstand zur Fahrbahn besteht (vgl. Abb. 2.5). Seit dem 07.02.2013 wurde bei Trockenwetter Streusalz ausgefahren, welches durch den Regen am 16.02.2013 mit dem Wandabfluss bei MS2 gefasst wurde. Kontinuierliche nachfolgende Streueinsätze bis zum 24.02.2013 führten zu einem gleichbleibend hohen el. Leitfähigkeitsmesswert der Messelektrode. Erst der starke Regen vom 10.03.2013 konnte das gesamte Streusalz von der Straße und aus der Durchflussmesszelle spülen, was zu einem tiefen el. Lf-Wert führte. Nachfolgende intensive Streusalzeinsätze führten durch den Regen vom 15.03.2013 wieder zu hohen el. Lf-Messwerten. Am 29.03.2013 wurde in diesem Winter zum letzten Mal Salz ausgefahren. Das Regenereignis vom 10.04.2013 spülte das verbliebene Streusalz aus der Durchflussmesszelle heraus.

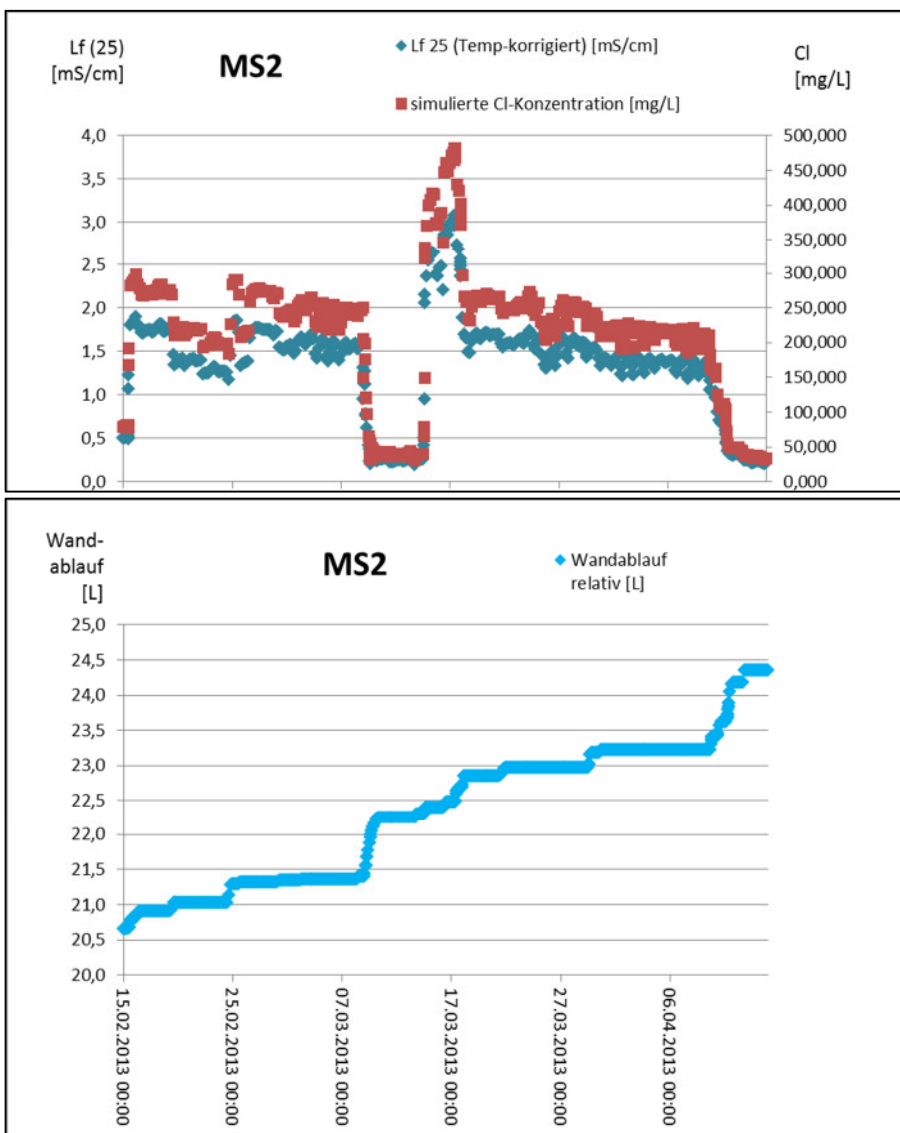


Abb. 4.4 Streusalzeinfluss auf MS2 vor Umrüstung auf geschlossene Trichterkonstruktion.

Ein prägnantes Regenereignis erfolgte am 09.03.2013 (vgl. Abb. 4.5). Salzhaltiges Spritzwasser aus dem Streusalzeinsatz vom 24.02.2013 wurde aus der Messzelle wieder ausgewaschen. Die el. Leitfähigkeit sank und der pH-Wert und Nitratwert stiegen. Die letzten beiden Parame-

ter deuten auf die erwarteten Auswaschungen aus der Lärmschutzwand hin. In Abb. 4.5 ist die Nitratspitze zu Beginn der intensiven Phase des Regenereignisses am 09.03.2013 zu sehen und die allmähliche Erschöpfung der Nitratfracht in der Lärmschutzwand im Verlauf des Regens. Diese kurze Spitze zu Beginn eines starken Regenereignisses ist auch bei anderen mittelstarken bis starken Regenereignissen und an anderen Messstationen zu beobachten. Demnach wird der Hauptanteil an Nitrat zu Beginn eines Regenereignisses aus der Wand gewaschen. Diese „Nadelspitzen“ sind meist dann zu beobachten, wenn schlagartig viel Regen in kurzer Zeit fällt. Die Laboranalysen vom 26.03.2013 sind den online gemessenen Daten in Tab. 4.4 gegenübergestellt.

Tab. 4.4 MS2, Vergleich Labor – online-Daten vom 31.01.2013 – 26.03.2013

	Labor 26.03.2013	Elektroden gewichtet 31.01.2013- 25.03.2013
Volumen	7,5 L	7,0 L
NO ₃	18,0 mg/L	13 mg/L
NO ₃ (Fracht)	135,0 mg	90,3 mg
el. Leitfähigkeit	1,09 mS/cm	1,05 mS/cm
Chlorid	120 mg/L	--

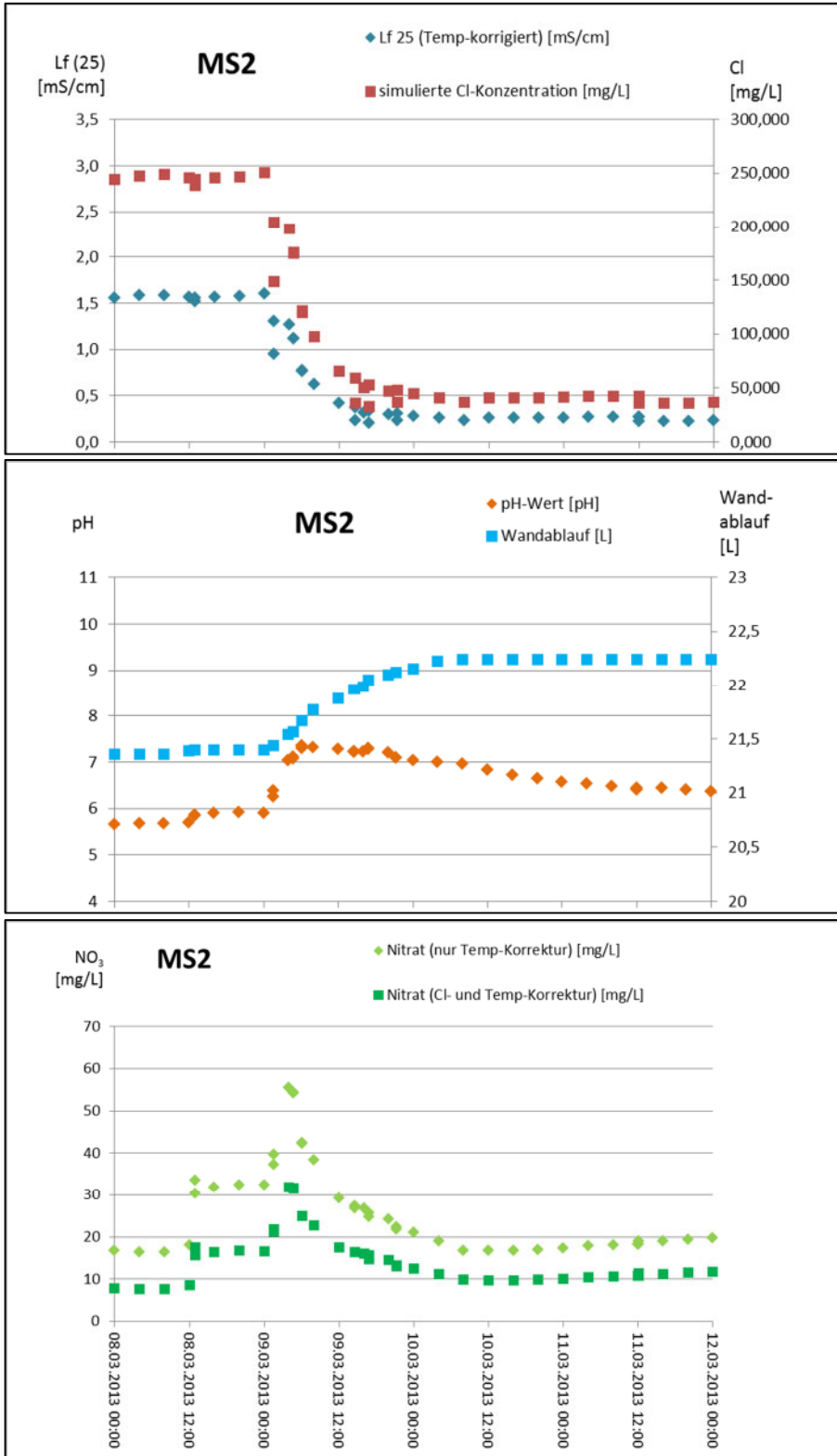


Abb. 4.5 Diagramme MS2 vom 08.03.2013 – 12.03.2013

In Abb. 4.6 ist die Nitratspitze zu Beginn des Regens am 09.04.2013 und die Erschöpfung der Nitratfracht mit dem Abklingen des Wandablaufes vom 11.04.2013 zu erkennen.

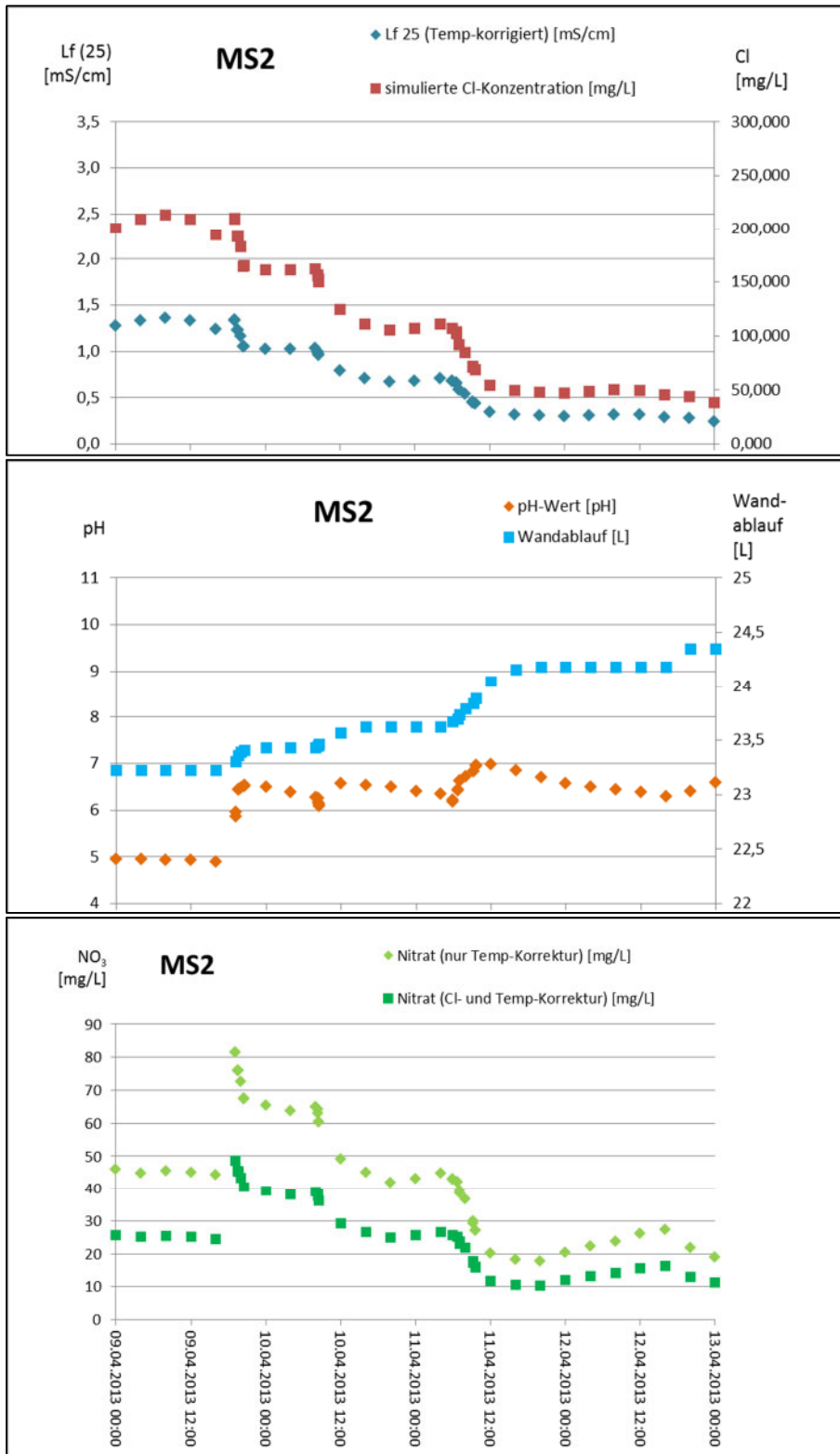


Abb. 4.6 Diagramme MS2 vom 09.04.2013 – 13.04.2013

Aufschlussreiche Ereignisse fanden im Oktober 2013 an Messstation MS2 statt. In der neuen und längeren Trichterkonstruktion mit Deckel wurde seit Mai 2013 nahezu kein Wasser mehr

gesammelt. Nur drei starke Regenereignisse haben eine relevante Reaktion der Messelektroden ausgelöst, im restlichen Messzeitraum waren die Niederschlagsereignisse offensichtlich nicht stark genug, um Abfluss aus der LSW zu erzeugen. Durch die geschlossene Trichterkonstruktion und die etwas größere Entfernung zur Autobahn im Vergleich zu den übrigen Stationen können Störeinflüsse nahezu ausgeschlossen werden. Während dieser drei Regen wurden an der TiO₂-beschichteten Wand bei MS2 erhöhte Nitratwerte ausgewaschen (siehe Abb. 4.7).

Analysen belegen deutlich erhöhte Nitratkonzentrationen im Wasser, welches aus der Lärmschutzwand ausgewaschen wurde (vgl. Tab. 4.5 bis Tab. 4.7).

Tab. 4.5 MS2, Vergleich Labor – online-Daten vom 02.10.2013 – 16.10.2013

	Labor 16.10.2013	Elektroden gewichtet 02.10.2013– 15.10.2013
Volumen	0,3 L	0,4 L
NO ₃	47,0 mg/L	194,1 mg/L
NO ₃ (Fracht)	16,3 mg	84,6 mg
el. Leitfähigkeit	1,013 mS/cm	0,886 mS/cm

Tab. 4.6 MS2, Vergleich Labor – online-Daten vom 17.10.2013 – 30.10.2013

	Labor 30.10.2013	Elektroden gewichtet 17.10.2013– 29.10.2013
Volumen	4,2 L	4,1 L
NO ₃	93,0 mg/L	309,3 mg/L
NO ₃ (Fracht)	44,6 mg	1282,9 mg
el. Leitfähigkeit	1,400 mS/cm	1,332 mS/cm

Tab. 4.7 MS2, Vergleich Labor – online-Daten vom 31.10.2013 – 13.11.2013

	Labor 13.11.2013	Elektroden gewichtet 31.10.2013– 12.11.2013
Volumen	9,1 L	8,0 L
NO ₃	50,0 mg/L	138,7 mg/L
NO ₃ (Fracht)	455,0 mg	1115,1 mg
el. Leitfähigkeit	1,030 mS/cm	1,004 mS/cm

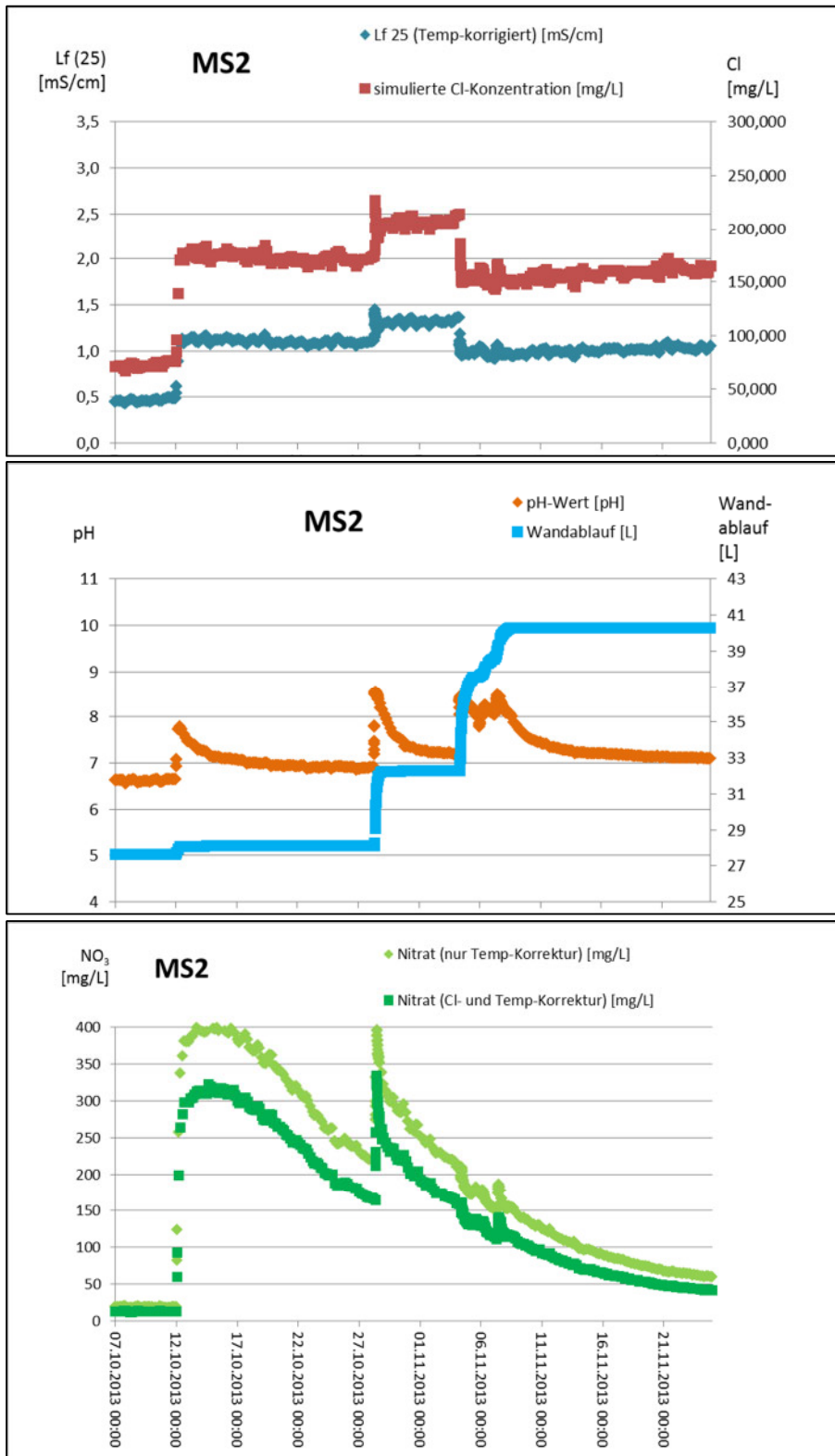


Abb. 4.7 Diagramme MS2 vom 01.10.2013 – 30.11.2013

Betrachtet man die Regenereignisse aus dem Zeitraum von Abb. 4.7 mit einer höheren zeitlichen Auflösung und vergleicht diese mit den Niederschlagsmessdaten der benachbarten Meteorologiestation (BASt 2013 (1)), so erkennt man, dass das Porensystem der Lärmschutzwand zunächst einen großen Teil des Regenwassers aufnimmt. Viele kleine Regenereignisse führen überhaupt nicht zu einem Wandablauf und somit auch zu keinen Auswaschungen an Nitrat.

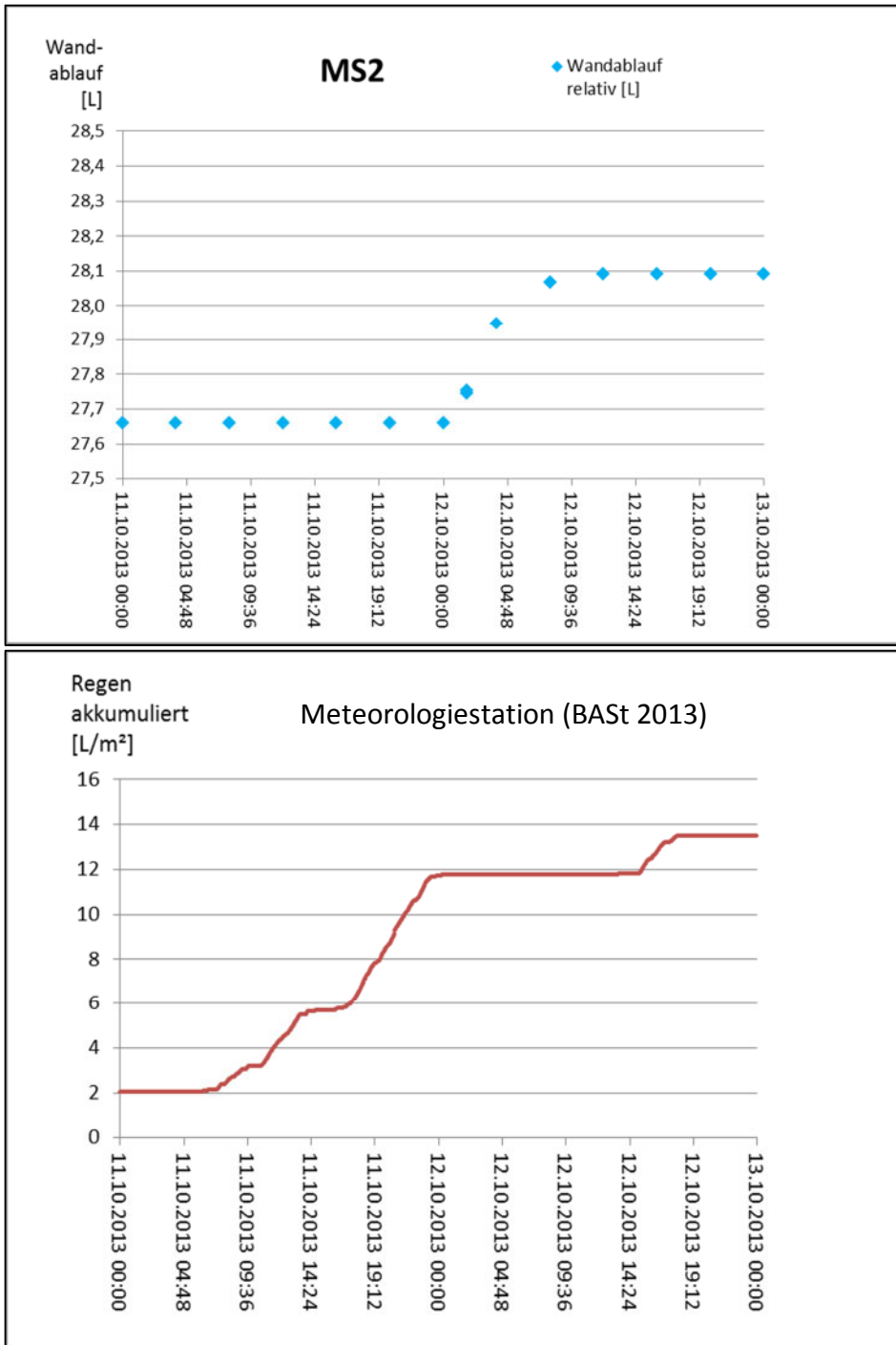


Abb. 4.8 kumulierter Niederschlag aus Messstation 2 (oben) und der Meteorologiestation (unten, BASt 2013) Zeitraum: 11.10.2013 – 13.10.2013

In Abb. 4.8 erkennt man, dass der Regen am 11.10.2013 zwischen 6:30 Uhr und 17:00 Uhr zu keinem Abfluss aus der Wand führt. Erst das Ereignis zwischen 17:00 Uhr und 23:00 Uhr führt zu einem Abfluss, das jedoch 6,5 h verzögert. Bis es zu einem Ablauf kommt, fielen 6 L/m².

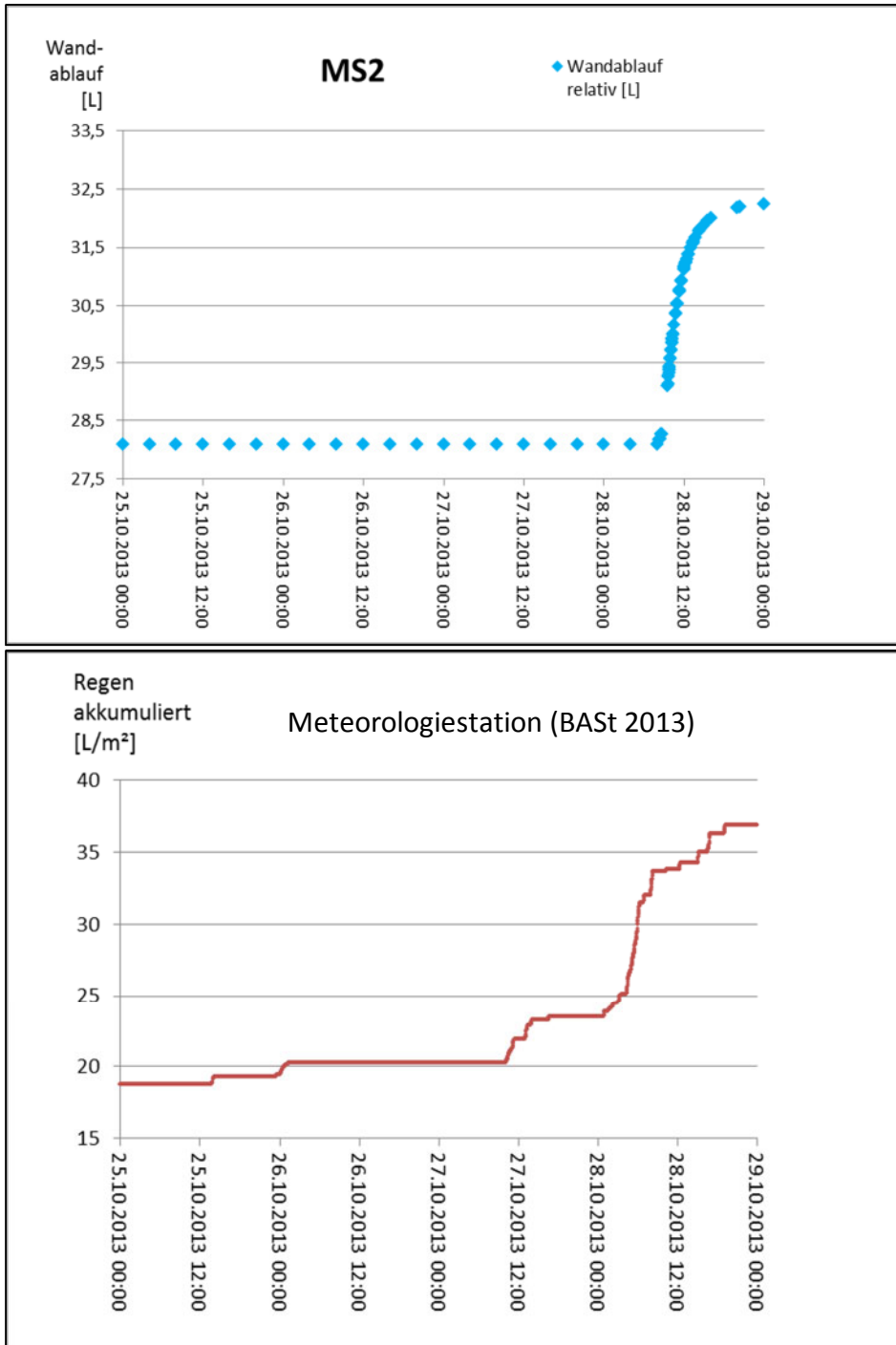


Abb. 4.9 kumulierter Niederschlag aus Messstation 2 (oben) und der Meteorologiestation (unten, BAST 2013 (1))
 Zeitraum: 25.10.2013 – 29.10.2013

In Abb. 4.9 führt erst der Niederschlag vom 28.10.2013 zwischen 2:00 Uhr und 8:30 Uhr zu einem Abfluss. Auch ist dieser hier wieder um 6,5 h verzögert. Bis es zu einem Ablauf kommt, fielen 10 L/m².

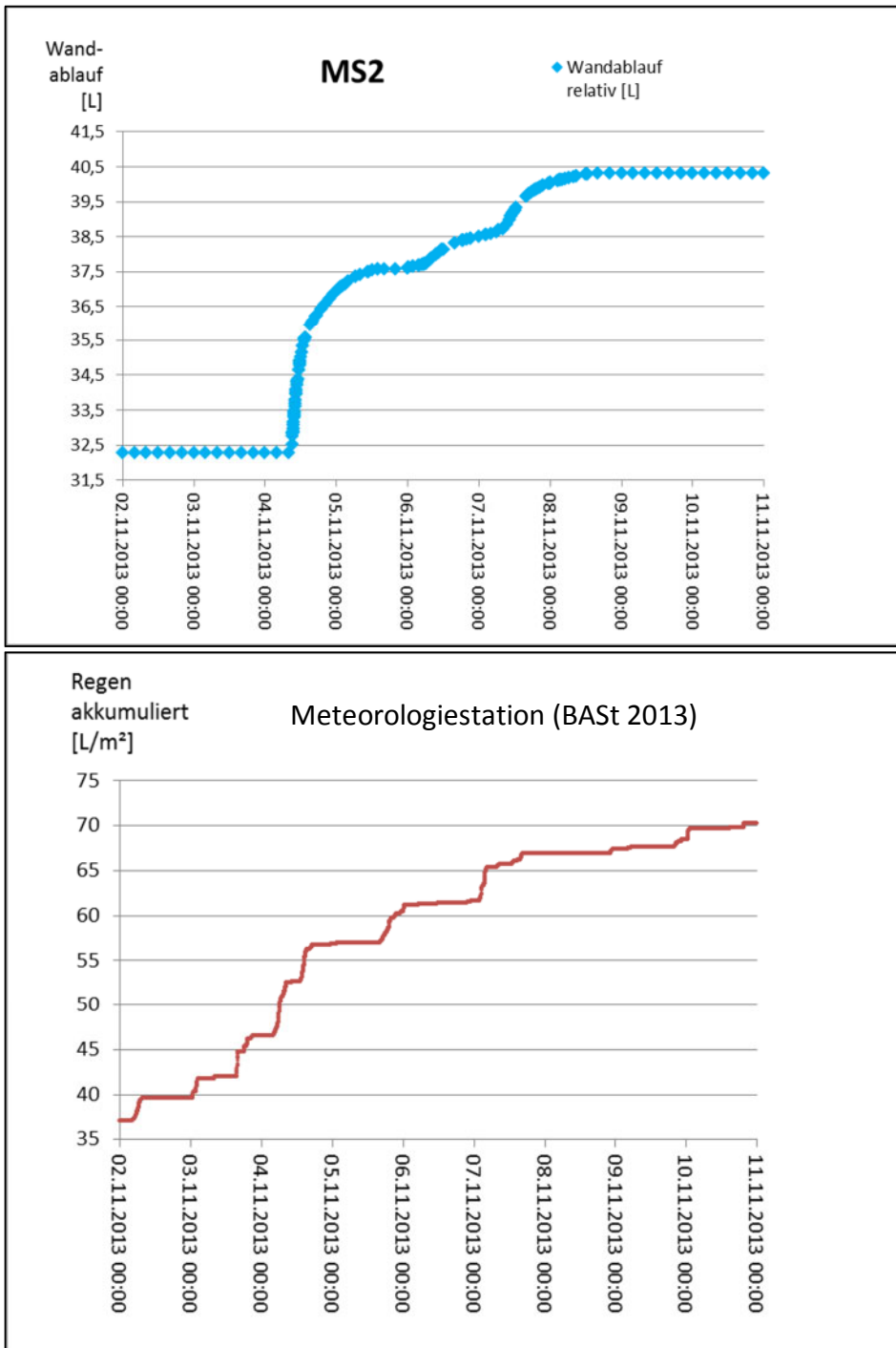


Abb. 4.10 kumulierter Niederschlag aus Messtation 2 (oben) und der Meteorologiestation (unten, BAST 2013 (1))
 Zeitraum: 02.11.2013 – 11.11.2013

In Abb. 4.10 führt erst der Niederschlag vom 04.11.2013 zwischen 2:30 Uhr und 8:30 Uhr zu einem Abfluss. Auch ist dieser hier wieder um 6,0 h verzögert. Bis es zu einem Ablauf kommt, fielen 6 L/m².

4.1.3 MS3 – Messstelle an unbeschichteter Lärmschutzwand

Abb. 4.11 zeigt die online-Daten der MS3 Ende Januar 2013 (vgl. Tab. 4.8). Vom 26. – 28.01.2013 erfolgten moderate Streusalzeinsätze. Aufgrund der Lage der Lärmschutzwand direkt neben der Fahrbahn ist diese direkt dem salzhaltigen Spritzwasser ausgesetzt. Das Straßensalz, welches durch das Regenereignis vom 27.01.2013 in die Messzelle eingetragen wurde, führte zu einer großen el. Leitfähigkeit und folglich einem großen Messsignal der NO₃-Elektrode vor der Anwendung der Korrekturfunktion. Im direkten Vergleich der Messwerte mit und ohne Cl-Korrektur erkennt man die Wirkung der Korrekturfunktion (vgl. Tab. 4.8 und Abb. 4.11). Die Korrekturfunktion wurde für den Gültigkeitsbereich 0 mg/L bis 2000 mg/L Chlorid erstellt. Dieser Bereich wurde auf Grund von intensiven Streusalzaktivitäten nur bei MS3 und nur in dem Zeitraum überschritten, welcher in Abb. 4.11 dargestellt ist. Oberhalb des Gültigkeitsbereiches, also bei zu hohen Chloridkonzentrationen, werden die Nitratrohwerte zu stark herunterkorrigiert. Dies ist an den gemittelten Werten in Tab. 4.8 zu sehen. Am 30.01.2013 wurde diese hohe Salzfracht während der Wartung und Kalibrierung der Elektroden wieder aus der Durchflussmesszelle ausgespült.

Tab. 4.8 MS3, Vergleich Labor – online-Daten vom 12.01.2013 – 30.01.2013

	Labor 30.01.2013	Elektroden gewichtet 12.01.2013- 29.01.2013
Volumen	0,75 L	1,1 L
NO ₃	31,0 mg/L	6,1 mg/L
<i>NO₃ ohne Cl-Korrektur</i>		<i>73,5 mg/L</i>
NO ₃ (Fracht)	23,3 mg	6,6 mg
el. Leitfähigkeit	35,2 mS/cm	35,7 mS/cm

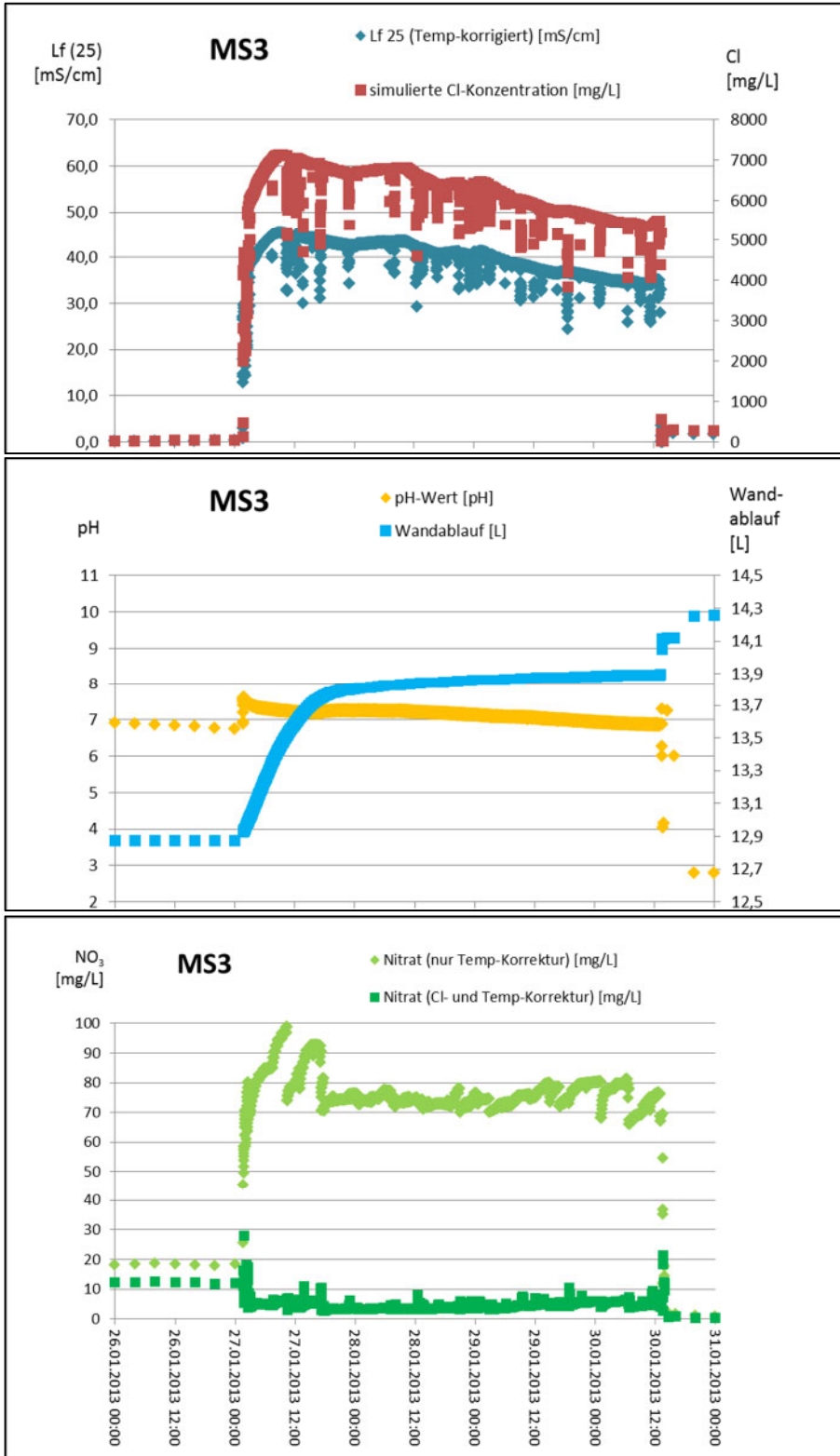


Abb. 4.11 Diagramme MS3 vom 26.01.2013 – 31.01.2013

Das Ereignis vom 07.09.2013 konnte offensichtlich die verfügbare Fracht an Nitrat aus dem Porensystem waschen, da der letzte große Regenstoß am 10.09.2013 keine nennenswerten Nitratfrachten mehr herauswaschen konnte (siehe Abb. 4.12 und Tab. 4.9).

Tab. 4.9 MS3, Vergleich Labor – online-Daten vom 04.09.2013 – 18.09.2013

	Labor 18.09.2013	Elektroden gewichtet 04.09.2013- 17.09.2013
Volumen	3,5 L	4,1 L
NO ₃	3,0 mg/L	7,3 mg/L
NO ₃ (Fracht)	10,5 mg	29,6 mg
el. Leitfähigkeit	0,424 mS/cm	0,065 mS/cm

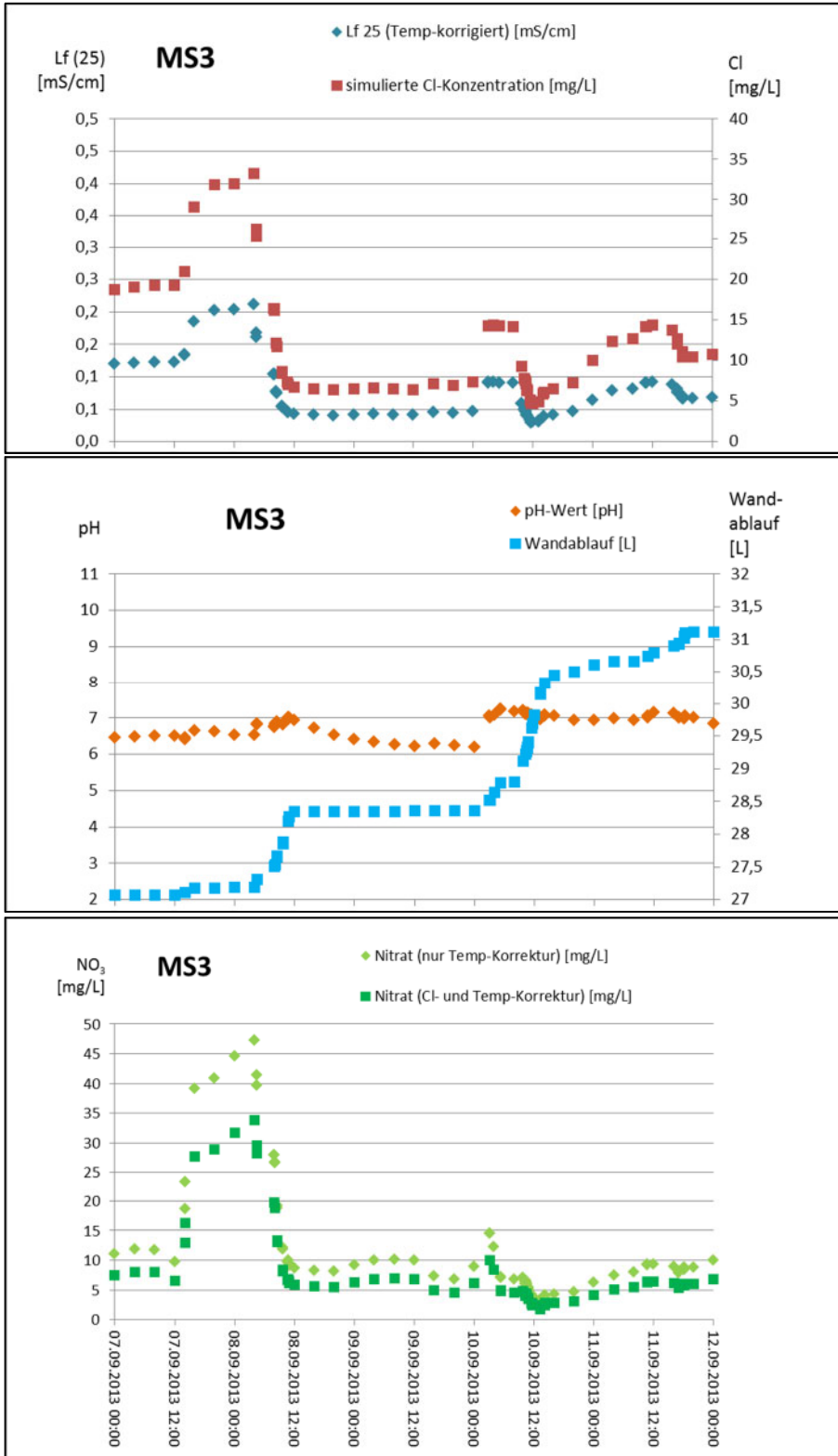


Abb. 4.12 Diagramme MS3 vom 07.09.2013 – 12.09.2013

4.1.4 MS4 – Messstelle an unbeschichteter Lärmschutzwand

Im Zeitraum vom 31.01. – 27.03.2013 sind dem Betriebstagebuch der Autobahnmeisterei Holdorf (Tab. 8.3) intensive Streusalzeinsätze zu entnehmen. Die Messwerte zeigen entsprechend einen hohen el. Leitfähigkeitsmesswert (vgl. Abb. 4.13). Der korrigierte NO₃-Wert der Elektrode ist im Vergleich zum Labor leicht überhöht. Die Messdaten der UV-Sonde treffen die Analysen aus dem Labor mit 15 mg/L (vgl. Tab. 4.10).

Tab. 4.10 MS4, Vergleich Labor – online-Daten vom 31.01.2013 – 26.03.2013

	Labor 26.03.2013	Elektroden gewichtet 31.01.2013- 25.03.2013	UV-Sonde gewichtet 31.01.2013- 25.03.2013
Volumen	2,5 L	2,35 L	2,35 L
NO ₃	15 mg/L	20,8 mg/L	15,3 mg/L
NO ₃ (Fracht)	37,5 mg	48,8 mg	35,9 mg
Cl	380 mg/L		
el. Leitfähigkeit	1,470 mS/cm	1,734 mS/cm	

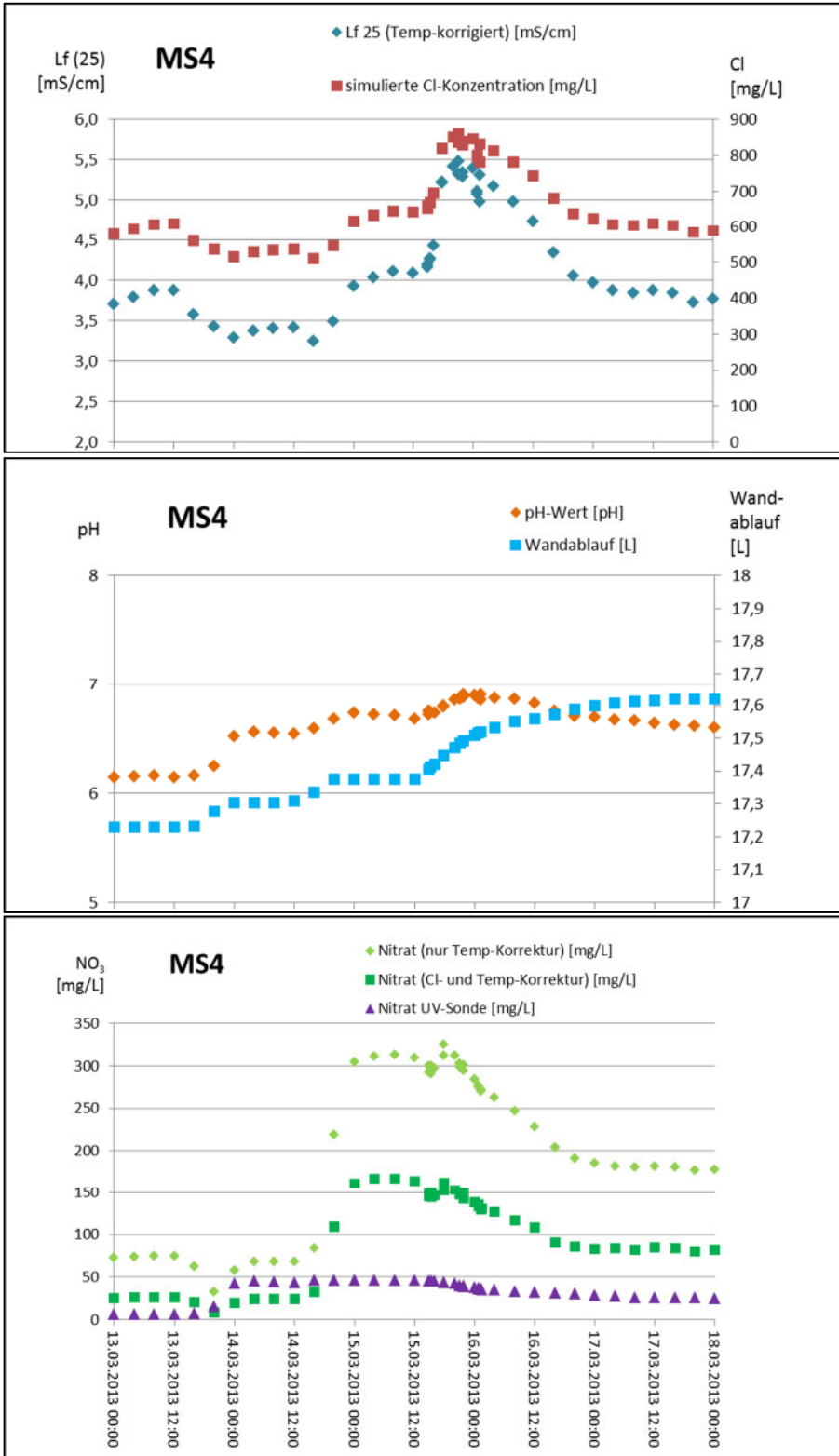


Abb. 4.13 Diagramme MS4 vom 13.03.2013 – 18.03.2013

Der Niederschlag wusch seit dem 10.10.2013 Nitratfrachten aus der Lärmschutzwand (vgl. Tab. 4.11 und Abb. 4.22). Im Verlauf des Regens erschöpfte diese Fracht.

Tab. 4.11 MS4, Vergleich Labor – online-Daten vom 02.10.2013 – 16.10.2013

	Labor 16.10.2013	Elektroden gewichtet 02.10.2013- 15.10.2013	UV-Sonde gewichtet 02.10.2013- 15.10.2013
Volumen	1,3 L	1,4 L	1,4 L
NO ₃	8,0 mg/L	4,1 mg/L	12,5 mg/L
NO ₃ (Fracht)	10,8 mg	5,8 mg	17,4 mg
el. Leitfähigkeit	0,097 mS/cm	0,055 mS/cm	

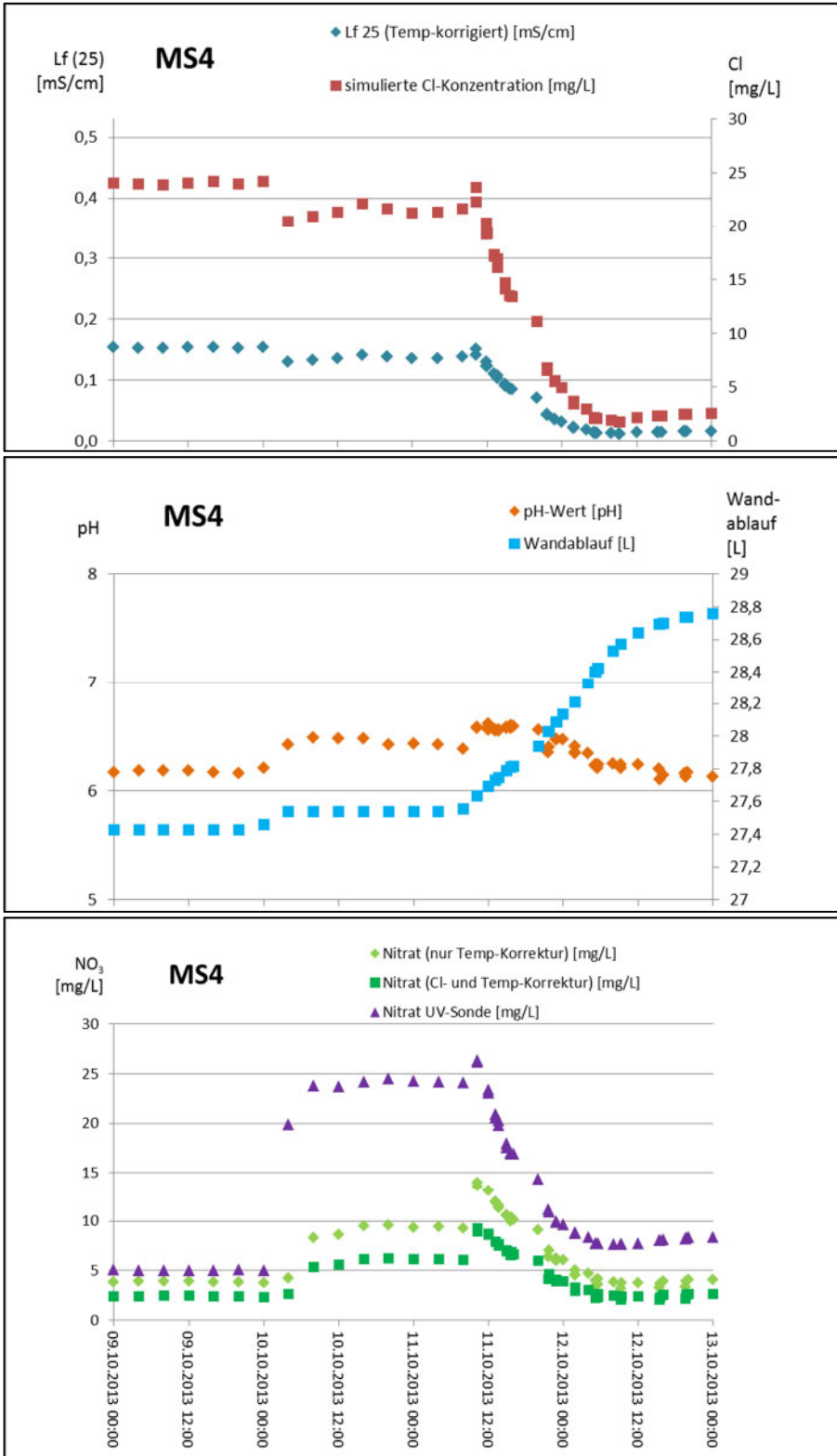


Abb. 4.14 Diagramme MS4 vom 09.10.2013 – 13.10.2013

Tab. 4.19 zeigt über das Jahr 2013 gewichtete Mittelwerte der Nitratkonzentration aus Laboranalysen von 10,4 mg/L. Der Mittelwert der ionenselektiven Elektrode ist 14,9 mg/L. Der Mittelwert der UV-Sonde, welche zur Verifizierung des Messwertes der ionenselektiven Elektrode bei MS4 installiert wurde, weist 15,6 mg/L auf und entspricht somit dem Wert der Elektrode. Diese 15 mg/L aus der online-Messung als auch die Laborwerte liegen bereits über

den Hintergrundmesswerten aus unabhängigen Niederschlagsanalysen mit 2,9 mg/L (siehe Abschnitt 4.2). Dies spricht dafür, dass NO_x in geringem Umfang bereits in wässriger Lösung bzw. in Kontakt mit unbeschichtetem Beton zu NO₃ oxidiert wird.

4.2 Hintergrundmesswerte

Fischer-Riedmann (1995) stellte einen jährlichen Stickstoffeintrag in einem Waldgebiet der Schweiz von 12 kg/ha (NO₃-N, 50% und NH₄-N, 50%) fest (siehe auch Kapitel 3.2). Dies entspricht einem Stickstoffeintrag von 1200 mg/m². Der Stickstoffeintrag in Niedersachsen aus Ammonium (NH₄-N) und Nitrat (NO₃-N) ist mit 1196 mg/m² beinahe identisch (vgl. Tab. 4.14). Lediglich das Verhältnis in Niedersachsen ist mit 64% (NH₄-N) zu 36% (NO₃-N) unterschiedlich.

In Tab. 4.12 sind die vom NLWKN zur Verfügung gestellten Daten der Hintergrundmessstellen zusammengefasst.

Tab. 4.12 Regenanalytik von Hintergrundmessstellen des NLWKN (2013), analysiert wurden Monatswerte aus Mischproben. Mittelwerte über einen Jahreszyklus (Nov. 2012 – Okt. 2013) wurden nach der monatlichen Niederschlagsmenge gewichtet.

Nov. 2012 - Okt. 2013 Jahreswerte	Buer- Ostenwalde	Dörenberg I	Trillenberg	Mittel
Niederschlagshöhe gesamt [mm]	564	751	692	669
Volumen gesamt [mL]	8685	11575	10670	10310
Mittel pH (gewichtet)	6,5	6,2	6,4	6,4
Mittel el. Lf [µS/cm] (gewichtet)	20,6	18,8	18,2	19,2
Mittel NO ₃ [mg/L] (gewichtet)	3,1	3,0	2,5	2,9
Fracht NO ₃ [mg/m ²]	1734,1	2272,0	1740,3	1915,4
Fracht NO ₃ -N [mg/m ²]	391,6	513,0	393,0	432,5
Fracht NH ₄ -N [mg/m ²]	670,3	792,7	828,5	763,8
Mittel Cl [mg/L] (gewichtet)	1,1	1,0	0,9	1,0
Fracht Cl [mg/m ²]	630,6	767,3	593,5	663,8

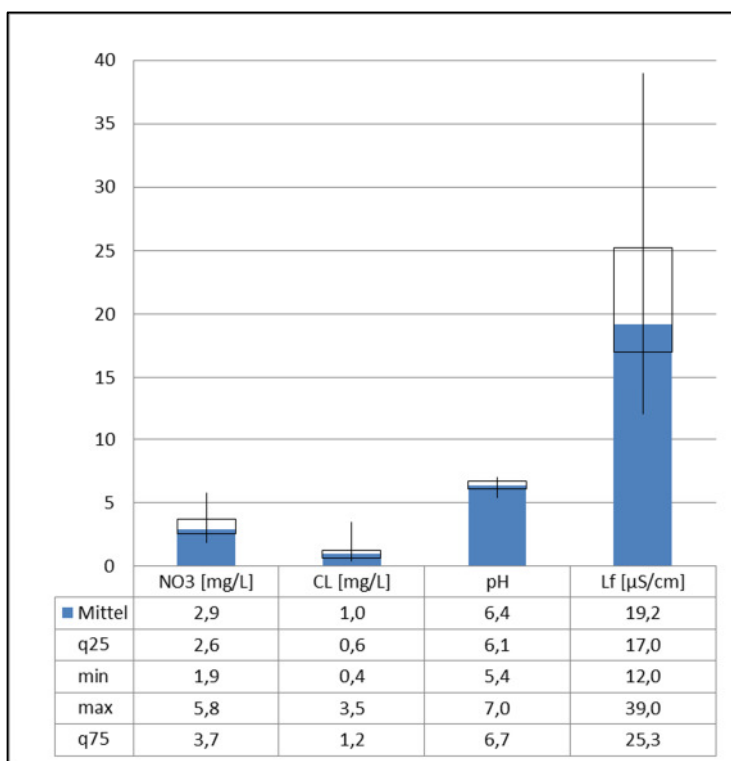
Anzumerken ist, dass die größte Konzentration an Nitrat mit 5,8 mg/L im März 2013 im Niederschlag enthalten war. Die größte Fracht mit 360 mg/(m²*Monat) wurde auf Grund höherer Niederschläge im Dezember 2012 gefasst.

Die örtlichen Niederschlagsmengen der Meteorologiestation des BAST-Projektes liegen mit 402 mm im Jahr 2013 (BAST 2013 (1)) unterhalb der Niederschläge der Hintergrundmessstellen mit 669 mm. In Tab. 4.13 sind die Niederschlagsdifferenzen der Monate November und Dezember, sowie die Jahresdifferenzen dargestellt. Der Grund für die Differenz könnte der leicht verschobene Betrachtungszeitraum der Hintergrundmessstellen mit November und Dezember aus 2012 sein.

Tab. 4.13 Niederschlagshöhen der Hintergrundmessstationen (NLWKN 2013) und der örtlichen Meteorologiestation (BAST 2013 (1)).

	Niederschlag Nov. + Dez.	Niederschlag jährlich
Hintergrundmessstellen (Nov. 12 – Okt. 13)	439 mm	669 mm
Meteorologiestation (Jan. 13 – Dez. 13)	91 mm	402 mm
Differenz	348 mm	267 mm

Der pH-Wert liegt mit 6,4 unter dem mittleren pH-Wert der Messstationen mit 7,5 (Laborwerte, Mittel aller Messstationen), da der von den Lärmschutzwänden ablaufende Niederschlag Verwitterungsprodukte des Betons mit sich führt (vgl. auch den Auswaschungsversuch aus Tab. 4.3).


Abb. 4.15 Regenanalytik von Hintergrundmessstellen des NLWKN (2013). Analysiert wurden Monatswerte aus Mischproben von Nov. 2012 bis Okt. 2013. Die drei Standorte wurden zusammengefasst.

4.3 Frachtbetrachtung der Daten der Messstationen

In Abschnitt 4.1 wird aufgezeigt, dass Auswaschungen aus TiO₂-beschichteten Lärmschutzwänden erhöhte Nitratkonzentration aufweisen. Um davon eine Bewertung über mögliche ökologische Auswirkungen machen zu können, werden hier die tatsächlich ausgewaschenen Frachten des Jahres 2013 betrachtet. Für die Frachtbilanz wurden die Frachten aus den Lärmschutzwänden in Bezug auf einen Meter Länge der Wand berechnet. Die Frachten aus Flächenimmissionen wie nasse Deposition oder Landwirtschaft, welche zum Vergleich herangezogen werden, sind hier in Bezug auf einen Quadratmeter bzw. Hektar dargestellt.

Für einen vorläufigen Vergleich mit den Hintergrundfrachten wird vereinfachend davon ausgegangen, dass sich die Fracht aus den Lärmschutzwänden auf den unmittelbar vor den Wänden befindlichen Boden ergießt, also am Fuße des Sockels. Da sich das Wasser während der Infiltration in Böden je nach Bodentyp nicht nur vertikal, sondern auch horizontal verbreitet (siehe Abb. 4.16), wird sich die Nitratfracht in Realbedingungen weiter auf einer größeren projizierten Fläche verdünnen bzw. auch oberflächlich abfließen und zusammen mit dem Straßenablauf gefasst werden.

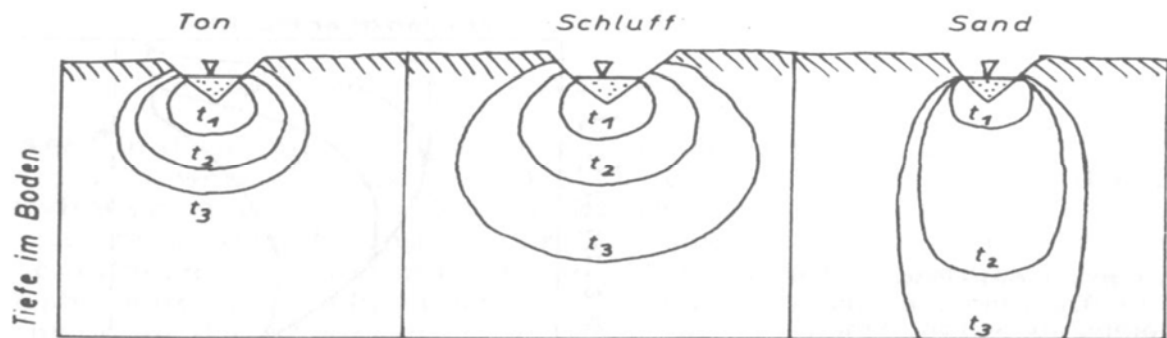


Abb. 4.16 Schematische Darstellung der Infiltration in unterschiedliche Bodentypen in den Zeitspannen t1, t2 und t3 seit Infiltrationsbeginn [Hartge & Horn, 1999]

In Tab. 4.14 ist die Hintergrundfracht aus der nassen Deposition dargestellt.

Tab. 4.14 jährliche Stickstofffrachten der Hintergrundbelastung.

	Fracht NO ₃	Fracht NO ₃ -N	Fracht NH ₄ -N	Fracht N-gesamt
Niedersachsen (NLWKN 2013)	1,9 g/m ²	0,43 g/m ²	0,76 g/m ²	1,19 g/m ²
Zum Vergleich: Schweiz (Fischer-Riedmann 1995)	2,7 g/m ²	0,6 g/m ²	0,6 g/m ²	1,2 g/m ²

In Tab. 4.16 bis Tab. 4.19. sind die Laboranalysen der einzelnen Probenahmen dargestellt und die daraus berechneten Frachten der Messstationen aus 2013. Die Wichtung der einzelnen Parameter und die Frachtberechnung erfolgt nach den Niederschlagshöhen bzw. nach dem Probenvolumen und ist in Abschnitt 3.1 näher erläutert.

Die spezifischen Frachten aus einem Meter Länge der Lärmschutzwand ergeben sich, in dem man die Fracht aus den Stationen durch die Länge der Trichter teilt (siehe dazu auch Abschnitt 2.5.1 und Tab. 4.15).

Tab. 4.15 Spez. jährliche Fracht an Nitrat auf 1 m Länge Lärmschutzwand, gemessen durch Laboranalysen des gefassten Wandablaufs in 2013.

Station	Spez. Fracht NO ₃	Spez. Fracht NO ₃ -N	Nitrat-N-Anteil an Gesamt-N
MS1	0,25 g/lfdm	0,06 g/lfdm	31%
MS2	0,63 g/lfdm	0,14 g/lfdm	69%
MS3	0,33 g/lfdm	0,07 g/lfdm	57%
MS4	0,36 g/lfdm	0,08 g/lfdm	50%

Tab. 4.16 Messdaten MS1; 2013, TiO₂-beschichtet, mit nach Niederschlagsmengen gewichtete Mittelwerte (Frachten und Volumina sind aufsummiert)

Datum	Vol. Lab. [L]	Vol. online [L]	pH Lab.	pH online gewichtet	el.Lf (25) Lab. [µS/cm]	el. Lf (25) online gewichtet [µS/cm]	Chlorid Lab. [mg/L]	Chlorid online gewichtet [mg/L]	Nitrat Lab. [mg/L]	Fracht Nitrat Lab. [mg]	Spez. Fracht Nitrat Lab. [mg/lfdm]	Nitrat online gewichtet [mg/L]
26.03.2013	3,8	3,7	7,4	7,2	544	471	110,0	93,4	6,0	22,5	45,0	372,3
16.05.2013	1,0	2,8	7,9	6,7	205	367	12,0	25,8	16,0	16,0	32,0	342,1
04.06.2013	0,3	1,7	7,9	6,6	691	172		105,1	15,0	4,4	8,7	29,5
28.06.2013	0,5	0,4	7,8	6,1	665	509		100,6	15,0	7,6	15,2	77,7
02.08.2013	0,2	0,2	7,6	6,2	830	296		42,2	6,0	1,4	2,9	25,2
16.08.2013	0,5	0,5	7,6	7,3	383	242		31,9	12,0	6,3	12,7	38,6
03.09.2013	1,0	0,9	7,3	7,3	179	126		24,6	6,3	6,3	12,6	49,4
18.09.2013	2,7	2,5	7,8	7,2	341	239		46,7	12,0	32,4	64,8	220,5
01.10.2013	0,1	0,1	7,6	7,1	192	94		7,3	3,1	0,4	0,7	92,4
16.10.2013	1,2	1,3	7,6	6,8	175	110		8,7	6,0	7,2	14,5	80,0
30.10.2013	0,4	0,4	7,7	6,2	230	120		10,4	5,0	1,8	3,6	21,6
13.11.2013	1,6	1,6	7,6	6,2	137	93		7,2	3,0	4,8	9,6	9,0
27.11.2013	0,0	0,0	7,7	6,2	481	85	90,0	24,7	9,0	0,1	0,2	17,7
13.12.2013	0,7	0,7		6,0	329	211	45,0	88,6	10,0	6,6	13,2	19,3
30.12.2013	0,9	1,0	7,8	5,9	304	202	46,0	84,6	7,0	6,3	12,6	13,1
Mittel gewichtet	14,9	17,9	7,6	6,8	357	271	78,6	45,7	8,3	124,1	248,2	178,8

Tab. 4.17 Messdaten MS2; 2013, TiO₂-beschichtet, mit nach Niederschlagsmengen gewichtete Mittelwerte (Frachten und Volumina sind aufsummiert)

Datum	Vol. Lab. [L]	Vol. online [L]	pH Lab.	pH online gewichtet	el.Lf (25) Lab. [µS/cm]	el. Lf (25) online gewichtet [µS/cm]	Chlorid Lab. [mg/L]	Nitrat Lab. [mg/L]	Fracht Nitrat Lab. [mg]	Spez. Fracht Nitrat Lab. [mg/lfdm]	Nitrat online gewichtet [mg/L]
11.01.2013	2,0	1,8	7,9	5,1	897	222		22,0	44,0	88,0	120,4
26.03.2013	7,5	7,0	7,3	7,6	1090	1054	120,0	18,0	135,0	270,0	13,0
16.05.2013	1,0	2,4	7,7	6,5	232	542	34,0	19,0	19,0	9,5	28,3
04.06.2013	0,0	0,2	7,9	7,7		119		16,0	0,2	0,1	24,6
02.08.2013	0,0	0,0	8	7,1	4162	426		22,0	0,6	0,3	44,0
16.08.2013	0,0	0,0		0,0		0		5,0	0,0	0,0	0,0
03.09.2013	0,0	0,0	7,2	6,5	1300	948		1,0	0,0	0,0	37,2
18.09.2013	0,0	0,0		6,7		709		2,0	0,0	0,0	15,2
01.10.2013	0,1	0,0	7,8	7,1	495	451		6,1	0,7	0,4	52,2
16.10.2013	0,3	0,4	7,7	7,6	1013	886		47,0	16,3	8,2	194,1
30.10.2013	4,2	4,1	7,8	8,4	1400	1332		93,0	44,6	22,3	309,3
13.11.2013	9,1	8,0	8	8,3	1030	1004		50,0	455,0	227,5	138,7
27.11.2013	0,0	0,0		0,0		0				0,0	0,0
13.12.2013	0,2	0,6		7,5	1110	391	67,0	44,0	8,8	4,4	47,8
30.12.2013	0,0	0,0		6,6		332	350,0	11,0	0,1	0,1	3,8
Mittel gewichtet	20,8	24,6	7,7	7,7	1011	946	109,2	34,8	724,4	630,7	117,2

Tab. 4.18 Messdaten MS3; 2013, nicht TiO₂-beschichtet, mit nach Niederschlagsmengen gewichtete Mittelwerte (Frachten und Volumina sind aufsummiert)

Datum	Vol. Lab. [L]	Vol. online [L]	pH Lab.	pH online gewichtet	el.Lf (25) Lab. [µS/cm]	el. Lf (25) online gewichtet [µS/cm]	Chlorid Lab. [mg/L]	Nitrat Lab. [mg/L]	Fracht Nitrat Lab. [mg]	Spez. Fracht Nitrat Lab. [mg/lfdm]	Nitrat online gewichtet [mg/L]
11.01.2013	2,0	1,0	7,5	7,3	286	339		5,0	10,0	20,0	6,1
30.01.2013	0,8	1,1	7,2	7,2	35200	35725	13000,0	31,0	23,3	46,5	6,1
26.03.2013	5,0	4,7	7,1	3,3	1010	1148	270,0	8,0	40,0	80,0	3,0
16.05.2013	0,0	0,6		3,3		5501				0,0	15,8
04.06.2013	2,9	3,9	7,3	7,2	147	88		6,0	17,3	34,6	11,9
28.06.2013	0,5	0,4	7,4	6,6	361	195		16,0	7,9	15,7	24,6
02.08.2013	0,2	0,2	7,6	7,0	410	256		20,0	3,5	6,9	23,0
16.08.2013	0,9	1,0	7,4	7,0	243	225		11,0	10,2	20,4	24,8
03.09.2013	0,6	0,9	7,1	6,8	151	92		8,0	7,0	13,9	14,9
18.09.2013	3,5	4,1	7,8	7,0	424	65		3,0	10,5	21,0	7,3
01.10.2013	0,3	0,2	7,3	6,4	195	37		11,0	3,3	6,6	8,4
16.10.2013	0,0	0,1	7,9	6,1	477	0		2,0	0,0	0,1	4,5
30.10.2013	0,5	0,1		6,1		13				0,0	2,6
13.11.2013	3,1	3,2	7,5	7,1	112	103		6,0	18,6	37,2	4,0
27.11.2013	0,1	0,1	7,6	6,6	451	174	90,0	14,0	0,7	1,4	7,5
13.12.2013	0,6	0,7		7,2	372	352	63,0	20,0	12,4	24,8	7,1
30.12.2013	0,0	0,0	7,8	0,0	268	0	38,0	10,0	0,4	0,8	0,0
Mittel gewichtet	21,0	22,2	7,4	6,2	1717	2223	1725,2	8,1	164,9	329,9	8,4

Tab. 4.19 Messdaten MS4; 2013, nicht TiO₂-beschichtet, mit nach Niederschlagsmengen gewichtete Mittelwerte (Frachten und Volumina sind aufsummiert)

Datum	Vol. Lab. [L]	Vol. online [L]	pH Lab.	pH online gewichtet	el.Lf (25) Lab. [µS/cm]	el. Lf (25) online gewichtet [µS/cm]	Chlorid Lab. [mg/L]	Nitrat Lab. [mg/L]	Fracht Nitrat Lab. [mg]	Spez. Fracht Nitrat Lab. [mg/lfdm]	Nitrat online gewichtet [mg/L]	Nitrat UV-Sonde gewichtet [mg/L]
30.01.2013	1,8	0,8	8	6,9	2500	1220	700,0	25,0	44,6	89,3	137,5	63,2
26.03.2013	2,5	2,3	7,1	6,9	1470	1734	380,0	15,0	37,5	75,0	20,8	15,3
16.05.2013	0,0	0,3		6,7		4524				0,0	92,9	33,4
04.06.2013	1,3	1,4	7,3	6,7	266	84		10,0	13,0	26,0	5,2	13,2
28.06.2013	0,3	0,2	7,3	6,3	337	142		9,0	2,7	5,5	2,4	16,6
02.08.2013	0,5	0,6	7,4	6,4	352	166		11,0	5,9	11,7	5,8	26,8
16.08.2013	0,8	0,8	7,5	6,9	269	171		7,0	5,6	11,2	4,1	12,8
03.09.2013	1,1	1,1	6,9	6,4	95	55		8,0	8,6	17,3	3,2	12,3
18.09.2013	3,8	3,0	7,1	6,5	73	32		6,0	22,8	45,6	2,4	9,9
01.10.2013	0,3	0,1	7,5	6,4	205	139		1,3	0,3	0,7	1,3	8,1
16.10.2013	1,3	1,4	7,4	6,4	97	55		8,0	10,8	21,5	4,1	12,5
30.10.2013	0,4	0,4	7,1	6,3	120	67		8,0	3,1	6,2	6,7	16,5
13.11.2013	2,3	2,3	7,2	6,3	55	31		5,0	11,5	23,0	4,5	9,0
27.11.2013	0,1	0,1	7,3	6,2	269	61	56,0	7,0	0,4	0,7	4,1	7,5
13.12.2013	0,5	0,4		6,6	269	272	72,0	19,0	9,5	19,0	15,3	25,9
30.12.2013	0,2	1,8	7,2	6,6	202	160	41,0	9,0	1,6	3,2	8,9	11,2
Mittel gewichtet	17,1	17,0	7,3	6,6	579	435	447,8	10,4	177,9	355,9	14,9	15,6

4.4 Vergleich der Daten der Messstationen

In den Diagrammen aus Abb. 4.17 bis Abb. 4.20 ist der Jahresverlauf der Nitratkonzentrationen im Wandablauf der Lärmschutzwände eingetragen. Die zugehörigen Messwerte sind den Tabellen Tab. 4.16 bis Tab. 4.19 zu entnehmen. Die Diagramme fassen je zwei Messstationen zusammen, entsprechend dem beschichteten bzw. unbeschichteten Standort.

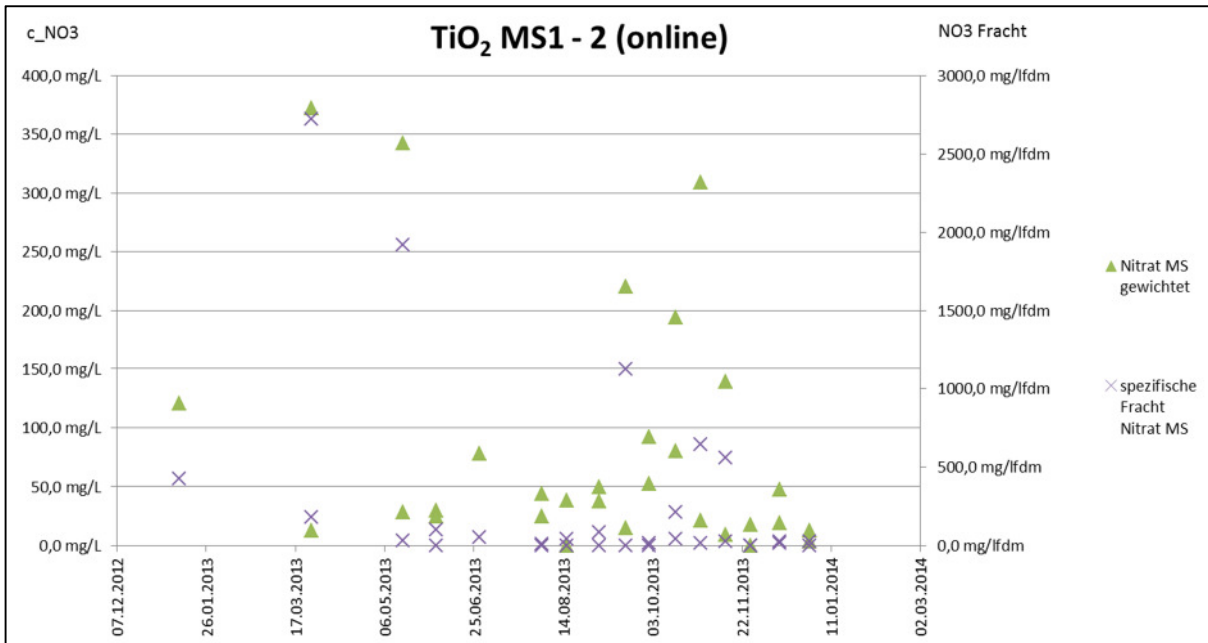


Abb. 4.17 Jahresverlauf Nitrat im Wandablauf von TiO₂-beschichteten Lärmschutzwänden, Messwerte der ionenselektiven Elektroden.

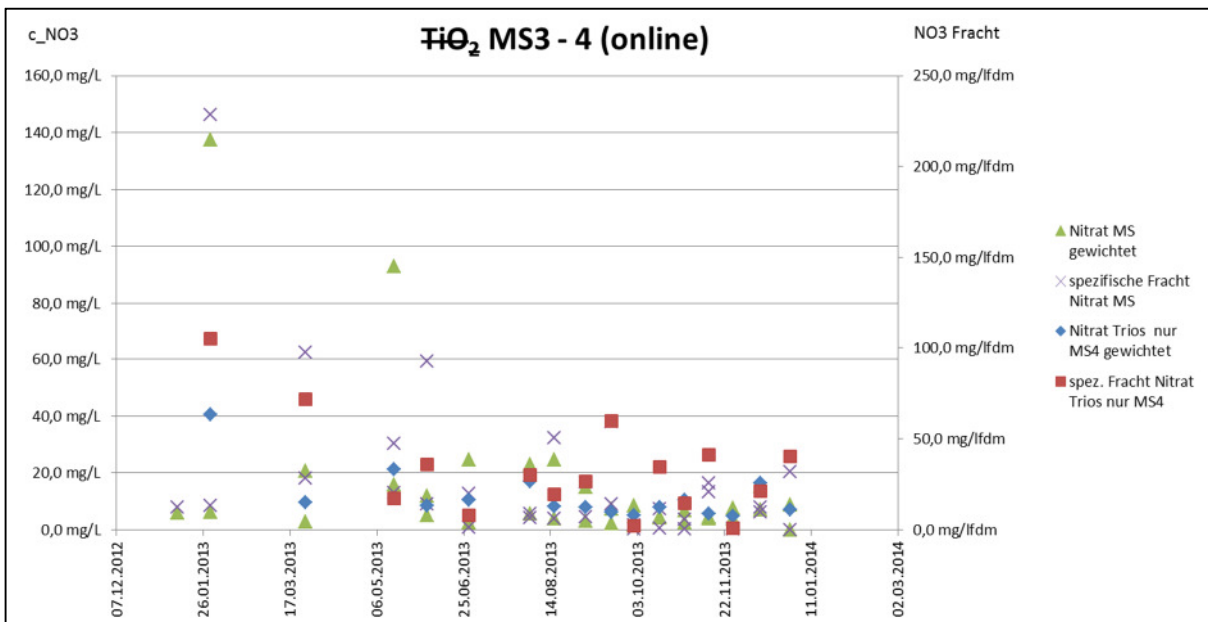


Abb. 4.18 Jahresverlauf Nitrat im Wandablauf von nicht TiO₂-beschichteten Lärmschutzwänden, Messwerte der ionenselektiven Elektroden und der UV-Sonde in MS4.

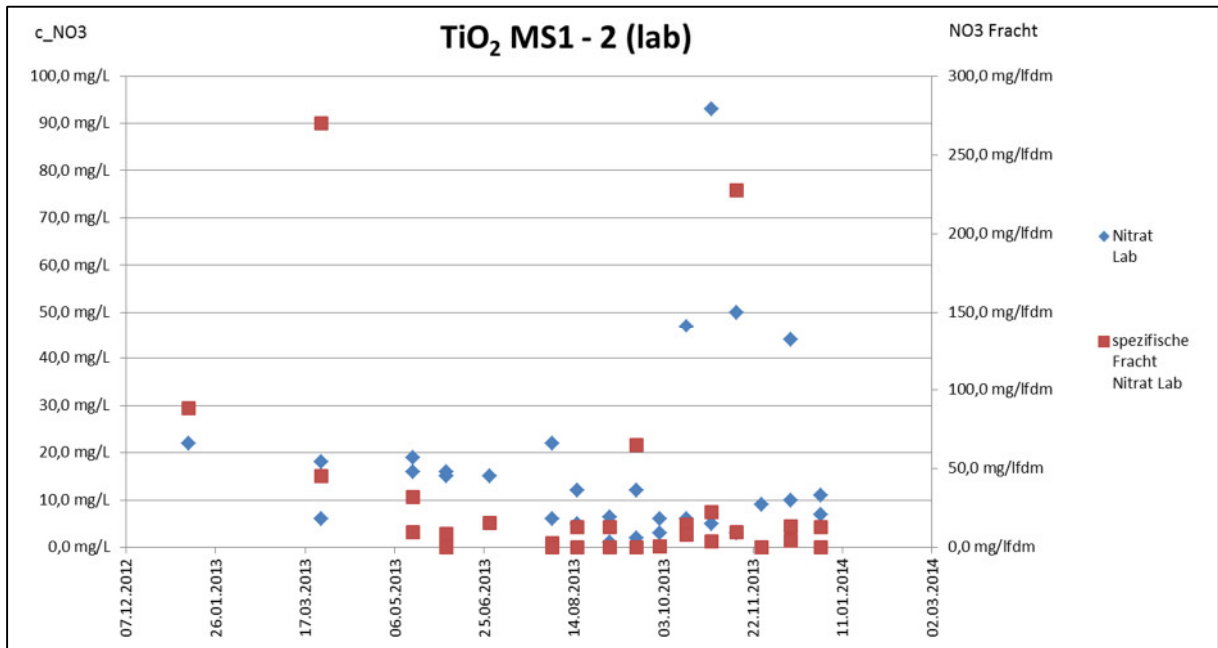


Abb. 4.19 Jahresverlauf Nitrat im Wandablauf von TiO₂-beschichteten Lärmschutzwänden, Messwerte aus Laboranalysen der Sammelproben.

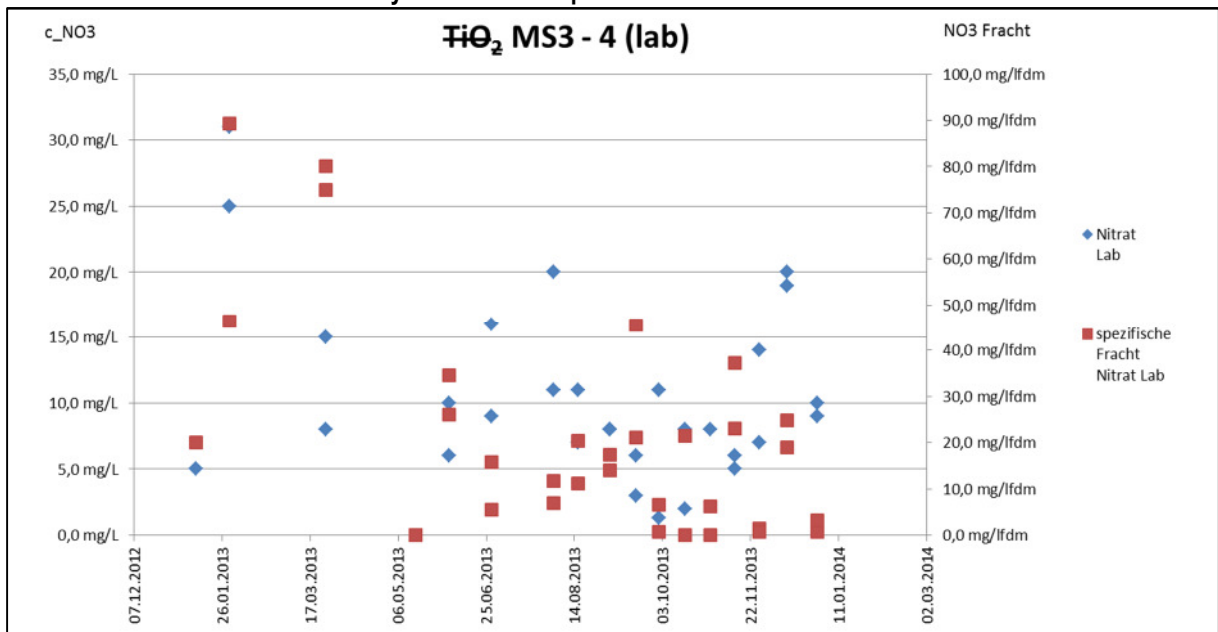
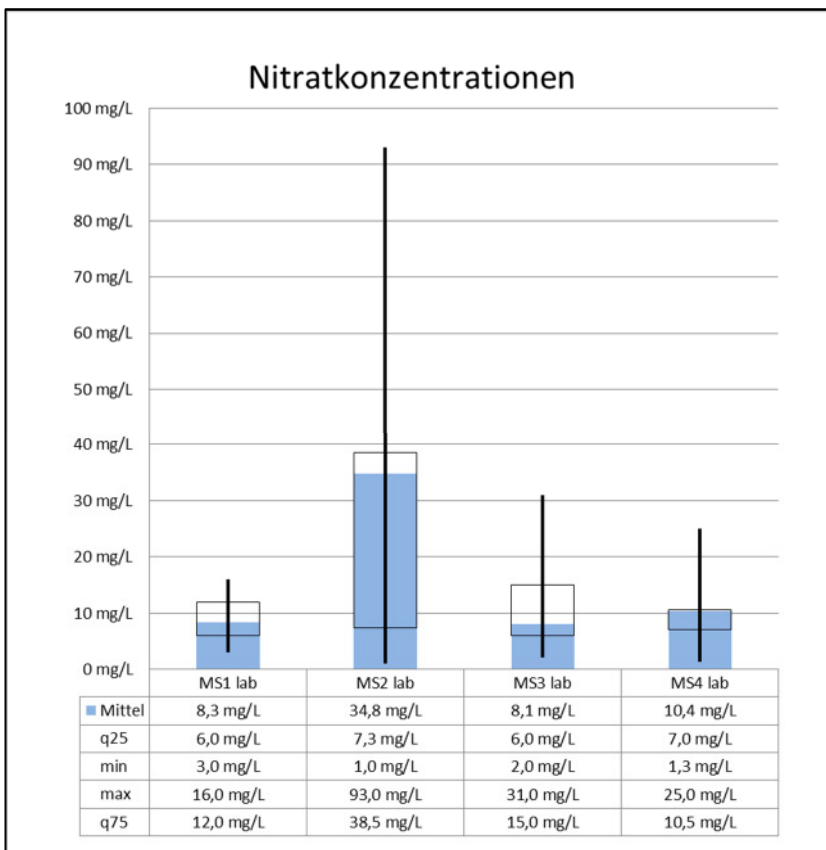


Abb. 4.20 Jahresverlauf Nitrat im Wandablauf von nicht TiO₂-beschichteten Lärmschutzwänden, Messwerte aus Laboranalysen der Sammelproben.

Die online gemessenen Daten konnten wie erwartet aufschlussreiche Erkenntnisse in Bezug auf die Mobilisierung von Nitrationen aus dem Porensystem der Lärmschutzwände, sowie in Bezug auf die Verzögerung des Ablaufes nach einem Regenereignis aufzeigen (siehe Abschnitt 4.1). Auf Grund der Rahmenbedingungen im hier durchgeführten Versuch sind die online gemessenen Werte der ionenselektiven Elektroden für die Nitraterfassung für eine absolute quantitative Betrachtung der Frachten nicht geeignet. Die tatsächlich gefassten Mengen des Wandablaufes waren weit aus geringer als erwartet. Die geringe Umspülung der Elektrodenmembran in der Durchflussmesszelle bei der Nitratmessung führte zu teilweise unerwartetem Verhalten der Elektroden. Daher werden in der Auswertung nur die Labordaten aus 2013 herangezogen. Laboranalysen und online gemessene Daten sind in Tab. 4.16 bis

Tab. 4.19 dargestellt. In den Diagrammen aus Abb. 4.21 bis Abb. 4.23 werden die Labordaten der einzelnen Messstationen gegenübergestellt.

Im Vergleich von MS1 zu MS2, welche sich beide an beschichteten Wänden befinden, erkennt man, dass die Laboranalysen von MS2 höhere Nitratkonzentrationen anzeigen. Eine Erklärung für die Konzentrationsunterschiede ist der seit Mai 2013 unterschiedlich gestaltete Auffangtrichter bei MS2 (siehe auch Kapitel 2.5.1 und 4.1.2). Durch die geschlossene Trichterform werden Fremdwassereinflüsse durch direkten Regen und Spritzwasser der Kfz nahezu ausgeschlossen. D.h., das analysierte Wasser aus MS1, MS3 und MS4 ist teilweise mit Wasser verdünnt, welches nicht in das Porensystem der Lärmschutzwand infiltrierte und sich folglich nicht mit Nitrat aus der Lärmschutzwand, sondern nur aus der Umgebungsluft beladen konnte.



Eine andere Erklärung für die höheren Nitratkonzentrationen bei MS2 ist, dass diese Lärmschutzwand Richtung Süd-Süd-Ost exponiert ist und Stickoxide auf Grund intensiverer Sonneneinstrahlung photokatalytisch verstärkt zu Nitrat oxidiert wurden.

Letztere Erklärung wird durch den spezifischen Frachtvergleich aus Tab. 4.15 gestützt. Die spezifischen Frachten auf einer Wandlänge von einem Meter in 2013 zeigen eine signifikant höhere Fracht von Nitrat bei MS2. MS2 ist die einzige Station an einer beschichteten Lärmschutzwand mit südlicher Exposition.

Abb. 4.21 Vergleich der Labordaten aus 2013; Nitratkonzentrationen

Bei der Frachtbetrachtung haben Verdünnungseffekte durch unbelastetes Spritzwasser keinen Einfluss. Dies lässt auf die Wirksamkeit von TiO₂-beschichteten Lärmschutzwänden schließen, wenn diese nach Süden hin exponiert sind (hier: MS2 Richtung SSO).

Der pH-Wert an beschichteten Lärmschutzwänden ist gegenüber unbeschichteten Wänden leicht erhöht. Dies spricht für den Ablauf der in Abb. 4.1 dargestellten Oxidationsreaktion und somit für die Wirksamkeit der TiO₂-Beschichtung. Die gebildete Salpetersäure verwitert den Beton stärker als Wasser, löst Bestandteile heraus und wird dabei neutralisiert. Die Verwitterungsprodukte heben den pH-Wert an. Dieser Vorgang wird auch in dem in Kapitel 4.1.1 dargestellten Auswaschungsversuch deutlich beobachtet. Auch ist bereits bei MS2 (südexponiert) im Vergleich zu MS1 (nordexponiert) ein erhöhter pH-Wert feststellbar. Diese Beobachtung stützt weiter die Wirksamkeit TiO₂-beschichteter Lärmschutzwände, vor allem bei südlicher Exposition. Es ist jedoch auch möglich, dass der höhere pH-Wert bei MS2 aufgrund geringerer Verdünnung mit Regenwasser durch den Deckel seit Mai 2013 entsteht.

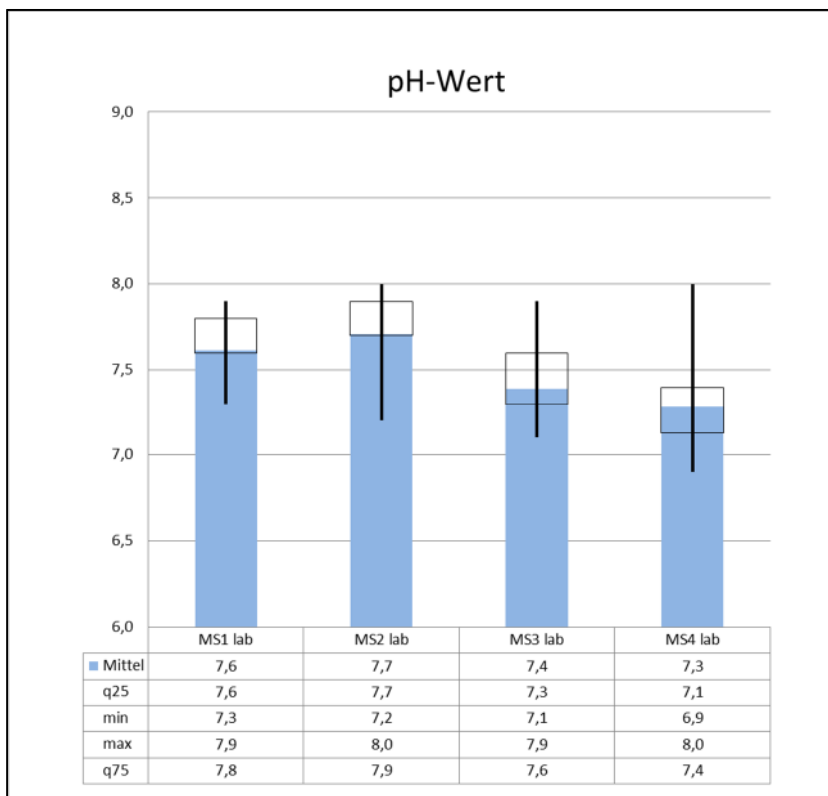


Abb. 4.22 Vergleich der Labordaten aus 2013; pH-Wert

Der Unterschied der Messstationen in der Entfernung zur Fahrbahn hat auf Grund von Staub und Streusalz im Spritzwasser der Kfz einen Einfluss auf die el. Leitfähigkeit. Geht man jedoch davon aus, dass MS2 auf Grund der größeren Entfernung zum Fahrbahnrand (siehe Kapitel 2.2) einem geringen Einfluss von Spritzwasser ausgesetzt ist und zusätzlich seit Mai 2013 einen Deckel als Spritzwasserschutz über dem Auffangtrichter besitzt, dann erklärt sich die erhöhte el. Leitfähigkeit bei MS2 nur durch Auswaschungen, unter anderem Nitrat, aus der Lärmschutzwand. Der hohe gemittelte el. Leitfähigkeitswert aus MS3 kommt hauptsächlich aus der sehr hohen Streusalzbelastung des in Abb. 4.11 dargestellten Zeitraumes.

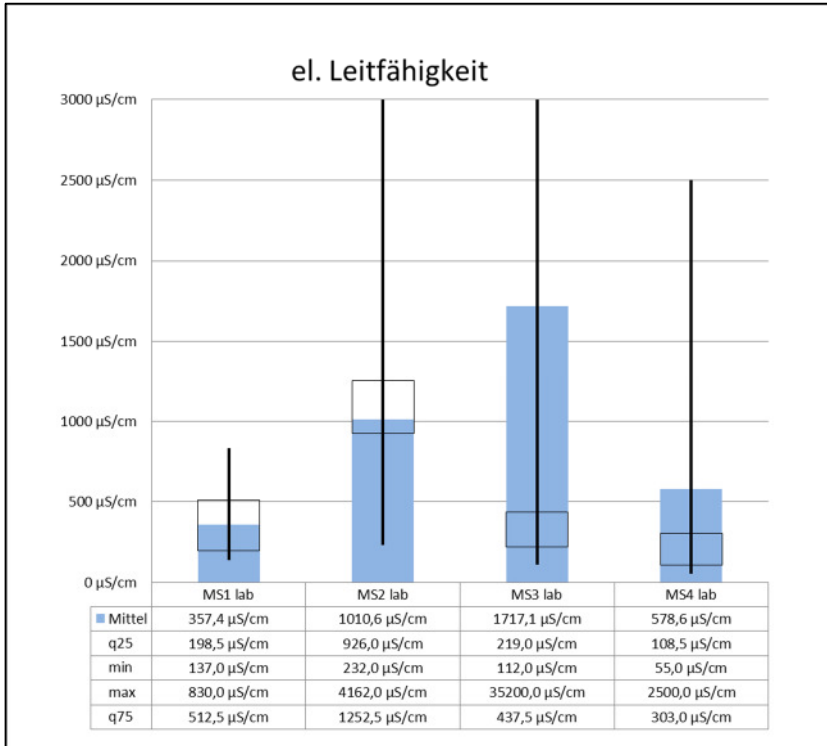


Abb. 4.23 Vergleich der Labordaten aus 2013; el. Leitfähigkeit

In Tab. 4.20 sind die Ergebnisse der Analysen aus dem Ablaufwasser der Lärmschutzwände und dem Niederschlagswasser, welches an unbelasteten Standorten durch den NLWKN gesammelt und ausgewertet wurde, gegenübergestellt.

Tab. 4.20 Gegenüberstellung der Analyseergebnisse aus Wandablauf von MS2 und Hintergrundniederschlagsmessstellen des NLWKN

2013	Labor-Daten MS2 (TiO₂-beschichtet)	Nasse Deposition (Daten NLWKN)
Volumen	24,7 L/lfdm	669 L/m ²
NO₃ (Konzentration)	34,8 mg/L	2,9 mg/L
NO₃ (Fracht)	630 mg/lfdm	1.904 mg/m ²
NO₃ -N (Fracht)	140 mg/lfdm	430 mg/m ²
N-gesamt (Fracht)	200 mg/lfdm	1196 mg/m ²
pH	7,7	6,4
El. Lf (25)	1011 µS/cm	19,2 µS/cm

Nitrat-Werte im Regenwasser der Hintergrundmessstationen sind im Mittel mit 2,9 mg/L (max. 5,8 mg/L) geringer konzentriert, als im gesammelten Wandablauf der Messstationen an beschichteten Lärmschutzwänden (21,6 mg/L Mittel aus MS1 und MS2 bzw. 34,8 mg/L nur MS2 - Laborwerte). An nicht beschichteten Lärmschutzwänden liegt der Mittelwert bei 9,2 mg/L Nitrat und somit ebenfalls etwas über dem Bereich der Hintergrundbelastung. Dies deutet auf die Wirksamkeit der Titandioxidbeschichtung der Lärmschutzwände.

4.5 Bewertung

In Abb. 4.24 wird der Weg von Stickstoff dargestellt, wenn er von unvollständigen Verbrennungsprozessen, wie in Motoren von Kfz teilweise vorherrschend, in die Atmosphäre entweicht. In der Troposphäre werden Stickoxide zu Salpetersäure umgewandelt. Durch den Niederschlag wird Salpetersäure und somit Nitrat über die nasse Deposition weiträumig gleichmäßig verteilt als saurer Regen in die Ökosysteme eingetragen.

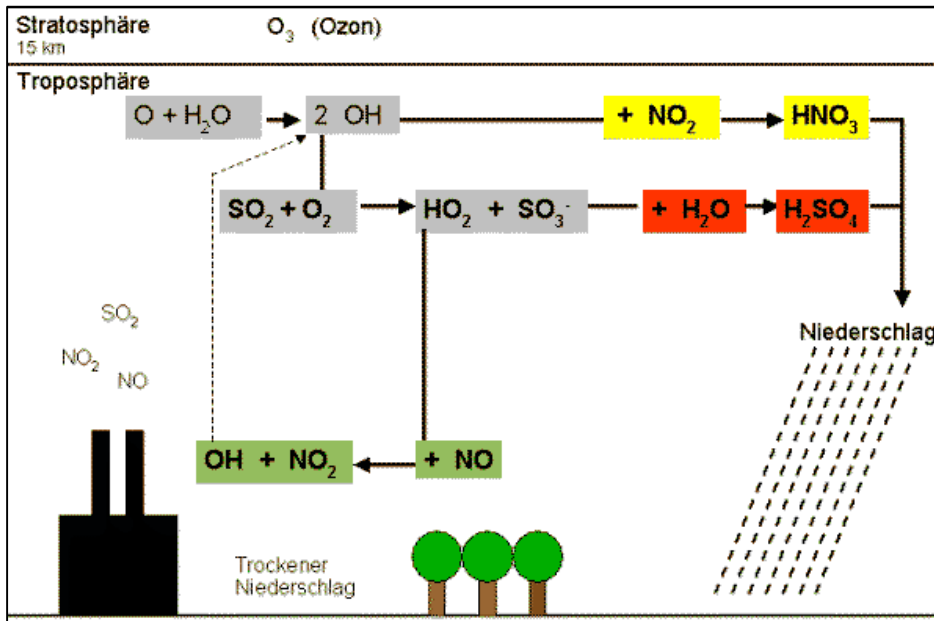


Abb. 4.24 Entstehung nasser Deposition von Stickstoffverbindungen (Quelle: Reithmeier 2006)

Wenn Stickoxide an TiO_2 -beschichteten Lärmschutzwänden adsorbieren und photokatalytisch zu Nitrat umgewandelt werden, können diese sich nicht mehr weiträumig in der Atmosphäre verbreiten, was zu einer Entlastung der Atmosphäre und somit zu einer Minderung von Luftschadstoffen führt. Lokal werden die Stickstoffverbindungen in der harmloseren aquatischen Form als Nitrat am Fuße solcher Lärmschutzwände ausgewaschen.

In Abschnitt 4.3 und 4.4 wird die Wirksamkeit TiO_2 -beschichteter Lärmschutzwände dargestellt. Die so erzeugte, lokal erhöhte Nitratfracht entlang von Autobahnen soll in Abschnitt 4.5.1 und 4.5.2 bewertet werden. Dazu sind betroffene Schutzgüter zu identifizieren, welche eine Beeinträchtigung potentiell erfahren können.

4.5.1 Boden

Das nächstliegende Schutzgut ist der Boden und die darauf enthaltene Vegetation. Stickstoff, unter anderem in Form von Nitrat, ist ein Pflanzennährstoff und wird in der Landwirtschaft großflächig über die Düngung auf den Äckern verteilt. Für den Boden selbst hat Nitrat kaum eine schädigende Wirkung. Die einzige Auswirkung der erhöhten Nitratfracht auf den Boden ist die eutrophierende Wirkung von sensiblen Ökosystemen. Dabei kann es zu einem vermehrten Aufkommen von stickstoffliebenden Pflanzen wie Brennnessel oder Brombeere (sogenannte Stickstoffzeiger) kommen, wodurch konkurrenzschwächere Arten verdrängt werden können.

Die Vegetation entlang von Autobahnen stellt kein sensibles Ökosystem in Bezug auf die Vegetation dar. Durch die kontinuierliche Mahd des Autobahnrandstreifens hat der zusätzliche

Stickstoffeintrag auch keine Auswirkungen auf das Landschaftsbild oder die Funktion des Autobahnrandstreifens. Dennoch werden hier zur umfassenden Bewertung und zum Vergleich die "Critical Load (CLO)-Werte" der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen (UN-ECE) betrachtet. Die Bewertung von Stickstoff Depositionen in Bezug auf empfindliche Ökosysteme erfolgt im Allgemeinen an Hand dieser CLO-Werte (Gauger et al. 2008). Die per Definition zulässige Stickstoffdeposition kann als die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Stoffein- und -austragen beschrieben werden. Einträge sind:

- die nasse Deposition,
- die hier untersuchten Auswaschungen aus Lärmschutzwänden und
- die Düngung in der Landwirtschaft.

Austräge nach Gauger et al. (2008) sind:

- die Netto-Stickstoff-Aufnahmerate durch die Vegetation,
- die Stickstoff-Immobilisierungsrate (Stickstofffestlegung im Oberboden inkl. Mikroorganismen über längeren Zeitraum),
- die tolerierbare Austragsrate von Stickstoff mit dem Sickerwasser und
- die Denitrifikation von Stickstoffverbindungen.

Landwirtschaftliche Ökosysteme werden nicht durch die CLO-Werte bewertet. Darum werden Düngeeinträge hier nicht berücksichtigt.

Die CLO-Werte werden so festgelegt, dass sich für die jeweiligen sensiblen Ökosysteme das Gleichgewicht von N-Eintrag und N-Austrag nicht langfristig verschiebt.

Abb. 4.25 zeigt das Ergebnis der "Critical Load"-Berechnung nach Gauger et al. (2008). Demnach dürfen 26 % der in Deutschland liegenden natürlichen Ökosysteme jährlich mit bis zu 12,5 kg/ha (1,25 g/m²) beaufschlagt werden, ohne dass sich eine Änderung der Vegetation einstellt oder zu viel Stickstoff mit dem Sickerwasser ausgetragen wird, z.B. große Teile der Wälder in den deutschen Mittelgebirgen.

Weitere 19 % tolerieren jährlich bis zu 15 kg/ha (1,5 g/m²) Stickstoffzufuhr, z.B. küstennahe Bereiche von Mecklenburg, Holstein und Ostfriesland.

Der hohe Anteil an Laub- und Mischwäldern in weiteren Teilen Deutschlands auf basenreicherer Braunerde, Rendzina, Terra fusca, Pelosol aus Kalk-, Mergel und Dolomitgesteinen wirkt sich signifikant auf den Belastbarkeitsgrenzwert aus, da damit ein hoher Entzug von Stickstoff aus dem Boden im Zusammenwirken mit guter Basen- und Wasserversorgung der fruchtbaren Böden verbunden ist. Insgesamt ergibt sich hier ein Belastungsgrenzwert von jährlich über 15 kg/ha (>1,5 g/m²). (Gauger et al. 2008)

Da Wälder überwiegend die hier betrachteten Flächen (Rezeptorflächen mit 95,8 % Flächenanteil) repräsentieren, hat die Verteilung der Wälder die ausschlaggebende Bedeutung bei der Darstellung der regionalen Verteilung der Critical Loads. (Gauger et al. 2008)

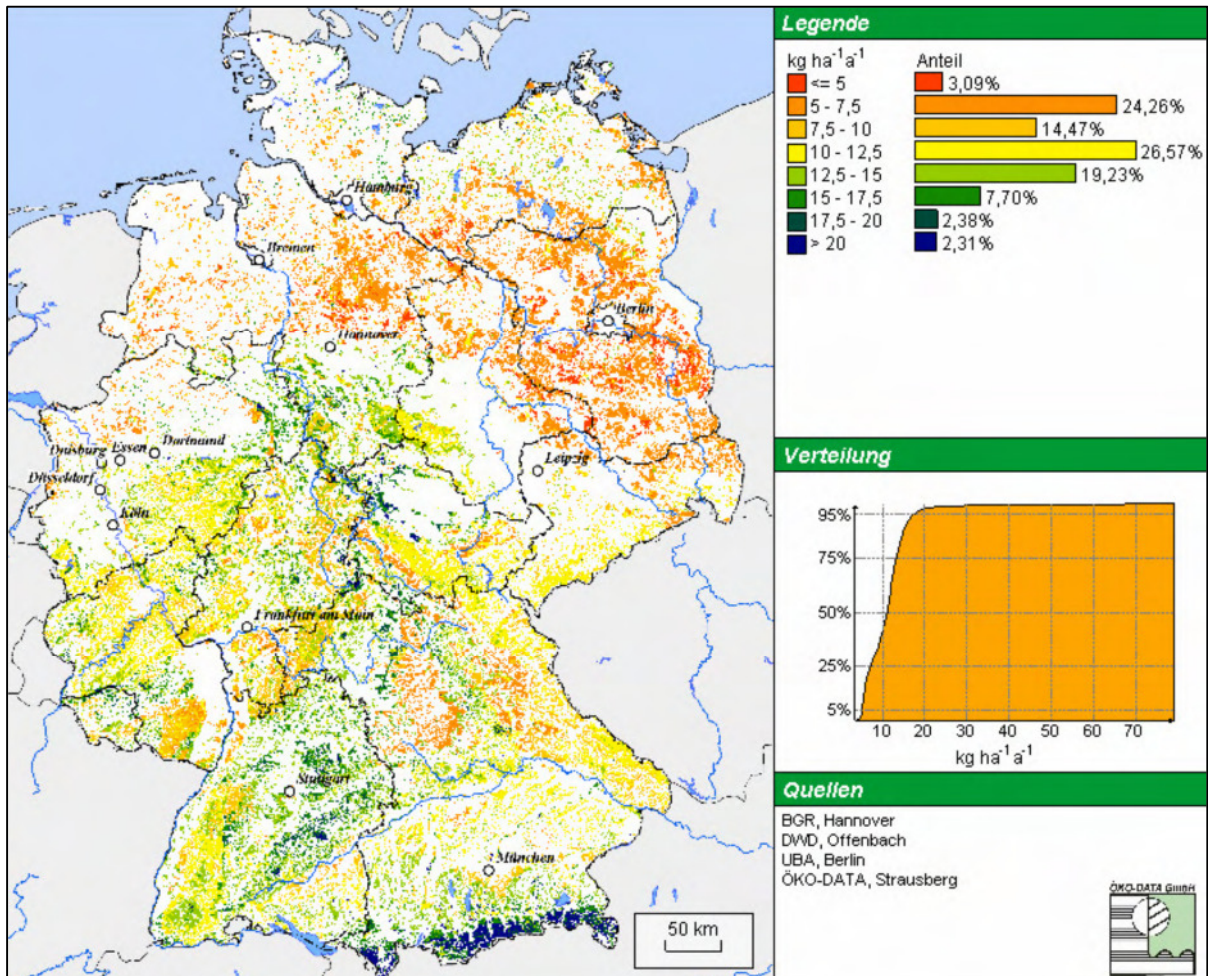


Abb. 4.25 Regionale Verteilung der Critical Loads für eutrophierenden Stickstoff in Deutschland
 (Quelle: Gauger et al. 2008).

Flächendeckend ist für sensible Ökosysteme ausschließlich nasse und trockene atmosphärische Deposition (vgl. Abb. 4.24) heranzuziehen. Die Hintergrundbelastung an Stickstoff in Niedersachsen durch die nasse Deposition (NH₄-N und NO₃-N) beträgt 11,9 Kilogramm je Hektar im Jahr 2013 (1,19 g/m²) (siehe Tab. 4.14). Diese allein führt also nicht zu Überschreitungen der "Critical Loads" für 58,18 % der sensiblen Ökosysteme in Deutschland.

Laboranalysen des Wandablaufs bei MS2 (TiO₂-beschichtete, süd-exponierte Wand) zeigen ein Verhältnis von Gesamtstickstoff zu NO₃-N von 1,45 (vgl. Tab. 4.2). Aus der spezifischen Fracht an NO₃-N von 0,14 g/lfdm (Tab. 4.15) ergibt sich der verhältnismäßige Gesamtstickstoff zu 0,20 Gramm pro Meter Lärmschutzwand im Jahr 2013. Da dieser Stickstoffeintrag aber nur linear entlang von menschlich überprägten Ökosystemen wie Autobahnen auftreten kann, ist die Anwendung der "Critical Loads" für eutrophierende Stickstoffeinträge hier nicht sinnvoll. Dennoch ist zu sehen, dass die hier ermittelte Fracht an Stickstoff ein vernachlässigbarer Eintrag darstellt.

4.5.2 Grundwasser

Folgend wird das Schutzgut „Grundwasser“ betrachtet. In Abb. 4.26 und Abb. 4.27 ist der aktuelle chemische Grundwasserzustand in Deutschland bzw. im Bereich um Osnabrück herum dargestellt mit der Klassifizierung „gut“ (grün) und „schlecht“ (rot). Die Einteilung erfolgt

anhand eines Summenparameters diverser Schadstoffe. Nach Arle et al. (2010) ist Nitrat die häufigste Ursache für einen schlechten Grundwasserzustand. Trinkwasser darf laut Anlage 2 der Trinkwasserverordnung maximal 50 mg/L enthalten. Dieser Wert ist auch als einheitliche europäische Qualitätsnorm in der EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) für Grundwasser definiert, da Nitrat in den Anlagen der Trinkwasserversorger nicht ausgeschleust werden kann.

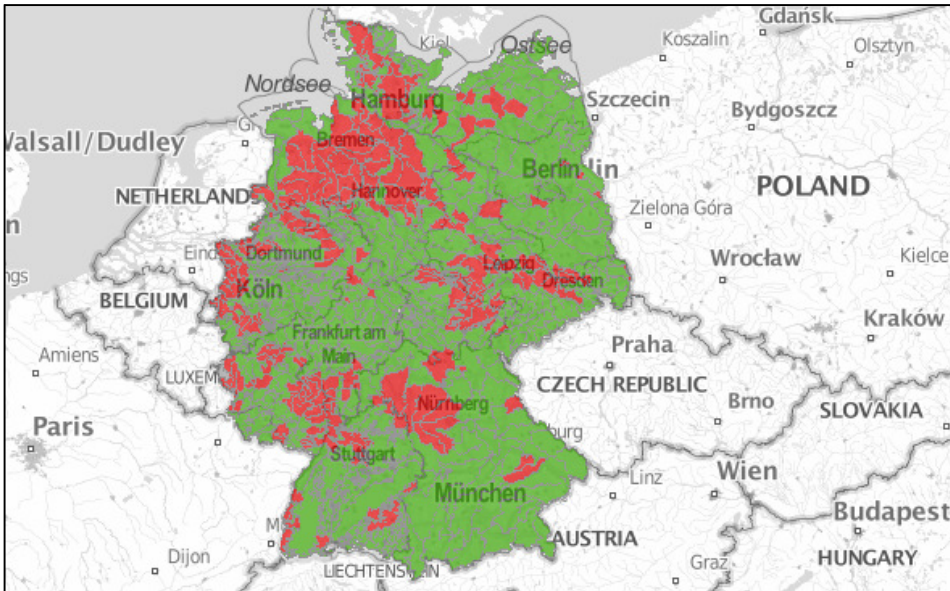


Abb. 4.26 Chemischer Zustand der Grundwasserkörper in Deutschland, rot: schlecht, grün: gut; (Quelle: Geoportal.de, 2012)

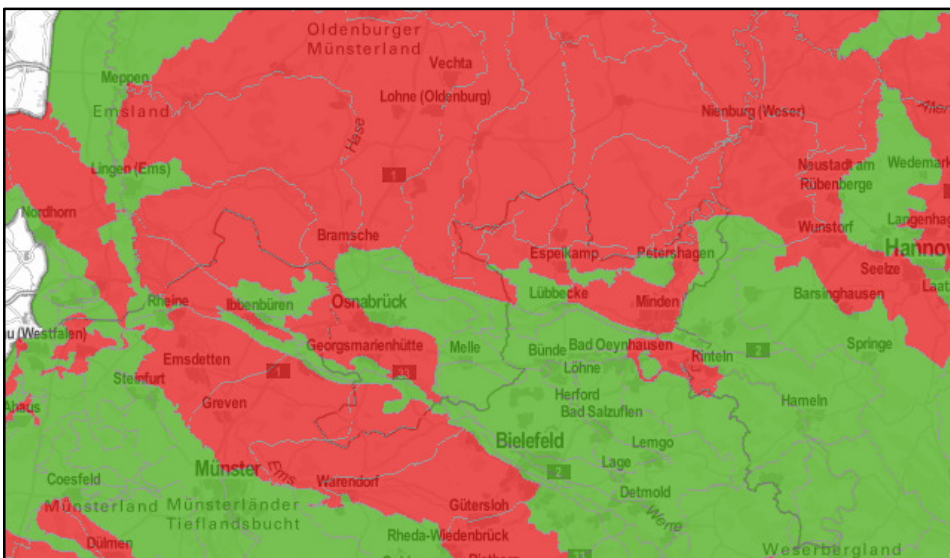


Abb. 4.27 Karte wie oben, Ausschnitt Osnabrück

Eine Untersuchung des Umweltbundesamtes (Arle et al. 2010) ergab, dass die Nitratbelastung im Grundwasser hauptsächlich aus Stickstoffdünger der Landwirtschaft stammt. Das Messstellennetz besteht aus bundesweit 255 repräsentativen Messstellen. Tab. 4.21 zeigt den Anteil an Grenzwertüberschreitungen in Abhängigkeit von der Flächennutzung für das Jahr 2008. In diesem Jahr überschritten insgesamt 14,7% aller Messstellen 50 mg/L und sind damit so stark durch Nitrat belastet, dass sie nicht ohne weiteres zur Trinkwassergewinnung genutzt werden

können. Bei weiteren 36,1 % der Messstellen liegt der Nitratgehalt zwischen 10 und 50 mg/l. Diese Messstellen sind deutlich bis stark durch Nitrat belastet.

Tab. 4.21 Anteil an Messstellen mit Grenzwertüberschreitung (50 mg/L) im Grundwasser (255 Messstellen). Im Jahr 2008. (Quelle: Arle et al. 2010)

	Anteil belasteter Messstellen
Waldgebiet	<4 %
Grünland	7 %
Siedlungsfläche	16 %
Ackerbau	24 %
Gesamt	14,7 %

Die Auswertung der Messstation MS2 ergibt in 2013 einen spezifischen Eintrag an Nitrat direkt am Fuße der Lärmschutzwand von 0,63 g/lfdm, das sind umgerechnet in Nitrat-N 0,14 g/lfdm. Die Hintergrundbelastung in Niedersachsen beträgt 1,9 g/m² Nitrat, das sind umgerechnet in Nitrat-N 0,43 g/lfdm (vgl. auch Tab. 4.14 und Tab. 4.15).

Es ist davon auszugehen, dass nicht das gesamte Regenwasser im Ablauf der der Lärmschutzwand in den Untergrund versickert. Ein Teil fließt oberflächlich ab und verteilt sich auf einer größeren Bodenfläche. Dieser Teil wird zugleich mit dem Niederschlag auf dieser Fläche verdünnt, was lokale Konzentrationsspitzen abpuffert (siehe Abschnitt 2.5.1 und 4.1.2). Ein weiterer Teil wird zusammen mit dem Straßenablauf gefasst und hat somit keine Auswirkungen auf die Schutzgüter Boden und Grundwasser.

Im Folgenden werden kurz die Ergebnisse von Bodenuntersuchungen durch Urbanski & Vermold (2013) an den Standorten der hier beschriebenen Messstationen beschrieben. Sie lassen schlussfolgern, dass der Nitratgehalt im freien Bodenporenwasser mehr von der Bodenart und der Nutzungsart abhängt, als vom Einfluss TiO₂-beschichteter Lärmschutzwände. Dies stützt die Aussage nach (Arle et al. 2010), wobei die Landwirtschaft, also die Nutzungsart der Haupteintragspfad für Nitrat ins Grundwasser ist.

Die Standorte der Messstationen sind etwa in gleichem Maße mit landwirtschaftlichen Flächen und Waldflächen umgeben. Die Bodenproben wurden von Urbanski & Vermold an den Standorten halbjährlich gesammelt und jeweils auf der fahrbahnzu- und abgewandten Seite gestochen. Für die Jahre 2012 und 2013 (Fertigstellung der fahrbahnseitigen Beschichtung im Oktober 2011) ergeben die Analysen für beschichtete Lärmschutzwände geringere Nitratkonzentrationen auf der fahrbahnzugewandten Seite als auf der -abgewandten und für unbeschichtete Wände das Gegenteil. Da sich das Muster der Beschichtung also nicht in den Bodenproben widerspiegelt, lässt sich weiter folgern, dass Nitrat größtenteils kurzfristig wieder aus dem Porenwasser ausgewaschen wird oder die Zusatzbelastung an Nitrat durch TiO₂-beschichtete Lärmschutzwände eine untergeordnete Rolle spielt.

Ein weiterer Grund für diese undifferenzierte Nitratverteilung im Boden im Bereich der Lärmschutzwände ist, dass Nitrat in der belebten Oberbodenzone durch Denitrifikanten leicht abbaubar ist. Je bindiger die Böden sind (schluff- und tonhaltig), desto mehr Nitrat können sie aufnehmen. Gleichzeitig stellt sich in bindigeren Böden auf Grund des höheren Nahrungsangebotes und höherer Besiedlungsfläche eine höhere Dichte an denitrifizierenden Mikroorganismen ein, welche Nitrat hauptsächlich über ihren Co-Metabolismus im Oberboden bei Anwesenheit ausreichender Kohlenstoffquellen zersetzen. Gerade im Oberboden der Autobahnrandstreifen mit vorwiegend Grasbewuchs und dem einhergehenden dichten Wurzelgeflecht ist dieser biologische Abbau eine große Nitratsenke. In Abschnitt 4.5.1 ist über die CLO-Werte der maximale Eintrag definiert, welcher durch verschiedene Ökosysteme abgepuffert und umgesetzt werden kann. Wie bereits erwähnt, gelten diese CLO-Werte nur für natürliche

Ökosysteme und nicht für landwirtschaftliche oder sonstige vom Menschen überprägte Flächen.

Nach den Vorschriften der Düngerverordnung (DüV 2012) dürfen auf Grünland und Feldgras bis zu 230 Kilogramm Gesamtstickstoff je Hektar und Jahr (23 g/m²) ausgebracht werden. Auf alle landwirtschaftlichen Flächen des Betriebes bezogen dürfen bis zu 170 Kilogramm Gesamtstickstoff je Hektar und Jahr (17 g/m²) ausgebracht werden.

Wie in Abschnitt 4.5.1 gezeigt, beträgt die Hintergrundbelastung an Stickstoff in Niedersachsen durch die nasse Deposition (NH₄-N und NO₃-N) 11,9 Kilogramm je Hektar im Jahr 2013 (1,19 g/m²).

Der hier bei MS2 gemessene jährliche Eintrag an Gesamt-Stickstoff entlang von TiO₂-beschichteten Lärmschutzwänden beträgt 0,20 g/lfdm.

Im Vergleich zu den Stickstoffmengen, welche in der Landwirtschaft jährlich großflächig ausgebracht werden dürfen, ist die lokale Zusatzbelastung durch TiO₂-beschichtete Lärmschutzwände als marginal zu erachten.

Auf Grund der in diesem Abschnitt erläuterten Mechanismen:

- oberflächlicher Abfluss und Ausbreitung der Fracht auf einer größeren Fläche,
- starke Verdünnung während der Niederschläge,
- Fassung und Ausschleusung von Teilmengen mit dem Straßenablauf und
- Abbauprozessen in der belebten Bodenzone,

wird die auf eine Linienquelle berechnete jährliche Fracht von 0,20 g/lfdm weiter verdünnt und reduziert.

Nitrat im Ablauf von Lärmschutzwänden ist also keine Flächenbelastung, sondern nur eine Linienbelastung. Bei der Einmischung der linearen, bereits als marginal anzusehenden, Immission in den Grundwasserkörper ergibt sich eine Raumbelastung, welche vor dem Hintergrund der Raumbelastung aus der Landwirtschaft und auch aus der nassen Deposition vernachlässigbar ist.

5 DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aufbau der Messstationen: Der Verlauf des Auswaschens von Nitrat aus der Lärmschutzwand kann nur durch die Messung der Wasserqualität in kurzen Zeitintervallen während der Regenereignisse erfasst werden. Dazu ist die online-Messung mit Datenspeicherung die einzige angemessene Methode. In Kombination mit der Web-Datenbankanwendung SensoWeb wird die Auswertung, Kontrolle und Darstellung der Daten einfach und transparent. Aufgrund der geringen Erfahrungen zu Beginn des Projekts bzgl. der zu erwartenden Ablaufmengen an Niederschlagswasser waren Optimierungen erforderlich:

- am Design der Durchflussmesszelle zur besseren Umströmung der Elektroden und
- an der Trichterkonstruktion zur Sammlung des an der Lärmschutzwand abfließenden Regenwassers.

Im Projektverlauf wurden insgesamt drei Sammeltrichterkonstruktionen erprobt (siehe Abschnitt 2.5.1). Die letzte überarbeitete Trichterkonstruktion wurde schließlich mit geschlossenem Deckel ausgeführt und am 15. Mai 2013 an der Messstation MS2 installiert (Abb. 2.18). Dabei wurde ebenfalls die Art der Wasserzuführung geändert. Dieser Trichter fasste Wasser nur noch bei intensiven Regenereignissen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass:

- das Porensystem der Lärmschutzwand einen großen Regenwasserspeicher darstellt, welcher einen sofortigen Abfluss verhindert (Abflussverzögerung ca. 6 Stunden) und aus dem Wasser bei Trockenwetter wieder verdunsten kann (Abschnitt 4.1.2),
- sich die oxidierten Stickoxide als Nitrat im Porensystem der Wand aufkonzentrieren und nur bei starken Regenereignissen ausgespült werden, und
- die alten Trichterkonstruktionen neben dem Wandabfluss auch Direktregenwasser oder Spritzwasser sammelten, welches durch den Spalt zwischen Wand und Messstation direkt auf den Trichter fiel bzw. von der Lärmschutzwand abspritzte bzw. von dem Dachvorsprung der Lärmschutzwand in die Trichter tropfte.

Nitratfrachten: In Abschnitt 4.3 werden die Frachten der Hintergrundmessstellen denen der Messstationen gegenübergestellt. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass:

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

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

Übertragbarkeit der Ergebnisse: Auf Grund der hier aufgezeigten geringen Einträge (0,20 g/(lfdm*a) N-gesamt in 2013) im Vergleich zu landwirtschaftlichen Einträgen (erlaubt sind bis zu 23 g/(m²*a) N-gesamt) oder der nassen Deposition (1,19 g/(m²*a) N-gesamt in 2013), auf einem lokal sehr begrenzten Raum, bedarf es nach momentanem Kenntnisstand keiner Behandlungsmaßnahmen für Niederschlagswasser aus titandioxidbeschichteten Lärmschutzwänden entlang von Autobahntrassen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse nicht ohne Beachtung der Randbedingungen auf Lärmschutzwände anderer Konstruktionen und anderer Effizienz der Beschichtung übertragbar sind (z.B. Porosität der Lärmschutzwand).

6 ZUSAMMENFASSUNG

Die UIT GmbH Dresden wurde mit dem Forschungsvorhaben „Einsatz von Titanoxid zur Reduzierung der Stickoxidbelastung an Straßen“ beauftragt und bearbeitet dabei das Teilthema „Bestimmung der Nitratkonzentration des an den beschichteten Lärmschutzwänden abfließenden Niederschlagwassers“. Hintergrund für dieses Teilthema ist ein parallel dazu bearbeitetes Projekt. Darin wird die Verminderung von NO_x aus Abgasen mit Hilfe von TiO_2 , welches NO_x durch photokatalytisch unterstützte Oxidation in Nitrat überführen soll, erforscht. Das Nitrat entsteht auf der beschichteten Oberfläche der Lärmschutzwände, welches anschließend durch Regen wieder ausgewaschen wird. Da Nitrat ebenfalls ein Umweltschadstoff ist, insbesondere im Grund- und somit im Trinkwasser, wird mit diesem Forschungsvorhaben zunächst die Wirksamkeit der TiO_2 -Beschichtung untersucht und anschließend mögliche ökologische Auswirkungen durch Nitrat erörtert.

Dazu wurden, nach vorangegangenen Auswahltests für bestimmte Messsysteme zur Nitrat-Erfassung, vier Messstationen mit diversen Sonden an den Lärmschutzwänden der Autobahn A1 bei Osnabrück installiert. Die Sondenausstattung beinhaltet Temperaturfühler, pH-Elektroden, el. Leitfähigkeitselektroden, ionenselektive Chlorid- und Nitratelektroden, sowie eine zusätzliche UV-Sonde zur Nitratbestimmung. Die Daten dieser Sonden wurden online erfasst und in einer webbasierten Datenbank tabellarisch und grafisch dargestellt.

Das Wasser wird am Fuße der Lärmschutzwand mit Trichtern aus Plexiglas gefasst und in die Messstationen geleitet. Nach einer Mengenummessung wird es in eine Durchflussmesszelle gepumpt, in der die Elektroden installiert sind. In Messstation MS4 wird davor zusätzlich die Messzelle der UV-Sonde zur photometrischen Nitratbestimmung durchströmt. Anschließend wird das Wasser automatisiert in Kanistern gesammelt und periodisch einem Labor zur Analyse übergeben. Die Labordaten dienen als Referenz zur Beurteilung der online-Daten bzgl. Plausibilität und Genauigkeit. Sie werden ebenfalls in der online-Datenbank dargestellt.

Die Anfangsphase (Juli 2012 – November 2012) der Feldversuche wurde genutzt, um das hier erstmalig angewandte Messkonzept zu testen. Vor allem wurde die Wasserfassung optimiert. Für die Auswertung wurden die Daten aus dem Jahr 2013 herangezogen.

Aus den Analysen der online gemessenen Werte ergibt sich, dass das Porensystem der Lärmschutzwand relativ große mengen des aufgenommenen Regenwassers zwischenspeichert, woraus es anschließend wieder verdunsten kann. Nur bei großen Regenereignissen durchsickern Wassermengen das Porensystem, wobei Nitrat ausgewaschen und dem angrenzenden Ökosystem zugeführt wird.

Die Zusatzbelastung an Gesamtstickstoff von den beschichteten Lärmschutzwänden im Jahr 2013 beträgt 0,20 g/lfdm. Vergleicht man diese Fracht mit den maximal zugelassenen jährlichen Düngeeinträgen aus der Landwirtschaft mit bis zu 23 g/m², so ist die Zusatzbelastung durch das von der Lärmschutzwand ablaufende Regenwasser als marginal zu erachten.

Weiterhin wird diese lokale lineare Belastung rechnerisch weiter reduziert, wenn man den Eintragspfad des Nitrats in den Grundwasserkörper betrachtet. Dabei mindern:

- der oberflächliche Abfluss und die Ausbreitung der Fracht auf einer größeren Fläche,
- die starke Verdünnung während der Niederschläge,
- die Fassung und Ausschleusung von Teilmengen mit dem Straßenablauf und
- Abbauprozesse in der belebten Bodenzone

die Einträge ins Grundwasser. Eine Behandlung des Wandablaufes der mit Titandioxid beschichteten Lärmschutzwände ist an diesem Standort nicht nötig.

7 LITERATURVERZEICHNIS

Arle, J., Blondzik, K., Claussen, U., Duffek, A., Heidemeier, J., Hilliges, F., Hoffmann, A., Koch, D., Leujak, W., Mohaupt, V., Naumann, S., Richter, S., Ringeltaube, P., Schilling, P., Schroeter-Kermani, C., Ullrich, A., Wellnitz, J., Wolter, R., 2010, Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2 Gewässergüte, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau Juli 2010.

Autobahnmeisterei Holdorf, 2013, Winterdiensteinsätze im Winter 2012/13 zwischen der AS OS-Nord und AS OS-Hafen, BAB A1. Unveröffentlichte Daten aus Betriebstagebuch, Holdorf 2013.

BAST, 2013 (1), Messungen von Niederschlagshöhen an der A1 im Zeitraum 01.01.2013 bis 30.12.2013. unveröffentlichte Messdaten.

BAST, 2013 (2), 4. Betreuerkreissitzung zum AP F1100.6311000 „TiO₂ Vorstudie A1“ 18. September 2013, Erste „vorläufige“ Ergebnisse der TiO₂-Vorstudie A1.

Blöß, S. B., 2014, telefonische Auskunft vom 24.01.2014 über laufenden Tests mit TiO₂-beschichteten Proben der Fa. Kronos International, Inc..

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

Bundesministerium der Justiz, 2012, Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001), geladen am 23.09.2013 von http://www.gesetze-im-internet.de/trinkwv_2001/BJNR095910001.html.

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

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

Kocher, B., Brose, S., Chlubek, A., Karagüzel, N., Klein, N., Siebertz, I., 2010, Stoffeintrag in Straßenrandböden Messzeitraum 2005/2006, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Verkehrstechnik, Heft V 198.

Fischer-Riedmann, A., 1995, Atmosphärische Konzentration und Deposition von N-haltigen Komponenten im Wald des hydrologischen Einzugsgebietes Erlenbach im Alptal. Zürich, Dissertation ETH Nr. 11035, p. 242.

Gauger, T., Haenel, H.-D., Rösemann, C., Nagel, H.-D., Becker, R., Kraft, P., Schlutow, A., Schütze, G., Weigelt-Kirchner, R., Anshelm, F., 2008, Nationale Umsetzung UNECE-

Luftreinhaltekonvention (Wirkungen) - Teil 2: Wirkungen und Risikoabschätzungen Critical Loads, Biodiversität, Dynamische Modellierung, Critical Levels Überschreitungen, Materialkorrosion, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau September 2008.

Geoportal.de, 2012, Nitrat im Grundwasser: Woher es stammt, geladen am 23.09.2013 von http://www.geoportal.de/SharedDocs/Karten/DE/Themenkarte_Nitrat-im-Grundwasser.html.

Hartge, K. H. und Horn, R., 1999, Einführung in die Bodenphysik, 3.Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 304 Seiten.

Kocher, B., TU Berlin / BAST, 2001, Messwerte aus Saugkerzenproben aus 1 bis 10 m Entfernung vom Fahrbahnrand an Autobahnen und Bundesstraßen. Unveröffentlichte Messdaten.

LANUV NRW, 2007, Untersuchungen zur Wirkung erhöhter Ammoniakkonzentrationen, geladen am 30.09.2014 von http://www.lanuv.nrw.de/luft/wirkungen/wirk_ammoniak.htm

Melin, T. und Rautenbach, R., 2007, Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung

NLWKN Betriebsstelle Cloppenburg, 2013, Niederschlagsanalysen aus Niedersachsen im Zeitraum 01.11.2012 bis 31.10.2013. unveröffentlichte Messdaten.

Fluck, E., 1989, Allgemeine und anorganische Chemie

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

Reithmeier, D., 2006, Saurer Regen, Vortrag im Rahmen der "Übungen im Vortragen mit Demonstrationen - Anorganische Chemie", WS 06/07, geladen am 30.01.2014 von http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/saurer_regen/saurer_regen.htm

Urbanski & Versmold, 2013, im Auftrag der NLStBV, rGB Osnabrück: Ergebnisse von Bodenuntersuchungen 2011 – 2013 an der Lärmschutzwand der A1 bei Osnabrück. Unveröffentlichte Messdaten, Osnabrück 2013.

Wolfram Alpha LLC, 2013, computational knowledge engine, geladen am 16.01.2013 von www.wolframalpha.com

8 ANHANG

Tab. 8.1 Synthetische Lösungen; Bezeichnungsmatrix zu Tab. 8.2.

Ausgangslösung NH ₄ NO ₃ [M]			10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
Cl	HCl	HCl					
[mg/L]	[mL/50mL]	[mg/50mL]					
0	-	-	1	2	3	4	5
50	0,0245	2,57	6	7	8	9	
100	0,0491	5,14	11	12	13	14	
200	0,0982	10,28	16	17	18	19	
400	0,1964	20,57	21	22	23	24	
800	0,3928	41,14	26	27	28	29	30
1200	0,5891	61,71	31	32	33	34	35
1600	0,7855	82,27	36	37	38	39	40
2000	0,9819	102,84	41	42	43	44	45

Tab. 8.2 Synthetische Lösungen gemessen mit ionenselektiven Elektroden zur Erstellung der Korrekturfunktion. Ausführliche Darstellung von Tab. 2.3.

Ausgangs- lösung NH ₄ NO ₃ [M]	10 ⁻⁵ = 0,62 mg/L				10 ⁻⁴ = 6,2 mg/L				10 ⁻³ = 62 mg/L				10 ⁻² = 620 mg/L				10 ⁻¹ = 6200 mg/L					
	Cl	HCl	HCl																			
[mg/L]	[mL/50mL]	[mg/50mL]																				
			Lfk	Temp	Nitrat	pH	Lfk	Temp	Nitrat	pH	Lfk	Temp	Nitrat	pH	Lfk	Temp	Nitrat	pH	Lfk	Temp	Nitrat	pH
			µS/cm	°C	mV	-	µS/cm	°C	mV	-	µS/cm	°C	mV	-	µS/cm	°C	mV	-	µS/cm	°C	mV	-
0	-	-	2,9	21,7	172,0	5,74	13,0	22,4	155,0	6,86	97,1	23	100,0	5,99	930	22,1	42,0	6,20	10190	21,7	-18,0	5,69
50	0,0245	2,57	580	22,0	157	2,76	581	22,0	143	2,74	661	21,5	93	2,78	1458	21,2	39	2,78				
100	0,0491	5,14	1119	21,1	154	2,46	1132,5	21,5	140	2,45	1190	21,2	92	2,50	2000	21,2	38	2,50				
200	0,0982	10,28	2250	21,4	143	2,17	2150	21,4	140	2,18	2300	21,3	95	2,19	3080	21,2	32	2,22				
400	0,1964	20,57	4440	21,5	124	1,86	4460	21,4	118	1,87	4490	21,6	82	1,88	5090	21,1	30	1,92				
800	0,3928	41,14	8690	20,8	113	1,58	8490	20,5	107	1,59	8550	20,3	77	1,59	9390	20,4	24	1,59	17930	20,6	-29	1,59
1200	0,5891	61,71	12890	20,5	103	1,41	12990	20,5	102	1,41	12620	21,3	82	1,42	13730	21,1	22	1,42	22100	21,1	-36	1,41
1600	0,7855	82,27	17230	21,2	89	1,33	16930	21,0	86	1,32	17070	21,1	65	1,31	17600	21,1	15	1,31	26100	21,0	-42	1,31
2000	0,9819	102,84	21200	21,1	87	1,24	21100	21,1	85	1,21	20800	21,2	60	1,22	21800	21,2	14,0	1,21	30100	21,1	-46	1,21

Tab. 8.3 Winterdienstseinsätze der Autobahnmeisterei Holdorf im Winter 2012/13 zwischen der AS OS-Nord und AS OS-Hafen, BAB A1. Gelbe Spalten markieren intensive Streusalzeinsätze.

Einsatztage	Anzahl der Streufahrten				
	Datum:	2. Überholspur	1. Überholspur	Fahrspur	Ausfahrten
05.12.2012	1	1	3	2	7
06.12.2012	2	2	2	2	8
09.12.2012	2	2	3	3	10
11.12.2012	4	4	3	3	14
12.12.2012	3	3	2	2	10
13.12.2012				1	1
14.12.2012			1	1	2
21.12.2012	2	2	1	1	6
13.01.2013	2	2	2	2	8
14.01.2013	2	2	3	3	10
15.01.2013	1	1	1	4	7
16.01.2013	5	5	4	3	17
17.01.2013	2	2	1	1	6
20.01.2013	2	2	2	1	7
21.01.2013	5	5	5	5	20
22.01.2013	3	3	3	4	13
23.01.2013				2	2
26.01.2013	2	2	1	3	8
27.01.2013	1	1	1	2	5
28.01.2013	1	1	1	2	5
05.02.2013	3	3	2	2	10
07.02.2013	2	2	2	3	9
12.02.2013	1	1		1	3
13.02.2013				1	1
14.02.2013	1	1	1	1	4
15.02.2013	1	1	1	1	4
22.02.2013	1	1	2	1	5
23.02.2013	2	2	2	2	8
24.02.2013	3	3	2	3	11
10.03.2013	3	3	3	2	11
11.03.2013	4	4	4	5	17
12.03.2013	1	1	1	2	5
14.03.2013	2	2	2	3	9
15.03.2013	1	1	1	1	4
16.03.2013	1	1	1	1	4
17.03.2013	1	1	1	1	4
18.03.2013	1	1	1	1	4
29.03.2013	Letztmaliger Einsatz				

Abschlussbericht

Projektbegleitende Untersuchung zur Auslagerung von Prüfkörpern und deren Analyse auf die Entwicklung der photokatalytischen Aktivität einer TiO₂- Suspension zum AP-Projekt „TiO₂-Pilotstudie A1“

FE 89.0276/2012

im Auftrag des
Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur

vertreten durch die
Bundesanstalt für Straßenwesen



KRONOS INTERNATIONAL, Inc.
Dipl. Ing. (FH) Christian Scheidt
Dr. rer. nat. Stephan Peter Blöß
Dipl.-NanoSc. Kai Amrhein



Kurzfassung

Aufgabe dieses Projektes war die projektbegleitende Untersuchung zur Auslagerung von Prüfkörpern und deren Analyse auf die Entwicklung der photokatalytischen Aktivität einer TiO₂-Suspension zum AP-Projekt „TiO₂-Pilotstudie A1“. In diesem Rahmen wurden Bewitterungsproben an der A1 ausgebracht, in bestimmten zeitlichen Abständen abgemustert und analysiert. Es konnte erkannt werden, dass die „natürliche“ Verschmutzung einer photokatalytisch aktiven Oberfläche durch den Straßenverkehr im Hinblick auf die Abbauleistung der luftgetragenen Stickoxide einen deutlich limitierenden Faktor darstellt. Grundsätzlich zeigte die verwendete Lasur auf den Lärmschutzwänden das Potential der Selbstreinigung und der Luftreinigung. Für jede Ortssituation müssen jedoch andere Parameter angenommen werden und die technischen Optionen angepasst werden. In dieser Studie konnten die Erfahrungswerte aus den Laborversuchen des HelioClean-Projekts nicht in der Freiland-Situation erreicht werden. Dennoch bieten sich etliche Ansatzpunkte für den zukünftigen Einsatz der Photokatalyse zur Minderung des NO_x und damit zur Steigerung der Luftqualität an Autobahnen und in urbanen Bereichen.

Abstract

Goal of this project was the investigation on field-weathered samples and the measurement thereof with respect of the development of a titania suspension in means of photocatalytical activity parallel to the AP-project “Titania Pilot Study A1”. Within this project samples for weathering have been placed aside the A1, brought back into the laboratory and have been analyzed. It could be found, that the “natural” contamination of photocatalytical active surfaces through traffic pollution is a limiting factor for the abatement of airborne nitrogen oxides. Generally the used glaze on the sound proofing walls shows the potential of self and air cleaning. But for each place and situation specific parameters have to be found and technical options have to be adapted. In this study the found laboratory results during the HelioClean-Project could not be reached during the field-weathering situation. Otherhands there are many starting points for a future implementation of photocatalysis in order to reduce nitrogen oxides and therewith increase the quality of air along motorways and in urban surroundings.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	7
2	Ausgangslage.....	9
3	Prüfmethoden.....	10
3.1	Photokatalytische Messmethoden.....	10
3.1.1	Messung in Anlehnung an ISO 22197-1	11
3.1.2	Messung im CSTR-Reaktor	15
3.2	Anwendungstechnische Messmethoden	18
3.2.1	Bestimmung der optischen Eigenschaften.....	18
3.2.2	Künstliche Bewitterung von Prüfkörpern	19
4	Methodisches Vorgehen.....	22
5	Aufstellung der Bewitterungsstation und Zeitplan der Abmusterung	23
5.1	Aufstellung der Bewitterungsstation	25
5.2	Zeitplan und Probeentnahme	26
6	Ergebnisse	28
6.1	NO-Abbau	28
6.1.1	Anlehnung an ISO 22197-1:2007.....	29
6.1.2	Nach CEN-Methodik	32
6.2	Verschmutzungsneigung	34
6.3	Probleme bei der Auswertung	35
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	38
7.1	Zusammenfassung.....	38
7.2	Ausblick.....	38
8	Anhang.....	40
8.1	Messungen nach ISO-Methodik	40
8.2	Messungen nach CEN-Methodik.....	74

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Darstellung der ISO-Messung (Quelle: ISO 22197-1).....	12
Abbildung 2 Aufbau der ISO-Prüfkammer (Quelle: ISO 22197-1).....	13
Abbildung 3 Beispiel einer ISO-Messung (Quelle: ISO 22197-1)	14
Abbildung 4 Schematische Darstellung der CEN-Prüfkammer.....	15
Abbildung 5 Seitenansicht der CEN-Prüfkammer	16
Abbildung 6 Beispiel einer CEN-Messung	17
Abbildung 7 Farbmessgerät Color View	18
Abbildung 8 Vereinfachte Darstellung des CIE-Lab Farbraums	19
Abbildung 9 Weather-O-Meter der Fa. Atlas.....	20
Abbildung 10 Innenansicht der Bewitterungskammer	21
Abbildung 11 Ausgangslage der Lärmschutzwand.....	23
Abbildung 12 Lage der Messstationen und Passivsammler	24
Abbildung 13 Lageplan der Bewitterungsstation	24
Abbildung 14 Anordnung der 5 Bewitterungsgestelle	25
Abbildung 15 Bauplan Bewitterungsgestell.....	25
Abbildung 16 Aufstellung der Bewitterungsgestelle (links) und Aufteilung der Proben (rechts)	26
Abbildung 17 NO-Abbau in Anlehnung an ISO 22197-1 der aufgetragenen Lasur.....	29
Abbildung 18 Vergleich der Probe vom 01.07.2013 (links) und vom 02.12.2013 (rechts) nach ISO 22197-1	30
Abbildung 19 NO-Abbau in Anlehnung an ISO 22197-1 der alternativen Lasur	31
Abbildung 20 NO-Abbau nach CEN-Verfahren der aufgetragenen Rezeptur.....	32
Abbildung 21 Vergleich der Probe vom 01.07.2013 (links) und vom 02.12.2013 (rechts) nach "CEN"	33
Abbildung 22 NO-Abbau nach CEN-Verfahren der alternativen Rezeptur.....	33
Abbildung 23 Helligkeitsentwicklung der aufgetragenen Lasur.....	34
Abbildung 24 Helligkeitsentwicklung der alternativen Lasur	35
Abbildung 25 Abwitterung der LSW-Proben	36
Abbildung 26 Künstliche Bewitterung ausgelegter FZP.....	37
Abbildung 27 FZP-8 unbewittert Messung 1+2.....	40
Abbildung 28 FZP-10 unbewittert Messung 1+2.....	41
Abbildung 29 FZP-10 nach 1 Monat Messung 1+2.....	42
Abbildung 30 FZP-10 nach 3 Monate Messung 1+2	43
Abbildung 31 FZP-8 nach 3 Monaten Messung 1+2	44
Abbildung 32 FZP-10 4 Monate Messungen 1+2.....	45
Abbildung 33 FZP-10 6 Monaten Messungen 1+2.....	46
Abbildung 34 FZP-10 7 Monate Messungen 1+2.....	47
Abbildung 35 FZP-8 7 Monate Messungen 1+2.....	48
Abbildung 36 FZP-10 8 Monate Messungen 1+2.....	49
Abbildung 37 FZP-10 8,5 Monate Messungen 1+2.....	50
Abbildung 38 FZP-10 9 Monate Messungen 1+2.....	51
Abbildung 39 FZP-10 9,5 Monate Messungen 1+2.....	52
Abbildung 40 FZP-10 10 Monate Messungen 1+2.....	53
Abbildung 41 FZP-10 11 Monate Messungen 1+2.....	54
Abbildung 42 FZP-10 nach 12 Monaten Messungen 1+2	55
Abbildung 43 FZP-8 nach 12 Monaten Messungen 1+2	56
Abbildung 44 FZP-10 nach 13 Monaten Messungen 1+2	57
Abbildung 45 FZP-10 nach 15 Monaten Messungen 1+2	58

Abbildung 46 FZP-10 nach 16 Monaten Messungen 1+2	59
Abbildung 47 FZP-10 nach 18 Monaten Messungen 1+2	60
Abbildung 48 FZP-10 nach 19 Monaten Messungen 1+2	61
Abbildung 49 FZP-8 nach 19 Monaten Messungen 1+2	62
Abbildung 50 FZP-10 nach 20 Monaten Messungen 1+2	63
Abbildung 51 FZP-10 nach 21 Monaten Messungen 1+2	64
Abbildung 52 FZP-10 nach 21,5 Monaten Messungen 1+2	65
Abbildung 53 FZP-10 nach 22 Monaten Messungen 1+2	66
Abbildung 54 FZP-8 nach 22 Monaten Messungen 1+2	67
Abbildung 55 FZP-10 nach 23 Monaten Messungen 1+2	68
Abbildung 56 FZP-10 nach 24 Monaten Messungen 1+2	69
Abbildung 57 FZP-8 nach 24 Monaten Messungen 1+2	70
Abbildung 58 Messungen nach 100 h Xe-WOM-Vorbewitterung Messungen 1+2.....	71
Abbildung 59 Messungen nach 200 h Xe-WOM-Vorbewitterung Messungen 1+2.....	72
Abbildung 60 Messungen nach 400 h Xe-WOM-Bewitterung Messungen 1+2	73
Abbildung 61 LSW-8 unbewittert Messungen 1+2	74
Abbildung 62 LSW-10 unbewittert Messungen 1+2	75
Abbildung 63 LSW-10 nach 1 Monat Messungen 1+2.....	76
Abbildung 64 LSW-10 nach 3 Monaten Messungen 1+2.....	77
Abbildung 65 LSW-8 nach 3 Monaten Messungen 1+2.....	78
Abbildung 66 LSW-10 nach 4 Monaten Messungen 1+2.....	79
Abbildung 67 LSW nach 6 Monaten Messungen 1+2	80
Abbildung 68 LSW-10 nach 7 Monaten Messungen 1+2.....	81
Abbildung 69 LSW-8 nach 7 Monaten Messungen 1+2.....	82
Abbildung 70 LSW-10 nach 8 Monaten Messungen 1+2.....	83
Abbildung 71 LSW nach 9 Monaten Messungen 1+2	84
Abbildung 72 FZP-10 nach 9,5 Monaten Messungen 1+2	85
Abbildung 73 LSW-10 nach 10 Monaten Messungen 1+2.....	86
Abbildung 74 LSW-10 nach 10,5 Monaten Messungen 1+2.....	87
Abbildung 75 LSW-10 nach 11 Monaten Messungen 1+2.....	88
Abbildung 76 LSW-10 nach 12 Monaten Messungen 1+2.....	89
Abbildung 77 LSW-8 nach 12 Monaten Messungen 1+2.....	90
Abbildung 78 LSW-10 nach 13 Monaten Messungen 1+2.....	91
Abbildung 79 LSW-10 nach 15 Monaten Messungen 1+2.....	92
Abbildung 80 LSW-10 nach 16 Monaten Messungen 1+2.....	93
Abbildung 81 LSW-10 nach 18 Monaten Messungen 1+2.....	94
Abbildung 82 LSW-10 nach 19 Monaten Messungen 1+2.....	95
Abbildung 83 LSW-8 nach 19 Monaten Messungen 1+2.....	96
Abbildung 84 LSW-10 nach 20 Monaten Messungen 1+2.....	97
Abbildung 85 LSW-10 nach 21 Monaten Messungen 1+2.....	98
Abbildung 86 LSW-10 nach 21,5 Wochen Messungen 1+2.....	99
Abbildung 87 LSW-10 nach 22 Monaten Messungen 1+2.....	100
Abbildung 88 LSW-8 nach 22 Monaten Messungen 1+2.....	101
Abbildung 89 LSW-10 nach 22,5 Monaten Messungen 1+2.....	102
Abbildung 90 LSW-10 nach 23 Monaten Messungen 1+2.....	103
Abbildung 91 LSW-10 nach 24 Monaten Messungen 1+2.....	104
Abbildung 92 LSW-8 nach 24 Monaten Messungen 1+2.....	105

1 Einleitung

Die aktuelle Presse berichtet beinahe schon täglich von der Problematik der Stickoxide (NO_x) in unseren Innenstädten. In dem jährlich vom Umweltbundesamt erstellten und veröffentlichten Luftqualitätsreport werden Ergebnisse aus den erhobenen Messungen des Feinstaubes, sowie der Stickoxide und des Ozons bekannt gegeben. Die Bundesregierung hat auf Forderung der Europäischen Kommission das Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG), welches den Schutz von Menschen, Tieren, Pflanzen, Böden, Wasser, Atmosphäre und Kulturgütern regelt, erlassen und mit der 39. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) angepasst. Darin sind die bereits 1999 erarbeiteten und seit dem 01.01.2010 gültigen Grenzwerte für Stickstoffdioxid (NO₂) enthalten. Der §3 der 39. BImSchV erlaubt maximal 18 Überschreitungen pro Kalenderjahr des gemittelten Stundengrenzwerts von 200 µg/m³ NO₂ und einen gemittelten Jahresgrenzwert von 40 µg/m³ NO₂. Nach einer Übergangsphase von 5 Jahren, also seit dem 01.01.2015, sind diese Vorgaben bindend und werden im Falle der Nichteinhaltung mit Strafen durch die Europäische Kommission geahndet.

Hauptverursacher für die Bildung und den Ausstoß von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), beide zusammen als Stickoxide (NO_x) bezeichnet, sind der Straßenverkehr, sowie Verbrennungsprozesse aus Haushalten, Industrie und Energiewirtschaft. Bei Betrachtung der gemessenen Werte des Umweltbundesamtes im Luftqualitätsreport 2012 fällt auf, dass in Einzelfällen bereits die Hintergrundbelastung in Teilgebieten deutscher Städte bis zu 35 µg/m³ NO₂ als Jahresmittelwert betragen kann. Auch der (vorläufige) Luftqualitätsreport 2013 gibt keine Entwarnung: Mindestens 56%, nach Abschluss der Auswertungen voraussichtlich sogar 70%, der verkehrsnahen Messstationen überschreiten den Jahresmittelwert für NO₂. Dies verdeutlicht, dass hier großer Handlungsbedarf besteht. Zur Lösung werden in der Regel technische Maßnahmen in den Luftreinhalteplänen der Kommunen und Städte vorgeschlagen.

Eine dieser Maßnahmen kann die Anwendung der Photokatalyse, bzw. von photokatalytisch aktiven Dachflächen und Fassadenfarben, oder auch Lärmschutzwandbeschichtungen und Pflastersteinen/Asphalt beinhalten. Im Rahmen eines Pilotprojektes der BASt wurde an der A1 bei Osnabrück ein etwa ein Kilometer

langes Teilstück der dort befindlichen Lärmschutzwand (LSW) mit einer photokatalytisch aktiven Lasur beschichtet. Diese Beschichtung wurde der Bewitterung und dem Schadstoffeinfluss des laufenden Verkehrs über zwei Jahre ausgesetzt. Um die Veränderungen, insbesondere der photokatalytischen Aktivität, der Lasur auf der LSW nachverfolgen zu können, war es notwendig, in regelmäßigen Abständen Abmusterungen und Analysen durchzuführen. Da einzelne Blöcke der LSW nicht ohne immensen Aufwand ausgetauscht werden können und für die Analytik kleinere Flächen genügen, wurden Musterplatten auf einem Bewitterungsgestell an gleicher Stelle ausgelegt und abgemustert. Diese Muster wurden dann über die photokatalytische Aktivität hinsichtlich des NO-Abbaus gemäß ISO 22197-1:2007, bzw. teilweise auch gemäß eines CEN-Vorschlages, analysiert und die Veränderung bewertet. Parallel wurde die Verschmutzung stichpunktartig untersucht und ausgewählte Muster künstlich nachbewittert.

2 Ausgangslage

Photokatalytische Prozesse generieren stark oxidativ wirkende Radikale, die wünschenswerter Weise Schadstoffe, unerfreulicher Weise aber auch die umgebende Matrix, angreifen. Ferner können Oxidationsendprodukte und/oder andere luftgetragene Schadstoffe den Katalysator in seiner Wirksamkeit einschränken. Ersteres wird als "Kreidung", zweiteres als "Katalysator-Vergiftung" bezeichnet. Beide Prozesse beeinflussen die Effizienz des NO-Abbaus. Glücklicherweise kann die Kreidung, also das gelinde Abstoßen der obersten Schichten, das Vergiften kompensieren, da neuer, unbelasteter Katalysator aus der Tiefe der Matrix an die Oberfläche gelangt. Somit kann die Schadstoff-Abbauleistung trotz Katalysator-Verlust wieder ansteigen. Dieses wellenartige Verhalten würde erst nachlassen, wenn die Beschichtung komplett abgekredet ist.

Die von der Firma Remmers angefertigte und im Airless-Verfahren applizierte Lasur auf der Lärmschutzwand ist mit einer Kreidungsresistenz ausgestattet worden, sodass die Beschichtung über den Projektzeitraum stabil bleibt. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass die Beschichtung im Laufe einer künstlichen Bewitterung zunächst einen Anstieg der photokatalytischen Aktivität zeigt. Dies liegt an der "Öffnung" des Beschichtungsfilmes, sodass Gasdiffusionsprozesse zunehmend leichter geschehen können. Andererseits ist bekannt, dass das photokatalytische NO-Endprodukt in Form des Nitrates auf der Oberfläche verbleibt, wenn es nicht durch ausreichende Wassermengen in Form von Tau oder Regen abgewaschen wird. Auch ist mit Verschmutzungen durch Ruß und Staub (z.B. vom Schwerlastverkehr kommend) zu rechnen, welche in einer künstlichen Bewitterung keinerlei Berücksichtigung finden, da hier mit reduzierten Parametersätzen im Gegensatz zur Freilandbewitterung gearbeitet wird.

3 Prüfmethoden

Für die Auswertung der ausgelagerten Probekörper (siehe Kapitel 5) stand besonders die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität in Abhängigkeit von der Auslagedauer im Fokus. Zusätzlich können die erhaltenen photokatalytischen Aktivitäten abhängig von der Verschmutzungsneigung der Oberfläche sein. Um einen Indikator für die Veränderung der Oberfläche zu erhalten, wurden die optischen Eigenschaften der Probekörper vor der Photokatalysenmessung bestimmt.

Eine weitere „typische“ Untersuchung von beschichteten Oberflächen ist die künstliche Bewitterung der Beschichtung mittels eines WOMs. Damit werden im Zeitraffer Veränderungen durch Wettereinflüsse reproduzierbar untersuchbar. Auch die Kombination von Freiland- und WOM-Bewitterung ist praktikabel. So kann die photokatalytische Aktivität nach intensiver Kunstlicht-Bestrahlung (Xe-Lampe) von bereits freiland-verschmutzten Oberflächen nachgewiesen werden. Erfahrungsgemäß ist eine Bewitterung von 400 Stunden ausreichend, um die maximal mögliche Aktivität der Beschichtung zu erzielen.

3.1 Photokatalytische Messmethoden

In den Normen werden mehrere Messverfahren für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität beschrieben. Diese können grob in drei Bereiche unterteilt werden:

- Luftreinigung
- Wassereinigung
- Selbstreinigung

In diesem Projekt steht die Luftreinigung an einer vielbefahrenen Autobahn im Vordergrund.

Das bis heute meist verwendete Verfahren zur Beurteilung der möglichen Luftreinigung unter Laborbedingungen ist in der ISO 22197-1 beschrieben. Dieses Verfahren wurde in Japan entwickelt und 2007 auf ISO-Ebene übernommen. Das Vorgehen ist besonders für glatte Oberflächen geeignet. In dem gewählten Reaktor wird eine laminare Strömung eingestellt, um Proben besser vergleichbar zu machen.

Auf europäischer Ebene wird ein weiteres Verfahren für die Normung diskutiert, das besonders für sehr poröse Oberflächen (z.B. Pflastersteine) entwickelt wurde und auf einer turbulenten Strömung basiert.

Diese beiden Messverfahren wurden bei der Auswertung der Probekörper verwendet und werden im Folgenden näher beschrieben.

3.1.1 Messung in Anlehnung an ISO 22197-1

In der ISO 22197-1 wird ein Messverfahren zum photokatalytischen Abbau von NO in der Gasphase beschrieben. Vor jeder Messung wird die Probe 5 Stunden mit einer UV-Lampe (Strahlungsintensität mindestens 10 W/m²) vorbestrahlt, um mögliche organische Verunreinigungen zu entfernen. Danach soll die Probe zwei Stunden in entionisiertes Wasser getaucht und anschließend an der Luft (oder im Trockenschrank bis max. 110°C) getrocknet werden. Da es sich in dieser Studie um bereits bewitterte und nicht produktionsneue Proben handelt, wurde dieser „Waschschritt“, wie auch die vorgeschriebene „Vorkonditionierung“ nicht angewendet. Dies hätte eine Verfälschung der Ergebnisse zur Folge gehabt.

Im Durchflussverfahren wird 1 ppm NO in synthetischer Luft mit einer relativen Luftfeuchte von ca. 50% über eine Probe geleitet. Die Probengröße beträgt 50 cm² (10 cm * 5 cm). Bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 3 L/min stellt sich eine laminare Strömung über der Probe ein. Die Oberfläche der Probe sollte glatt und homogen sein, was bedeutet, dass dieses Verfahren für sehr poröse Oberflächen, wie im vorliegenden Falle der Lärmschutzwand-Proben (LSW) nicht geeignet ist. Aus diesem Grund wurde die Lasur auf einer glatteren Oberfläche (Faserzementplatten = FZP) appliziert und freibewittert, bevor die Aktivitätsmessung gemäß ISO-Verfahren durchgeführt wurden.

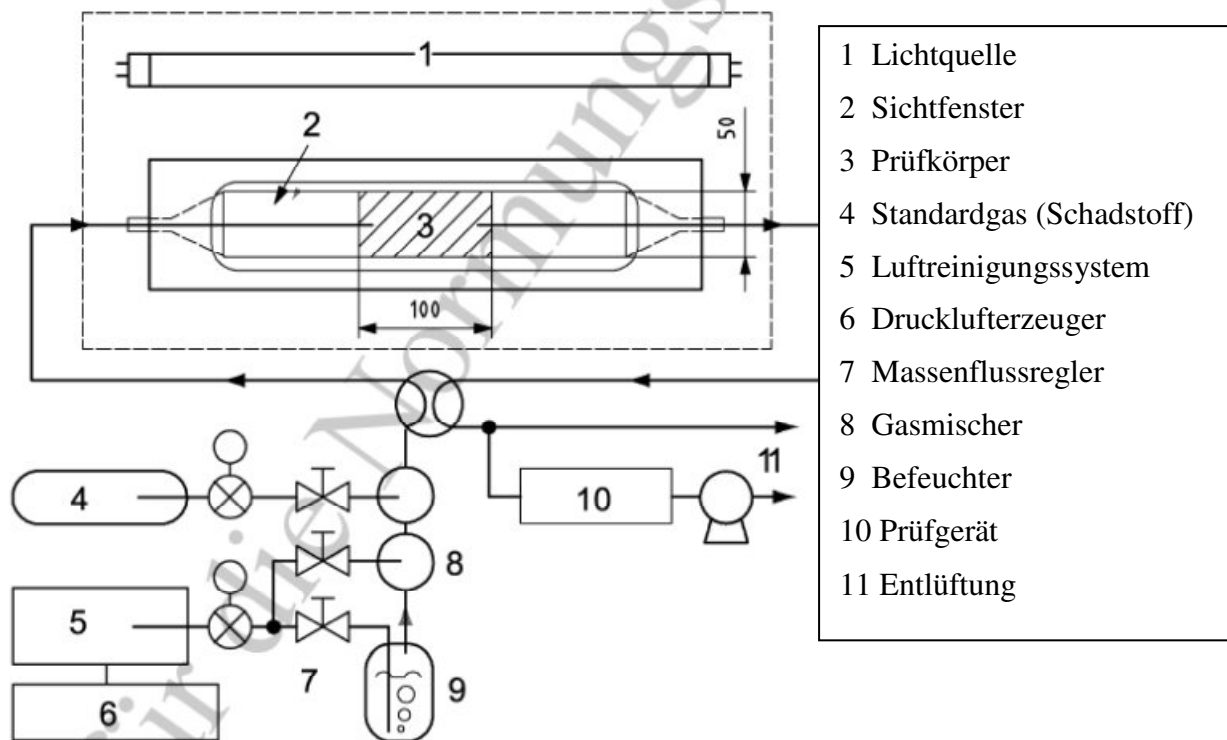


Abbildung 1 Schematische Darstellung der ISO-Messung (Quelle: ISO 22197-1)

In Abbildung 1 ist der Aufbau der Messung schematisch dargestellt. Die synthetische Luft (5) wird in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil der Luft wird durch einen Befeuchter (9) geführt, um die vorgegebene Luftfeuchtigkeit zu erreichen. Beide Luftströme werden im Gasmischer (8) mit dem Schadgas (4) vereinigt und über Massenflussregler (7) auf die vorgegebenen Konzentrationen (1 ppm Schadgas) eingestellt. Das Gas wird anschließend in den Reaktor (Details siehe Abbildung 2) geleitet. Im Reaktor strömt das Gas mit 3 L/min über die Probe (Abb. 1 (3), bzw. Abb. 2 (2)). Mittels höhenverstellbarer Platten (Abb. 2 (4)) kann auf unterschiedliche Probendicken reagiert werden. Der Abstand (Abb. 2 (5)) zwischen Sichtfenster und Probenoberfläche beträgt 5 mm. Die Probe wird mit einer UV-Strahlungsquelle (Abb. 1 (1)) in einem Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm (Maximum bei 351 nm) bestrahlt. Die Strahlungsintensität in diesem Wellenlängenbereich soll $10 \text{ W/m}^2 \pm 0,5 \text{ W/m}^2$ auf der Oberfläche der Probe betragen. Nachdem das Schadgas über die Oberfläche der Probe geströmt ist, wird dieses aus der Kammer in einen NO-Analysator (Abb. 1 (10)) geleitet. Üblicherweise werden NO-Analysatoren basierend auf dem Chemilumineszenz-Verfahren zur Bestimmung des NO und des NO_x verwendet. Die ausgegebene NO_2 -Konzentration wird rein mathematisch durch Differenzbildung NO/NO_x gewonnen. Zum Schluss tritt das Gas an der Entlüftung (Abb. 1 (11)) aus.

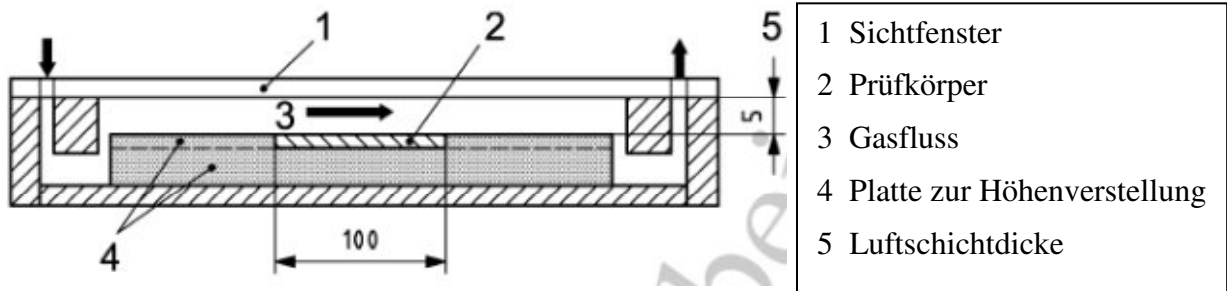


Abbildung 2 Aufbau der ISO-Prüfkammer (Quelle: ISO 22197-1)

Abbildung 3 zeigt beispielhaft eine Messung nach ISO 22197-1. Der Punkt 1 zeigt die Anfangskonzentration (in Dunkelheit) des NO (1 ppm), wenn keine Photokatalyse oder Adsorptionsprozesse stattfinden. Die Gaszufuhr (2) wird initiiert und es finden direkt Sorptionsprozesse an der Oberfläche der Probe statt. Wenn die NO-Konzentration wieder die Ausgangslage erreicht, wird die Strahlungsquelle eingeschaltet (3). Die Photokatalyse setzt bei aktiven Oberflächen sofort ein. In diesem Beispiel werden fast 100% NO in der Anfangsphase abgebaut. Im Laufe der Zeit wird die Oberfläche mit den Abbauprodukten (z.B. NO_3^-) bedeckt, die die Photokatalyse hemmen. Nach fünf Stunden Messzeit wird die Lampe ausgeschaltet und die Schadgaszufuhr gestoppt (4). Nach ca. 30 Minuten sollte die NO-Konzentration bei fast 0 ppm liegen. Abweichend von der ISO-Vorschrift ist es praktikabel und inzwischen vielfach üblich, nach dem Ausschalten der Lampe, die Schadgaszufuhr nicht abzuschalten, sondern weiterlaufen zu lassen. Damit kann eine eventuelle Drift der Schadgaskonzentration über den Messzeitraum ermittelt und die Ergebnisse entsprechend korrigiert werden.

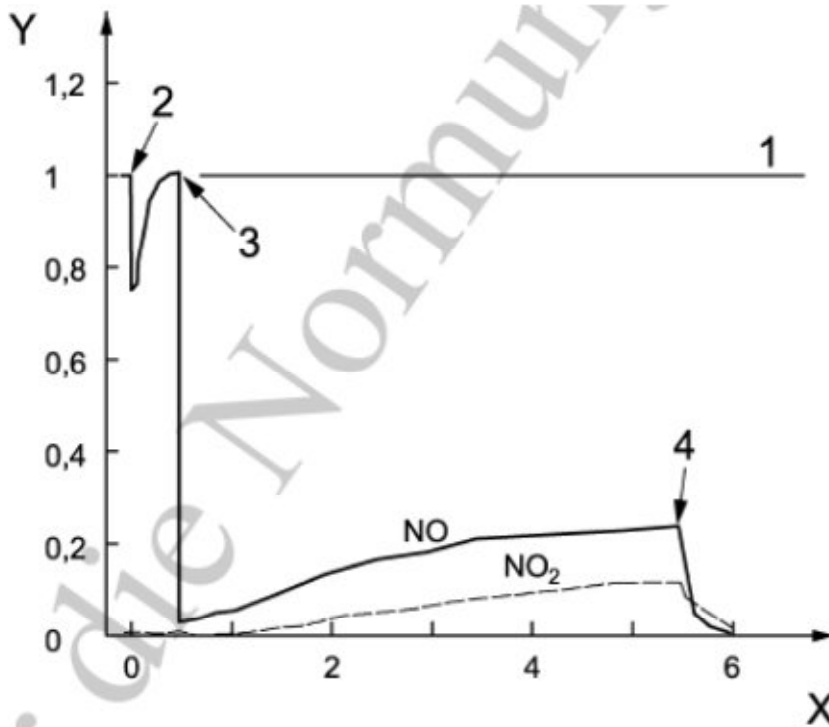


Abbildung 3 Beispiel einer ISO-Messung (Quelle: ISO 22197-1)

Die Menge des abgebauten Schadgases (NO) wird über folgende Formel berechnet:

$$n_{NO} = \left(\frac{f}{22,4} \right) \int (\Phi_{NO,i} - \Phi_{NO}) dt$$

wobei gilt:

n_{NO} ist die Menge des durch den Prüfkörper entfernten NO (μmol)

f ist der Luftstrom, umgerechnet in Standardzustand (L/min)

22,4 molares Volumen eines idealen Gases (bei 101,325 kPa und 273,15 K)

$\Phi_{NO,i}$ ist der Volumenanteil an NO in der Zufuhr ($\mu\text{L/L}$)

Φ_{NO} ist der Volumenanteil an NO am Rektorausgang [$\mu\text{L/L}$]

Das Integral wird über den Bestrahlungszeitraum (Minuten) von „Licht an“ bis „Licht aus“ berechnet.

3.1.2 Messung im CSTR-Reaktor

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ist die ISO-Norm weniger für poröse Oberflächen geeignet. Zudem sind viele Proben größer als die vorgegebenen 50 cm² und gleichzeitig schwierig zuzuschneiden. Besonders bei betontechnischen Oberflächen (sehr porös und schwer zu schneiden) sind in der Vergangenheit unbestimmte und nicht reproduzierbare Ergebnisse gemessen worden. Aus diesem Grund wurde auf europäischer Normungsebene ein veränderter Messreaktor entwickelt.

Der Aufbau der Messung und die Vorkonditionierung sind im Prinzip sehr ähnlich zu dem der ISO-Messungen. Der größte Unterschied besteht in der eingesetzten Messkammer und der Gasströmungen innerhalb der Kammer. Der neuentwickelte Reaktor wird auf Normungsebene als CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor) bezeichnet.

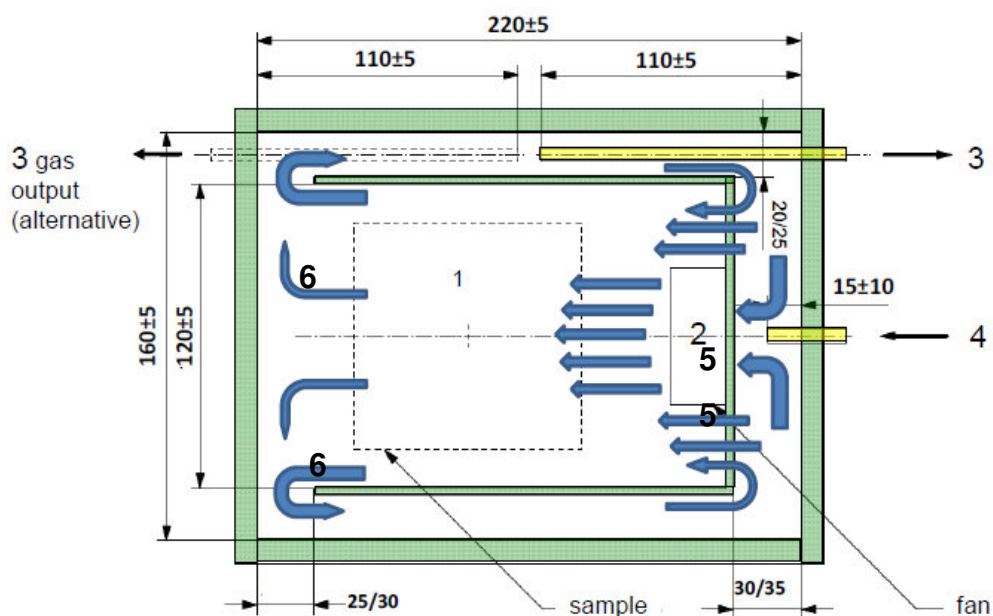


Abbildung 4 Schematische Darstellung der CEN-Prüfkammer

Abbildung 4 stellt den vorgesehenen Aufbau des Reaktors von oben betrachtet dar. Der Reaktor muss aus NO-inertem Material (z.B. PMMA, ...) und luftdicht hergestellt werden. Das Gas-Gemisch (0,5 ppm NO mit 40% Luftfeuchtigkeit) strömt in den Reaktor ein (4) und wird durch eine Lochplatte (5) weitergeleitet. Ein Lüfter (2) verwirbelt den Luftstrom über die Oberfläche der Probe (1). Das Schadgas kann

entweder über einen Seitenlauf zurückgeführt (6) oder zum Gasausgang (3) in den Analysator weitergeleitet werden.

Abbildung 5 zeigt die Seitenansicht des Reaktors. Die angebrachte Lochplatte und der nachgeschaltete Lüfter (3) sind sehr gut ersichtlich. Die Dicke der Probe darf maximal 50 mm betragen.

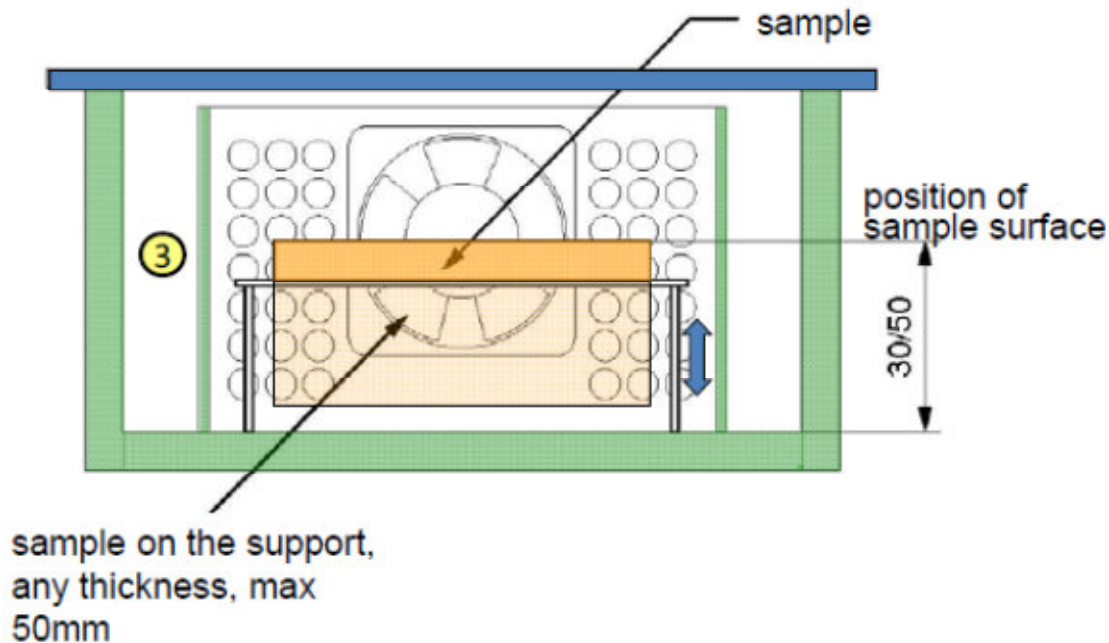


Abbildung 5 Seitenansicht der CEN-Prüfkammer

Abbildung 6 zeigt exemplarisch den Ablauf einer CEN-Messung. Die Gaszufuhr wird auf 0,5 ppm NO eingestellt (1). Das Gasgemisch wird in die Kammer geleitet. NO wird von der Probe absorbiert (2). Nachdem sich wieder ein Gleichgewicht eingestellt hat, wird das Licht angeschaltet (3). Die Konzentration an NO sinkt sofort ab. Es entstehen geringe Mengen an NO₂. Die Messdauer beträgt in der Regel drei Stunden. In der Abbildung sind zusätzlich unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt worden (Veränderung der Umlaufgeschwindigkeit des Lüfters). Am Ende der Messung wird das Licht ausgeschaltet und der Gasstrom weiterhin konstant gehalten (4). Die NO-Konzentration erreicht im Idealfall wieder den Anfangswert. Mit dieser Methode wurden die porösen LSW-Proben vermessen.

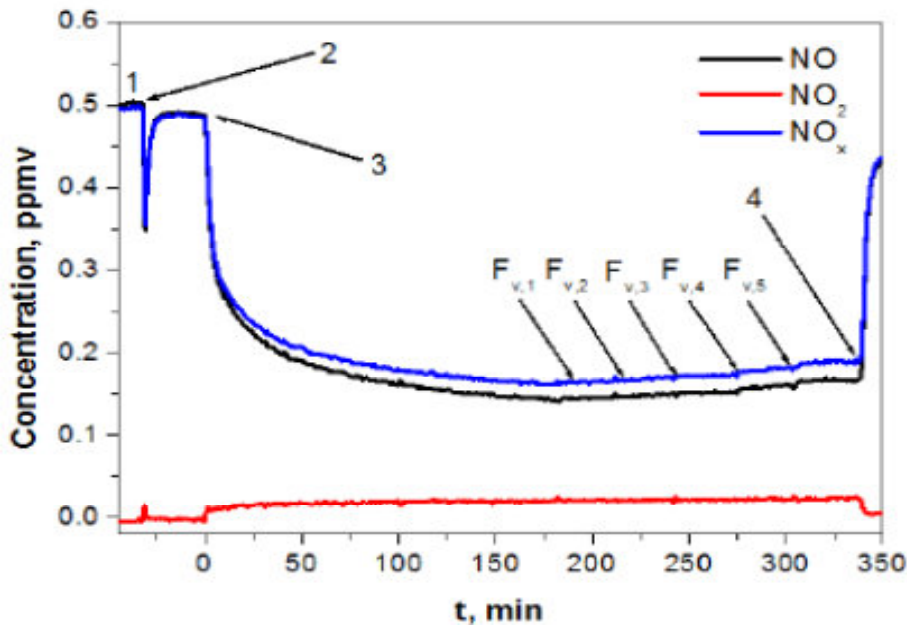


Abbildung 6 Beispiel einer CEN-Messung

Die Auswertung der Messung ist nicht so einfach wie bei der ISO-Messung. Der Einfluss der Lüftergeschwindigkeit wird in die Auswertung mit einbezogen:

$$r_{NO,i} = \frac{613F}{S} \left(\frac{\eta_{NO,i}^{total}}{(1 - \eta_{NO,i}^{total})} - \frac{\eta_{NO}^{dark}}{(1 - \eta_{NO}^{dark})} \right)$$

wobei gilt:

$r_{NO,i}$ NO-Abbaurrate bei unterschiedlichen Lüftergeschwindigkeiten ($i = 0, \dots, n$) in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

F Volumenstrom des Schadgases in m^3/h (Standard $0,096 \text{ m}^3/\text{h}$)

S Probenoberfläche in m^2

$\eta_{NO,i}^{total}$ komplette Umwandlung von NO in Abhängigkeit von der Lüftergeschwindigkeit

mit $\eta_{NO,i}^{total} = \frac{C_{NO}^{In} - C_{NO}^{out,light}}{C_{NO}^{In}}$, wobei

C_{NO}^{In} Eingangskonzentration

$C_{NO}^{out,light}$ Austrittskonzentration NO unter Bestrahlung

η_{NO}^{dark} Umwandlung von NO ohne Beleuchtung

mit $\eta_{NO}^{dark} = \frac{C_{NO}^{In} - C_{NO}^{out,dark}}{C_{NO}^{In}}$, wobei

$C_{NO}^{out,dark}$ Austrittskonzentration NO ohne Bestrahlung

3.2 Anwendungstechnische Messmethoden

Für die Bestimmung der Verschmutzungsneigung wurden optische Untersuchungen durchgeführt. Für den grundlegenden Nachweis einer photokatalytischen Aktivität der Lasur wurde eine künstliche Bewitterung durchgeführt. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Geräte und die Messmethoden näher beschrieben.

3.2.1 Bestimmung der optischen Eigenschaften

Für die Bestimmung der Verschmutzungsneigung der FZP-Oberflächen wurde das „Color View“ der Firma Byk Gardner eingesetzt (siehe Abbildung 7). Auch hier gilt, dass eine poröse und raue Oberfläche (LSW-Proben) nicht ohne erheblichen Aufwand optisch vermessen werden kann. Da die Verschmutzung aber in beiden Fällen (FZP und LWS) gleich sein sollte, wurden die glatteren FZP-Oberflächen analysiert.



Abbildung 7 Farbmessgerät Color View

Als Lichtquelle dient eine Halogenglühlampe mit einer Farbtemperatur von 2854 K. Das Licht entspricht nicht ganz dem Tageslicht, da es etwas gelb-rötlicher wirkt. Die Auswertung der optischen Eigenschaften erfolgt über das CIE-Lab Farbsystem (L^* → Helligkeit, a^* → grün – rot-Achse und b^* gelb – blau-Achse; siehe Abbildung 8). Für die Verschmutzungsneigung ist insbesondere die Helligkeit die entscheidende Größe.

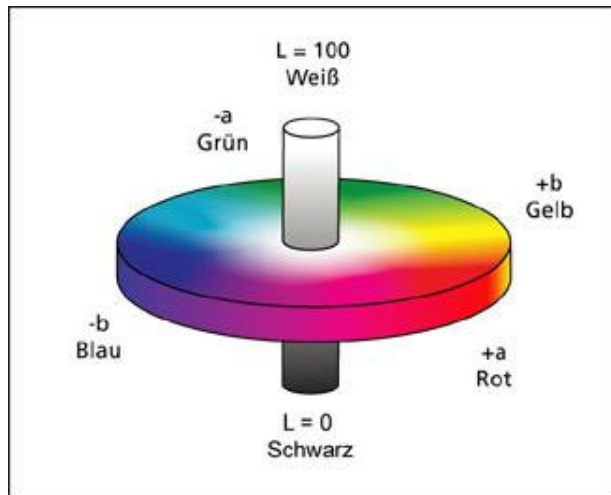


Abbildung 8 Vereinfachte Darstellung des CIE-Lab Farbraums

Vor der Messung muss das Gerät mit einem Eichstandard (Weiß und Schwarz) kalibriert werden. Diese Standards werden sind Bestandteil des Gerätezubehörs. Die Probe wird auf den Messkopf (metallener Ring in der Abbildung) gelegt. Es ist darauf zu achten, dass der Messkopf komplett von der Probe bedeckt wird. Nach der Messung werden die einzelnen Werte für L^* , a^* und b^* im Vergleich zu den Standards in Form einer Tabelle ausgegeben. Diese Werte können direkt übernommen und in die gewünschten Tabellen bzw. Diagramme übertragen werden.

3.2.2 Künstliche Bewitterung von Prüfkörpern

Da die ersten Ergebnisse aus der Aktivitätsmessung den Erwartungshorizont aus dem HelioClean-Projekt bei weitem nicht erreichten, wurde eine Überprüfung des potentiellen photokatalytischen Abbaus durch die Lasur durchgeführt. Hierzu wurden bereits ausgelagerte FZP-Proben nach der Messung der photokatalytischen Aktivität (Abmusterung Dezember 2013 → 2 Monate Auslagerung) mittels eines Xe-WOMs (Weather-O-Meter) der Firma Atlas (siehe Abbildung 9) schnellbewittert und anschließend erneut der photokatalytischen Messung unterworfen.



Abbildung 9 Weather-O-Meter der Fa. Atlas

Die Außenbewitterungen, auch Freilandbewitterungen genannt, weisen mehrere negative Aspekte auf. Aufgrund der Nicht-Reproduzierbarkeit des Wetters sind Proben aus verschiedenen Jahrgängen nicht miteinander vergleichbar. Auch über verschiedene Standorte hinweg lassen sich bei gleichen Jahrgängen häufig nur schwer Schlüsse ziehen. Ferner benötigen Freilandbewitterungen in der Regel mindestens drei, besser noch fünf Jahre. Somit ist eine allgemeine Standardisierung von Freilandbewitterung zwar möglich, aber im Detail nicht aufrechtzuerhalten. Aus diesem Grund werden zur Simulation des Verhaltens von Substraten (Kunststoffproben oder Lackaufzüge) bei der Aussenbewitterung künstliche Bewitterungen eingesetzt. Damit können zum Einen Ergebnisse deutlich schneller erzielt werden und zum Anderen das Verfahren an einen reproduzierbaren Standard angepasst werden. Tendenziell sollen künstliche Bewitterungen den Lauf von Freilandbewitterungen im Zeitraffer darstellen. In Tabelle 1 sind die Rahmenbedingungen der Schnellbewitterung angegeben. Stabile Systeme haben eine Lebensdauer von etwa 5000 Stunden oder mehr.

Tabelle 1 Parameter der WOM-Bewitterung

Lichtquelle	Xe-Lampe (wassergekühlt)
Schwarzstandardtemperatur	65°C ± 2°C
Kammertemperatur	38°C
Strahlungsintensität (UV) bei 340 nm	0,5 W/m ²
Messzyklus	102 Minuten Bestrahlung ohne Beregnung 18 Minuten Bestrahlung mit Beregnung
Messzeitraum	Bis zu 400 h

Die Probe wird in dem Probehalter der Xe-Lampe zugewandt befestigt (siehe Abbildung 10). In diesem Prüfprogramm wird die Probe durchgehend von der Xe-Lampe bestrahlt. Nach 102 Minuten werden die Proben zusätzlich für 18 Minuten beregnet. Um immer gleiche Bedingungen innerhalb der Kammer einzustellen, werden leere Probenplätze mit Nullproben besetzt. Diese Art der Bewitterung ist sehr intensiv. Besonders der Beregnungszyklus über 18 Minuten scheint für die Aktivierung der Proben (also das Freibrennen der aktiven Zentren) sehr wichtig zu sein. Aus Erfahrungen ist bekannt, dass für photokatalytisch aktive Proben 400 Stunden Bewitterung genügen, um die volle Leistungsfähigkeit der Probe zu erreichen.

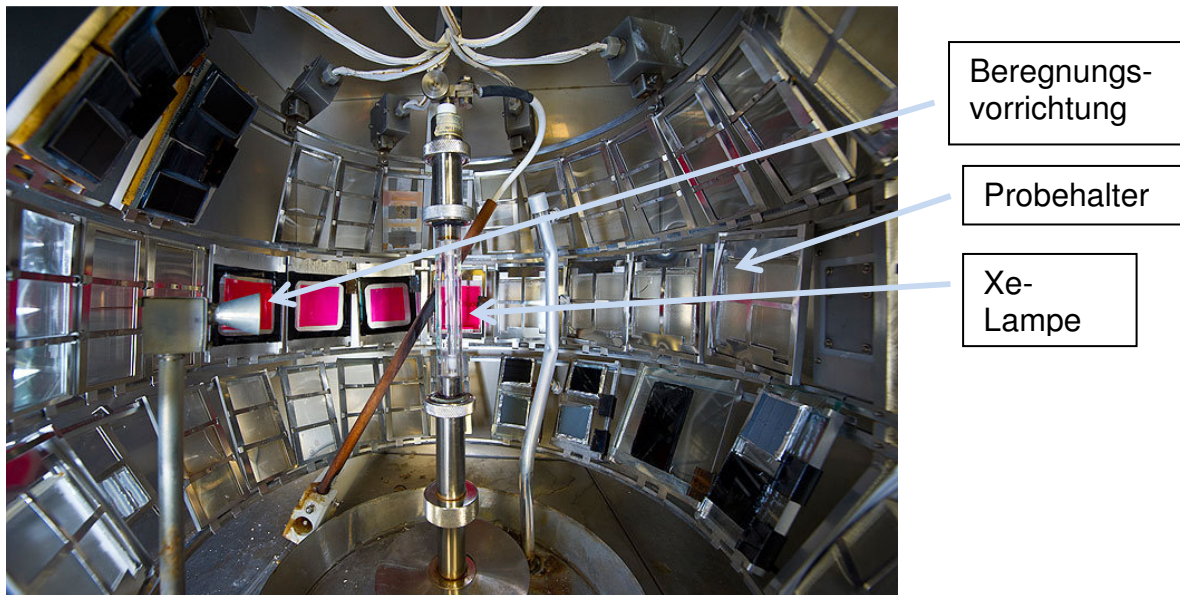


Abbildung 10 Innenansicht der Bewitterungskammer

4 Methodisches Vorgehen

Zur Verfolgung der photokatalytischen Veränderungen der Lasur, bzw. des Lärmschutzwandsystems, soll der Abbau von NO gemäß ISO 22197-1:2007 analysiert werden. Für diese Analysen sind Probengrößen von 5 cm Breite und 10 cm Länge erforderlich. Außerdem wird in der Testkammer ein laminares Strömungsprofil eingestellt, um die Effizienz zu bestimmen. Da das LSW-Material aus einem offenporigen makrorauen Beton besteht, kann bei den bestehenden Verfahren keine laminare Strömung garantiert werden. Aus diesem Grund sollen mikrorauere Substrate aus Faserzement (FZP) parallel zu den LSW-Proben untersucht werden. Neben der Messung gemäß ISO wird aktuell eine turbulente Strömung in einem CEN-Vorschlag erprobt. Auf Basis dieser Erkenntnisse können ebenfalls Effizienzänderungen verfolgt werden. Ferner können voraussichtlich aus dem kompletten Datensatz, bestehend aus ISO- und CEN-System, sogenannte Depositionsraten abgeleitet werden. Diese bilden die Grundlage für Umweltsimulationen in Form von Ausbreitungsmodellen.

Unter Berücksichtigung dieser analytischen Anforderungen und der technischen Möglichkeiten, sollen Musterplatten aus offenporigem Lärmschutzwand-Material und aus Faserzementplatten ausgelegt werden. Diese Platten sollen, dem Wechsel der Jahreszeiten geschuldet, in unterschiedlichen Intervallen abgemustert werden. Dazu wird im Winter ein Zeitintervall von sechs Wochen, im Sommer von zwei Wochen, mit entsprechend angepassten Zwischenphasen, eingeplant. Jede dieser zwölf Proben pro Jahr wird anschließend in einer Doppelbestimmung gemäß ISO 22197-1:2007 analysiert. Parallel werden an ausgewählten Mustern CEN-Untersuchungen durchgeführt. Abschließend werden die Daten gemäß der aktuellen Diskussion um Depositionsraten und standardisierte Messmethoden zur photokatalytischen Effizienz ausgewertet.

5 Aufstellung der Bewitterungsstation und Zeitplan der Abmusterung

Als Standort des Pilotprojektes wurde ein Autobahnabschnitt an der A1 bei Osnabrück gewählt (siehe Abb. 11). Dort wurden neue Lärmschutzwände in drei Bauphasen aufgestellt. Dieser Teil der Autobahn hat nahezu eine West-Ost-Ausrichtung. Das ausgewählte Teilstück hat eine Gesamtlänge von zirka zwei Kilometer, wobei ein Kilometer unbeschichtet bleibt und der zweite Kilometer mit einer speziellen photokatalytisch aktiven Lasur beschichtet ist. Beide Straßenseiten wurden beschichtet bzw. unbeschichtet gelassen. Die Lasur wurde im September und Oktober 2010 aufgebracht.

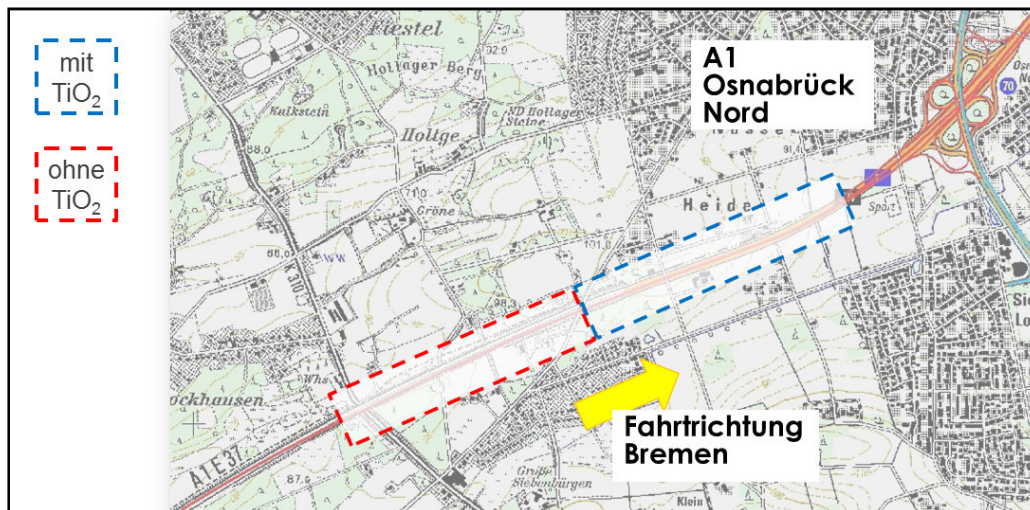


Abbildung 11 Ausgangslage der Lärmschutzwand

Um die Effektivität und den Nutzen der funktionalisierten Lärmschutzwand zu bestimmen, wurden jeweils an dem beschichteten und unbeschichteten Teil beidseitig festinstallierte Messstationen aufgestellt (siehe Abb. 12). Diese sollen die Schadstoffbelastung (NO_2 , NO_x , SO_2 , ...) innerhalb der Fahrbahnen über einen Zeitraum von mindestens zwei Jahren aufzeichnen. Zusätzlich wurden Passivsammler im Nahbereich und im Umland der Autobahn installiert. Die aufgezeichneten Werte zeigen die Schadstoffbelastung (NO_x) außerhalb der Lärmschutzwand.

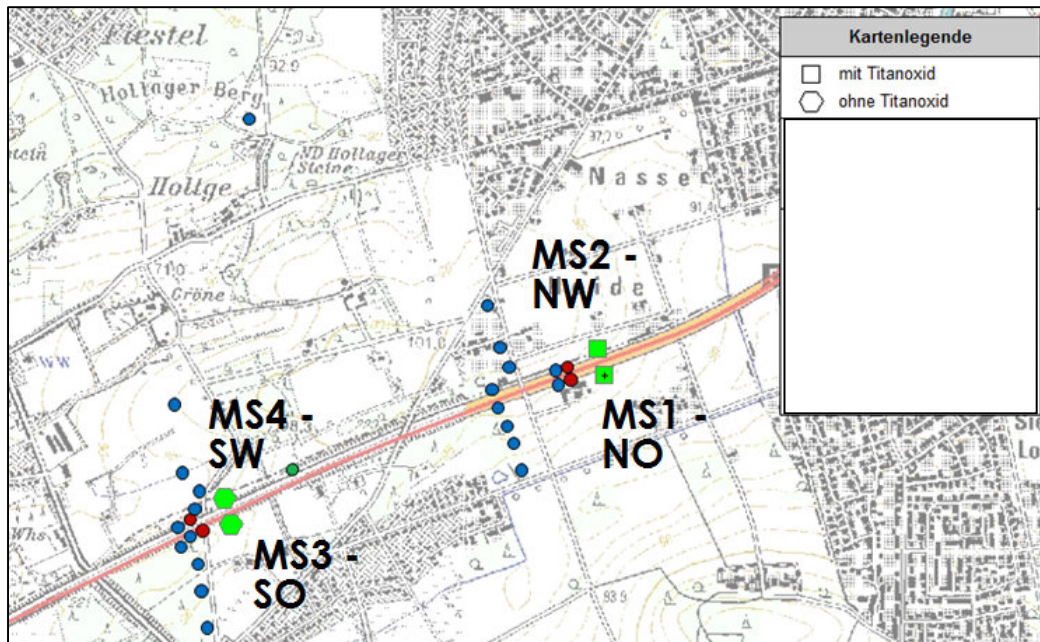


Abbildung 12 Lage der Messstationen und Passivsammler

Als Auslagestandort wurde der nördliche beschichtete Teil der Schallschutzwand gewählt, um vergleichbare Witterungsbedingungen wie die reale Beschichtung zu erhalten. Da einige Proben sehr zeitnah entnommen werden mussten, wurde der Standort sehr nahe zu einer Servicetür und leicht zu erreichenden Stelle gewählt (siehe Abbildung 13).

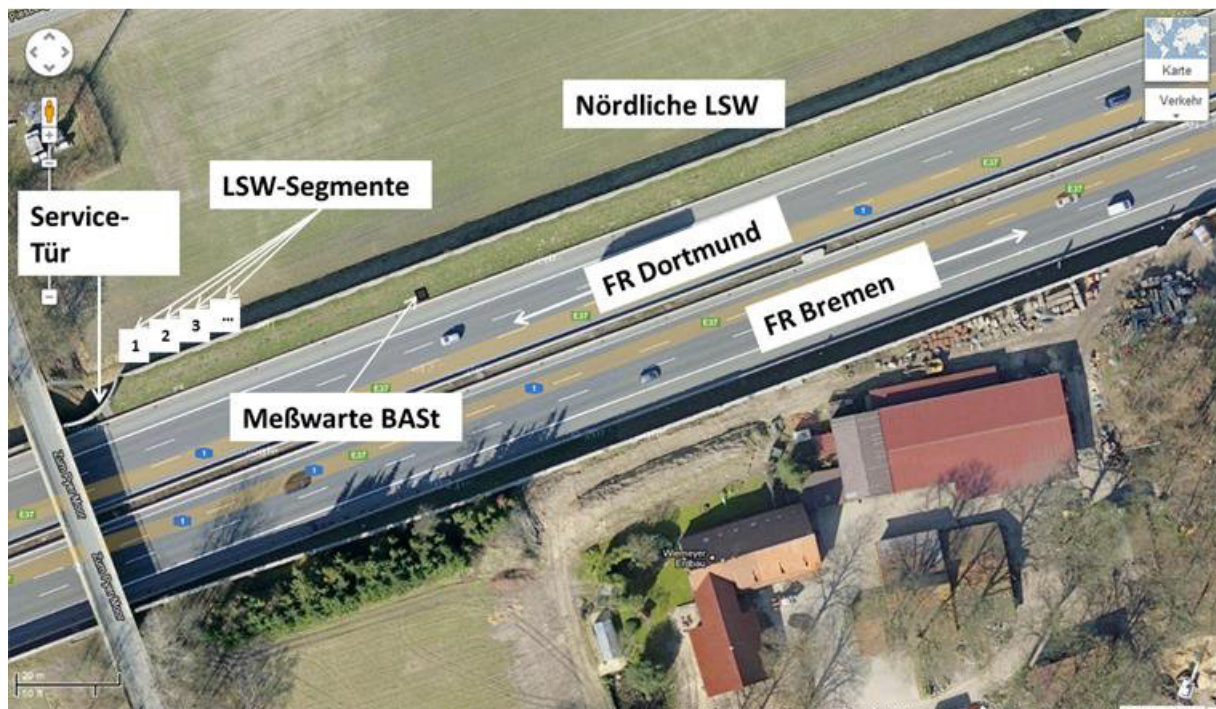


Abbildung 13 Lageplan der Bewitterungsstation

An dieser Stelle beträgt der Abstand der Lärmschutzwand ca. 5 m zum Seitenstreifen. Die Bewitterungsgestelle sind ohne Gefahr zu erreichen und die Wirksamkeit der Lärmschutzwand wird nicht negativ beeinflusst. Die fünf Gestelle wurden zwischen dem 4. und 6. Segment der Lärmschutzwand aufgestellt (siehe Abbildung 14). Es wurden jeweils 5 Schildpfosten mit einem Fundament 80 cm tief im Erdreich befestigt. Die Gestelle wurden jeweils einheitlich in 2,50 m Höhe oberhalb des Bodens befestigt.

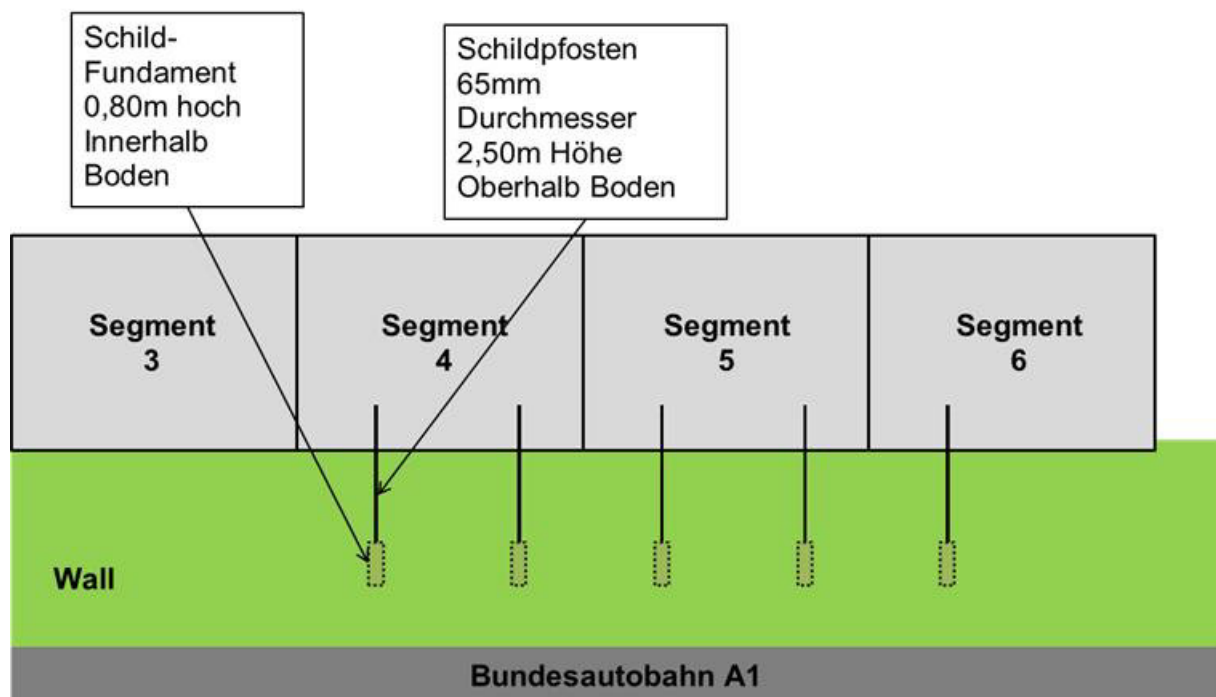


Abbildung 14 Anordnung der 5 Bewitterungsgestelle

5.1 Aufstellung der Bewitterungsstation

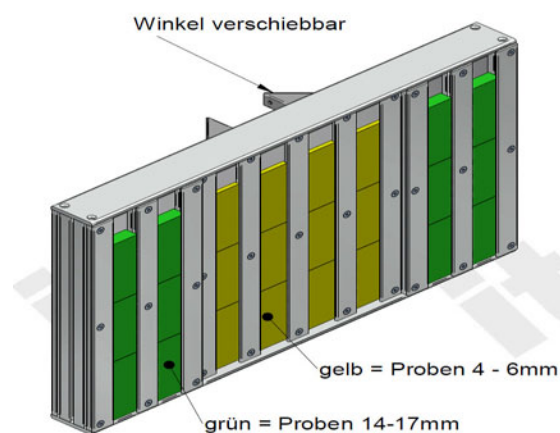


Abbildung 15 Bauplan Bewitterungsgestell

In den ersten zwei Monaten des Projektes wurde ein geeignetes Bewitterungsgestell zur Auslage der Beschichtungen an der A1 bestellt. Abbildung 15 zeigt den Bauplan des für die Probekörper hergestellten Bewitterungsgestells. Es wurden zwei unterschiedliche Substrate in dem Gestell untergebracht. Die grünen Proben stellen die Lärmschutzwand-Proben (LSW) und

die gelben Proben die Faserzementplatten (FZP) dar, welche aufgrund der glatten Oberfläche besser für die NO_x-Messungen nach ISO 22197-1:2007 geeignet waren.

Zeitgleich wurden bei der Firma Remmers die beiden genannten Substrate mit identischer Suspension bzw. Lasur (Probenkennung -10) wie die Lärmschutzwand im Airless-Verfahren beschichtet. Am 13.09.2012 wurde das Bewitterungsgestell an der Bundesautobahn A1 mit Unterstützung einer Baufirma aufgebaut. Es kamen insgesamt fünf Gestelle zum Einsatz in denen zeitgleich zum Aufbau die Proben eingelagert wurden. Abbildung 16 zeigt den Auslageort mitsamt eingelagerter und beschichteter Proben.

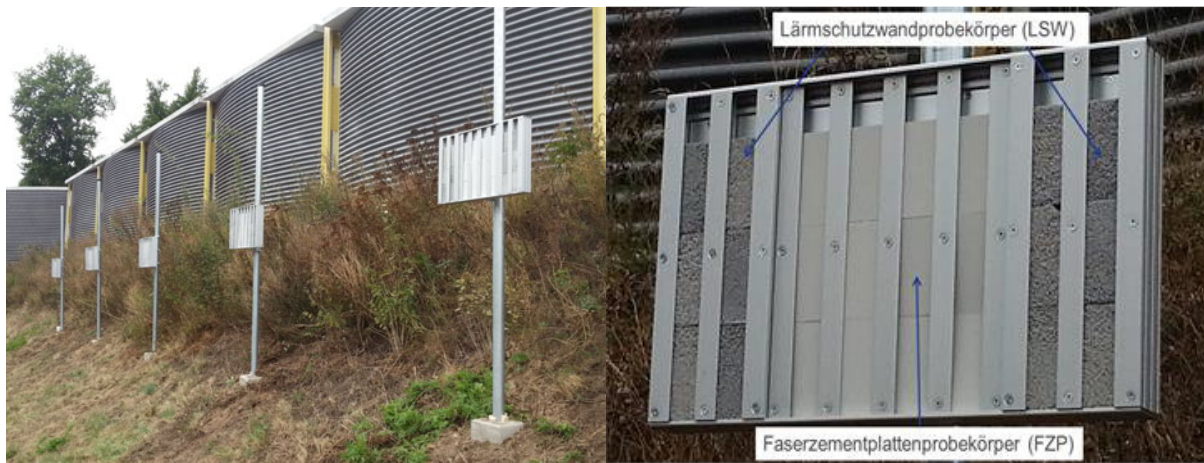


Abbildung 16 Aufstellung der Bewitterungsgestelle (links) und Aufteilung der Proben (rechts)

Die Positionierung der Gestelle wurde so gewählt, dass diese sowohl sehr gut zum Abmustern erreichbar waren (nähe Service-Tür) als auch in der Nähe des Messcontainers der BAST standen (siehe Abbildung 3). Dadurch konnten die erhaltenen Messwerte von der Station und aus dem Labor aufgrund des annähernd identischen Standortes leichter verglichen werden.

5.2 Zeitplan und Probeentnahme

Die Proben wurden in einem vorgegebenen Zyklus (siehe Tabelle 2) von der Firma Remmers abgemustert und anschließend auf dem postalischen Weg an KRONOS weitergeleitet. Es wurden jeweils zwei Proben der LSW und der FZP entnommen, damit bei der Messung der photokatalytischen Aktivität eine Doppelbestimmung durchgeführt werden konnte.

Tabelle 2 Abmusterungsplan 2012, 2013 und 2014

2012													
	13.09.	15.10.	03.12.										
FZP - 10	2	2	2										
LSW - 10	2	2	2										
Summe	4	4	4										
2013													
	15.01.	01.03.	08.04.	08.05.	31.05.	14.06.	01.07.	15.07.	08.08.	09.09.	15.10.	02.12.	
FZP - 10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
LSW - 10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Summe	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
2014													
	15.01.	03.03.	08.04.	08.05.	02.06.	16.06.	01.07.	15.07.	08.08.	08.09.			
FZP - 10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
LSW - 10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
Summe	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			

Von den abgemusterten Proben wurden sowohl die photokatalytische Aktivität, als auch die Optik und die Kreidung (FZP) bestimmt. Die LSW-Probekörper wurden nicht nach ISO 22197-1 gemessen, da aufgrund der sehr porösen Oberfläche keine vergleichbaren Messungen durchgeführt werden konnten. Dies liegt darin begründet, dass die strukturierten Oberflächen die laminare Strömung, wie sie in der ISO-Norm gefordert wird, negativ beeinflusst. Stattdessen wurde für diese Proben ein „CSTR“-Reaktor (continuously stirred tank reactor) verwendet. Dieser Reaktor ist speziell für poröse Betonoberflächen entwickelt worden und steht zurzeit in der Diskussion in eine europäische Norm übernommen zu werden. Aus diesem Grunde wird der Ansatz auch als „CEN-Reaktor“ bezeichnet. Folgendes Vorgehen wird dabei eingehalten:

In einem CSTR-Reaktor befindet sich die zu messende Probe in einem turbulenten Luftstrom mit 0,5 ppm Stickoxid. Die Turbulenzen werden durch einen leistungsstarken Lüfter im Reaktorinneren erzeugt. Am Gasaustritt des Reaktors befindet sich der NO-Analysator (analog zur ISO-Norm), welcher die Stickoxidkonzentrationen erfasst.

6 Ergebnisse

Wie bereits erwähnt, stellte die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität die zentrale Beurteilungsgröße für die Auswertung dar. Zusätzlich wurde die Farbe der FZP in Abhängigkeit von der Auslagezeit (besonders die Helligkeit L*) bestimmt. Durch diese Analyse ließen sich über die Verschmutzungsneigung der Beschichtung Rückschlüsse ziehen. Im Vorfeld wurde beschlossen, dass zusätzlich zu der aufgetragenen Lasur eine weiterentwickelte Variante der Fa. Remmers ausgelegt wird. Diese wurde in größeren Zeitabständen ebenfalls abgemustert und analysiert.

6.1 NO-Abbau

In diesem Projekt wurden beide Verfahren (ISO und CEN-Ansatz) zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität verwendet. Die Originalproben (LSW) waren sehr porös und eigneten sich nicht für den ISO-Reaktor. Da deutlich mehr Erfahrungswerte mit dem ISO-Reaktor vorlagen, wurden zusätzlich Faserzementplatten (FZP) beschichtet, die eine glatte, für das ISO-Verfahren geeignete, Oberfläche besitzen.

Bei beiden Methoden wurden die Bedingungen und die Auswertung nicht exakt nach Norm bzw. Normentwurf durchgeführt. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Unterschiede aufgeführt.

Tabelle 3 Abweichungen von den Normen

Parameter/ Auswertung	ISO 22197-1:2007	CEN-Vorschlag (TC 386 WI 386001)
NO-Abbau	Prozentualer NO-Abbau, nach 1 Stunde	Prozentualer NO-Abbau, größtenteils 3 Stunden
Vorbelichtung	Keine Vorbelichtung (ohne Einfluss der Beleuchtung)	Keine Vorbelichtung (ohne Einfluss der Beleuchtung)
Reaktor	Keine Abweichung	Abweichende Reaktorgeometrie (rund)
Flussrate	Keine Abweichung	2 L/min
Lüfter	-	Konstante Umdrehung

6.1.1 Anlehnung an ISO 22197-1:2007

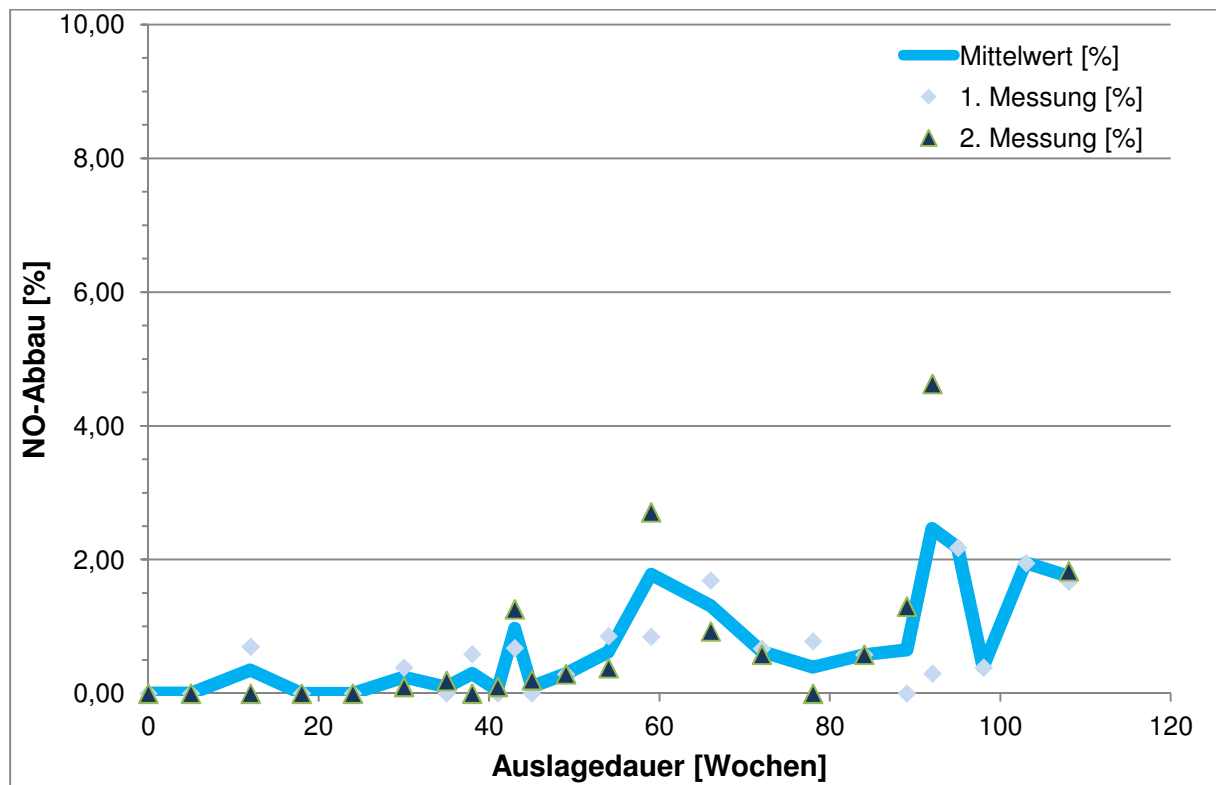


Abbildung 17 NO-Abbau in Anlehnung an ISO 22197-1 der aufgetragenen Lasur

Abbildung 17 zeigt die Entwicklung des NO-Abbaus der Beschichtung in Abhängigkeit von der Auslagezeit an der A1. In den ersten 40 Wochen zeigte die Beschichtung nahezu keine photokatalytische Aktivität. Ab dem August 2013 (ca. 50 Wochen) wiesen die Proben eine geringe Aktivität auf. Die Farbe benötigte fast ein Jahr, um sich „freizubrennen“, also die den Photokatalysator umgebende Matrix soweit zu oxidieren, dass die Photokatalysator-Oberflächen für Stickoxide zugänglich wird. In der weiteren Entwicklung änderte sich das Niveau der photokatalytischen Aktivität geringfügig. Der maximale NO-Abbau einer ausgelagerten Probe betrug 4,63%. Der Wert lag deutlich unter den zu erwartenden Aktivitäten (> 10%). Die Unterschiede zwischen Probe 1 und Probe 2 waren teilweise sehr hoch. Die Beschichtung, der Einfluss der Auslage und die Bestimmung des NO-Abbaus wirkten sich bei gleicher Vorbehandlung stark auf die Messergebnisse aus. Diese Problematik erschwerte die Auswertung zusätzlich.

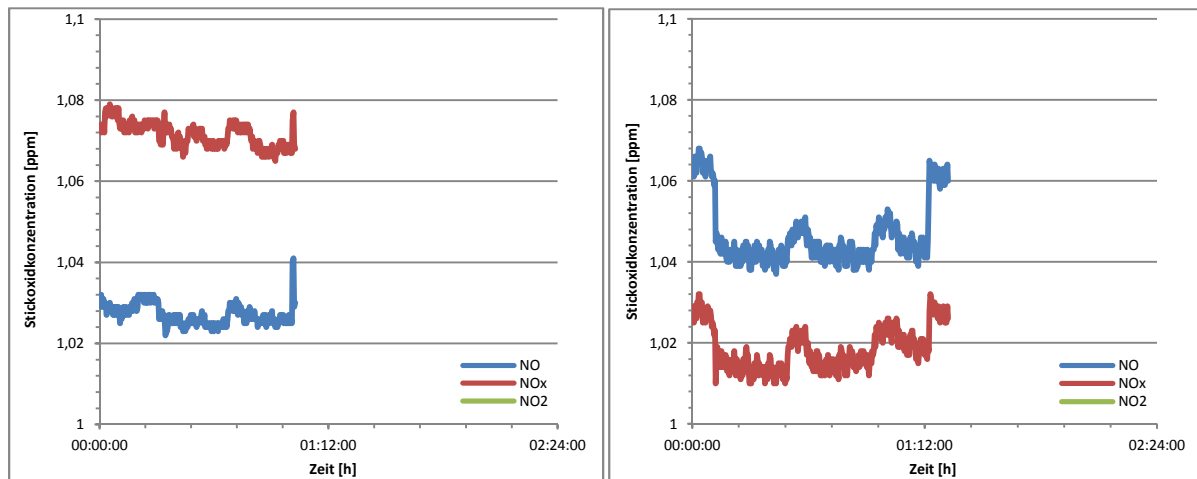


Abbildung 18 Vergleich der Probe vom 01.07.2013 (links) und vom 02.12.2013 (rechts) nach ISO 22197-1

In Abbildung 18 ist der Vergleich der Messungen am 01.07.2013 und 02.12.2013 nebeneinander vergrößert aufgetragen. Es ist eine photokatalytische Aktivität der Probe vom 02.12. im Vergleich zum 01.07. zu erkennen. Nach dem Einschalten der UV-Strahlung sank die Konzentration an Stickoxiden. Trotz sehr langer Auslagerung wurden auch nach zwei Jahren nicht die Werte der Vorabuntersuchung aus dem Labor erreicht.

Noch während der Planung dieses Projekts und der Beschichtung der Lärmschutzwände an der A1, wurden weitere Laboruntersuchungen betrieben, um die entwickelte Lasur weiter zu optimieren. Daher wurden LSW- und FZP-Probekörper mit dieser optimierten alternativen Lasur (Probenkennung -8) in die Bewitterungsgestelle mit aufgenommen. Auch diese wurden, allerdings in reduziertem Umfang, auf ihre Abbauleistung bezüglich NO untersucht. Abbildung 19 stellt die Steigerung der photokatalytischen Aktivität der alternativen (optimierten) Lasur dar. Diese Lasur zeigte deutlich früher eine photokatalytische Aktivität. Aber das Maximum von 2,07% lag unter dem der originalen Rezeptur. Die im Labor festgestellte Verbesserung der Formulierung konnte im Realversuch nicht wiedergefunden werden. Im weiteren Verlauf blieb die Aktivität auf einem konstant niedrigen Niveau, das im Mittel unter 2% blieb. Die Differenz zwischen Probe 1 und Probe 2 fiel bei dieser Beschichtung minimal aus. Die Proben wurden nicht so stark von den äußeren Bedingungen beeinflusst. Dies bestätigte sich auch in der Messung der Verschmutzungsneigung der Oberfläche (siehe Kap. 6.2). Mit der alternativen Beschichtung konnte jedoch keine signifikante Verbesserung der maximalen photokatalytischen Eigenschaften erzielt werden. In der Bewertung der schnelleren

Aktivierung (ab der 30. Woche) und des konstanteren Verhaltens während saisonaler Änderungen (besonders der „Abfall“ der Aktivität während der Wintermonate der originären Lasur), schnitt die alternative Lasur aber besser ab.

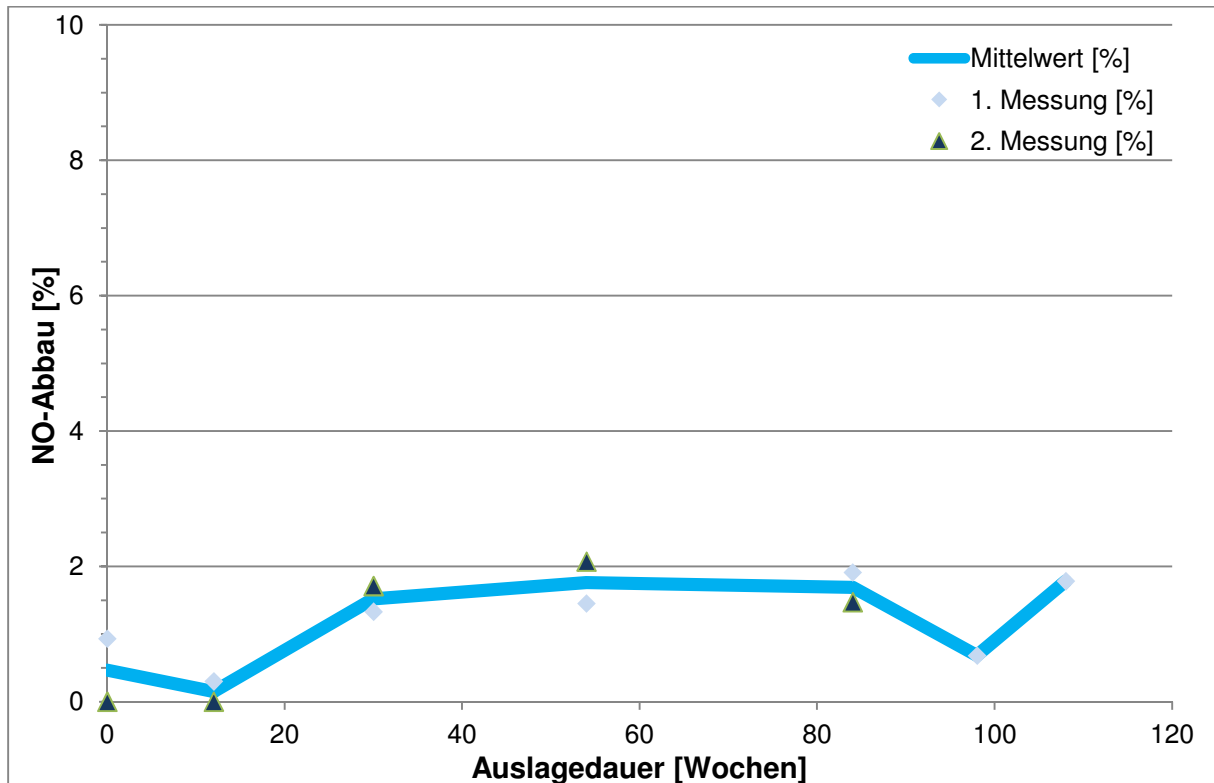


Abbildung 19 NO-Abbau in Anlehnung an ISO 22197-1 der alternativen Lasur

Insgesamt befanden sich die erzielten Ergebnisse nicht auf dem Niveau, wie es die Laboruntersuchungen im HelioClean-Projekt erwarten ließen. Eine Aktivität oberhalb von 10% konnte mit keiner der zwei unterschiedlichen Beschichtungen erreicht werden. Zusätzlich erschwerten die starken Schwankungen der Messergebnisse die Auswertung. Eine Doppelbestimmung des NO-Abbaus war für eine aussagekräftige Untersuchung nicht ausreichend.

Mit diesen Messwerten ist eine signifikante Verminderung der Stickoxid-Konzentrationen im Autobahnbereich nicht zu erwarten.

6.1.2 Nach CEN-Methodik

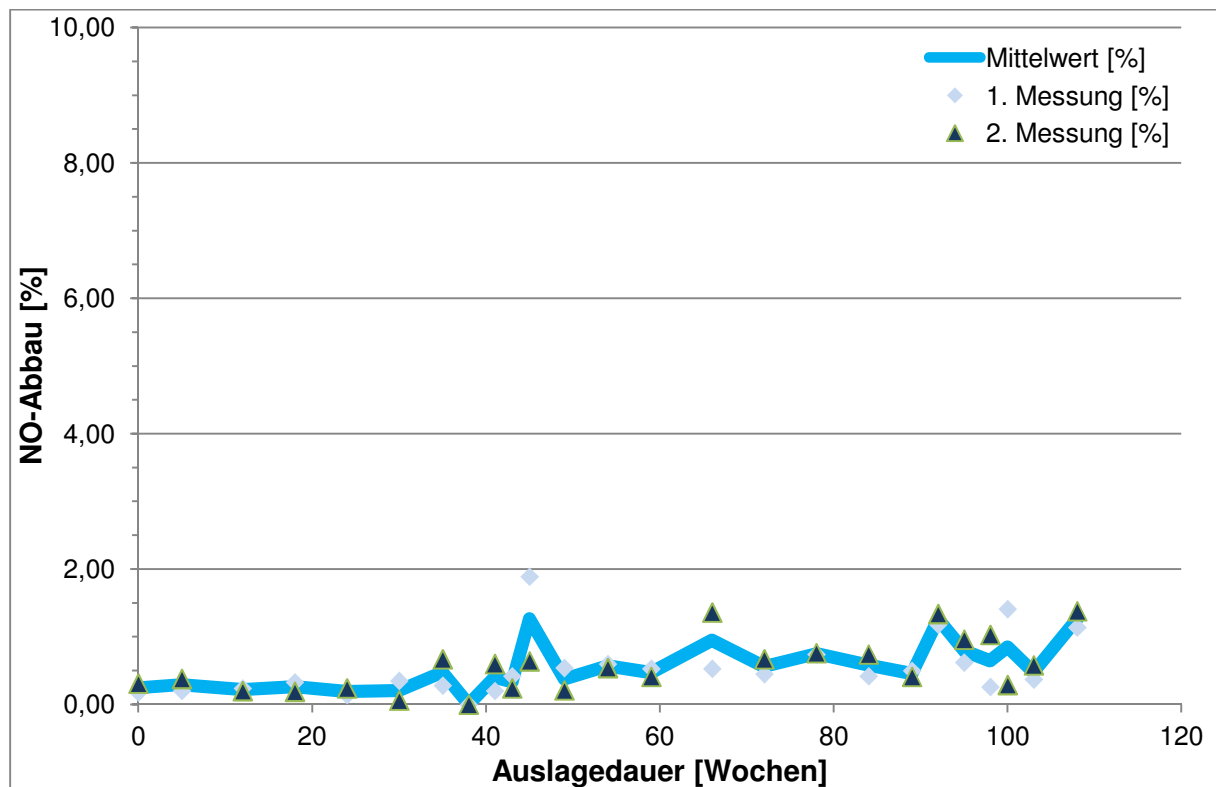


Abbildung 20 NO-Abbau nach CEN-Verfahren der aufgetragenen Rezeptur

Abbildung 20 stellt den prozentualen NO-Abbau der LSW-Proben mittels CEN-Verfahren dar. Die erkennbare Aktivitätsentwicklung ist mit den ISO-Messungen vergleichbar, wobei das Maximum unterhalb von 2% liegt. Eine sehr geringe Aktivität setzte ab der 40. Woche ein, blieb aber auf einem sehr niedrigen Niveau. Nach der „Aktivierung“ änderte sich wenig an den Messwerten. Ebenfalls zeigte sich auch bei den CEN-Messungen ein Unterschied zwischen den Aktivitäten der Proben 1 und 2. Dieser Unterschied fiel jedoch nicht so groß aus wie bei den ISO-Messungen. Die Messungen der letzten Proben waren nicht mehr sehr aussagekräftig, da die Oberfläche sich teilweise samt der Beschichtung abgelöst hatte (siehe Kap. 6.3).

Auch bei diesen Proben ist ein Abbau von NO anhand der Messkurven sichtbar (siehe Abbildung 21). In der Vergrößerung des relevanten Messbereichs ist eine Stufe nach Einschalten des Lichts, 50 Minuten nach Start der Messung, zu erkennen.

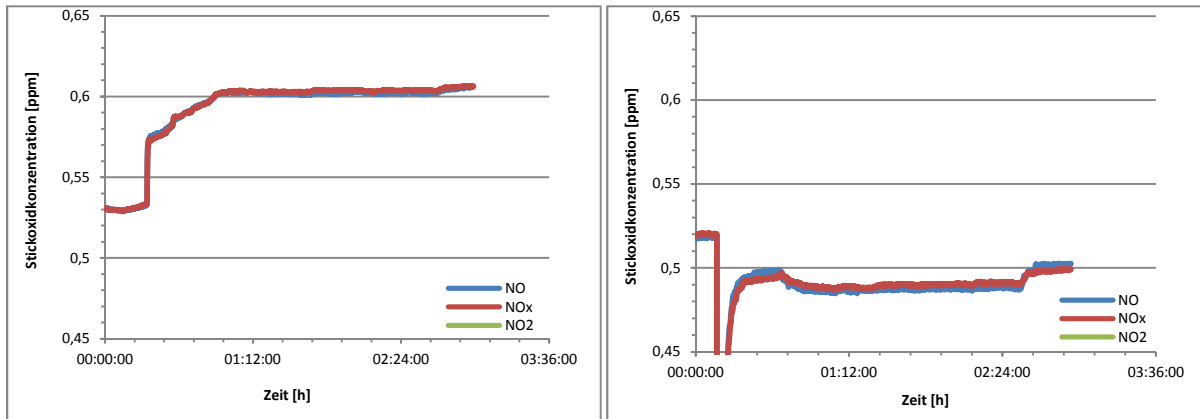


Abbildung 21 Vergleich der Probe vom 01.07.2013 (links) und vom 02.12.2013 (rechts) nach "CEN"

Auf diese Probekörper wurde ebenfalls die alternative Lasur appliziert. Abbildung 22 stellt die Entwicklung des NO-Abbaus dar. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen der originalen Rezeptur und der Weiterentwicklung zu erkennen. Die Beschichtung war bereits nach 30 Wochen minimal photokatalytisch aktiv, erreichte aber ebenfalls nicht die 2%-Grenze. Die CEN-Messungen zeigten auch keine Verbesserung der Abbauraten durch die alternative Rezeptur.

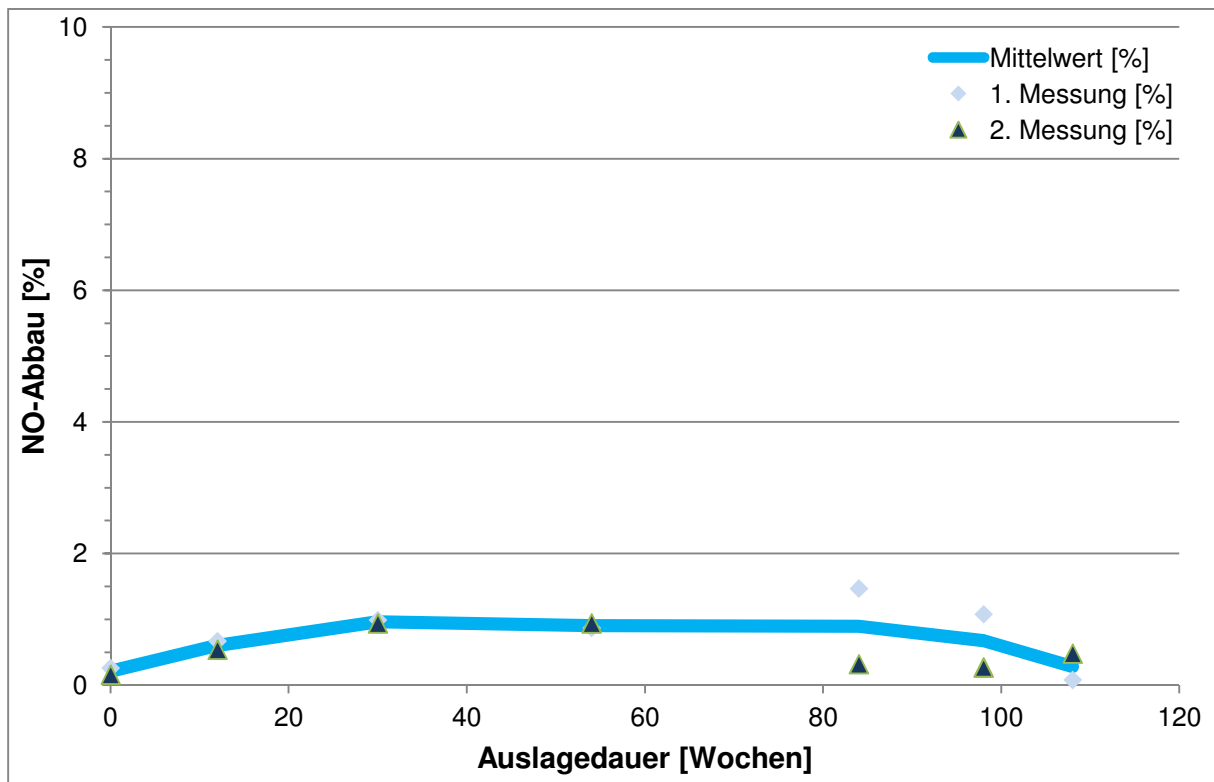


Abbildung 22 NO-Abbau nach CEN-Verfahren der alternativen Rezeptur

6.2 Verschmutzungsneigung

Die Farbuntersuchung wurde aufgrund der notwendigen glatten Oberfläche nur bei den FZP durchgeführt. Die Werte wurden mit einem Standardmessgerät der Firma Byk Gardner ermittelt (siehe Kap 3.2.1).

In Abbildung 23 und Abbildung 24 ist der Helligkeitsverlauf in Abhängigkeit von der Auslagezeit beider Formulierungen dargestellt. Beide Formulierungen zeigten zunächst eine Helligkeitsabnahme. Die Oberfläche der Probe wurde durch die Umgebung (Schmutz, Autoabrieb, ...) verunreinigt. Nach ca. 20 Wochen stellte sich ein Gleichgewicht ein. Die Helligkeit der Probe änderte sich ab diesem Zeitpunkt nicht mehr und die Photokatalyse verhinderte eine weitere Zunahme der Verschmutzung der Oberfläche. Bei der Originallasur änderte sich die Helligkeit bis zum Ende der Untersuchung nicht mehr und pendelte sich um einen Wert von ca. 75 ein.

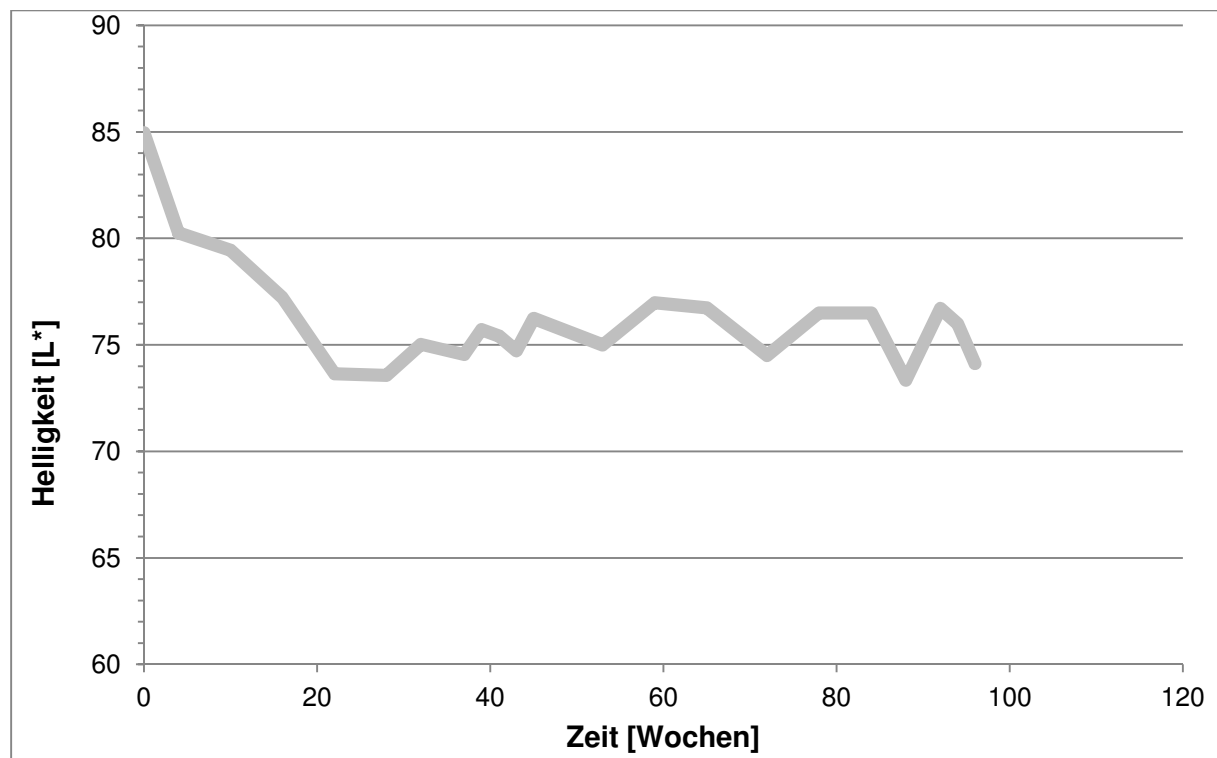


Abbildung 23 Helligkeitsentwicklung der aufgetragenen Lasur

Die weiterentwickelte Lasur reinigte sich hingegen nahezu selbst. Die Helligkeit erreichte fast den Ausgangswert vor Beginn der Bewitterung. Der Helligkeitsabfall fiel deutlich geringer aus als bei der Originalformulierung. Dies bestätigte die Ergebnisse aus dem NO-Abbau. Bei dieser Lasur setzte die Photokatalyse früher ein. Dadurch

wurde die Schmutzanhaftung bereits früher verhindert. Die photokatalytische Selbstreinigung war stärker als die immer wieder einsetzende Nach-Verschmutzung auf der Probe durch den Verkehr.

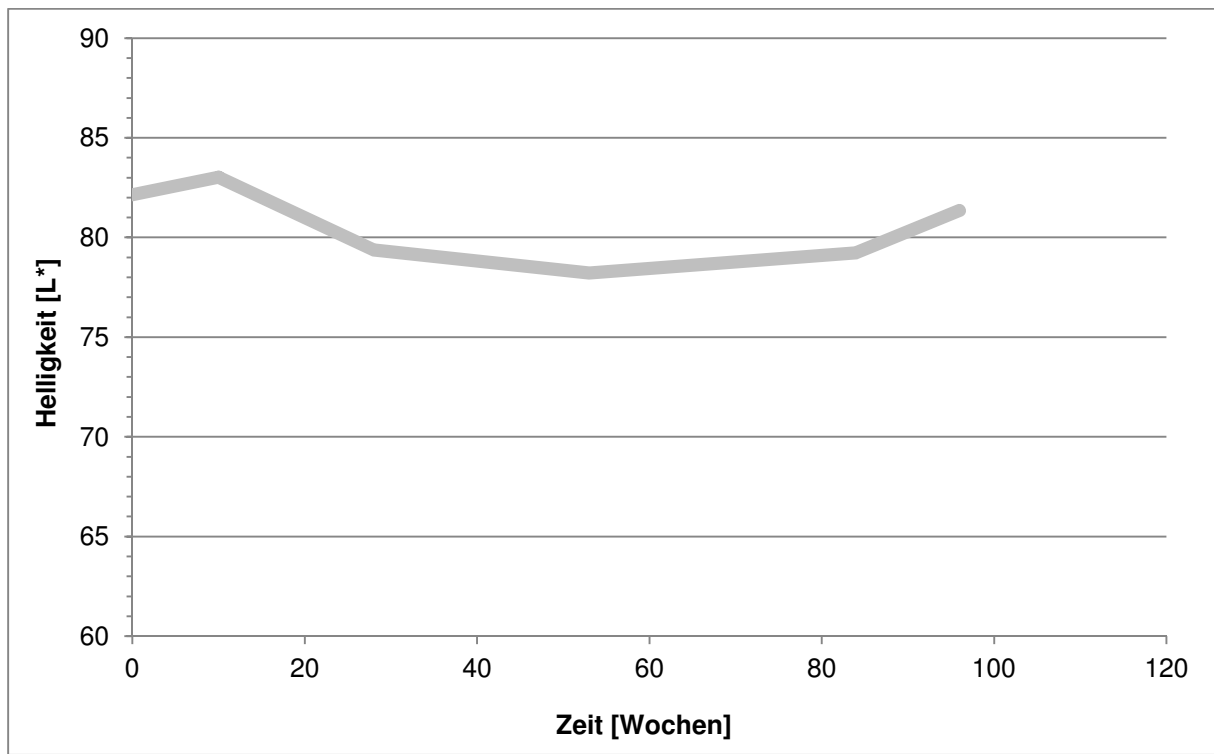


Abbildung 24 Helligkeitsentwicklung der alternativen Lasur

Insgesamt kann die Verschmutzung der Oberfläche die Photokatalyse hemmen. Die aktiven Zentren werden mit Schmutzpartikel bedeckt und können nicht die potentiell vorhandene Aktivität erzielen.

6.3 Probleme bei der Auswertung

Wie bereits erwähnt, ist die Verschmutzung der Oberfläche ein Problem bei der Auswertung. Die aktiven Zentren wurden durch die Abdeckung mit Schmutzpartikeln gehemmt und so konnte sich die Photokatalyse nicht voll entfalten. Besonders bei der applizierten Beschichtung schien die Verschmutzung besonders hinderlich zu sein. Zwar stellte sich nach vielen Wochen ein „steady state“ ein, aber es wurden keine Verbesserungen erzielt.



Abbildung 25 Abwitterung der LSW-Proben

Abbildung 25 zeigt die Abwitterung der LSW-Proben. Aufgrund der langen Auslagezeit, Witterungseinflüssen und fahrzeuginduzierten Turbulenzen (LKW-Verkehr) lösten sich die Proben langsam auf. Die Zerstörung der Oberfläche erschwerte die Auswertung der photokatalytischen Aktivität deutlich. Zum Einen besaßen die Proben nicht mehr die Originalabmessungen (5 cm * 10 cm) und zum Anderen wurde die Oberfläche samt der Beschichtung abgetragen. Die Aussagekraft der ermittelten Werte ließ daher deutlich nach, da die Proben nicht mehr die gleichen Eigenschaften wie die Lärmschutzwand aufwiesen.

Um den Einfluss der Verschmutzung besser beleuchten zu können und die Bewertung der freibewitterten Proben im Vergleich zu den Erfahrungen aus dem HelioClean-Projekt besser referenzieren zu können, wurden einige freibewitterte Proben nach der Abmusterung und Bestimmung der photokatalytischen Aktivität künstlich nachbewittert. Abbildung 26 stellt den NO-Abbau in Abhängigkeit der künstlichen Bewitterungsdauer (Xe-Weather-O-Meter) dar. Als Probe wurde eine bereits ausgelegte FZP verwendet, welche nicht aktiv war. Der NO-Abbau stieg mit steigender Belichtungsdauer an. Trotz leichter Verschmutzung konnte die aus dem HelioClean-Projekt untersuchte Aktivität fast erreicht werden. Die aufgetragene Lasur war auf Langlebigkeit und Stabilität ausgelegt. Das TiO_2 war durch Bindemittel und Additive belegt und konnte nicht direkt die mögliche Leistung erreichen. Die Zeit bis zur Aktivierung wurde dadurch deutlich verlängert. Nur durch intensive Bestrahlung (Xe-Lampe) kann die Aktivierungszeit beschleunigt werden.

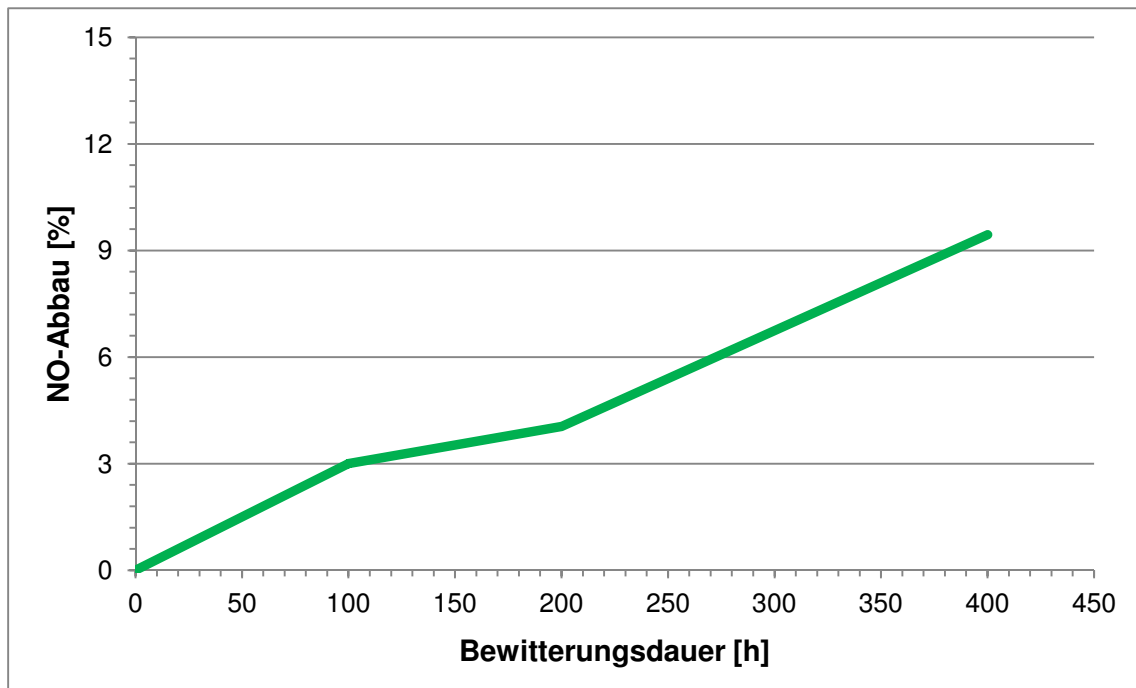


Abbildung 26 Künstliche Bewitterung ausgelegter FZP

Die aufgetragene Beschichtung erreicht das komplette Leistungspotential wenn:

- Die Verschmutzung gering bleibt
- Die Probekörper unbeschädigt bleiben
- Die Vorbelichtung intensiv genug ist

Die Proben wurden exakt ein Jahr nach der Beschichtung der Lärmschutzwand ausgelegt. In diesem Zeitraum können die unterschiedlichen Wetterverhältnisse einen unterschiedlichen Einfluss auf die Wand bzw. auf die Proben erzielt haben. Dieser Einfluss kann nicht anhand von Werten oder Beobachtungen bewertet werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die ausgelegten Proben weisen eine photokatalytische Aktivität auf. Es dauerte ca. ein Jahr bis die Vorbewitterung beendet ist bzw. die aktiven Zentren teilweise „freigebrannt“ sind. Die Aktivität der Lasur zeigt jedoch nicht die erhoffte Leistung, die in Vorversuchen gefunden wurde. Mit den gemessenen Aktivitäten ist keine signifikante Beeinflussung der Stickoxide durch die beschichtete Schallschutzwand zu erwarten. Die Verschmutzung der Oberfläche und die sehr lange Aktivierungszeit sind für diesen Auslagestandort negativ. Die applizierte Lasur zeigt zwar ein Gleichgewicht in der Verschmutzungszunahme bzw. –abnahme, aber die dazugehörigen Aktivitäten verbessern sich nicht deutlich.

Die weiterentwickelte Lasur scheint hinsichtlich der Verschmutzungsneigung besser zu sein, diese Tendenz spiegelt sich in den gemessenen photokatalytischen Maximal-Aktivitäten jedoch nicht wieder. Die Grundtendenz ist jedoch ähnlich zu bewerten. Somit ist als systemisches Fazit die alternative Lasur besser zu bewerten.

Insgesamt ist dieses Begleitprojekt sehr wichtig für die Gesamtauswertung des Pilotprojekts A1. Anhand der Probeentnahmen kann eine Aussage über die Aktivierungszeit getätigt werden. Dadurch lassen sich Rückschlüsse über die gesammelten Daten der Messstationen ziehen:

- Wann ist die aufgebrachte Lasur aktiv?
- Wie ist der Entwicklungsverlauf der Photokatalyse?
- Wie hoch ist die Verschmutzungsbildung an dieser Stelle?

Das komplette System Autobahn mitsamt Verkehr und Umwelt lässt sich leichter zuordnen. Für die Zukunft können einige Punkte weiter optimiert werden.

7.2 Ausblick

Für ein weiteres Projekt dieser Art sollte die Lasur bzw. Applikation hinsichtlich folgender Eigenschaften optimiert werden:

-
- Höhere Porosität der Beschichtung, die Aktivierungszeit wird verkürzt und der Photokatalysator wird nicht durch Bindemittel oder weitere organische Substanzen gehemmt,
 - Einsatz von anorganischen Bindemitteln, da zwar durch die höhere Porosität die Langlebigkeit der Beschichtung verringert wird, aber organische Bindemittel zeitabhängig abgebaut werden (Kreidung),
 - Gleichzeitige Auslage der Probekörper und der Beschichtung der Lärmschutzwand,
 - Durchführung der Bau- und Aufstellungsmaßnahmen, insbesondere die Auftragung/Auslage der Lasur frühestmöglich im Jahr (nach Ende der Winterperiode), um eine möglichst schnelle Aktivierung durch das natürliche Wetter zu erreichen.
 - Gegebenenfalls Zwischenreinigung der Beschichtung, damit die Oberfläche nicht durch störende Verunreinigungen bedeckt werden.

Die neuentwickelte Formulierung enthält schon einige Voraussetzungen für eine erfolgreiche Beschichtung. Auf Basis dieser Formulierung könnten zukünftige Projekte realisiert werden.

Da die Messungen der photokatalytischen Aktivität sehr schwer reproduzierbar und die äußeren Einflüsse nicht planbar sind, genügt eine Doppelbestimmung des NO-Abbaus nicht. Vierfach-Messungen oder höher sind für eine statistische Auswertung sinnvoll. Dadurch können eine ungleichmäßige Applikation der Beschichtung, eine höhere Verschmutzung einer der Proben oder Messungenauigkeiten besser bewertet werden.

Abschließend ist anzumerken, dass die Ausstattung von Lärmschutzwänden mit einer photokatalytischen Farbe/Lasur in verkehrsreichen Regionen eine sehr interessante Möglichkeit ist, die entstehenden Stickoxide zu minimieren. Die Photokatalyse stellt jedoch keine alleinstehende Lösungsmöglichkeit dar, sondern sollte immer mit anderen Maßnahmen kombiniert eingesetzt werden. Weitere Projekte dieser Art sollten anhand der gewonnenen Erkenntnisse optimiert und realisiert werden.

8 Anhang

8.1 Messungen nach ISO-Methodik

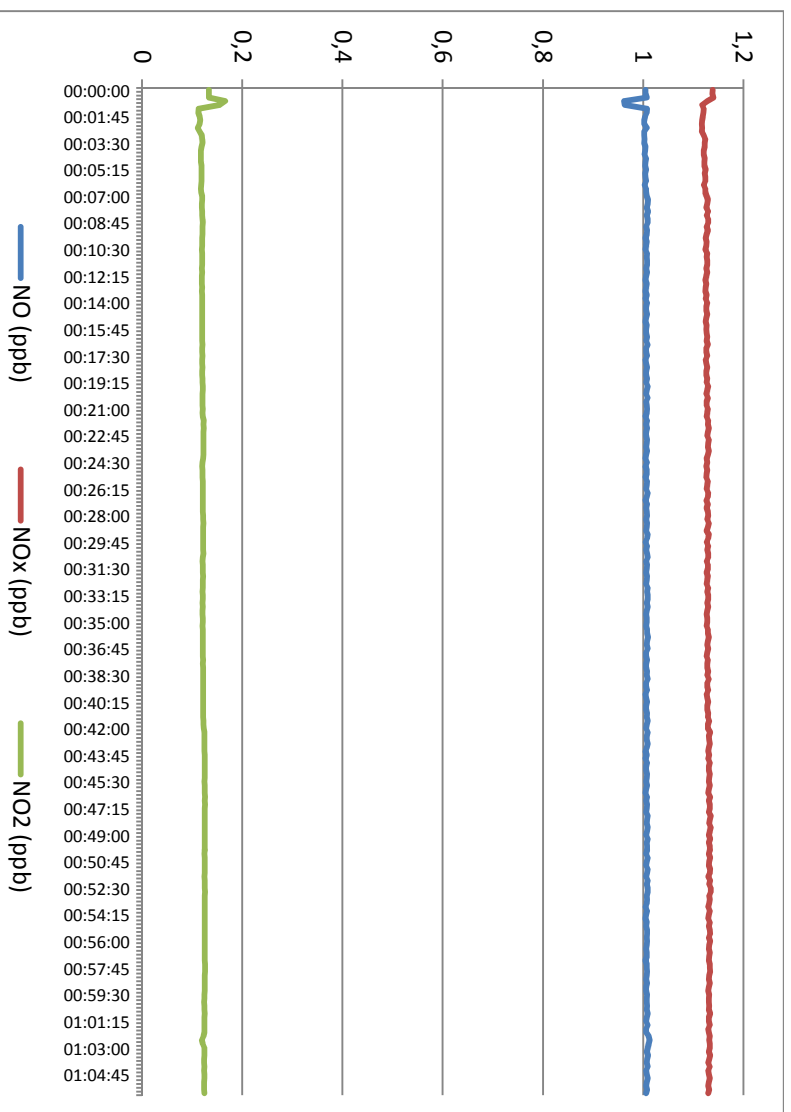
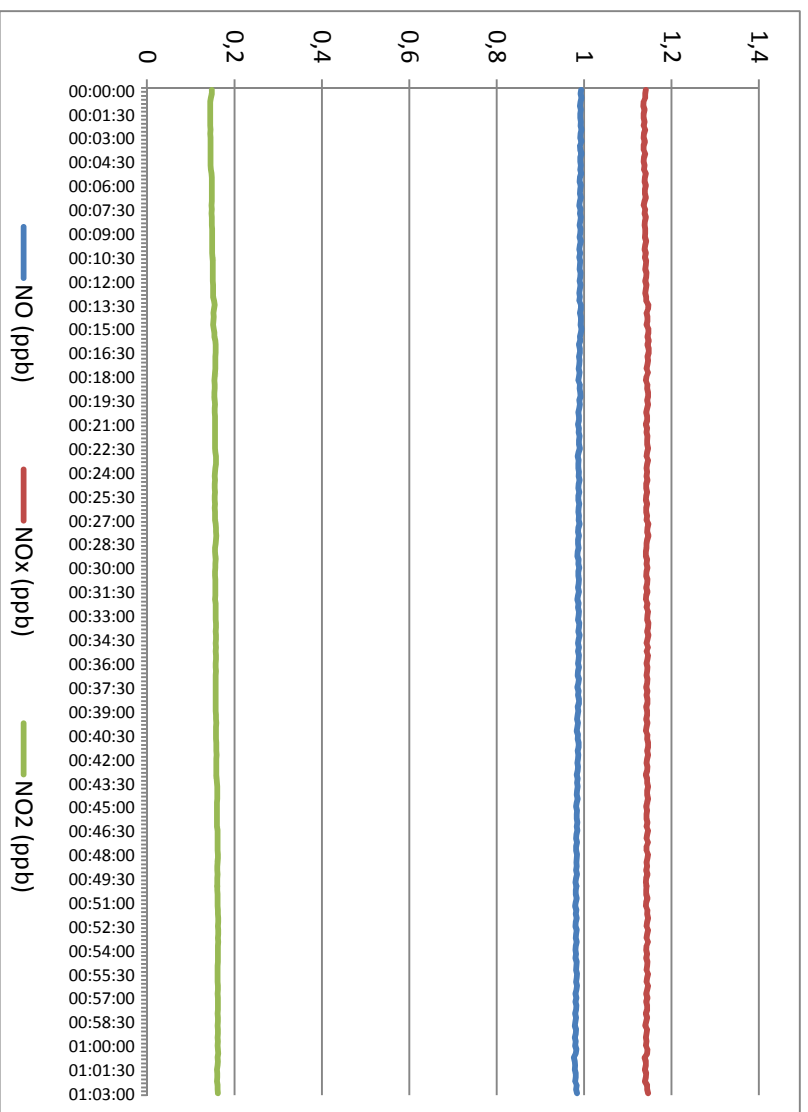


Abbildung 27 FZP-8 unbewittert Messung 1+2

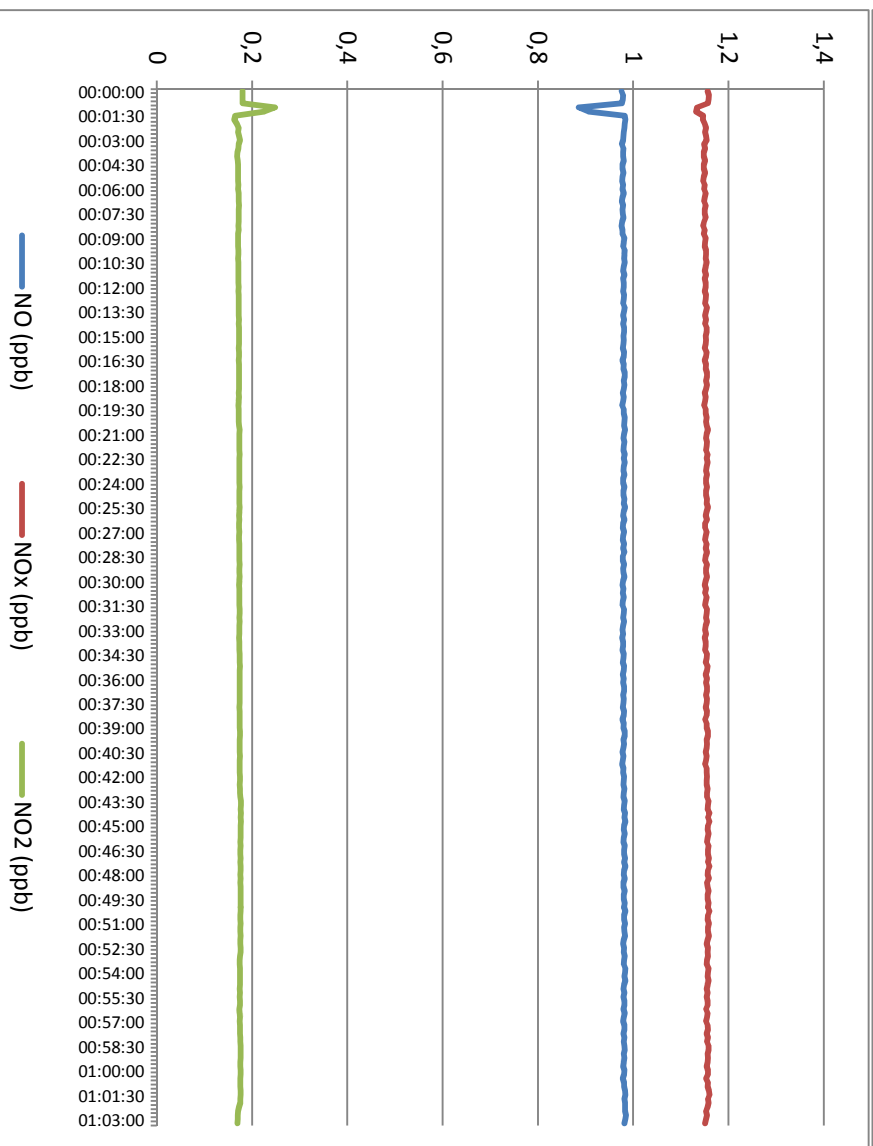
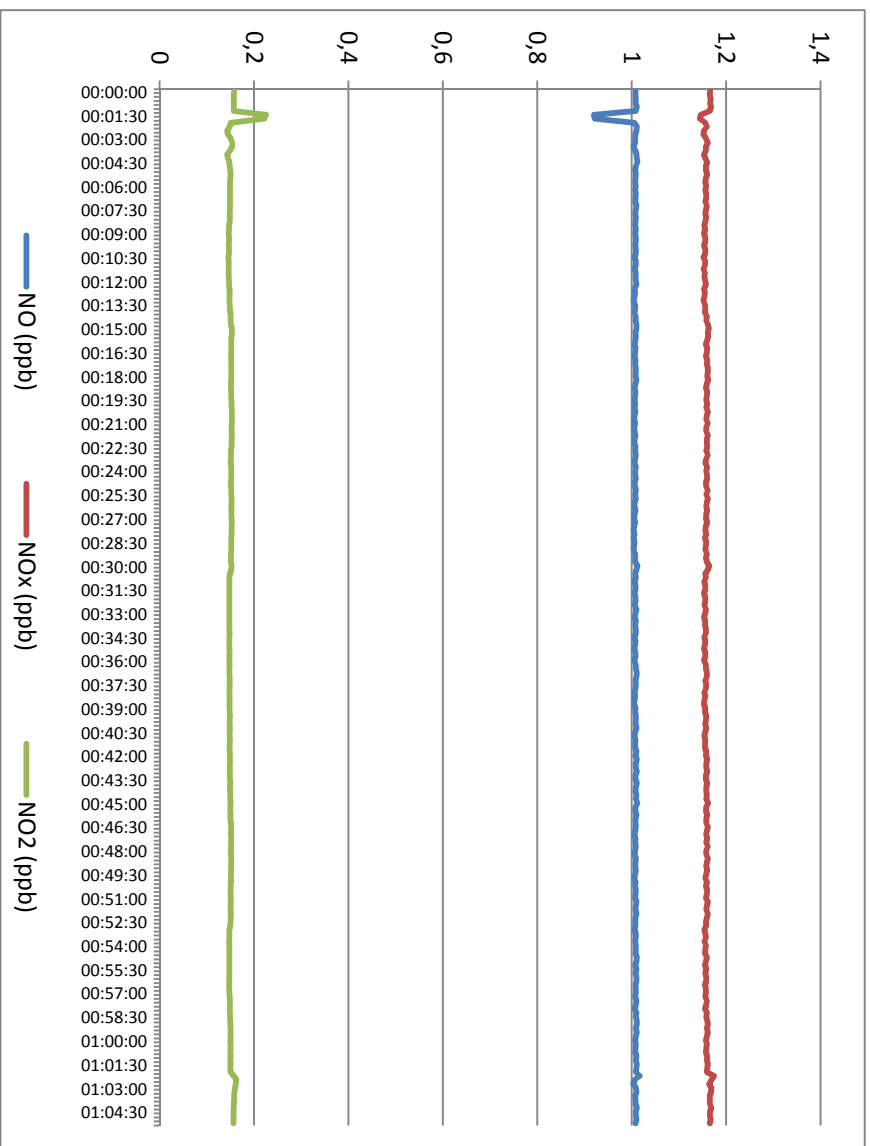


Abbildung 28 FZP-10 unbewittert Messung 1+2

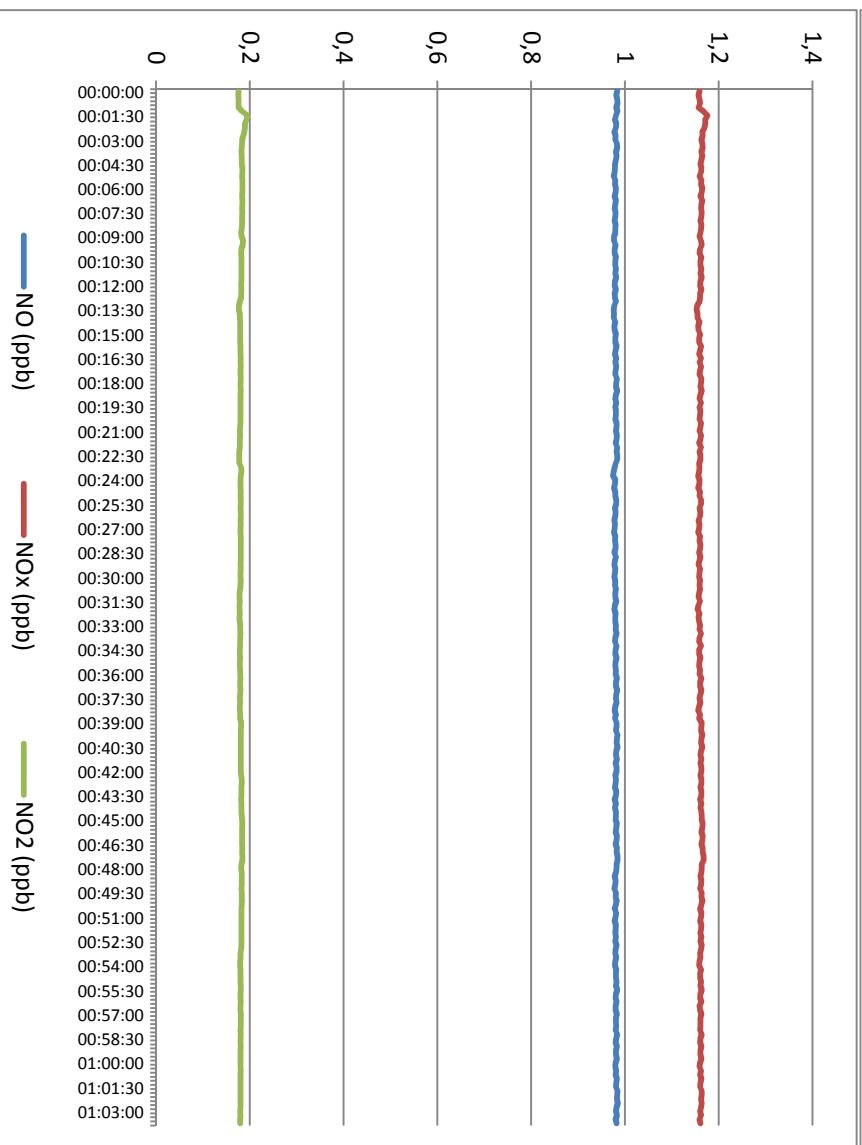
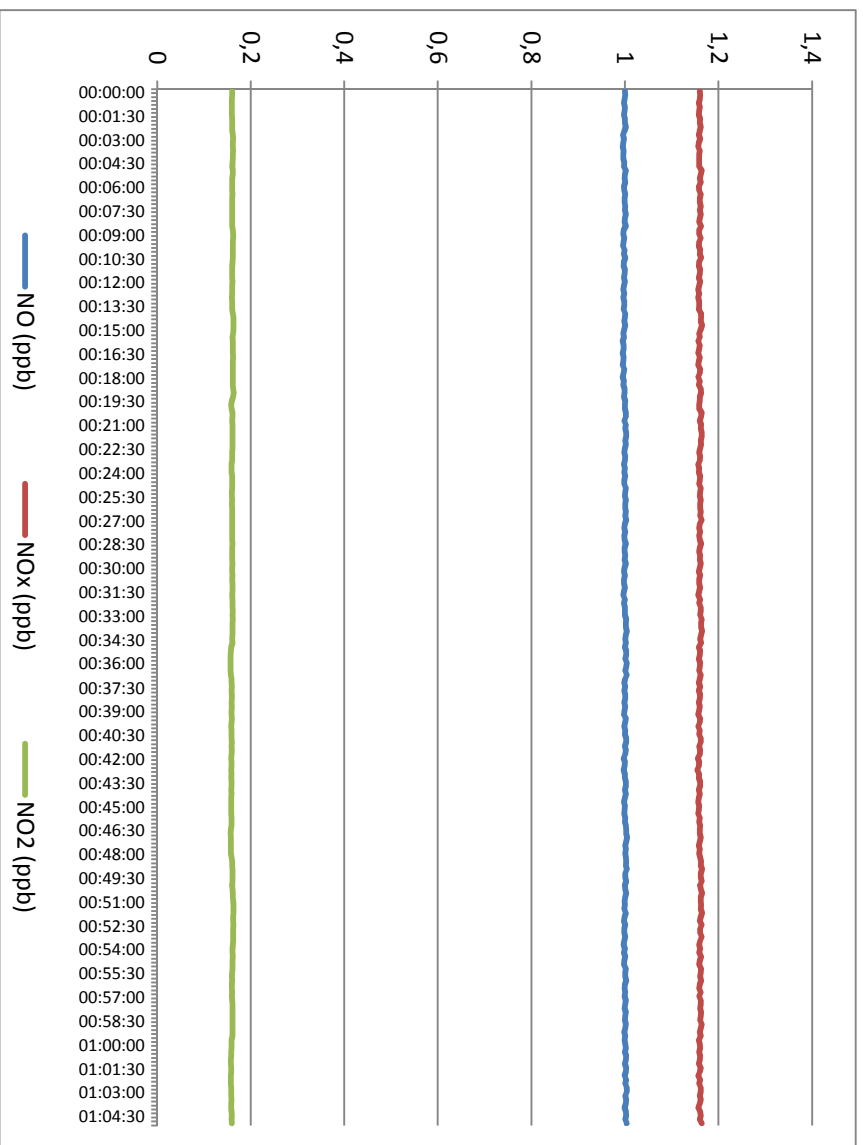


Abbildung 29 FZP-10 nach 1 Monat Messung 1+2

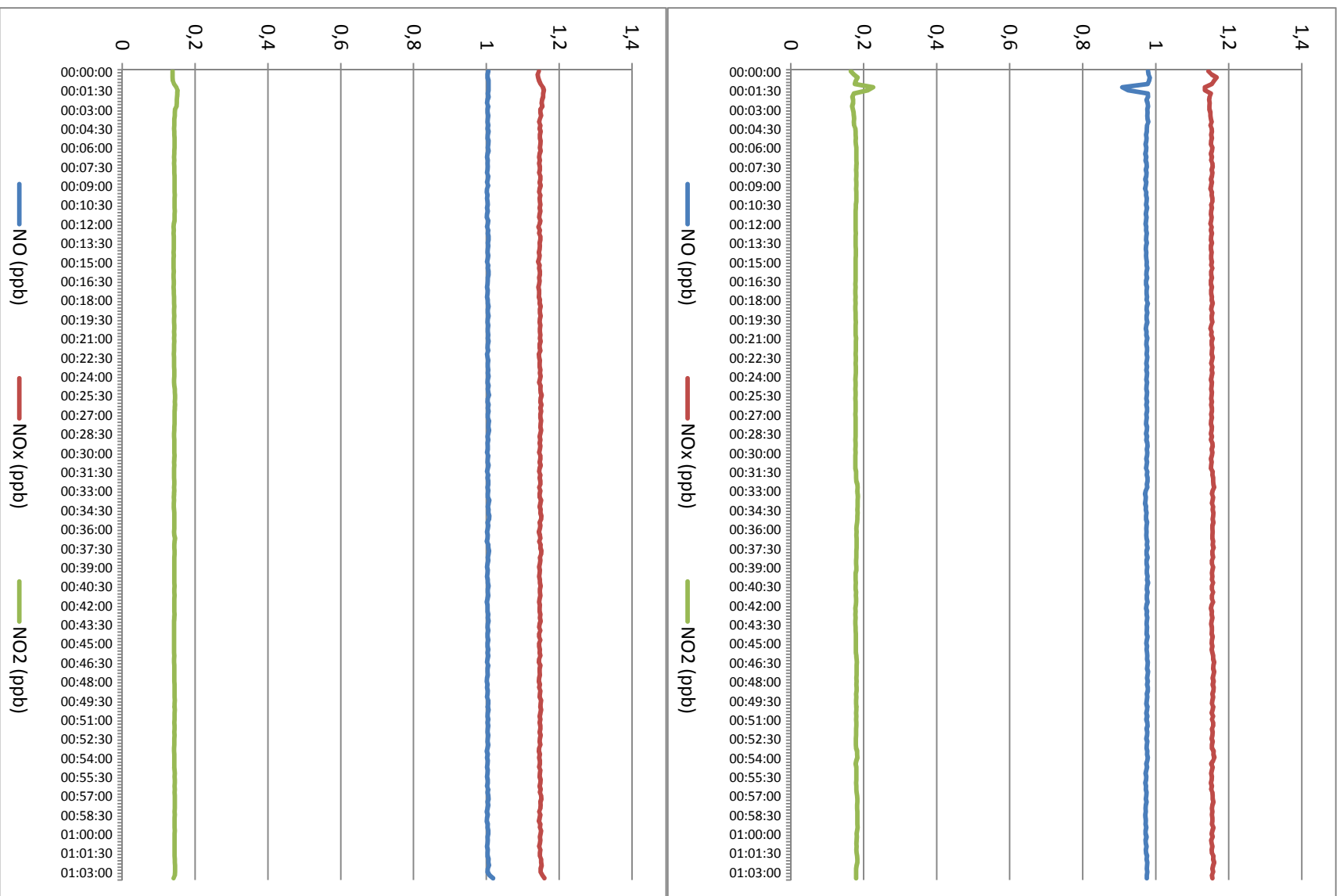


Abbildung 30 FZP-10 nach 3 Monate Messung 1+2

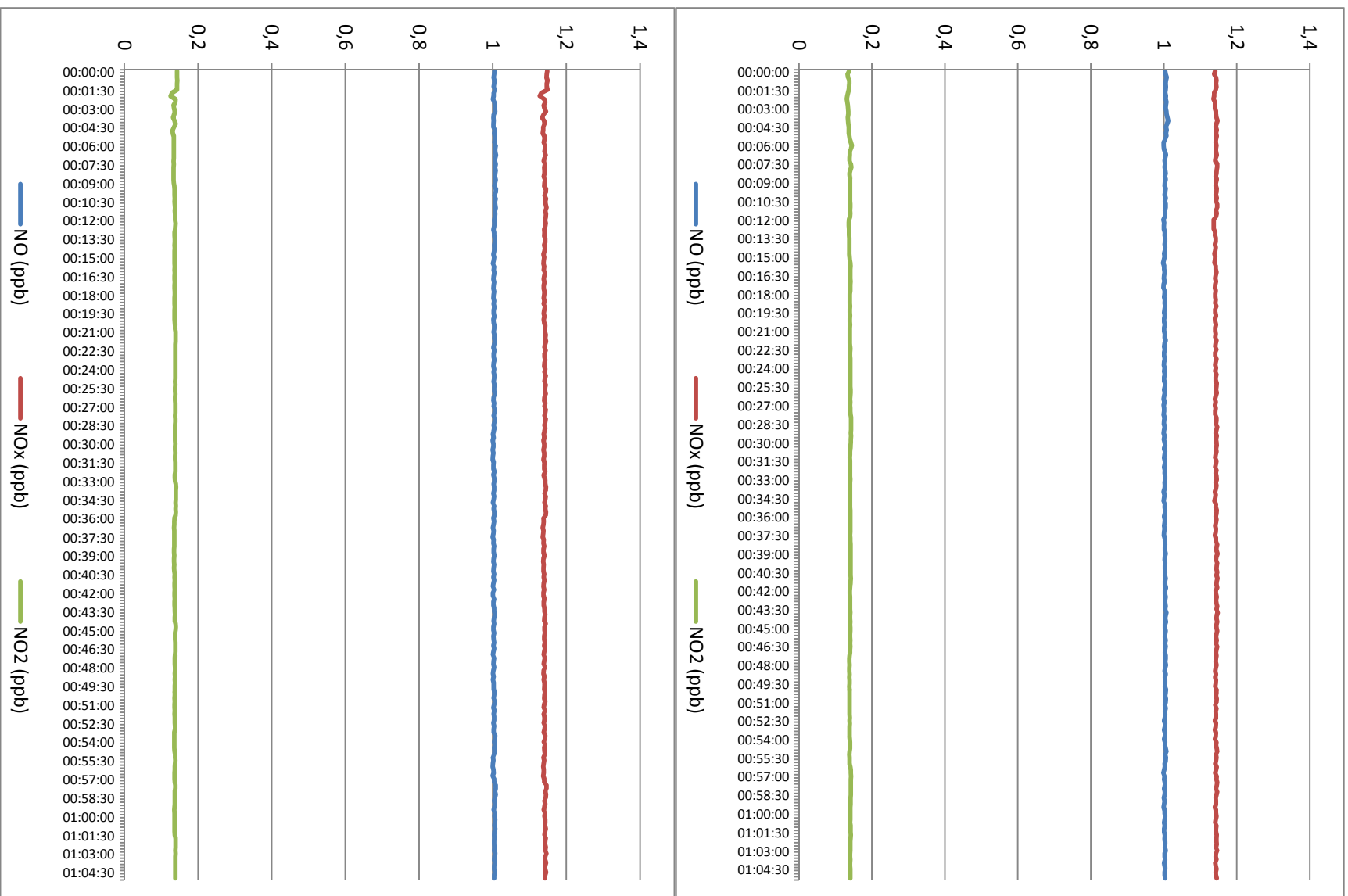


Abbildung 31 FZP-8 nach 3 Monaten Messung 1+2

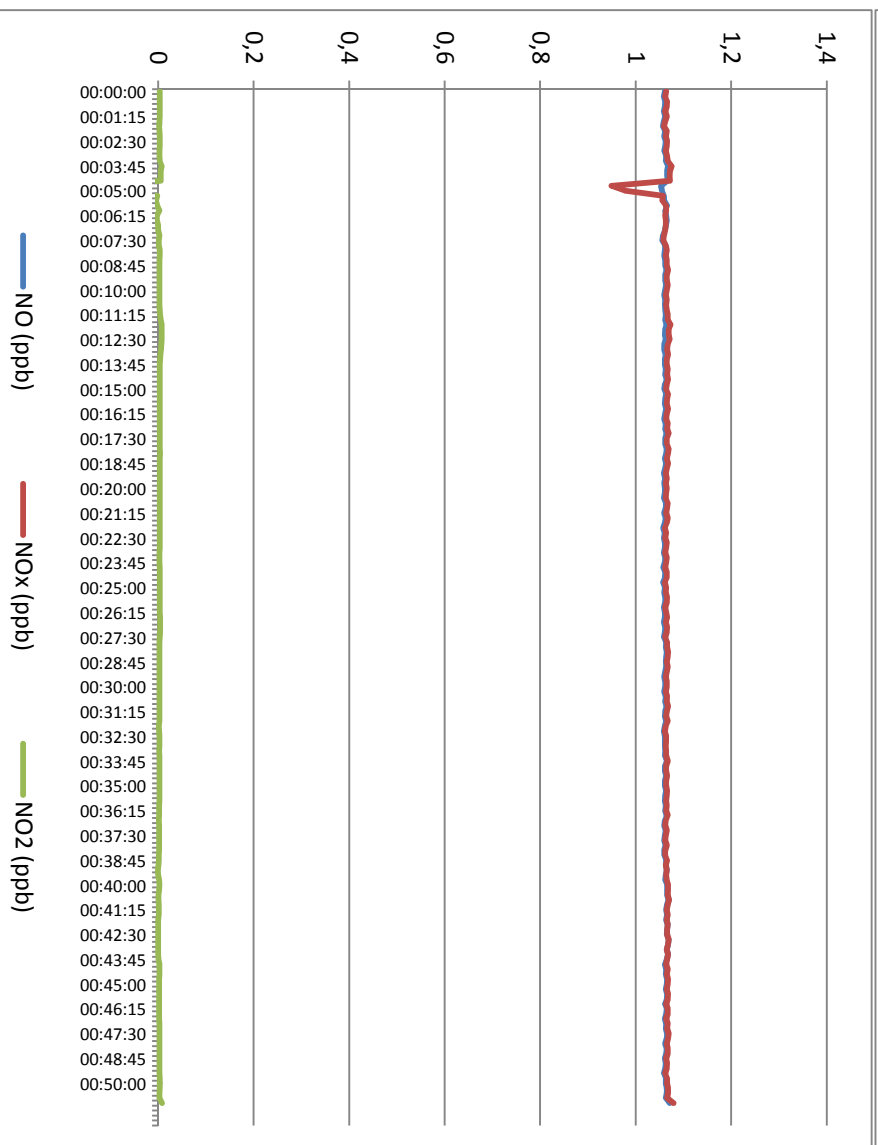
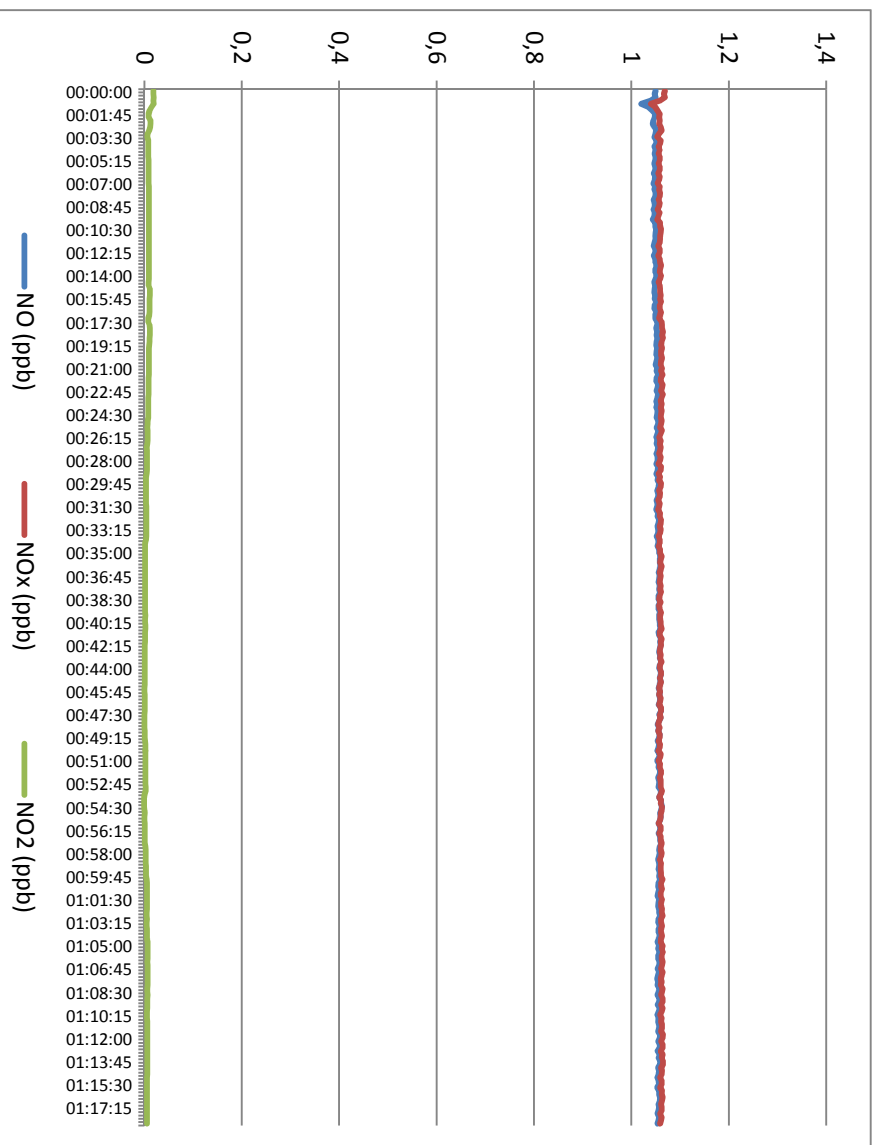


Abbildung 32 FZP-10 4 Monate Messungen 1+2

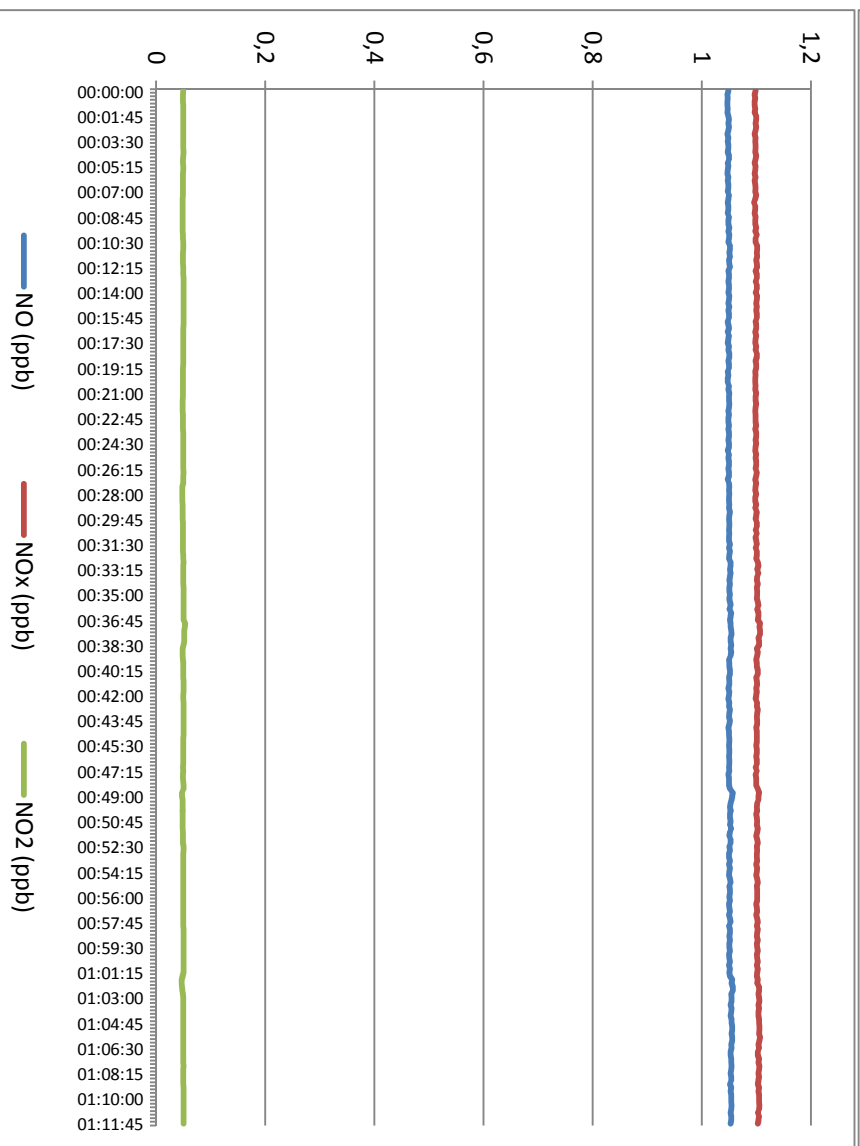
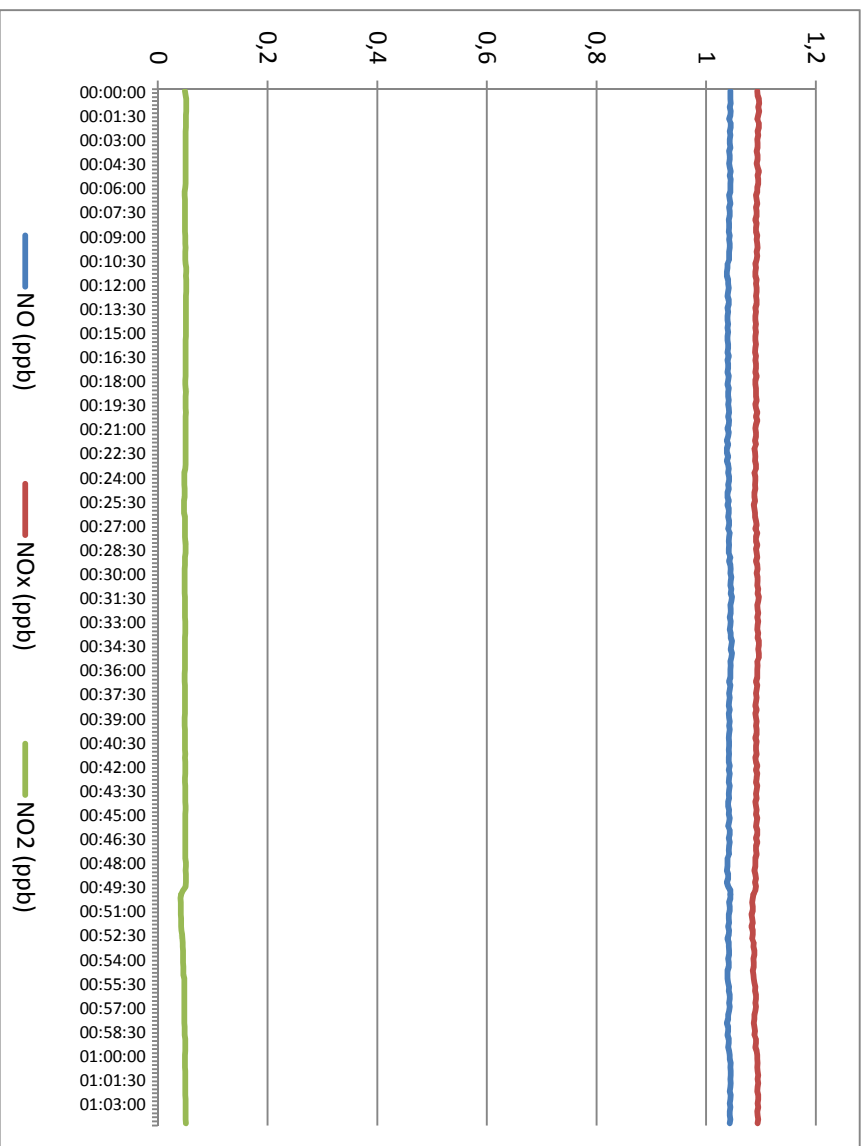


Abbildung 33 FZP-10 6 Monaten Messungen I+2

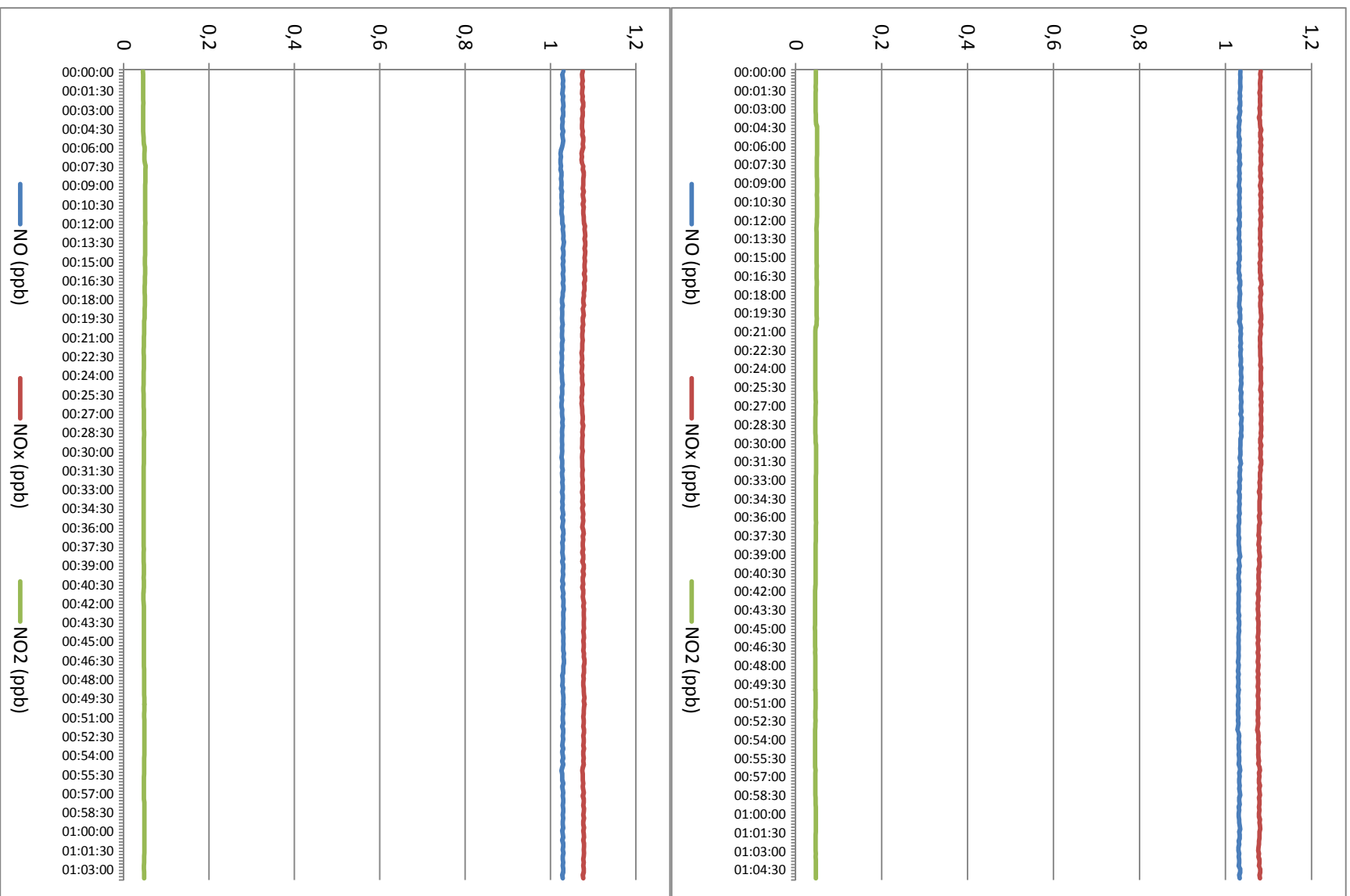


Abbildung 34 FZP-10 7 Monate Messungen I+2

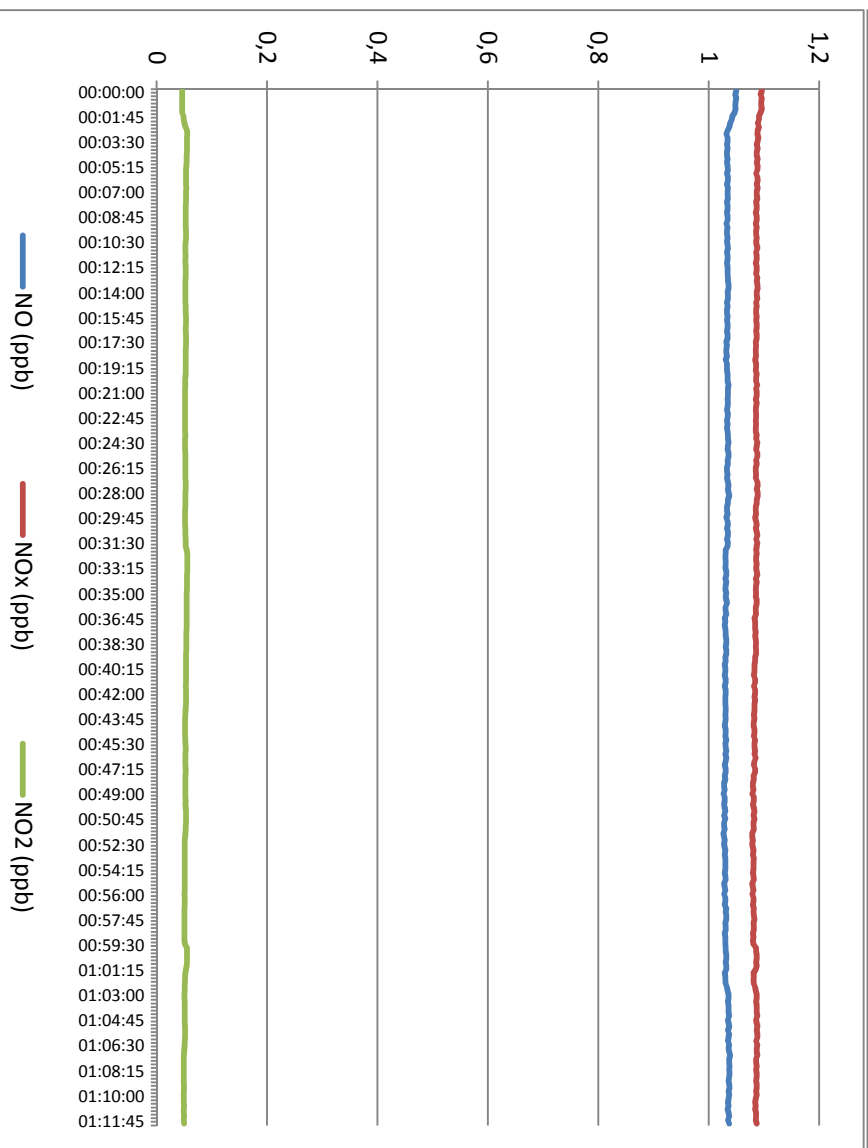
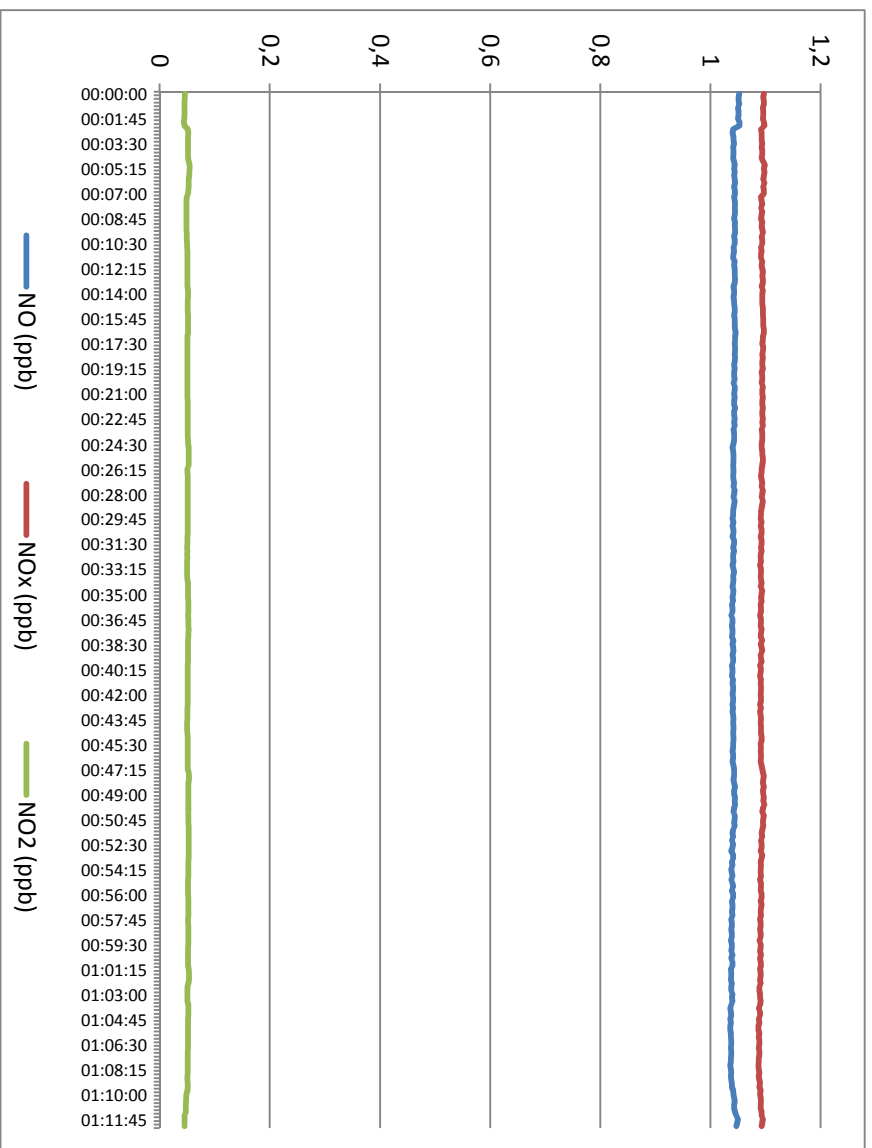


Abbildung 35 FZP-8 7 Monate Messungen 1+2

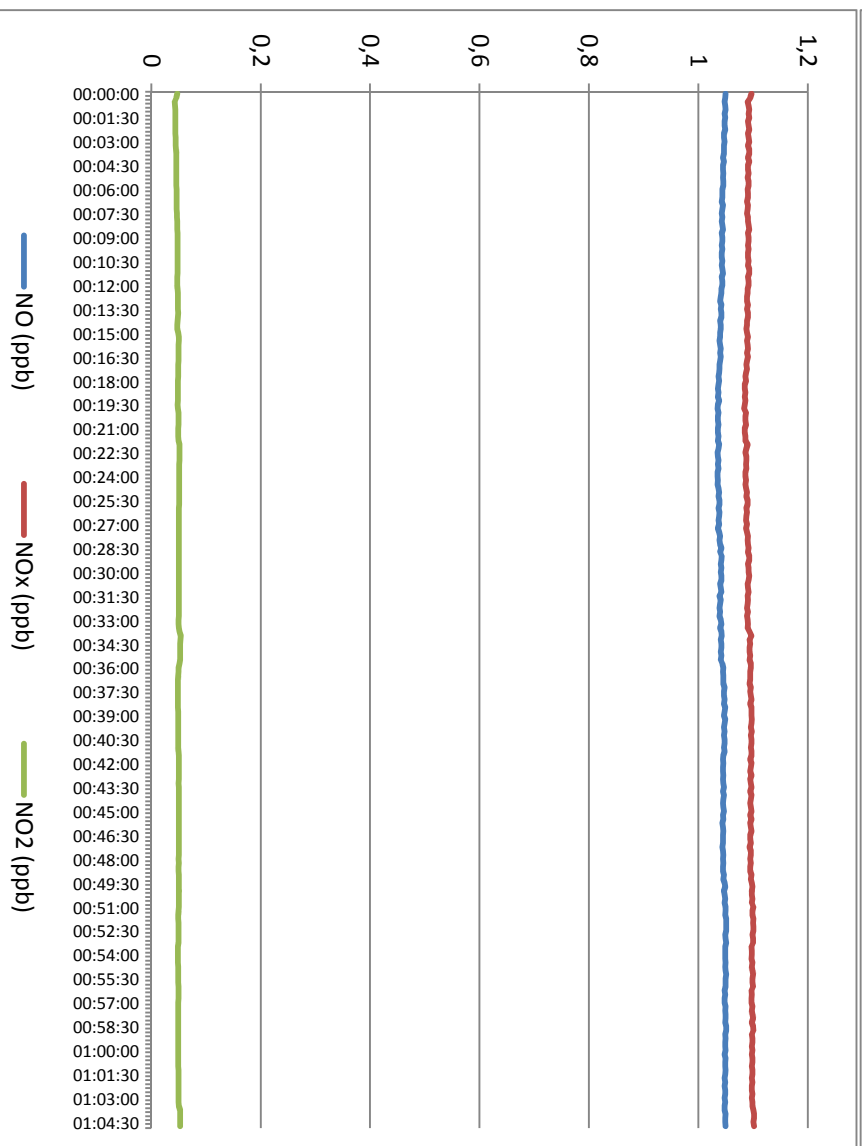
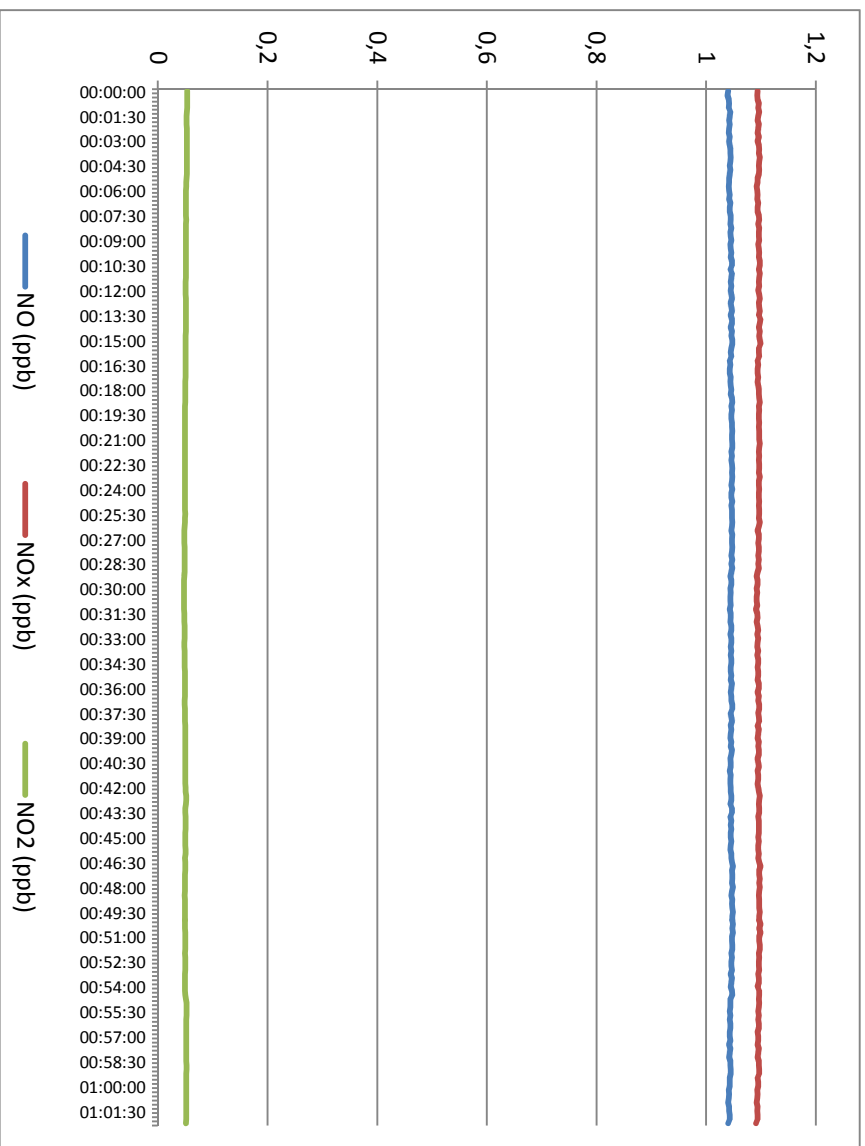


Abbildung 36 FZP-10 8 Monate Messungen I+2

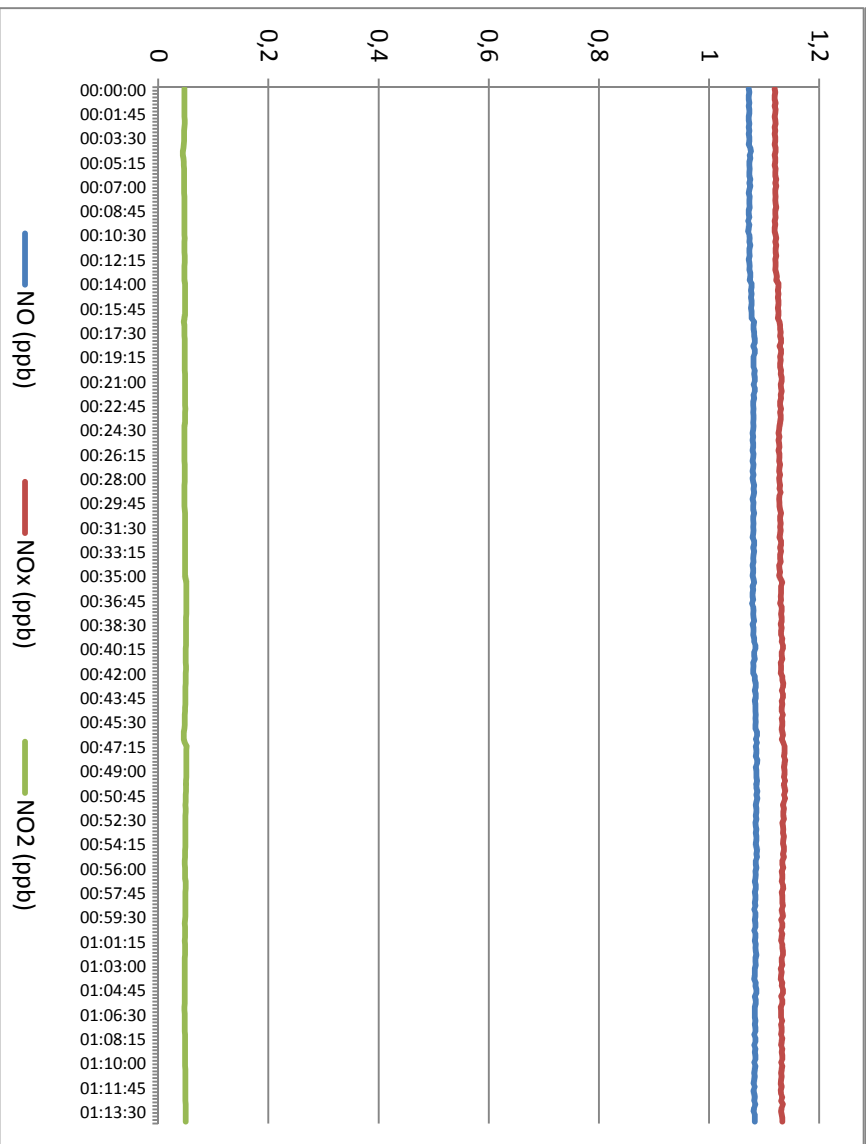
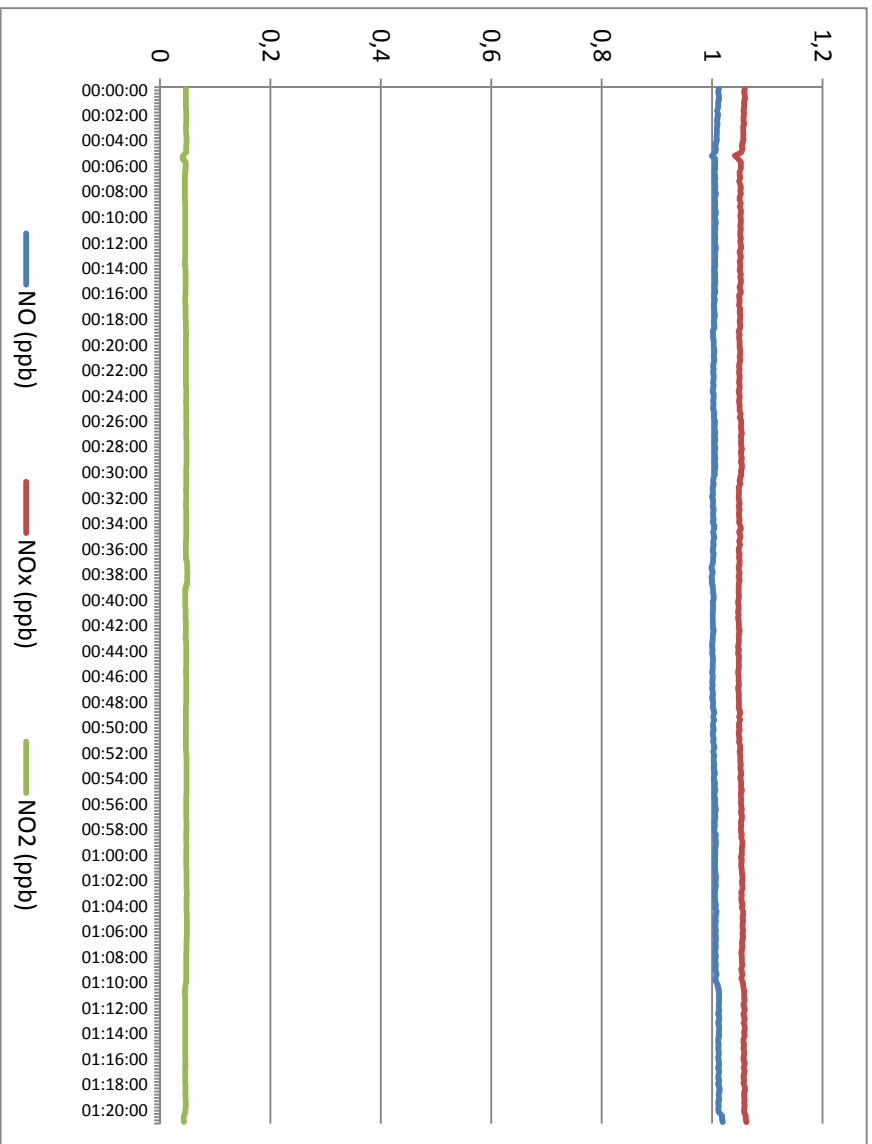


Abbildung 37 FZP-10 8,5 Monate Messungen 1+2

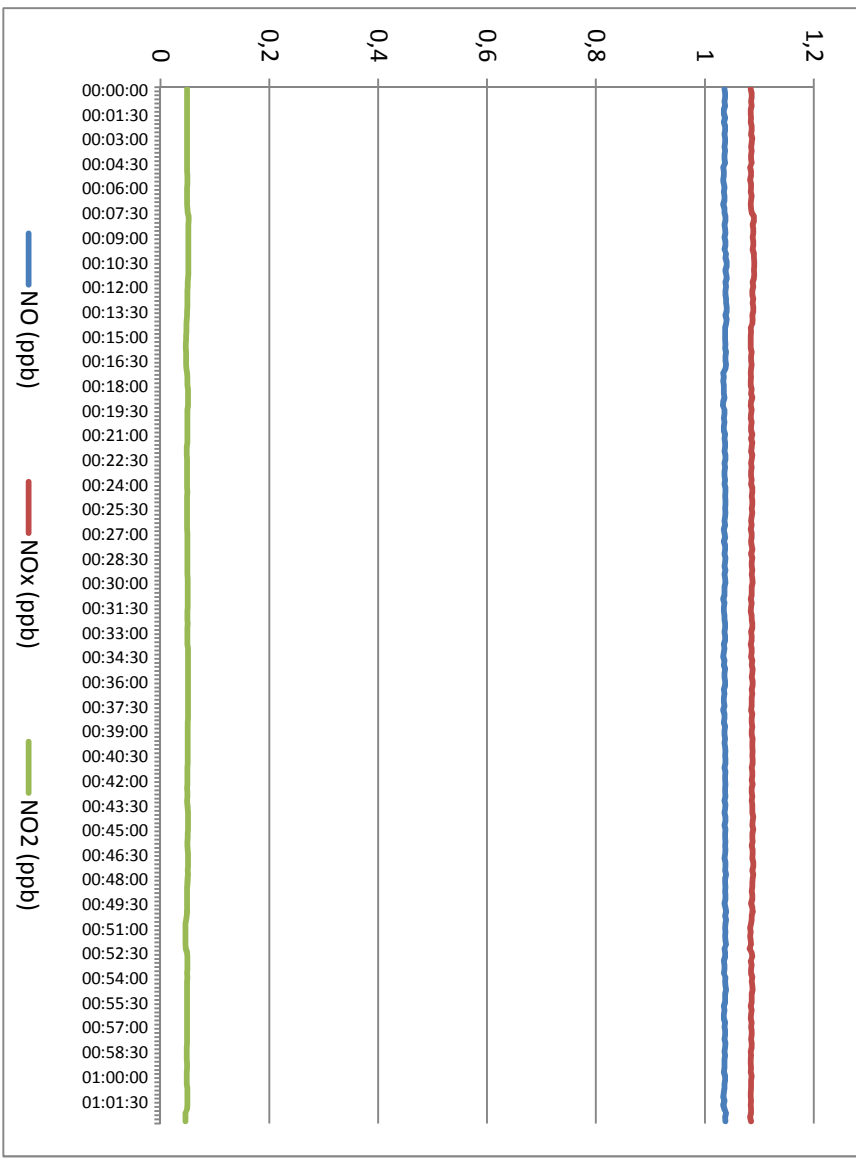
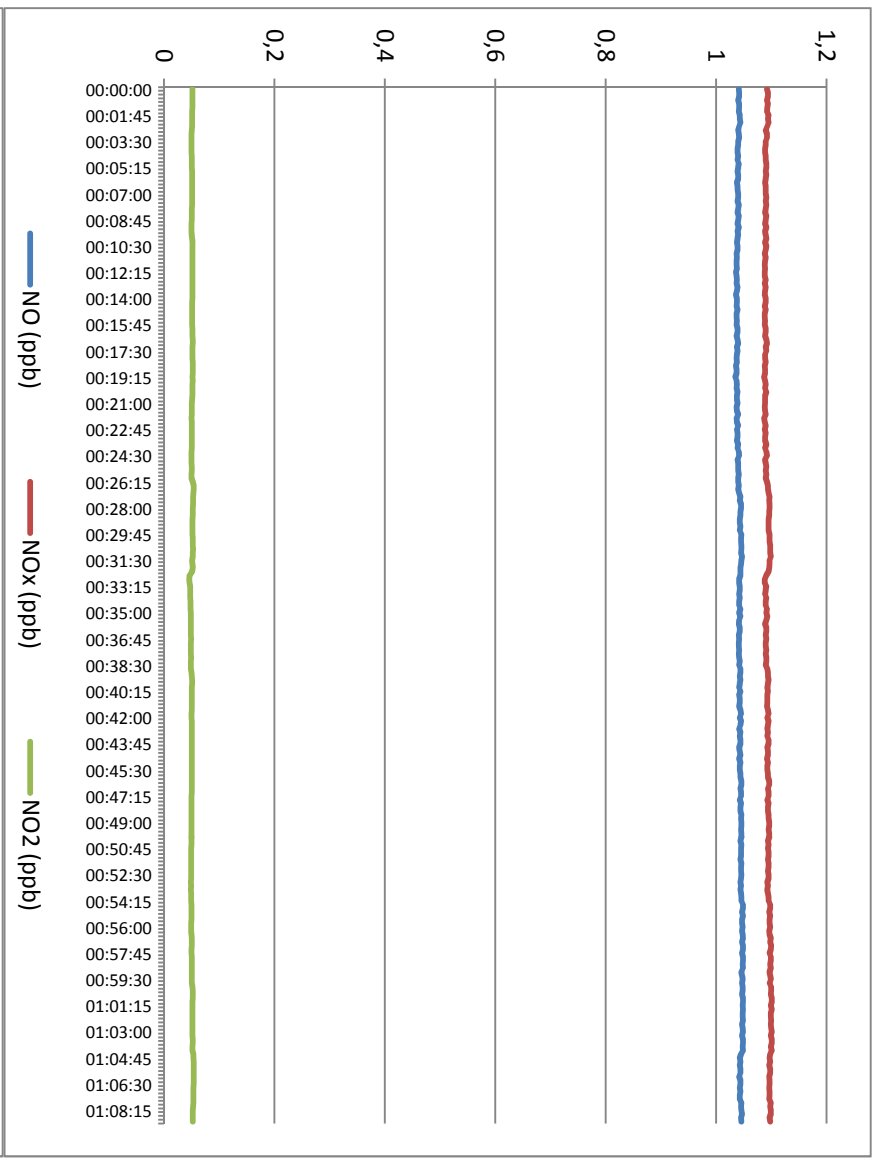


Abbildung 38 FZP-10 9 Monate Messungen I+2

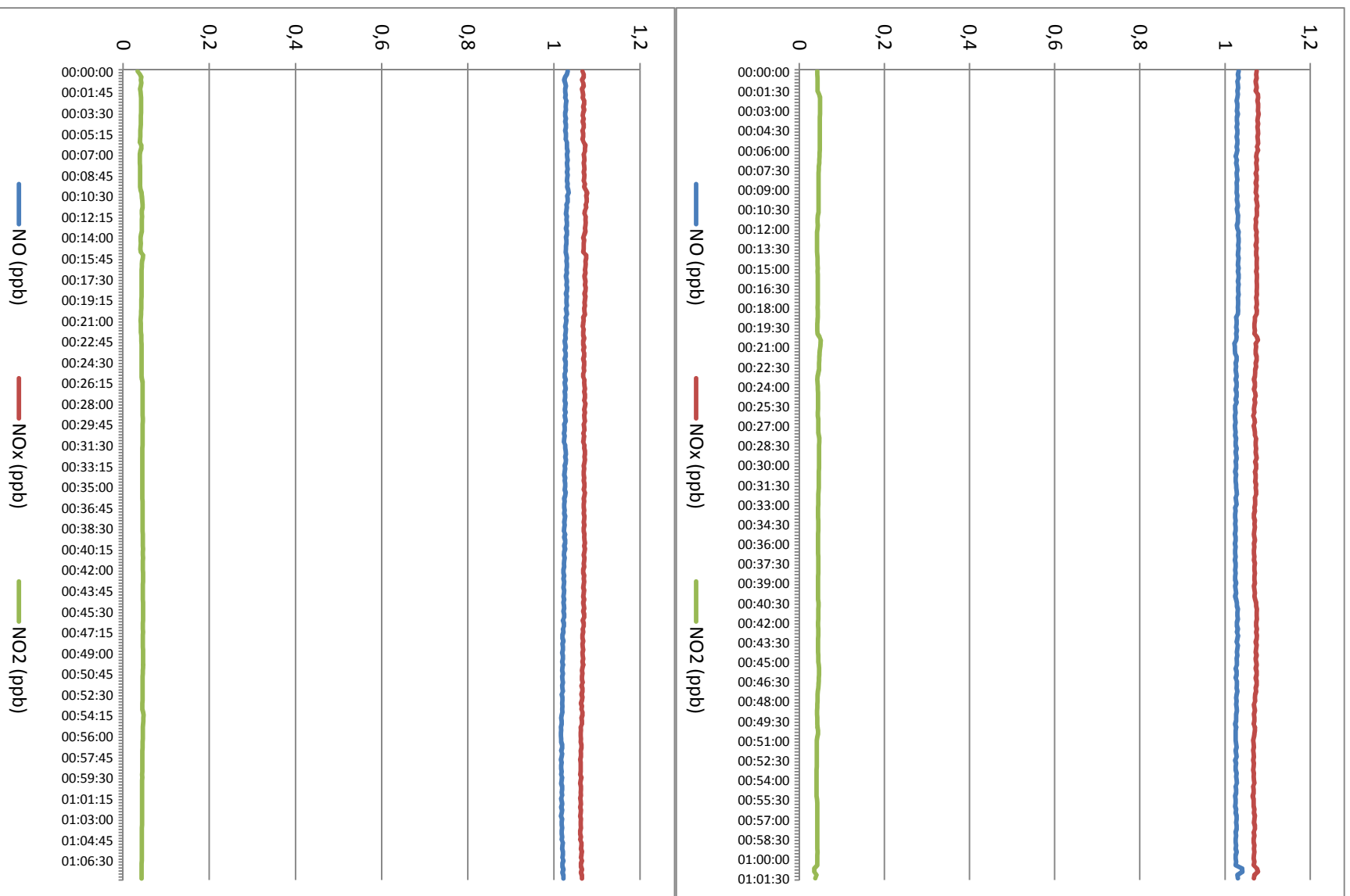


Abbildung 39 FZP-10 9,5 Monate Messungen 1+2

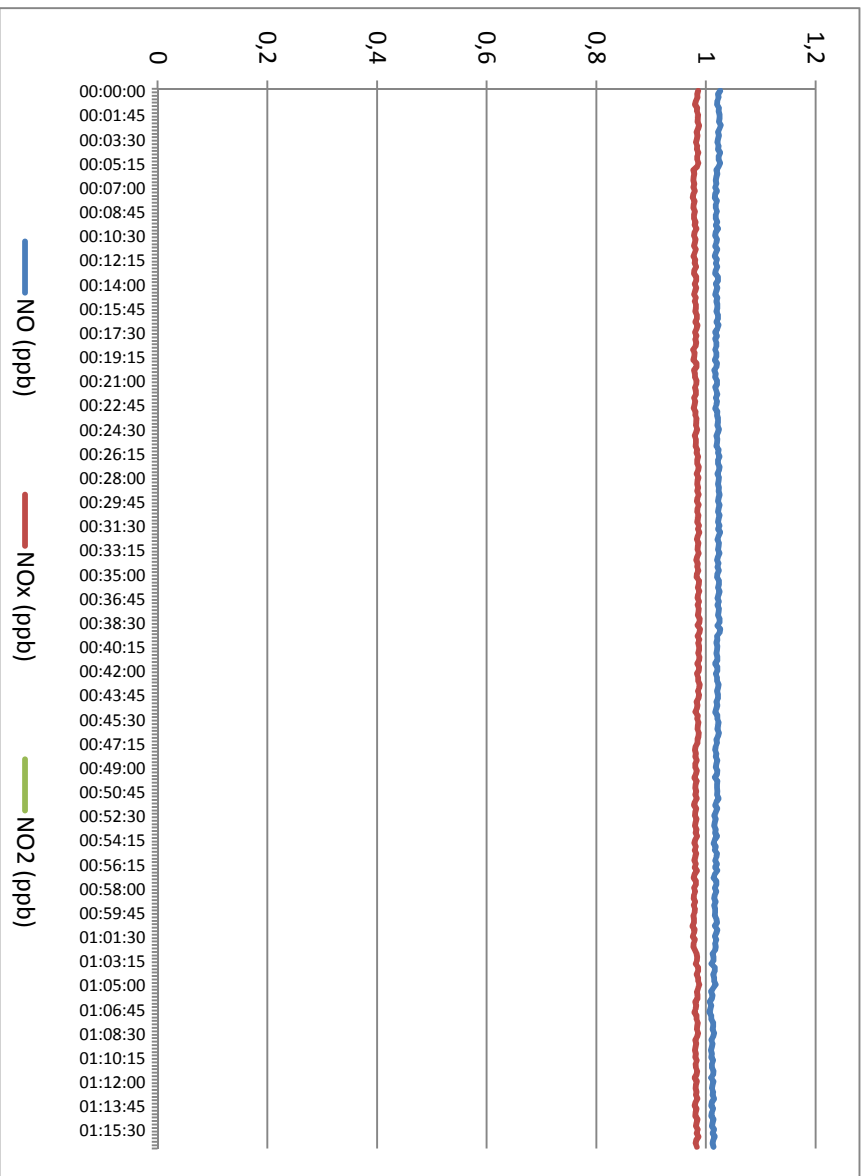
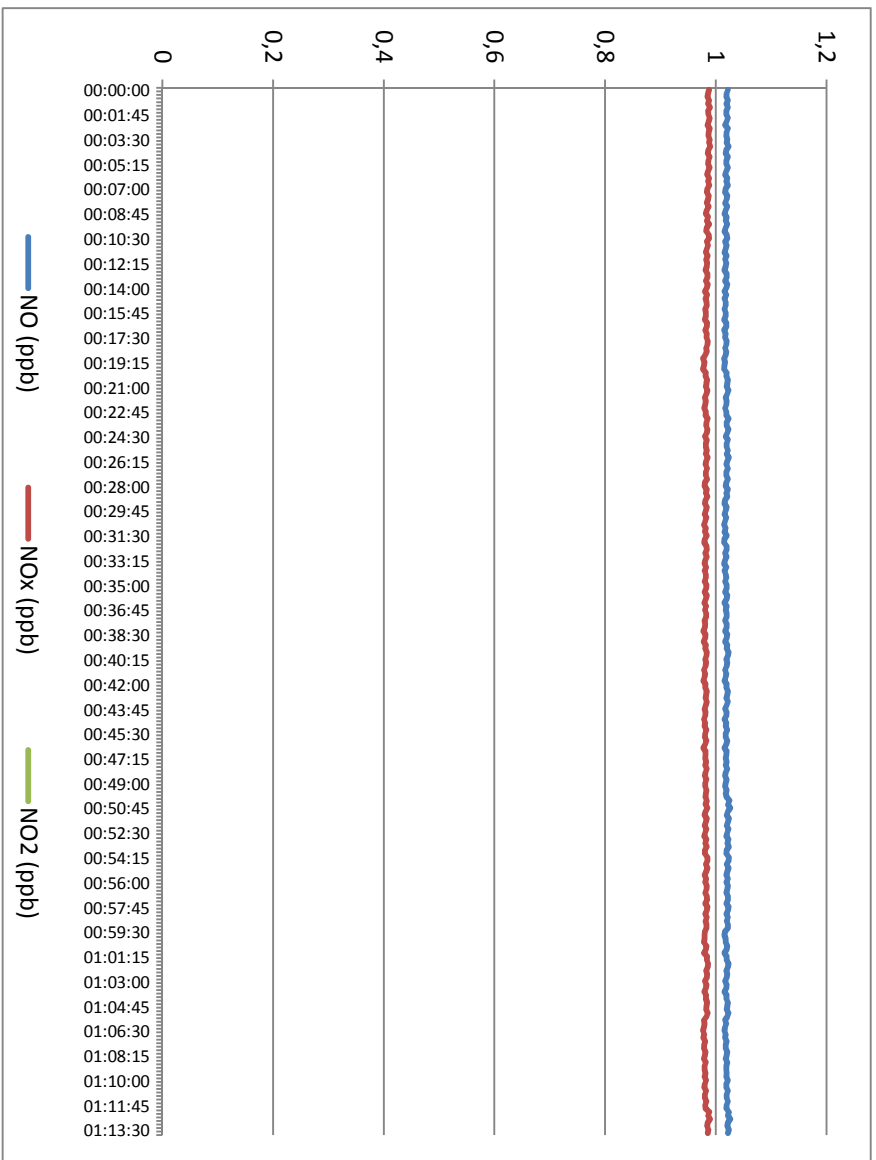


Abbildung 40 FZP-10 10 Monate Messungen 1+2

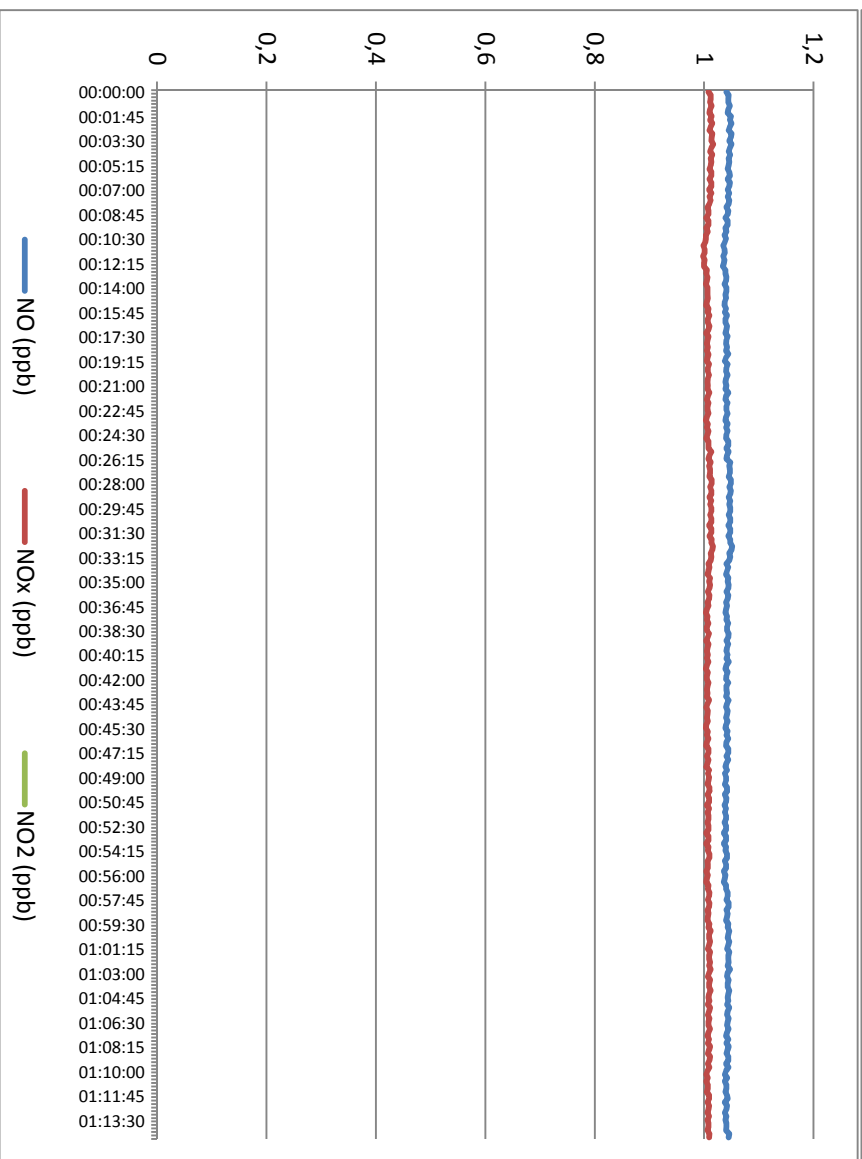
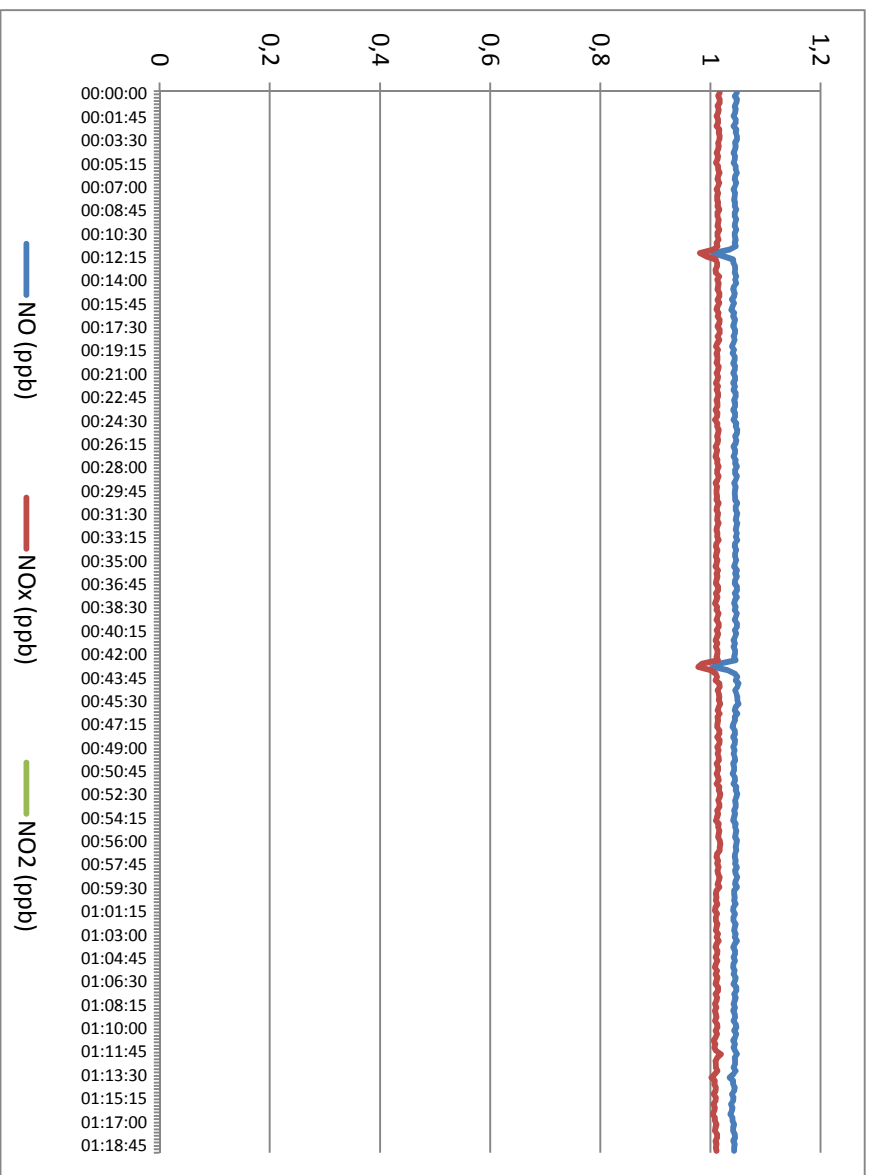


Abbildung 41 FZP-10 11 Monate Messungen 1+2

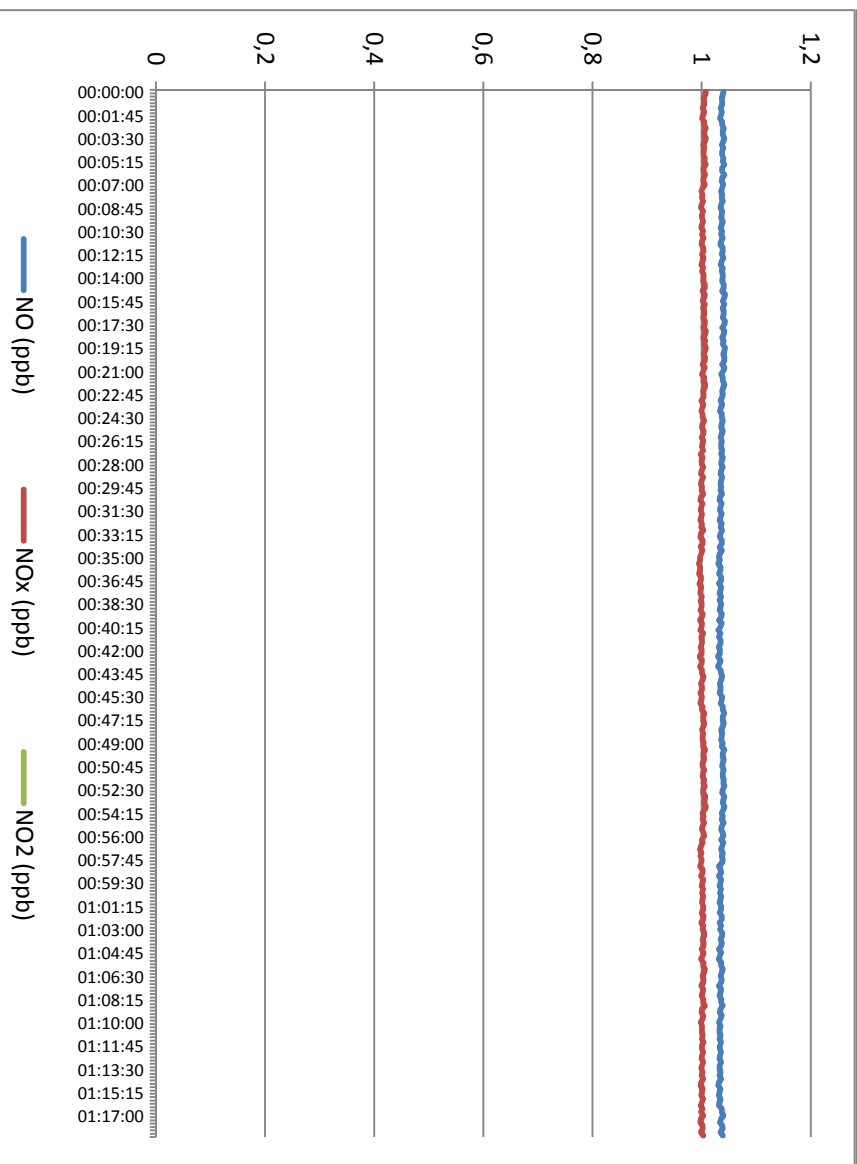
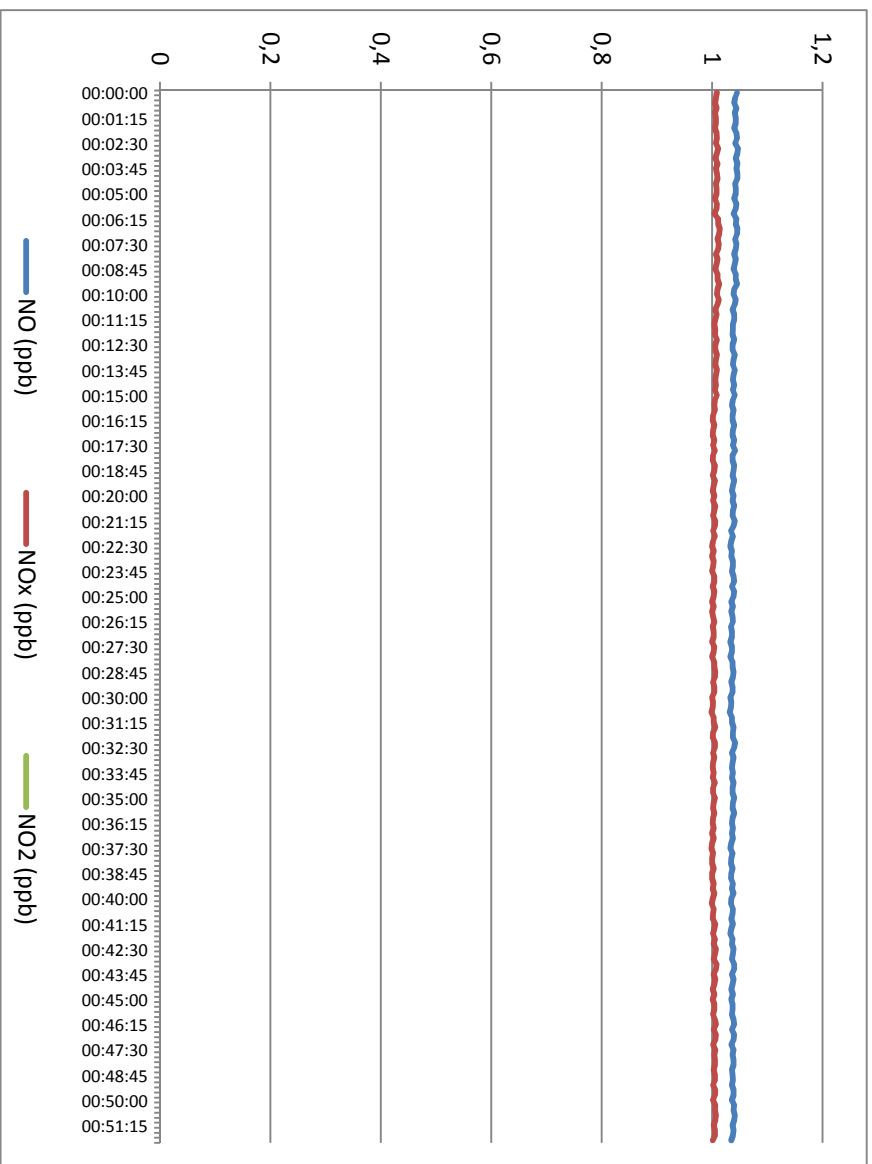


Abbildung 42 FZP-10 nach 12 Monaten Messungen 1+2

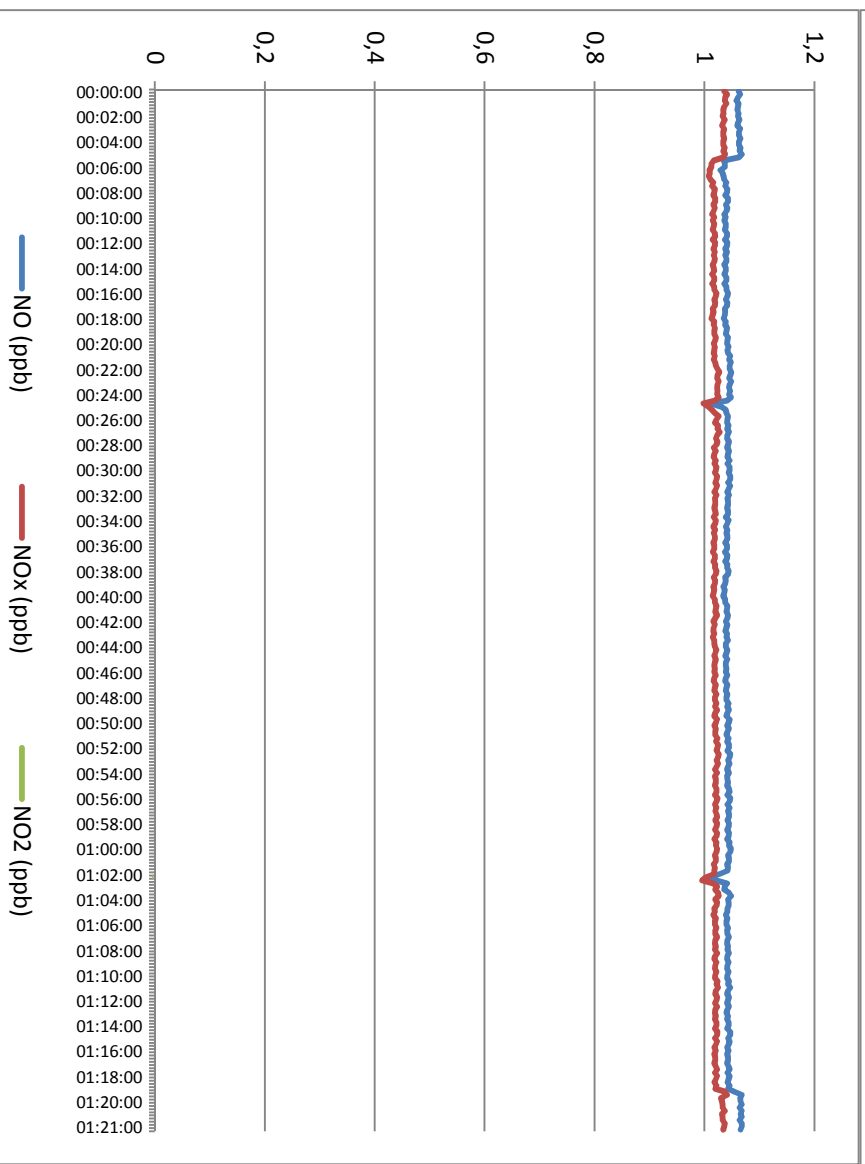
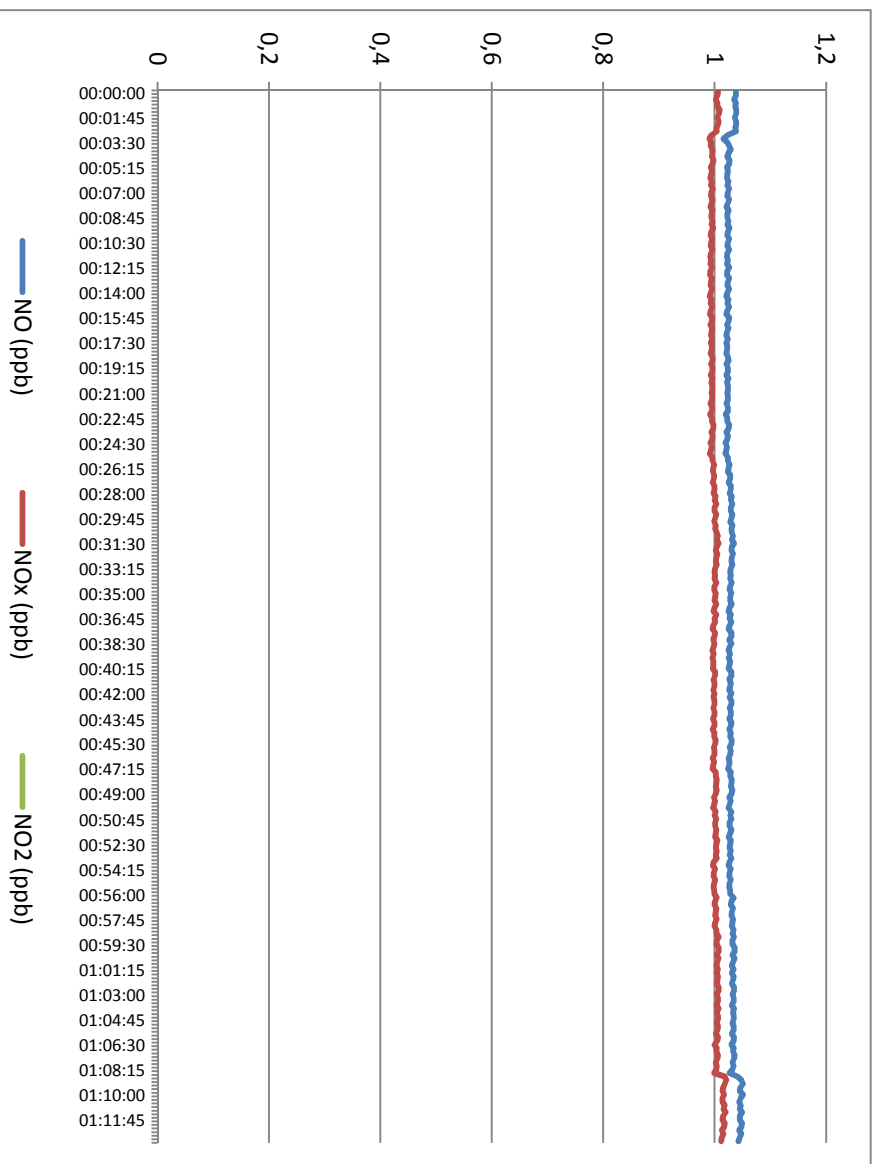


Abbildung 43 FZP-8 nach 12 Monaten Messungen 1+2

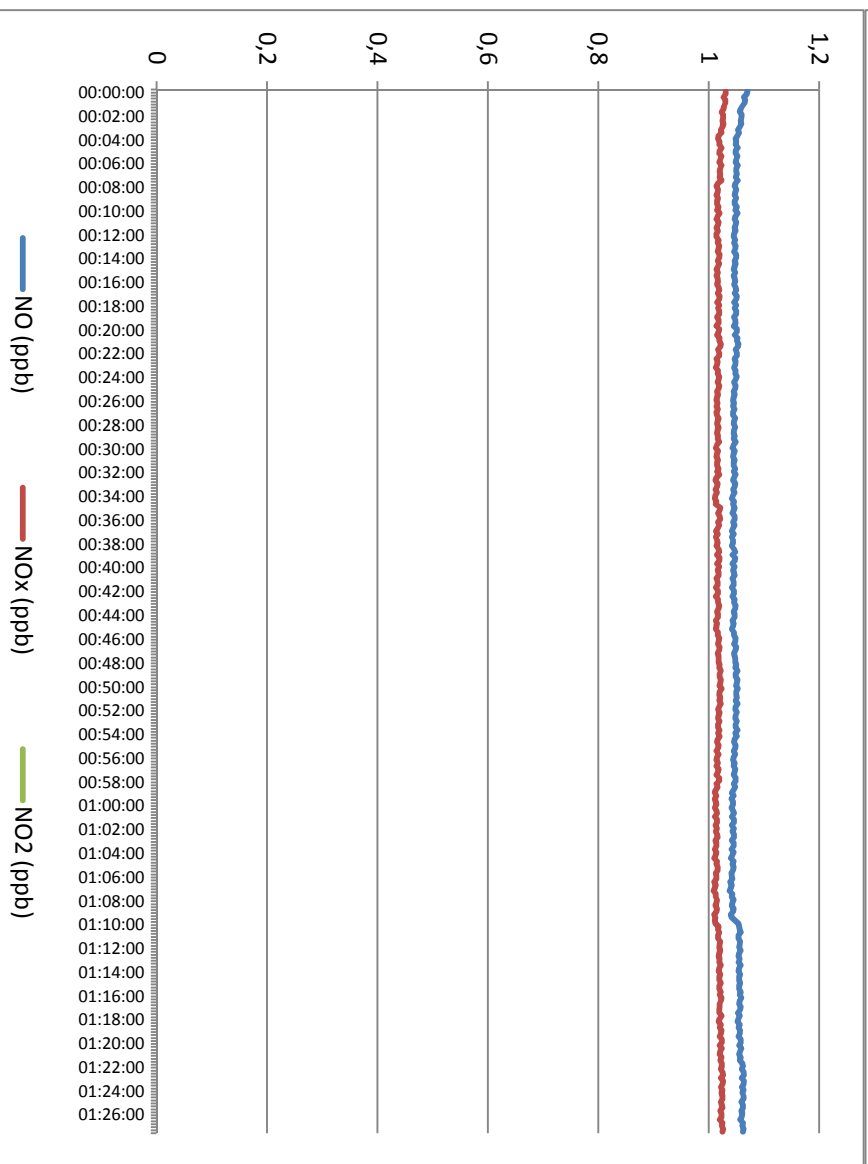
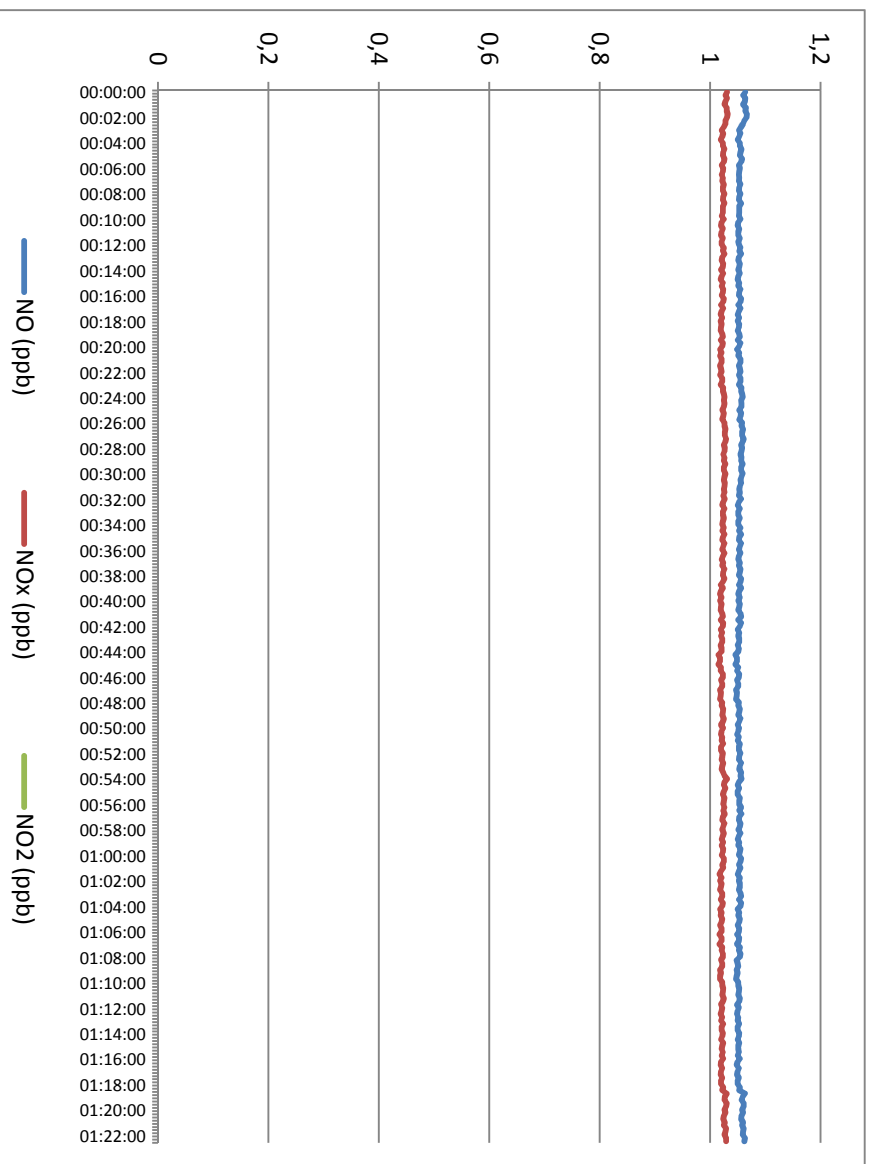


Abbildung 44 FZP-10 nach 13 Monaten Messungen 1+2

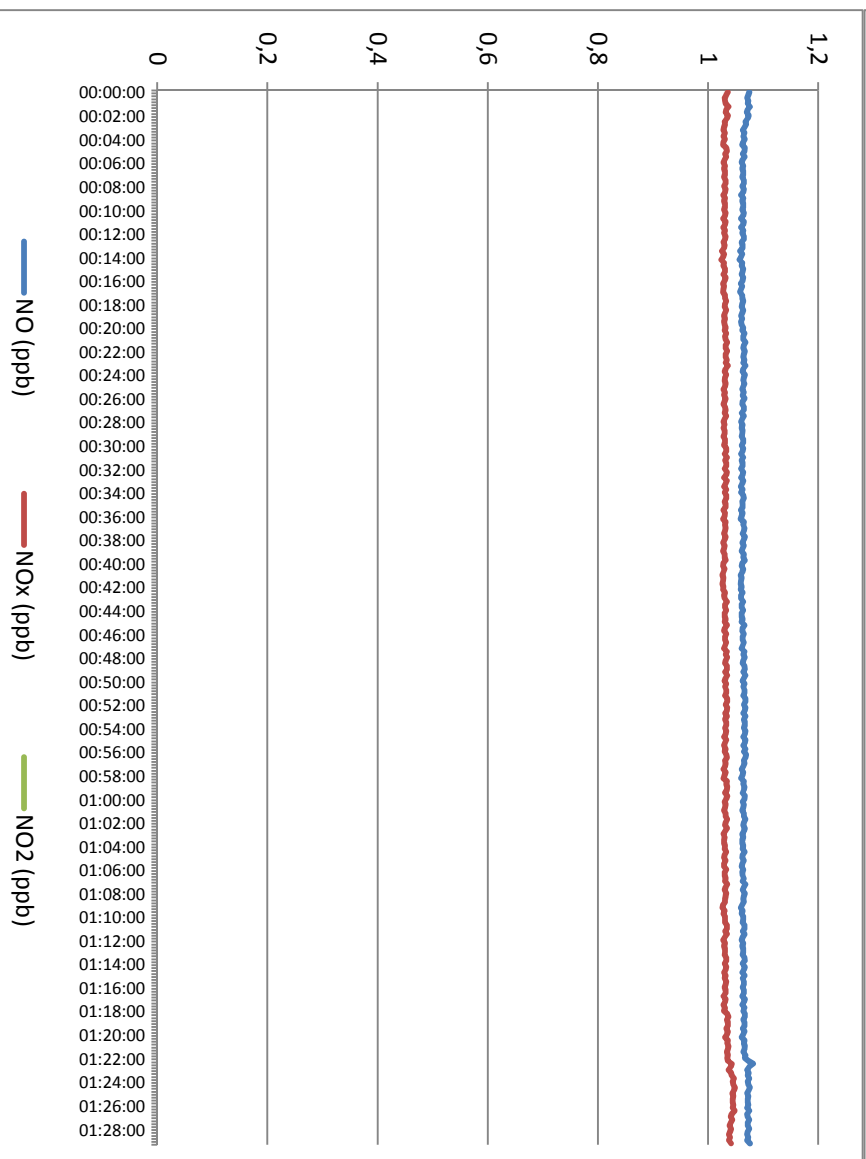
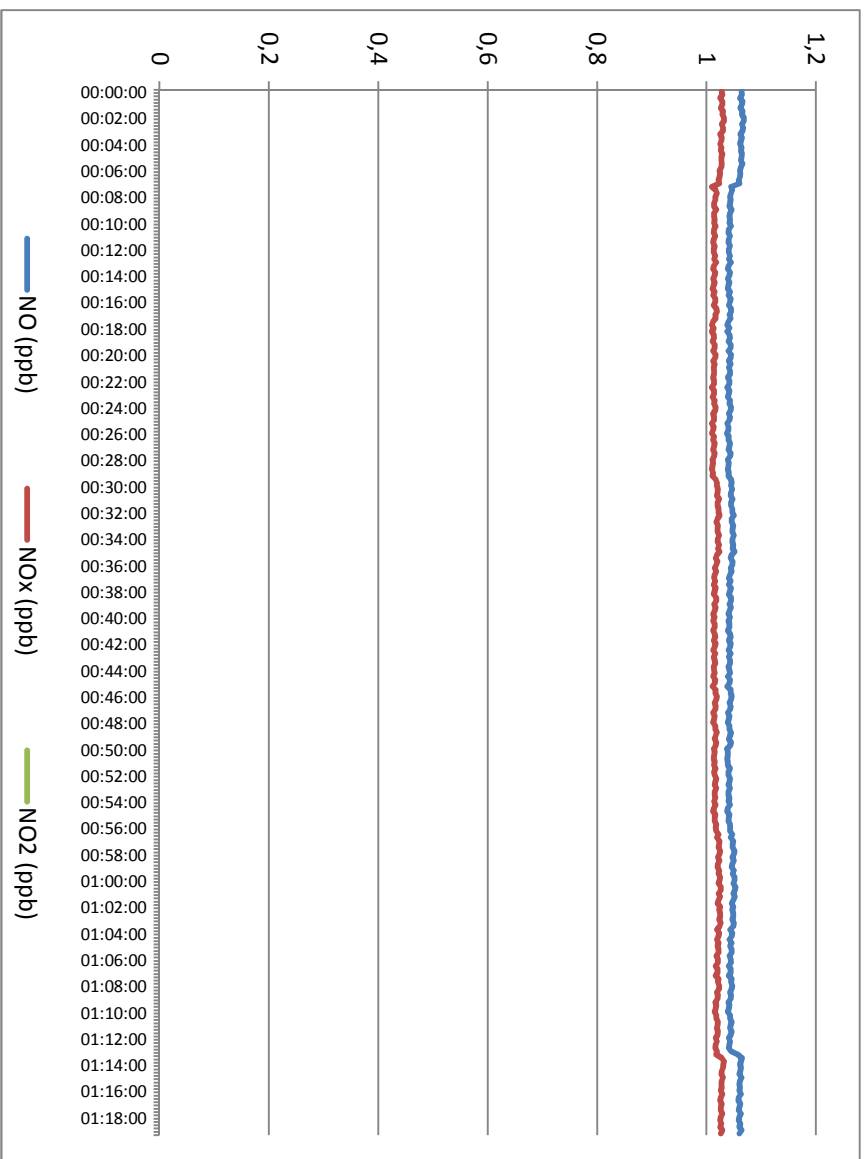


Abbildung 45 FZP-10 nach 15 Monaten Messungen 1+2

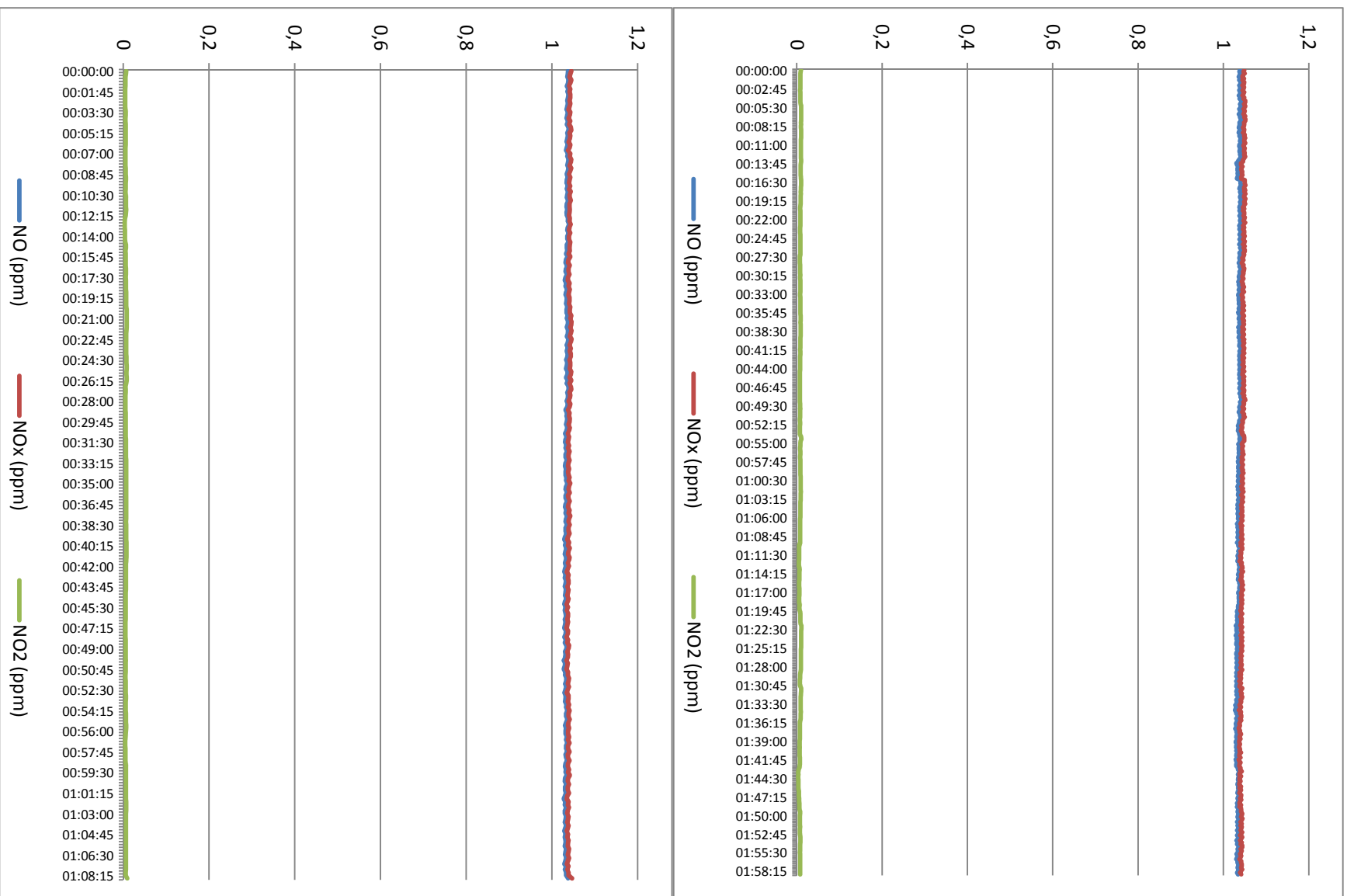


Abbildung 46 FZP-10 nach 16 Monaten Messungen 1+2

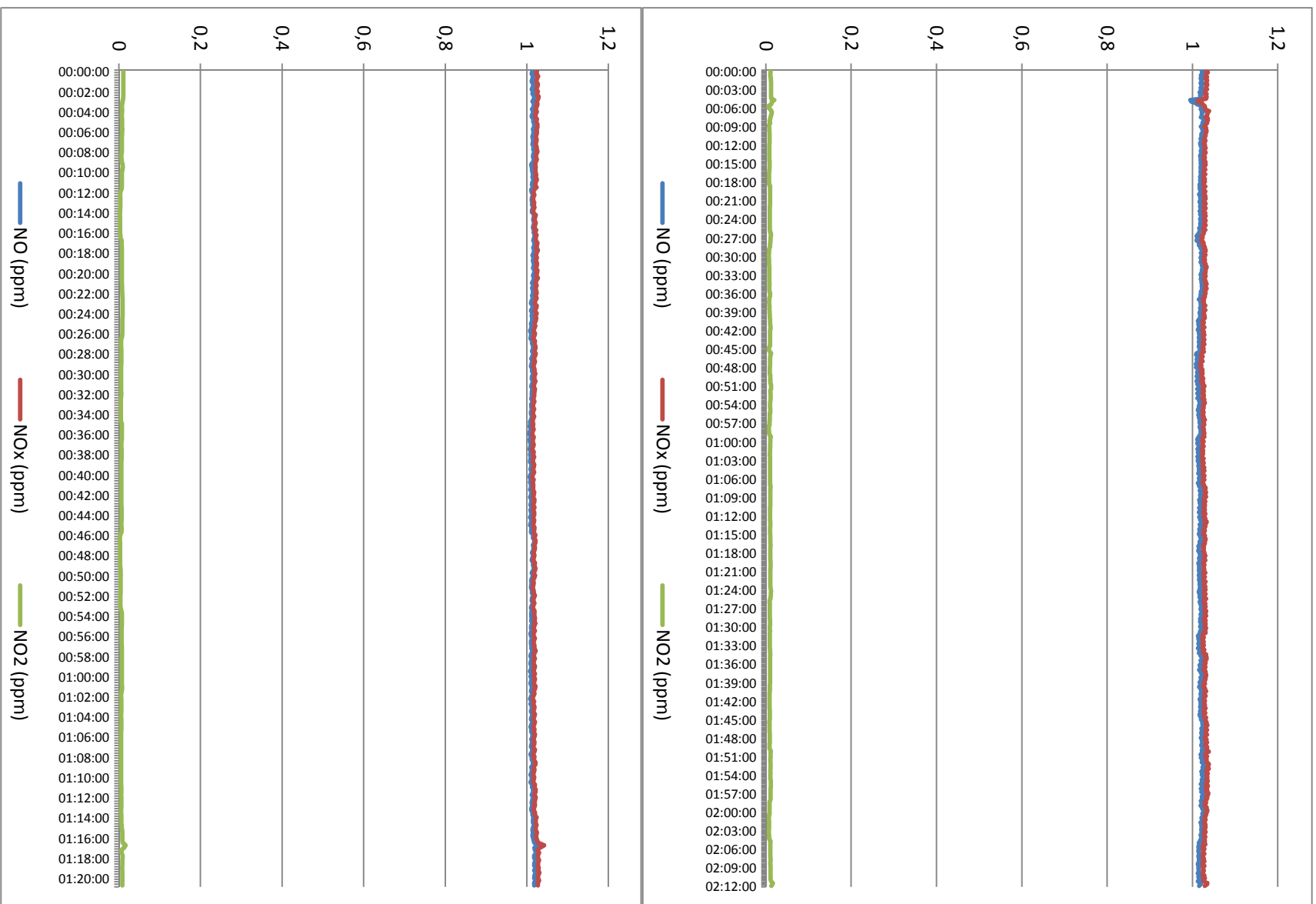


Abbildung 47 FZP-10 nach 18 Monaten Messungen 1+2

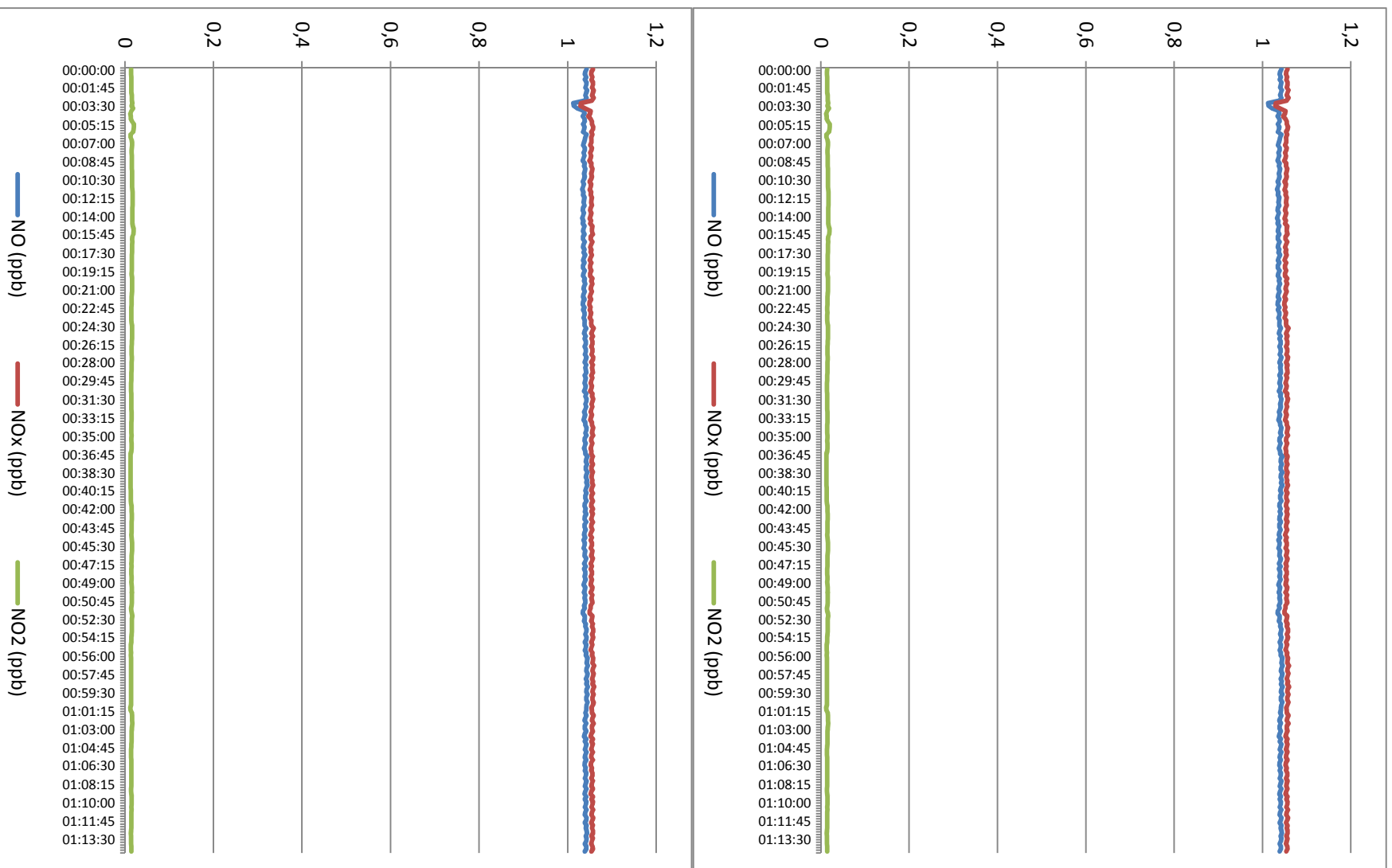


Abbildung 48 FZP-10 nach 19 Monaten Messungen 1+2

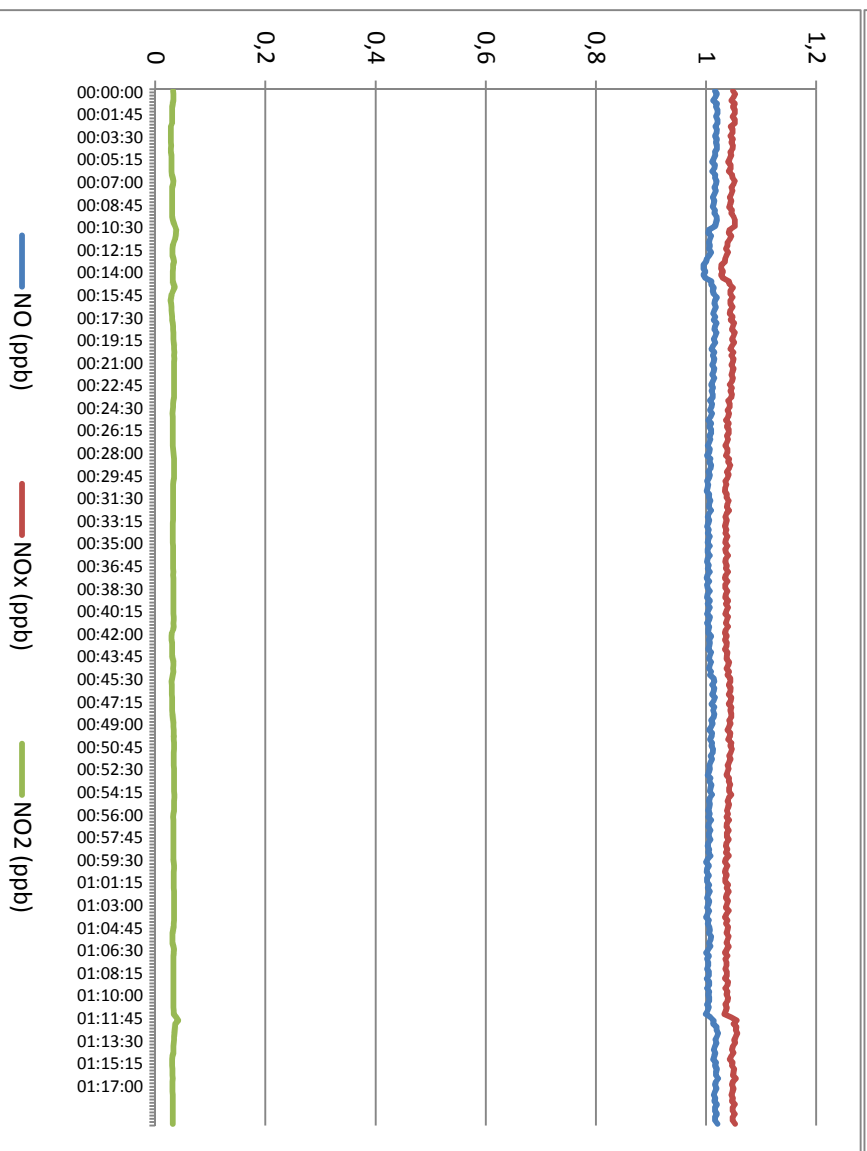
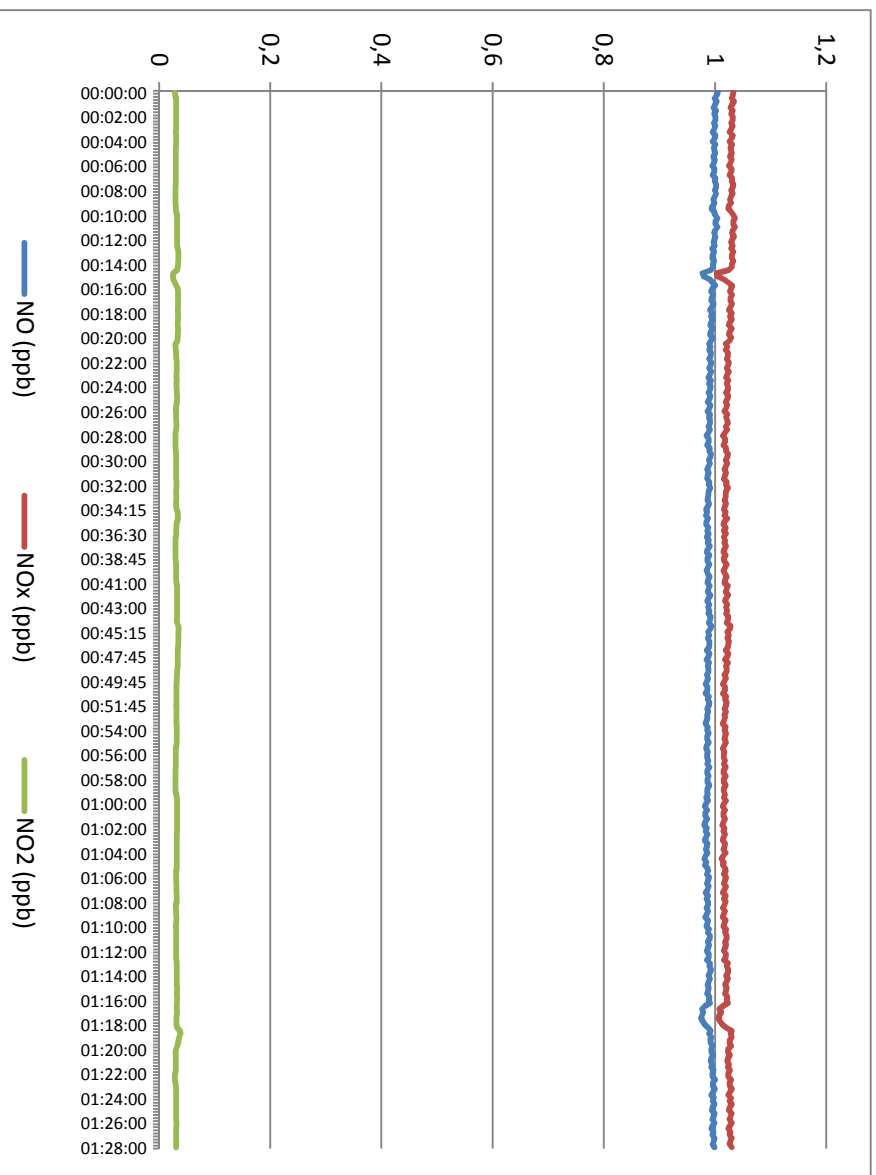


Abbildung 49 FZP-8 nach 19 Monaten Messungen 1+2

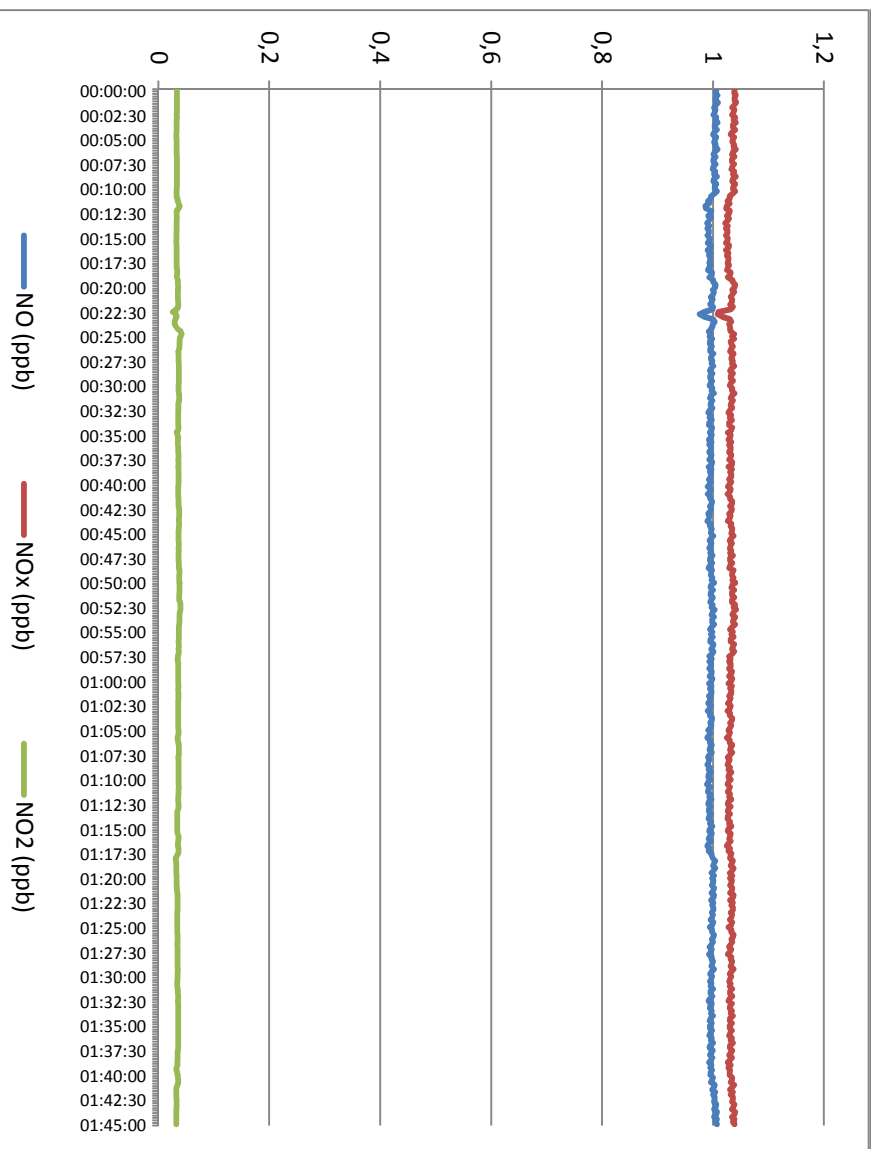
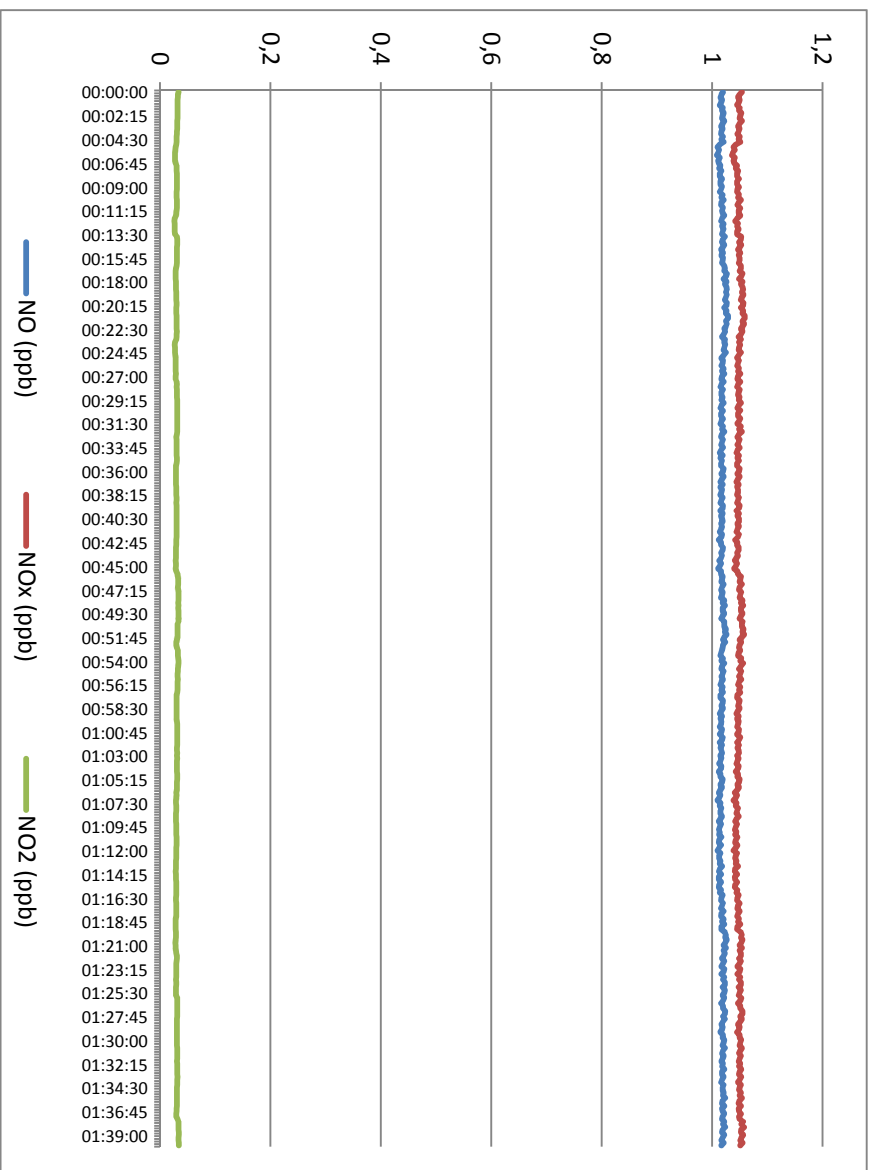


Abbildung 50 FZP-10 nach 20 Monaten Messungen 1+2

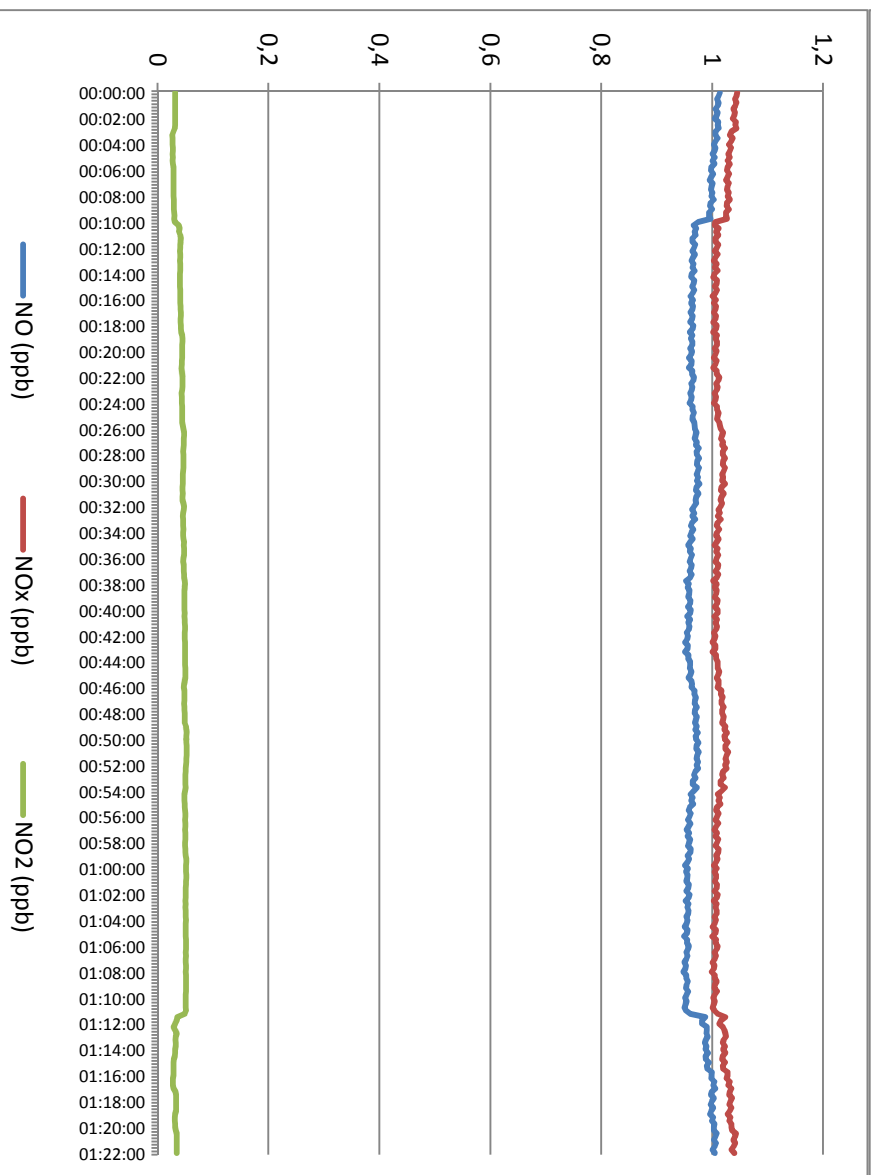
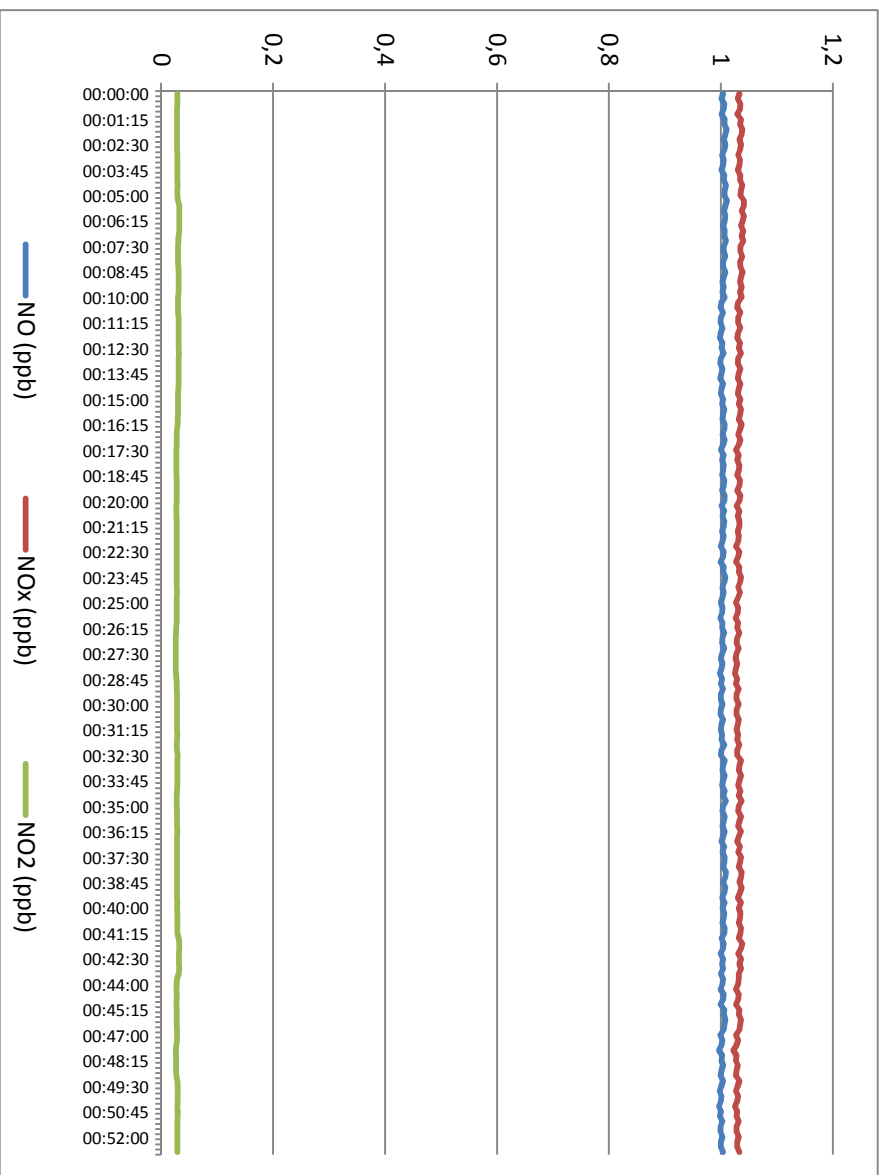


Abbildung 51 FZP-10 nach 21 Monaten Messungen 1+2

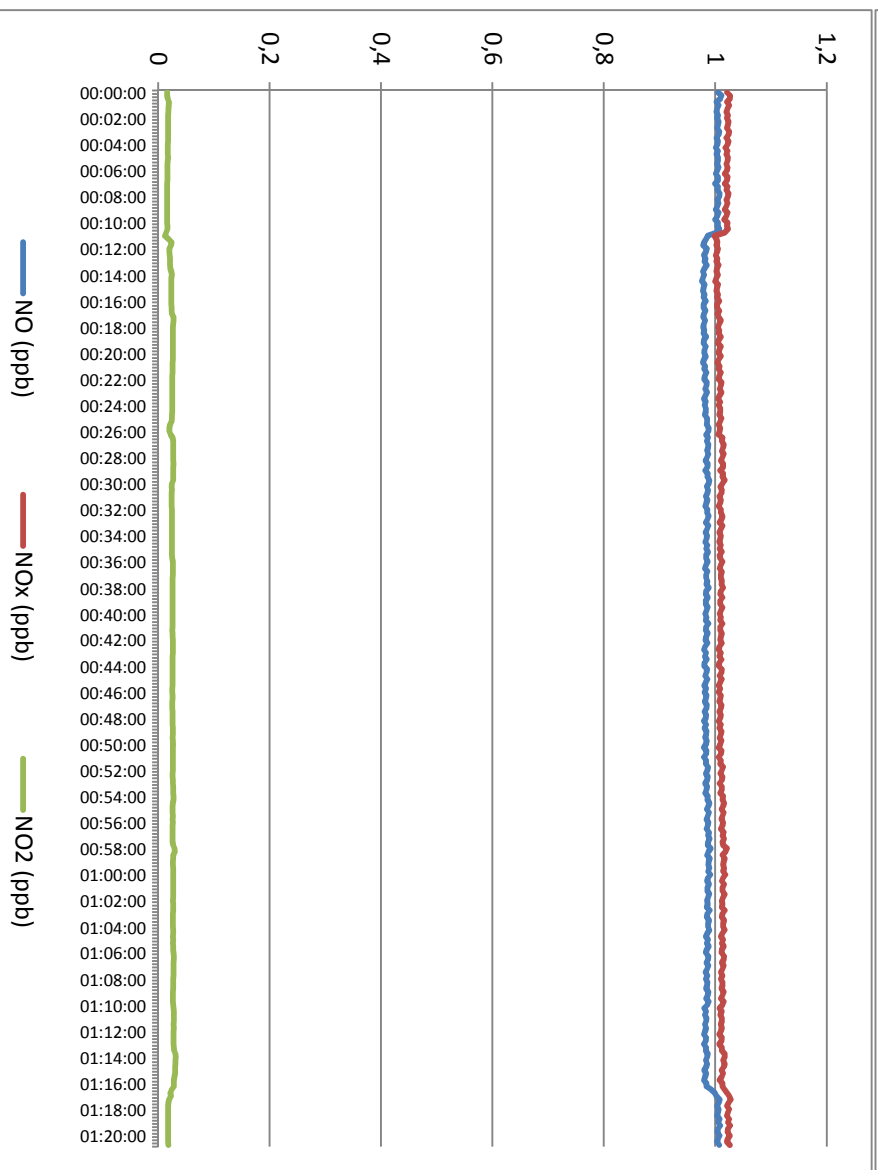
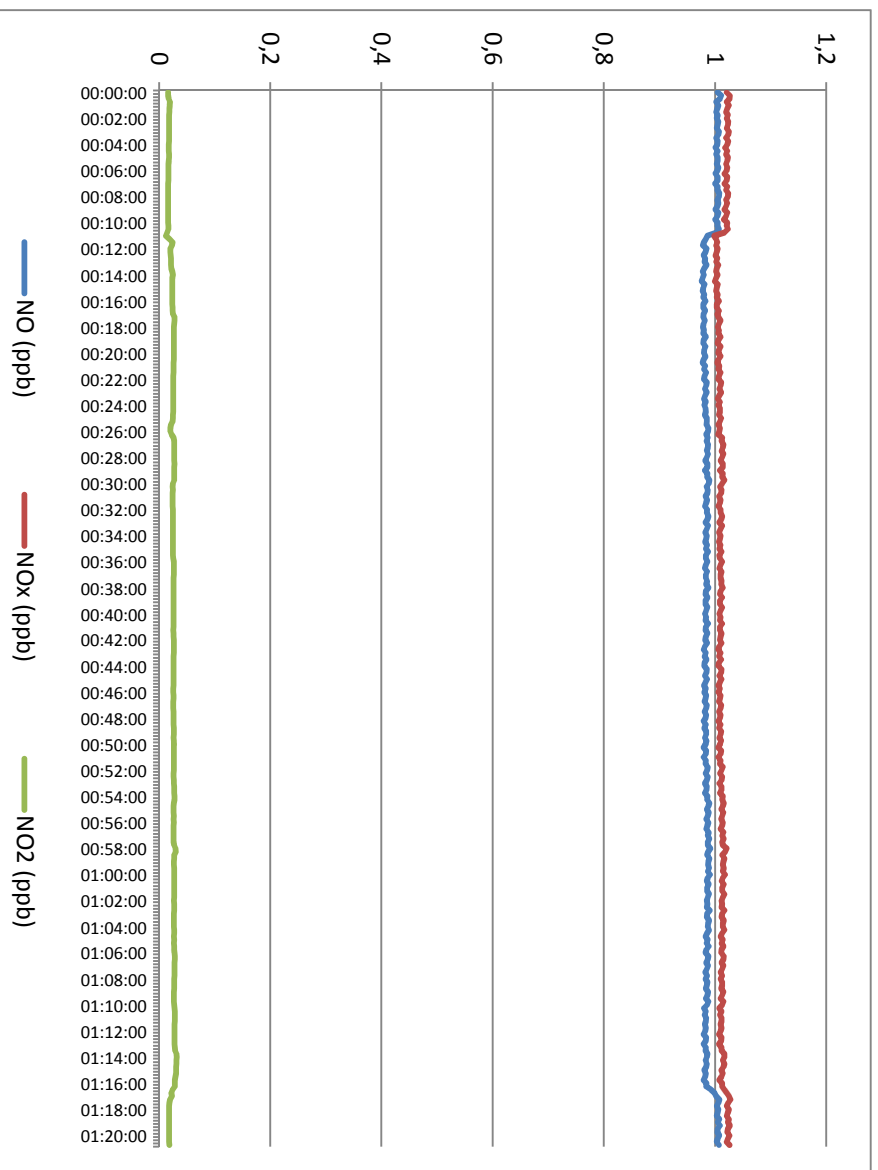


Abbildung 52 FZP-10 nach 21,5 Monaten Messungen 1+2

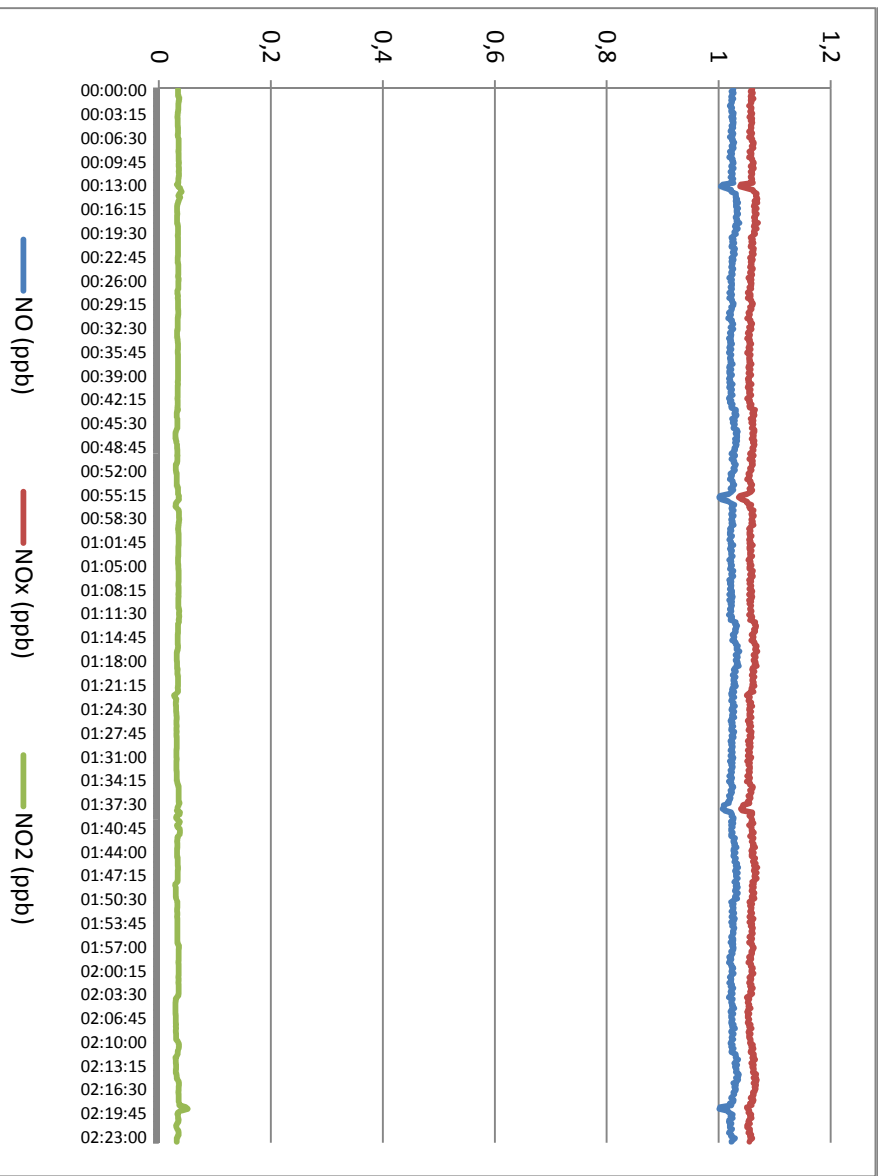
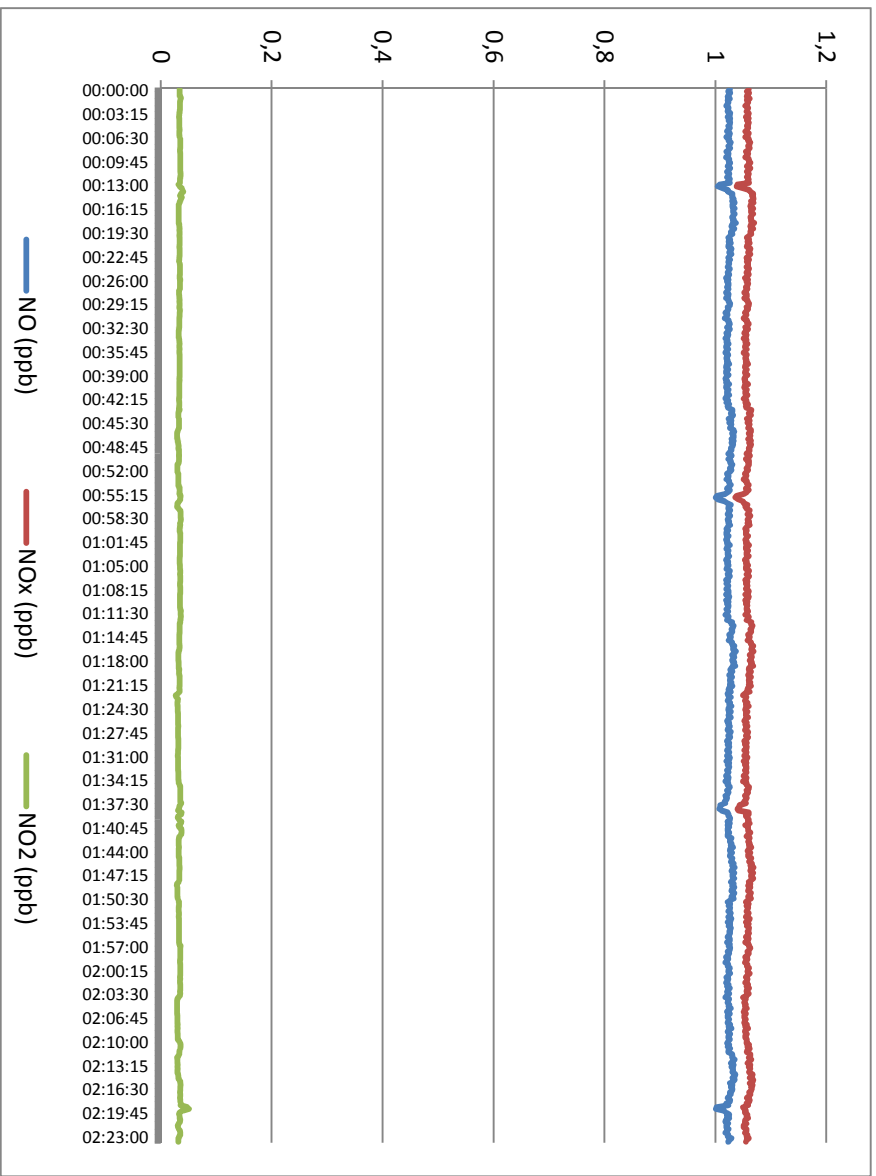


Abbildung 53 FZP-10 nach 22 Monaten Messungen 1+2

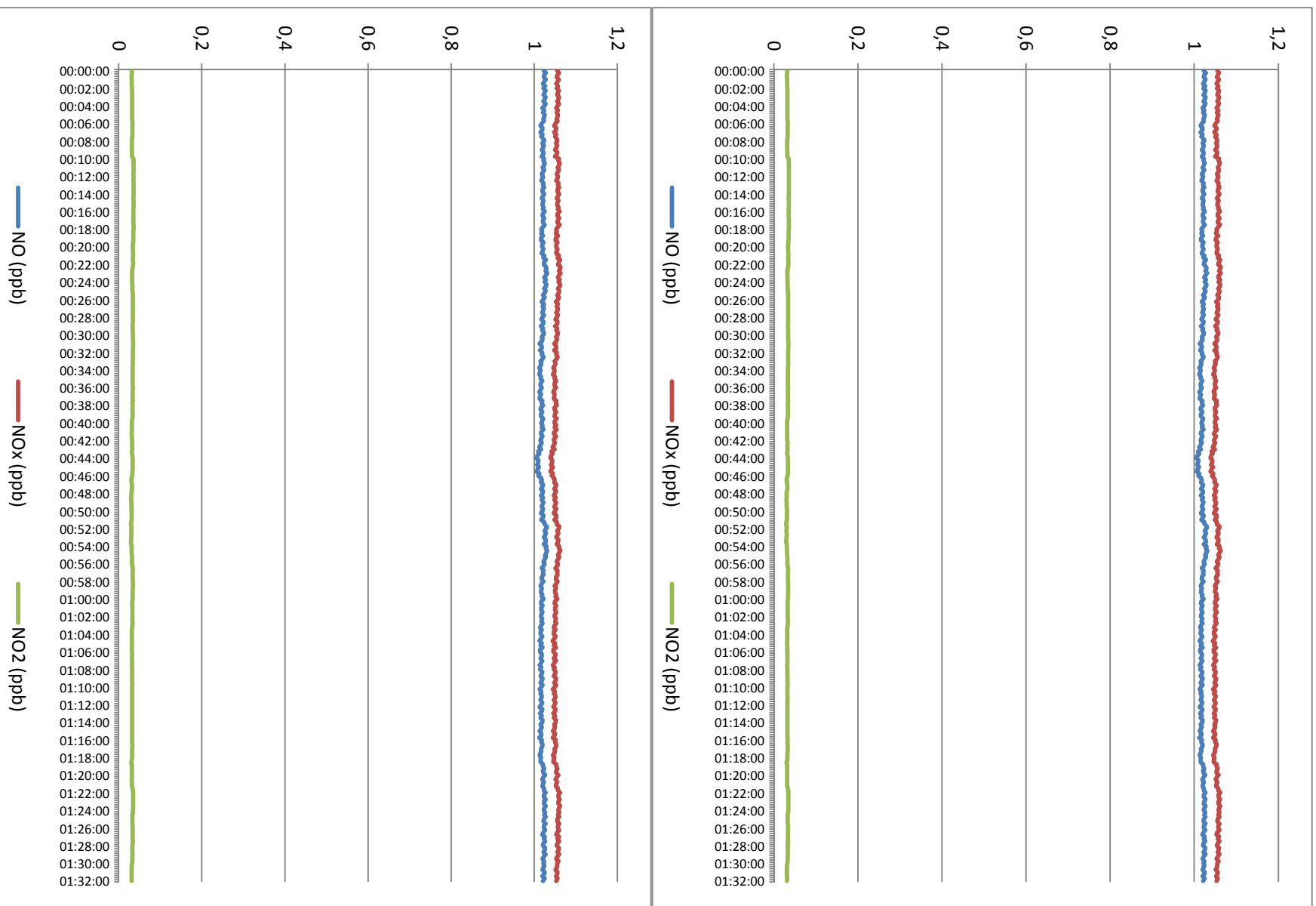


Abbildung 54 FZP-8 nach 22 Monaten Messungen 1+2

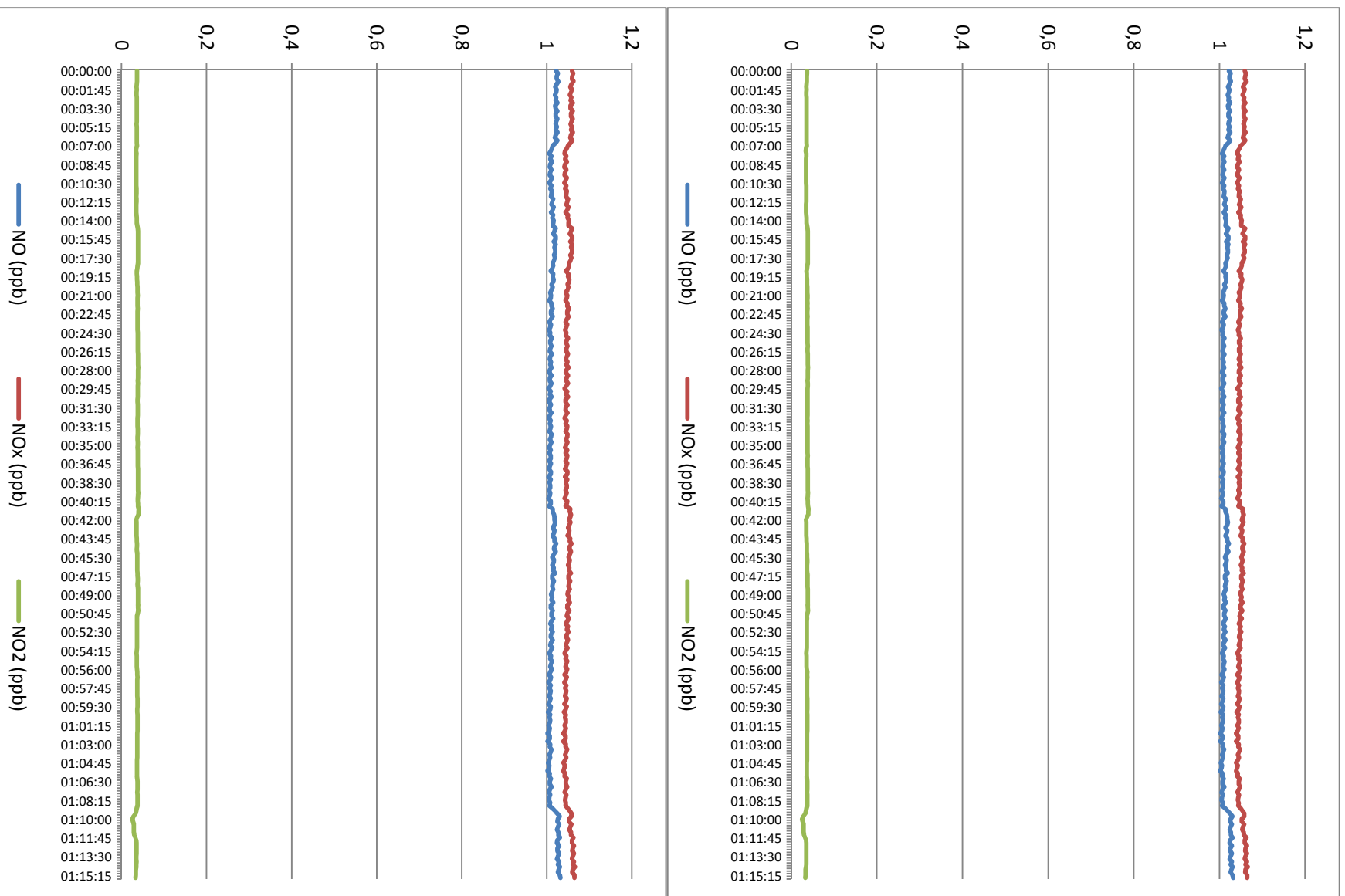


Abbildung 55 FZP-10 nach 23 Monaten Messungen 1+2

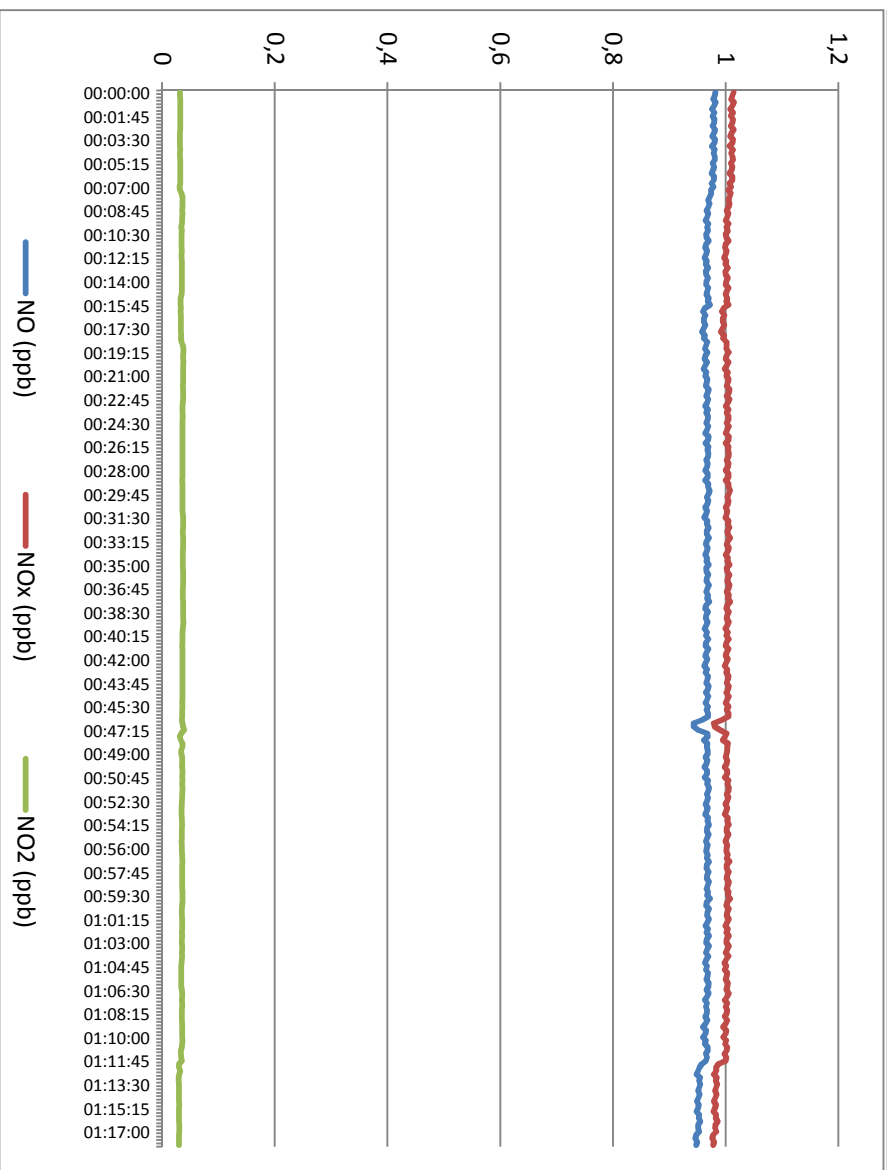
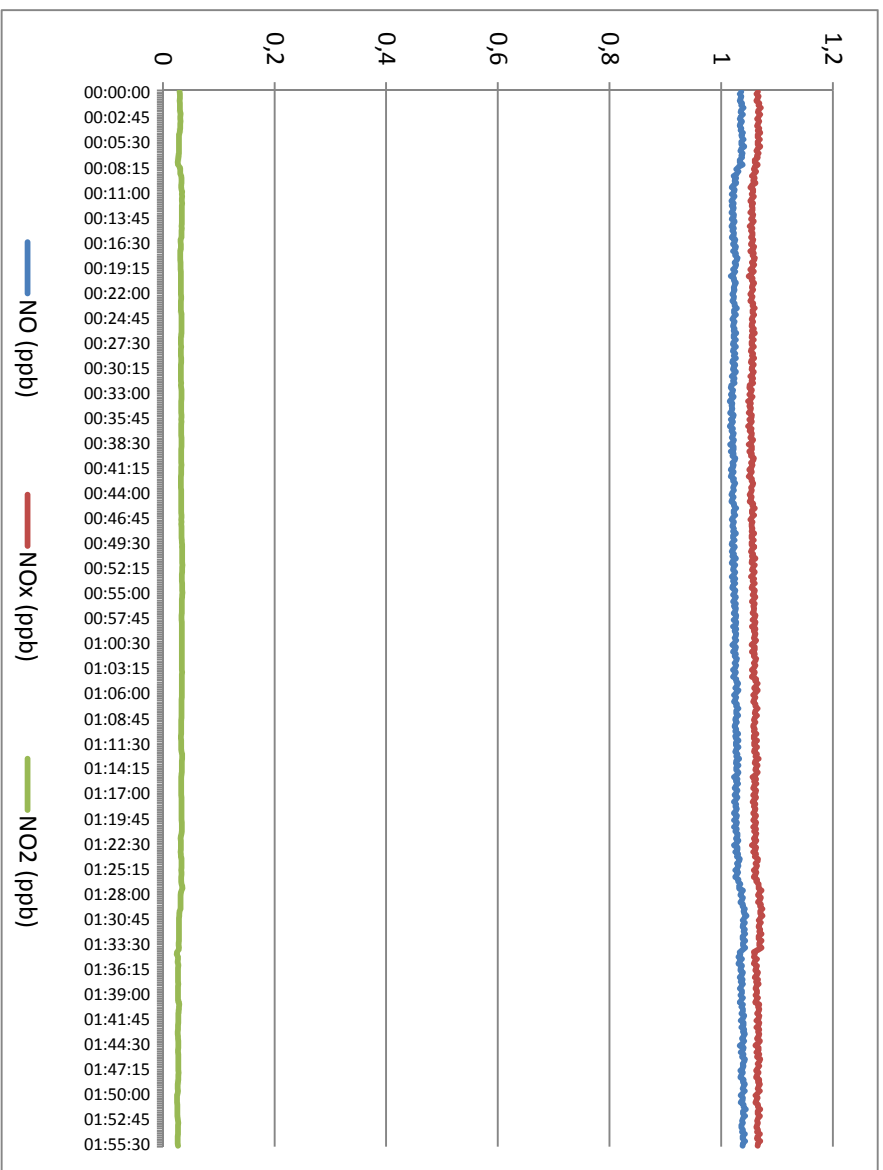


Abbildung 56 FZP-10 nach 24 Monaten Messungen 1+2

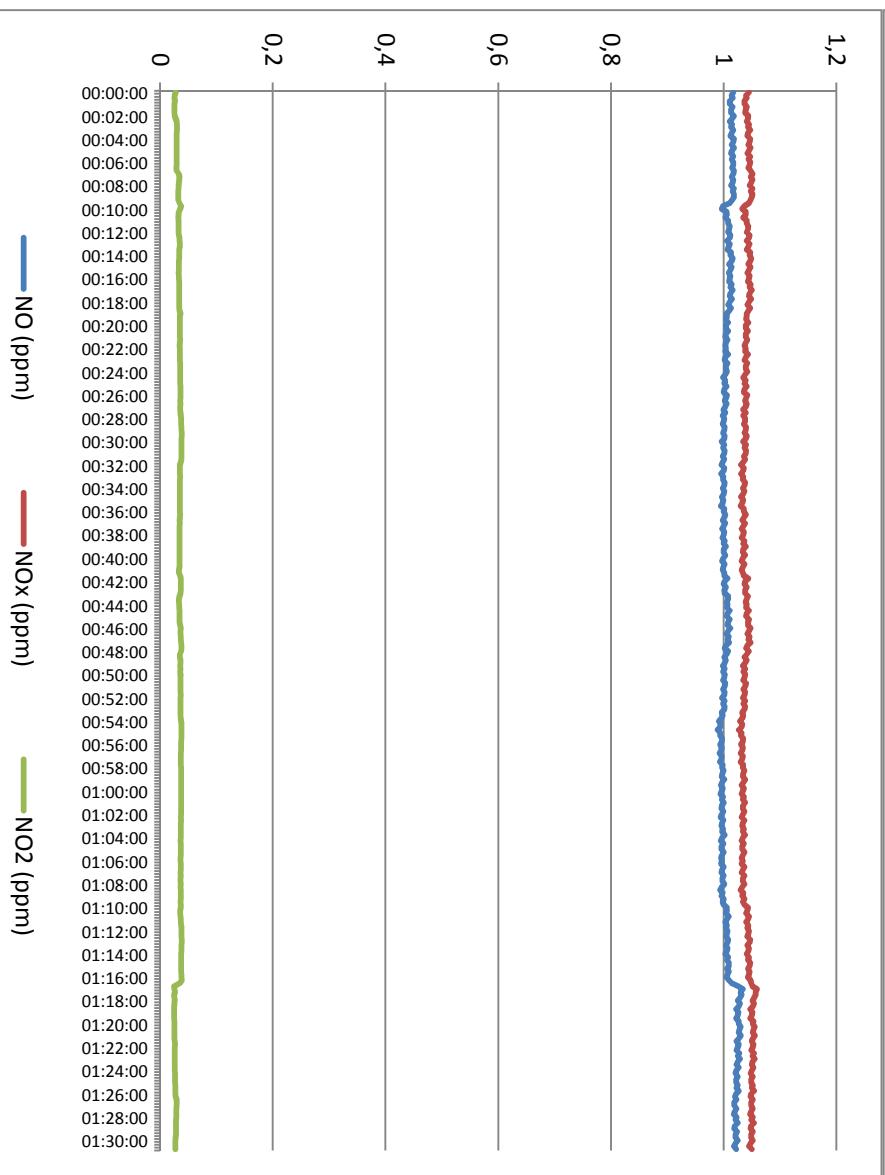
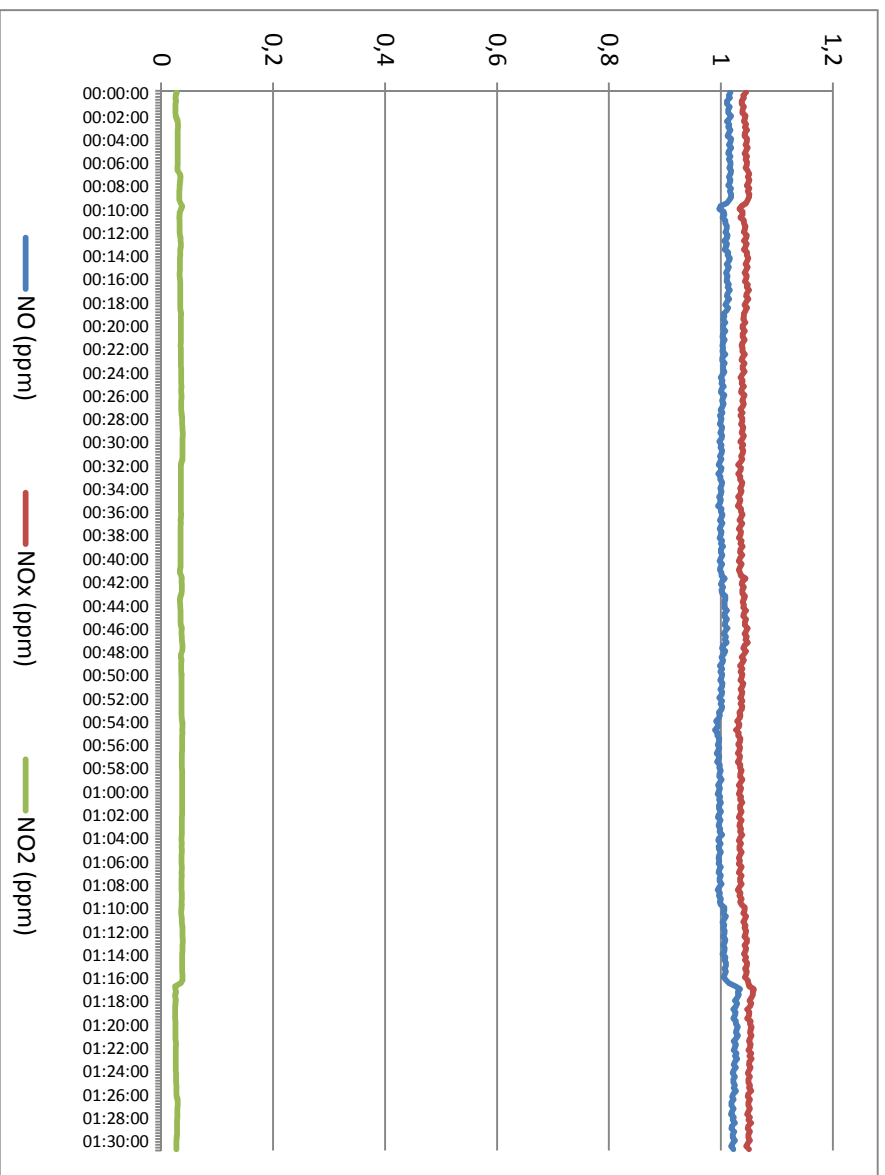


Abbildung 57 FZP-8 nach 24 Monaten Messungen 1+2

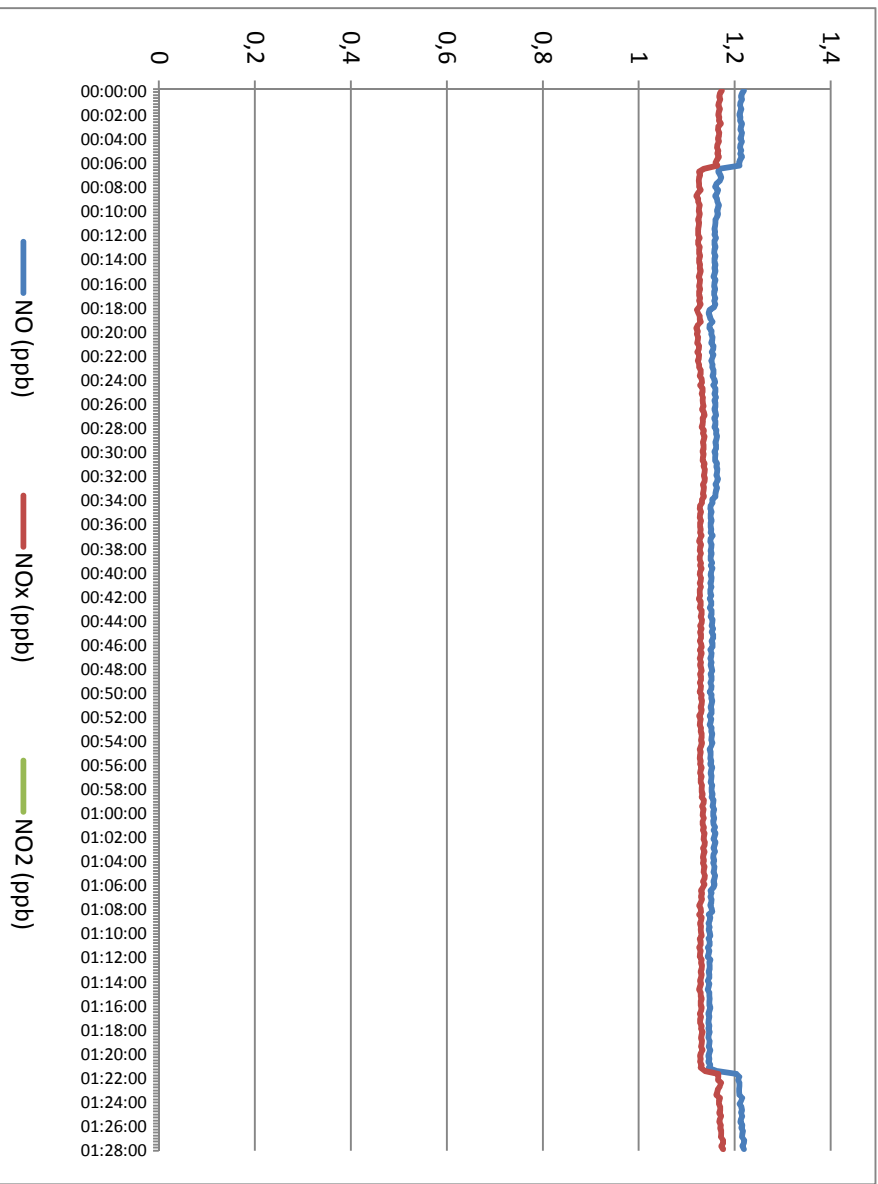
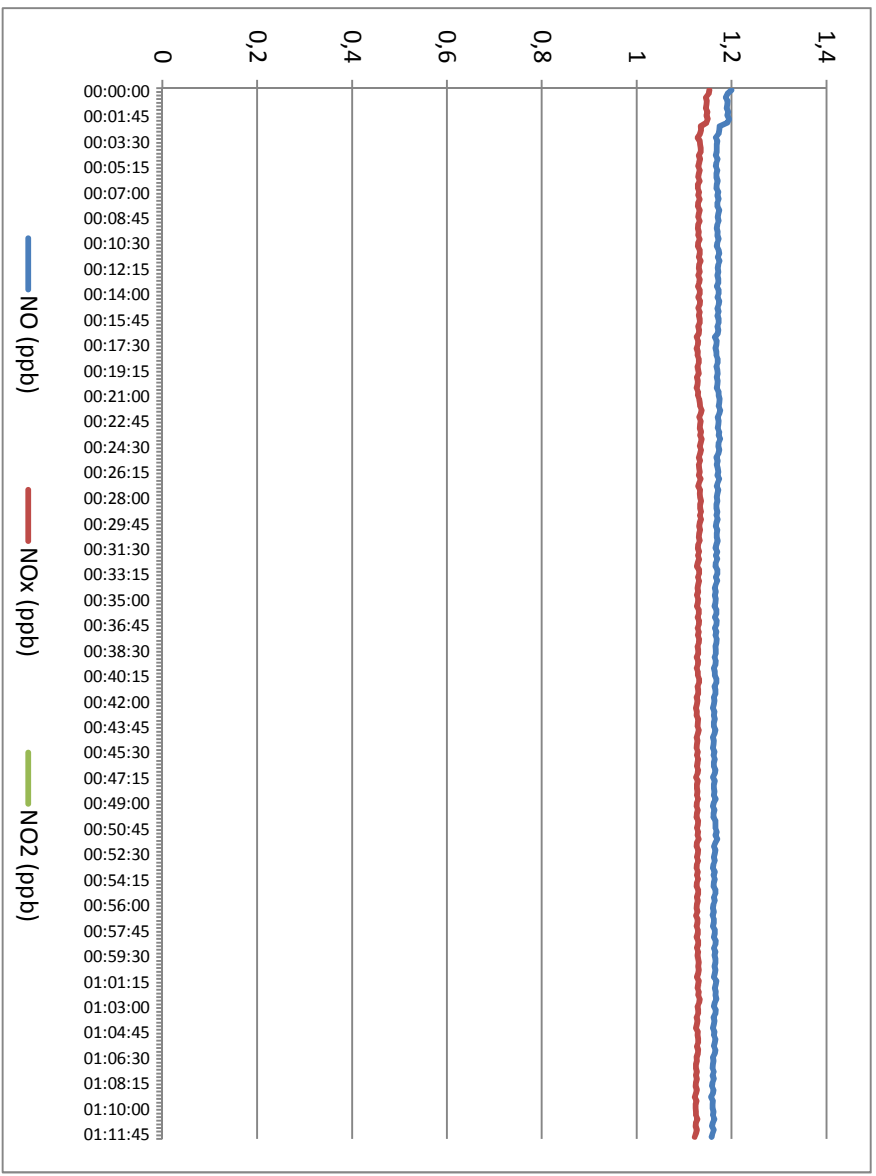


Abbildung 58 Messungen nach 100 h Xe-WOM-Vorbewitterung Messungen 1+2

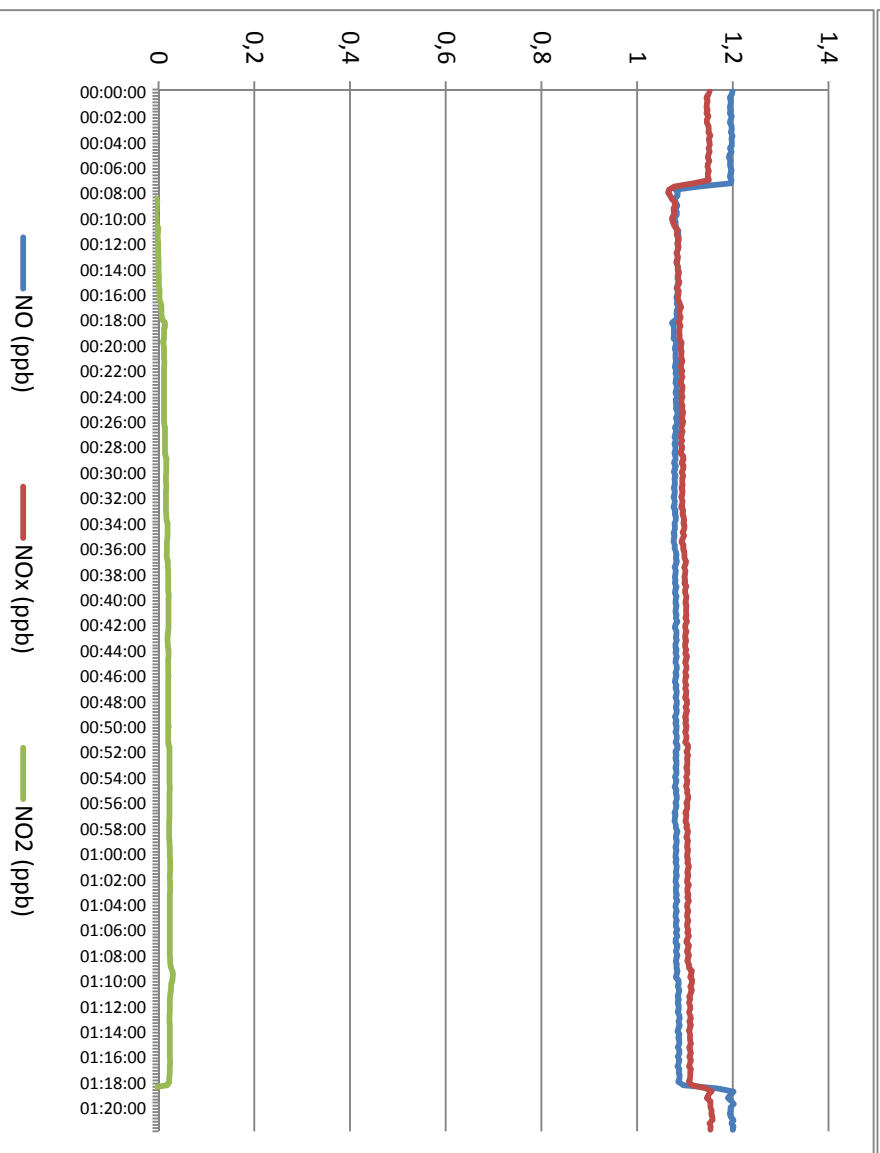
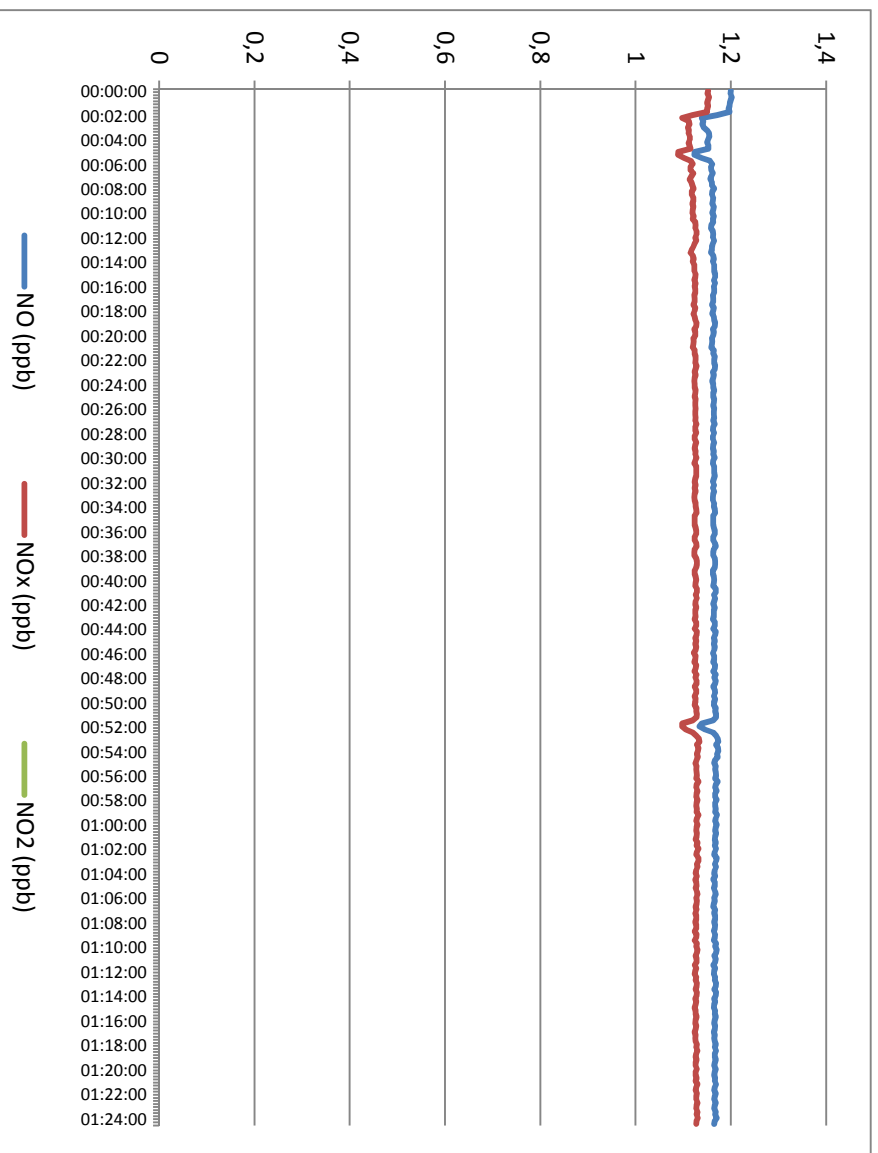


Abbildung 59 Messungen nach 200 h Xe-WOM-Vorbewitterung Messungen 1+2

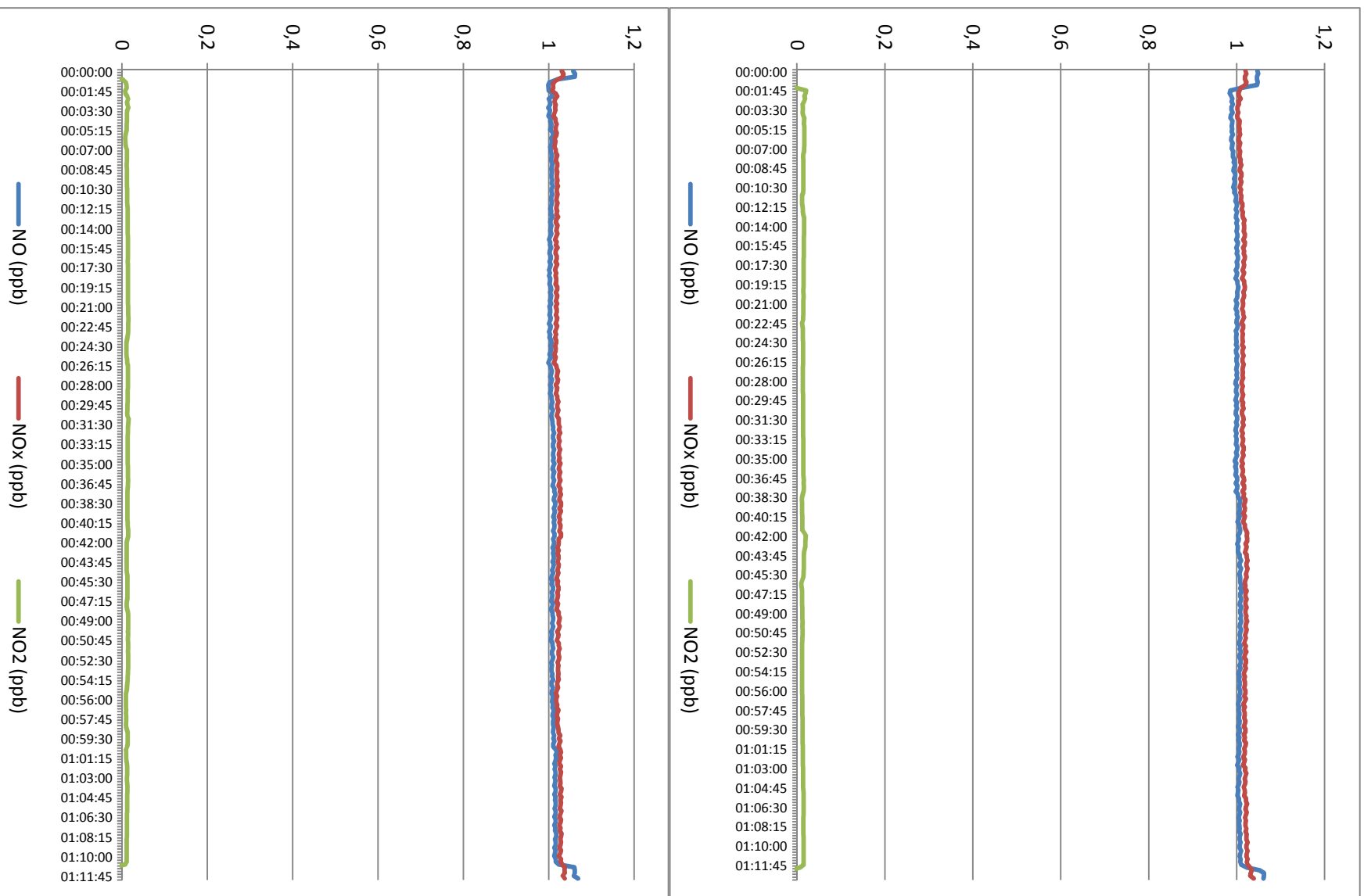


Abbildung 60 Messungen nach 400 h Xe-WOM-Bewitterung Messungen 1+2

8.2 Messungen nach CEN-Methodik

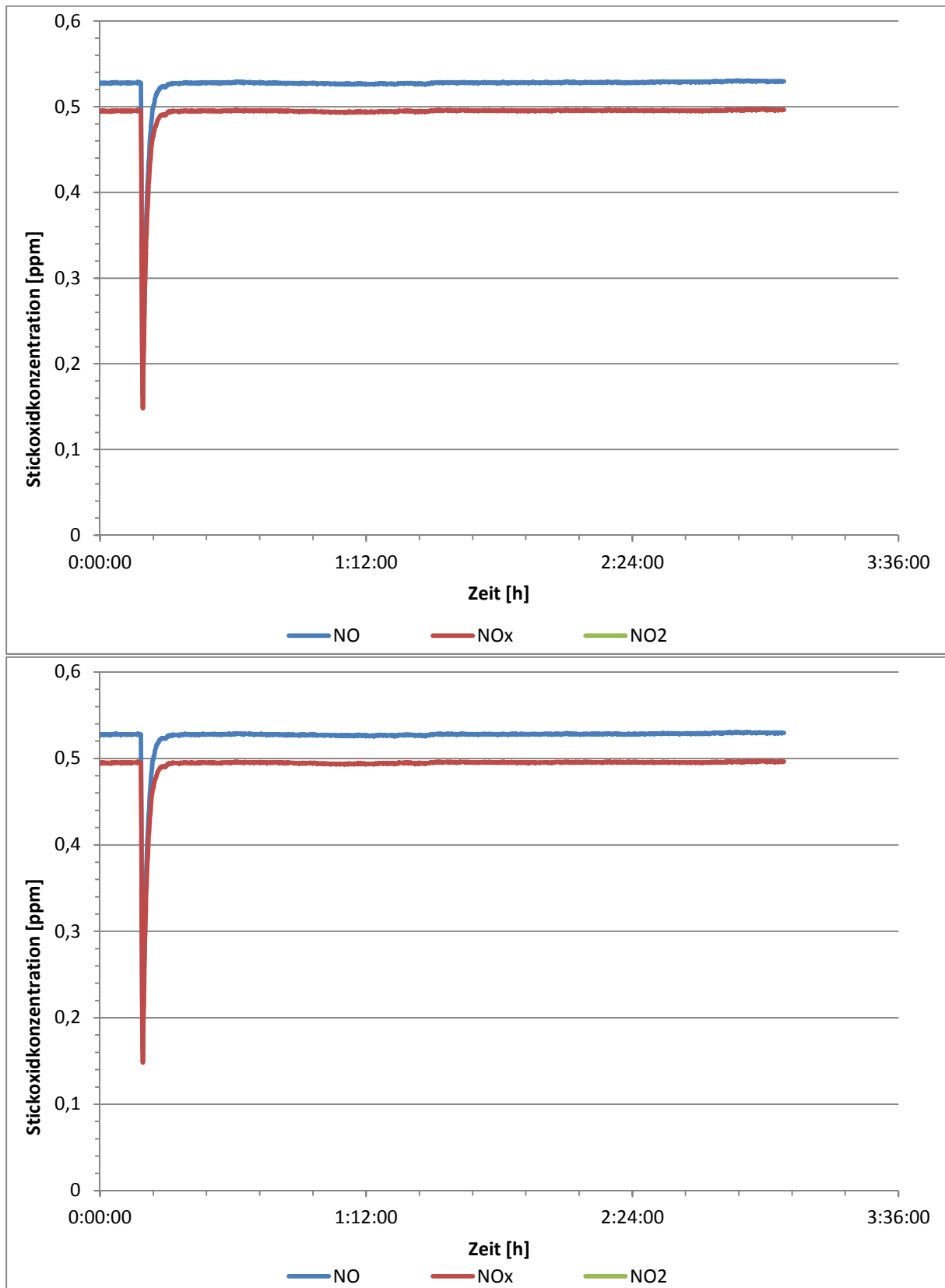


Abbildung 61 LSW-8 unbewittert Messungen 1+2

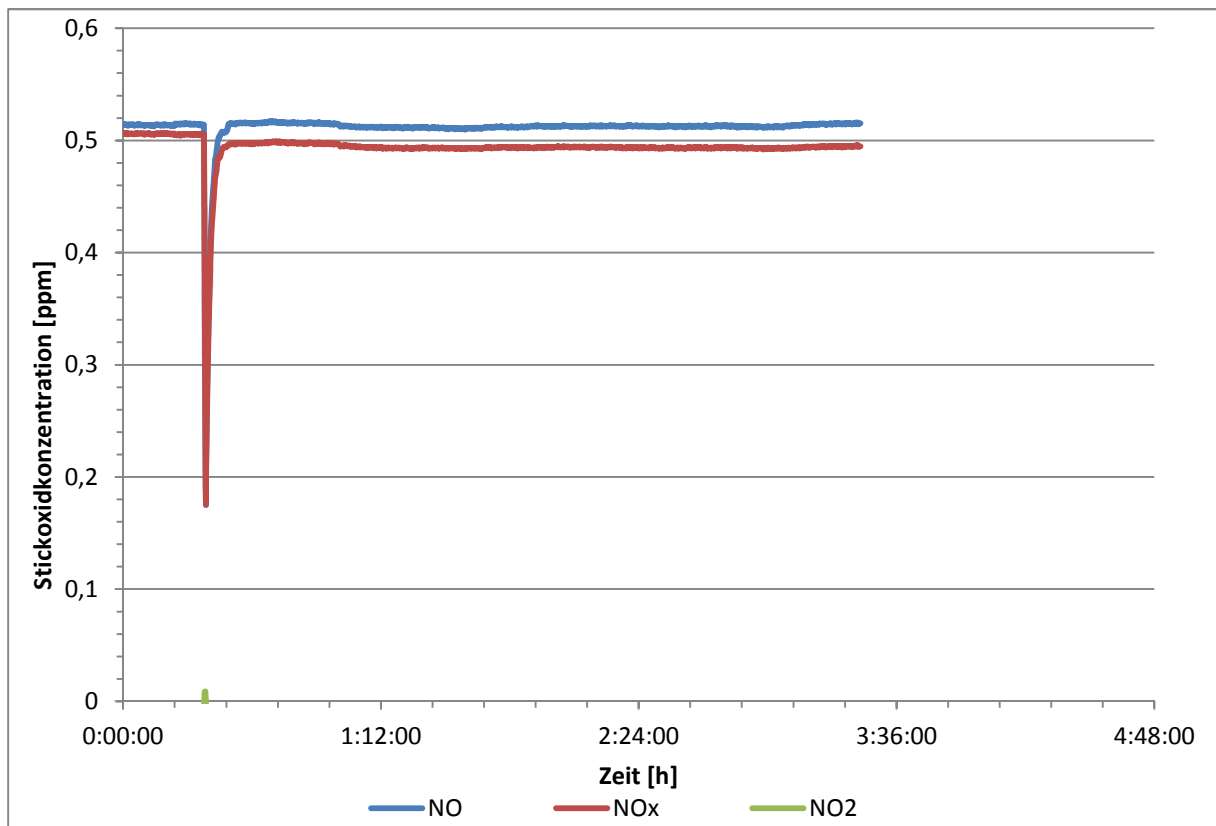
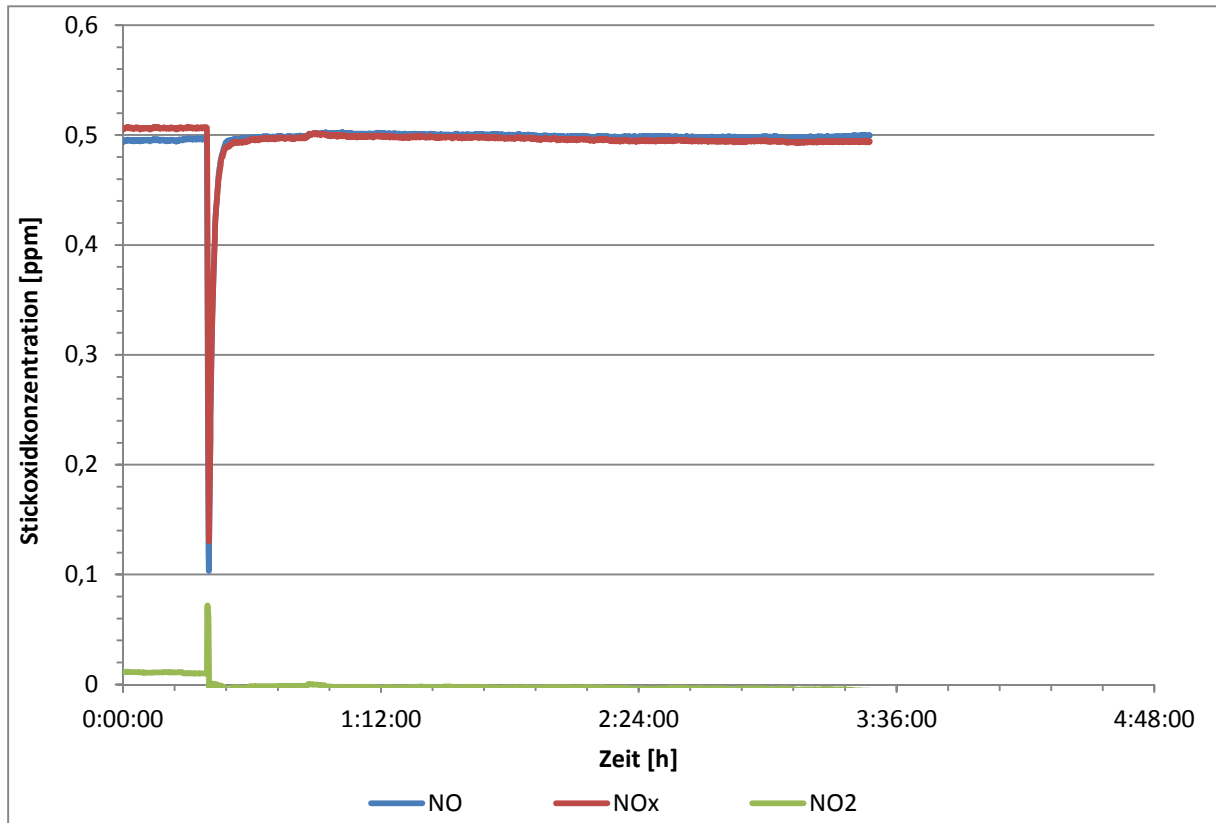


Abbildung 62 LSW-10 unbewittert Messungen 1+2

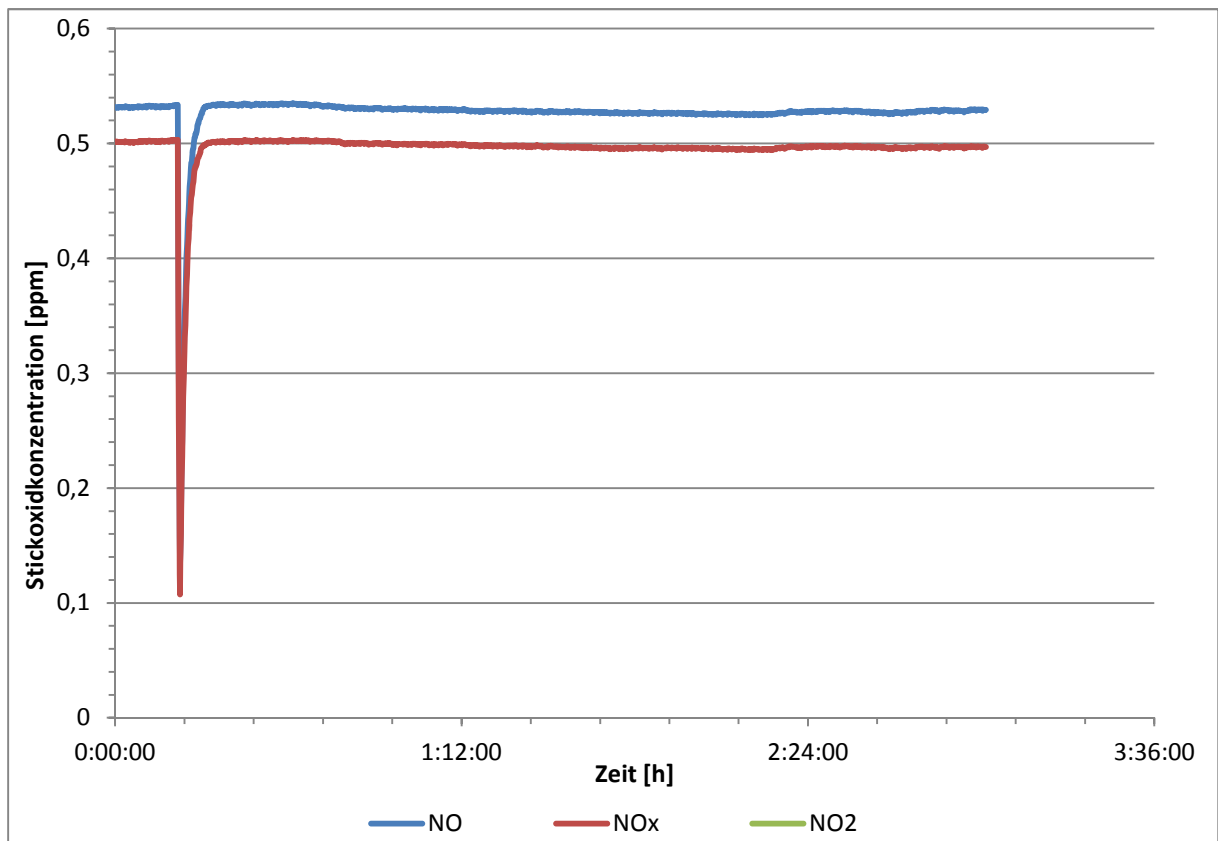
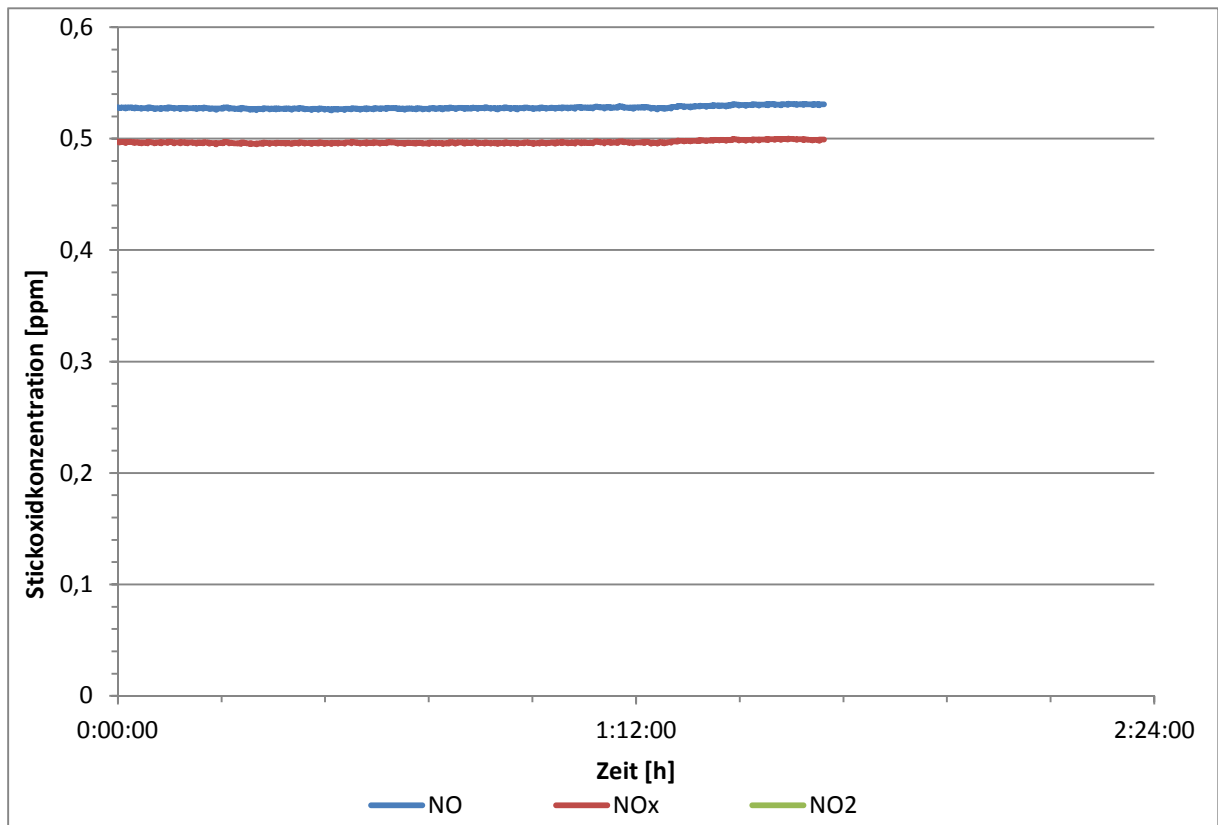


Abbildung 63 LSW-10 nach 1 Monat Messungen 1+2

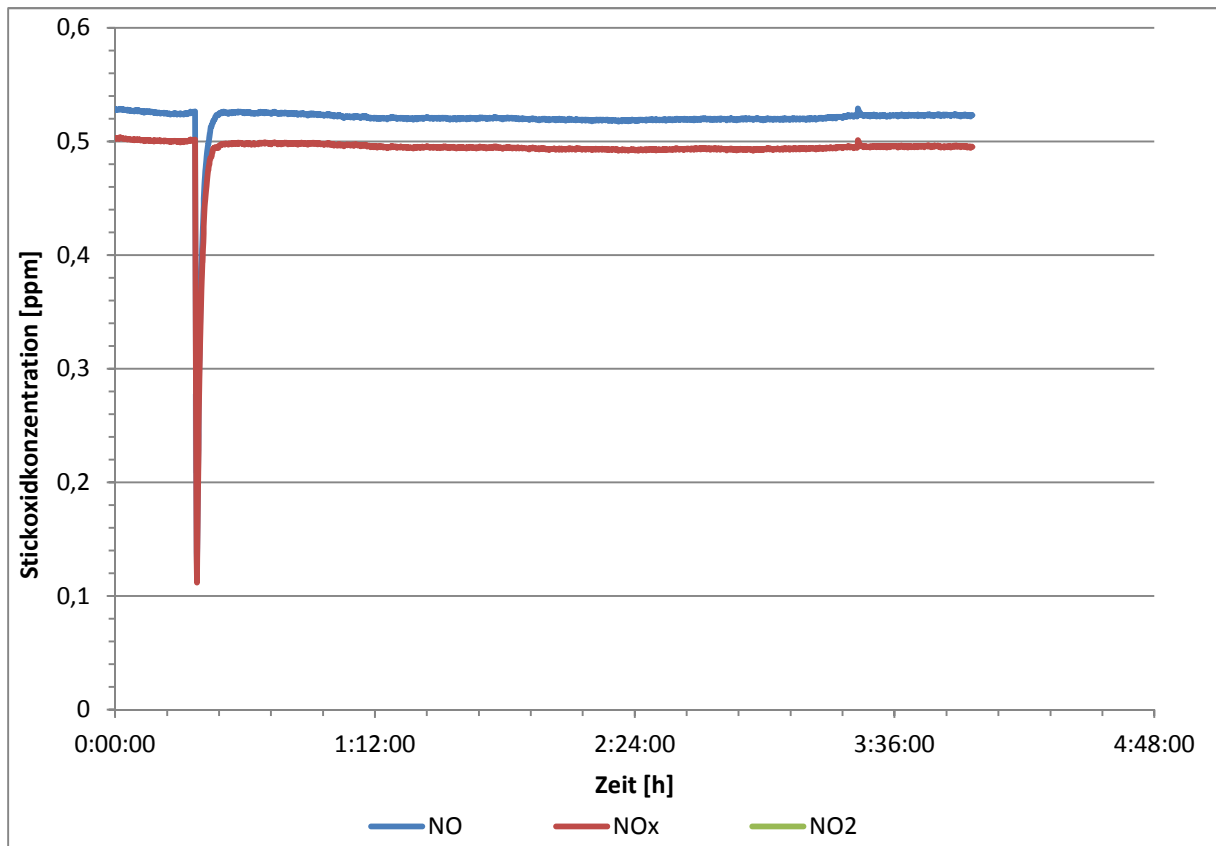
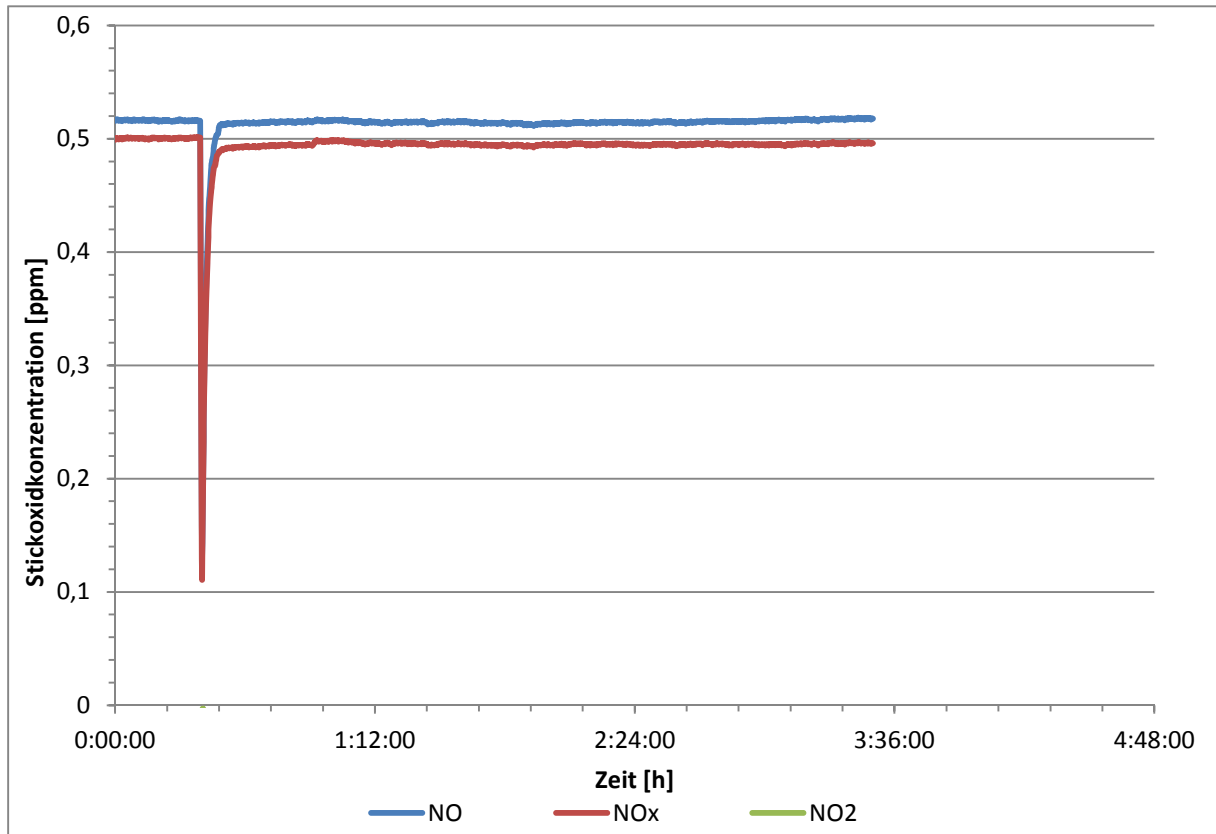


Abbildung 64 LSW-10 nach 3 Monaten Messungen 1+2

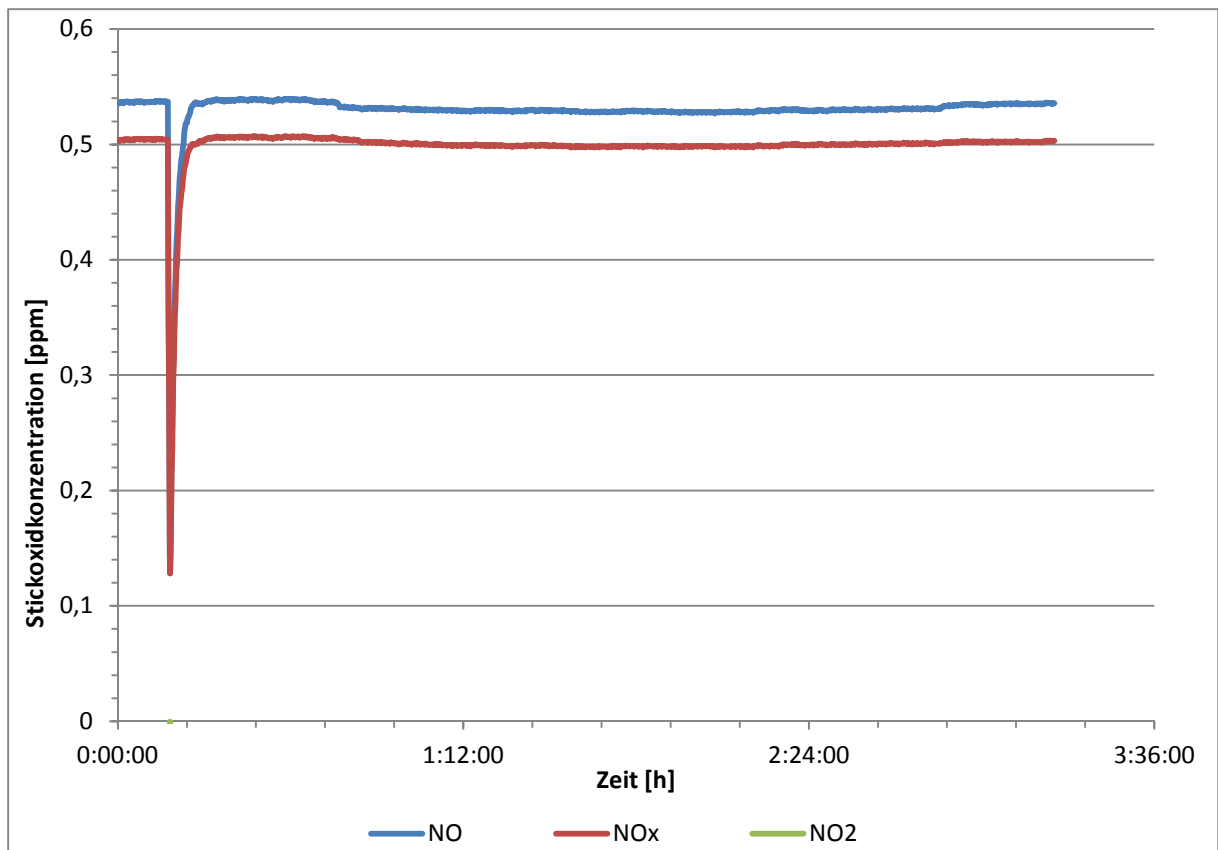
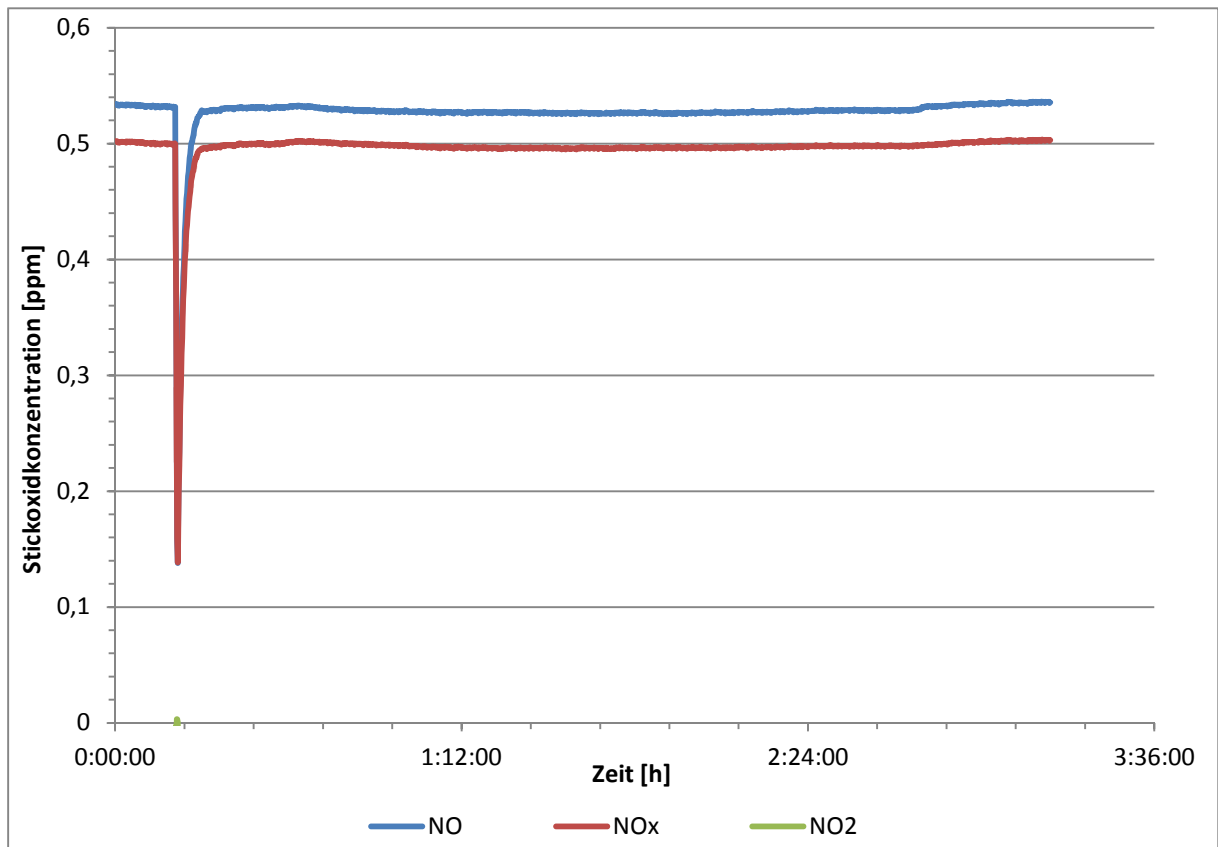


Abbildung 65 LSW-8 nach 3 Monaten Messungen 1+2

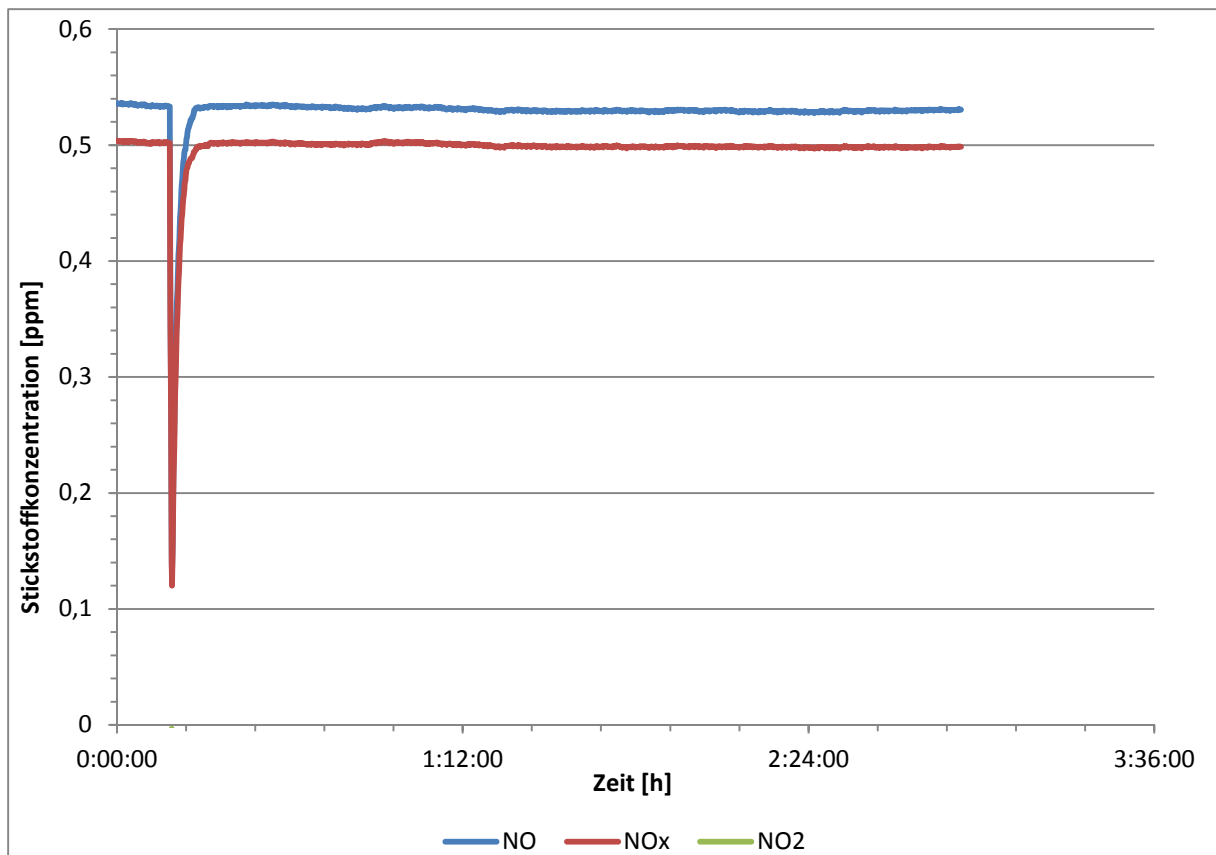
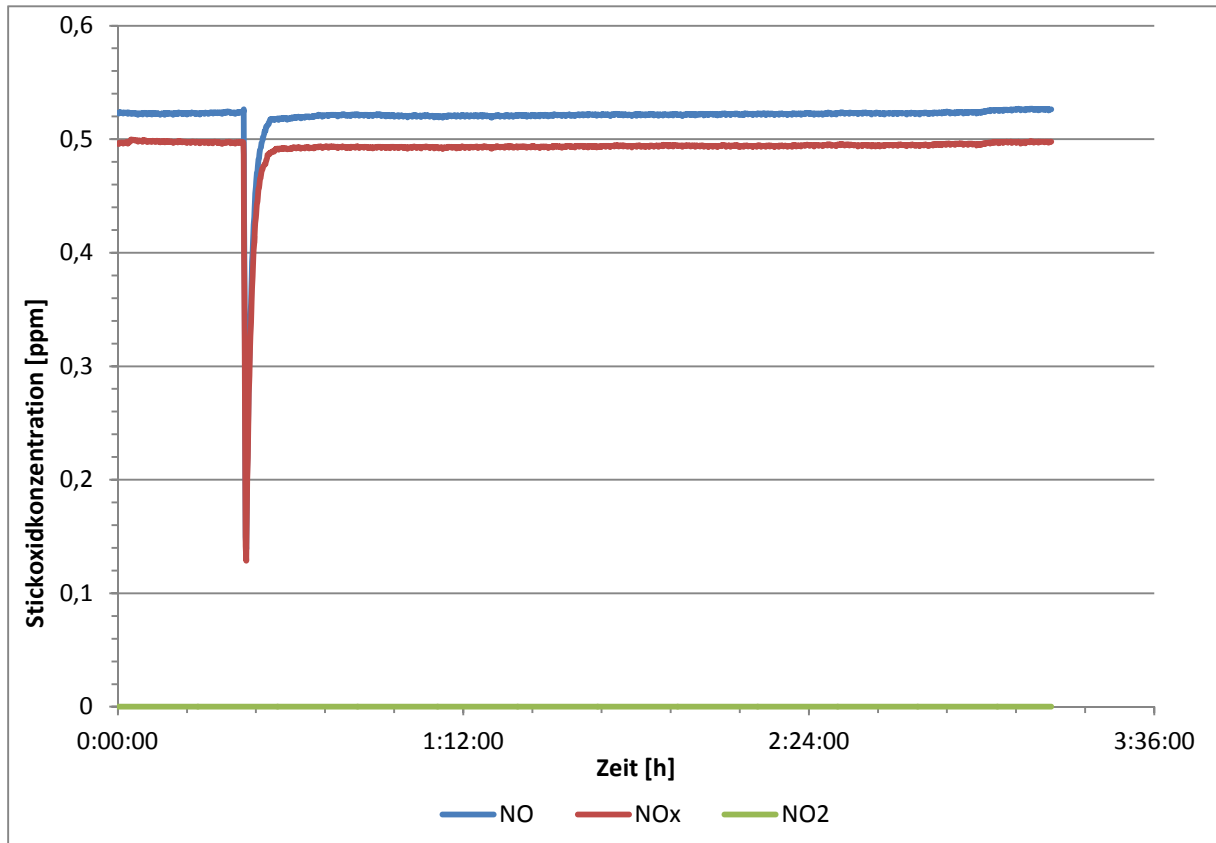


Abbildung 66 LSW-10 nach 4 Monaten Messungen 1+2

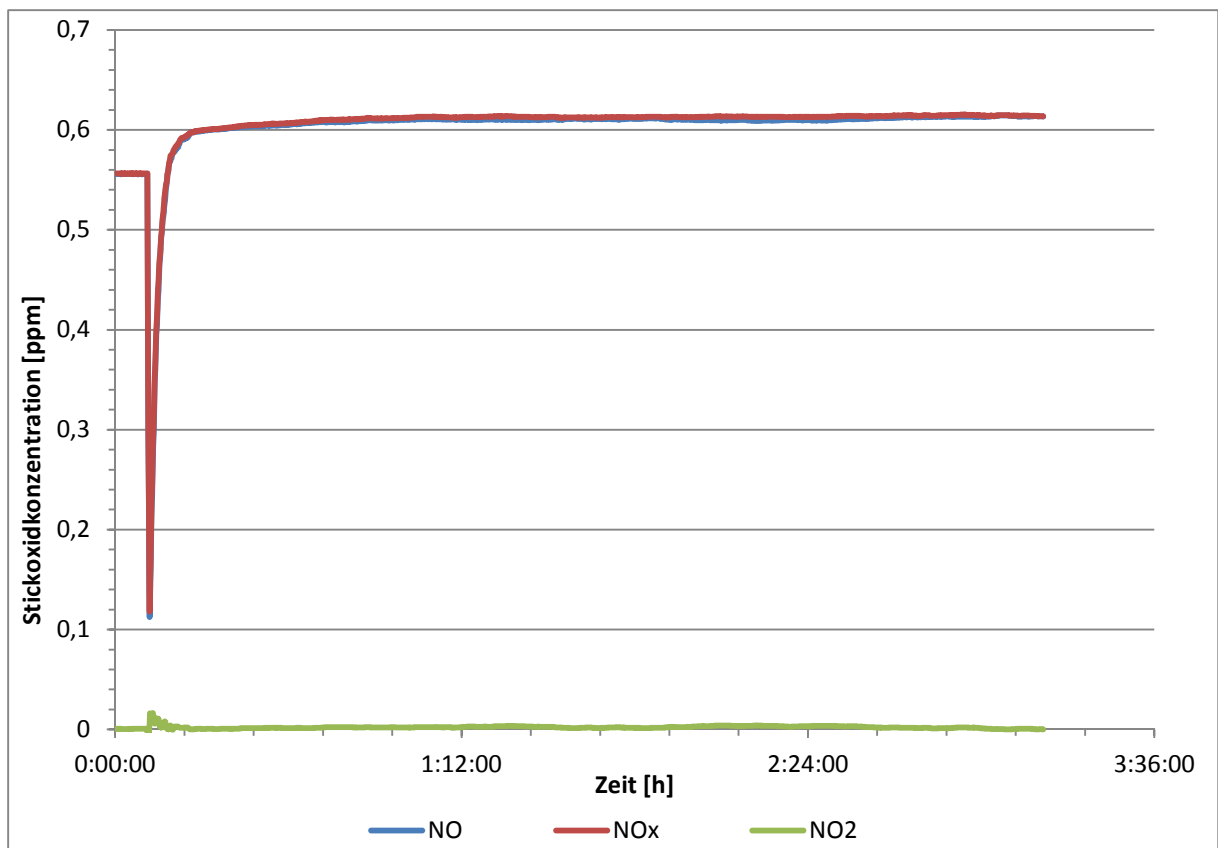
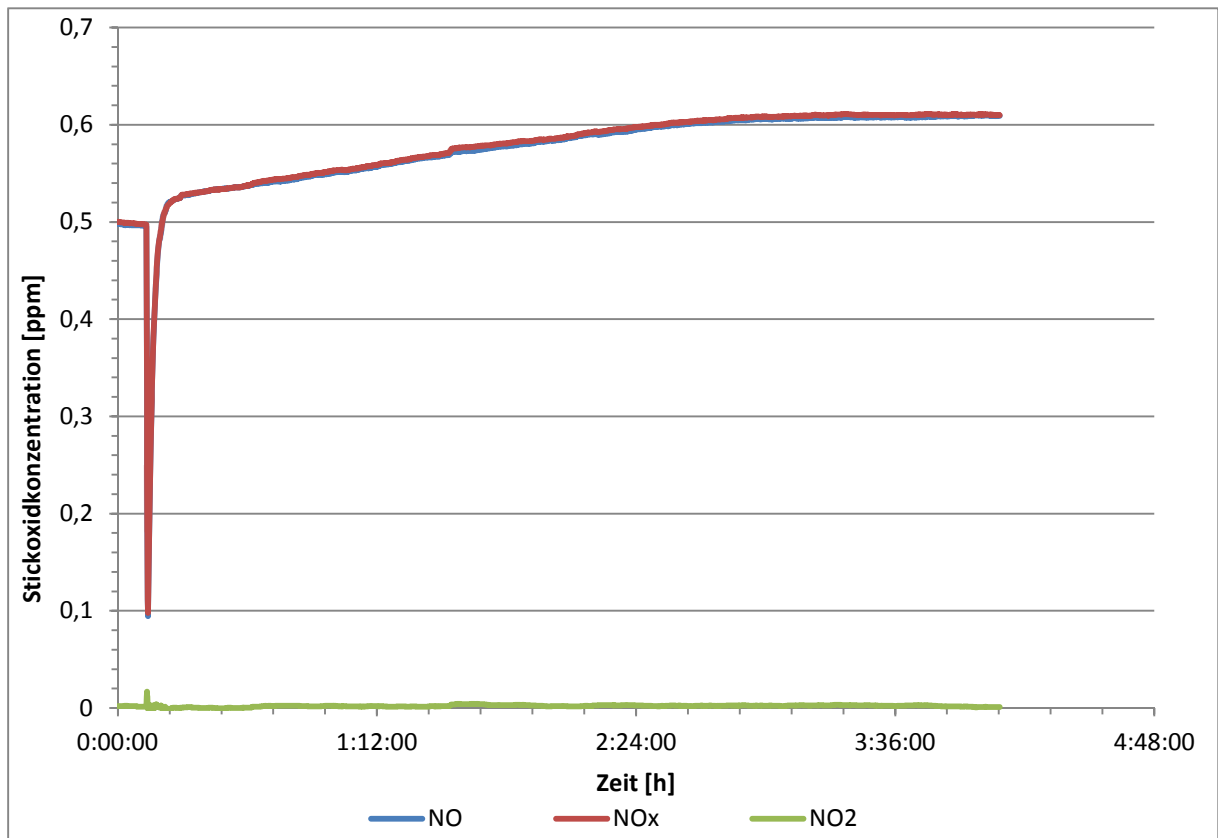


Abbildung 67 LSW nach 6 Monaten Messungen 1+2

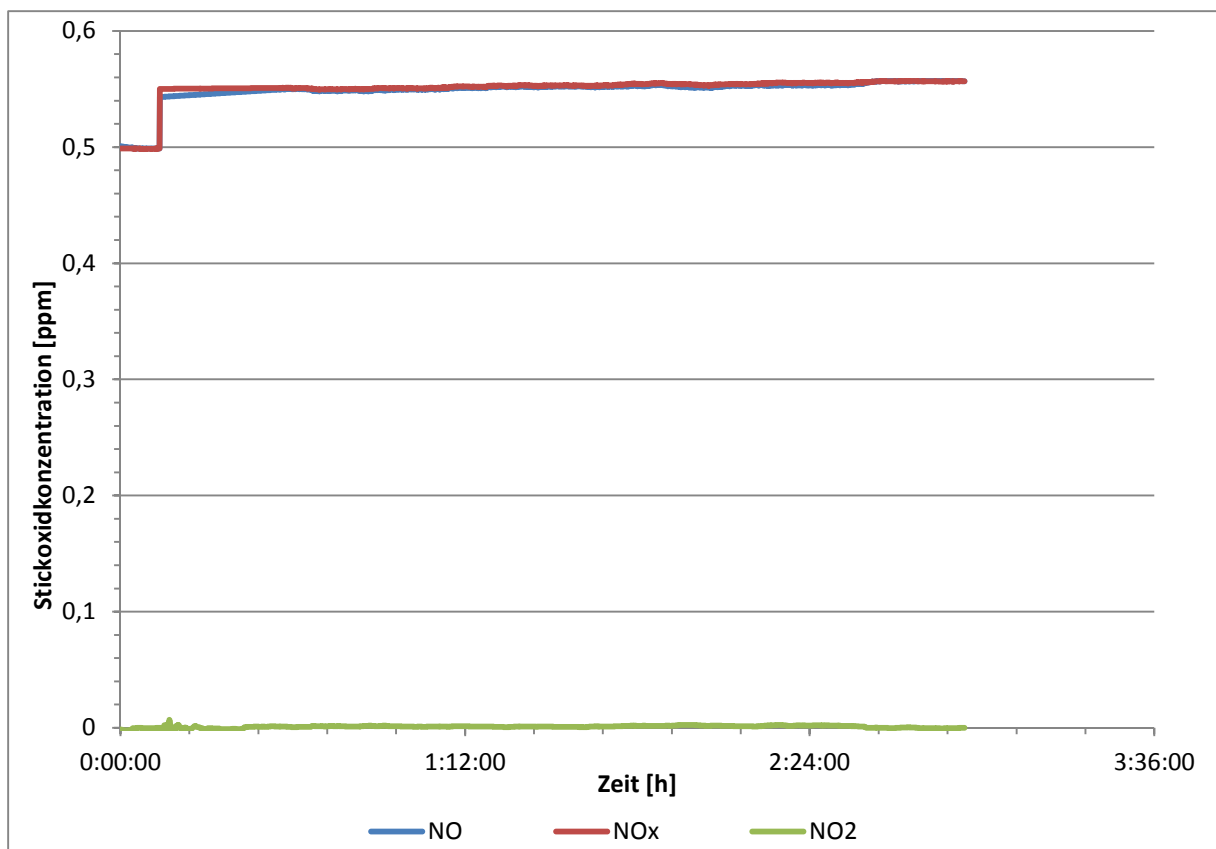
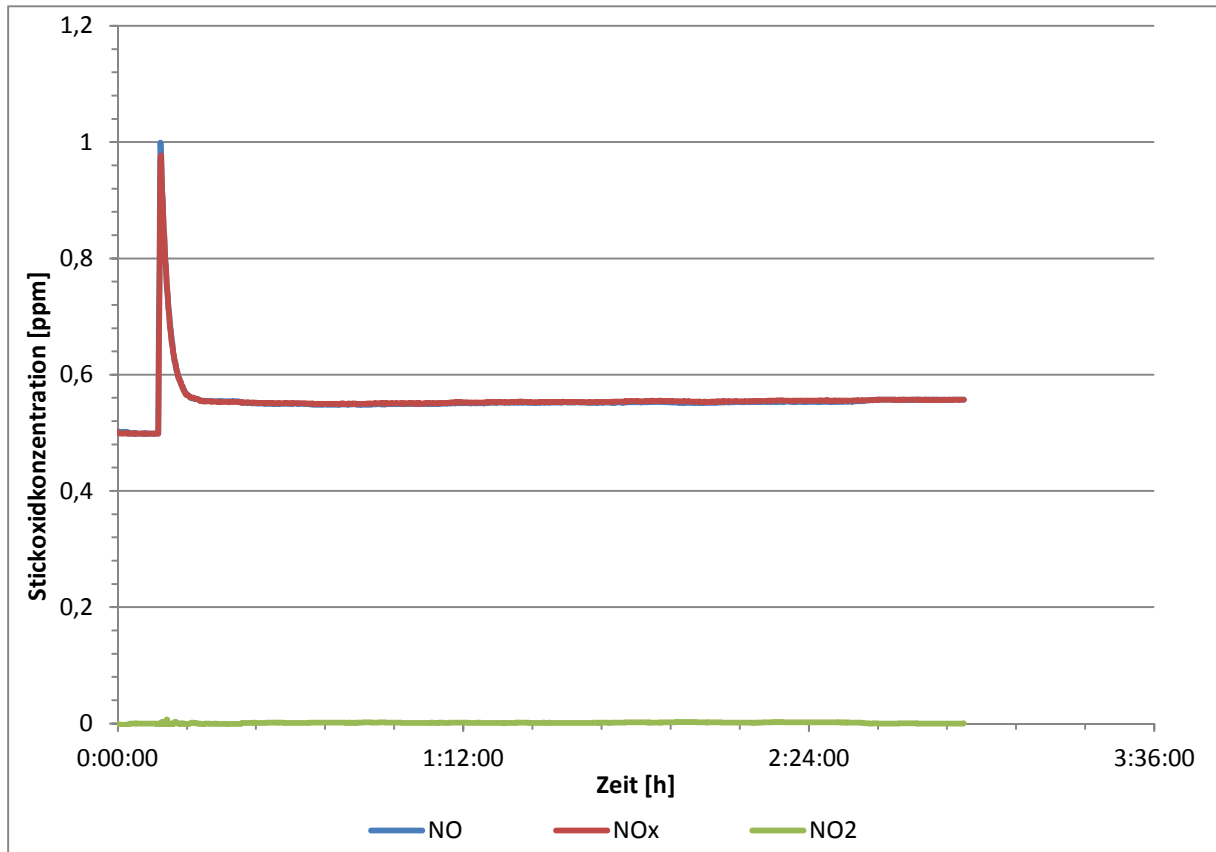


Abbildung 68 LSW-10 nach 7 Monaten Messungen 1+2

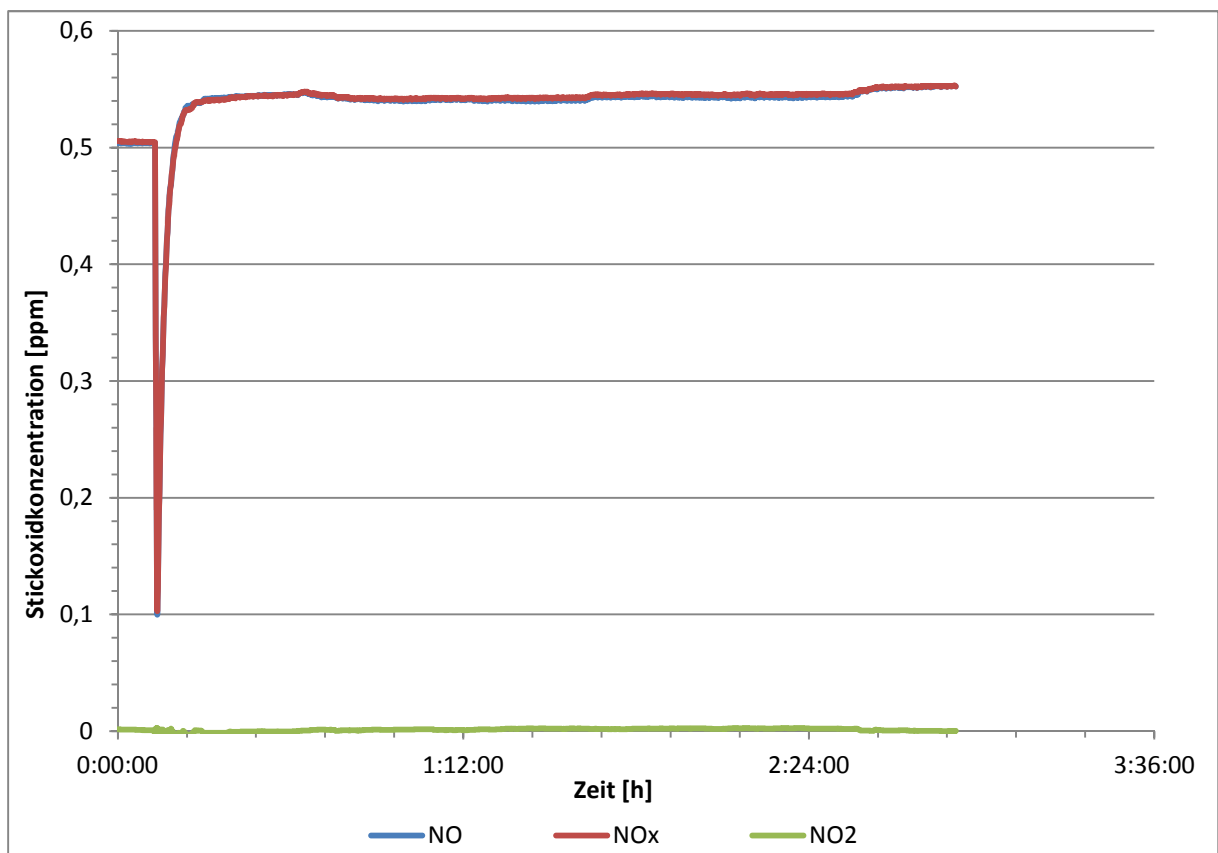
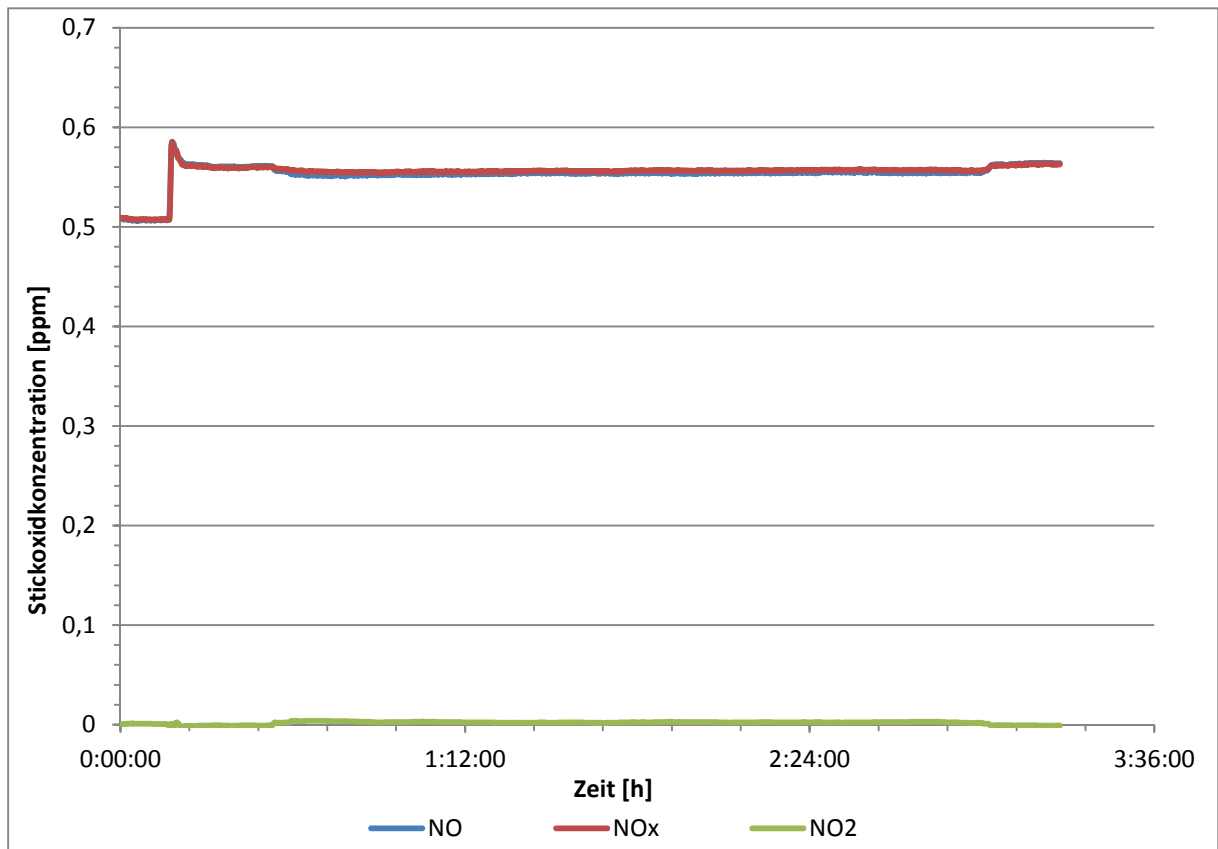


Abbildung 69 LSW-8 nach 7 Monaten Messungen 1+2

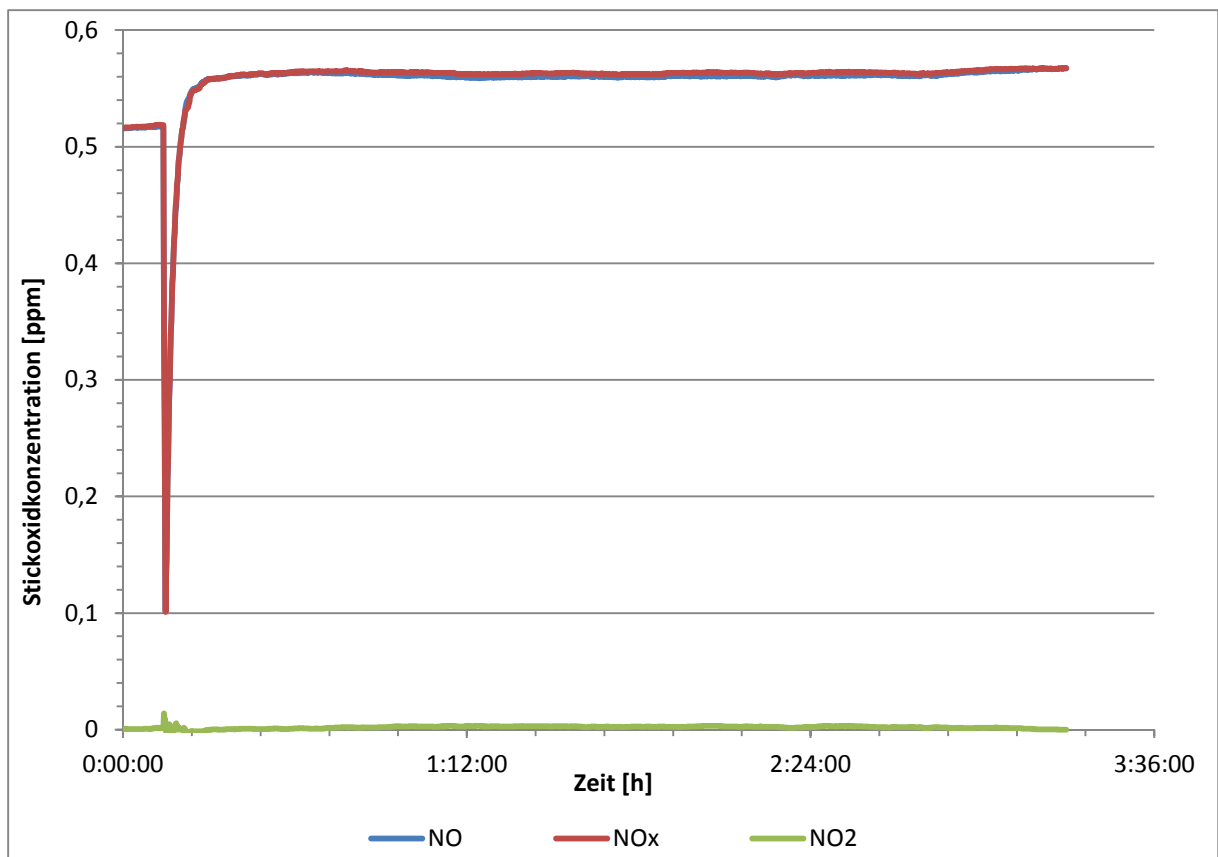
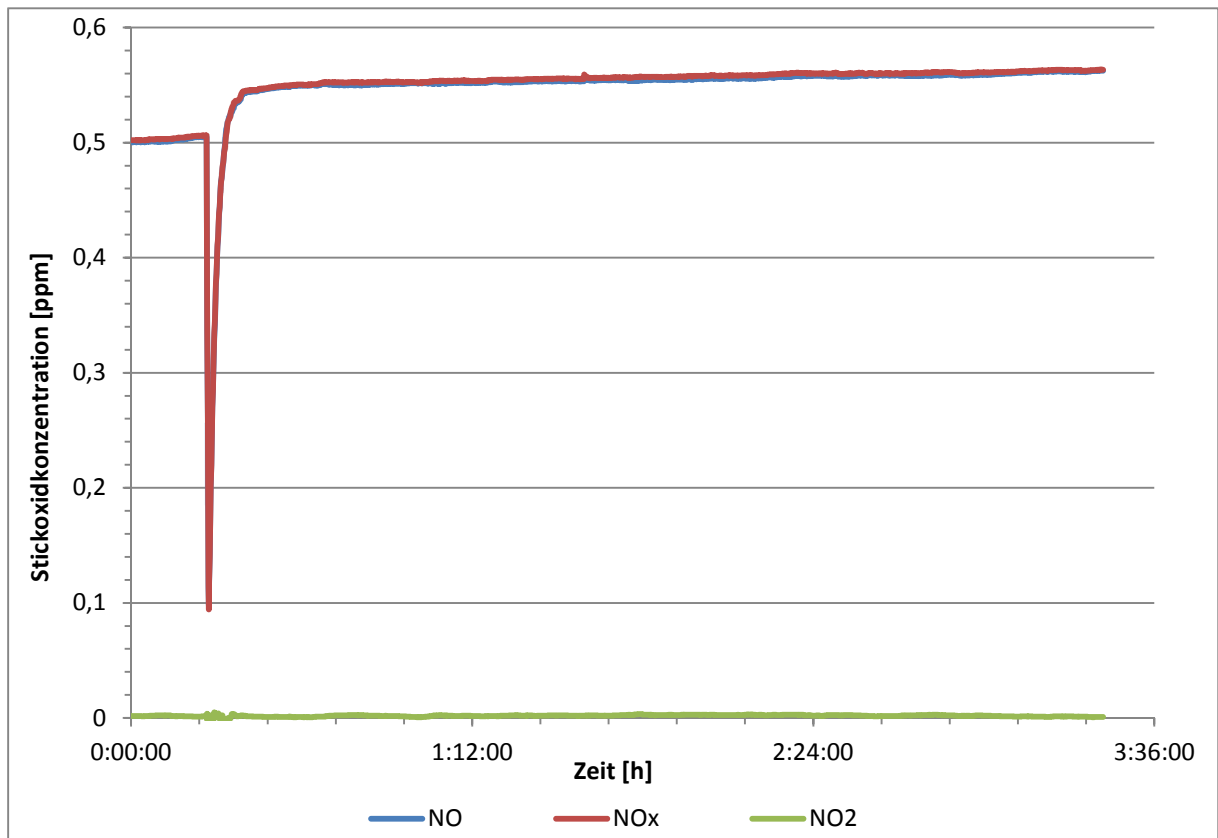


Abbildung 70 LSW-10 nach 8 Monaten Messungen 1+2

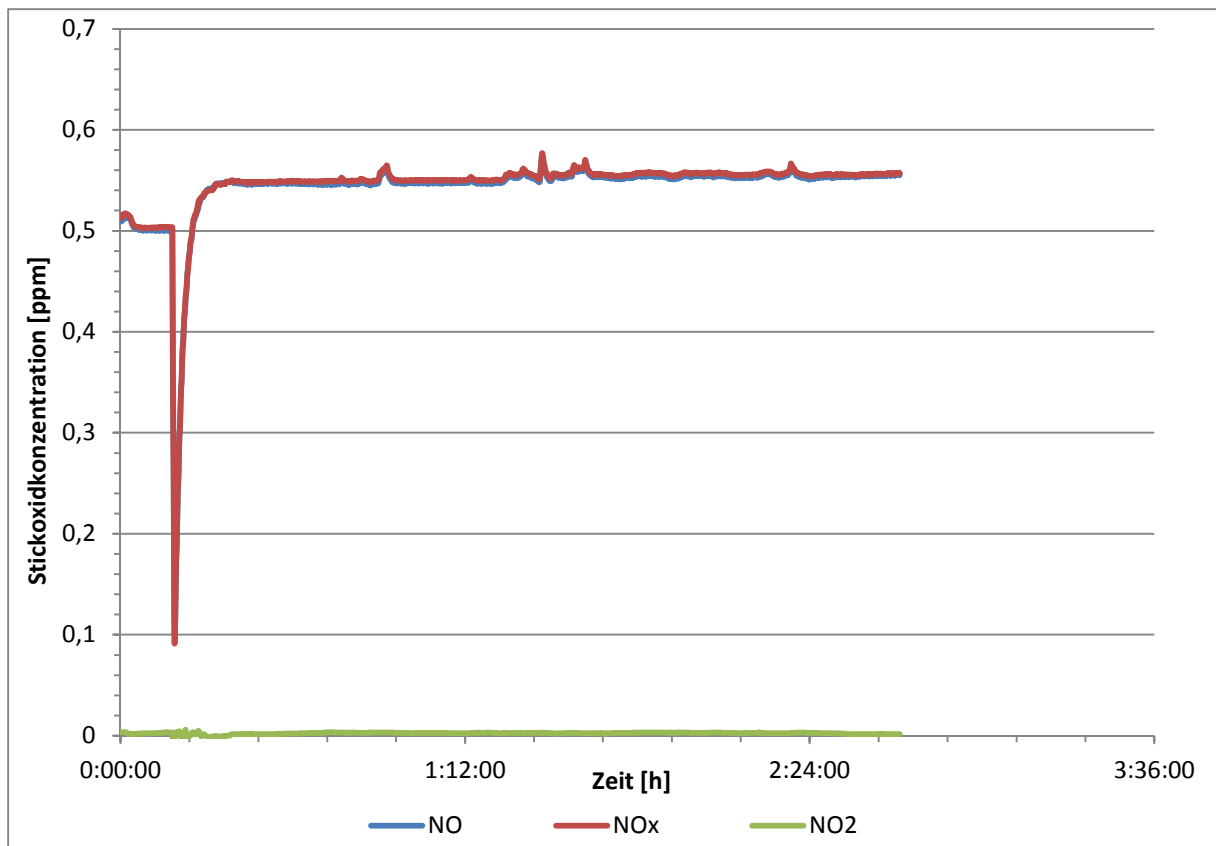
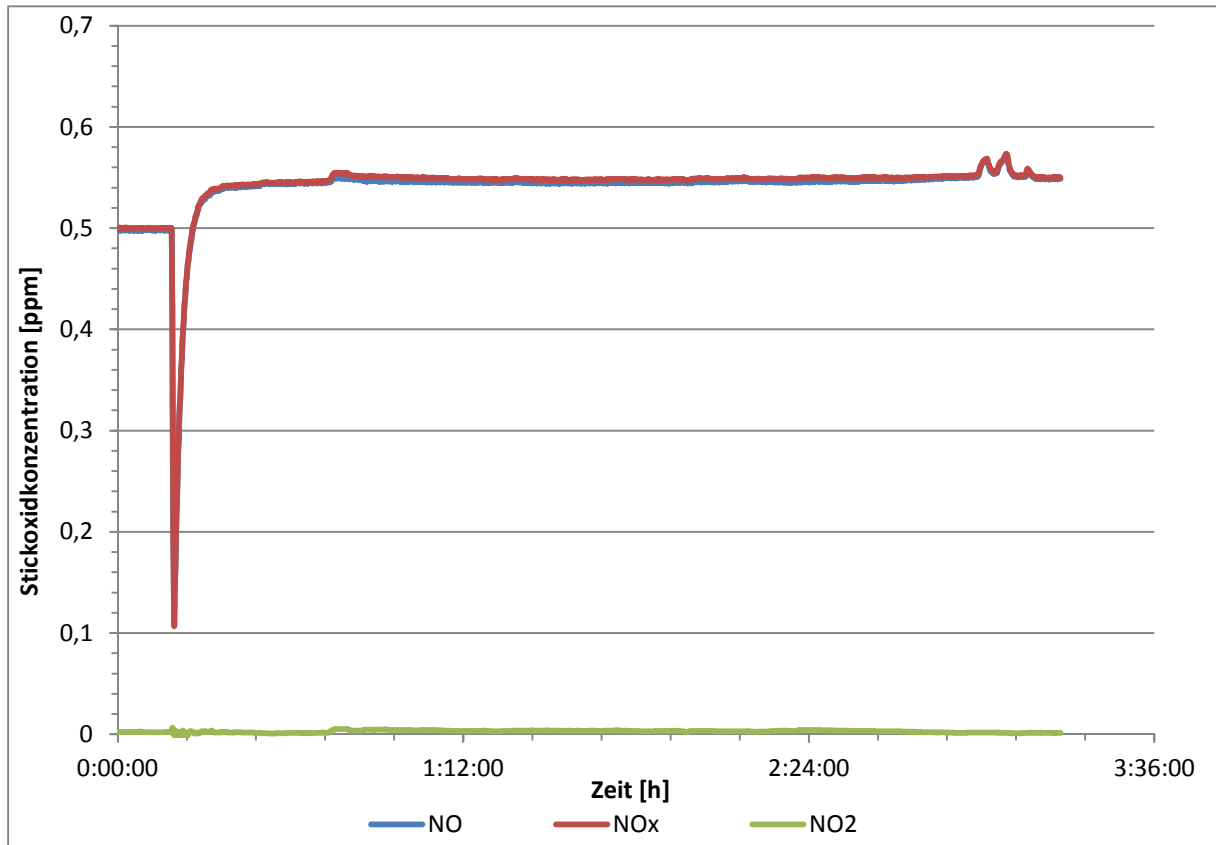


Abbildung 71 LSW nach 9 Monaten Messungen 1+2

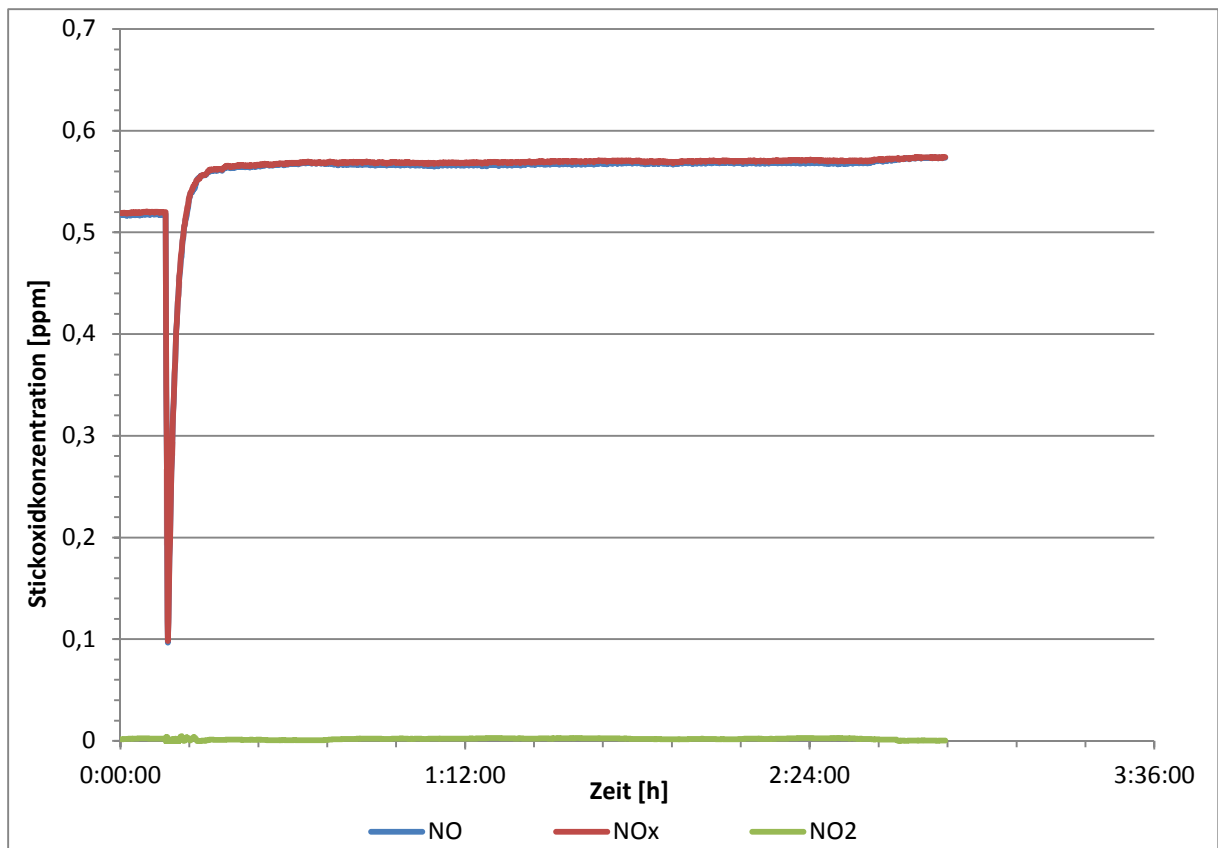
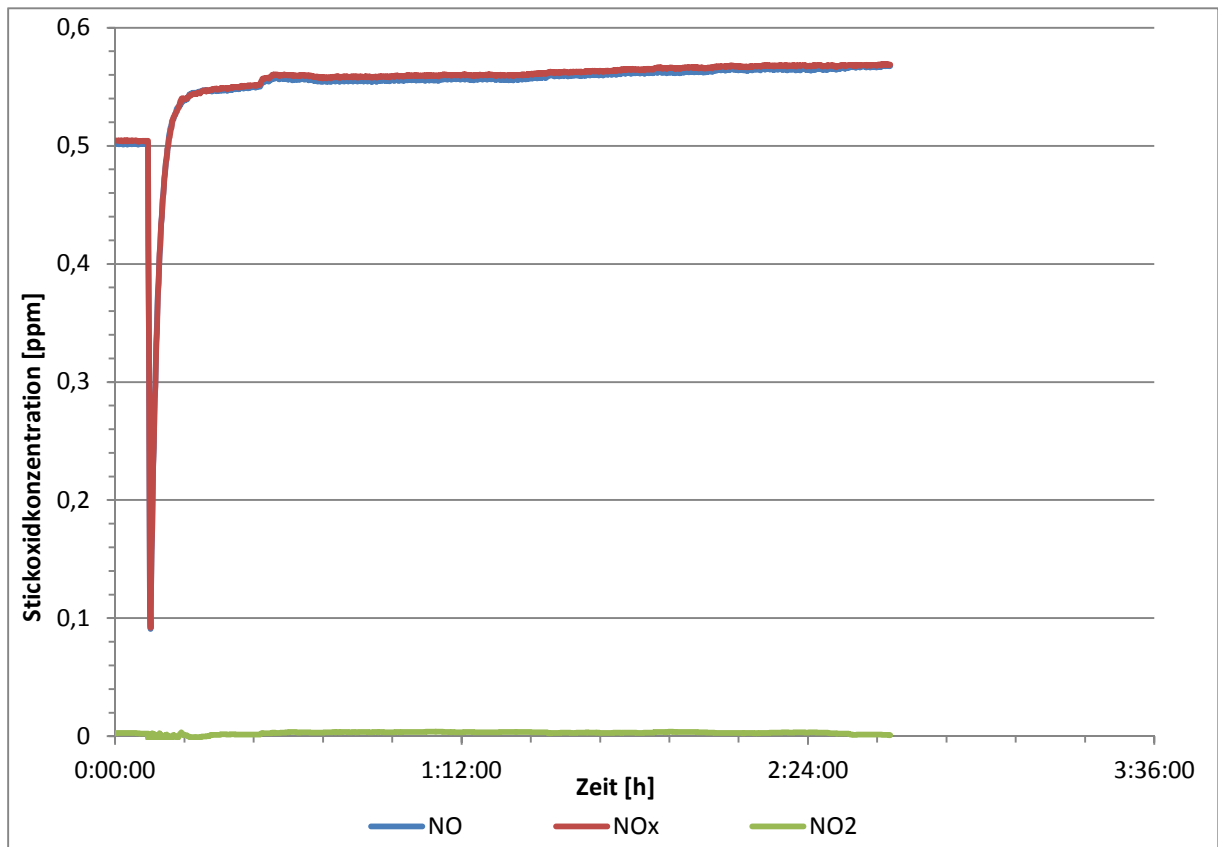


Abbildung 72 FZP-10 nach 9,5 Monaten Messungen 1+2

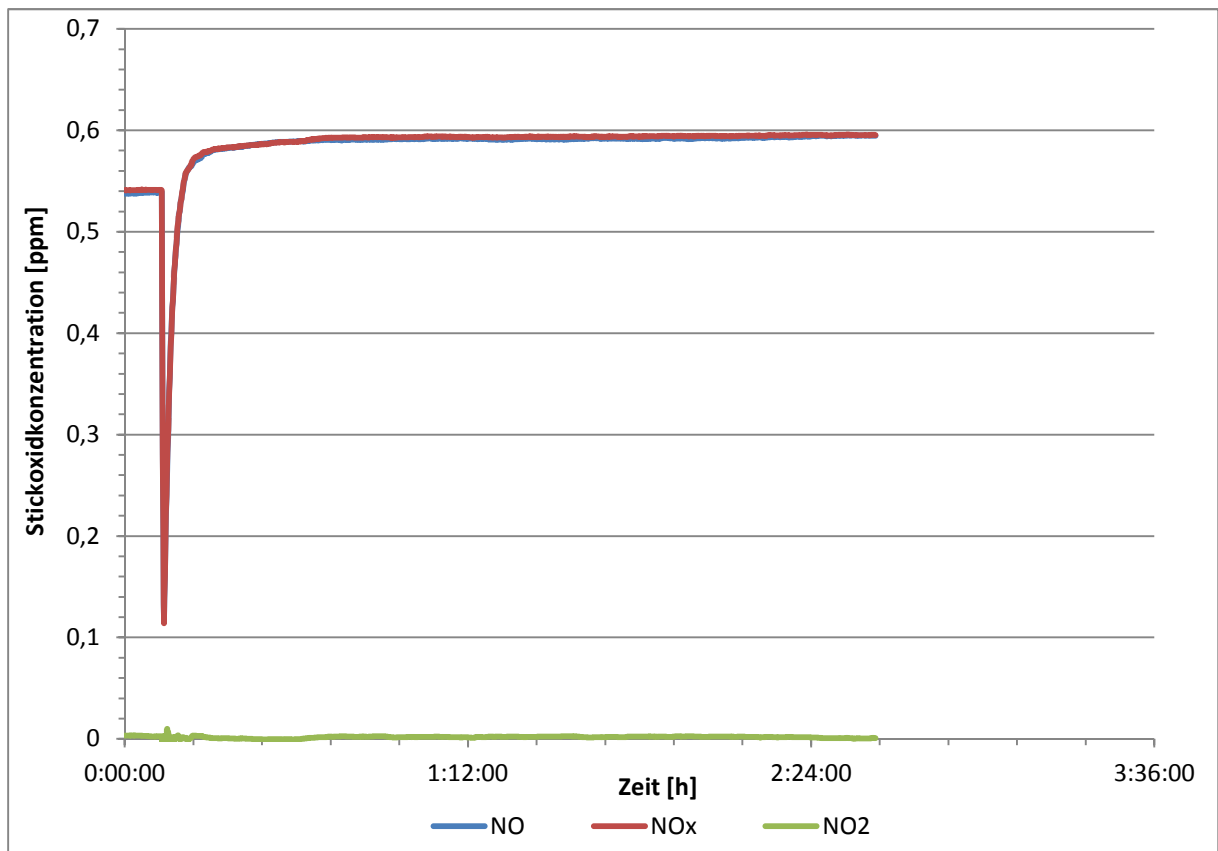
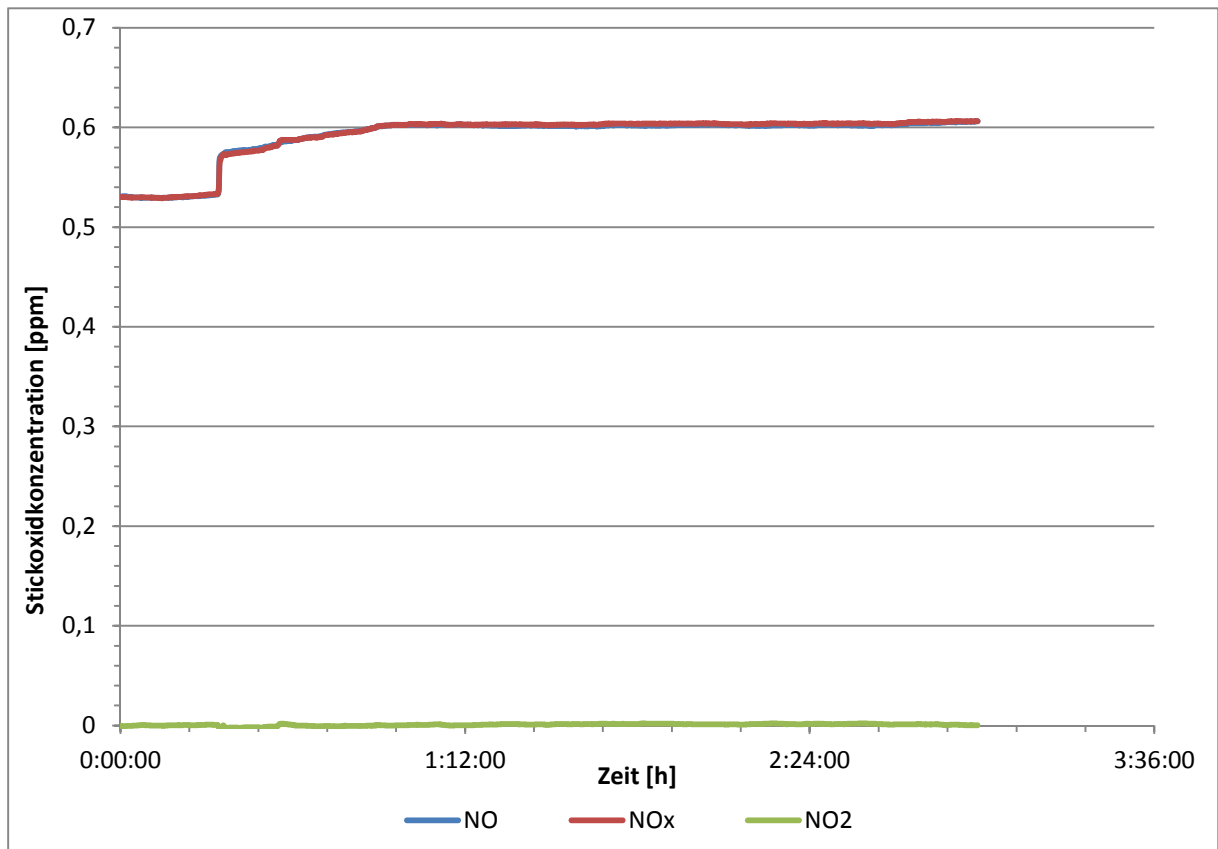


Abbildung 73 LSW-10 nach 10 Monaten Messungen 1+2

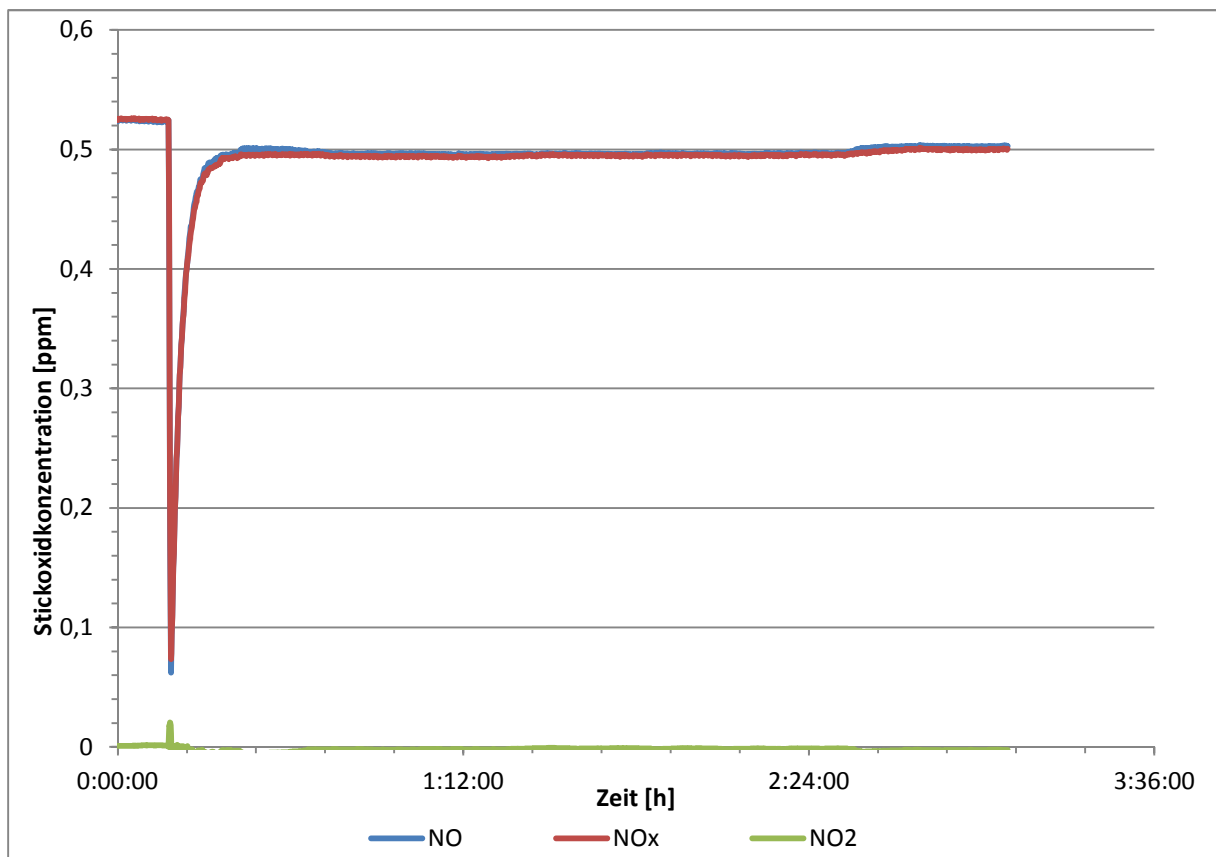
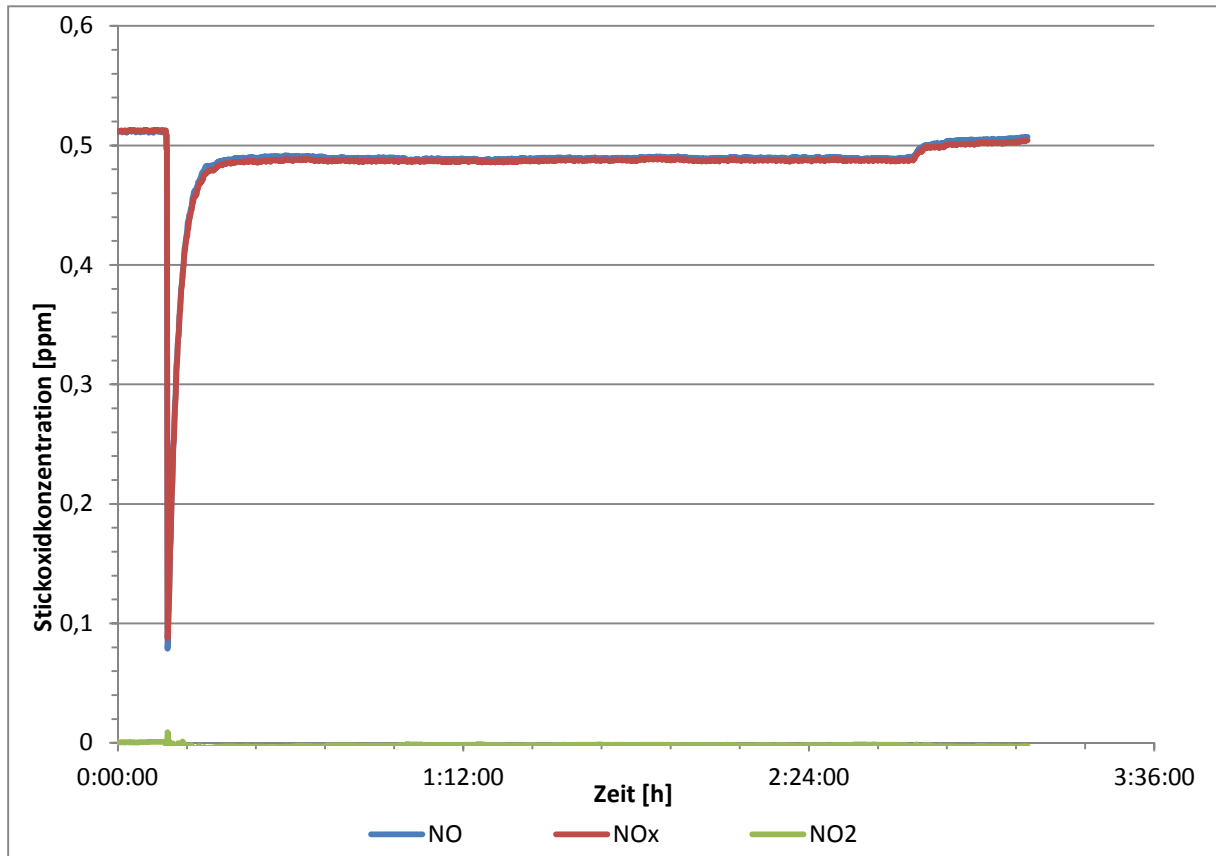


Abbildung 74 LSW-10 nach 10,5 Monaten Messungen 1+2

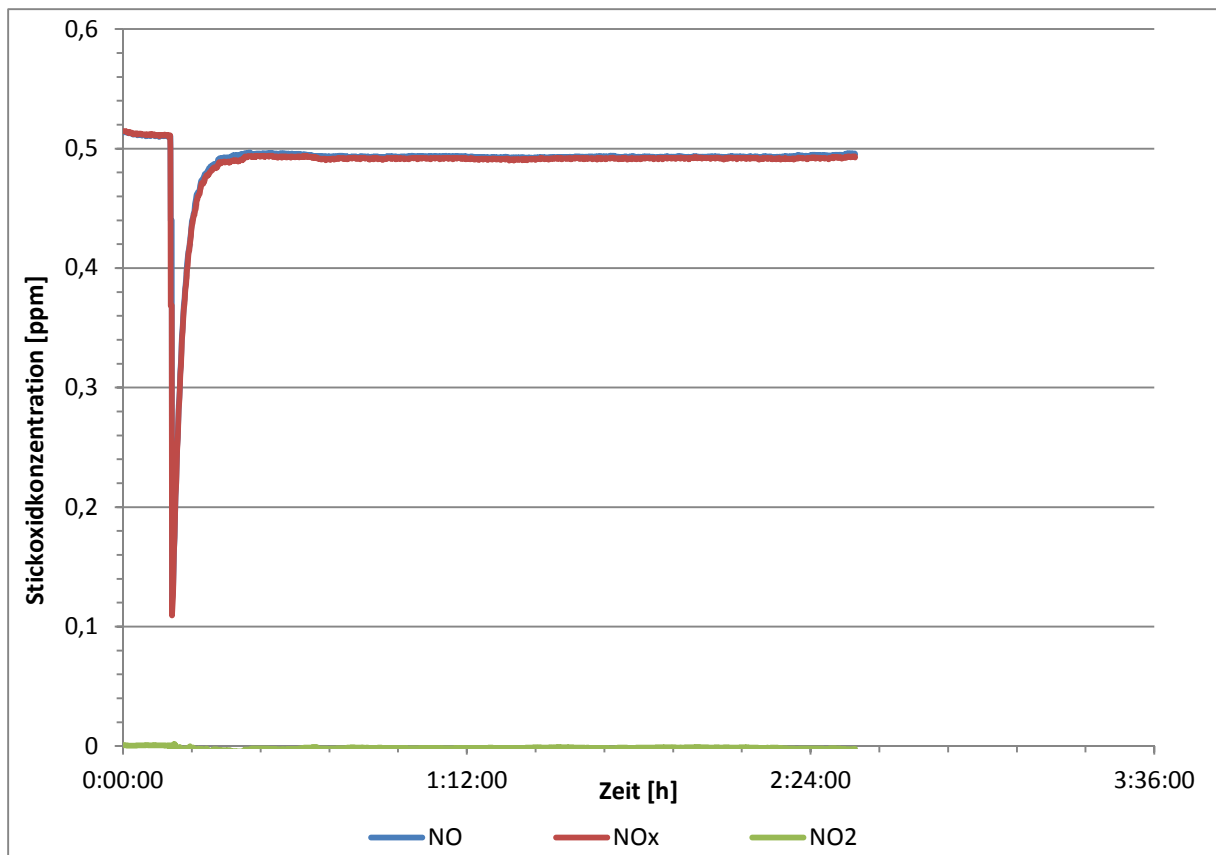
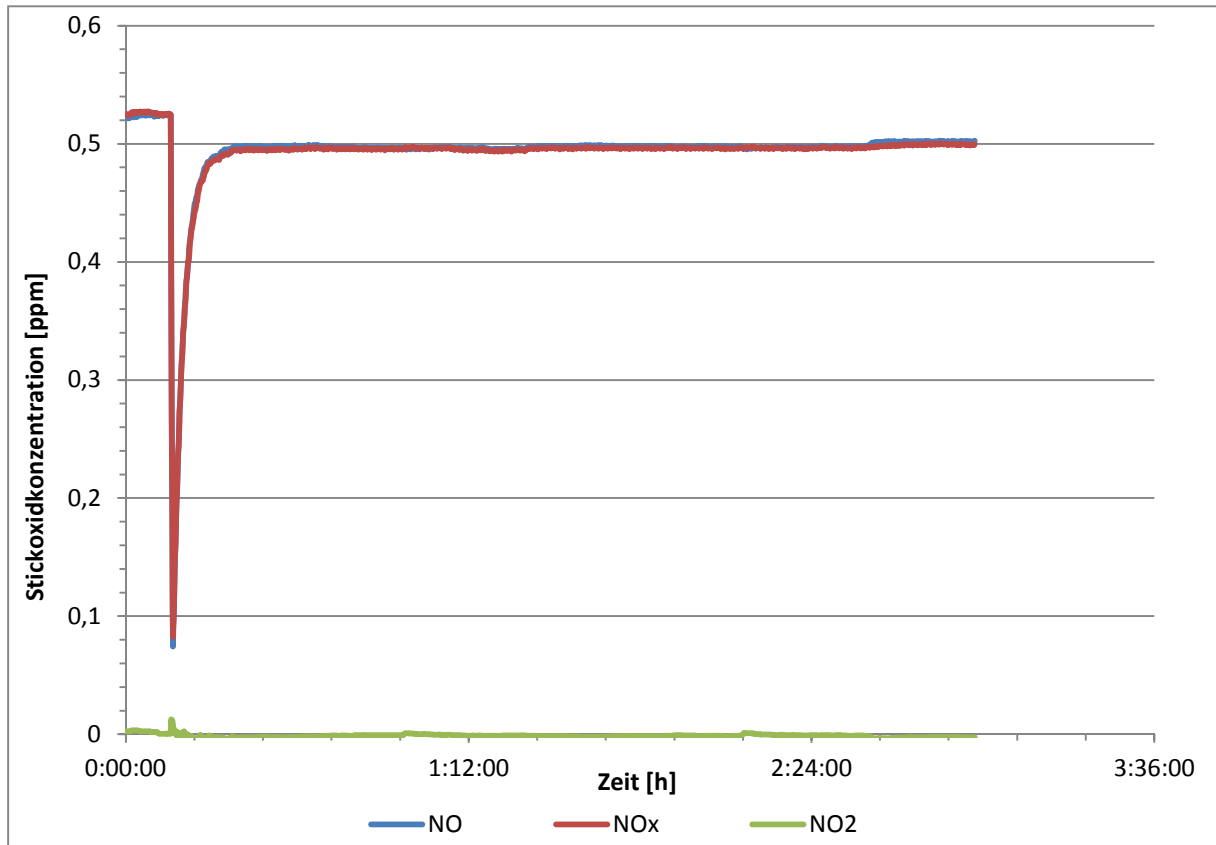


Abbildung 75 LSW-10 nach 11 Monaten Messungen 1+2

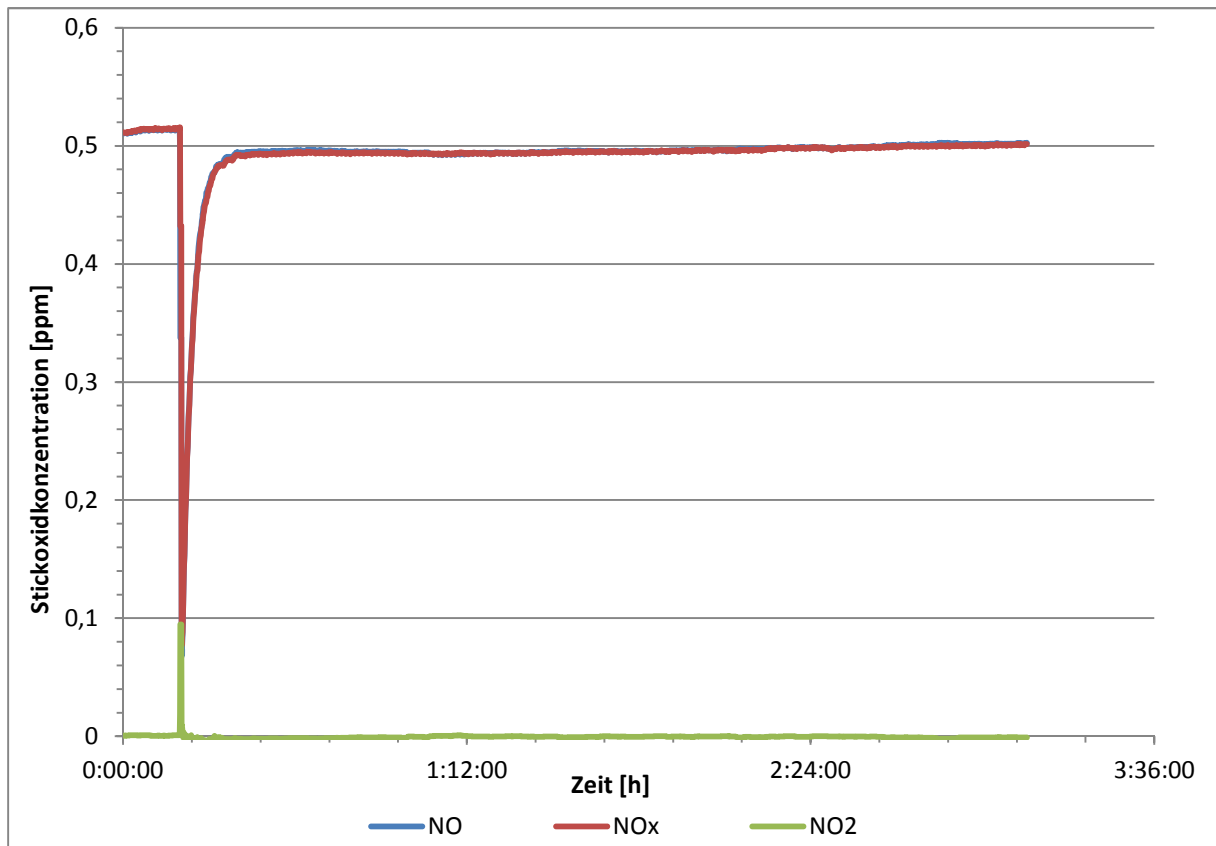
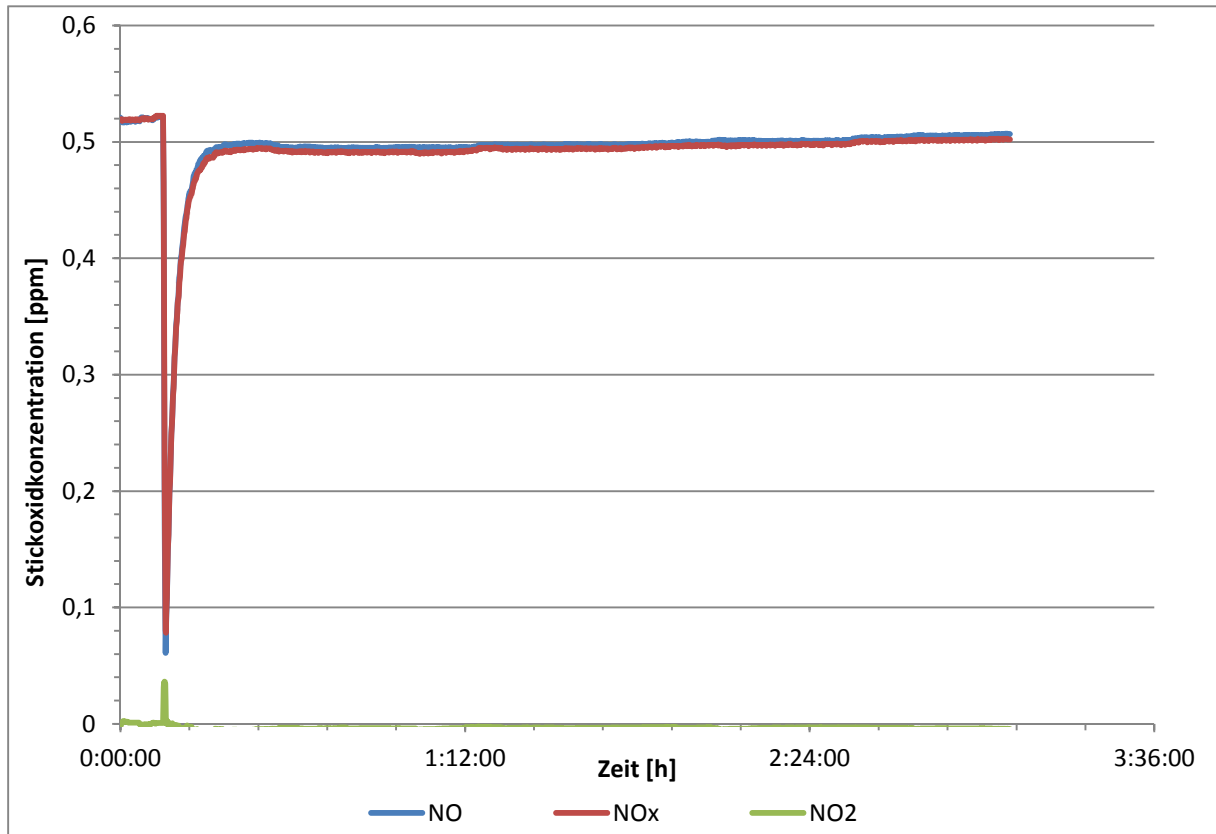


Abbildung 76 LSW-10 nach 12 Monaten Messungen 1+2

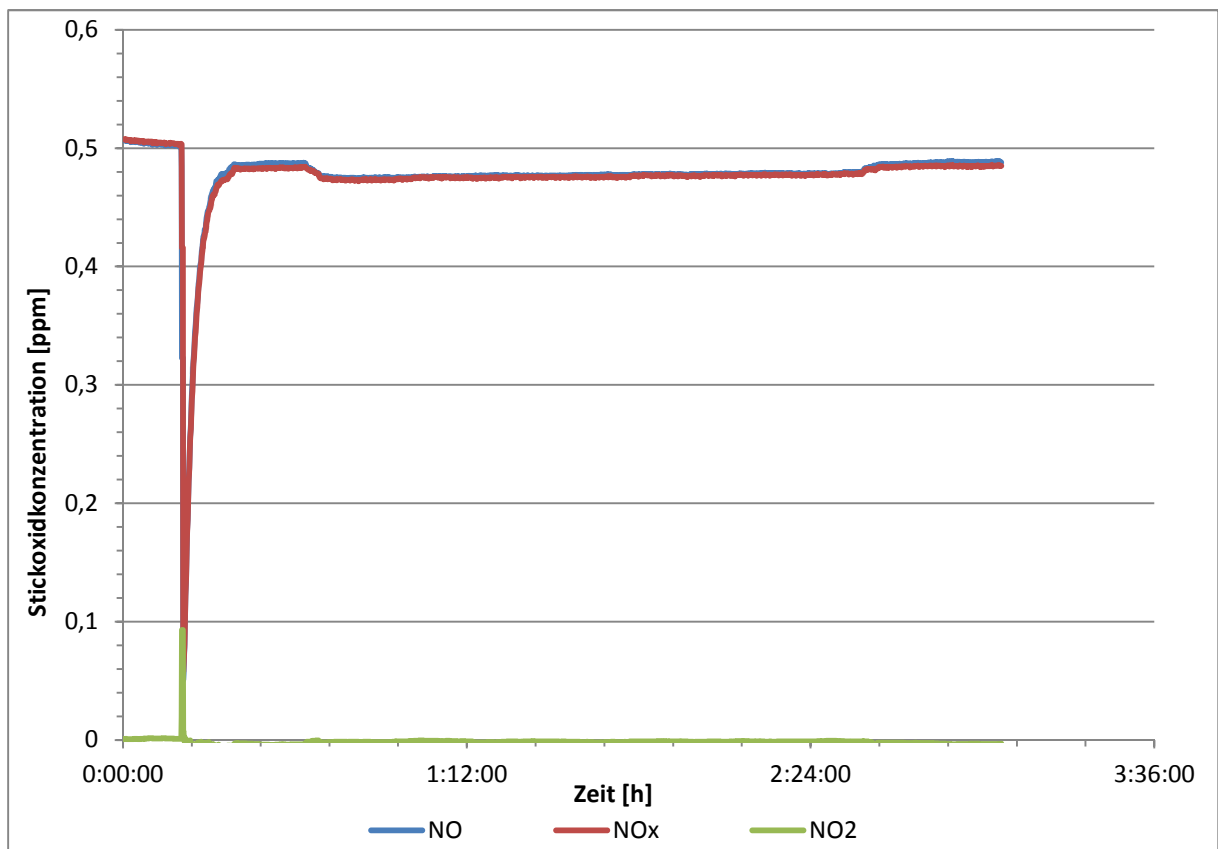
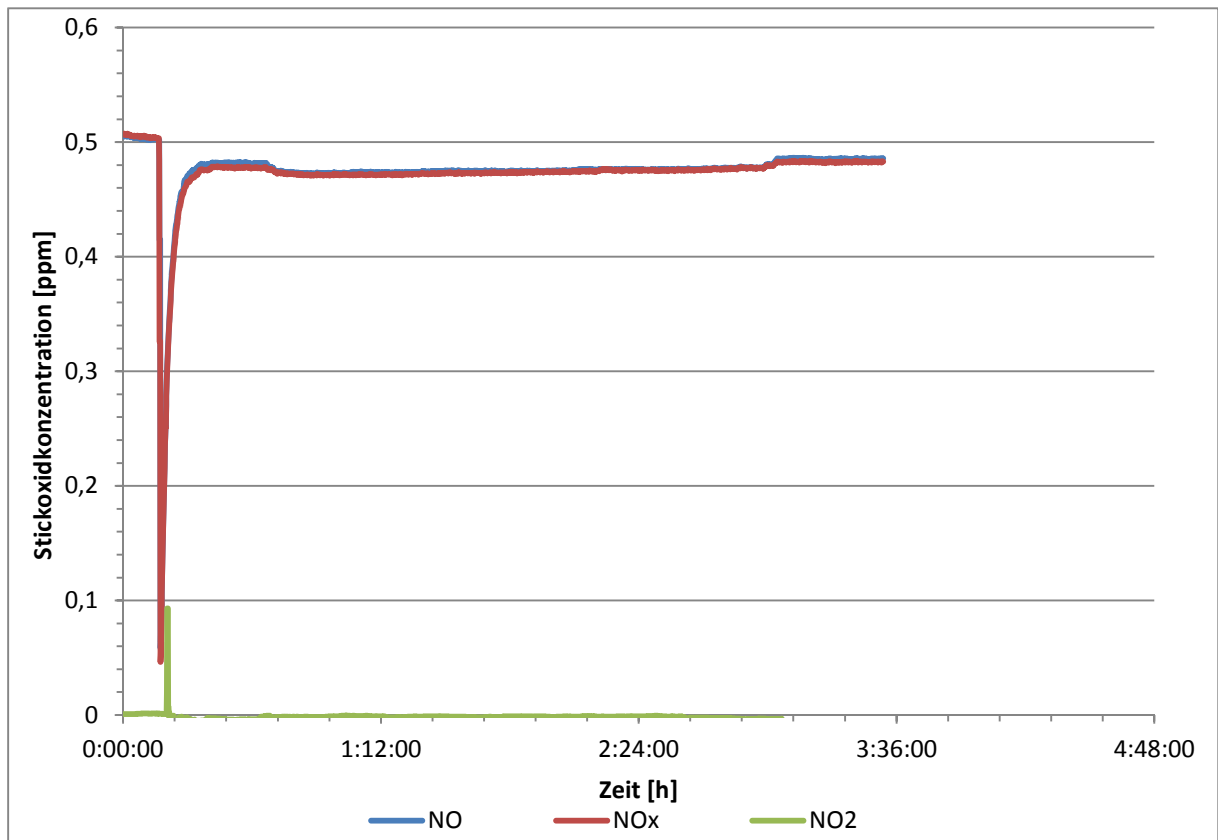


Abbildung 77 LSW-8 nach 12 Monaten Messungen 1+2

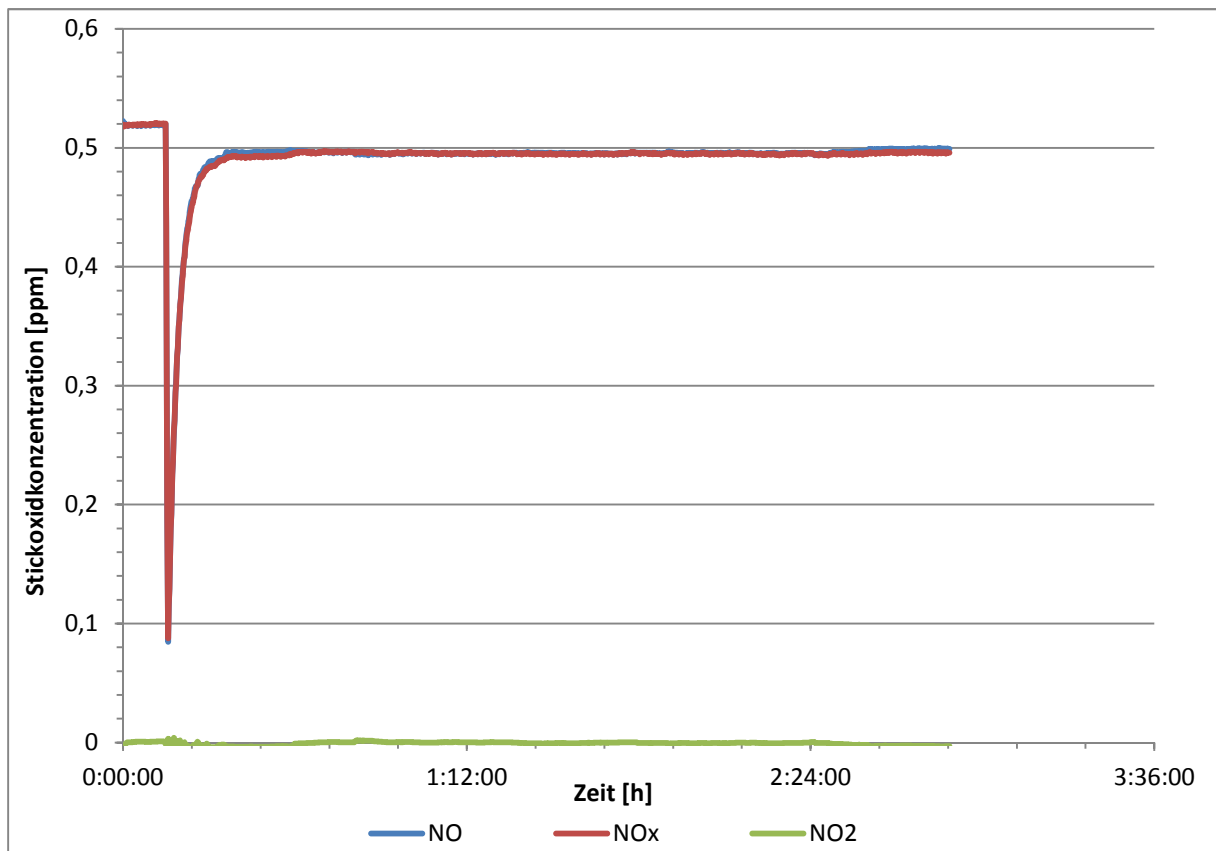
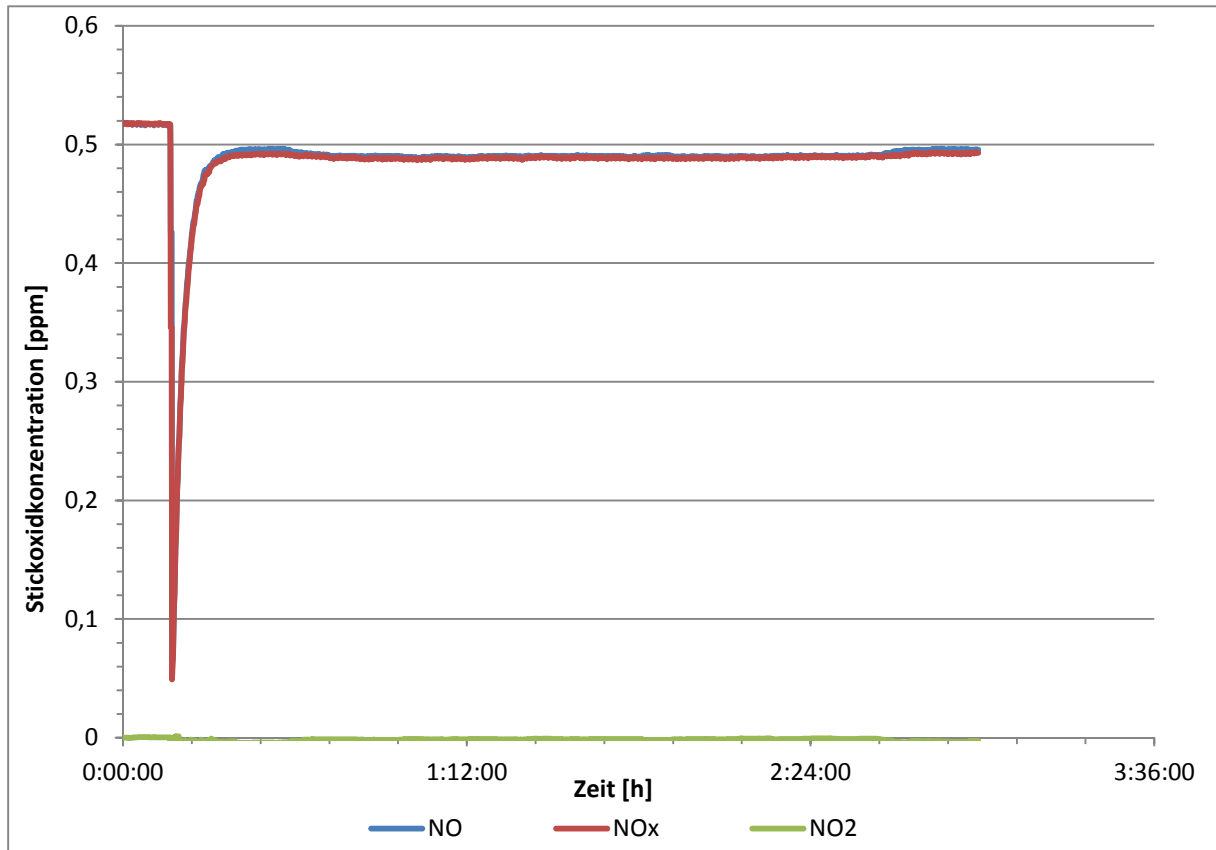


Abbildung 78 LSW-10 nach 13 Monaten Messungen 1+2

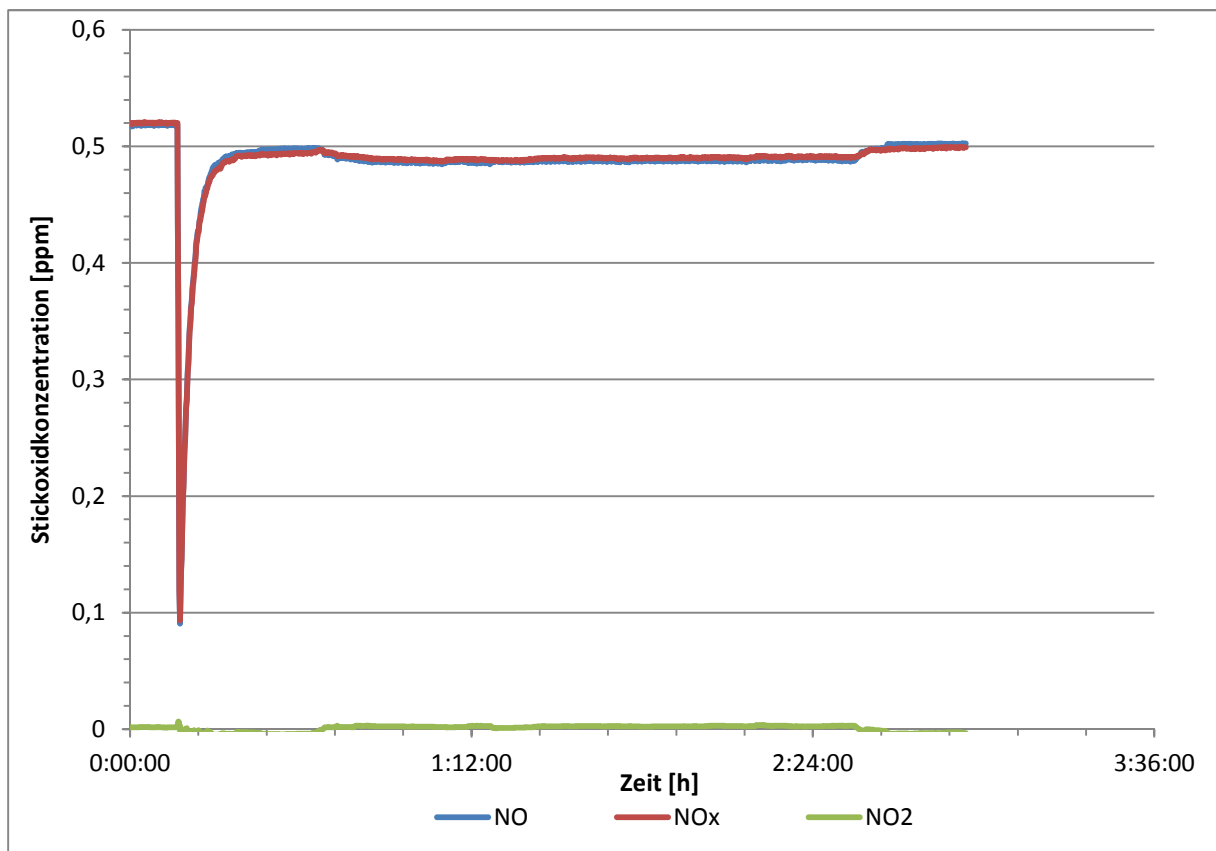
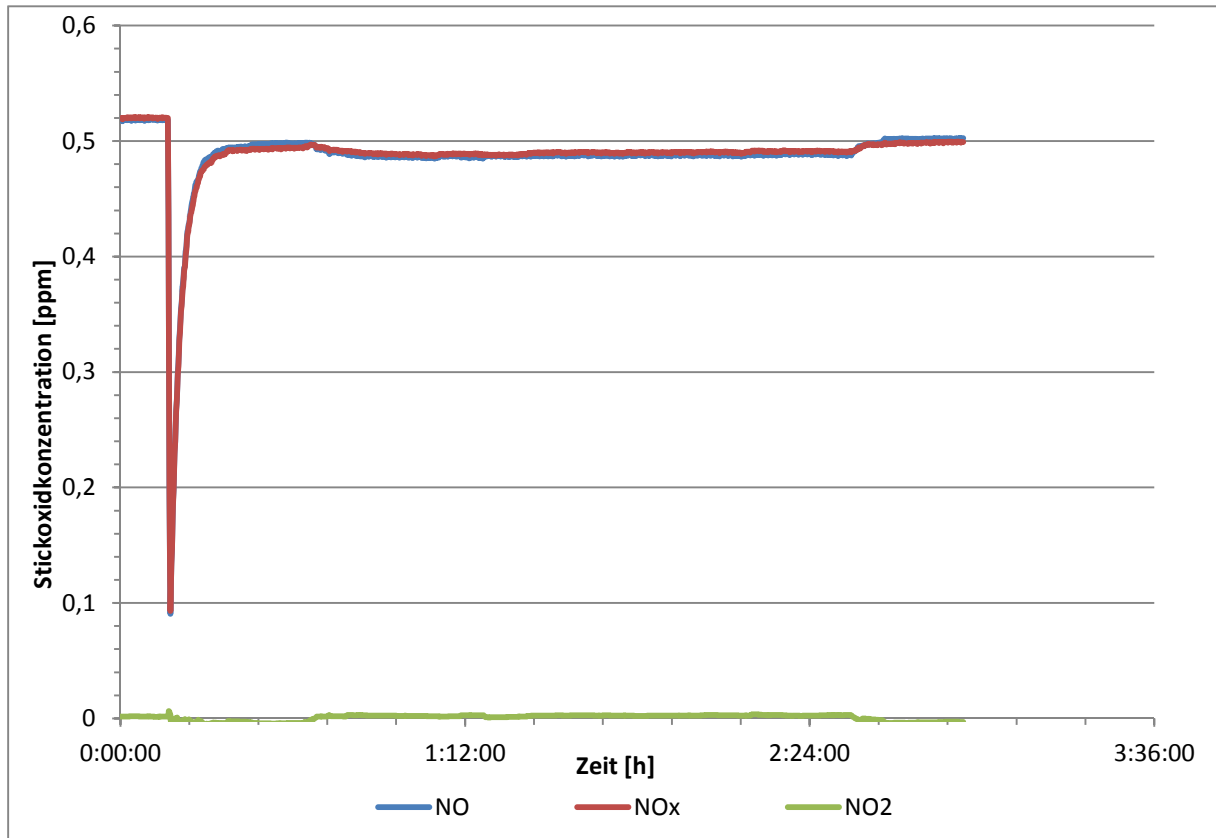


Abbildung 79 LSW-10 nach 15 Monaten Messungen 1+2

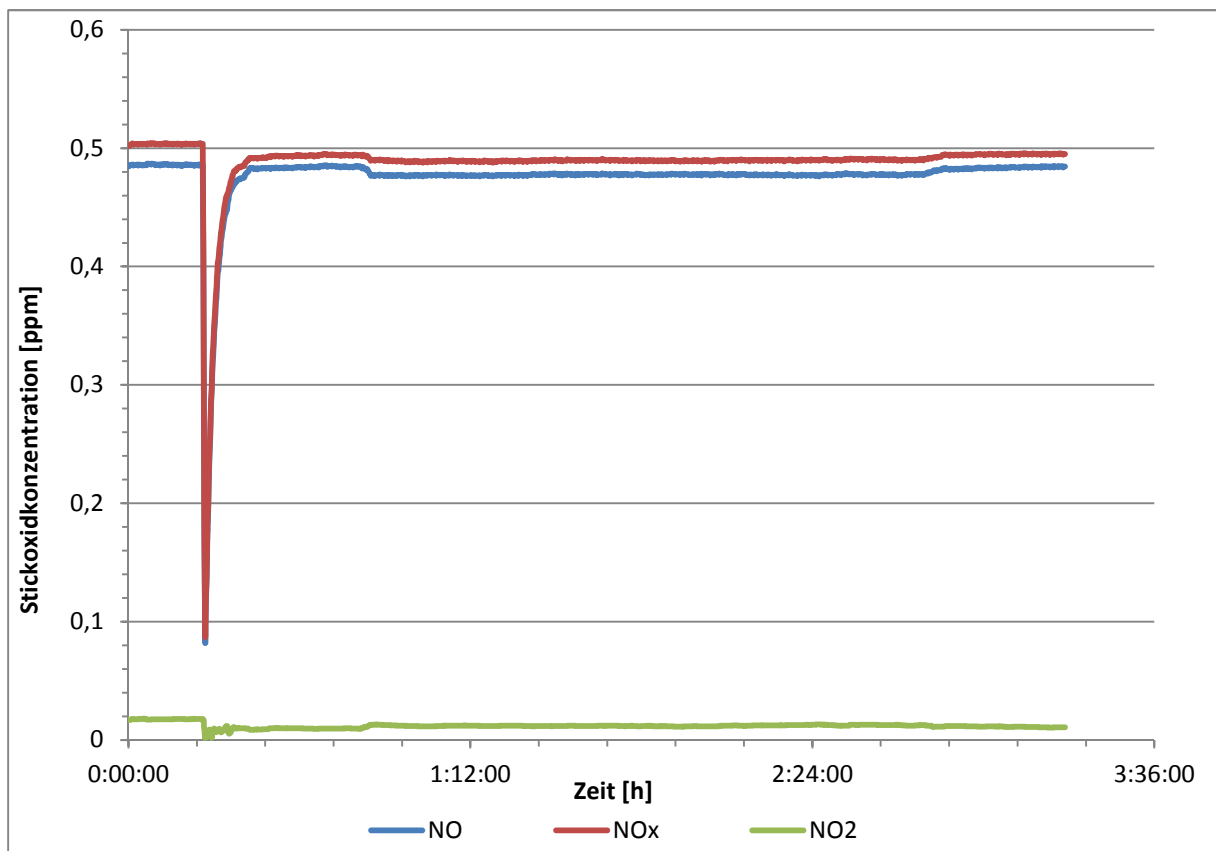
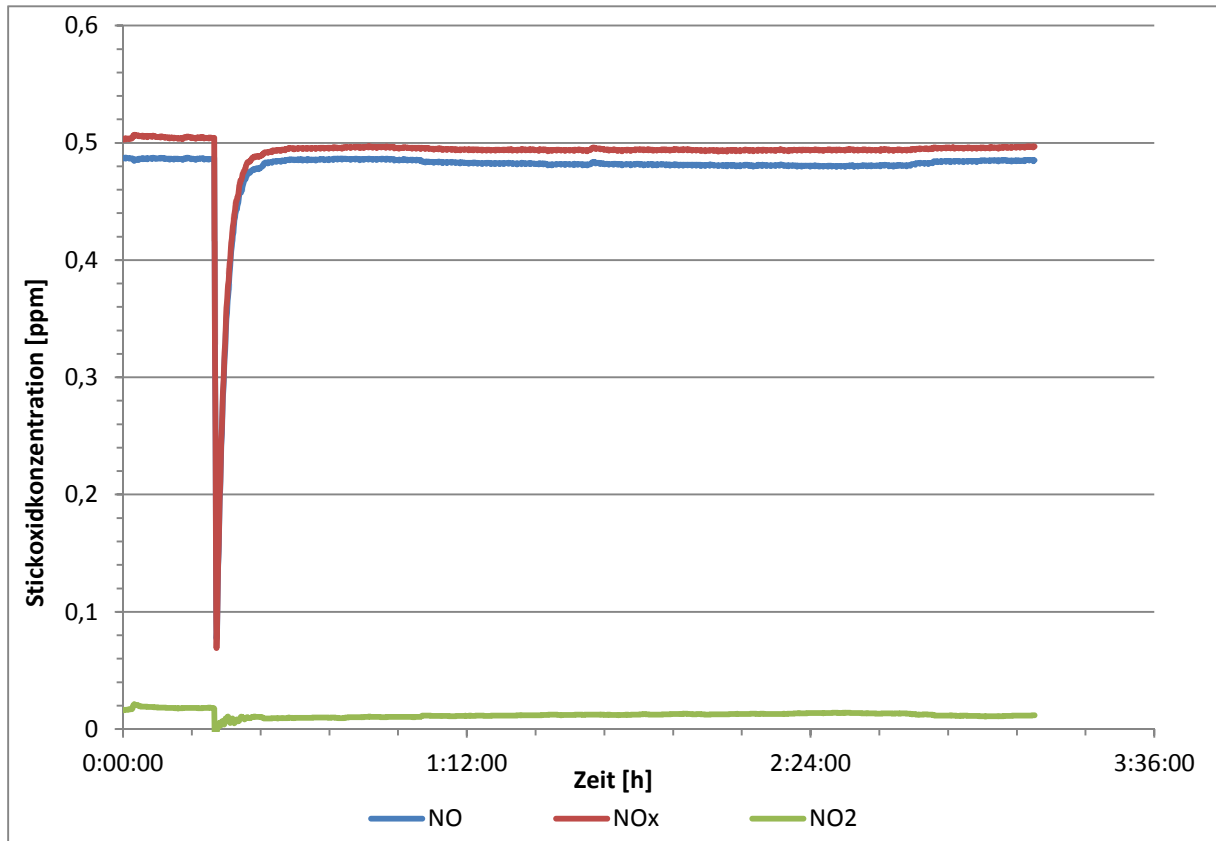


Abbildung 80 LSW-10 nach 16 Monaten Messungen 1+2

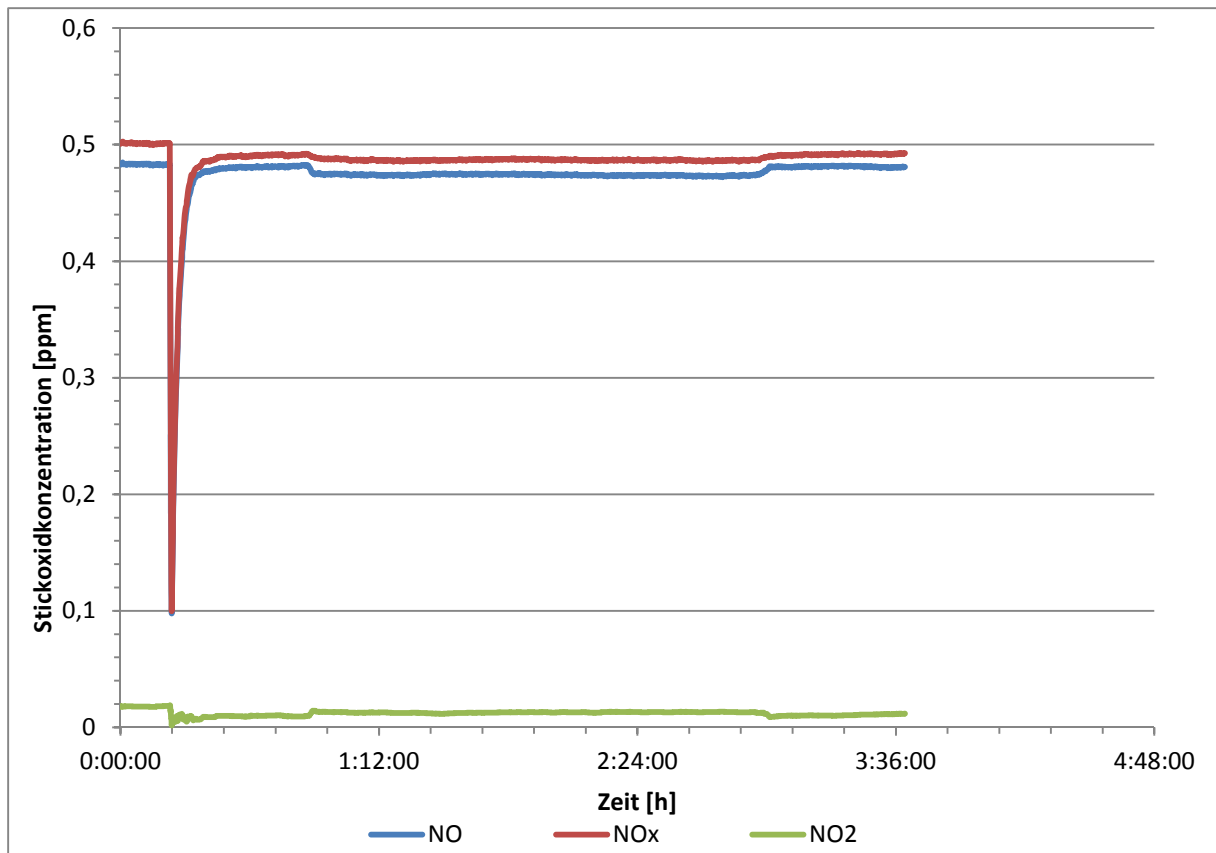
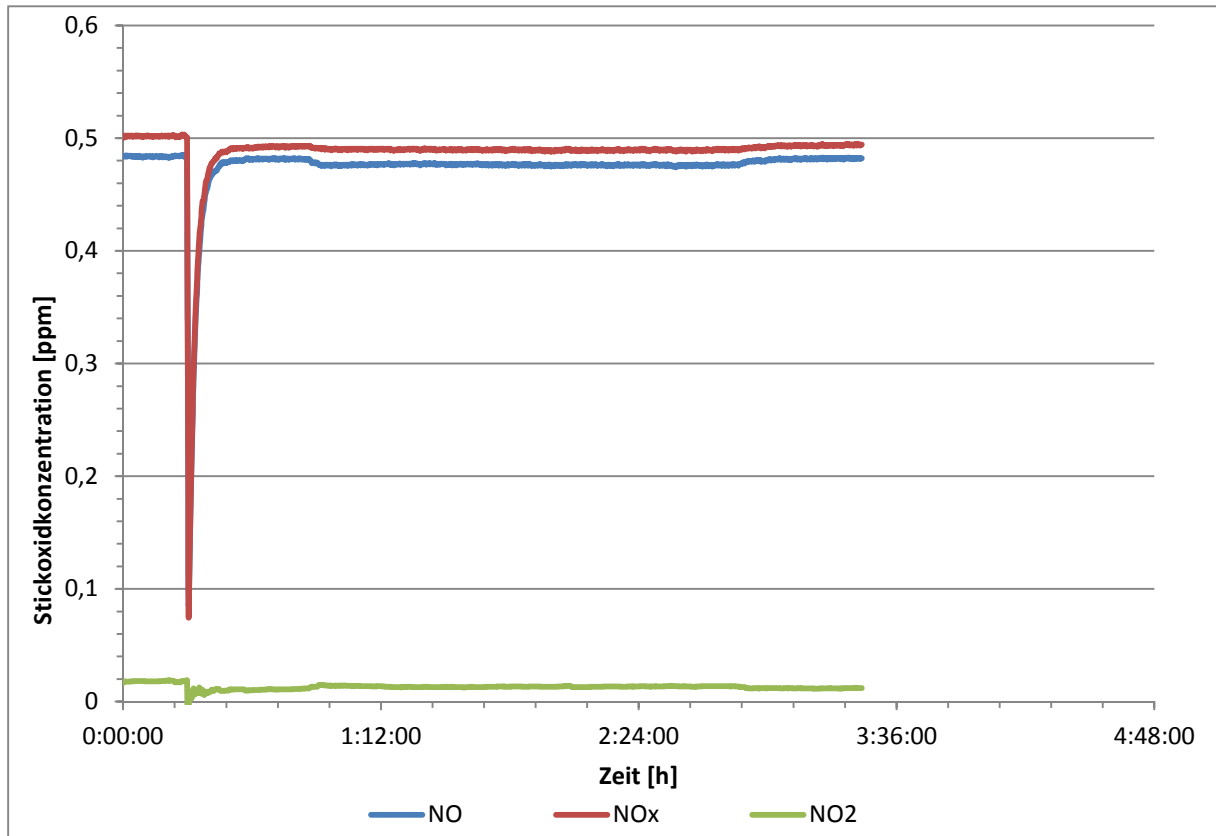


Abbildung 81 LSW-10 nach 18 Monaten Messungen 1+2

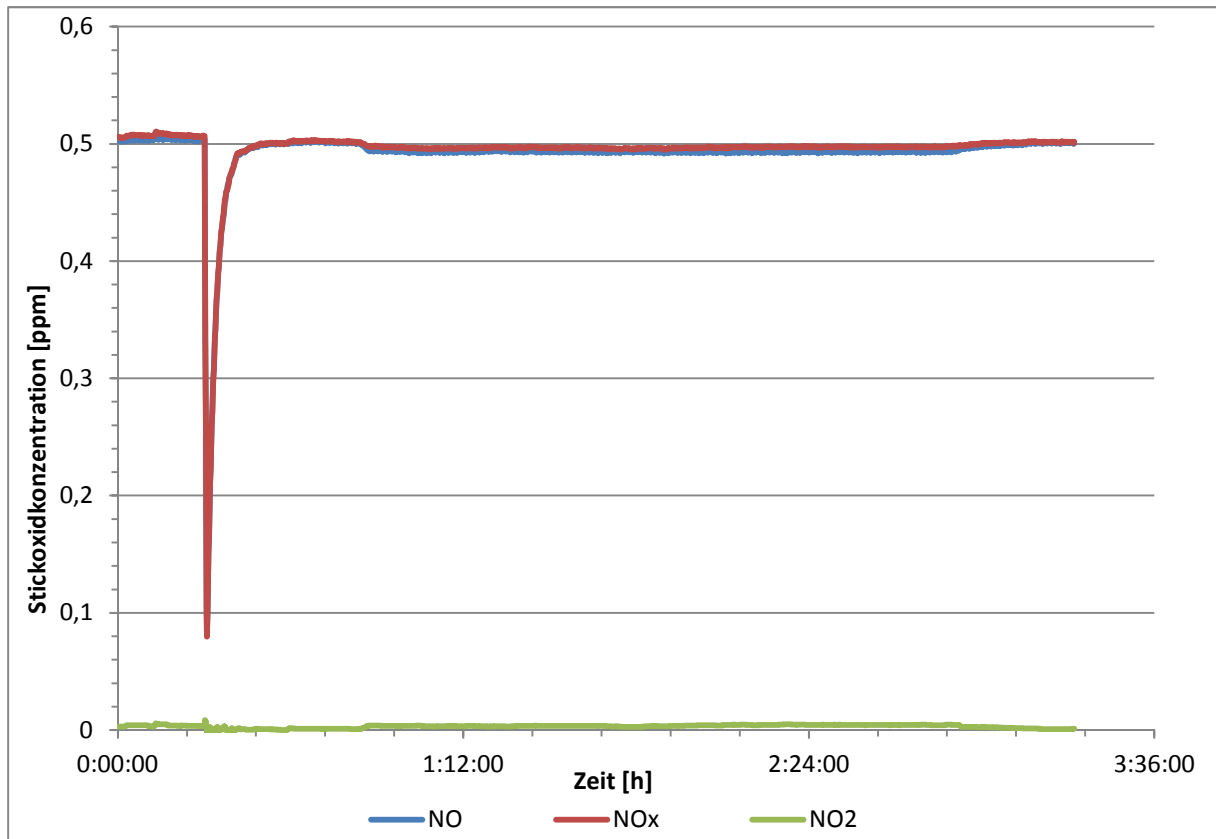
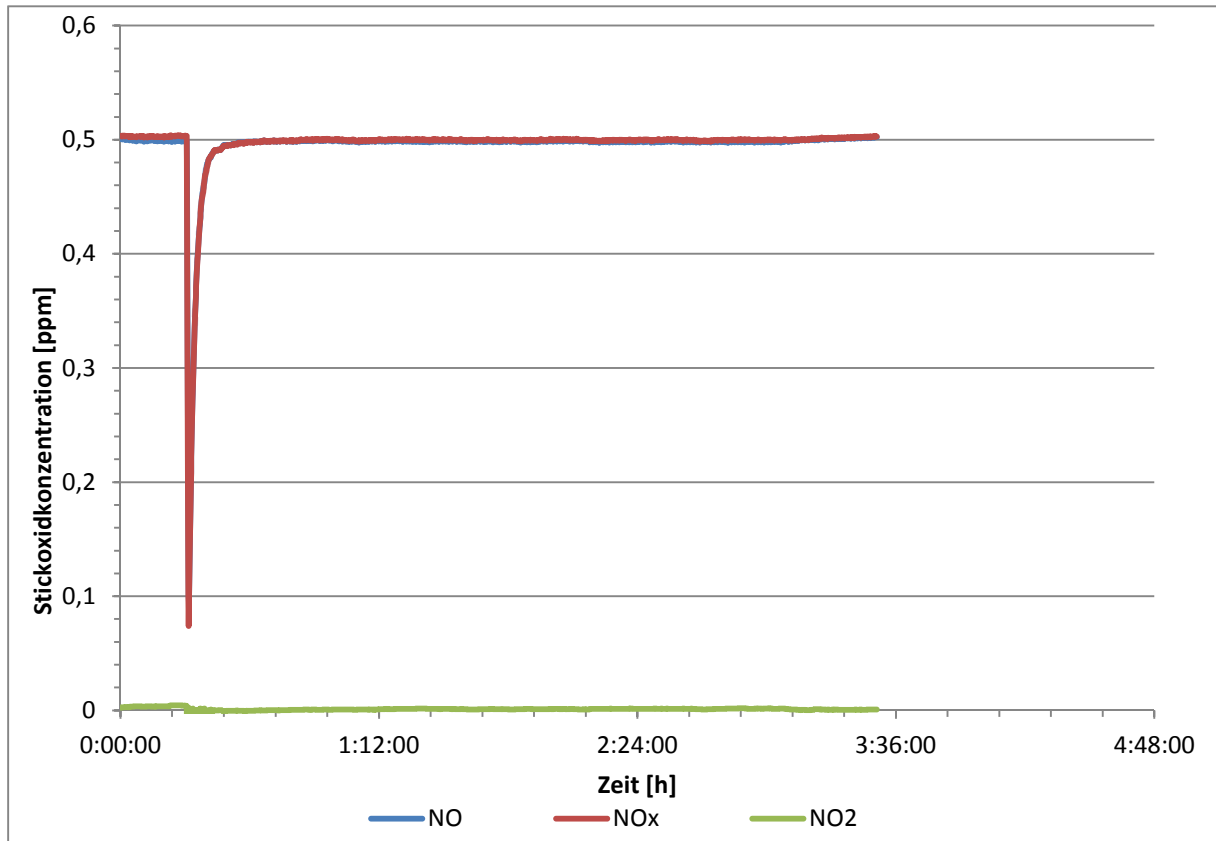


Abbildung 82 LSW-10 nach 19 Monaten Messungen 1+2

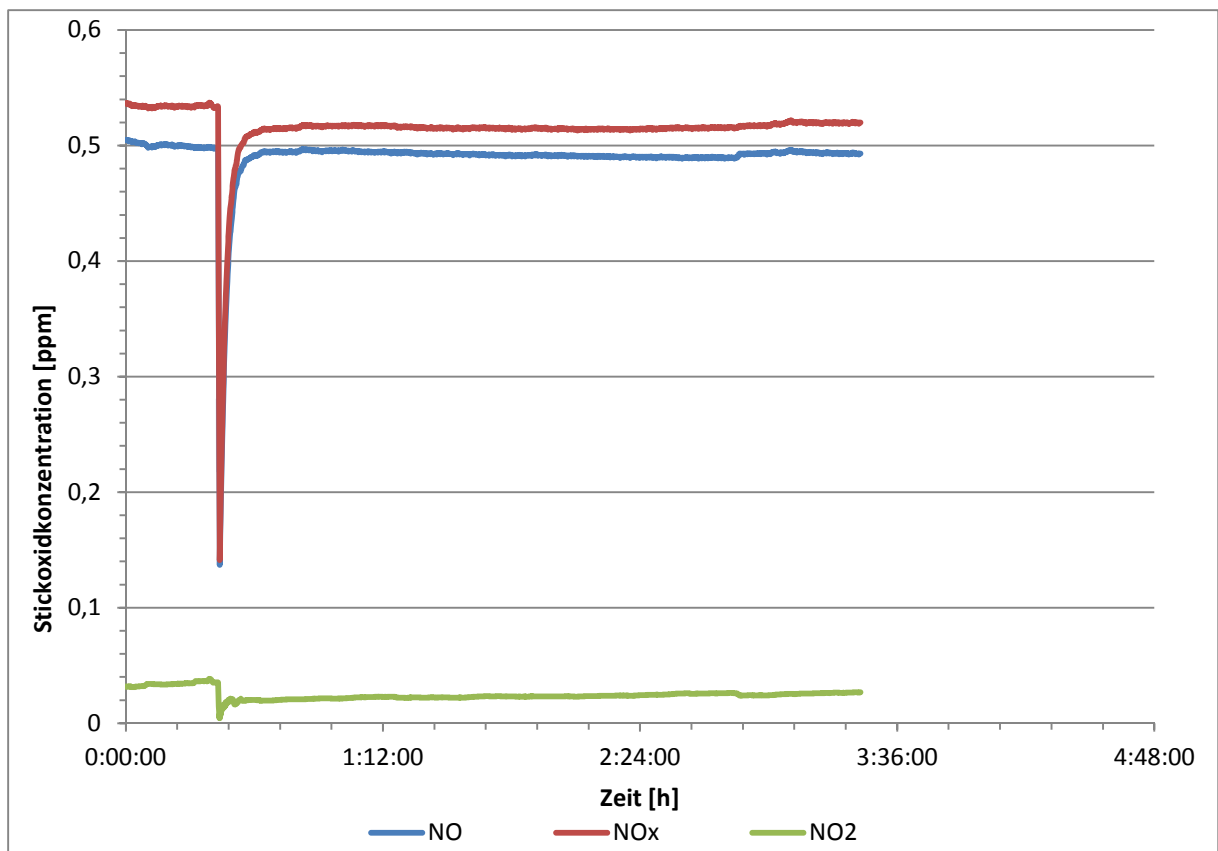
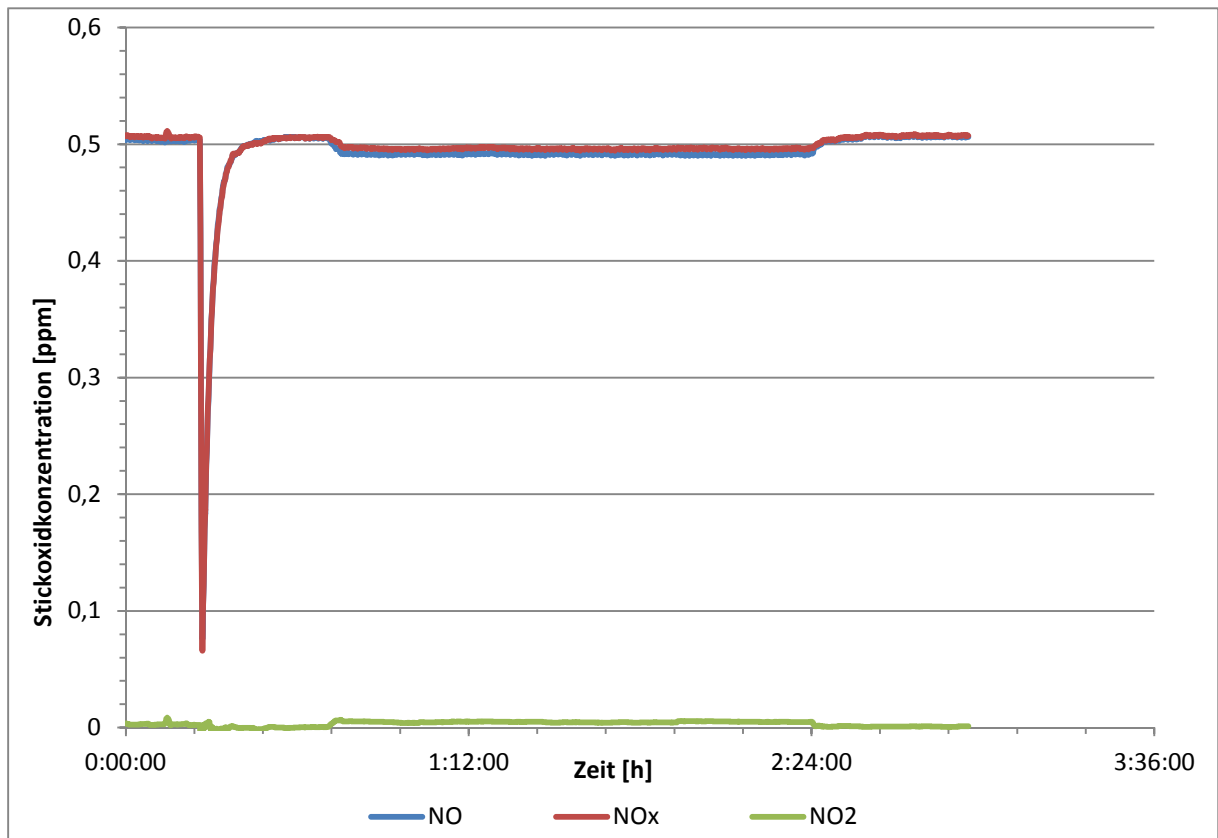


Abbildung 83 LSW-8 nach 19 Monaten Messungen 1+2

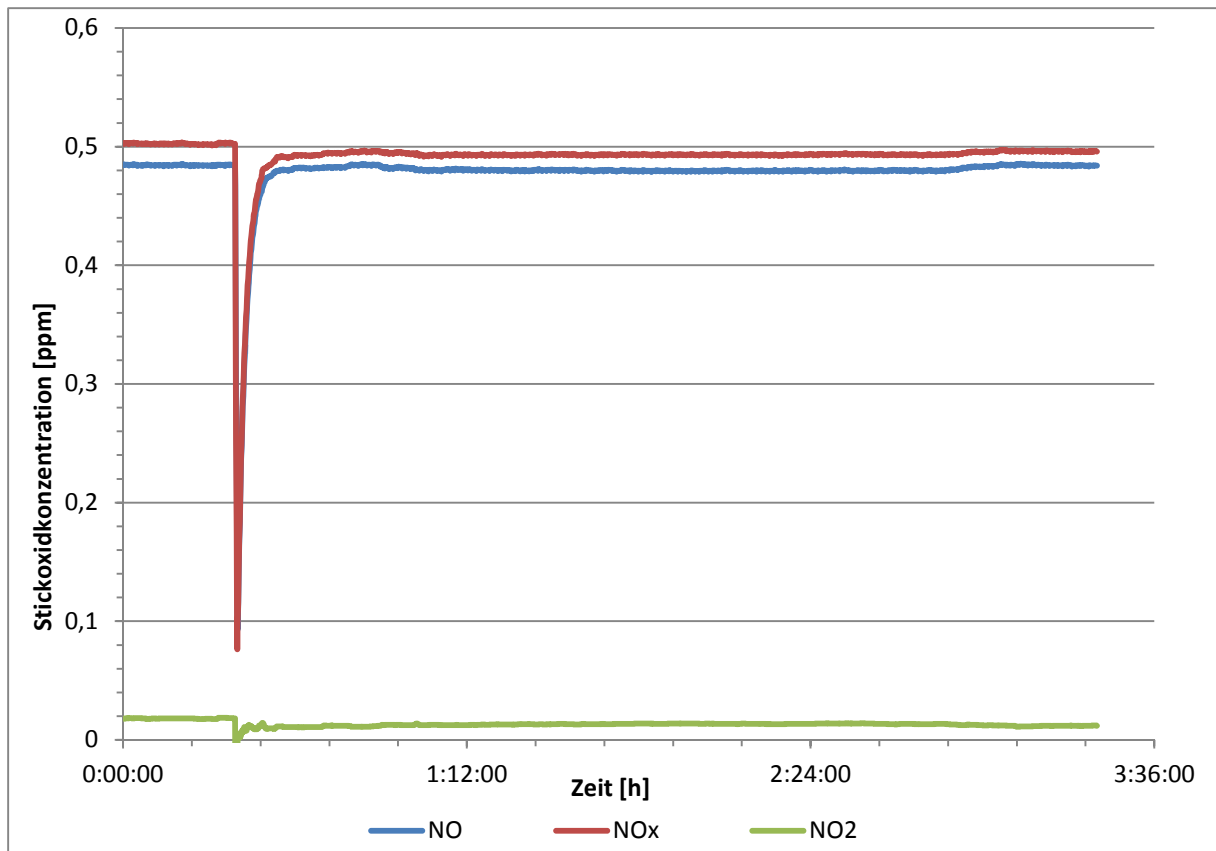
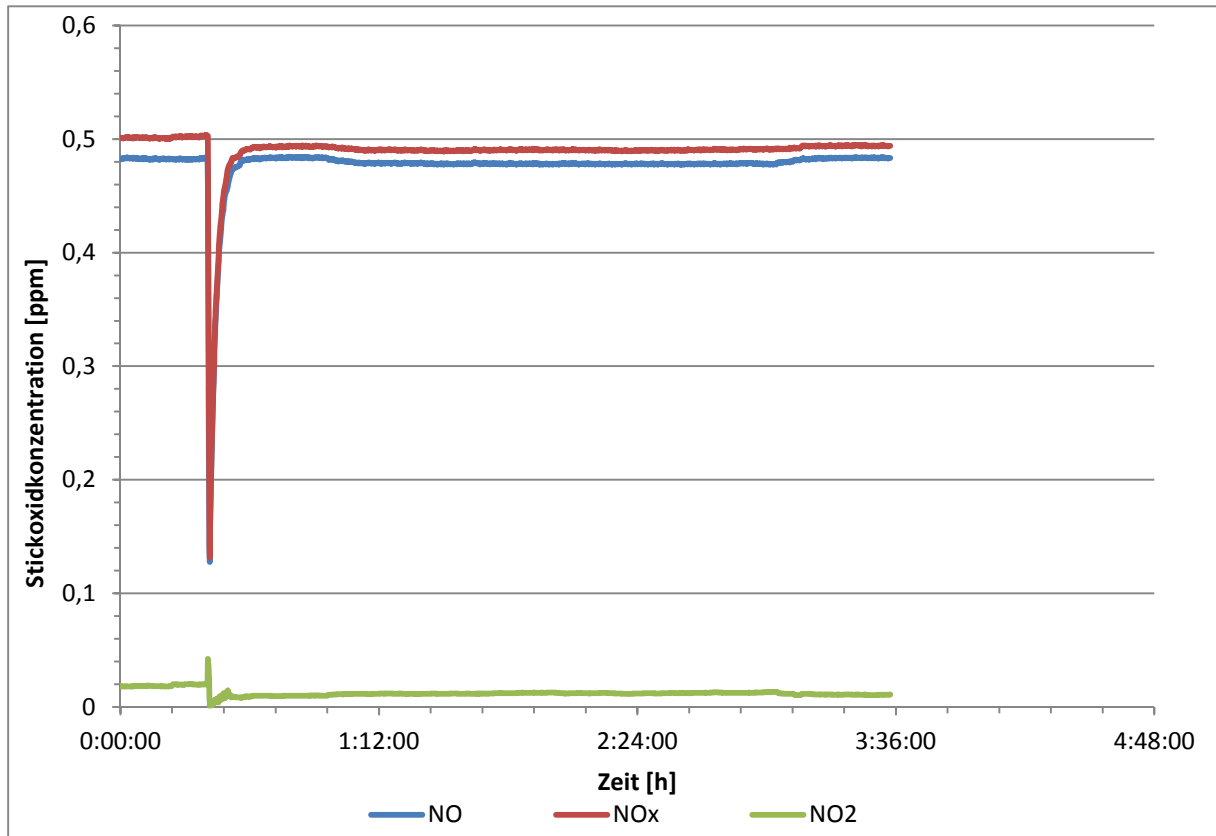


Abbildung 84 LSW-10 nach 20 Monaten Messungen 1+2

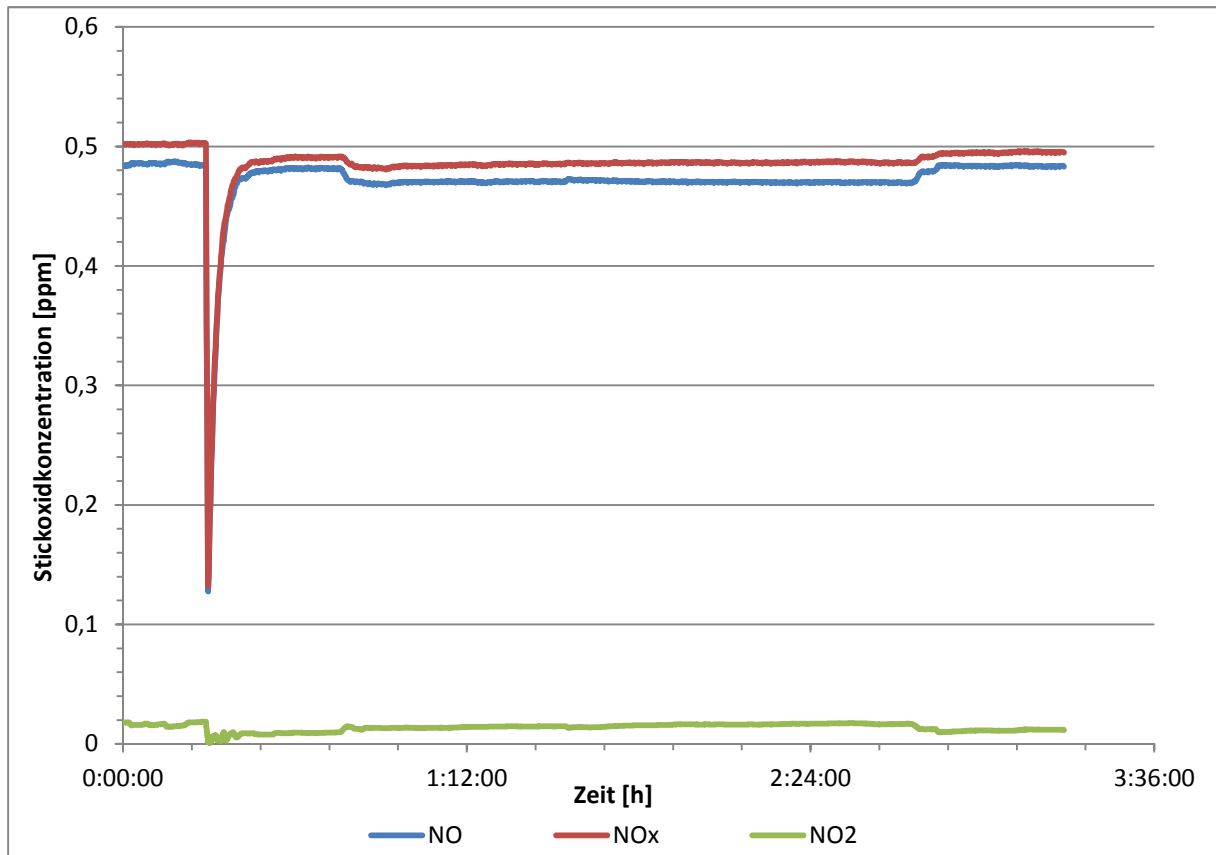
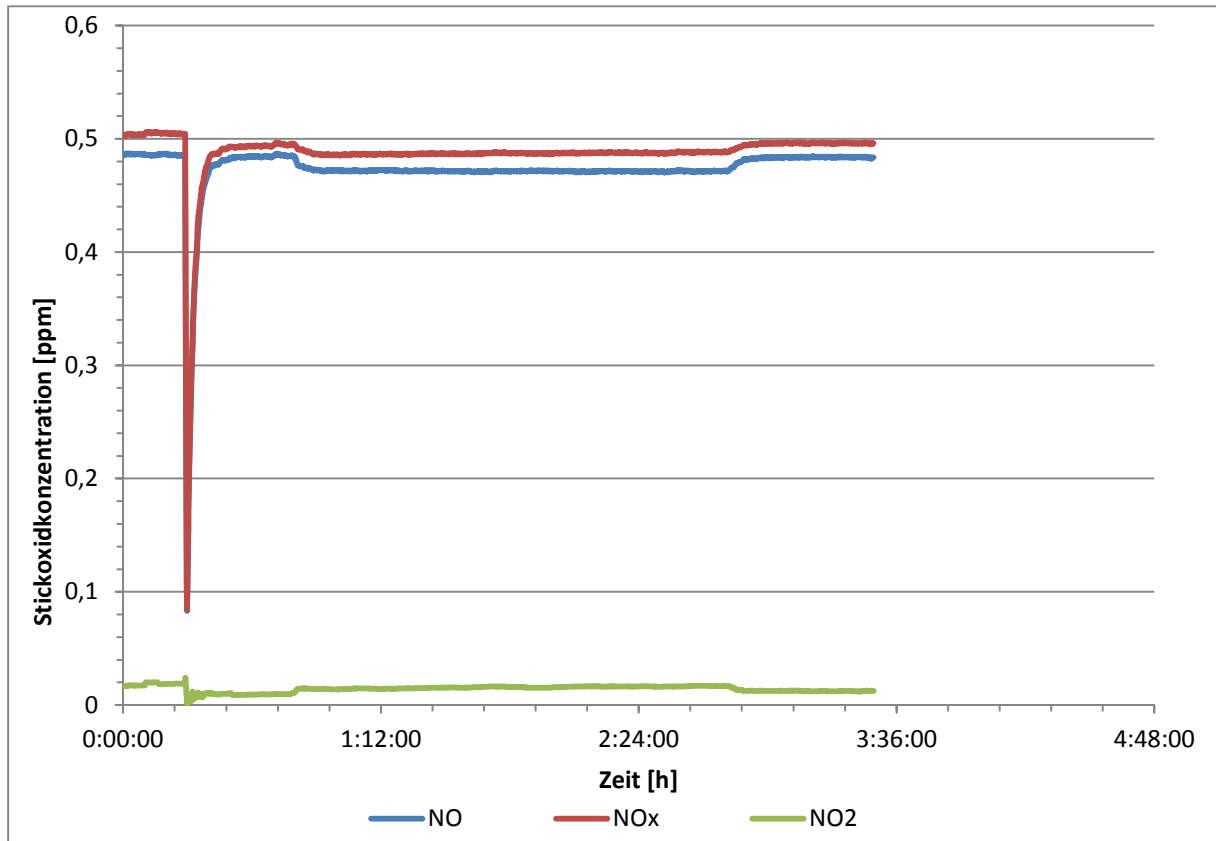


Abbildung 85 LSW-10 nach 21 Monaten Messungen 1+2

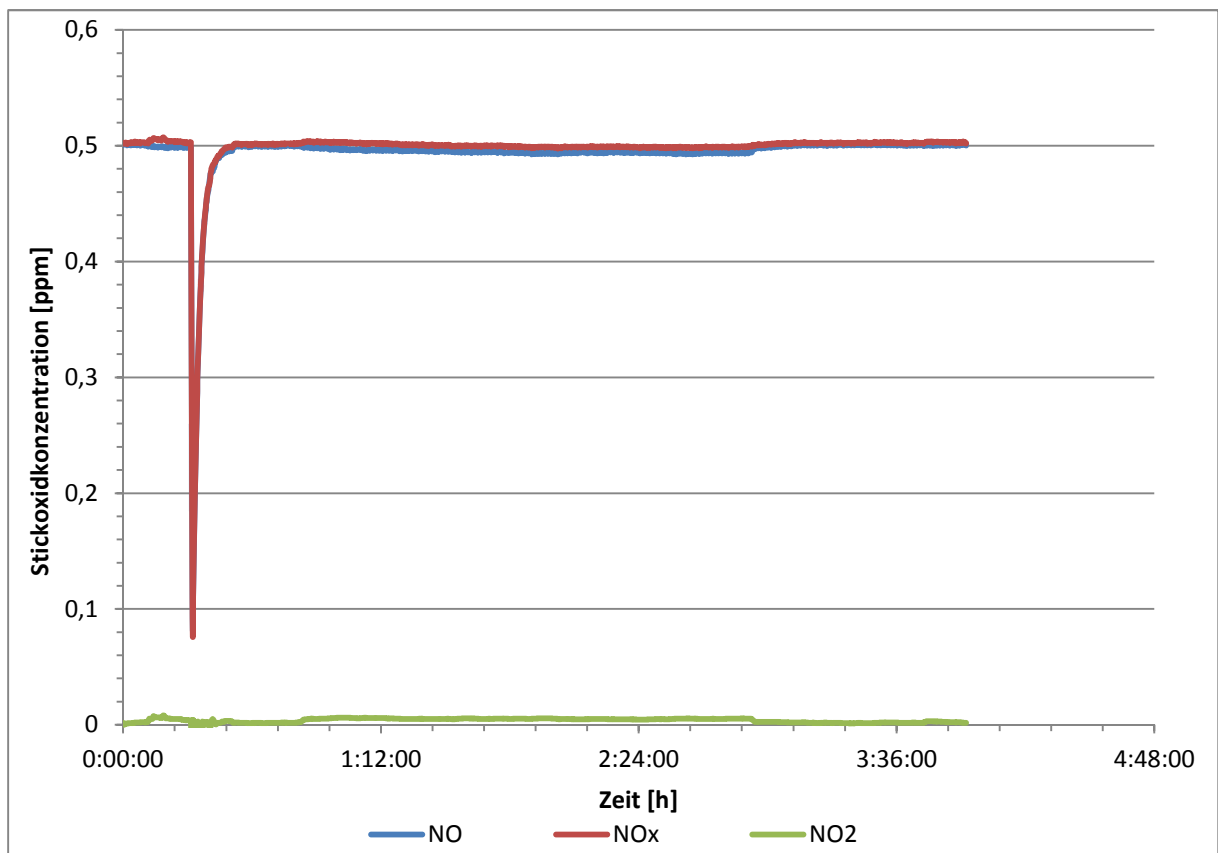
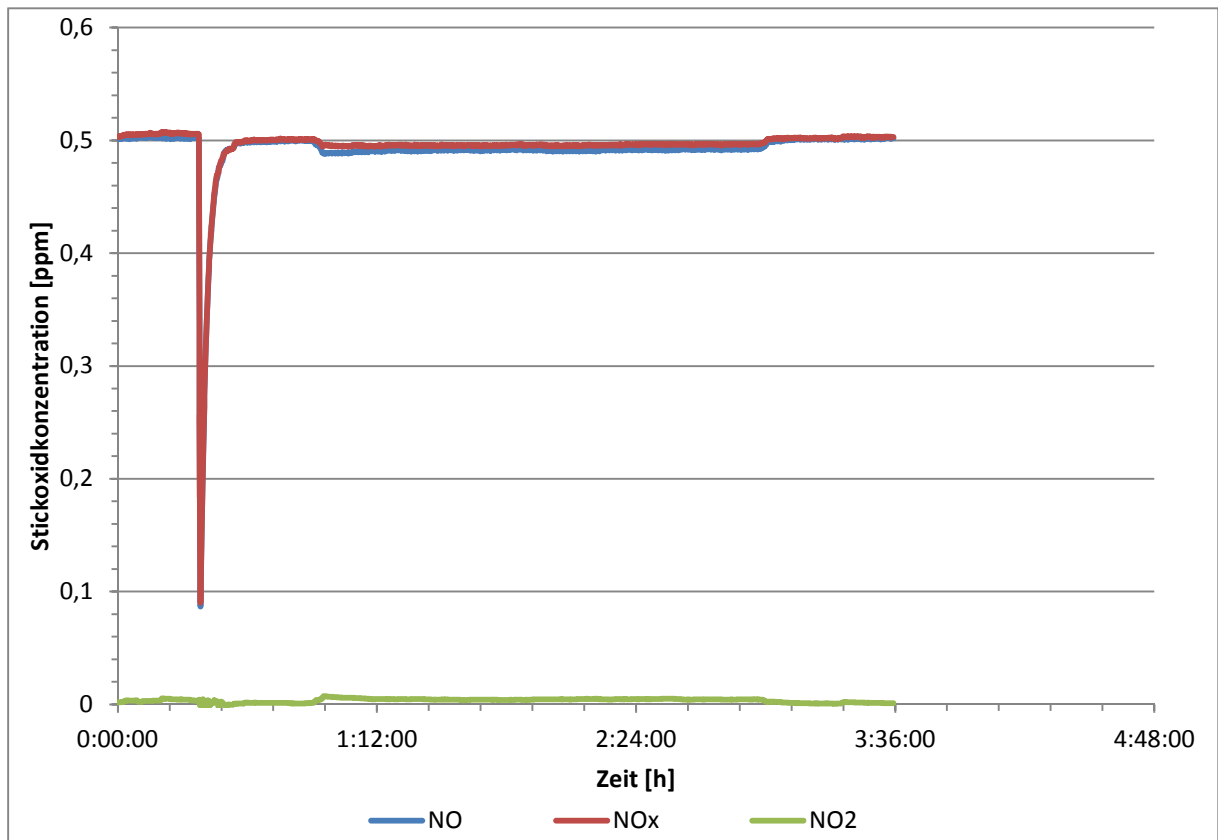


Abbildung 86 LSW-10 nach 21,5 Wochen Messungen 1+2

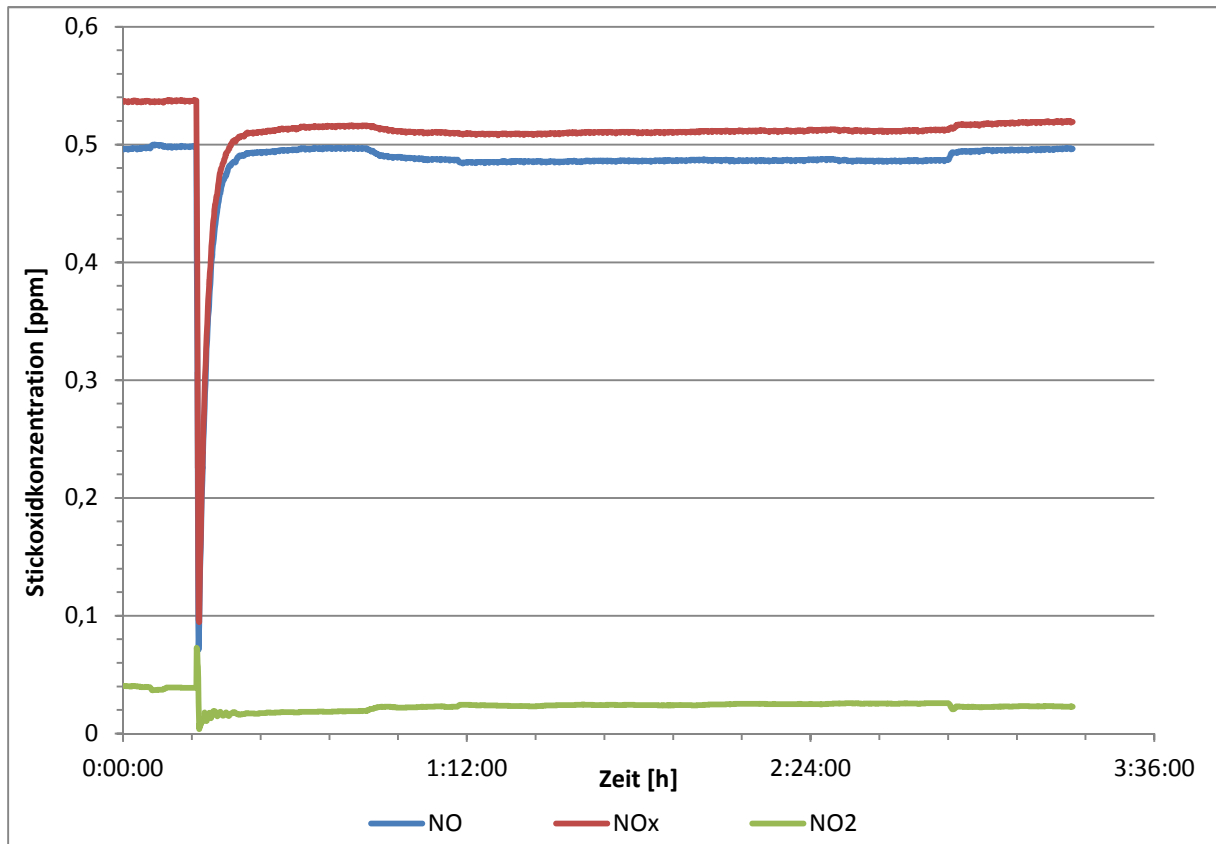
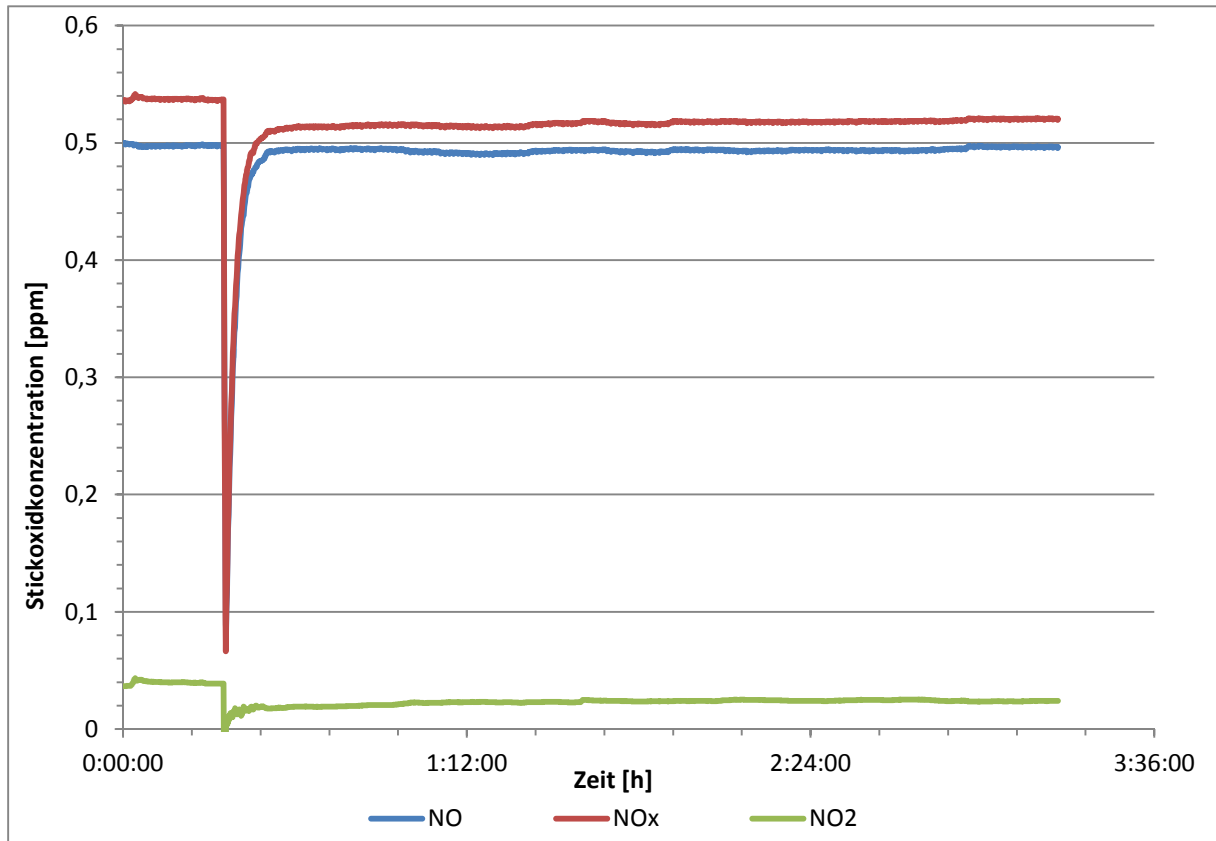


Abbildung 87 LSW-10 nach 22 Monaten Messungen 1+2

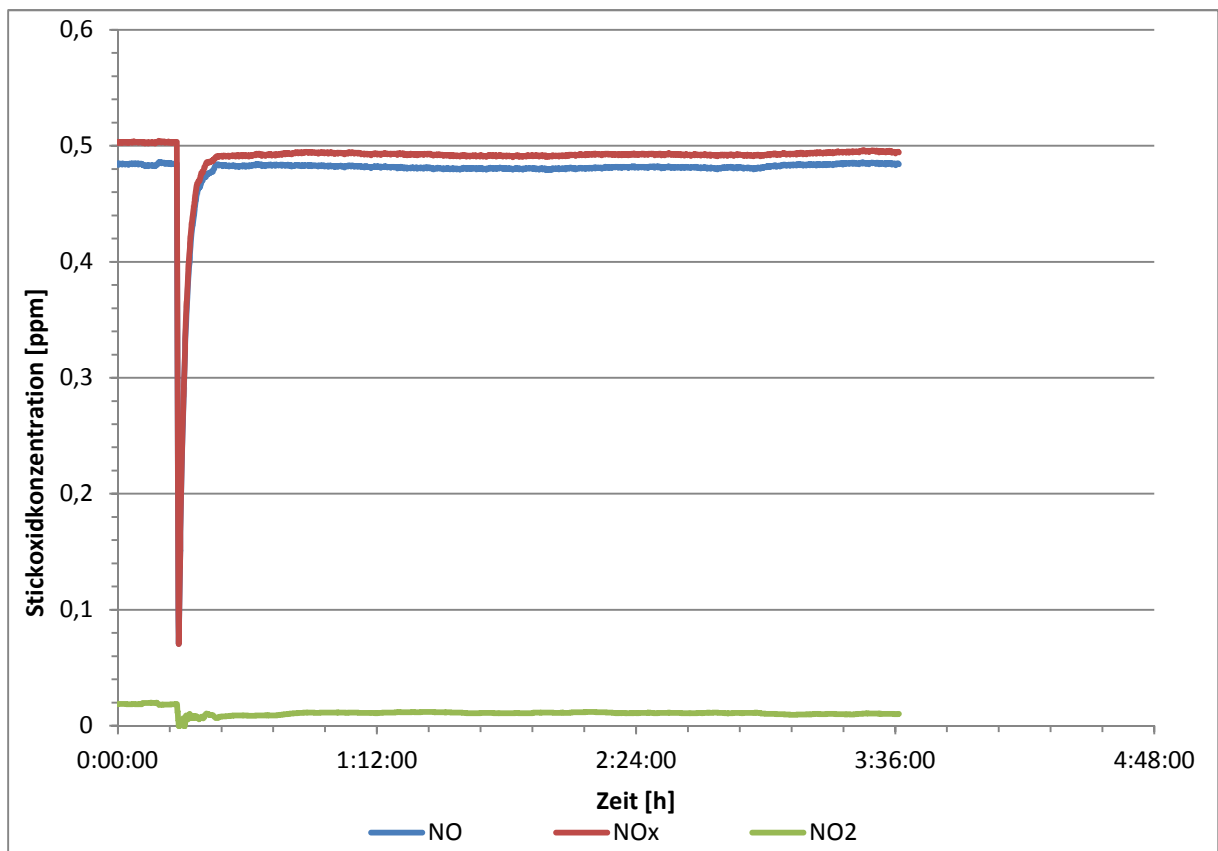
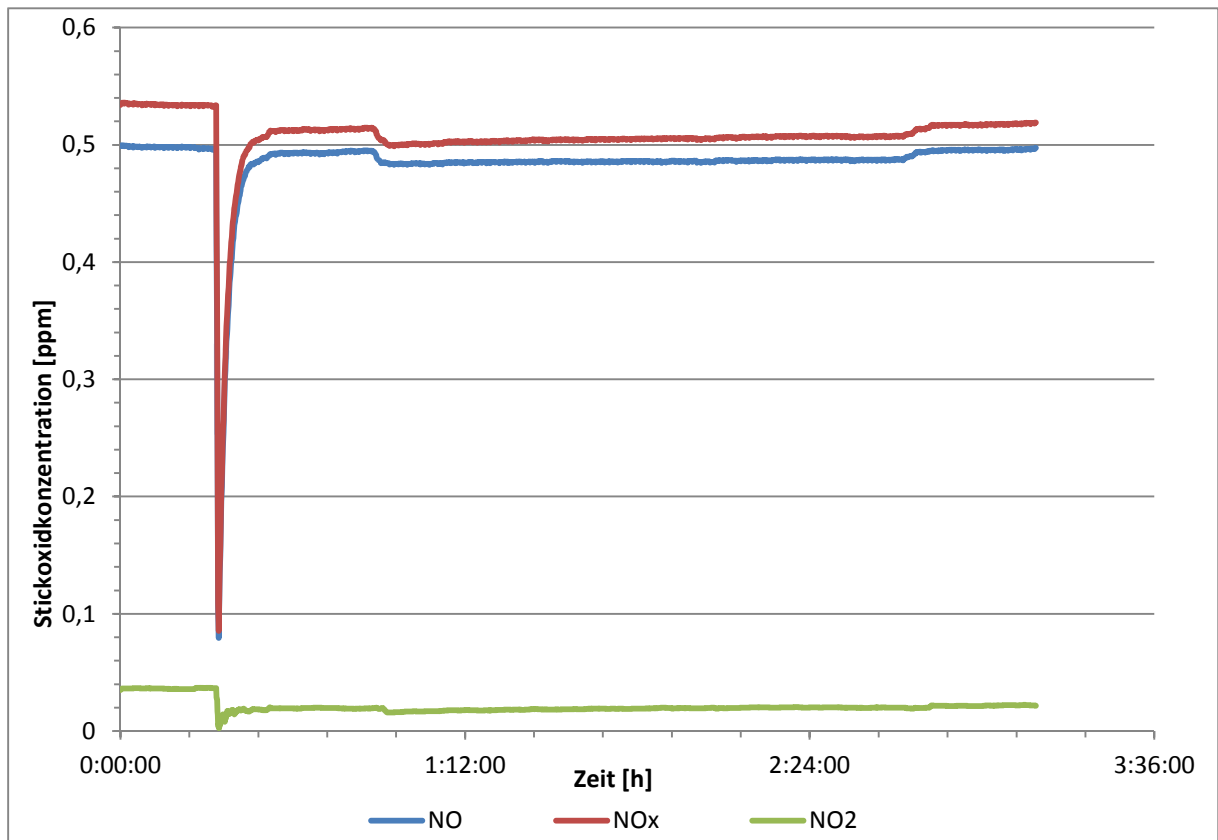


Abbildung 88 LSW-8 nach 22 Monaten Messungen 1+2

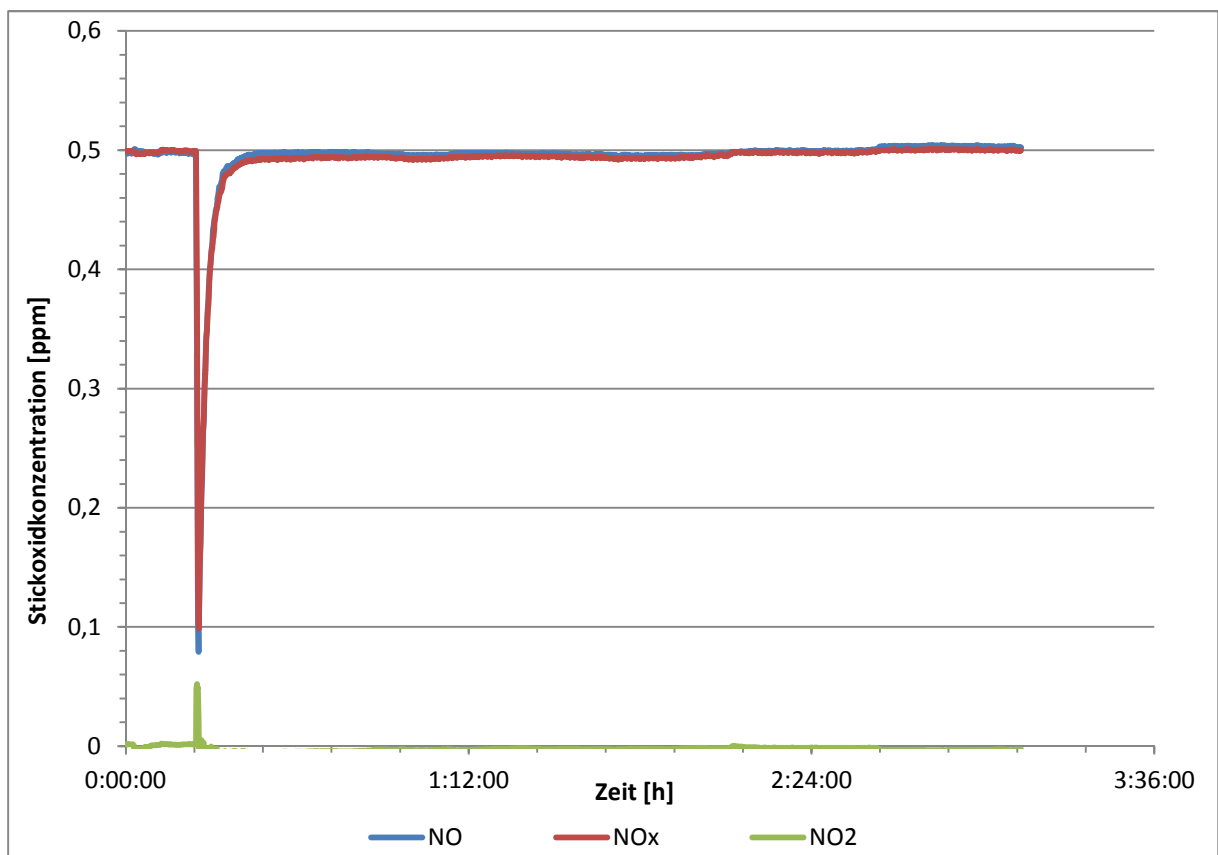
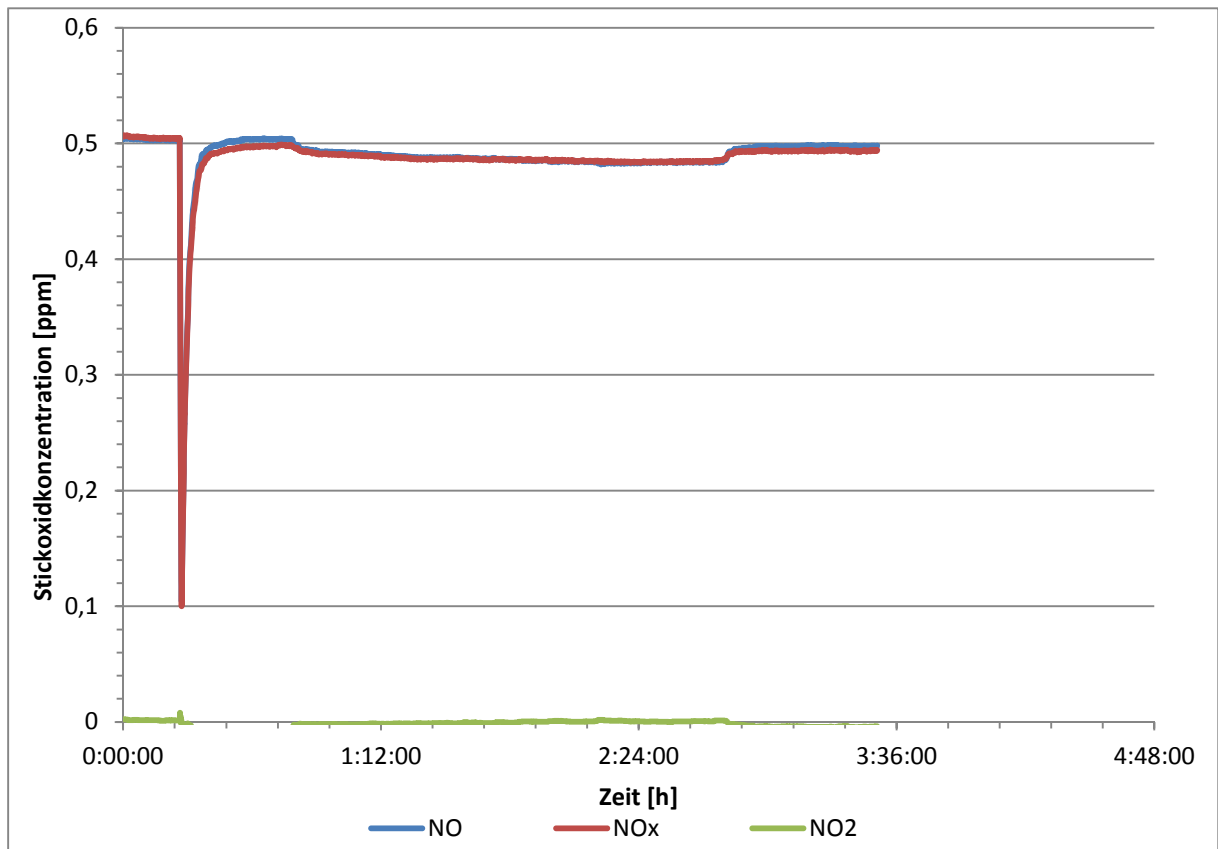


Abbildung 89 LSW-10 nach 22,5 Monaten Messungen 1+2

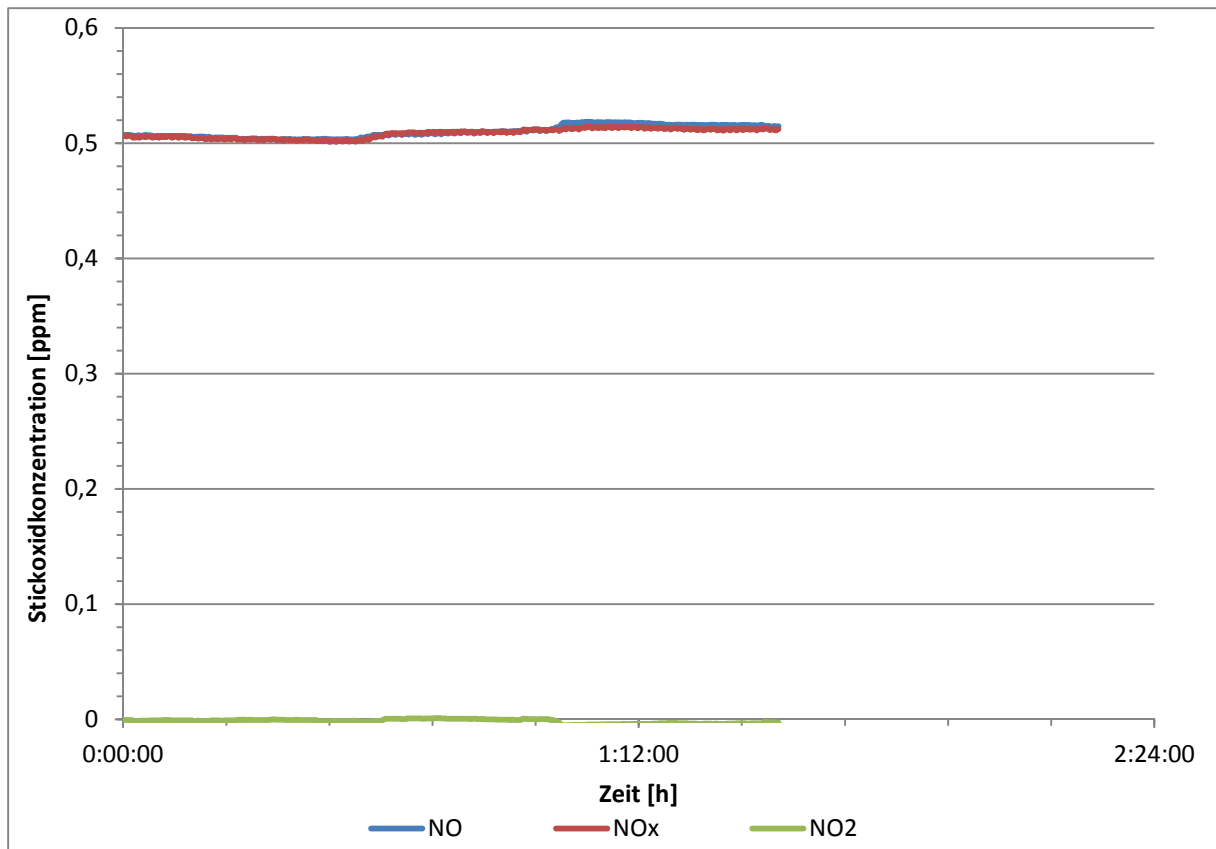
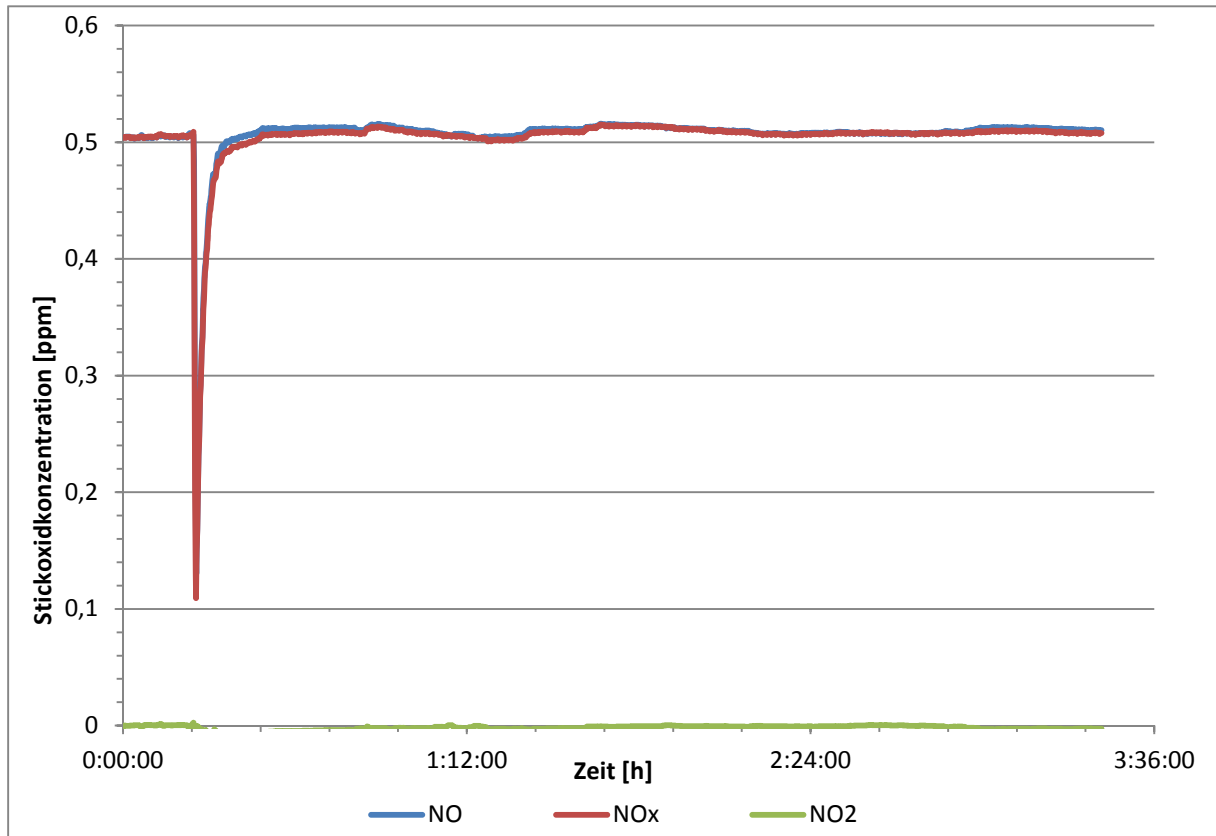


Abbildung 90 LSW-10 nach 23 Monaten Messungen 1+2

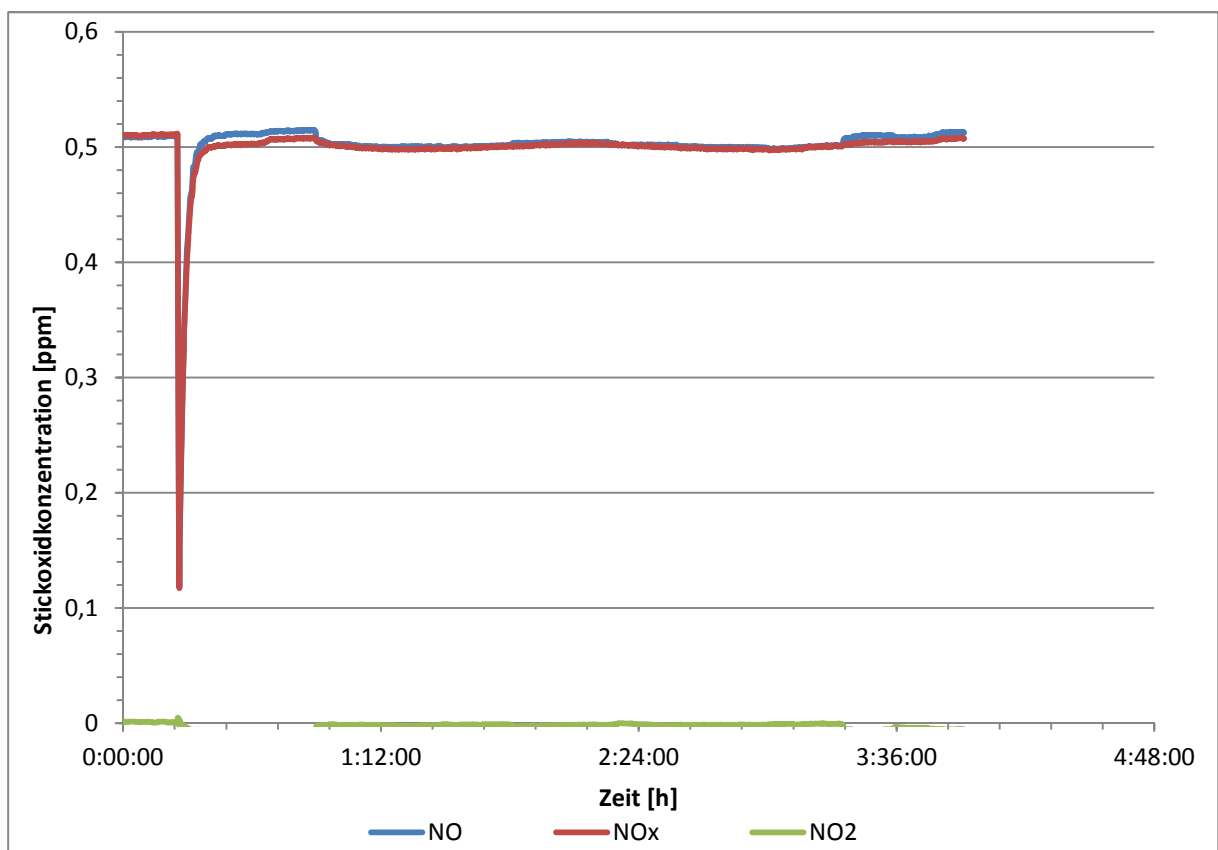
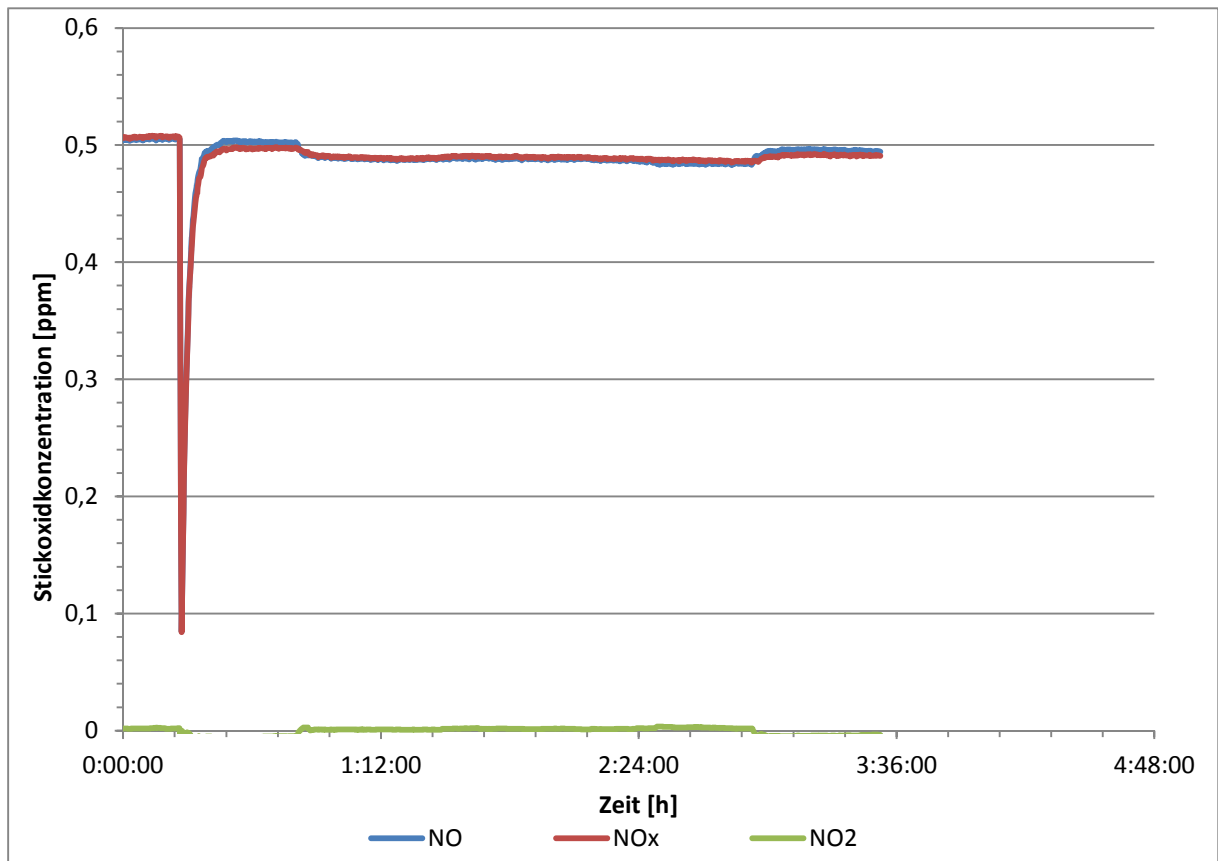


Abbildung 91 LSW-10 nach 24 Monaten Messungen 1+2

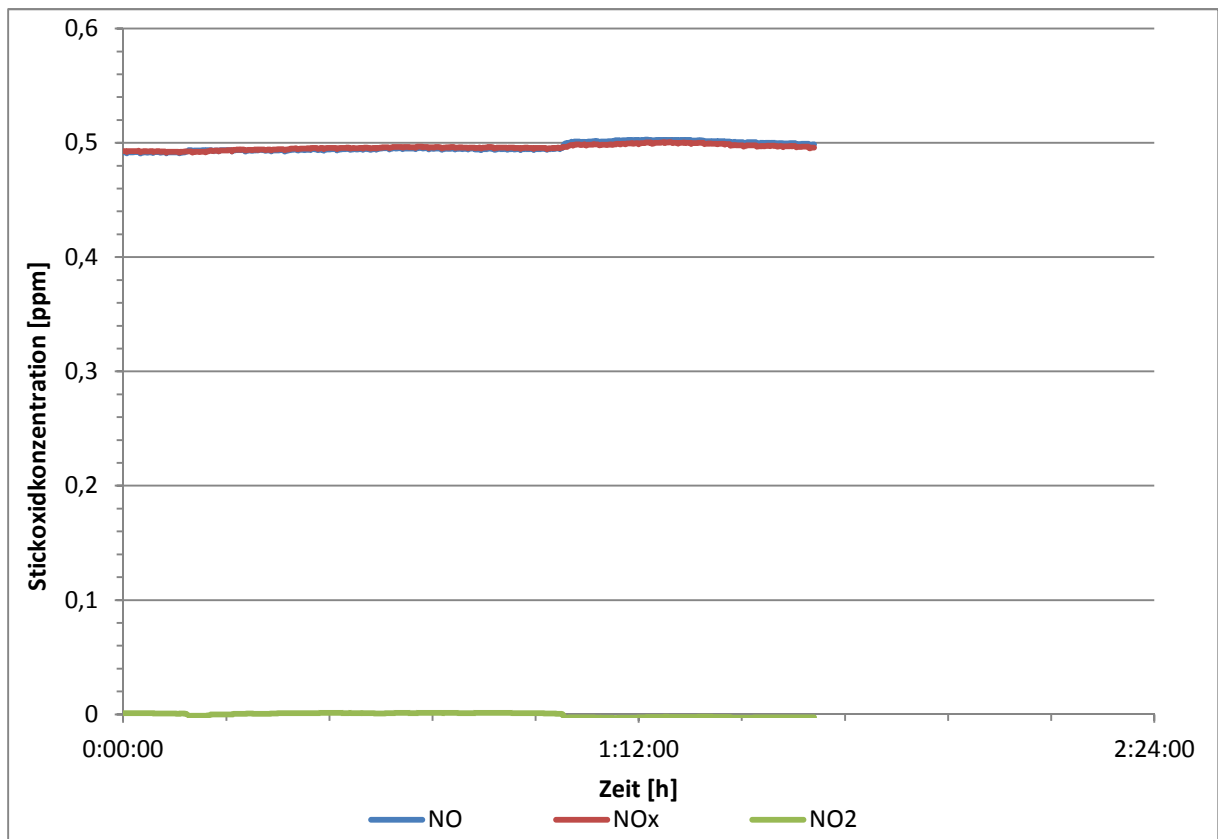
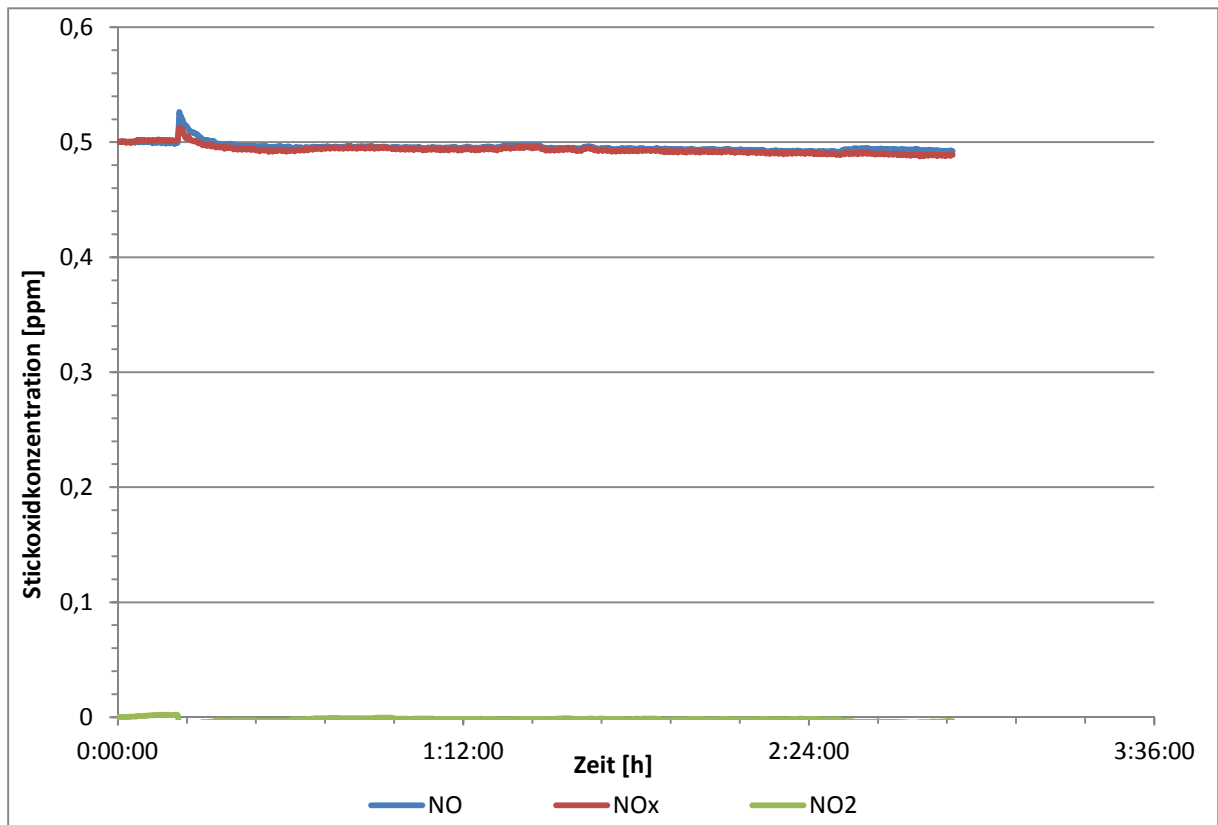


Abbildung 92 LSW-8 nach 24 Monaten Messungen 1+2

Wirksamkeit des photokatalytischen Stickoxid-Abbaus an beschichteten Bauwerks-Prüfkörpern

FE 07.0241/2011/LRB
im Auftrag des
Bundesministeriums für Verkehr,
Bau und Stadtentwicklung

vertreten durch die
Bundesanstalt für Straßenwesen



Dr. rer. nat. Michael Hüben

Kurzfassung

weitgehend unabhängig vom Standort und der Prüfkörper-Größe.

Wirksamkeit des photokatalytischen Stickoxid-Abbaus an beschichteten Bauwerks-Prüfkörpern

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde der Einfluss realer Bewitterung auf die photokatalytische Aktivität von Titandioxid-haltigen Oberflächenbeschichtungen bezüglich des Abbaus von Stickoxiden untersucht. Im Fokus des Forschungsprojektes stand die Überprüfung der langfristigen Eignung solcher Beschichtungen an verkehrsnahen Standorten mit hoher Stickoxid-Belastung.

In Voruntersuchungen wurde eine Durchfluss-Messzelle entwickelt, in der Schallschutzwand-Prüfkörper bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität untersucht werden konnten. Anschließend wurden drei Titandioxid-haltige Oberflächenbeschichtungen auf die generelle Tauglichkeit zum Abbau von Stickoxiden geprüft.

Zwei Beschichtungen wurden im Rahmen der Hauptuntersuchung auf unterschiedlich dimensionierte Prüfkörper aufgebracht. Es wurden unterschiedliche Prüfkörper-Größen verwendet, reale Schallschutzwand-Prüfkörper in zwei Größen sowie Norm-Prüfkörper für die Messung der photokatalytischen Aktivität nach ISO 22197-1. Die beschichteten Prüfkörper wurden in unmittelbarer Nähe einer Bundesautobahn sowie an einem Kontrollstandort abseits vom intensiven Straßenverkehr der realen Bewitterung über einen Zeitraum von 24 Monaten exponiert. In regelmäßigen Abständen wurde die photokatalytische Aktivität der beschichteten Prüfkörper untersucht. Dabei kamen, abhängig von der Prüfkörper-Größe, drei unterschiedliche Messzellen zum Einsatz.

Während der 24-monatigen Bewitterung zeigte eine der Oberflächenbeschichtungen über den gesamten Zeitraum keine signifikante photokatalytische Aktivität. Dieses Ergebnis war sowohl unabhängig vom Standort, als auch von der Prüfkörper-Größe. Die photokatalytische Wirksamkeit dieser Beschichtung wurde innerhalb des Untersuchungszeitraums durch reale Bewitterung nicht aktiviert. Die zweite Beschichtung zeigte deutliche photokatalytische Aktivität über den gesamten Untersuchungszeitraum. Diese erreichte in den ersten Monaten der Bewitterung einen konstanten Wert, der allerdings während der letzten Messserie signifikant abgenommen hat. Diese Abnahme wurde auf eine zunehmende Verunreinigung der Prüfkörper zurückgeführt. Auch diese Befunde waren

Abstract

Activity of the photocatalytic nitrogen oxide reduction by coated construction test bodies

In the scope of this study, the effects of outdoor weathering on the photocatalytic activity of titan dioxide containing surface coatings were investigated in order to verify their long-term applicability for reduction of nitrogen oxides emitted from exhaust gases of vehicles.

In preliminary investigations, a flow-through measuring cell, suitable to determine the photo-catalytic activity of noise protection wall test bodies, was developed. Subsequently, three titan dioxide containing surface coatings were examined for their general capability of nitrogen oxide reduction.

As part of the main investigations, two different coatings were applied to test bodies of different sizes. Therefore, different kinds of test bodies were used for the determination of photocatalytical activities: i) noise protection wall test bodies of two different sizes and ii) standard test bodies according to ISO 22197-1. The coated test bodies were designed for outdoor weathering in the immediate vicinity of a motorway. Moreover, a second control location remote from intensive road traffic was investigated for a period of 24 months. At regular intervals the photocatalytical activity of the coated test bodies was determined, using three different measuring cells depending on the size of the test bodies.

Within the weathering period of 24 months, one of the coatings showed no significant photocatalytical activity. This finding was neither dependent on the weathering location nor to the size of the particular test body. There was no photocatalytical activity of this coating within the investigated period due to lack of activation. The second coating showed photocatalytical activity over the entire investigation period and reached a stable photocatalysis rate within the first months of the outdoor weathering period. However it showed a decreasing photocatalysis rate during the last measurements. This decrease was caused by an increasing soiling of the test bodies. Also these results were mostly independent of the outdoor weathering location or the size of the test bodies.

Glossar

BAB	Bundesautobahn
BAST	Bundesanstalt für Straßenwesen
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
EU	Europäische Union
HVLP	High Volume Low Pressure
IME	Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie
NO ₃ ⁻	Nitrat
NO ₂ ⁻	Nitrit
ISO	Internationale Organisation für Normung, engl.: International Organization for Standardization
O ₂	Sauerstoff
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide
O ₃	Ozon
SCR	Selektive katalytische Reduktion, engl.: selective catalytic reduction
TiO ₂	Titandioxid
UV	Ultraviolett
WOM	Weather-O-Meter Bewitterungsmaschine

Inhalt

1	Problemstellung und Zielsetzung.....	1
2	Stand der Technk	2
2.1	Wirkung und Entwicklung der Stickoxidbelastung	2
2.2	Einsatz von Photokatalysatoren zur Stickoxid-Reduktion.....	5
2.2.1	Allgemeine Funktionsweise von Photokatalysatoren.....	5
2.2.2	Eigenschaften und Verwendung von Titandioxid	6
2.2.3	Stickoxid-Reduktion mit Titandioxid als Photokatalysator in Baumaterialien.....	6
2.2.4	Ergebnisse des Stickoxid-Abbaus von Baumaterialien	7
3	Methoden für die Messung des photokatalytischen NOx-Abbaus.....	8
3.1	Prüfkörper.....	8
3.1.1	Flache Prüfkörper für Messungen nach ISO 22197-1 Norm	8
3.1.2	Große Schallschutzwand-Prüfkörper	8
3.2	Untersuchte photokatalytisch wirksame Beschichtungen.....	9
3.3	Messung der NOx-Eliminierung in Durchflusszellen	10
3.3.1	Messung kleiner Proben mit einer nach ISO 22197-1 aufgebauten Messzelle	10
3.3.2	Messung realer Schallschutzwand-Prüfkörper im Labormaßstab	11
3.3.3	Messung realer Schallschutzwand-Prüfkörper im Technikums-Maßstab	11
3.4	Einstellung einer konstanten Luftfeuchtigkeit12	
3.5	Messung der NOx-Konzentrationen im Gasgemisch	13
3.6	Verwendete Lichtquellen	13
3.6.1	Suntest-Apparatur mit einer Xenon-Lampe13	
3.6.2	Bestrahlungskammer mit UV-A Lichtquelle14	
3.7	Temperaturmessungen	15
4	Methodik des Vorgehens.....	16
4.1	Allgemeines	16
4.2	Vorversuche	17
4.2.1	Konstruktion einer Messzelle für die Messung photokatalytischer Aktivität von realen Schallschutzwand-Prüfkörpern17	
4.2.2	Erprobung der Messkammer für reale Schallschutzwand Prüfkörper.....	18
4.2.3	Aktivierung der Anstriche durch künstliche Bewitterung	19
4.2.4	Konstruktion eines Gestells für die Freilandbewitterung.....	20
4.3	Aufbau der Gestelle für die Freilandbewitterung	21
4.4	Beschichtung und Ausbringen der Prüfkörper	22
4.4.1	Auftragen der photokatalytisch aktiven Anstriche	22
4.4.2	Start der Freilandbewitterung.....	22
4.5	Beprobung der Prüfkörper und Bestimmung der photokatalytischen Aktivität	23
4.5.1	Generierung der Referenzproben.....	23
4.5.2	Messung der photokatalytischen Aktivität der Prüfkörper aus der Freilandbewitterung	23
4.5.3	Messungen der photokatalytischen Aktivität in der Technikums-Messkammer.....	24
5	Ergebnisse der Vorversuche	24
5.1	Experimente mit der neu konstruierten Messzelle zur Bestimmung photokatalytischer Aktivität von realen Schallschutzwand-Prüfkörpern	24
5.1.1	Messung mit unbeschichtetem Schallschutzwand-Prüfkörper	24
5.1.2	Erzeugung eines photokatalytisch aktiven Schallschutzwand-Prüfkörpers durch künstliche Bewitterung	25
5.1.3	Variation des Messparameter Volumenfluss und Lichtenergie	28
5.2	Auswirkung künstlicher Bewitterung auf die photokatalytische Aktivität der Anstriche ...	30
5.2.1	Anstriche auf Basis organischer Binder	30
5.2.2	Anstriche auf Basis mineralischer Binder ..	34
5.2.3	Titandioxid-Suspension mit gemischt organisch-anorganischen Bindemitteln.....	36
5.2.4	Langzeitbewitterung mit Anstrichen aller drei Hersteller.....	37
5.2.5	Bewitterungsversuche in Kooperation mit einem externen Labor	39
6	Ergebnisse der Hauptversuche	44
6.1	Photokatalytische Aktivität der Referenzproben	44
6.2	Photokatalytische Aktivität der Proben aus der Freilandbewitterung	44
6.2.1	Prüfkörper nach ISO 22197 beschichtet mit dem Anstrich der Firma STO	45
6.2.2	Prüfkörper nach ISO 22197 beschichtet mit der Suspension der Firma Remmers.....	47
6.2.3	Reale Schallschutzwand-Prüfkörper beschichtet mit dem Anstrich der Firma STO48	
6.2.4	Reale Schallschutzwand-Prüfkörper beschichtet mit der Suspension der Firma Remmers.....	49
6.2.5	Messungen in der Technikums-Messkammer.....	50

7	Zusammenfassung und Diskussion.....	53
7.1	Voruntersuchungen	53
7.2	Hauptuntersuchungen	53
7.3	Schlussfolgerung	54
8	Literatur	56

1 Problemstellung und Zielsetzung

Es werden heute große Anstrengungen unternommen, um Luftverunreinigung zu reduzieren, die aus diversen Emissionsquellen stammt. Eine der vielfach diskutierten Quellen ist der Kfz-Verkehr. Die Verbrennung von Treibstoffen ist heute die bedeutendste Quelle für die Belastung der Luft durch Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), kurz Stickoxid (NO_x) [Rabl, 2003; Görgen, 2008]. Neben der unmittelbaren gesundheitsschädlichen Wirkung sind Stickoxide maßgeblich an der Bildung von bodennahem Ozon, saurem Regen und Smog beteiligt [Görgen, 2008; Walz, 2000]. Deshalb gelten in der EU seit 2010 schärfere Luftqualitätsgrenzwerte, die das Jahresmittel für Stickoxide auf 40 µg/m³ und den Stundenmittelwert auf 200 µg/m³ an nicht mehr als 18 Tagen pro Jahr begrenzen [Richtlinie, 1999].

Aktuelle Untersuchungen des Umweltbundesamts [UBA, 2012] zeigen, dass von 2000 bis 2011 das emittierte Stickstoffdioxid trotz Verschärfung der Emissionsgrenzwerte bei Kraftfahrzeugen (durch Euro 3 bis 6 für Pkw und Euro III bis VI für Lkw) nahezu unverändert geblieben ist. Dies trägt dazu bei, dass eine Einhaltung der vorgesehenen NO₂-Grenzwerte in vielen Kommunen ohne weitere wirksame Maßnahmen kaum möglich ist [Diegmann, 2006; Görgen 2008].

Ein möglicher Weg, die NO_x-Konzentration in der Umgebungsluft zu senken, besteht in der Nutzung des photokatalytischen Effekts von Titandioxid (TiO₂). Die photokatalytische Eigenschaft von Titandioxid wird bereits heute in einer vielfältigen Weise genutzt, um einerseits einen selbstreinigenden Effekt auf verschmutzten Oberflächen in Innen- und Außenbereich zu erreichen und andererseits auch, um die Schadstoffe aus der Luft zu entfernen [Zhong, Haghghat, 2015; Beeldens, 2006; Guerrini 2012]. Ein großes Interesse besteht darin, die NO_x-Konzentration in der Außenluft durch die Verwendung von Baumaterialien mit photokatalytisch wirksamen Oberflächen zu reduzieren. Die Wirkung des TiO₂ beruht darauf, dass es durch Licht im UV-Wellenlängenbereich ($\lambda < 400$ nm) aus Luftsauerstoff und Wasser hochreaktive Radikale erzeugt, die die Stickoxide zu mineralischem Nitrat (NO₃⁻) und Nitrit (NO₂⁻) oxidieren [Klare, 1999; Buhr 2005]. Diese unschädlichen Verbindungen werden vom Regenwasser gelöst und weggespült. Das TiO₂ agiert dabei als Katalysator und wird bei der Reaktion nicht verbraucht.

Die Photokatalyse ist ein Oberflächenphänomen; der NO_x-Abbau ist dann besonderes effektiv,

wenn die Schadstoffe in möglichst hoher Konzentration vorliegen und in direktem Kontakt mit der photokatalytisch aktiven Oberfläche kommen. Die photokatalytisch aktive Oberfläche sollte sich also in unmittelbarer Nähe der Schadstoffemittenten befinden. Gute Voraussetzungen für eine maximale Wirksamkeit beim minimalen Materialaufwand bilden dabei photokatalytisch wirksame Anstriche. Mit ihnen können große Oberflächen mit einer sehr dünnen aktiven Schicht überzogen werden.

Wirtschaftlich interessant sind solche Maßnahmen aber nur dann, wenn die beschichteten Oberflächen hohe und konstante Abbauraten aufweisen und diese photokatalytischen Eigenschaften über lange Zeiträume beibehalten. Dies zu überprüfen ist das Ziel des aktuellen Forschungsvorhabens, bei dem TiO₂ beschichtete Schallschutzwandprüfkörper an stark verkehrsbelasteten Standorten exponiert werden. Die natürliche Witterung und der stark verkehrsbelastete Standort können zu einer Verschmutzung der Oberfläche führen, dass die dauerhafte photokatalytische Funktionalität der Oberfläche beeinflussen kann.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens werden die beiden folgenden Hauptziele verfolgt:

- Die Entwicklung eines Messverfahrens zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von realen Schallschutzwand-Prüfkörpern*.
- Regelmäßige Überprüfung der photokatalytischen Aktivität von entsprechend beschichteten Schallschutzwand-Prüfkörpern, die entlang einer Bundesautobahn zur Bewitterung ausgebracht wurden.

*Die Messung photokatalytischer Aktivität in Bezug auf einen NO_x-Abbau ist in der ISO 22197-1 normiert [ISO 22197-1]. Die Messung gemäß der Norm beschränkt sich auf sehr kleine und einfache Prüfkörper, die mit der Geometrie von Bauwerken entlang von Verkehrswegen, wie beispielsweise Schallschutzwänden, nicht oder nur schlecht vergleichbar sind. Die Größe und die komplexere Geometrie kann allerdings eine Auswirkung auf die Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Funktionalität haben.

2 Stand der Technik

2.1 Wirkung und Entwicklung der Stickoxidbelastung

Unter dem Begriff Stickoxide werden Stickstoffdioxid (NO₂) und Stickstoffmonoxid (NO) zusammengefasst [UBA, 2009]. Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farbloses, mindergiftiges, nicht brennbares Gas. NO ist instabil und reagiert mit Luftsauerstoff und insbesondere mit Ozon (O₃) zu Stickstoffdioxid. Stickstoffdioxid (NO₂) ist ein braunrotes Gas und für die Bildung von saurem Regen sowie für Smogbildung verantwortlich [Görge, 2008] [Walz, 2000]. Zwischen den beiden Stickoxiden und Ozon bildet sich dabei ein komplexes Gleichgewicht aus. Unter Einfluss von UV-Strahlung reagieren Stickstoffdioxid und Sauerstoff zu bodennahem Ozon, welches Schleimhäute und Atemwege reizt [UBA, 2011] und ab bestimmten Konzentrationen die Leistungsfähigkeit vieler Menschen beeinträchtigt und auch mittelbar die Vegetation sowie den Boden schädigen kann. Des Weiteren ist Stickstoffdioxid stark giftig und aufgrund der unmittelbaren Schädigung der Gesundheit von Mensch, Tier und Vegetation toxikologisch von Bedeutung. Eingeatmetes Stickstoffdioxid wird in geringen Konzentrationen kaum wahrgenommen und löst Hustenreiz, Atembeschwerden, Kopfschmerzen und Schwindel aus [WHO, 2003].

Wird Stickstoffdioxid in höheren Konzentrationen (wie z. B. 40-100 µg/m³) über längere Zeit eingeatmet, erhöht sich das Risiko für Herz- und Kreislauferkrankungen sowie die Infektionsanfälligkeit. Im Vergleich zu Stickstoffdioxid reagiert Stickstoffmonoxid nur in geringerem Maße mit dem Lungengewebe, daher kann es in größeren Mengen aufgenommen werden. Die erhöhte Aufnahme führt allerdings zu Gefäßerweiterungen. Zudem ist Stickstoffmonoxid ein körpereigener Botenstoff. Durch eine äußere Zufuhr kann es daher zu Störungen des Stoffwechsels kommen [UBA, 2011].

Aufgrund seiner negativen Auswirkungen gelten für Stickstoffdioxid verschiedene Luftqualitätsgrenzwerte. Gemäß der EU Richtlinie 1999/30/EG [Richtlinie, 1999] ist auch in Deutschland seit 2010 ein maximaler Jahresmittelwert von 40 µg/m³ erlaubt. Ferner darf der Ein-Stunden-Mittelwert von 200 µg/m³ an einer Messstelle maximal 18 Tage im Kalenderjahr überschritten werden, wenn der Ein-Stunden-Mittelwert in drei aufeinanderfolgenden Stunden über 400 µg/m³ liegt, wird eine Alarmschwelle erreicht, die zum ergreifen sofortiger Maßnahmen zwingt [BIMSCHV, 2010].

Die Hauptquelle der anthropogenen Stickoxid-Emissionen ist der Straßenverkehr. Bild 1 und Bild 2 zeigen die Entwicklung der Stickoxid-Emissionen und den Anteil des Verkehrs an diesen Emissionen seit 1990.

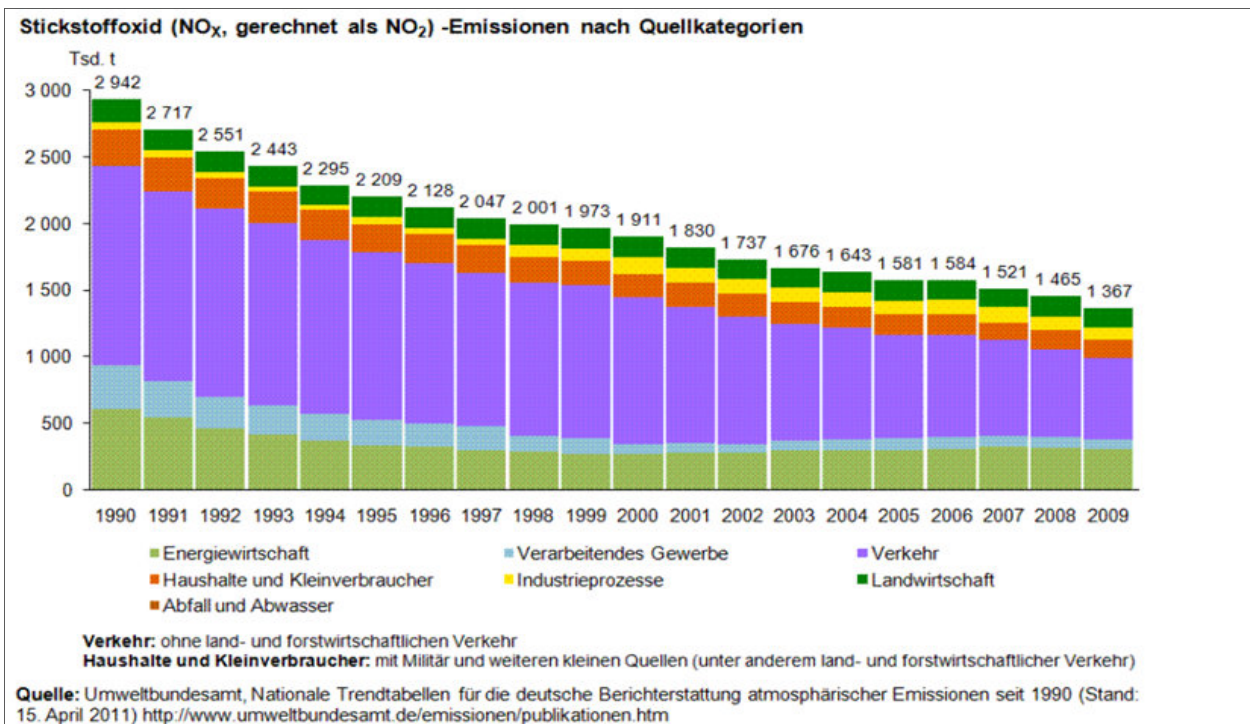


Bild 1: Entwicklung der Stickoxid-Emissionen in Deutschland seit 1990 [UBA, 2011].

Durch verschiedene Maßnahmen konnte die Emission von Stickoxiden seit 1990 um über 50% gesenkt werden. Die aus dem Verkehr stammenden Stickoxid-Emissionen sanken sogar um fast 60%. Diese Entwicklung wurde trotz eines steigenden Transport- als auch des Individualverkehrsaufkommens erreicht [de Buhr, 2005]. Die Hauptgründe für die signifikante Absenkung waren der Einsatz neuer Technologien in der Fahrzeugtechnik. Dabei wurde sowohl direkt die Verbrennung in Motoren optimiert, als auch zunehmend indirekt eine Nachbehandlung der entstehenden Emissionen eingeführt, beispielsweise durch den 3-Wege-Katalysator für Otto-Motoren [Walz, 2011; de Buhr, 2005].

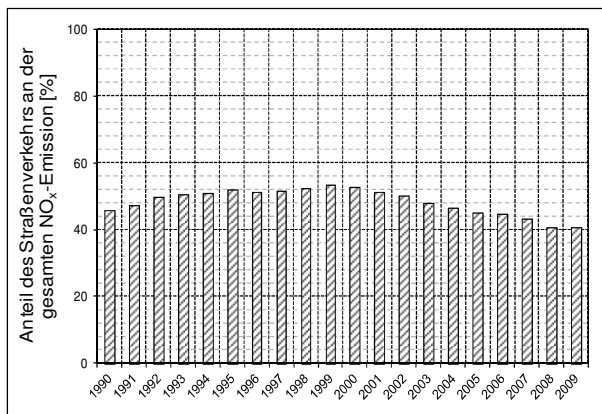


Bild 2: Entwicklung der Stickoxid-Emissionen in Deutschland seit 1990 [UBA, 2011].

Die beschriebene Entwicklung spiegelt sich auch in den NO_x und NO-Jahresmittelwertkonzentrationen für den Zeitraum von 1995 bis 2007 wider, wie Bild 3 und Bild 4 verdeutlichen.

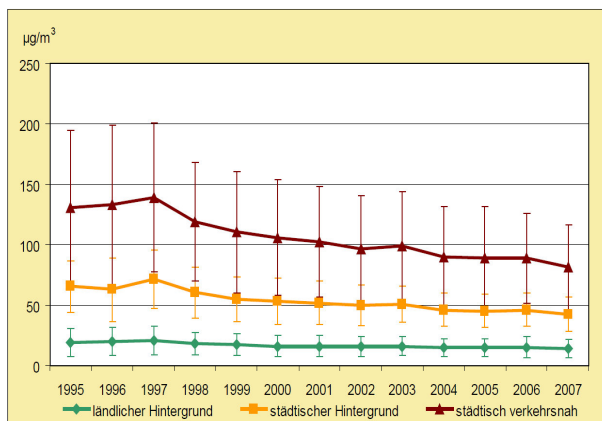


Bild 3: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO_x-Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete „ländlicher Hintergrund“, „städtischer Hintergrund“ und „städtisch verkehrsnah“ im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung). [UBA, 2009].

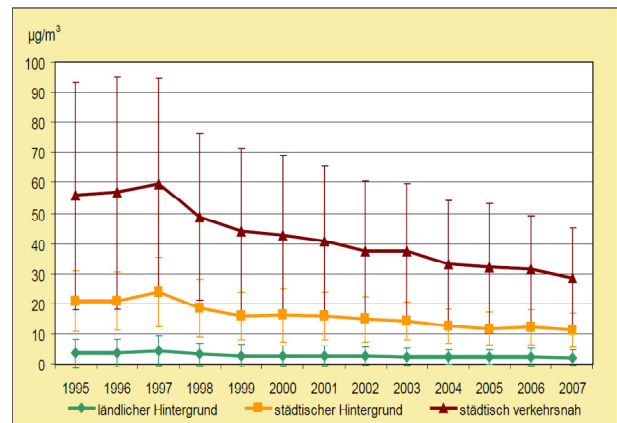


Bild 4: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO-Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete „ländlicher Hintergrund“, „städtischer Hintergrund“ und „städtisch verkehrsnah“ im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung). [UBA, 2009].

Sowohl im städtisch verkehrsgeprägten Belastungsgebiet als auch im städtischen Hintergrund ist eine stetige Abnahme beider Werte zu erkennen. Diese Abnahme der Konzentrationen von Stickstoffmonoxid und von Gesamt-Stickoxid wurde für Stickstoffdioxid nicht beobachtet, wie Bild 5 verdeutlicht. Nach einer geringen Abnahme von 1995 bis 2000 sind die Werte bis 2007 stagniert [Düring, 2010; Kessler, 2007; UBA, 2009]. Als Folge wurde der seit 2010 geltende Grenzwert für den Jahresmittelwert von 40 µg/m³ in den städtischen Verkehrsnahen Bereichen regelmäßig überschritten. Aus den Daten kann dementsprechend gefolgert werden, dass die Abnahme der Gesamt-Stickoxid-Konzentration alleine auf der Abnahme der Stickstoffmonoxid-Konzentration zurückzuführen ist [Görge, 2008; Lahl, 2008].

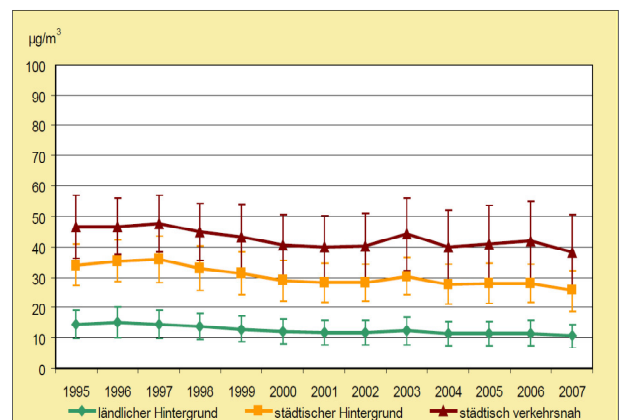
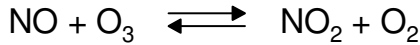


Bild 5: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO₂-Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete „ländlicher Hintergrund“, „städtischer Hintergrund“ und „städtisch verkehrsnah“ im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung). [UBA, 2009].

Diese Entwicklung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Stickstoffdioxid entsteht sowohl primär als Oxidationsprodukt von Verbrennungsprozessen, wird allerdings auch sekundär durch die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon erzeugt. Die Gase bilden ein Gleichgewicht aus:



Unter Berücksichtigung der steigenden Ozon-Konzentrationen, die im Bild 6 gezeigt sind, wird ein Grund für die gestiegenen Stickstoffdioxid-Konzentrationen deutlich. Die höheren Ozon-Konzentrationen führen zu einer verstärkten Umwandlung von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid.

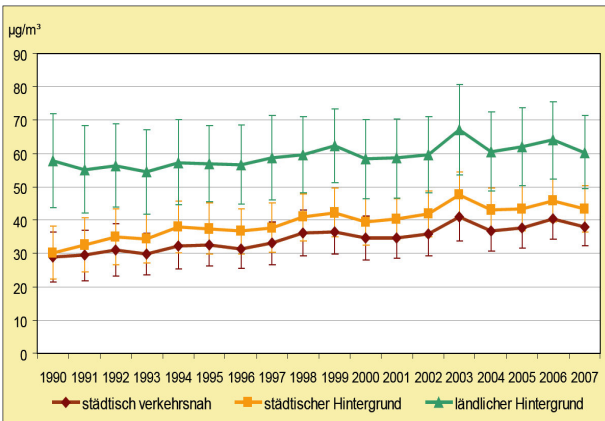


Bild 6: Entwicklung der Ozon-Jahresmittelwerte (O₃) im Mittel über die Belastungsgebiete „ländlicher Hintergrund“, „städtischer Hintergrund“ und „städtisch verkehrsnah“ im Zeitraum 1990 bis 2007 (mit Standardabweichung). [UBA, 2009].

Auf der Seite der primären Emissionen von Stickstoffdioxid ist der steigende Anteil von Dieselfahrzeugen ein wichtiger Faktor für den Anstieg.

Bedingt durch die Verbrennung bei höheren Temperaturen und durch höhere Sauerstoffsättigung erzeugen Dieselmotoren 8 bis 10-fach höhere Stickstoffdioxid-Emissionen im Vergleich zu Ottomotoren [de Buhr, 2005].

Dieselmotoren bilden den Antrieb für nahezu 100% des LKW-Bestandes, während die Zulassungszahlen für dieselebetriebene PKW in den letzten Jahren stetig ansteigen. Zusätzlich werden die Diesel-Fahrzeuge mit Oxidationskatalysatoren ausgestattet, die zwar die Emission von Partikeln (Feinstaub) mindern, aber für eine Erhöhung des Stickstoffdioxid-Ausstoßes sorgen [UBA, 2009]. In der Summe verursachen Dieselmotoren den Hauptteil der primären Stickstoffdioxid-Emissionen (Bild 7).

Im Detail führte die aktuelle Entwicklung im Jahr 2011 zu Überschreitungen der NO₂-Stundenmittelwerte über 200 µg/m³ an mehr als 18 Tagen in ca. 5 % aller verkehrsnahen Stationen [UBA, 2012]. Zusätzlich überschritten ca. 57 % der verkehrsnahen Messstationen den seit 2010 einzuhaltenden Grenzwert von 40 µg/m³ [UBA, 2012]. Vor allem an stark verkehrsbelasteten Orten werden die Stickstoffdioxid-Grenzwerte überschritten und können in vielen Fällen trotz Reduktionsanstrengungen durch verschiedene Maßnahmen nicht eingehalten werden. [Diegmann, 2006; Görgen 2008].

Die Verschärfung der Abgasgrenzwerte durch Euro 5, die seit 2009 gilt, sowie Euro 6, die in 2014 in Kraft getreten ist, sollten langfristig zu einer Minderung der Stickstoffdioxid-Emissionen führen. Da die Normen nur für Neuzulassungen gelten, werden sie ihre Wirkung nur allmählich mit der Erneuerung des Fahrzeugbestandes entfalten [Baum, 2010; Lahl, 2008].

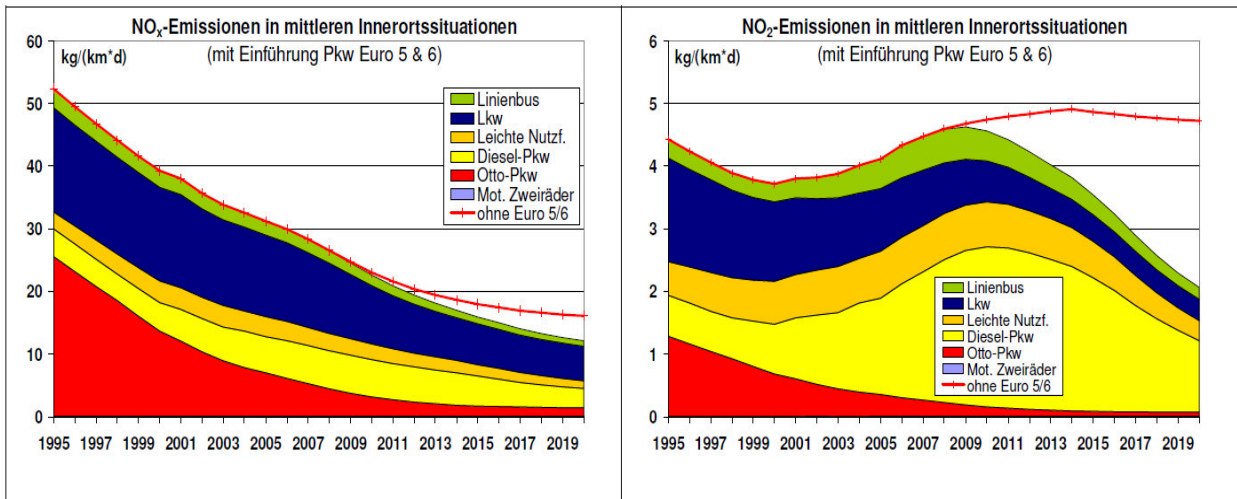


Bild 7: Zeitliche Entwicklung der NO_x- und NO₂-Emissionen für eine mittlere Innerortssituation in Deutschland [IFEU, 2007].

Eine Übersicht der Gesamt-Stickoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentrationen in Innerortssituationen seit 1995 gibt Bild 7. Die Darstellung enthält die prognostizierten Werte bis zum Jahr 2019. Anhand der Werte wird klar, dass in den kommenden Jahren weitere Maßnahmen zur Reduzierung von Stickstoffdioxid-Emissionen und -Immissionen ergriffen werden müssen.

Als Maßnahmen zur Verringerung der primären Emissionen sind z. B. die Nachrüstung bestehender Fahrzeuge mit einem NO_x-Minderungssystem sowie die lokale Einführung von emissionsfreien Fahrzeugen (Elektro, Hybrid etc.) zu nennen [UBA, 2009; Lahl, 2008]. Die verkehrlichen Maßnahmen sind z. B. Verkehrsverstetigung, Geschwindigkeitsbegrenzung, Förderung des ÖPNV und eine City-Maut. Des Weiteren wird über die Einfahrt in die Umweltzonen nur für Fahrzeuge mit geringen NO_x/NO₂-Emissionen etc. diskutiert [UBA, 2009; Richard, 2011].

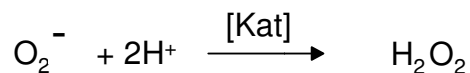
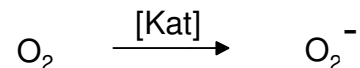
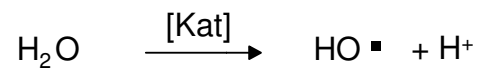
2.2 Einsatz von Photokatalysatoren zur Stickoxid-Reduktion

2.2.1 Allgemeine Funktionsweise von Photokatalysatoren

Photokatalysatoren sind Feststoffe, die durch Absorption elektromagnetischer Strahlung mit ausreichender Energie (meist UV-A) Redox-Prozesse induzieren. Durch die Absorption der Strahlung kommt es im Photokatalysator zu einer Ladungstrennung. Ein negativ geladenes Elektron wird energetisch angeregt und in das sogenannte Leitungsband gehoben, während im Valenzband ein positiv geladenes Loch, das sogenannte Defektelektron verbleibt.

Es entsteht ein energiereiches Elektron-Loch-Paar, das im einfachsten Fall wieder unter Abgabe der absorbierten Strahlung rekombiniert oder zum Ausgangspunkt vielfältiger Redox-Reaktionen werden kann [Klare, 1999]. Der Mechanismus der Aktivierung eines Photokatalysators ist in Bild 8 dargestellt.

In Gegenwart von Sauerstoff und Wasser bilden das Disauerstoff-Anion (O₂⁻) und das Hydroxyl-Radikal (HO•) die primären Produkte, wobei das Disauerstoff-Anion weiter zu Wasserstoffperoxid (H₂O₂) reagieren kann [Sonntag, 1991]. Die einzelnen Vorgänge sind jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt:



Sowohl das Hydroxyl-Radikal als auch Wasserstoffperoxid sind starke Oxidationsmittel und reagieren in Gegenwart geeigneter Reaktionspartner weiter. Die photokatalytische Oxidation stellt daher eine unselektive - auf viele oxidierbare Substanzen anwendbare - Reaktion dar.

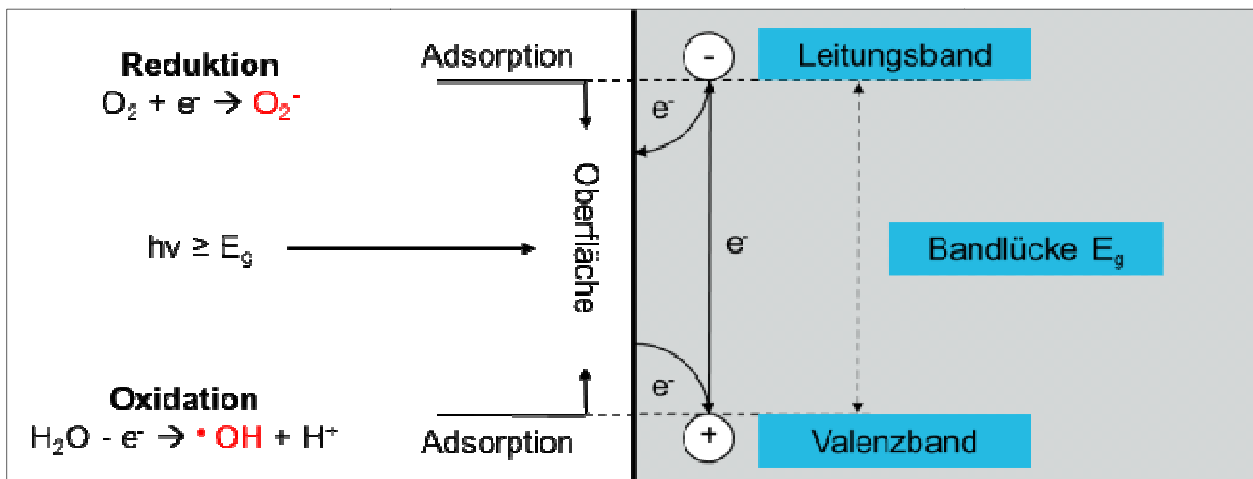


Bild 8: Vereinfachte Darstellung der Aktivierung eines Photokatalysators.

2.2.2 Eigenschaften und Verwendung von Titandioxid

Der bekannteste und am häufigsten eingesetzte Photokatalysator ist Titandioxid. Titandioxid kommt in der Natur in drei Kristallmodifikationen vor, als Rutil, Anatas und Brookit. Von diesen weist die Rutil-Modifikation die höchste thermodynamische Stabilität auf. Bei Temperaturen $>700^{\circ}\text{C}$ gehen die beiden anderen Modifikationen in Rutil über. Die Bedeutung von Titandioxid beruht auf seiner vielfältigen Verwendung auch abseits der Photokatalyse. Einsatzgebiete sind Kosmetika (Zahnpaste, Sonnencreme) und Lebensmittelumhüllungen. In der Elektroindustrie wird es für den Bau von Kondensatoren gebraucht, und dient in der Emaille-Produktion als Trübungsmittel. Eine besonders große Bedeutung besitzt Titandioxid allerdings als Weißpigment. Bedingt durch den hohen Brechungsindex besitzt es ausgezeichnete pigmentopische Eigenschaften und weist das höchste Aufhell- und Deckungsvermögen der handelsüblichen Weißpigmente auf. Daneben ist Titandioxid ungiftig und hat eine hohe Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen.

Photokatalytisch aktiv ist sowohl die Rutil- als auch die Anatas-Modifikation. Aufgrund der besseren Effizienz wird allerdings nur Anatas als Photokatalysator kommerziell genutzt [Ramirez, 2009]. Anatas besitzt eine Bandlückenenergie von 3,2 eV. Dies entspricht einer Wellenlänge von 387 nm, was im Bereich der UV-A-Strahlung liegt und bedeutet, dass Anatas mit Licht mit Wellenlängen kleiner als 387 nm angeregt werden kann. Die photokatalytische Aktivität von Titandioxid wird durch Luftfeuchtigkeit beeinflusst. Einerseits nimmt Wasser an den photokatalytischen Prozessen teil, andererseits führt ein zu großer Überschuss zu einer Senkung der photokatalytischen Aktivität. Der Zusammenhang zwischen Luftfeuchtigkeit und photokatalytischer Aktivität ist für das Beispiel von photokatalytisch wirksamen Betonelementen in Bild 9 gezeigt.

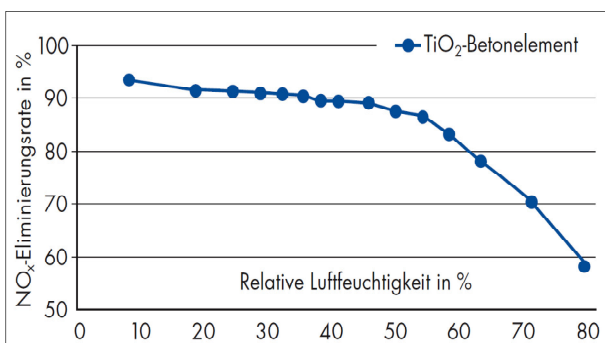


Bild 9: NO_x-Abbauraten von photokatalytisch aktiven Betonelementen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit [EUROVIA, 2005].

2.2.3 Stickoxid-Reduktion mit Titandioxid als Photokatalysator in Baumaterialien

Aufgrund seiner photokatalytischen Eigenschaften wird Titandioxid seit einiger Zeit auch in Baustoffen eingesetzt. Die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid werden in diesem Fall zum Abbau von Stickoxiden in der Luft eingesetzt. Die Funktionsweise ist in Bild 10 gezeigt.

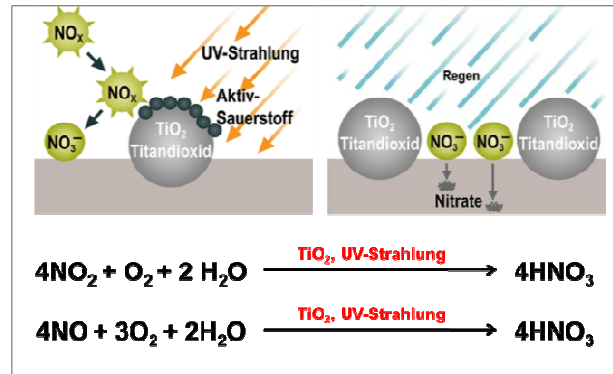


Bild 10: Photokatalytischer Abbau von Stickoxiden unter Verwendung von Titandioxid [Juschkus, 2008].

In Gegenwart von Titandioxidpartikeln und Sonnenlicht kommt es zu einer Oxidation von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Bei vollständiger Reaktion entsteht dabei ungiftiges und gut wasserlösliches Nitrat, das durch Regen von der Oberfläche abgespült wird. Sonnenlicht besitzt nur einen geringen UV-Anteil von 3% – 4% [Wilhelm, 2005]. Nur dieser Anteil eignet sich zur photokatalytischen Aktivierung von Titandioxid. In den mittleren Breiten werden in dem relevanten Wellenlängenbereich von 300 nm – 400 nm Strahlungsenergien bis 60 W/m^2 erreicht, diese sind ausreichend für photokatalytische Anwendungen.

Die Photokatalyse ist eine chemische Reaktion, die nur in unmittelbarer räumlicher Nähe eines Katalysators und unter Einwirkung von Licht entsprechender Wellenlänge stattfindet. In der Praxis ist die Photokatalyse also auf die, den Katalysator enthaltende Oberfläche beschränkt. Um Stickoxide möglichst effektiv abzubauen, müssen möglichst große photokatalytisch aktive Oberflächen an Orten mit hoher Stickoxid-Belastung errichtet werden. Im Fall der Eliminierung von verkehrsbedingten NO_x aus der Luft sind es die Oberflächen von Bauwerken oder Straßenbelägen. Entsprechende Produkte, wie Titandioxid haltiger Zement [z.B. TioCem®, 2010], fertige Pflastersteine [z.B. F. C. Nüdling, 2010] oder Putze [Maxit, 2008] sind bereits kommerziell erhältlich. In diesen und anderen photokatalytisch aktiven Baustoffen wird das Titandioxid in nanopartikulärer Form zugesetzt.

Dadurch wird die aktive Oberfläche des Katalysators bezogen auf die eingesetzte Menge maximiert [Juschkus, 2008; RKW, 2010]. Die Herstellung der katalysatorhaltigen Oberflächen kann durch den Einsatz dieser Baustoffe nur im Rahmen von Neubaumaßnahmen erfolgen. Neubaumaßnahmen finden allerdings nur punktuell statt. Damit bleibt die auf dieser Weise erzeugte photokatalytisch wirksame Oberfläche gering. Zusätzlich wird bei photokatalytisch wirksamen Baumaterialien wie Beton oder Putz der kostenintensive Katalysator im gesamten Materialvolumen eingemischt [Juschkus, 2010; TioCem®, 2010]. Der photokatalytisch wirksame Anteil befindet sich hingegen nur an der Oberfläche und entspricht nur einem geringen Anteil an der zugesetzten Gesamtmenge.

Der Einsatz photokatalytisch wirksamer Beschichtungen bietet hingegen die Möglichkeit große photokatalytisch aktive Oberflächen im vorhandenen Baubestand zu generieren. Anstriche für die Anwendung im Außenbereich sind kommerziell erhältlich. Zur Beschichtung eignen sich im Allgemeinen alle Wände und Fassaden, wogegen die Beschichtung von Straßen und Gehwegen aufgrund der dort auftretenden mechanischen Belastung nicht praktikabel ist. Die aufgetragene Schicht ist im Vergleich zur Verwendung von photokatalysatorhaltigen Baumaterialien sehr dünn, was einen deutlich effizienteren Einsatz des Photokatalysators zur Folge hat.

Die geringe Materialstärke von Beschichtungen kann allerdings auch ein Nachteil für die Langzeitstabilität sein. Der Grund hierfür liegt im Mechanismus der photokatalytischen Reaktion, die auf der Oxidationskraft von Hydroxylradikalen basiert (s. Kap 2.2.1). Diese reagieren unselektiv und können damit auch einzelne Bestandteile der Beschichtung angreifen, was langfristig zu einer Zersetzung der gesamten Beschichtung führen kann.

2.2.4 Ergebnisse des Stickoxid-Abbaus von Baumaterialien

Der photokatalytische Effekt von Titandioxid wird schon seit langem untersucht und war bereits Gegenstand vieler Studien [Zhou, 2004; Ye, 2009]. Bisher wurden vor allem zementhaltige Baumaterialien wie Pflastersteine oder Fassadenelemente untersucht [Cassar, 2003 und 2004, Pepe, 2004]. Die Wirksamkeit von Baumaterialien aus Titandioxid-haltigem Zement hinsichtlich der Photokatalyse von NO_x wurde im Labormaßstab überprüft. Bei Titandioxid-haltigen Baumaterialien wurden NO_x -Reduktionen von bis zu 90% gegenüber

unbeschichteten Materialien beobachtet [F. C. Nüdling, 2010].

Es muss dabei allerdings beachtet werden, dass im Labor die Reduktionsraten in einer Luftschicht von etwa 1 cm über der Oberfläche in einer geschlossenen Isokammer gemessen werden.

Eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf die Wirksamkeit von Pflastersteinen in Innenstädten beispielsweise ist daher nicht so einfach möglich. In einer Freilandstudie [Cassar, 2005] wurden in Segrate (I) NO_x -Konzentrationen an einer viel befahrenen Straße gemessen, jeweils auf einer Fläche mit katalytisch wirksamer Oberfläche und auf einer Fläche ohne diese Beschichtung. Über einen Zeitraum von einer Stunde wurde, je nach Höhe der Beleuchtungsstärke, bis zu 50% NO_x -Reduktion im Vergleich mit der unbeschichteten Fläche gemessen.

Wesentliche Erkenntnisse zur photokatalytischen Wirkung von Titandioxid in verschiedenen Baumaterialien liefern Untersuchungen, die im Rahmen des EU-Projektes PICADA [PICADA, 2006a, 2006b, 2006c] durchgeführt wurden. Sowohl in Laborversuchen als auch in Freilandversuchen wurde die photokatalytische Wirkung des Titandioxids bzgl. des Selbstreinigungsprozesses (de-soiling performance) von Baumaterialien und der Verminderung von Luftschadstoffen (de-pollution performance) näher untersucht. In dem Freilandversuch mit simulierten Häuserschluchten, wobei die Fassaden einerseits mit photokatalytisch aktivem Mörtel verputzt waren und andererseits nicht, wurde die NO_x -Reduktion untersucht. Die Stickoxide wurden über ein Röhrensystem gleichmäßig längs der Häuserschluchten emittiert. Häuserschluchten mit gewöhnlich verputzten Fassaden dienten als Referenzen. Durch den photokatalytischen Effekt der behandelten Fassaden wurde eine 41,5%ige – 82%ige Abnahme der NO_x -Konzentration in der Luft gemessen.

In anderen Freilandstudien wurden hingegen deutlich geringere NO_x -Reduktionsraten festgestellt. In einem Modellprojekt in Fulda wurden Fußgängerwege mit photokatalytisch aktiven Pflastersteinen ausgerüstet und dabei lediglich einstellige NO_x -Reduktionsraten festgestellt [Jacobi, 2012]. Auch NO_x -Reduktion durch Schallschutzwände, beschichtet mit einem photokatalytisch aktiven Anstrich ergab in einem drei Jahre dauernden Freilandversuch an der BAB 1 Abbauraten von maximal 9% [Baum, 2015].

Die sehr unterschiedlichen Ergebnisse der Freilandstudien sind hauptsächlich durch die unterschiedlichen Messparameter, Messzeiträume und

die Auswertung der Messungen begründet. Die hohen NO_x -Reduktionsraten werden bei Messungen in unmittelbarer Nähe zur photokatalytisch aktiven Oberfläche und über kurze Zeiträume unter stetiger Sonneneinstrahlung festgestellt. Dabei werden die optimalen Messverhältnisse bezüglich der NO_x -Reduktion einfach auf den gesamten Luftraum der Umgebung übertragen und damit der Reduktionseffekt durch die Photokatalyse überschätzt. Langzeitmessungen in größerer Entfernung zu der photokatalytisch aktiven Oberfläche, bei denen für die Datenauswertung ggf. auch meteorologische Daten berücksichtigt wurden, liefern die deutlich geringeren NO_x -Reduktionsraten, die aber die Verhältnisse im Freiland deutlich realistischer wiedergeben.

Für die Nachrüstung einer photokatalytisch aktiven Beschichtung von Bauwerken eignen sich vor allem TiO_2 -haltige Anstriche und Versiegelungen. Entsprechende Produkte werden bereits von mehreren Anbietern kommerziell vertrieben. Allerdings mangelt es bisher an Informationen zur Langzeitstabilität der photokatalytischen Aktivität der Anstriche, vor allem unter praxisgerechten Bewitterungsbedingungen. Diese ist insofern von Bedeutung, da der durch das TiO_2 aktivierte Sauerstoff auch die Matrix der Anstriche angreift und chemisch verändern kann, was im schlimmsten Fall zu einer raschen Abwitterung des Anstriches führt.

3 Methoden für die Messung des photokatalytischen NO_x -Abbaus

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieses Forschungsprojekts angewendeten Materialien und Messmethoden vorgestellt. Die Auswertung der Ergebnisse der durchgeführten Messungen und deren Interpretation sind in Kapitel 5 aufgeführt.

3.1 Prüfkörper

Das vorliegende Forschungsprojekt untersucht den Einfluss von Realbewitterung auf die photokatalytische Aktivität von beschichteten Schallschutzwandprüfkörpern. Hierbei kommen zwei unterschiedliche Arten von Prüfkörpern zum Einsatz, die sich in Ihrer Geometrie unterscheiden. Flache Prüfkörper mit einer offenporigen Oberfläche für die Messungen nach ISO 22197-1 und reale Schallschutzwand-Prüfkörper. Die Messungen der

photokatalytischen Aktivität erfolgen in Laborversuchen.

3.1.1 Flache Prüfkörper für Messungen nach ISO 22197-1 Norm

Die Messung der photokatalytischen Aktivität gemäß der ISO 22197-1 Richtlinie (s. Kap. 3.3.1) gibt die Dimension der zu messenden Probe aufgrund der Dimensionen der Messzelle vor. Die eingesetzten Proben haben eine Oberfläche von $10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$. Der Einsatz von realen, wellenförmigen Schallschutzwand-Elemente ist nach diesem Messverfahren nicht möglich. Um die Verhältnisse einer Schallschutzwand möglichst gut wiederzugeben, wurden entsprechende Prüfkörper aus dem gleichen Material, wie es für die Oberfläche von Schallschutzwänden verwendet wird, untersucht. Ein Beispiel ist in Bild 11 gezeigt.



Bild 11: Prüfkörper für die Messung nach ISO 22197-1.

3.1.2 Große Schallschutzwand-Prüfkörper

Für die Messungen an realen Schallschutzwand-Prüfkörpern wurden Schallschutzwand-Elemente bezogen, die in dieser Form zum Aufbau von üblichen Schallschutzwänden verwendet werden. Ein solches Element ist in Bild 12 gezeigt. Die Elemente sind 66 cm lang, 40 cm breit und haben eine Stärke von 5-12 cm. Die minimale Stärke von 5 cm entsteht durch eine Grundplatte. Auf dieser Grundplatte befindet sich ein wellenförmiges Profil, das eine maximale Ganghöhe von 7 cm aufweist, was zusammen mit der Grundplatte die 12 cm maximale Stärke für das gesamte Element ergibt.

Der Bau einer Messzelle, die eine Messung von Proben dieser Größe ermöglichen würde, erschien aus mehreren Gründen nicht praktikabel. Die wiederholte Messung mehrerer Proben hintereinan-

der, wie sie für die Durchführung des Projektes notwendig ist, setzt einen unkomplizierten Probenwechsel durch eine Person voraus, was mit den kompletten Schallschutzwand-Elementen nicht durchführbar ist. Die Messzelle, die für die Messung realer Schallschutzwand-Prüfkörper konstruiert wurde (s. Kap 3.3.2), ist für Proben mit den Maßen von 20 cm × 30 cm ausgelegt worden, dieses entspricht etwa ein Viertel der Originalgröße.



Bild 12: Schallschutzwand –Element.

Eine für die Labormessung mit der konstruierten Messzelle entsprechend unterteilte Probe ist in Bild 13 gezeigt.



Bild 13: Schallschutzwand-Prüfkörper zugeschnitten für die Messung in der Messzelle.

Zusätzlich zu den o.g. Messungen im Labor wurden auch Messungen im Technikums-Maßstab durchgeführt. Die für diese Messungen eingesetzte Messkammer hatte eine Fläche von ca. 2 m². In der Technikums-Messkammer wurden entsprechend mehrere Schallschutzwand-Elemente in Originalgröße zusammen bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität untersucht.

3.2 Untersuchte photokatalytisch wirksame Beschichtungen

Mittlerweile bieten mehrere Hersteller photokatalytisch aktive Beschichtungen für den Außenbereich an. Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes wurden zunächst drei unterschiedliche photokatalytisch wirksame Beschichtungen untersucht. Zwei davon sind kommerziell erhältliche Anstriche der Firmen STO AG und Keimfarben GmbH, der dritte Anstrich ist eine Suspension, die speziell für den Einsatz an Schallschutzwänden von der Firma Remmers GmbH entwickelt wurde. Er ist kommerziell nicht erhältlich, wird aber in einem parallelen Forschungsvorhaben der Bundesanstalt für Straßenwesen eingesetzt.

Die untersuchten Anstriche unterscheiden sich in einigen wesentlichen Merkmalen. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Anstriche sind die unterschiedlichen Bindemittel ausschlaggebend. STO AG setzt für seine Anstriche organische Bindemittel ein, während der Anstrich von Keimfarben GmbH auf mineralischen (silikatischen) Bindern basiert. Die Suspension von Remmers GmbH besitzt einen gemischt organisch-anorganischen Binder (siliziumorganisch vergütete Copolymere).

Ein weiterer Unterschied ist der Einsatzbereich der untersuchten Anstriche. Die Anstriche der Firmen STO AG und Keimfarben GmbH sind Fassadenfarben, die zusätzlich eine photokatalytische Funktionalität besitzen. Die Suspension der Firma Remmers GmbH hingegen wurde als eine rein photokatalytisch aktive Beschichtung ohne farbdeckende Eigenschaften entwickelt.

Die Firmen STO AG und Keim-Farben GmbH stellen jeweils zwei Sorten von Beschichtungen zur Verfügung. Es handelte sich jeweils um ein Anstrich mit Weißpigment, das sowohl Titandioxid in der photokatalytisch wirksamen Anatas-Form als auch in der Rutil-Form enthielt. Zusätzlich stellten beide Firmen pigment-freie Beschichtungen ohne Rutil zur Verfügung. Die bereitgestellten Anstriche sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Eingesetzte photokatalytisch aktive Beschichtungen

Hersteller	Name	Binder / Pigment
STO AG	Photosan NO _x	Organischer Binder / Rutil als Weißpigment
STO AG	Photosan NO _x - Ti	Organischer Binder / ohne Pigment
Keimfarben GmbH	Soldalit – ME	Mineralischer Binder / Rutil als Weißpigment
Keimfarben GmbH	Soldalit – ME - Ti	Mineralischer Binder / ohne Pigment
Remmers GmbH	Remmers HC NO _x	Organisch-anorganischer Binder / ohne Pigment

3.3 Messung der NO_x-Eliminierung in Durchflusszellen

Der NO_x-Abbau wird in drei unterschiedlich dimensionierten Messzellen durchgeführt, die alle nach dem gleichen Prinzip arbeiten, es handelt sich um sogenannte Durchflusszellen. Die Probe befindet sich dabei in einer gasdichten Messzelle, deren obere Abdeckung durchlässig für Licht auch im UV-Bereich ist. Über einen Gaseinlass wird ein Gasstrom mit einer definierten Konzentration von Stickstoffmonoxid (NO) kontinuierlich eingeleitet und über die Probenoberfläche geleitet. Gleichzeitig wird die Probenoberfläche mit einer definierten Lichtquelle bestrahlt, so dass es zur photokatalytischen Reaktion an der Probenoberfläche kommt. Anschließend verlässt das Gasgemisch die Messzelle durch einen Gasauslass. Hinter der Messzelle werden die NO- und NO₂ Konzentrationen im Gasgemisch durch einen NO_x-Analyser (Horiba APNA 370 NO_x-Analysator) kontinuierlich bestimmt.

Insgesamt kamen im Laufe des Projektes drei unterschiedliche Messzellen zum Einsatz. Die Verwendung der unterschiedlichen Messzellen war durch die unterschiedlichen Dimensionen der zu messenden Proben bedingt. Das hat auf der einen Seite den Vorteil, dass auch anwendungsnah dimensionierte Proben bezüglich Ihrer photokatalytischen Aktivität untersucht werden, birgt auf der anderen Seite den Nachteil, dass die Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Messzellen gemessen wurden, nicht direkt vergleichbar sind.

3.3.1 Messung kleiner Proben mit einer nach ISO 22197-1 aufgebauten Messzelle

Die Richtlinie ISO 22197-1 [ISO 22197-1, 2008] ist eine internationale Norm, in der die Bestimmung

von photokatalytischer Aktivität bezüglich des NO-Abbaus beschrieben wird. Der im Rahmen der Richtlinie eingesetzte Messaufbau ist daher bereits vielfach getestet und etabliert. Aus diesem Grund soll auch im Rahmen des aktuellen Forschungsvorhabens ein Teil der Messungen in Anlehnung an die ISO-Richtlinie durchgeführt werden. Die gewonnenen Daten sollen als Vergleich und Kontrolle der Messungen mit den nicht genormten Messverfahren dienen.

Die Messzelle besteht aus einem Aluminiumrahmen und besitzt einen Gaseinlass und einen Gasauslass (s. Bild 14). Innerhalb der Zelle kann ein Prüfgegenstand mit den Ausmaßen 10 cm × 5 cm × 1-2 cm arretiert werden. Die Zelle wird gasdicht verschlossen, wobei die Abdeckung aus Borsilikatglas besteht, damit auch die UV-Anteile des Lichtes im Bereich von 300 nm – 400 nm transmittiert werden. Während der Messung wird gleichmäßig das NO-haltige Gasgemisch über den Prüfgegenstand in die Messzelle geleitet, an dessen Oberfläche die Photokatalyse stattfinden kann.

Für die Messung wird zu einem Strom aus synthetischer Luft (bestehend aus: 20 % Sauerstoff, 80 % Stickstoff von der Firma Linde) NO (in N₂ der Prüfgasklasse 1 mit einer NO-Konzentration von 121 mg/m³ ppm von der Firma Linde) zugemischt und das Gasgemisch anschließend befeuchtet. Die Menge an zugesetztem NO wird analysiert und so geregelt, dass ein konstanter Gehalt von 1 ppm NO in dem Gasgemisch vorhanden ist. Der Volumenstrom wird auf 1 L/min oder 3 L/min eingestellt. Die Luftfeuchtigkeit des Gasgemisches wird auf 50-60 % relativer Feuchte eingestellt. Die Volumenströme der beiden Gase, synthetische Luft und NO, sowie die Befeuchtung des Gasgemisches wird über einen Massendurchflussregler der Firma Ansyco reguliert.

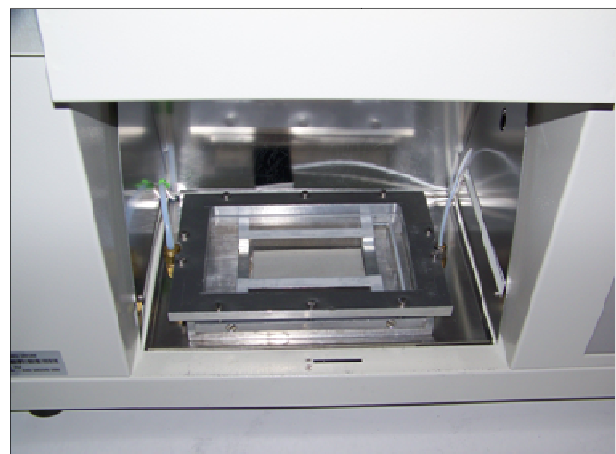


Bild 14: Messzelle nach ISO 22197-1.

3.3.2 Messung realer Schallschutzwand-Prüfkörper im Labormaßstab

Neben der Messung der photokatalytischen Aktivität von kleinen Proben, wie sie in der ISO 22197-1 Richtlinie vorgesehen sind, sollen beschichtete reale Schallschutzwand-Prüfkörper bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität und deren möglicher Veränderung bei Bewitterung untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde eine spezielle Messzelle vom Fraunhofer IME konstruiert. Diese Messzelle erlaubt es unter kontrollierten Laborbedingungen die photokatalytische Aktivität von realen Schallschutzwand-Prüfkörpern zu messen. Die Messzelle ist in Bild 15 gezeigt.

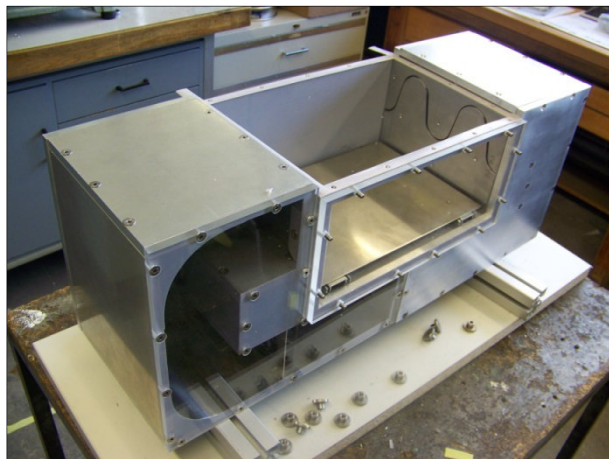


Bild 15: Messzelle für die Messung photokatalytischer Aktivität an realen Schallschutzwand-Prüfkörpern.

Aufgrund der deutlich größeren Proben mit Maßen von 20 cm × 30 cm × 12 cm ist der erforderliche Probenraum im Vergleich zu der Zelle nach ISO 22197-1 deutlich größer dimensioniert. Ferner wird das Prüfgas nicht unmittelbar in den Probenraum geleitet, sondern gelangt durch den Gaseinlass zunächst in eine separate Kammer unterhalb des Probenraumes. Diese Rückstaukammer gewährleistet, dass das Prüfgas über die gesamte Breite der Probe gleichmäßig in den Probenraum gelangt.

Der Einlassschlitz und Auslassschlitz des Probenraumes folgt dem Wellenprofil des Prüfkörpers. Dadurch wird das Prüfgas beim Einleiten und Verlassen des Probenraumes über die Oberfläche der Probe, wo die photokatalytische Reaktion stattfindet, geleitet. Das Austretende Prüfgas wird erneut in eine Rückstaukammer geleitet. Hier soll nach Austritt aus dem Probenraum ein homogenes Gasgemisch entstehen, das im Anschluss auf seinen NO-Gehalt analysiert wird.

Das Prinzip der Messung entspricht dem der kleineren Messzelle nach ISO 22197-1. Zu einem Strom aus synthetischer Luft wird NO (in N₂ der Prüfgasklasse 1 mit einer NO-Konzentration von 121 mg/m³ ppm von der Firma Linde) zugemischt und das Gasgemisch anschließend befeuchtet. Die Luftfeuchtigkeit des Gasgemisches wird auf 50-60 % relativer Feuchte eingestellt. Die Kontrolle der Gasflüsse und der Feuchtigkeit erfolgt hierbei ebenfalls über den Massendurchflussregler der Firma Ansyco.

Aufgrund der veränderten Dimensionen der Prüfkammer, mussten die Messparameter entsprechend angepasst werden. Die Prüfgaskonzentration von 1 ppm NO wurde nicht verändert, da der NO-Abbau ausgehend von dieser Konzentration mit dem verwendeten NO_x-Analyser eindeutig gemessen werden kann. Das Durchflussvolumen wurde hingegen an die vergrößerten Dimensionen angepasst. Die ersten Versuchsmessungen (s. Kap. 5.1) ergaben, dass bei einem Volumenfluss des Prüf gases von 3 L/min ein reproduzierbarer NO-Abbau gemessen werden konnte und die gemessenen Abbauwerte in einem aus messtechnischer Sicht guten Bereich von etwa 78 % lagen. In weiteren Versuchsmessungen mit länger konditionierten Proben wurden höhere NO-Abbauwerte gemessen. Daher wurden die Messreihen des Hauptversuches mit einem höheren Volumenfluss von 6 L/min durchgeführt.

3.3.3 Messung realer Schallschutzwand-Prüfkörper im Technikums-Maßstab

Neben den in Kap. 3.3.1 und 3.3.2 beschriebenen Messzellen für die Bestimmung photokatalytischer Aktivität im Labormaßstab, wird im Rahmen dieses Forschungsvorhabens auch eine Messkammer im Technikums-Maßstab zum Einsatz kommen. Die Messkammer hat eine Länge von ca. 2 m und eine Breite von ca. 1,2 m. Es können damit sechs reale Schallschutzwand-Elemente (s. Kap 3.1.2) in der Kammer für eine Messung angeordnet werden. Dabei werden drei Schallschutzwand-Elemente mit der schmalen Seite nebeneinander gelegt und dahinter folgt eine weitere Reihe mit drei Schallschutzwand-Elementen. Es ergibt sich eine Schallschutzwand-Grundfläche von ca. 1,4 m Länge und 1,2 m Breite. Die Höhe des Raumes über Oberfläche der Schallschutzwand-Elemente beträgt 30 cm.

Der Gasvolumenfluss wird in der Zelle durch eine am hinteren Ende befindlichen Pumpe erzeugt. Die Gaszufuhr findet über die gesamte Breite der Messkammer statt.

Es wird normale Umgebungsluft angesaugt, die Einstellung einer definierten Feuchtigkeit und Temperatur ist aufgrund des hohen Gasvolumens nicht möglich. Über einen Zugang wird in den angesaugten Luftstrom das NO-Prüfgas zugemischt. Um eine homogene Konzentration des Prüfgases zu gewährleisten, wird der Gasstrom vor dem Eintritt in die Messkammer über ein Lochblech als Strombrecher geleitet. An der Einströmstelle befindet sich ein Gasleitblech, das den Gasstrom direkt über die Oberfläche der Schallschutzwand-Elemente leitet. In der Mitte der Messkammer befindet sich ein weiteres Gasleitblech als „Hindernis“. Hierdurch wird der Gasstrom erneut über die Oberfläche der Schallschutzwand-Elemente geleitet.

Die Abdeckung der Kammer ist aus einem transparenten Kunststoff gefertigt, das durchlässig für Licht der Wellenlängen 300 – 400 nm ist. Als Lichtquelle dient das natürliche Sonnenlicht. Der Betrieb mit einer künstlichen Lichtquelle erwies sich in früheren Studien als nicht praktikabel, da entweder die eingetragene Lichtenergie zu gering oder die erzeugte Abwärme zu hoch waren. Die Verwendung von Sonnenlicht als Lichtquelle limitiert sinnvolle Einsatzzeiten für die Messkammer auf die Monate Mai-August, also die Monate, mit der intensivsten Sonneneinstrahlung. Ferner ist die direkte Sonneneinstrahlung und somit ein wolkenfreier Himmel eine notwendige Bedingung für die Messungen.

Die Bestimmung der NO-Konzentration erfolgt auch in der Messkammer durch denselben NO_x-Analyzer, wie er auch für die Labor-Messzellen zum Einsatz kommt. Im Unterschied zu den Labor-Messzellen können sowohl an der Einströmstelle, als auch am Ausgang der Kammer, jeweils über unterschiedlich positionierte Messpunkte angesteuert werden. Um einen guten Messbereich zu gewährleisten, wird in der Messkammer eine Eingangskonzentration von NO im Bereich von 1 ppm angestrebt. Das bedingt verhältnismäßig langsame Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 0.1 m/s.

Durch den experimentellen Versuchsaufbau der Messkammer sind die Messparameter nur bedingt steuer- und kontrollierbar. Die Messkammer eignet sich daher vor allem dafür, die allgemeine Wirksamkeit der Photokatalyse an realen Schallschutzwand-Proben unter weitgehend natürlichen Bedingungen qualitativ zu demonstrieren. Eine reproduzierbare Quantifizierung photokatalytischer Aktivität kann nicht gewährleistet werden.

3.4 Einstellung einer konstanten Luftfeuchtigkeit

Wassermoleküle beteiligen sich an der katalytischen Oxidation von NO_x an Titandioxidpartikeln, sind also eine Voraussetzung für den photokatalytischen NO_x-Abbau. Ein zu großer Überschuss an Wasser führt jedoch zu sinkenden NO_x-Abbauwerten (s. Bild 9), da die Bindungsstellen des Titandioxid-Katalysators zunehmend mit Wassermolekülen besetzt sind. Daher ist für eine reproduzierbare Messung die Einstellung einer konstanten und möglichst nicht zu hohen Luftfeuchtigkeit notwendig. Beim Durchleiten von Luft durch reines Wasser wird schnell eine komplette Sättigung, also 100% relative Feuchte, erreicht. Optimale Abbauraten werden hingegen bis zu Feuchtigkeitswerten von etwa 60 % erreicht.

Gelöste Salze senken den Dampfdruck von Wasser und können verwendet werden, um eine konstante Luftfeuchtigkeit deutlich unterhalb von 100% einzustellen. Daher wurde die Befeuchtung des Prüfgases für die Messung der photokatalytischen Aktivität in der Vorversuchsphase mit einer gesättigten Magnesiumchlorid-Lösung durchgeführt. Die durch eine solche Lösung geleitete Luft hat eine konstante Feuchtigkeit von 50 % - 60 %. Kontrolliert wurde die Befeuchtung exemplarisch durch die Messung mit einem USB-Datalogger. Das entsprechende Diagramm ist in Bild 16 gezeigt.

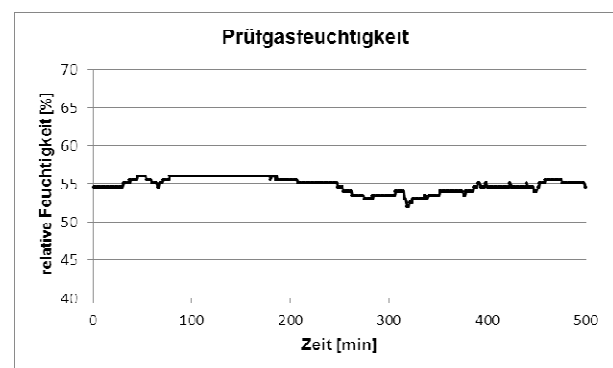


Bild 16: Kontrolle der Feuchtigkeit des Prüfgases.

Die Messung zeigt, dass beim Durchleiten des Prüfgases durch eine gesättigte wässrige Lösung von Magnesiumchlorid eine konstante Luftfeuchtigkeit von ca. 55 % eingestellt werden kann.

Die Regelung der Prüfgasfeuchtigkeit während der Messung der photokatalytischen Aktivität in der Hauptversuchsphase erfolgte durch einen Massendurchflussregler der Firma Ansyco. Das Gerät kontrolliert die Luftfeuchtigkeit prinzipiell in einer sehr ähnlichen Weise. Es kommt jedoch keine

Salzlösung, sondern Wasser zum Einsatz, so dass der befeuchtete Gasstrom zunächst eine höhere Feuchtigkeit als 50 - 60 % hat. Es wird allerdings nicht das gesamte Gasvolumen angefeuchtet, sondern nur ein Teilstrom. Durch kontinuierliche Kontrolle der Feuchtigkeit und entsprechendes Mischen angefeuchteter und trockener Gasmengen, erzeugt das Gerät einen Gasstrom mit der gewünschten Luftfeuchte.

3.5 Messung der NO_x-Konzentrationen im Gasgemisch

Das aus der Messzelle austretende Gasgemisch wird in ein NO_x-Analysegerät geleitet und die Gehalte an NO und NO₂ kontinuierlich bestimmt. Es handelt sich um den APNA-370 Stickoxid Analysator der Firma HORIBA (s. Bild 17). Das Gerät wird mittels der Software Horiba AP-370 remote (v. 5.0) gesteuert. Die Messung erfolgt nach dem Prinzip der Chemilumineszenz.

Das Gerät misst die Konzentrationen von NO und NO_x, der für NO₂ angezeigte Wert wird nicht gemessen, sondern als Differenz von NO_x und NO berechnet. Die Messung beider Parameter erfolgt unabhängig voneinander durch die Aufteilung des eingeleiteten Gasgemisches in zwei Ströme. Der Messbereich erstreckt sich über einen Bereich von 0 ppm bis 10 ppm. Die Messgenauigkeit beträgt 0,5 ppb bis zu einer Konzentration von 0,2 ppm, darüber hinaus beträgt die Messgenauigkeit 0,5% des jeweiligen Vollausschlages.



Bild 17: Messgerät zur Bestimmung von NO_x-Konzentrationen.

Das Gerät nimmt kontinuierlich Messwerte auf und leitet sie an den angeschlossenen Rechner weiter. Für die Messungen der photokatalytischen Aktivität bildet die Steuersoftware aus den Messwerten einer Minute jeweils einen Ein-Minuten-Mittelwert.

3.6 Verwendete Lichtquellen

Für die photokatalytische Aktivität von Anatas ist der Wellenlängenbereich von 300 nm – 400 nm ausschlaggebend, da Licht dieser Wellenlängen die zur Aktivierung nötige Energie besitzt (s. Kap 2.2.2). Die zur Messung photokatalytischer Aktivität eingesetzten Lichtquellen müssen daher auch in diesem Wellenlängenbereich emittieren. Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes werden zwei unterschiedliche Bestrahlungsapparaturen eingesetzt.

Die Intensität der verwendeten Lichtquellen wurde durch das Glasfaser-Spektralphotometer EPP-2000-50 von der Firma Stellar Net vermessen. Die Messung mit dem Spektralphotometer liefert eine nach den Wellenlängen aufgelöste Energieverteilung des eingestrahlt Lichtes. Das ermöglicht die Bestimmung der Lichtenergie innerhalb bestimmter Wellenlängenbereiche.

3.6.1 Suntest-Apparatur mit einer Xenon-Lampe

Bei der Suntest-Apparatur handelt es sich um eine Suntest-Bestrahlungskammer der Firma Heraeus (s. Bild 18, links).



Bild 18: SUNTEST-Bestrahlungsapparatur (links) und HORIBA-NO_x-Analyzer (rechts).

Die Lichtquelle bildet eine Xenon-Lampe, die ein sonnenähnliches Strahlungsspektrum besitzt. Das Spektrum wird durch Cut-Off-Filter auf einen Spektralbereich von 290 nm – 800 nm begrenzt. Während der Bestrahlung wird die Bestrahlungskammer gekühlt und die Temperatur im Bereich von 22 – 27°C durch ein SUNCOOL-Kühlaggregat gehalten. Die Lampe kann in dem Spektralbereich von 290 nm – 800 nm mit Lichtintensitäten von 300 W/m² – 750 W/m² betrieben werden.

Der überwiegende Teil der Messungen wurde bei einer Lichtintensität von 300 W/m^2 durchgeführt. Die spektrale Energieverteilung der verwendeten Xenon-Lampe bei einer Strahlungsenergie von 300 W/m^2 wurde mit einem Spektralphotometer bestimmt und ist in Bild 19 gezeigt. In dem für die Photokatalyse relevanten Wellenlängenbereich von $300 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ betrug die eingestrahlte Energie 46 W/m^2 . In den mittleren Breiten liegt die Strahlungsstärke beim Höchststand der Sonne im Juni im Wellenlängenbereich von $300 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ bei etwa 60 W/m^2 . Bei Verwendung der maximalen Leistung der Xenon-Lampe von insgesamt 750 W/m^2 wird in dem Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ eine Strahlungsleistung von 90 W/m^2 erreicht.

In diesem Punkt weicht der Einsatz der Xenon-Lampe von der ISO 22197-1 Richtlinie ab, die in diesem Wellenlängenbereich eine maximale Energie von 10 W/m^2 vorschreibt. Die Abweichung von der Richtlinie hat allerdings keine Auswirkung auf die Vergleichbarkeit der Messwerte untereinander. Vielmehr hat die höhere Strahlungsintensität den Vergleich aller Proben untereinander erst ermöglicht, da bei einer Strahlungsenergie von 10 W/m^2 für die schwächer aktiven Proben keine messbare Photokatalyseaktivität zu ermitteln war.

3.6.2 Bestrahlungskammer mit UV-A Lichtquelle

Als Alternative zur Suntest-Apparatur mit der Xenon-Lampe stand eine Bestrahlungskammer (Bild 20) ausgestattet mit UV-A Leuchtstoffröhren, auch Schwarzlichtröhren genannt, zur Verfügung.



Bild 20: Bestrahlungskammer mit UV-A Lichtröhren.

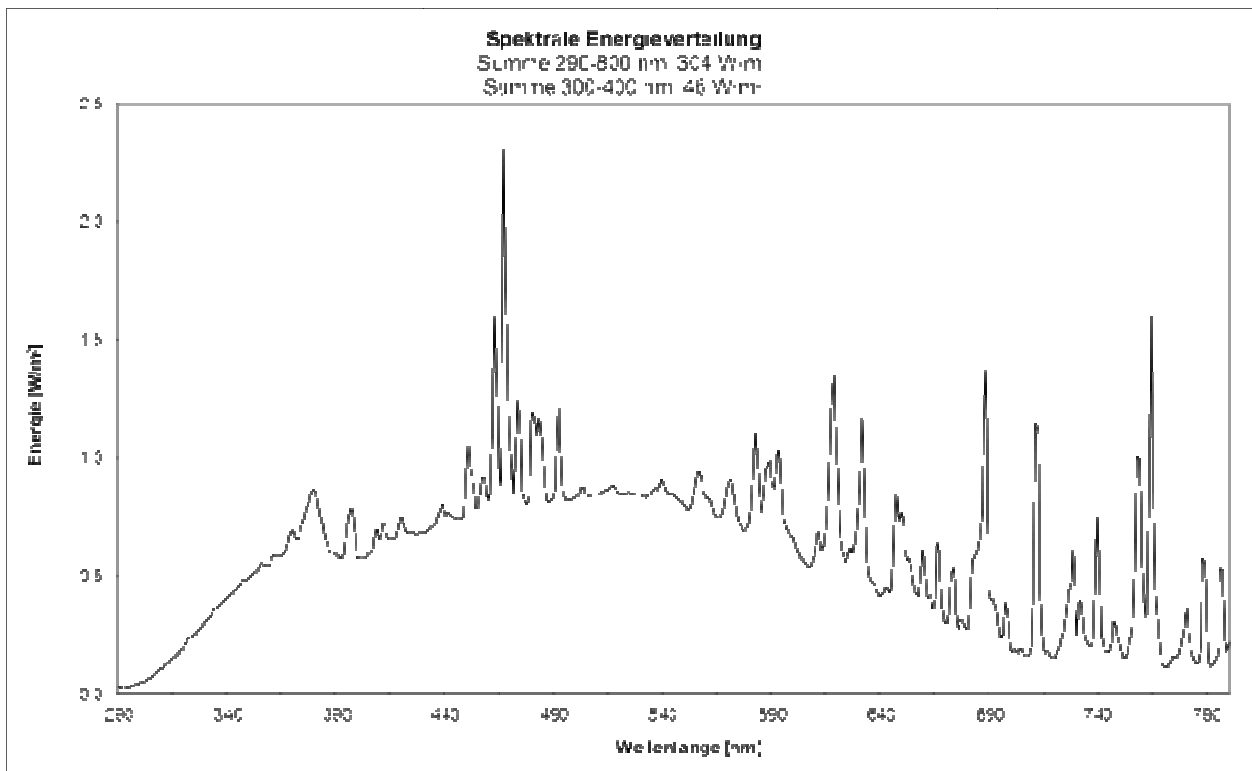


Bild 19: Strahlungsenergieverteilung der Xenon-Lichtquelle.

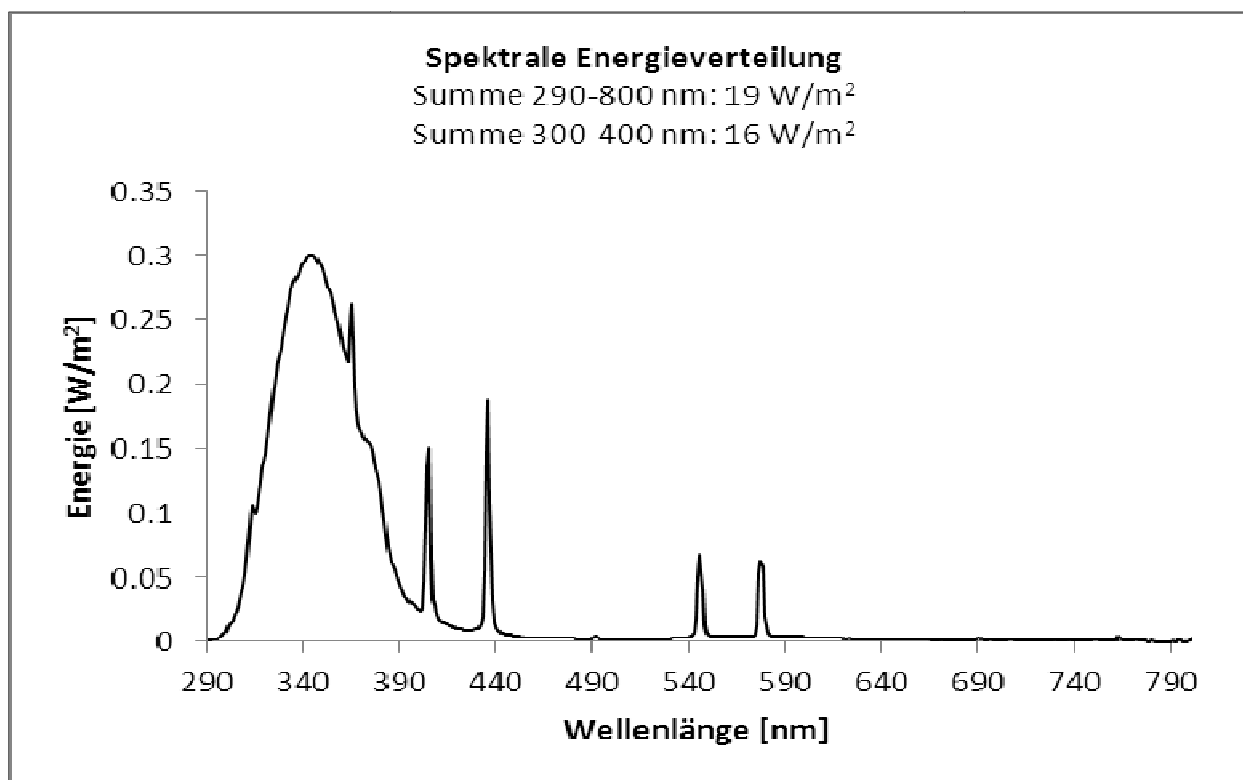


Bild 21: Strahlungsenergieverteilung der UV-A Lichtquelle.

Die spektrale Energieverteilung der UV-A Röhren ist im Vergleich zu der Xenon-Lampe deutlich eingeschränkter, wie im Bild 21 zu sehen ist. Etwa 80% der Lichtenergie wird im Wellenlängenbereich 300 nm – 400 nm emittiert, also in dem für die photokatalytische Aktivität von Anatas relevanten Bereich. Diese Beleuchtung bildet die natürlichen Lichtverhältnisse nicht mehr ab, ist aber für die Messung photokatalytischer Aktivität in der Regel vollkommen ausreichend. Daher werden UV-A Lichtquellen auch in der ISO 22197-1 Richtlinie für die Messung photokatalytischer Aktivität empfohlen.

Leuchtstoffröhren können bezüglich der Strahlungsenergie nicht reguliert werden. Die Bestrahlungskammer erlaubt es trotzdem unterschiedliche Strahlungsintensitäten zu generieren. Zu diesem Zweck kann erstens die Anzahl der eingeschalteten Röhren in fünf Stufen (2, 3, 5, 6, 10) gewählt werden und zweitens die Entfernung der Messzelle von den Lichtquellen zwischen 20 cm und 80 cm variiert werden. Durch die Kombination dieser Parameter sind im Wellenlängenbereich 300 nm – 400 nm Strahlungsenergien von 5 W/m² – 40 W/m² darstellbar.

Zusammen mit der Suntest-Anlage können im Wellenlängenbereich 300 nm – 400 nm Strahlungsenergien von 5 W/m² – 90 W/m² erzeugt werden. Dabei kommt die Suntest-Anlage vor allem bei Ex-

perimenten zur Optimierung photokatalytischer Aktivität zum Einsatz. Ist eine ausreichende Aktivität vorhanden, sollen die regelmäßigen Messungen von Witterungseffekten auf die Photokatalyse mit den UV-A Lichtquellen durchgeführt werden. Dabei wird eine Lichtintensität von 10 W/m² im Wellenlängenbereich 300 nm – 400 nm eingesetzt, was der Vorgabe aus der ISO 22197-1 Richtlinie entspricht.

Aufgrund der deutlich schmaleren Energieverteilung und den geringeren Strahlungsintensitäten ist die Wärmeentwicklung in der Bestrahlungskammer mit den UV-A Lichtquellen deutlich geringer und damit die Temperaturkontrolle einfacher. Die Temperatur innerhalb der Kammer wird konstant bei 20°C gehalten.

3.7 Temperaturmessungen

Chemische Reaktionen sind generell abhängig von der Temperatur. Das gilt auch für photokatalytische Reaktionen. Die Vergleichbarkeit der Messung von photokatalytischer Aktivität ist also nur möglich, wenn die Messungen unter kontrollierten Temperaturbedingungen durchgeführt werden. Die Temperaturen innerhalb der Bestrahlungsanlagen wurden mithilfe eines USB-Dataloggers aufgezeichnet und sind in Bild 22 zusammengefasst.

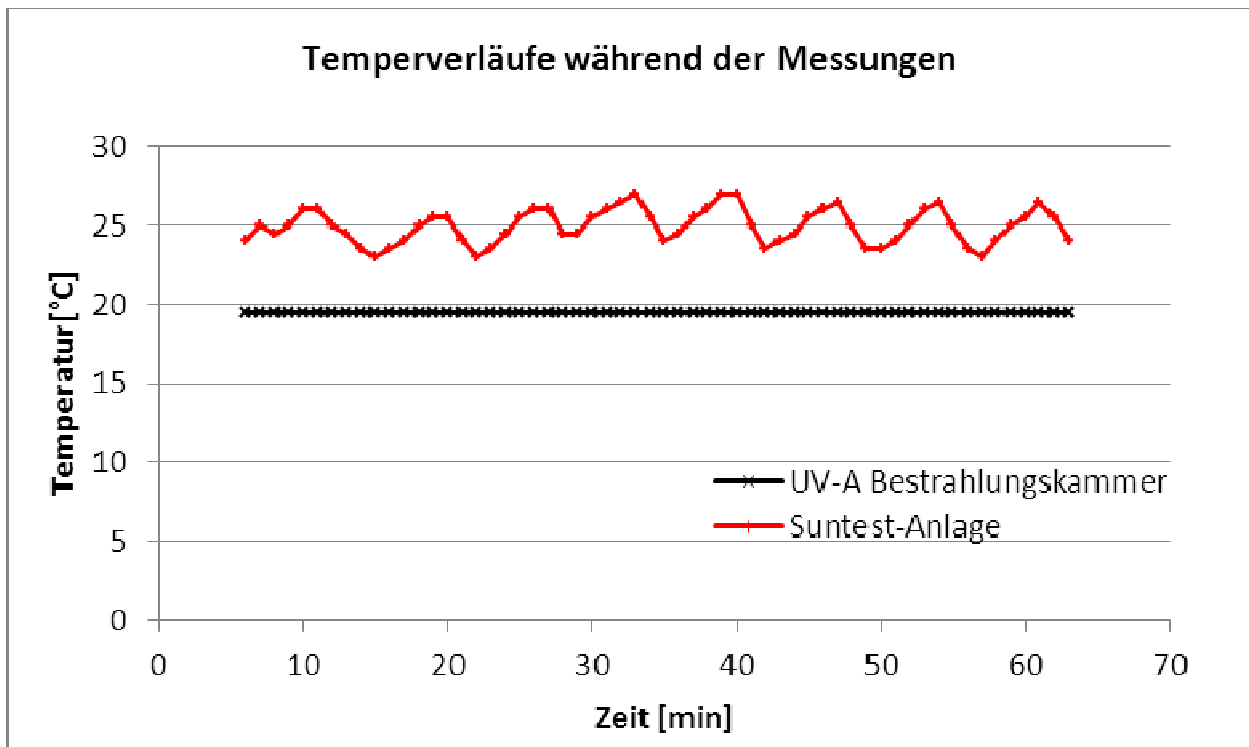


Bild 22: Temperaturen innerhalb der beiden Bestrahlungsanlagen.

Die Temperatur wurde jeweils über einen Zeitraum von einer Stunde kontrolliert, dieses entspricht der Bestrahlungsdauer einer Messung. Die Temperaturverläufe zeigen unterschiedliche Amplituden, was durch die eingesetzten Lichtquellen verursacht wird. Die Xenon-Lampe der Suntest-Anlage verursacht eine starke Wärmeentwicklung, die zu einem schnellen Temperaturanstieg führt. Der Wärme wird durch eine intensive Kühlung entgegengewirkt, die bei der Suntest-Apparatur nicht durchgehend arbeitet, sondern erst beim Überschreiten eines Schwellenwertes. Im Ergebnis schwankt die Temperatur sigmoidal um den eingestellten Wert von 25°C.

Die UV-A Röhren in der Bestrahlungskammer produzieren deutlich weniger Wärme und die Kühlung arbeitet kontinuierlich. Aus diesem Grund kann innerhalb der Kammer eine konstante Temperatur von 20°C, ohne sichtbare Schwankungen, gehalten werden.

4 Methodik des Vorgehens

4.1 Allgemeines

Die Beschichtung großer Flächen mit photokatalytisch aktiven Materialien kann in unmittelbarer Nähe von stark belasteten Verkehrsstandorten zu einer Reduktion von Stickoxiden führen [Guerrini,

2012; Picada 2006b; F. C. Nüdling, 2010]. Für eine Nachrüstung bestehender Bauwerke mit einer photokatalytisch aktiven Oberfläche eignen sich vor allem Titandioxid-haltige Anstriche und Versiegelungen. Entsprechende Produkte werden bereits von mehreren Anbietern kommerziell vertrieben. Allerdings mangelt es bisher an Informationen zur Langzeitstabilität der photokatalytischen Aktivität der Anstriche, insbesondere unter praxisgerechten Bewitterungsbedingungen. Diese ist insofern von Bedeutung, da der durch das Titandioxid aktivierte Sauerstoff auch die Matrix der Anstriche angreifen und chemisch verändern kann, was im schlimmsten Fall zu einer raschen Abwitterung des Anstriches führen kann. Ferner kann es gerade an stark belasteten Verkehrsstandorten zu einer Verschmutzung der Oberfläche durch Abgase und Staub kommen, die sich negativ auf die photokatalytische Aktivität auswirkt.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes soll der Einfluss natürlicher Bewitterung auf die photokatalytische Aktivität von Titandioxid-haltigen Anstrichen untersucht werden. Dazu sollen Prüfkörper mit entsprechenden Anstrichen beschichtet werden und anschließend entlang einer Autobahn dem Einfluss natürlicher Bewitterung ausgesetzt werden. In regelmäßigen Abständen soll die photokatalytische Aktivität der bewitterten Proben untersucht und mit der von unbewitterten Referenzproben verglichen werden.

Die Bewitterungsexperimente werden mit drei unterschiedlichen Prüfkörpern durchgeführt. Es werden einerseits kleine Prüfkörper, wie sie nach der ISO 22197-1 Norm vorgesehen sind, eingesetzt (s. Bild 11). Diese Prüfkörper geben die Verhältnisse einer Schallschutzwand nur teilweise wieder, da sie eine kleine Oberfläche von 10 cm × 5 cm haben und flach sind. Sie können aber für die normierte und damit etablierte Messung eingesetzt werden. Andererseits sollen reale Schallschutzwand-Prüfkörper zum Einsatz kommen (s. Bild 13). Sie sind mit den Maßen von 30 cm × 20 cm deutlich größer und besitzen ein entsprechendes wellenförmiges Profil. Die Messung photokatalytischer Aktivität von realen Schallschutzwand-Prüfkörpern soll in einer eigens für diesen Zweck konstruierten Messzelle erfolgen. Diese Messzelle musste im Vorfeld der eigentlichen Messungen gebaut und erprobt werden. Als drittes wurden komplette Schallschutzwand-Elemente (s. Bild 12) mit den Maßen von 66 cm × 40 cm bewittert werden. Die Messung photokatalytischer Aktivität der Schallschutzwand-Elemente erfolgte in einer Technikum-Messkammer. In der Messkammer mit einer Grundfläche von ca. 2 m² können sechs der Schallschutzwand-Elemente angeordnet werden.

Die Beschichtung der Prüfkörper erfolgte mit unterschiedlichen Anstrichen. Diese unterscheiden sich vor allem in der Art des verwendeten Bindemittels. Es wurden mineralische (Silikate) Binder, Binder auf organischer Basis und gemischt organisch-anorganischen Binder (siliziumorganisch vergütete Copolymere) verwendet. Die Untersuchung von Anstrichen mit unterschiedlichen Bindemitteln sollte zeigen, ob zwischen den Matrices Unterschiede bezüglich der Stabilität gegenüber einem photokatalytischen Abbau und damit einer möglichen Auswirkung auf die Langzeitstabilität bestehen.

Generell entfalten photokatalytisch aktive Anstriche ihre Aktivität erst nach einer gewissen Vorbewitterung. Dies gilt insbesondere für Anstriche mit organischen Bindemitteln. Dabei werden durch oberflächennahe Katalysatorpartikel die sie überdeckenden Anstrichbestandteile photokatalytisch zersetzt. Diese Katalysatorpartikel stehen anschließend für weitere photokatalytische Reaktionen zur Verfügung. Dieser Mechanismus wird auch als „Freibrennen“ bezeichnet. Aus diesem Grund wurde in einem Vorexperiment durch künstliche Bewitterung zunächst die Maximale photokatalytische Aktivität der zur Verfügung stehenden Anstriche ermittelt. Diese Vorversuche dienten in Folge dazu, Referenzproben für den Hauptversuch herzustellen, die nach Vorkonditionierung eine maximale photokatalytische Aktivität aufwiesen.

4.2 Vorversuche

4.2.1 Konstruktion einer Messzelle für die Messung photokatalytischer Aktivität von realen Schallschutzwand-Prüfkörpern

In der ISO 22197-1 Richtlinie wird die photokatalytische NO_x-Eliminierung in einer Messzelle durchgeführt, die nach dem Durchflussprinzip arbeitet (s. Kapitel 3.3). Der Einsatz für eine Normmessung zeigt, dass nach diesem Messprinzip reproduzierbare und belastbare Messungen photokatalytischer Aktivität durchgeführt werden können. Die Messparameter, wie Durchflussvolumina, NO-Konzentration und Feuchtigkeit können einfach kontrolliert und angepasst werden. Deshalb diente dieses Messprinzip auch als Grundlage für den Bau einer Messzelle für reale Schallschutzwand-Prüfkörper.

Im Vorfeld der Konstruktion musste die Größe der zu vermessenden Prüfkörper festgelegt werden. Die von der Firma Züblin bezogenen Schallschutzwand-Elemente haben eine Größe von 60 cm × 44 cm × 12 cm und ein Gewicht von 35 kg (s. Bild 12). Eine Messzelle in der eine Probe dieser Größe vermessen werden könnte, hätte etwa die dreifache Größe und ein entsprechendes Gewicht. Damit wäre der Umgang mit Probe und Messzelle für eine Person unmöglich. Ferner hätten bei diesen Probendimensionen die verfügbaren Beleuchtungskammern nicht mehr verwendet werden können. Aus diesen Gründen wurde für die Messungen im Labormaßstab die Größe der Schallschutzwand-Prüfkörper auf 30 cm × 20 cm festgelegt (s. Bild 13), was etwa einem Viertel der ursprünglichen Größe eines Schallschutzwand-Elementes entspricht. Die festgelegte Probengröße bildet immer noch vollständig das Profil der Schallschutzwand ab und sollte damit bei der Messung des photokatalytischen NO_x-Abbaus reale Verhältnisse wiedergeben.

Zunächst wurde der Probenraum gebaut (s. Bild 23). Der Körper besteht aus Aluminium, während der Schlitten zur Aufnahme der Proben aus Edelstahl gefertigt wurde. Der Probenwechsel erfolgt durch ein seitliches Öffnen des Probenraumes, was für ein präzises Positionieren der Probe praktischer ist, als ein Wechsel von oben. Eine genaue Positionierung der Probe ist insofern wichtig, da die Öffnungen für den Gaseintritt und Gasaustritt aus dem Probenraum dem Profil der Schallschutzwand entsprechen. Dies ist in der seitlichen Ansicht des Probenraums in Bild 24 zu sehen.

Diese Form wurde gewählt, um das Prüfgas direkt

über die Probenoberfläche zu leiten. Die Geometrie der Schallschutzwand ist im Vergleich zu den Proben für die Messung nach ISO 22197-1 komplexer. Das führt dazu, dass die Luftsäule zwischen Probenoberfläche und Zellenabdeckung variiert und abgesehen von den Profilspitzen deutlich größer als bei einer Norm-Messzelle ist.



Bild 23: Probenraum der Messzelle für reale Schallschutzwand-Prüfkörper.

Im Gegensatz zu der laminaren Strömung in einer Norm-Messzelle, kann das zu komplexen Strömungsverhältnissen innerhalb des Probenraumes führen, die nur schwer zu kontrollieren sind. Durch die gewählte Form der Schlitze soll die Strömung des Prüfgases kontrolliert werden und möglichst über die Prüfkörperoberfläche, wo die photokatalytische Reaktion stattfindet, geführt werden.

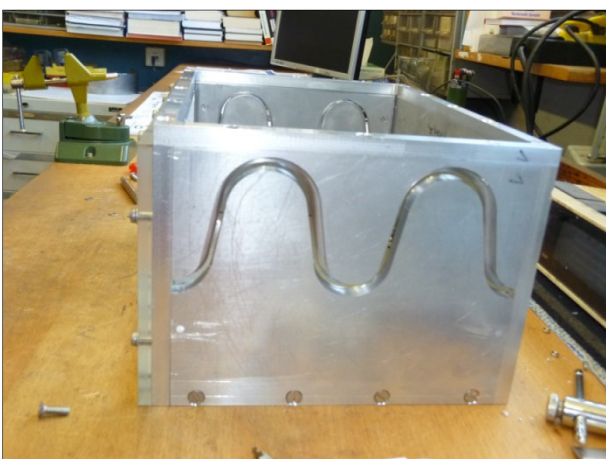


Bild 24: Seitliche Ansicht des Probenraumes.

An den Probenraum schließen sich zu beiden Seiten Kammern an, die als Rückstauräume für das Prüfgas dienen. Das Bild 25 zeigt eine seitliche Ansicht, in der das Innere der Kammer auf der Einlassseite zu sehen ist. Die Rückstauräume sollen

für eine gleichmäßige Strömung über die gesamte Breite der Schlitze und damit der Probe sorgen und zusätzlich an der Gasaustrittsseite ein homogenes Gasgemisch garantieren, das im Anschluss in den NO_x -Analysator geleitet wird.

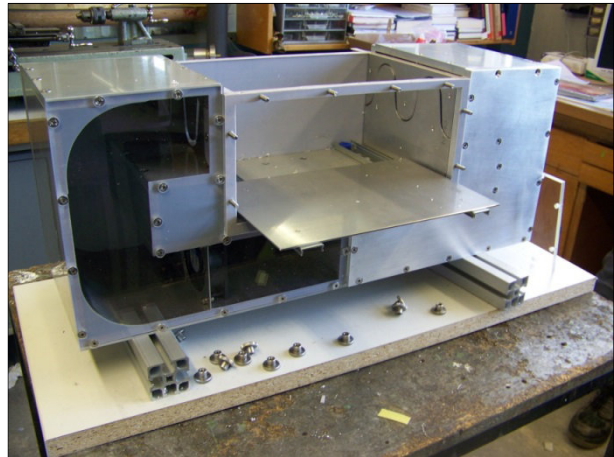


Bild 25: Seitliche Ansicht der Messzelle für reale Schallschutzwand-Prüfkörper mit einsehbarer Rückstaukammer.

Im Bild 25 sind in dem Rückstauraum elektrische Ventilatoren zu sehen. Diese wurden ursprünglich eingebaut um für eine ausreichende Strömung zu sorgen. Bereits die ersten Versuche mit der Zelle zeigten, dass der Druck, mit dem das Prüfgas eingeleitet wird, vollkommen ausreicht und die Zuschaltung der Ventilatoren ungleichmäßige Strömungsverhältnisse verursachte. Aus diesem Grund wurden die Ventilatoren nicht verwendet.

4.2.2 Erprobung der Messkammer für reale Schallschutzwand Prüfkörper

Die Messzelle zur Bestimmung des photokatalytischen NO_x -Abbaus an realen Schallschutzwand-Prüfkörpern weicht signifikant von der Messzelle nach ISO 22197-1, die als prinzipielle Vorlage diente, ab. Deshalb müssen die Messparameter für die neue Messzelle experimentell bestimmt werden. Die Ermittlung geeigneter Messparameter fand in mehreren Schritten statt und ist in Tab. 2 zusammengefasst. Die Bestrahlung fand in der mit den UV-A Lampen ausgerüsteten Bestrahlungskammer statt.

Die neue Messzelle wurde als Erstes einer Kontrollmessung unterzogen. Es wurde eine Blindmessung durchgeführt, bei der ein nicht beschichteter Schallschutzwand-Prüfkörper vermessen wurde. Es wurden ein Prüfgasfluss von 1 L/min und eine NO -Konzentration von 1 ppm verwendet, die Bestrahlung fand mit einer Energie von 10 W/m^2 statt.

Tab. 2: Zusammenfassung der Experimente zur Ermittlung geeigneter Messparameter.

Versuch	Hintergrund	Lichtenergie 300-400 nm [W/m ²]	Volumenfluss [L/min]
Blindmessung	Kontrolle der Messzelle mit nicht beschichteten Prüfkörper	10	1
Konditionierung eines Schallschutz-Prüfkörpers	Erzeugung einer photokatalytisch aktiven Probe	10	1
Modifikation von Volumenfluss	Auswirkung unterschiedlicher Volumenflüsse auf die Messergebnisse	10	1-6
Lichtenergie	Auswirkung unterschiedlicher Lichtenergien auf die Messergebnisse	10 und 40	2

Diese Kontrollmessung ist sehr wichtig, da gleichzeitig mehrere Funktionsparameter der Messung überprüft werden. Sie zeigt zum einen, ob eine stabile NO-Konzentration im Prüfgas eingestellt werden kann. Ferner wird auf unerwünschte NO-Verlustquellen kontrolliert. Das können sowohl adsorptive Prozesse an der Zelloberfläche oder dem Schallschutzwand-Prüfkörper sein, als auch Abbaureaktionen, die eines anderen Ursprungs sind als die gewünschte Photokatalyse. Auch ein umgekehrter Prozess, nämlich die Freisetzung von NO_x aus dem Probenmaterial ist prinzipiell denkbar und sollte für reproduzierbare Messungen photokatalytischer Aktivität ausgeschlossen werden.

Im nächsten Schritt wurde eine photokatalytisch aktive Probe hergestellt, indem ein Schallschutzwand-Prüfkörper mit dem pigmentfreien Anstrich der Firma STO AG (Photosan NOX – Ti) beschichtet wurde. Diese Probe wurde für Testmessungen mit der neuen Messzelle benötigt und sollte daher eine stabile photokatalytische Aktivität aufweisen. Das konnte nur durch eine ausreichende Vorkonditionierung der aufgetragenen Beschichtung erfolgen. Zu diesem Zweck wurde die Probe mit einer Lichtenergie von 10 W/m² für insgesamt 73 h bestrahlt. Die photokatalytische Aktivität der Probe wurde während der Belichtungszeit mehrfach bestimmt. Dazu wurden ein Prüfgasfluss von 1 L/min und eine NO-Konzentration von 1 ppm verwendet, die Bestrahlung fand mit einer Energie von 10 W/m² statt.

Nachdem ein beschichteter Schallschutzwand-Prüfkörper mit einer stabilen photokatalytischen Aktivität zur Verfügung stand, wurde der Einfluss unterschiedlicher Messparameter auf das Messergebnis untersucht.

Der wichtigste modifizierte Parameter war das Durchflussvolumen des Prüfgases, da hier ein unmittelbarer Zusammenhang mit der Dimension der Messzelle besteht. Erste Messungen wurden be-

reits für die Konditionierung des beschichteten Schallschutzwand-Prüfkörpers durchgeführt. Hierbei wurde ein Durchflussvolumen von 1 L/min eingestellt und es zeigte sich, dass die NO-Abbauarten 90% erreichten. Solche hohen Abbauwerte sind messtechnisch ungünstig, da höhere Abbauraten nicht mehr erfasst werden können. Durch eine Erhöhung des Durchflussvolumens sollte die Abbauraten gesenkt werden, da die Verweildauer des Prüfgases im Probenraum verkürzt wird. Deshalb wurden unter Verwendung des immer gleichen Schallschutzwand-Prüfkörpers die NO-Abbauraten bei Volumenflüssen von 1 L/min, 2 L/min, 3 L/min, 3.5 L/min und 6 L/min gemessen. Alle Messungen wurden bei gleicher Strahlungsstärke von 10 W/m² durchgeführt.

Nach der Variation der Durchflussvolumina wurde auch der Einfluss unterschiedlicher Strahlungsstärken auf die NO-Abbauraten untersucht. Dazu wurden bei einem mittleren Durchflussvolumen von 2 L/min Messungen bei Strahlungsenergien von 10 W/m² und 40 W/m² durchgeführt. Höhere Strahlungsenergien erhöhen die Anzahl der Photonen, die auf die Probenoberfläche auftreffen und das photokatalytisch aktive Anatas anregen können. Sobald alle aktiven Katalysatorpartikel angeregt sind, führt eine weitere Erhöhung der Strahlungsenergie zu keiner höheren photokatalytischen Aktivität.

4.2.3 Aktivierung der Anstriche durch künstliche Bewitterung

Photokatalytisch aktive Anstriche, insbesondere auf Basis organischer Bindemittel, besitzen unmittelbar nach dem Aufbringen nur eine geringe photokatalytische Aktivität. Die Partikel des als Photokatalysator eingesetzten Titandioxids befinden sich zwar an der Oberfläche, sind aber zum Teil noch mit anderen Bestandteilen des Anstriches überdeckt. Sofern die Katalysatorpartikel für Licht

zugänglich sind, kann das überdeckende Material durch photokatalytische Prozesse abgebaut werden. Dadurch werden die Titandioxidpartikel frei zugänglich, so dass auch ein Abbau von Stickoxiden möglich wird. Unter realen Bewitterungsbedingungen sorgt Sonnenlicht im Zusammenspiel mit Regen und Tau für eine allmähliche Aktivierung.

Im aktuellen Forschungsvorhaben sollte vor den Messungen real bewitterter Prüfkörper die maximale photokatalytische Aktivität der für den Einsatz geplanten Anstriche durch künstliche Bewitterung ermittelt werden. Der Hintergrund dieser Experimente ist die Notwendigkeit der Erzeugung von Referenzproben, die nach maximaler Aktivierung durch künstliche Bewitterung keinen weiteren Witterungsbelastungen ausgesetzt werden sollen. Die photokatalytische Aktivität dieser Referenzproben sollte für die Dauer der realen Bewitterungsversuche konstant bleiben. Eine Veränderung dieser Aktivität würde entweder auf ein messtechnisches Problem zurückzuführen sein oder auf eine Veränderung der Beschichtung, die unabhängig von einer Bewitterung auftritt. Insofern bilden diese Referenzproben einen wichtigen Bestandteil des Forschungsvorhabens.

Vorbewitterungsversuche zur photokatalytischen Aktivierung wurden mit allen Anstrichen (s. Tab. 1) durchgeführt. Für die Vorbewitterungsversuche wurden die Anstriche auf 10 cm × 5 cm großen Probenträgern aufgebracht. Als Probenträger dienten in den entsprechend zugeschnittene, handelsübliche Pflastersteine oder Bleche aus Aluminium. Entsprechend der Probengröße wurde die photokatalytische Aktivität der Proben in der kleinen Messzelle nach ISO 22197-1 bestimmt.

Die künstliche Bewitterung erfolgte durch Bestrahlung mit einer der zwei verfügbaren Lichtquellen, entweder mit der Xenon-Lampe oder mit den UV-A Leuchtstoffröhren. Ein Bewitterungszyklus bestand aus einer zeitlich definierten Bestrahlung, gefolgt von einer Befeuchtung mit Wasser durch einen Zerstäuber. Bis zur Messung der photokatalytischen Aktivität wurde die Probe unter Ausschluss von Licht in einem Exsikkator gelagert. Da auch die Bestrahlung während einer Messung eine Konditionierung darstellt, wurden die Messzeiten für die Auswertung berücksichtigt, indem sie der Konditionierungszeit zugerechnet wurden. Die Bestrahlungsdauer eines Bewitterungszyklus zwischen zwei Messungen war nicht konstant, da zu Anfang einer Messreihe die größten Veränderungen zu erwarten waren. Aus diesem Grund wurde zu Beginn einer Messreihe teilweise nur 30 min lang bestrahlt und die folgende Messung des NO-

Abbaus dann nicht wie üblich 60 min sondern auch nur 30 min lang durchgeführt.

4.2.4 Konstruktion eines Gestells für die Freilandbewitterung

Die Bewitterung der beschichteten Schallschutzwand-Prüfkörper sollte möglichst realitätsnah erfolgen. Hierzu mussten die Prüfkörper der Bewitterung so ausgesetzt werden, wie es bei einer gewöhnlichen Schallschutzwand der Fall ist. Das wesentliche Kriterium war zunächst eine senkrechte Position der Prüfkörper, denn neben der Ausrichtung der Prüfkörper in Bezug auf die Himmelsrichtung, bestimmt ihre Position die Intensität der Bestrahlung durch die Sonne sowie das Abflussverhalten des Niederschlags.

Für eine senkrechte Positionierung der Prüfkörper war die Konstruktion eines geeigneten Gestells notwendig. Das Gewicht der zu bewitternden Proben pro Anstrich belief sich auf rund 300 kg. Um eine gute Handhabung zu gewährleisten wurde daher, nach Rücksprache mit der BAST beschlossen, pro Anstrich und Bewitterungs-Standort ein Gestell zu bauen. Es wurden also für zwei unterschiedliche Anstrichen und zwei Standorte vier Ständer benötigt. Das Gestell wurde vom Fraunhofer IME geplant, während die Anfertigung durch die Werkstatt der BAST erfolgte. Als Ergebnis wurde die in Bild 26 gezeigte Konstruktion verwirklicht.

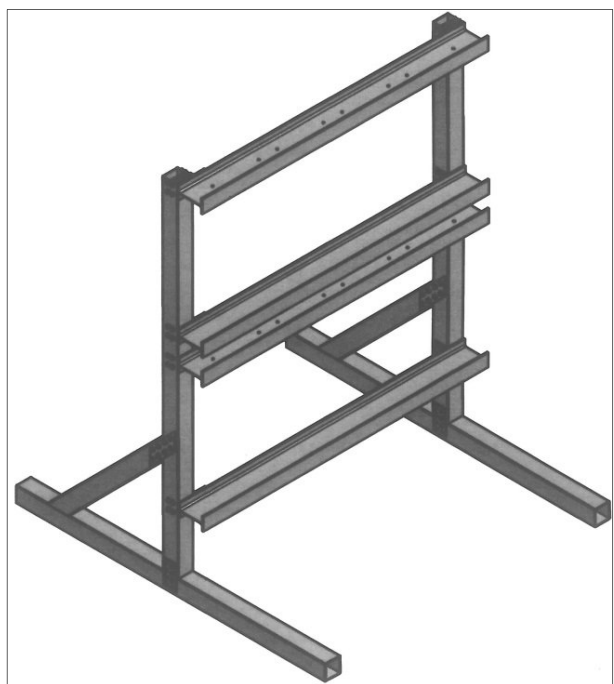


Bild 26: Entwurf des Gestells für die Freilandbewitterung der Schallschutzwand-Prüfkörper.

Das Gestell hat die Abmaßen von 185 cm × 230 cm × 200 cm (Breite×Höhe×Tiefe) und wurde aus feuerverzinkten Stahlprofilen aufgebaut. Die Verbindungen zwischen unterschiedlichen Profilen wurden an den entsprechenden Stellen durch Verschraubungen hergestellt. Dies ermöglichte einen einfachen Transport und Aufbau direkt am Bewitterungsstandort. Die Schallschutzwand Prüfkörper wurden in zwei Reihen zwischen Doppel-T-Stahlprofilen platziert, die durch einen Rand ein Herausfallen der Proben aus der Halterung verhinderten. Jeder Prüfkörper wurde durch zusätzliche Klemmen in dem Gestell fixiert. Der Abstand der Doppel-T-Träger war so gewählt, dass ein komplettes Schallschutzwand-Element (66 cm Höhe) eingeschoben und fixiert werden konnte.

Für eine feste Positionierung der kleineren Prüfkörper wurden vom Fraunhofer IME Metallrahmen hergestellt. Ein solcher Metallrahmen ist im Bild 27 gezeigt. Er erlaubte entweder die Fixierung von vier Prüfkörpern mit der Größe 20 cm x 30 cm oder drei Prüfkörpern mit der Größe 20 cm x 30 cm und bis zu neun Prüfkörpern mit der Größe 5 cm x 10 cm. Die 20 cm x 30 cm großen Prüfkörper wurden mit Hilfe einer am Metallrahmen angeschweißten Spange fixiert, während die 5 cm x 10 cm großen Prüfkörper zwischen zwei Blechelementen eingespannt wurden.

Aufgrund des beträchtlichen Gewichtes der Prüfkörper auf jedem Gestell, musste die Möglichkeit eines Umkippens verhindert werden. Hierzu wurde ein Statiker mit der Prüfung der Konstruktion beauftragt. Der Statiker hat die Konstruktion Geprüft und grundsätzlich freigegeben.

Allerdings wurde eine Fundamentierung des Gestells festgeschrieben. Die Fundamentlast sollte kraftschlüssig mit dem Gestell verbunden sein, dabei war es aber unerheblich, ob das Gestell auf dem Fundament steht und durch entsprechende Ankerschrauben daran befestigt ist oder ob das Fundament auf das Gestell aufgelastet wird.

4.3 Aufbau der Gestelle für die Freilandbewitterung

Der Aufbau der Gestelle erfolgte im März 2014. Die Komponenten der Gestelle wurden am 21.03.2014 in der Werkstatt der BAST abgeholt und noch am selben Tag auf der Versuchsfläche an der BAB 61 aufgestellt. Die Versuchsfläche befindet sich auf der Höhe der Raststätte Goldene Meile, ca. 3 km in südlicher Richtung vom Autobahnkreuz Meckenheim entfernt. Der Standort ist leicht zugänglich und ermöglicht einen sicheren Aufbau der Gestelle, die in einer Entfernung von ca. 10 m zum äußeren Fahrstreifen aufgestellt wurden. Die BAB 61 verläuft auf diesem Teilstück in Nordwest-südöstlicher Richtung. Für die Durchführung der Freilandbewitterung ergibt sich dadurch eine günstige nach Süden ausgerichtete Aufstellung der Gestelle. Diese verlaufen nahezu parallel zur BAB, ebenso wie eine Schallschutzwand verlaufen würde. Die Ausrichtung der Prüfkörperoberflächen in südlicher Richtung bedingt zusätzlich eine nahezu maximale Sonneneinstrahlung.

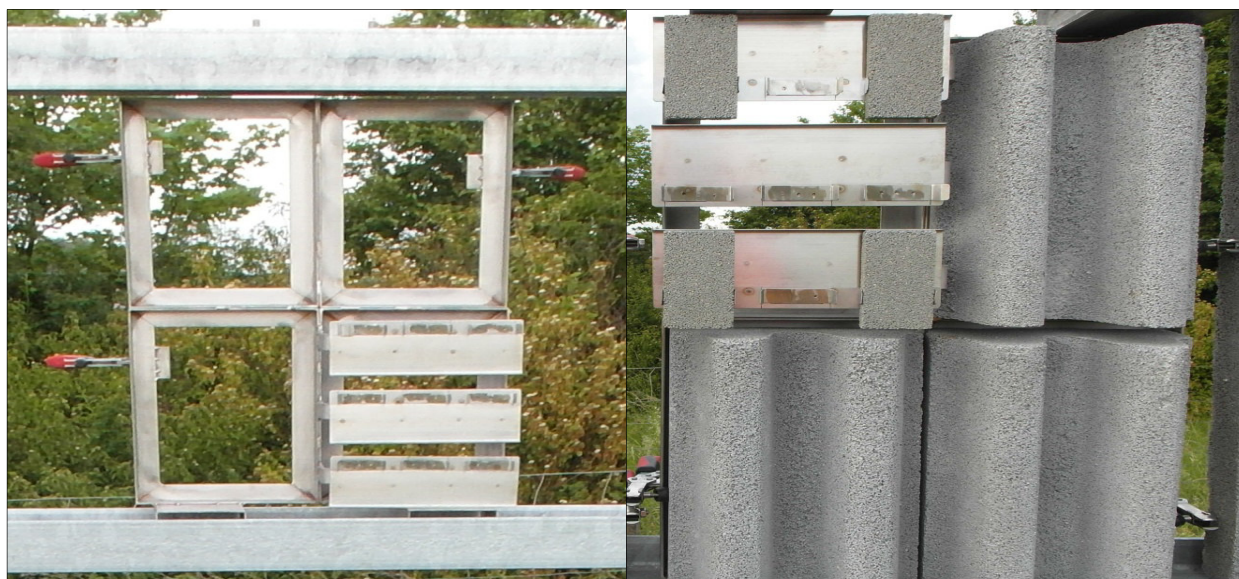


Bild 27: Metallrahmen für die Bewitterung der kleineren Prüfkörper, unbestückt (links), bestückt (rechts).

Der Verlauf der Versuchsfläche ist leicht abschüssig. Eine stabile und ebene Aufstellung der Gestelle wurde erreicht, indem die Stahlprofile entsprechend der Neigung der Versuchsfläche etwas im Boden versenkt wurden. Die auf der Versuchsfläche aufgebauten Gestelle sind in Bild 28 gezeigt.



Bild 28: Gestelle für die Freilandbewitterung nach Aufbau auf der Versuchsfläche an der BAB 61.

Neben der Versuchsfläche an der BAB 61 wurden am 25.03.2014 zwei weitere Gestelle auf einer Kontrollfläche aufgestellt. Die Kontrollfläche befindet sich auf dem Institutsgelände des Fraunhofer IME in Grafschaft (Sauerland). Das Gelände des Fraunhofer IME ist weitgehend frei von verkehrsbedingter Umweltbelastung und eignete sich daher als Kontrollfläche. Mögliche Einflüsse nicht verkehrsbedingter Umweltbelastungen auf die photokatalytische Aktivität der Probekörper, wie z.B. durch Verschmutzung, sind dadurch feststellbar. Die Kontrollfläche wurde so gewählt, dass die Gestelle, ebenso wie auf der Versuchsfläche, nach Süden ausgerichtet werden konnten und nicht beschattet wurden.

4.4 Beschichtung und Ausbringen der Prüfkörper

4.4.1 Auftragen der photokatalytisch aktiven Anstriche

Das Hauptexperiment, die reale Bewitterung beschichteter Prüfkörper, wurde mit zwei der in den Vorexperimenten getesteten Anstrichen durchgeführt. Es wurde die Suspension der Firma Remmers mit einem gemischt organisch-anorganischen Bindemittel, sowie der pigmentfreie Anstrich der Firma STO (Photosan NO_x – Ti) mit einem organischen Bindemittel verwendet. Die Anstriche der

Firma KEIM wurden nicht berücksichtigt, da deren Aktivierung durch künstliche Bewitterung verglichen mit den anderen Produkten deutlich geringere photokatalytische Aktivität aufwies.

Das Aufbringen der Anstriche erfolgte mit einer HVLP (High Volume Low Pressure) Spritzpistole mit einer 1.4 mm Düse. HVLP ist eine Standardtechnik zum Aufbringen von Oberflächenbeschichtungen, die für das Auftragen beider Anstriche geeignet war. Um eine vollständige und möglichst homogene Beschichtung der Prüfkörper zu erreichen wurden die Anstriche „über Kreuz“ aufgetragen. Die Suspension der Firma Remmers konnte ohne eine Vorbehandlung der Oberfläche direkt auf die Prüfkörper aufgetragen werden. Zum Auftragen des Anstriches der Firma STO war eine vorherige Grundierung der Oberfläche notwendig. Hierfür wurde eine vom Hersteller zur Verfügung gestellte Grundierung verwendet. Diese wurde, ebenso wie die photokatalytisch aktiven Anstriche, mit der HVLP Spritzpistole aufgetragen.

Die Prüfkörper wurden im Mai 2014 (KW 21) mit den photokatalytisch aktiven Anstrichen beschichtet. Tab. 3 gibt einen Überblick über die Anzahl beschichteter Prüfkörper pro Anstrich.

Tab. 3: Anzahl beschichteter Proben pro Anstrich.

Prüfkörper	Anzahl Proben für Freilandbewitterung	Anzahl Referenzproben
Schallschutzwand Element (40x66 cm)	12	0
Schallschutzwand Element (20x30 cm)	14	4
Probe für Messung nach ISO 22197 (5x10 cm)	6	4

4.4.2 Start der Freilandbewitterung

Die beschichteten Prüfkörper wurden am 04.06.2014 (Versuchsfläche an der BAB 61) und am 05.06.2014 (Kontrollfläche am Fraunhofer IME) in den Bewitterungsgestellen installiert. An beiden Standorten wurden die Prüfkörper in gleicher Weise in den Bewitterungsgestellen angeordnet.

Bild 29 zeigt die beiden Gestelle auf der Versuchsfläche BAB 61, nach einsetzen der Prüfkörper. Die Fundamentierung der Gestelle erfolgte durch Belastung der Stahlprofile mit Betonelementen.



Bild 29: Bewitterungsgestelle an der BAB 61 bestückt mit den Prüfkörpern.

4.5 Beprobung der Prüfkörper und Bestimmung der photokatalytischen Aktivität

4.5.1 Generierung der Referenzproben

Die Kontrolle der Stabilität der Messanlagen über die Dauer der Freilandbewitterung erfolgte durch die wiederholte Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Referenzproben. Hierzu mussten Proben erzeugt werden, die über eine Zeitspanne von zwei Jahren eine möglichst stabile photokatalytische Aktivität haben. Die Bedingungen zur Erzeugung der Referenzproben wurden im Vorfeld der Freilandbewitterung in zahlreichen Versuchen zur künstlichen Bewitterung ermittelt, die zum Ziel hatten, die photokatalytische Aktivität der Anstriche zu maximieren (s. Kap. 4.2.3, 5.1.2 und 5.2.4). Nach einer entsprechenden Aktivierung sollte eine Probe die photokatalytische Aktivität beibehalten, sofern sich Ihre Oberfläche mit der Zeit nicht verändert. Das wurde durch entsprechende Lagerbedingungen bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss gewährleistet. Am Fraunhofer IME gab es keine Möglichkeit die Suspension der Firma Remmers künstlich zu aktivieren (s. Kap. 5.2.4), daher wurden Prüfkörper mit dem Anstrich der Firma STO als Referenzproben eingesetzt.

Die Referenzproben wurden generiert, indem reale Schallschutzwand-Prüfkörper der Größe 20 cm x 30 cm sowie Prüfkörper nach ISO 22917 (5 cm x 10 cm) nach der Beschichtung mit dem Anstrich der Firma STO für insgesamt 500 h künstlich bewittert wurden. Die künstliche Bewitterung bestand aus Bestrahlung unter einer UV-Lampe bei einer Lichtenergie von 10 W/m² und einer täglichen Befeuchtung. Nach der künstlichen Bewitterung

wurde die photokatalytische Aktivität der Referenzproben bestimmt.

4.5.2 Messung der photokatalytischen Aktivität der Prüfkörper aus der Freilandbewitterung

Die Prüfkörper in der Freilandbewitterung wurden mehrfach zur Bestimmung ihrer photokatalytischen Aktivität aus den Bewitterungsgestellen entnommen und anschließend wieder in den Gestellen installiert. Die regelmäßige Messung der photokatalytischen Aktivität wurde mit den Labormesszellen durchgeführt, also mit den realen Schallschutzwand-Prüfkörpern der Größe 20 cm x 30 cm sowie den Prüfkörpern nach ISO 22917. Die Zeitpunkte der Messserien sind in Tab. 4 zusammengefasst. Jede Messserie dauerte ungefähr 4 Wochen, wobei die Proben für jeweils zwei bis drei Wochen aus den Bewitterungsgestellen entnommen wurden.

Tab. 4: Messserien mit den Labormesszellen.

Zeitpunkt	Sept. 2014	Feb. 2015	Mai 2015	Okt. 2015	Juni 2016
Bewitterungsdauer in Monaten	3	8	11	16	24
Anzahl untersuchter Prüfkörper nach ISO 22197	17	17	17	17	17
Anzahl untersuchter realer Schallschutzwand-Prüfkörper	17	17	17	17	17

Pro Anstrich und Prüfkörpergröße wurden jeweils vier Proben aus den Gestellen entnommen und zur Messung in die Labore des Fraunhofer IME gebracht. Es wurden stets dieselben Proben zur Messung entnommen. Die Proben wurden in zwei Gruppen aufgeteilt, die sich hinsichtlich der Vorbehandlung unterscheiden haben: Zwei der vier Proben wurden ohne Vorbehandlung auf ihre photokatalytische Eigenschaft bestimmt, bei den beiden übrigen Proben wurde vor der Messung eine Oberflächenreinigung durchgeführt. Die Oberflächenreinigung wurde durch gründliches spülen mit destilliertem Wasser und einer mechanischen Reinigung mit einer weichen Bürste durchgeführt. Es zeigte sich, dass die mechanische Behandlung zu einem Abrieb der Anstriche führte. Aus diesem Grund beschränkte sich die Oberflächenreinigung

der folgenden Messserien auf das Spülen mit destilliertem Wasser. Nach dem Spülen wurden die Proben 48 h bei 35°C in einem Trockenschrank und anschließend 48 h bei Raumtemperatur gelagert.

4.5.3 Messungen der photokatalytischen Aktivität in der Technikums-Messkammer

Die photokatalytische Aktivität der großen Schallschutzwand-Prüfkörper mit den Maßen 40 cm x 66 cm wurde während der Monate mit starker Sonneneinstrahlung nach ca. 12 und 24 Monaten Bewitterungszeit in der Technikums-Messkammer bestimmt. Für die Messung wurden alle sechs großen Schallschutzwand-Prüfkörper aus dem jeweiligen Bewitterungsgestell verwendet. Die Prüfkörper wurden in zwei hintereinander liegenden Reihen von jeweils drei Stück angeordnet, womit die Grundfläche der Messkammer weitgehend ausgenutzt war (Bild 30).



Bild 30: Technikums-Messkammer bestückt mit großen Schallschutzwand-Prüfkörpern.

An der Gaseinlass- sowie der Gasauslassseite der Messkammer waren jeweils vier Messpositionen ansteuerbar.

Nach dem Platzieren der Prüfkörper wurde die Kammer zunächst mit einer Folie abgedeckt. Der Gasfluss durch die Kammer, inklusive des NO-Prüfgases wurde gestartet. Nachdem sich in der Kammer eine weitgehend konstante NO-Konzentration von etwa 1 ppm eingestellt hatte, wurde unter Lichtausschluss eine Eingangsmessung (Dunkelmessung) an jeder der acht Messpositionen durchgeführt. Dabei wurde jede Position für 10 min. angesteuert. Anschließend wurde die Folie entfernt und die Kammer war einer direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt. Unter diesen Be-

dingungen wurde die NO-Konzentration aller Messpositionen erneut bestimmt. Dabei dienten die Messpositionen am Kammereingang als Kontrollen, da dort kein signifikanter NO-Abbau zu erwarten war.

5 Ergebnisse der Vorversuche

5.1 Experimente mit der neu konstruierten Messzelle zur Bestimmung photokatalytischer Aktivität von realen Schallschutzwand-Prüfkörpern

5.1.1 Messung mit unbeschichtetem Schallschutzwand-Prüfkörper

Als erste Kontrolle der neuen Messzelle wurde ein unbeschichteter Schallschutzwand-Prüfkörper einer Messung unterzogen. Während der 60 minütigen Blindmessung wurde keine Abnahme der NO-Konzentration festgestellt, die gemessene NO-Konzentration schwankte um maximal 2,5% bezogen auf den Anfangswert. Die Blindmessung ist in Bild 31 zu sehen.

Das Ergebnis der Messung entspricht den Erwartungen, da ohne eine photokatalytisch aktive Beschichtung kein NO-Abbau zu beobachten sein sollte. Gleichzeitig bestätigt die Messung, dass eine stabile NO-Konzentration des Prüfgases in der Messzelle eingestellt werden kann. Daraus lässt sich weiterhin ableiten, dass weder Bauelemente der Messzelle noch der Schallschutzwand-Prüfkörper Stickstoffmonoxid in signifikanten Mengen adsorbieren oder freisetzen. Ein solches Verhalten würde in zukünftigen Messungen zu Messfehlern führen. Da während der Messung auch eine Bestrahlung stattfand, ohne dass es zu einem NO-Abbau kam, können auch unerwünschte photolytische Prozesse in der Messzelle ausgeschlossen werden.

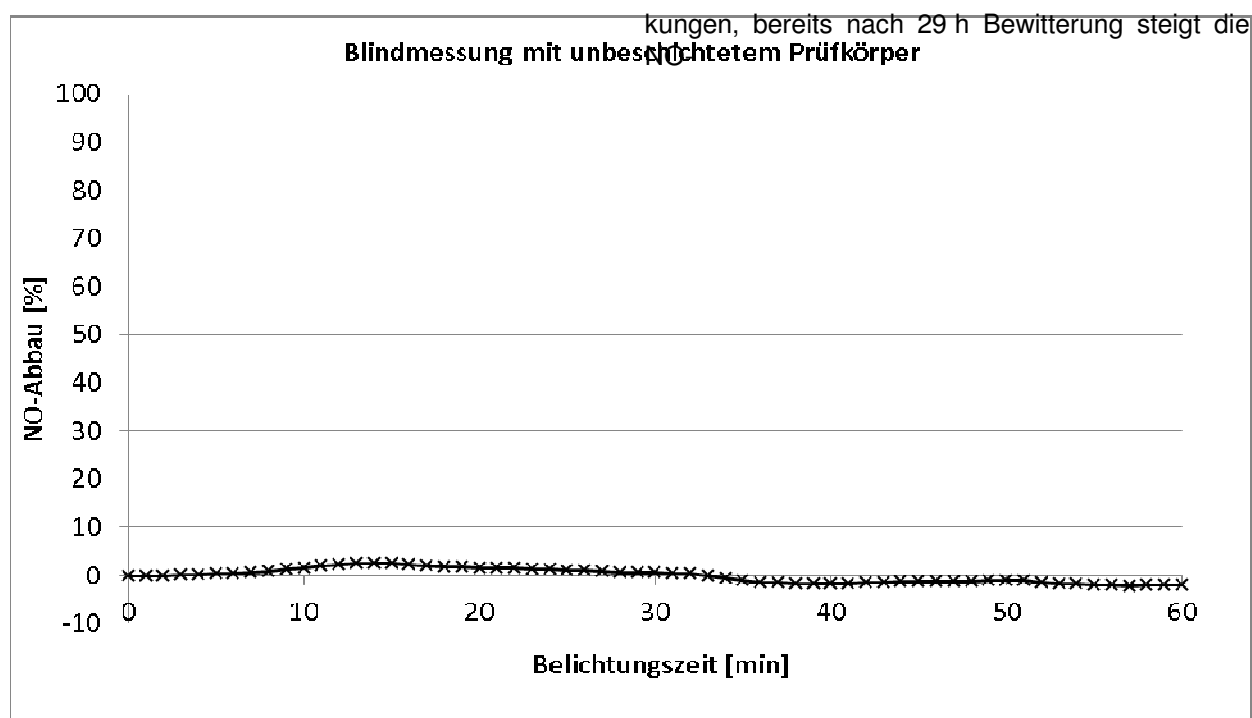


Bild 31: Abnahme von Stickstoffmonoxid bei Bestrahlung eines unbeschichteten Schallschutzwand-Prüfkörpers.

5.1.2 Erzeugung eines photokatalytisch aktiven Schallschutzwand-Prüfkörpers durch künstliche Bewitterung

Der nächste Schritt nach Durchführung der Blindmessung bestand in der Erzeugung einer photokatalytisch aktiven Probe, die während einer Messung einen messbaren Abbau von Stickstoffmonoxid verursachen würde. Dazu wurde ein realer Schallschutzwand-Prüfkörper mit dem photokatalytisch aktiven Anstrich Photosan NOX – Ti der Firma STO beschichtet. Da für weitere Experimente eine Probe mit einer stabilen photokatalytischen Aktivität notwendig war, die Anstriche jedoch erst nach einer gewissen Vorbewitterung die maximale photokatalytische Aktivität erreichen, wurde zunächst eine Vorbewitterung durchgeführt. Die Vorbewitterung bestand aus Bestrahlung im Wechsel mit Befeuchtung. Es wurden insgesamt 7 Zyklen mit einer gesamten Bestrahlungsdauer von 73 h durchgeführt. Die Auswirkung der Vorbewitterung auf die NO-Abbauraten wurde in mehreren Messungen mit der neuen Messzelle verfolgt. Die Auswertung des gesamten Bewitterungs-Zyklus ist in Bild 32 gezeigt.

Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Vorbewitterungsdauer und dem NO-Abbau zu erkennen. Die photokatalytische Aktivität der Probe unmittelbar nach Beschichtung ist gering. Die Vorbewitterung zeigt allerdings schnelle Auswir-

Abbauraten von anfänglich 10 % auf über 50 %.

Das Ergebnis entspricht den Erwartungen und verdeutlicht, dass zur Erzeugung von Proben mit stabilen photokatalytischen Aktivitäten eine Vorbewitterung notwendig ist. Die Vorbewitterung wurde insgesamt 73 h lang durchgeführt, wobei die Steigerung der NO-Abbauraten in den letzten 25 h der Vorbewitterung nur noch gering ausfiel. Aus dem Verlauf der Werte kann geschlossen werden, dass der eingesetzte Anstrich die maximale photokatalytische Aktivität erreicht hat. Die verwendeten Messparameter führten allerdings zu sehr hohen NO-Abbauraten von 90%, so dass eine mögliche weitere Steigerung messtechnisch nur noch eingeschränkt erfassbar gewesen wäre.

In Bild 33 ist eine einzelne Messung des NO-Abbaus dargestellt. Es handelt sich um die Messung nach insgesamt 73 h Vorbewitterung. Gezeigt ist der NO-Abbau während einer Messung von 60 min. Die NO-Abbaukurve zeigt einen Verlauf, wie er auch in den Messungen nach der ISO Richtlinie 22197-1 typisch ist. In den ersten 15 min. ist ein Anstieg des NO-Abbaus zu sehen. Es dauert offenbar einige Zeit bis alle katalytisch aktiven Titandioxid-Partikel an der Photokatalyse teilnehmen. Für die restliche Zeit der Messung wird ein konstanter NO-Abbau beobachtet.

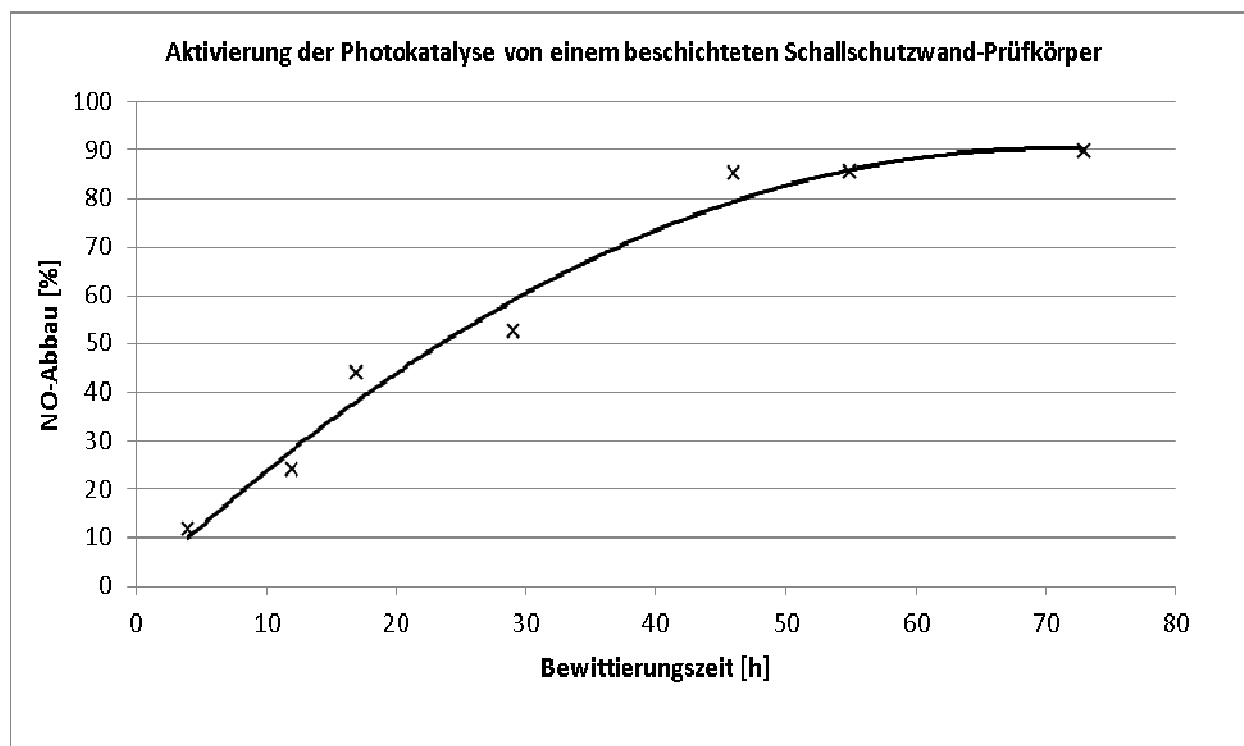


Bild 32: Auswirkung künstlicher Bewitterung auf die photokatalytische Aktivität eines beschichteten Schallschutzwand-Prüfkörpers (STO Photosan Pigmentfrei; organisches Bindemittel; Bewitterung unter UV-A Licht).

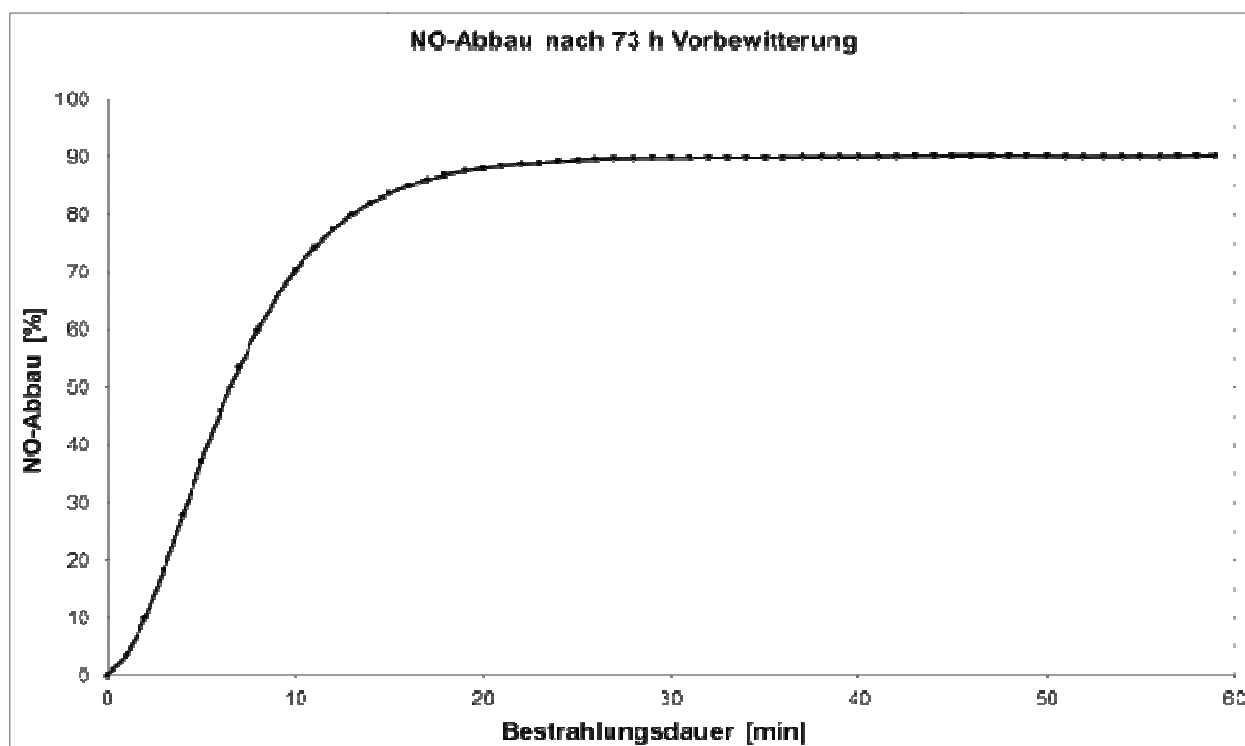


Bild 33: Beispiel der Messung von NO-Abbau eines realen Schallschutzwand-Prüfkörpers mit der neuen Messzelle (STO Photosan Pigmentfrei; organisches Bindemittel; Bewitterung unter UV-A Licht).

Sowohl die einzelne Messung, als auch das gesamte Vorbewitterungs-Experiment verliefen erfolgreich. Es wurden mit der neuen Messzelle zur Bestimmung photokatalytischer Aktivität von beschichteten realen Schallschutzwand-Prüfkörpern NO-Abbauraten gemessen und dabei die erwarteten Kurvenverläufe beobachtet. Die Experimente sind ein weiterer Beweis für die grundsätzliche Funktionsfähigkeit der Messzelle. Gleichzeitig wurden mit den gewählten Messparametern zum Ende der Vorbewitterung sehr hohe Abbauraten gemessen. Für die Messungen während der geplanten natürlichen Bewitterung werden die maximal zu erwartenden Abbauraten niedriger sein (s. Kapitel 5.1.3), daher werden die Messungen nicht im Grenzbereich der Messzelle durchgeführt.

Mit einem weiteren Schallschutzwand-Prüfkörper, beschichtet mit dem photokatalytisch aktiven Anstrich Photosan NOX – Ti, wurde ein Vorbewitterungs-Experiment mit deutlich längeren Bewitterungszeiten durchgeführt. Hierbei wurde für insgesamt 463 h belichtet, wobei in Abständen von 24 h eine Befeuchtung stattfand. Die anschließende Bestimmung der photokatalytischen Aktivität ergab mit einem Abbauwert von 95.7% ein noch etwas höheres Ergebnis, als nach der kürzeren Bewitterungszeit. Das Ergebnis bestätigte, dass für die

Hauptversuchsphase eine höhere Durchflussrate gewählt werden sollte.

5.1.3 Variation des Messparameter Volumensfluss und Lichtenergie

Ausgehend von den Ergebnissen des NO-Abbaus während der künstlichen Bewitterung eines beschichteten Schallschutzwand-Prüfkörpers (s. Kapitel 5.1.2), wurden die Messparameter variiert. Das Ziel war die Messparameter so zu verändern, dass die gemessenen NO-Abbauwerte unter 90% liegen, damit die Messungen der real bewitterten Proben in einem Bereich stattfinden, in dem Änderungen der photokatalytischen Aktivität und damit der NO-Abbauraten sowohl zu höheren als auch zu tieferen Werten hin messbar bleiben.

Prinzipiell können dazu drei Messparameter modifiziert werden: die eingestrahlte Lichtenergie, die Konzentration des Stickstoffmonoxids im Prüfgas sowie das Durchflussvolumen des Prüfgases. Bei den Messungen während der künstlichen Bewitterung wurde mit einer Bestrahlungsstärke von 10 W/m^2 im Wellenlängenbereich 300 nm – 400 nm gearbeitet. Dieser Wert wurde für die Messungen des Hauptversuches beibehalten, da die

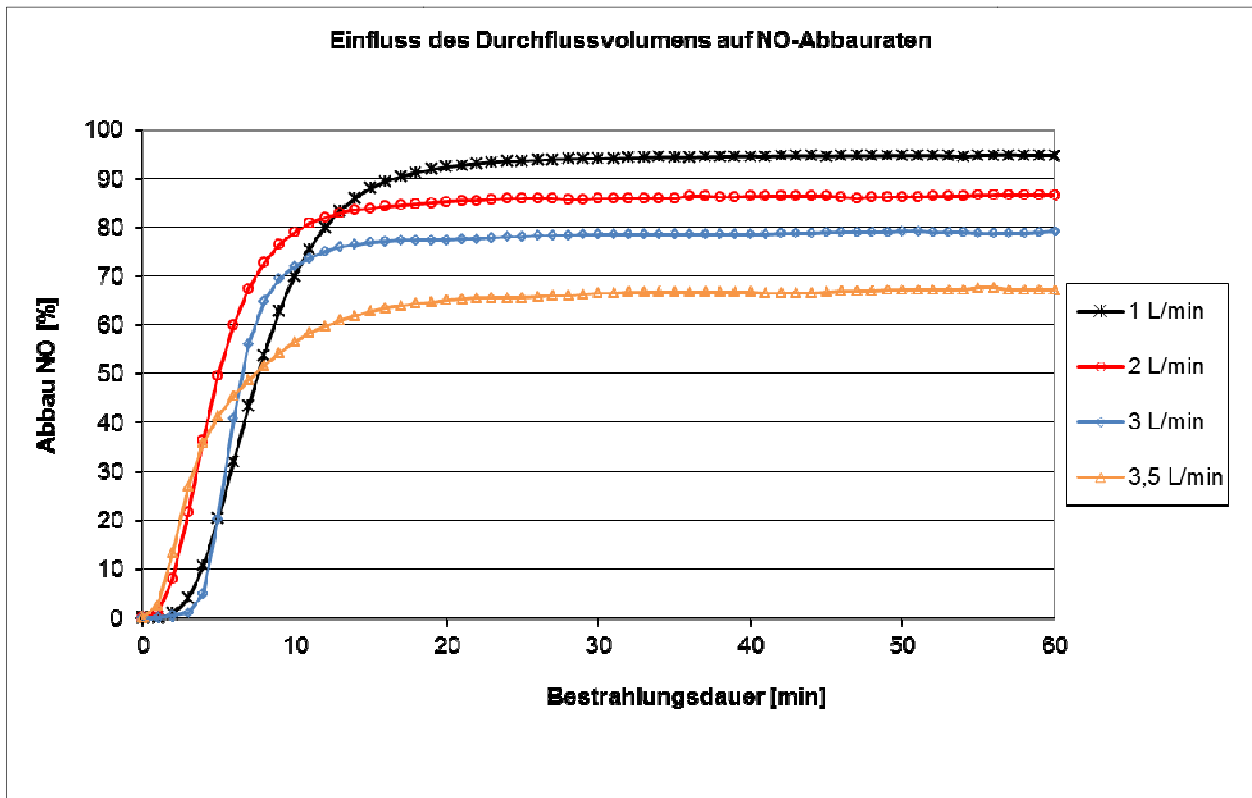


Bild 34: NO-Abbauraten nach 73 h künstlicher Bewitterung bei verschiedenen Prüfgas-Durchflussvolumina (STO Photosan Pigementfrei; organisches Bindemittel; Bewitterung unter UV-A Licht).

eingesetzte Bestrahlungskammer minimal 5 W/m^2 erzeugen kann. Damit war die eingesetzte Bestrahlung ohnehin im unteren Bereich angesiedelt. Auch die Stickstoffmonoxid-Konzentration von 1 ppm NO wurde beibehalten, da dieser Konzentrationsbereich gut vom verwendeten NO_x -Analysator erfasst werden kann, während deutlich höhere Konzentrationen nicht mehr störungsfrei gemessen werden können. Folglich wurde als erstes der Volumenfluss des Prüfgases erhöht. Diese Modifikation bietet sich auch deshalb an, da die neue Messzelle im Vergleich zu der Messzelle nach ISO 22197-1 deutlich größer ist.

Die NO -Abbauraten wurden zunächst mit dem über 73 h vorbewitterten Schallschutzwand-Prüfkörper gemessen. Die Messkurven für Durchflussvolumina von 1 L/min – 3.5 L/min , ausgedrückt als NO -Abbauraten, sind in Bild 34 gezeigt. Die durchschnittlichen Abbauraten sind zusätzlich in Tab. 3 zusammengefasst. Zur Berechnung wurden alle Messwerte nach der Anlaufphase von 15 min berücksichtigt.

Eine Erhöhung des Prüfgasflusses hatte eine deutliche Auswirkung auf die gemessenen NO -Abbauraten. Durch die Erhöhung sinkt die Verweildauer des Prüfgases in der Messzelle, was zu niedrigeren NO -Abbauwerten führt. Die Messkurven zeigen für alle Durchflussvolumina den gleichen und gewünschten Verlauf, bei dem nach einer Anlaufphase von 15 min eine konstante Abbauraten erreicht wird. Die Erhöhung des Durchflusses hat also keinen negativen Einfluss auf den Verlauf der Messungen. Der NO -Abbau konnte auf 78% bei 3 L/min und auf 66% bei 3.5 L/min Durchflussvolumen gesenkt werden.

Die Bestimmung photokatalytischer Aktivität der über 463 h vorbewitterten Probe ergab bei Durchflussvolumina von 3 L/min etwas höhere Werte als die der Probe nach 73 h Vorbewitterung. Daher wurde die photokatalytische Aktivität der über 463 h vorbewitterten Probe auch bei einem Durchflussvolumen von 6 L/min bestimmt. Die Messkurven für diese beide Messungen sind in Bild 35 gezeigt und die durchschnittlichen Abbauraten in Tab. 5 zusammengefasst.

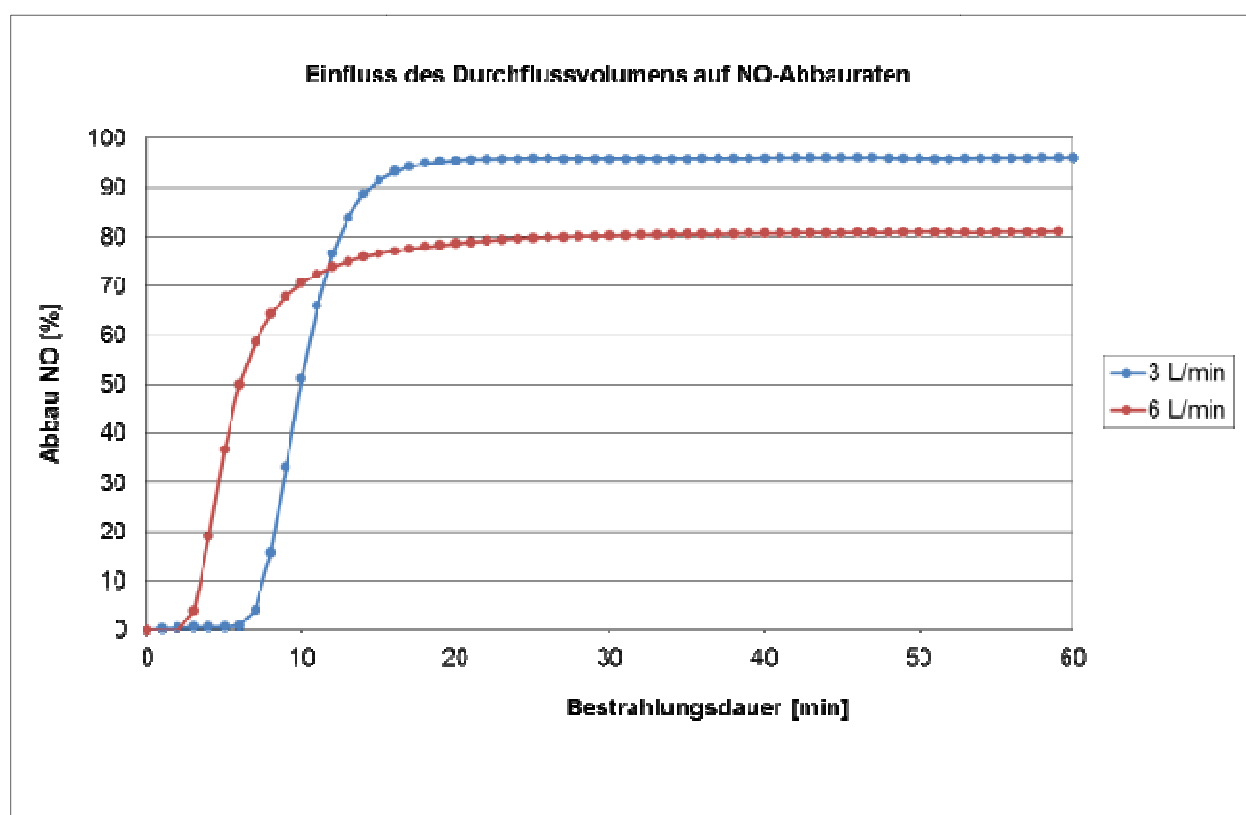


Bild 35: NO -Abbauraten nach 463 h künstlicher Bewitterung bei verschiedenen Prüfgas-Durchflussvolumina (STO Photosan Pigmentfrei; organisches Bindemittel; Bewitterung unter UV-A Licht).

Tab. 5: Durchschnittliche NO-Abbauraten bei verschiedenen Durchflussvolumina.

Dauer der künstlichen Bewitterung [h]	Durchflussvolumen des Prüfgases [L/min]	Durchschnittliche NO-Abbauraten [%]
73	1	93,8
73	2	85,9
73	3	78,4
73	3,5	66,3
463	3	96,7
463	6	80,0

Zusätzlich zum Durchflussvolumen wurde der Einfluss der Strahlungsstärke auf die Messergebnisse überprüft. Dabei wurden die NO-Abbauraten bei einem Durchflussvolumen von 2 L/min und 10 W/m^2 sowie 40 W/m^2 im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ bestimmt. Die beiden Messkurven sind in Bild 36 gezeigt.

Für die beiden getesteten Bestrahlungsstärken ergeben sich nach der Anlaufphase praktisch identische NO-Abbauraten.

Eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke sollte zu höheren NO-Abbauraten führen. Das gilt allerdings nur so lange, bis alle verfügbaren katalytischen Partikel aktiviert sind. Ist dieser Zustand erreicht, führt eine weitere Erhöhung der eingestrahlenen Lichtenergie nicht zu einer Erhöhung der NO-Abbauraten. Offensichtlich ist das bei der Messzelle für reale Schallschutzwand-Prüfkörper und der verwendeten photokatalytisch aktiven Beschichtung bereits bei einer Lichtenergie von 10 W/m^2 der Fall, da eine Erhöhung auf 40 W/m^2 keine Auswirkung auf die NO-Abbauraten hatte.

5.2 Auswirkung künstlicher Bewitterung auf die photokatalytische Aktivität der Anstriche

5.2.1 Anstriche auf Basis organischer Binder

Es standen zwei Anstriche mit organischen Bindern der Firma STO zur Verfügung. Der Unterschied zwischen den Anstrichen bestand in dem beigemischten Pigment.

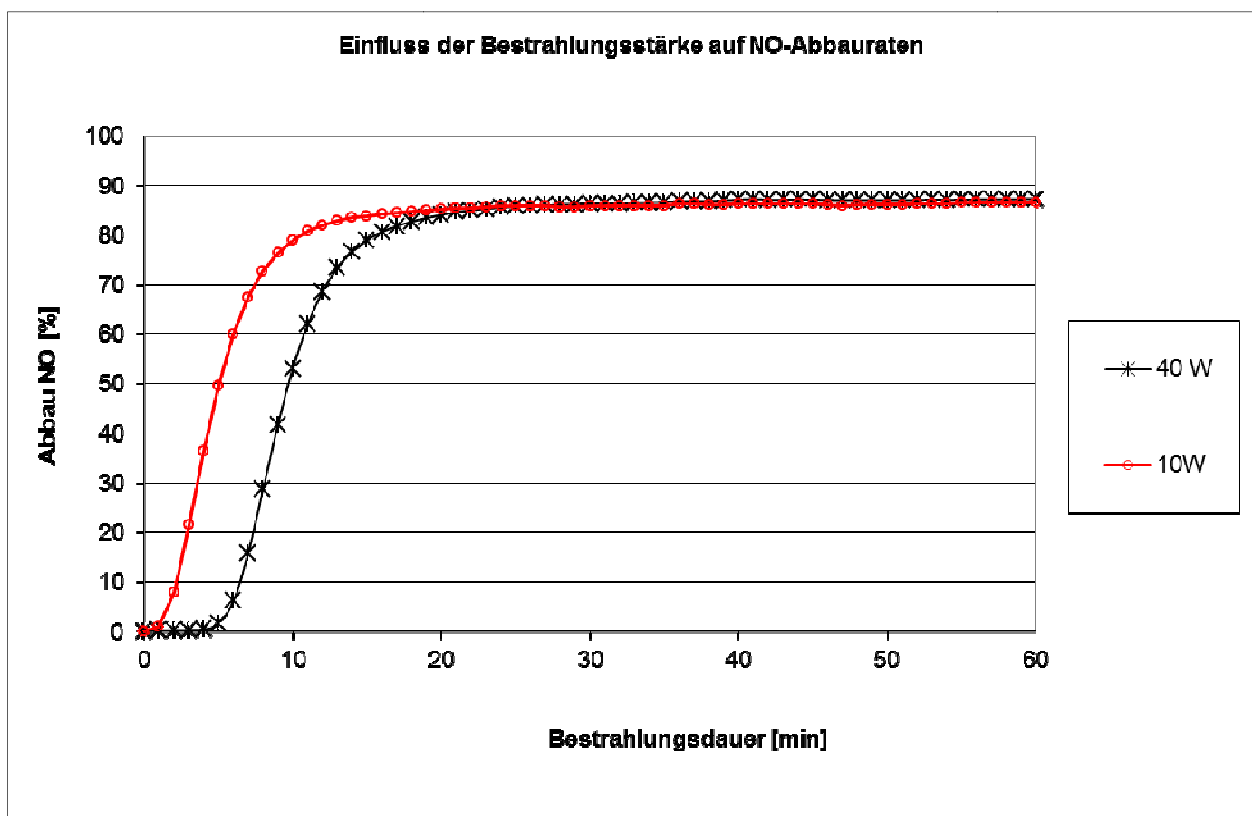


Bild 36: NO-Abbauraten eines beschichteten Schallschutzwand-Prüfkörpers bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (STO Photosan pigmentfrei; organisches Bindemittel; Bewitterung unter UV-A Licht).

Einer der Anstriche war pigmentfrei, während dem anderen Titandioxid in der Rutil-Modifikation als Weißpigment zugemischt war. Die sonstigen Bestandteile der Anstriche waren in beiden Fällen gleich. Die Anstriche wurden auf Probenträger der Größe 5 cm × 10 cm, die aus handelsüblichen Pflastersteinen zugeschnitten wurden, nach Herstellerangaben aufgetragen. Das bedeutet, dass die Probenträger mit einer vom Hersteller gelieferten Grundierung beschichtet wurden und am folgenden Tag mit dem eigentlichen photokatalytischen Anstrich versehen wurden. Anschließend lagerten die vorbereiteten Proben unter Ausschluss von Licht bei 20°C.

Die künstliche Bewitterung wurde sowohl durch Bestrahlung mit der Xenonlampe, bei einer Energie von 46 W/m² im Bereich 200 nm – 300 nm, als auch mit den UV-A Röhren bei 10 W/m² im selben Wellenlängenbereich durchgeführt. Nach jedem Bestrahlungszyklus wurden die Proben mittels eines Zerstäubers befeuchtet und bis zur Messung im Dunkeln gelagert. Die nachfolgenden Messungen des NO-Abbaus wurden bei jeweils gleicher Bestrahlung in der Messzelle nach ISO 22197-1 durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewitterungsversuche sind in Bild 37 und Bild 38 als NO-Abbau in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit gezeigt.

Eine Bewitterung mit der intensiven Xenon-Lampe führt zu einem schnellen Anstieg der photokatalytischen Aktivität der Anstriche auf Basis organischer Binder. Der Anstrich mit Rutil als Pigment zeigt bereits bei der ersten Messung nach 1 h Bewitterung einen NO-Abbau von 37 % und erreicht nach 48 h Bewitterung 52 %. Etwas langsamer ist die Entwicklung der photokatalytischen Aktivität beim pigmentfreien Anstrich, so dass Abhängigkeit des Anstiegs von der Dauer der künstlichen Bewitterung deutlicher wird. In diesem Fall wird nach 51 h Bewitterung ein NO-Abbau von 67% gemessen. Dieser liegt etwas höher als bei dem pigmenthaltigen Anstrich. Dies wird vor dem Hintergrund des Mechanismus der photokatalytischen Reaktion verständlich. In dem pigmenthaltigen Anstrich ist Titandioxid in der photokatalytisch aktiven Anatas und der Rutil Modifikation vorhanden. Dadurch kommt es bei der Anlagerung der reagierenden Gasmoleküle zu einer Konkurrenz und nur die an das Anatas bindenden Moleküle können photokatalytisch abgebaut werden. Diese Konkurrenzsituation ist bei dem pigmentfreien Anstrich nicht gegeben, so dass alle an Titandioxid bindenden Moleküle potentiell reagieren können.

Dieser Effekt wird bei der Bewitterung mit dem UV-A Licht noch deutlicher. Generell verläuft der Anstieg der NO-Abbauraten in diesem Fall, aufgrund

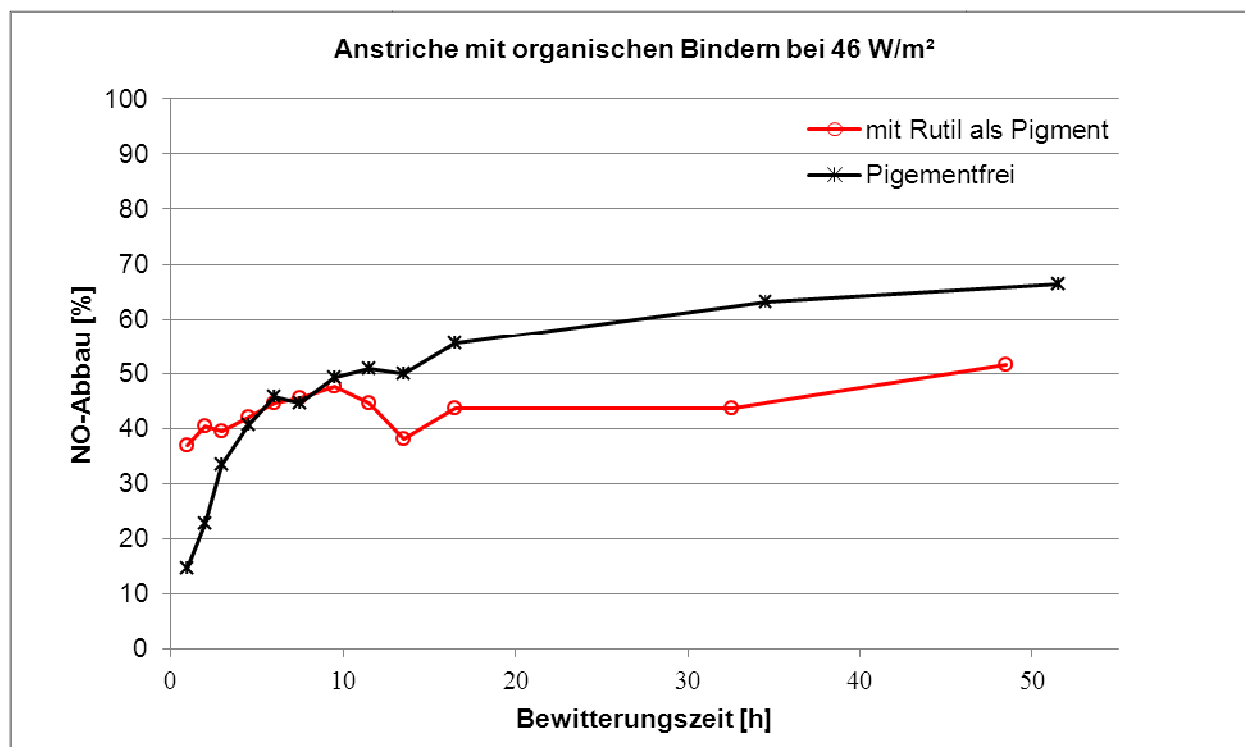


Bild 37: Einfluss einer Bewitterung mit Xenon-Licht auf die NO-Abbauraten (STO Photosan mit und ohne Pigment; organisches Bindemittel; Bewitterung unter Xenon-Licht).

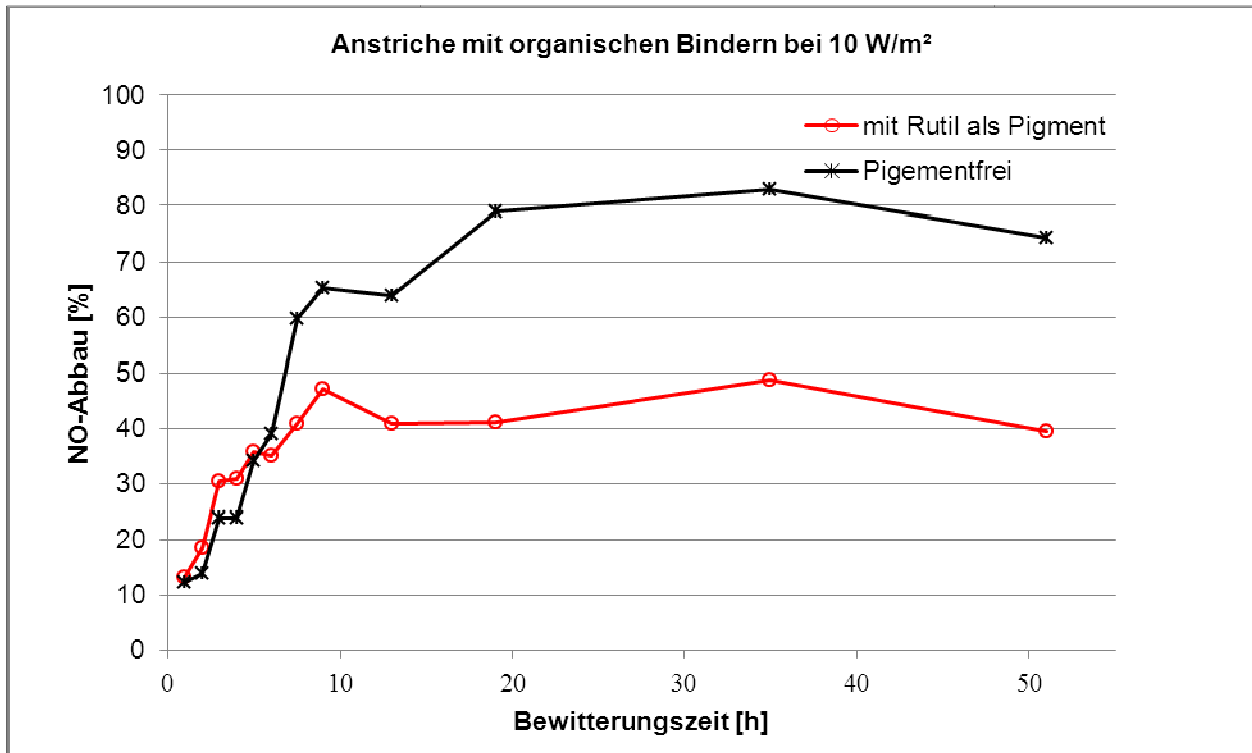


Bild 38: Einfluss einer Bewitterung mit UV-A-Licht auf die NO-Abbauraten (STO Photosan mit und ohne Pigment; organisches Bindemittel; Bewitterung unter UV-A Licht).

der deutlich niedrigeren Lichtintensität, langsamer und der Unterschied zwischen den NO-Abbauraten am Ende der Bewitterung ist größer. Nach 51 h Bewitterung wurde für den pigmenthaltigen Anstrich eine NO-Abbauraten von 39% gemessen, während der pigmentfreie Anstrich bei 74% lag. Aufgrund der unterschiedlichen Bestrahlung während der Messung in den Bewitterungsreihen mit Xenon- bzw. UV-A Licht sind die NO-Abbauraten nicht direkt miteinander vergleichbar.

Der Unterschied in den NO-Abbauraten zu Anfang und am Ende der künstlichen Bewitterung ist in Bild 39 exemplarisch für die Bewitterung des pigmentfreien Anstrichs mit Xenon-Licht dargestellt. Der Unterschied bezüglich des NO-Abbaus ist deutlich zu erkennen. Beide Messungen weisen kleine Schwankungen auf. Trotzdem ist bei der ersten Messung ein Anstieg der Abbauraten im Verlauf der Messung sichtbar. Dieser Anstieg ist auf Bewitterungseffekte während der Messung selbst zurückzuführen.

Zur Kontrolle wurde der NO-Abbau der Proben aus der Bewitterung mit Xenon-Licht im Anschluss an die Bewitterung durch eine Messung unter UV-A-Licht bestimmt und umgekehrt.

Es wurden sowohl die pigmenthaltigen als auch die pigmentfreien Proben vermessen. Auf diese indirekte Weise können beide Bewitterungsreihen miteinander verglichen werden. Die Messungen sind in Bild 40 und Bild 41 gezeigt.

Nach Erreichen der maximalen photokatalytischen Aktivität sollten unabhängig der bei der künstlichen Bewitterung verwendeten Lichtquelle vergleichbar aktive Proben resultieren. Diese Annahme wird im Rahmen der Messgenauigkeit durch die Kontrollmessungen bestätigt. Unter Anwendung der jeweils alternativen Lichtquelle für die Messung werden vergleichbare NO-Abbauraten erreicht, wie bei den Proben, die mit dieser Lichtquelle bisher bewittert und auch vermessen wurden. Die durchschnittlichen NO-Abbauwerte sind in Tab. 6 zusammengestellt.

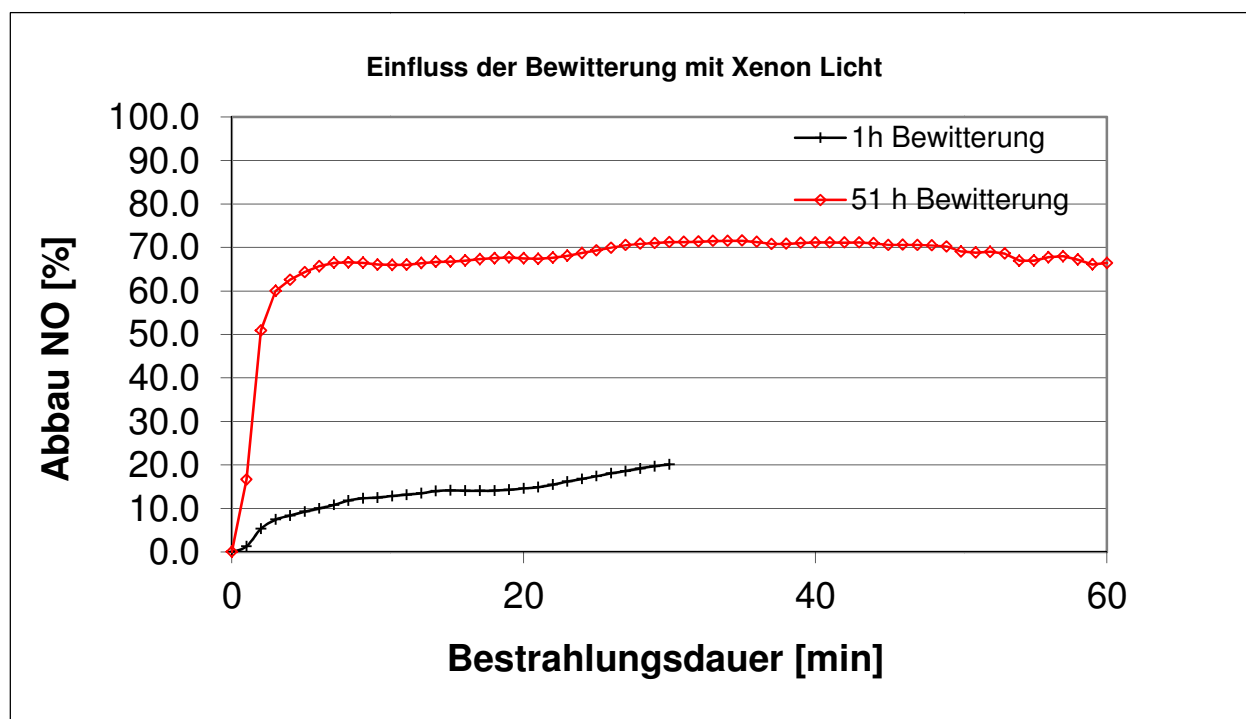


Bild 39: Vergleich der ersten und letzten Messung bei der Bewitterung des pigmentfreien Anstrichs mit Xenon-Licht (STO Photosan pigmentfrei; organisches Bindemittel; Bewitterung unter Xenon Licht).

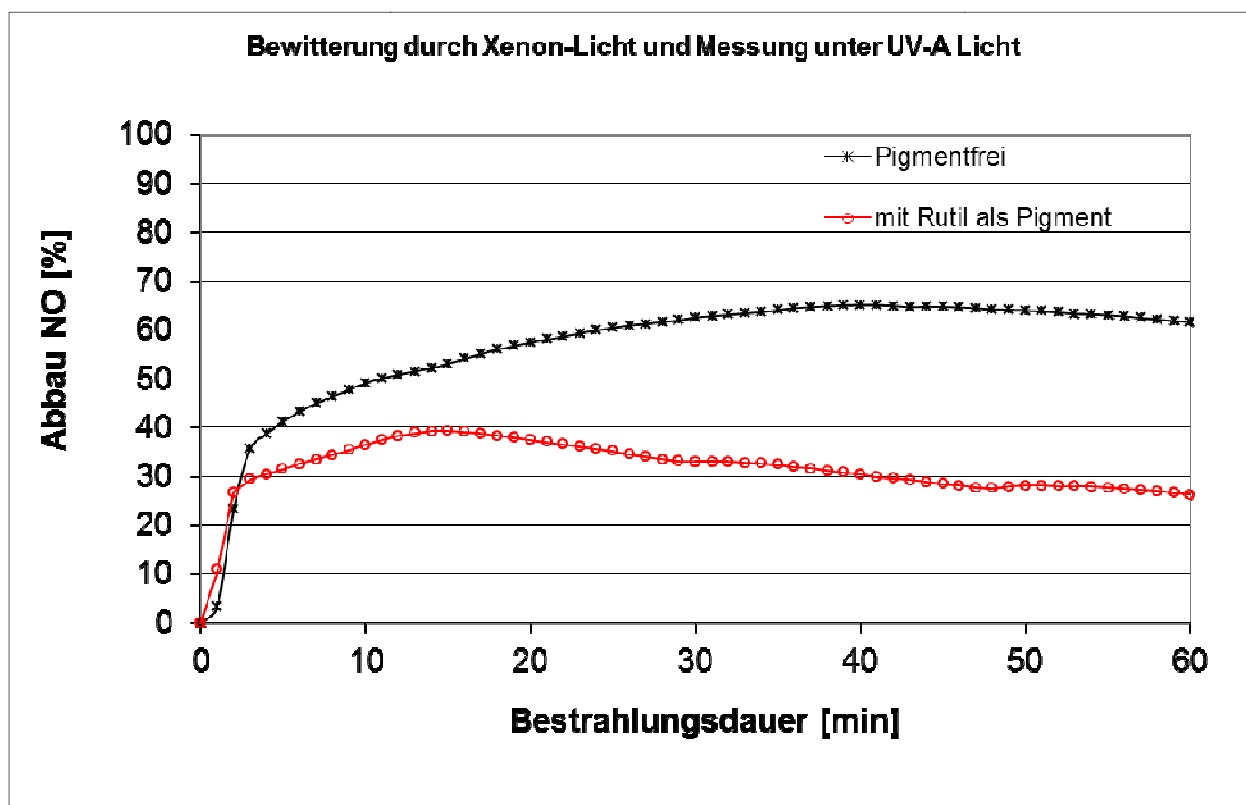


Bild 40: Kontrolle der NO-Abbauraten unter UV-A-Licht nach Konditionierung mit Xenon-Licht (STO Photosan mit und ohne Pigment; organisches Bindemittel; Bewitterung unter Xenon Licht).

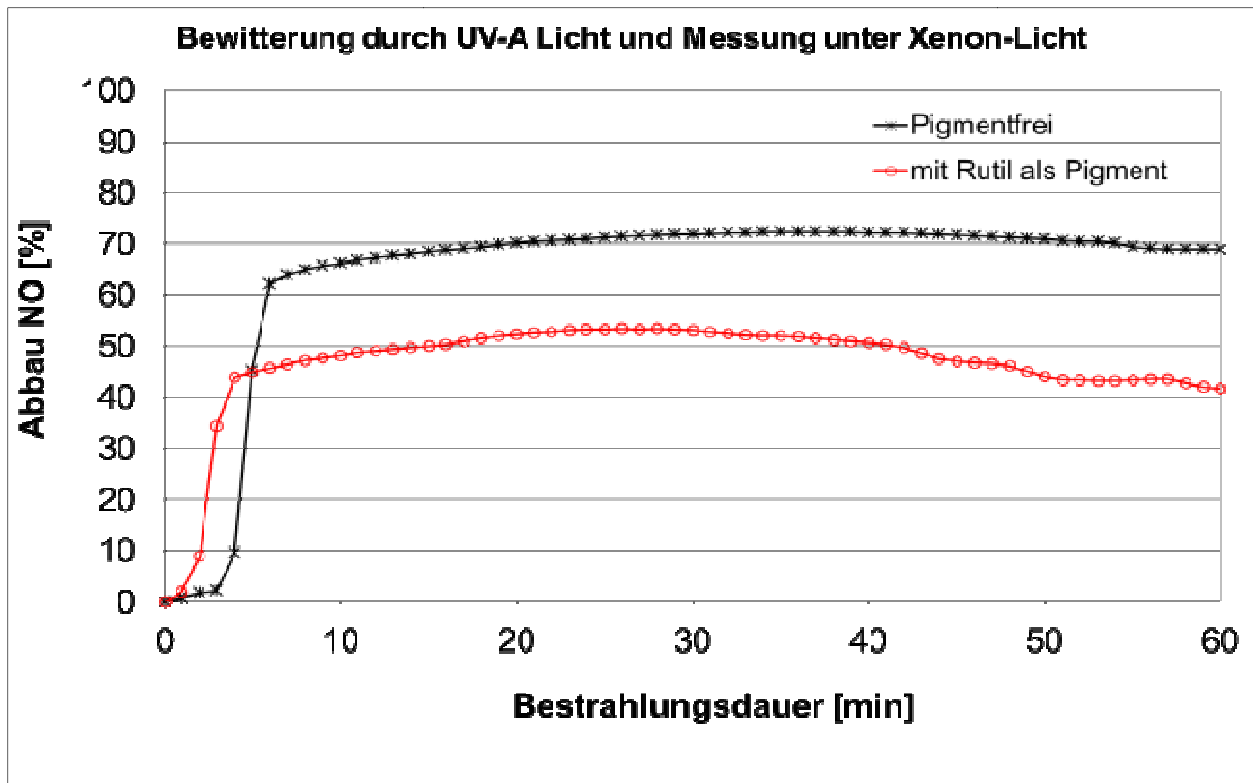


Bild 41: Kontrolle der NO-Abbauraten unter Xenon-Licht nach Konditionierung mit UV-A-Licht (STO Photosan mit und ohne Pigment; organisches Bindemittel; Bewitterung unter UV-A Licht).

Die Vergleichbaren NO-Abbauraten, unabhängig von der Lichtquelle bei künstlicher Bewitterung, bestätigen einerseits die Ergebnisse der Bewitterungsversuche. Andererseits zeigen sie auch die Konsistenz der Messungen von NO-Abbauraten in der kleinen Messzelle nach ISO 22197-1.

Tab. 6: Durchschnittliche NO-Abbauwerte bei gleichen und unterschiedlichen Lichtquellen für Bewitterung und Messung.

Anstrich	Lichtenergie Messung 300 nm- 400 nm [W/m ²]	NO-Abbau bei gleicher Lichtenergie für Bewitterung	NO-Abbau bei alternativer Licht- energie für Bewitterung
Pigmentfrei	46	67	71
Pigmenthaltig	46	52	49
Pigmentfrei	10	74	62
Pigmenthaltig	10	39	32

5.2.2 Anstriche auf Basis mineralischer Binder

Analog der Versuche zu den Anstrichen mit organischen Bindern (STO AG), wurden zwei Anstriche mit mineralischen (Silikate) Bindern (Keimfarben GmbH) untersucht. Der Unterschied zwischen den Anstrichen bestand auch hier in dem beigemischten Pigment. Einer der Anstriche war pigmentfrei, während dem anderen Titandioxid in der Rutil-Modifikation als Weißpigment zugemischt war. Die sonstigen Bestandteile der Anstriche waren gleich. Die Anstriche wurden auf Probenträger der Größe 5 cm × 10 cm, die aus Aluminiumblechen zugeschnitten wurden, aufgetragen. Bei Anwendung der Anstriche auf Mineralbasis ist keine Grundierung notwendig, daher wurden die Anstriche direkt auf den Probenträger aufgebracht. Anschließend lagerten die vorbereiteten Proben unter Ausschluss von Licht bei 20°C.

Die künstliche Bewitterung wurde durch Bestrahlung mit der Xenonlampe bei der maximal möglichen Energie von 90 W/m² im Bereich 200 nm – 300 nm durchgeführt. Im Vergleich zur Bewitterung der Anstriche mit organischen Bindern, wurde eine doppelt so hohe Strahlungsenergie verwendet,

nachdem die Bestrahlung bei gleicher Strahlungsenergie wie bei den Proben mit organischen Bindern (46 W/m^2) keine Wirkung gezeigt hat. Nach jedem Bestrahlungszyklus wurden die Proben mittels eines Zerstäubers befeuchtet und bis zur Messung unter Ausschluss von Licht gelagert. Die nachfolgenden Messungen des NO-Abbaus wurden bei jeweils gleicher Bestrahlung in der Messzelle nach ISO 22197-1 durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewitterungsversuche sind in Bild 42 gezeigt.

Trotz doppelter Lichtintensität, im Vergleich zu der Bewitterung der Anstriche mit organischen Bindern mit Xenon-Licht, befinden sich die NO-Abbauraten der beiden Anstriche mit mineralischen Bindern gerade im messbaren Bereich. Mit zunehmender Bewitterungszeit ist kein signifikanter Anstieg der NO-Abbauraten festzustellen. Auch zwischen den beiden Anstrichen mit und ohne Pigment ist kein signifikanter Unterschied erkennbar.

Aufgrund der ersten Ergebnisse wurde Kontakt zum Hersteller aufgenommen. Es war denkbar, dass entweder die verwendeten Anstriche fehlerhaft waren oder im Hinblick auf das Aufbringen der Anstriche Fehler begangen wurden, die einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität der Anstriche hatten.

Daher wurden vom Hersteller bereits beschichtete Proben mit Glasplatten als Probenträger mit beiden Anstrichen geliefert. Mit diesen Proben wurden erneut Bewitterungsversuche unter Verwendung der Xenon-Lampe und einer Lichtintensität von 90 W/m^2 im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ durchgeführt (Bild 43).

Auch mit diesen Proben wurden keine deutlich besseren Ergebnisse erzielt. Nach 21 h Bewitterung wurde für den pigmentfreien Anstrich eine NO-Abbaurate von 12% und für den pigmenthaltigen Anstrich 18% festgestellt. Es wurde kein Anstieg der NO-Abbauraten mit zunehmender Bewitterungszeit beobachtet. Die gemessene photokatalytische Aktivität war gering und ausgehend von den Bewitterungsexperimenten wurde auch für eine längere Bewitterungszeit keine positive Entwicklung erwartet. Bei dem pigmenthaltigen Anstrich entsteht sogar der Eindruck, dass die Bewitterung zu einer Verschlechterung der NO-Abbauraten führt. Ein solches Verhalten kann nur durch eine Inaktivierung der katalytischen Titandioxid-Partikel erklärt werden, wenn beispielsweise die bei der Photokatalyse entstehenden Oxidationsprodukte auf den Titandioxid-Partikeln verbleiben.

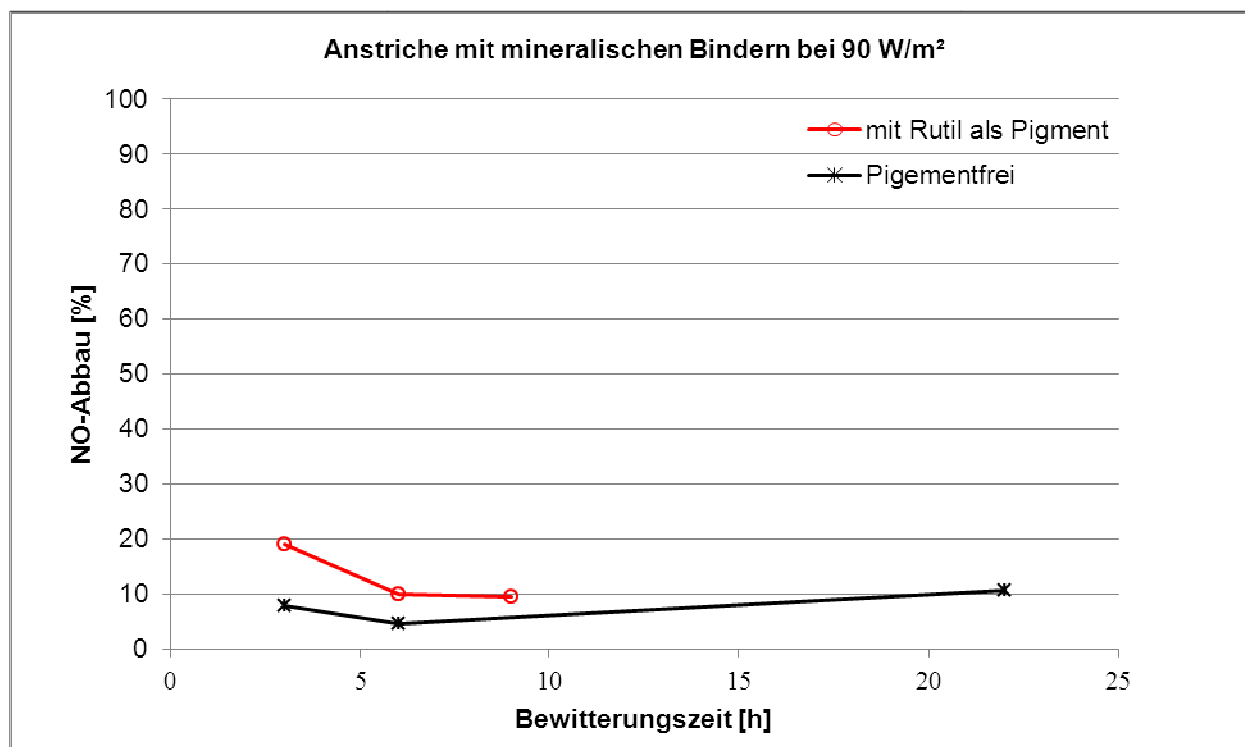


Bild 42: Einfluss einer Bewitterung mit Xenon-Licht auf die NO-Abbauraten (Keimfarben mit und ohne Pigment, mineralisches Bindemittel; Bewitterung unter Xenon-Licht).

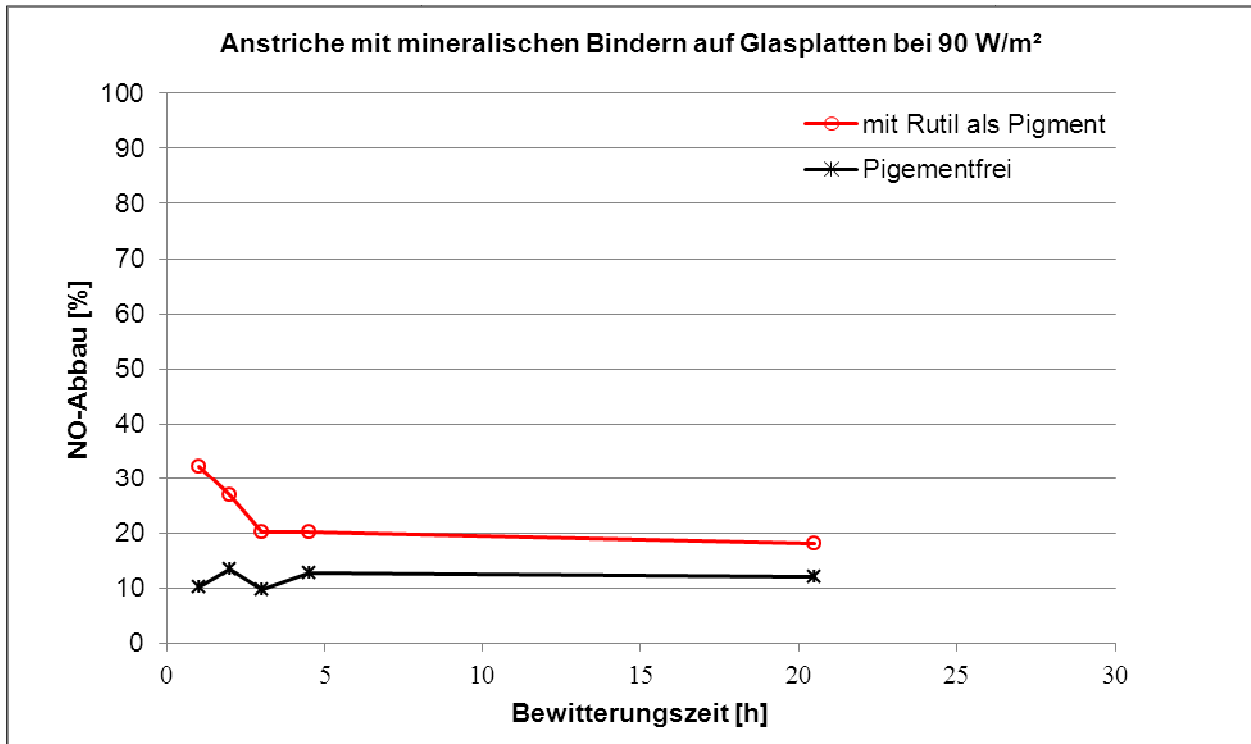


Bild 43: Wiederholung der Bewitterung mit Xenon-Licht unter Verwendung von Hersteller gelieferter Proben (Keimfarben mit und ohne Pigment, mineralisches Bindemittel; Bewitterung unter Xenon-Licht).

Der Abbau von Stickstoffmonoxid führt zur Bildung von Nitrat und Nitrit, die beide sehr gut wasserlöslich sind und damit nach jeder Messung beim Spülen der Oberfläche entfernt wurden. Um eine Verschmutzung der Katalysatorpartikel mit anderen, nicht wasserlöslichen, Stoffen auszuschließen, wurde die pigmenthaltige Probe nach 4 h Bewitterung durch mechanisches Reiben mit einem Tuch gesäubert. Diese Maßnahme brachte auch keine Verbesserung der NO-Abbauraten.

In Bild 44 sind die Messverläufe für die pigmentfreien Anstriche mit mineralischem Binder abgebildet. Die beiden Messungen zeigen im Detail, dass die 20 h Bewitterung, die zwischen den beiden Messungen stattgefunden hat, keinen messbaren Einfluss auf die NO-Abbauraten hatte.

5.2.3 Titandioxid-Suspension mit gemischt organisch-anorganischen Bindemitteln

Neben den kommerziell erhältlichen Anstrichen der Firmen STO und Keimfarben, wurde auch eine Titandioxid-Suspension der Firma Remmers GmbH untersucht. Während bei den kommerziellen Anstrichen die Funktion als deckende Farbe ausschlaggebend ist, wurde die Suspension speziell als photokatalytisch wirksamer Anstrich entwickelt

und hat dementsprechend keine farbdeckende Funktion. Die Basis für die Suspension bilden gemischt organisch-anorganische (Siliziumorganisch vergütete Copolymere) Bindemittel. Die Suspension wurden auf Probenträger der Größe 5 cm × 10 cm, die aus handelsüblichen Pflastersteinen zugeschnitten wurden, aufgetragen. Anschließend lagerten die vorbereiteten Proben unter Lichtabschluss bei 20°C.

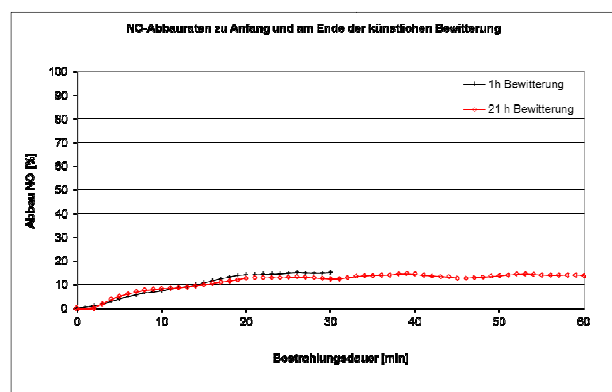


Bild 44: Vergleich der ersten und letzten Messung bei der Bewitterung des pigmentfreien Anstrichs (Keimfarben pigmentfrei, mineralisches Bindemittel; Bewitterung unter Xenon-Licht).

Die künstliche Bewitterung wurde durch Bestrahlung mit der Xenonlampe bei einer Energie von 90 W/m^2 im Bereich $200 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$ durchgeführt. Nach jedem Bestrahlungszyklus wurden die Proben mittels eines Zerstäubers befeuchtet und bis zur Messung im Dunkeln gelagert. Die nachfolgenden Messungen des NO-Abbaus wurden bei jeweils gleicher Bestrahlung in der Messzelle nach ISO 22197-1 durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewitterungsversuche sind in Bild 45 gezeigt.

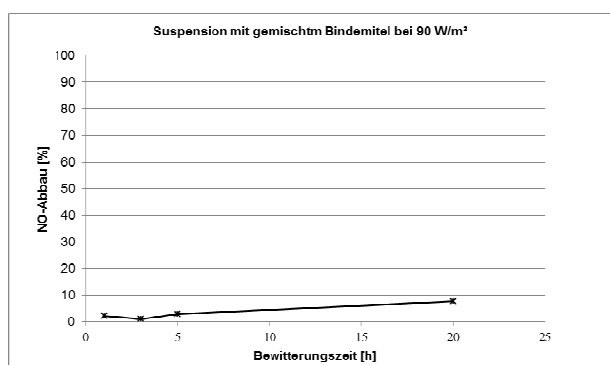


Bild 45: Einfluss einer Bewitterung mit Xenon-Licht auf die NO-Abbauraten (Remmers Suspension pigmentfrei, gemischtes organisch-anorganisches Bindemittel, Bewitterung unter Xenon-Licht).

Die durchgeführte Bewitterung hatte keinen messbaren Einfluss auf die gemessenen NO-Abbauraten. Zu Anfang der Bewitterung wurden NO-Abbauraten von 2 % gemessen und nach 20 h Bewitterung Abbauraten von 8 %. Die leichte Steigerung der Abbauraten nach 20 h Bewitterung liegt innerhalb der Schwankungsbreite der Messung und kann deshalb nicht eindeutig auf die Bewitterung zurückgeführt werden.

Nach den unerwarteten und nicht zufriedenstellenden Ergebnissen der Bewitterungsversuche wurde der Hersteller der Suspension kontaktiert. Daraufhin wurden dem Fraunhofer IME zwei bereits vom Hersteller bewitterte Proben der Suspension zur Verfügung gestellt, die deutlich messbare photokatalytische Aktivität aufweisen sollten. Details zur Bewitterung wurden nicht mitgeteilt. Bei der Messung der NO-Abbauraten der Proben wurde UV-A-Licht mit einer Strahlungsenergie von 10 W/m^2 verwendet. Die Messkurven sind in Bild 46 gezeigt.

Beide vom Hersteller gelieferten Proben zeigen hohe photokatalytische Aktivität mit NO-Abbauraten von 50 % bzw. 60 %. Die Messung steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der eigenen Bewitterungsversuche. Der Hersteller hat geraten die Bewitterung deutlich länger durchzu-

führen, da die gemischten organisch-anorganischen Bindemittel gegenüber einem photokatalytischen Abbau deutlich stabiler sind als rein organische Bindemittel und es daher länger dauert bis die Katalysatorpartikel an der Oberfläche frei zugänglich sind.

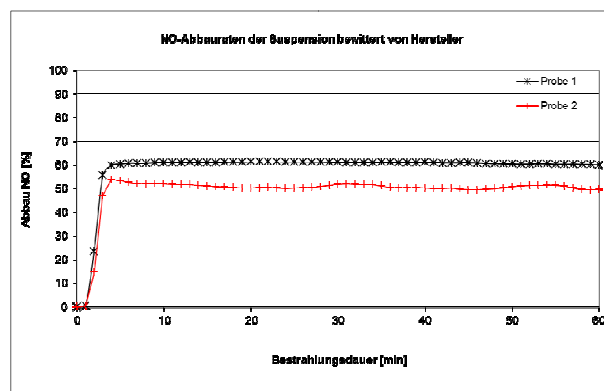


Bild 46: Messung photokatalytischer Aktivität bei vom Hersteller bewitterten Proben (Remmers Suspension pigmentfrei, gemischtes organisch-anorganisches Bindemittel, Bewitterung durch Hersteller).

5.2.4 Langzeitbewitterung mit Anstrichen aller drei Hersteller

Angesichts der Ergebnisse mit den Proben, die mit der Titandioxid-Suspension beschichtet waren und vom Hersteller bewittert wurden, ist ein weiterer Bewitterungsversuch durchgeführt worden. Hierbei wurden die Titandioxid-Suspension der Firma Remmers, beide Anstriche der Firma Keimfarben und der pigmentfreie Anstrich der Firma STO gleichzeitig für längere Zeit bewittert.

Die Bewitterung wurde mit frisch hergestellten Proben der Anstriche durchgeführt. Zugeschnittene Pflasterstein-Platten dienten als Träger. Nach dem Auftragen der Anstriche wurden die Proben insgesamt 140 h lang durch Bestrahlung mit der Xenon-Lampe, bei einer Lichtenergie von 75 W/m^2 im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$, bewittert. Im gesamten ausgestrahlten Spektralbereich ($290 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$) entsprach das einer Energie von 500 W/m^2 . Während der Bestrahlung wurden die Proben zwei Mal täglich mit Hilfe eines Wasserzerstäubers befeuchtet. Alle Proben wurden identisch behandelt, also gleichzeitig bestrahlt und befeuchtet.

Im Anschluss an die Bestrahlung wurden die NO-Abbauraten der Proben bestimmt. Die Messung erfolgte unter Bestrahlung mit 10 W/m^2 UV-A-Licht. Die Messungen sind in Bild 47 gezeigt.

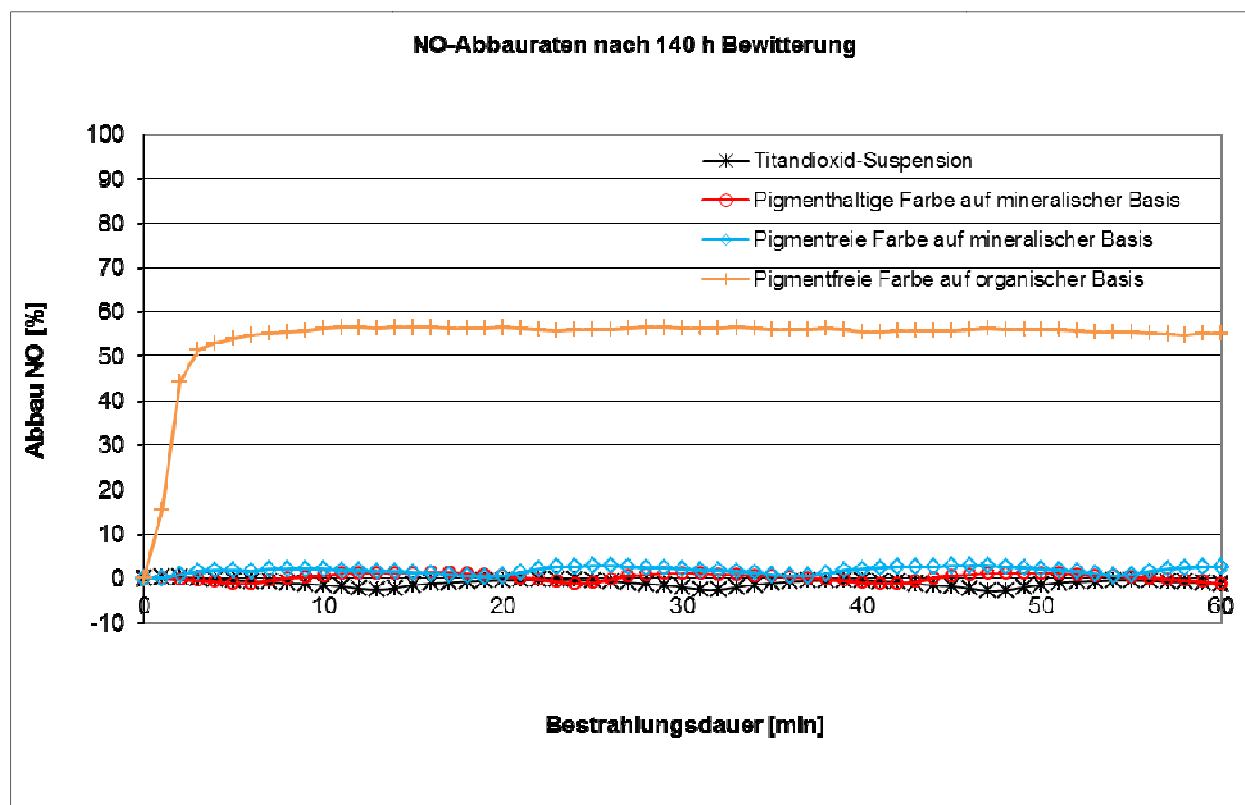


Bild 47: Photokatalytische Aktivität von Anstrichen aller Hersteller nach längerer Bewitterung (Alle Anstriche, Bewitterung unter Xenon-Licht).

Die ermittelten NO-Abbauraten bestätigten die bisherigen Ergebnisse der Bewitterungsexperimente. Während der Anstrich mit organischem Binder nach der Bewitterung eine deutliche photokatalytische Aktivität zeigte, war bei den anderen Anstrichen kaum photokatalytische Aktivität zu beobachten. Die gemessenen Werte lagen sogar unter den bisher gemessenen.

Die widersprüchlichen Ergebnisse, bezogen auf Bewitterung im Fraunhofer IME und bei der Firma Remmers, sowie die generell sehr geringen NO-Abbauraten der Anstriche mit mineralischen Bindern führten zu einer Vergleichsmessung der Proben vom Fraunhofer IME bei Prof. Bahnemann, der sich an der Universität Hannover mit dem Thema Photokatalyse intensiv beschäftigt. Die Vergleichsmessung wurde mit den Proben aus der Langzeitbewitterung durchgeführt, zusätzlich wurde eine frische, unbewitterte Probe der Titandioxid-Suspension vermessen. Die Ergebnisse der Vergleichsmessung sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Im Wesentlichen wurden die im Fraunhofer IME durchgeführten Messungen der NO-Abbauraten bestätigt. Die Anstriche mit mineralischen Bindemitteln und die Titanoxid-Suspension der Firma Remmers zeigten auch in den Messungen von Prof. Bahnemann kaum NO-Abbau.

Mit diesem Ergebnis konnte ausgeschlossen werden, dass fehlerhafte Messungen des Fraunhofer IME fälschlicherweise die schlechten NO-Abbauraten für die Anstriche mit mineralischen Bindern verursacht haben. Es fällt auf, dass die in Hannover bestimmte NO-Abbauraten für den pigmentfreien Anstrich mit organischen Bindemitteln nur etwa halb so groß ist, wie der vom Fraunhofer IME bestimmte Wert. Der Grund sind die unterschiedlichen Messparameter. In Hannover wurde mit einem Durchflussvolumen von 3 L/min, während beim Fraunhofer IME mit 1 L/min gemessen wurde. Dieser Unterschied hat allerdings keinen entscheidenden Einfluss auf die Aussagen der Vergleichsmessungen, da für die Anstriche mit mineralischen Bindemitteln und die Titandioxid-Suspension der Firma Remmers in beiden Laboren kein signifikanter NO-Abbau gemessen werden konnte.

5.2.5 Bewitterungsversuche in Kooperation mit einem externen Labor

Nachdem Vergleichsmessungen der photokatalytischen Aktivität in Zusammenarbeit mit Prof. Bahnemann von der Universität Hannover die

Resultate des Fraunhofer IME bestätigt haben,
blieb

Tab. 7: Vergleich der NO-Abbauraten gemessen vom Fraunhofer IME und der Universität Hannover.

Probe	Bewitterung [h]	NO-Abbau [%]	
		Fraunhofer IME	Universität Hannover
Titandioxid-Suspension HC-NOx	0	0	0,2
Titandioxid-Suspension HC-NOx	140	0	0,4
Pigmentfreier Anstrich mit mineralischem Bindemittel	140	1,7	0,4
Pigmenthaltiger Anstrich mit mineralischem Bindemittel	140	0,2	0,6
Pigmentfreier Anstrich mit organischem Bindemittel	140	55,9	31,3

weiterhin ungeklärt, wieso die von der Firma Remmers bewitterten Proben gute photokatalytische Abbauraten zeigten, während die vom Fraunhofer IME mit gleichen Anstrich generierten und vorbewitterten Proben keine photokatalytische Aktivität zeigten. Die Klärung dieser Diskrepanz war von entscheidender Bedeutung für den weiteren Verlauf des Projektes, denn der Einsatz der Remmers-Suspension in der geplanten Freiland-Bewitterung hatte nur dann einen Sinn, wenn von einer generellen photokatalytischen Aktivität der Beschichtung ausgegangen werden konnte. Diese konnte bisher nur anhand zweier vom Hersteller gelieferten und bewitterten Proben gezeigt werden. Daher konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die am Fraunhofer IME eingesetzte Charge der Remmers-Suspension keine photokatalytische Aktivität zeigte. Einen weiteren Grund für die fehlende photokatalytische Aktivität konnte auch die am Fraunhofer IME durchgeführte künstliche Bewitterung darstellen. Es bestand die Möglichkeit, dass die Bestrahlung durch die Xenon-Lampe mit periodischer manueller Befeuchtung für die Aktivierung der Remmers-Suspension nicht ausreichte. Das Fraunhofer IME verfügt allerdings nicht über automatische künstliche Bewitterungsanlagen, die eine intensivere Bewitterung erlauben.

Aus diesem Grund wurde ein Langzeit-Bewitterungsversuch in Kooperation mit der Firma Kronos durchgeführt. Auf Seite der Firma Kronos GmbH wurde der Versuch von Herrn Dr. Blöß, einem Mitglied des Betreuerkreises, koordiniert. Kronos verfügt über einen Weather-O-Meter (WOM). Dabei handelt es sich um eine Bewitterungsmaschine für eine automatisierte künstliche Bewitterung. Der WOM verfügt über eine Xenon-Lichtquelle und eine Beregnungsanlage.

Im Prinzip werden auf die Proben gleiche Belastungen ausgeübt, wie dies durch Fraunhofer IME bereits durchgeführt wurde. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass in der WOM deutlich häufiger und intensiver beregnet wird. Das Zusammenwirken von Feuchtigkeit und Bestrahlung stellt eine höhere Beanspruchung für die Oberfläche dar, als die am Fraunhofer IME durchgeführte Methode mit manueller Befeuchtung.

Für den Bewitterungsversuch wurden von beiden Partnern, Kronos und Fraunhofer IME, Proben mit der Remmers-Suspension beschichtet. Um möglichst vergleichbare Ausgangsbedingungen zu gewährleisten, benutzten beide Partner identische Probenträger und die gleiche Charge der Remmers-Suspension. Von beiden Partnern wurden jeweils 12 Proben beschichtet. Kronos führte die Beschichtung mittels der HVLP-Technik durch, während beim Fraunhofer IME eine konventionelle Farbrolle eingesetzt wurde. Nach der Beschichtung wurden jeweils 6 Proben zwischen den Partnern ausgetauscht und es folgte die künstliche Bewitterung. Firma Kronos setzte hierzu die WOM ein, während Fraunhofer IME die Suntest-Apparatur (s. Kapitel 3.6.1) benutzte. Sowohl bei Kronos als auch am Fraunhofer IME wurde dabei mit einer Xenon-Lampe bei einer Lichtintensität von 500 W/m^2 bestrahlt. In der WOM wurden die Proben alle 30 min. beregnet, während die Befeuchtung am Fraunhofer IME, wie in den vorangegangenen Bewitterungsversuchen, zweimal täglich mittels eines Handzerstäubers erfolgte. Alle Proben wurden 500 h lang bewittert. Im Anschluss an die Bewitterung wurden erneut jeweils sechs Proben zwischen den Partnern getauscht. Danach hatten beide Partner einen gleichen Probensatz mit vier unterschiedlichen Proben in Dreifachausführung.

Die vier unterschiedlichen Proben ergaben sich aus der Kombination der zwei Beschichtungsmethoden und der zwei Bewitterungsmethoden. Beide Partner haben die photokatalytische Aktivität aller 12 Proben jeweils in Einfachbestimmung gemessen. Die Messungen erfolgten gemäß ISO 22197-1 (s. Kapitel 3.3.1), wobei bei Kronos bei einer Strahlungsintensität von 10 W/m^2 und am Fraunhofer IME bei einer Strahlungsintensität von 35 W/m^2 im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ gemessen wurde. Die übrigen Messparameter waren bei beiden Partnern gleich.

Die Messungen der photokatalytischen Aktivität von Proben, die durch das Fraunhofer IME bewittert wurden sind in Bild 48 und Bild 49 gezeigt. In beiden Labors zeigten die Proben keine photokatalytische Aktivität unabhängig davon, ob mit der Airless-Technik oder mit der Rolle aufgetragen wurde.

Ein anderes Ergebnis wurde bei den durch Kronos bewitterten Proben erhalten. Die Messungen dieser Proben sind in Bild 50 und Bild 51 gezeigt. Alle diese Proben zeigten in beiden Labors gut messbare photokatalytische Aktivität. Die durchschnittlichen NO-Abbauraten dieser Messungen sind in Tab. 8 zusammengefasst. Hierbei wurde über alle drei Proben gemittelt. Da bei Kronos die Messzeit jeder Probe 60 min betrug, während das Fraunhofer IME über 180 min gemessen wurde, wurden für die in Tab. 6 gezeigten Mittelwerte nur die letzten 60 min der Messungen des Fraunhofer IME berücksichtigt. Dies war insofern sinnvoll, da die Kurvenverläufe, der Messungen des Fraunhofer IME teilweise eine signifikante Drift aufweisen und erst im späteren Verlauf der Messungen eine konstante NO-Abbauraten erreicht wurde.

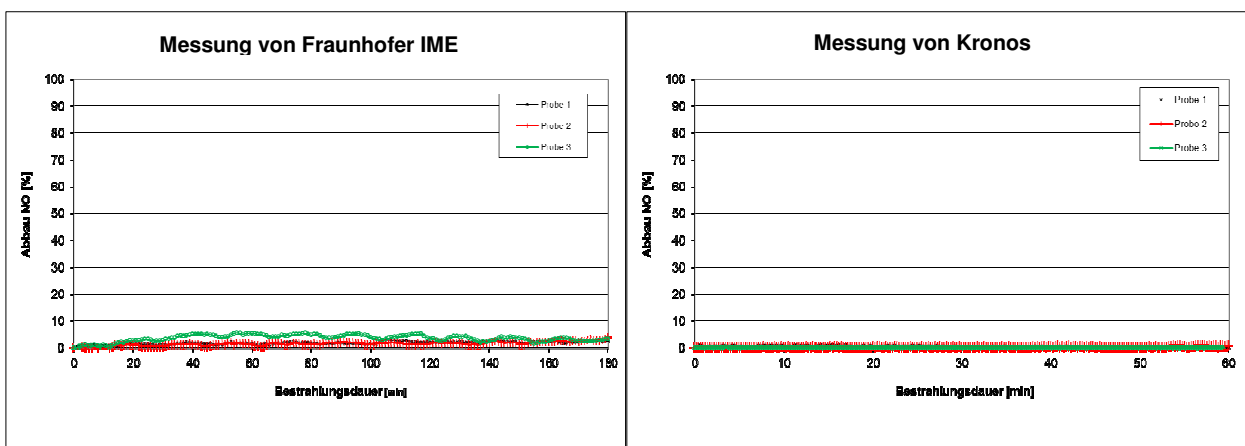


Bild 48: Photokatalytische Aktivität von Proben, die von Fraunhofer IME beschichtet und bewittert wurden.

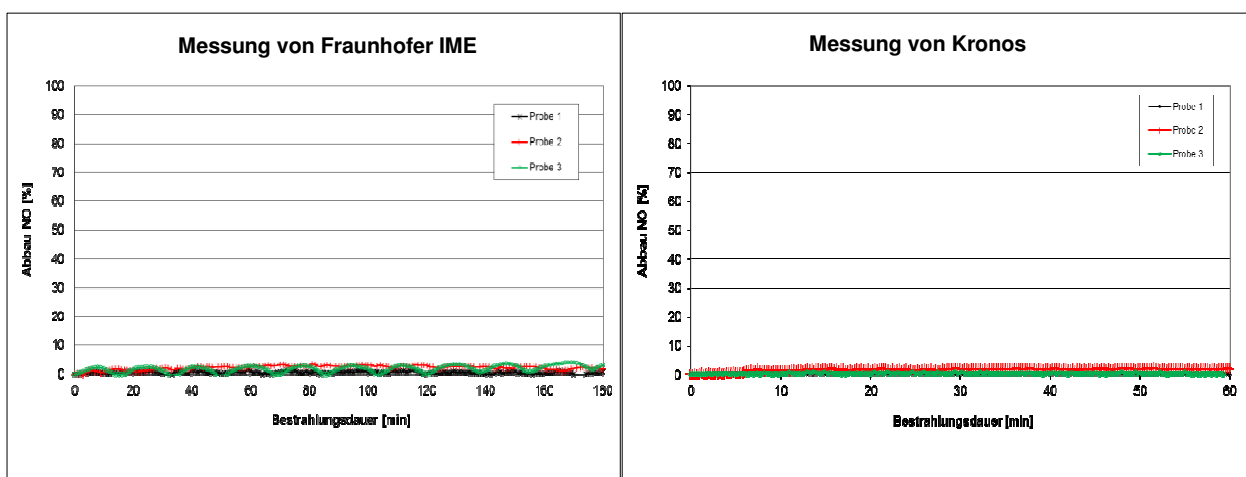


Bild 49: Photokatalytische Aktivität von Proben, die von Kronos beschichtet und von Fraunhofer IME bewittert wurden.

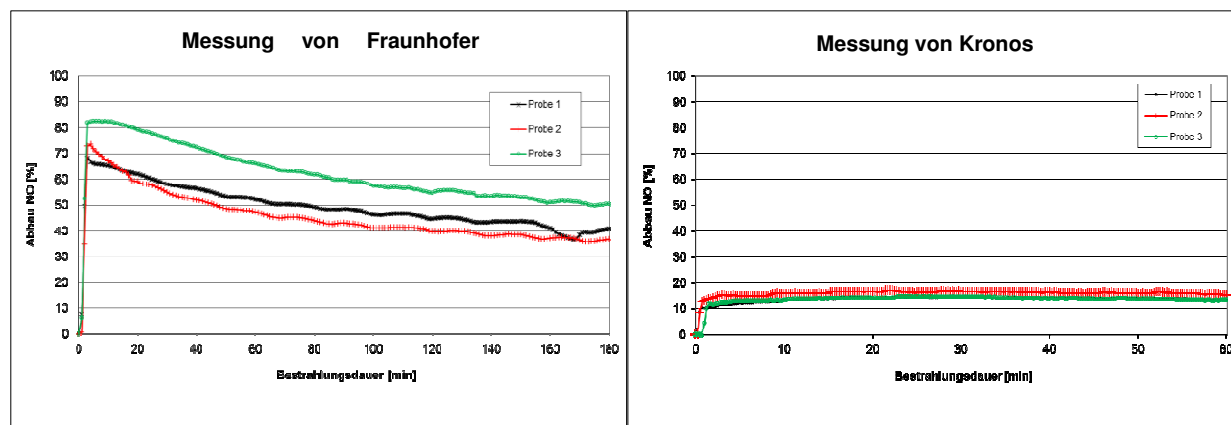


Bild 50: Photokatalytische Aktivität von Proben, die von Fraunhofer IME beschichtet und von Kronos bewittert wurden.

Grundsätzlich zeigen die Messungen, dass offenbar die Intensität der Bewitterung einen kritischen Faktor für die Aktivierung der photokatalytischen Aktivität der Remmers-Suspension darstellt. Erst durch die Bewitterung in der WOM konnte die Remmers-Suspension erfolgreich aktiviert werden. Der Anstrich auf organischer Basis der Firma STO war dagegen deutlich einfacher zu aktivieren (s. Kapitel 5.2.1). Der Grund hierfür liegt vermutlich in den unterschiedlichen verwendeten Bindern. Die Katalysator-Partikel in dem organischen Binder des STO-Anstriches konnten leichter die sie bedeckende Binderschicht zersetzen und photokatalytisch NO-Abbauen, als die vom anorganischen Binder in der Remmers-Suspension bedeckten Katalysator-Partikel. Trotzdem war es überraschend, wie signifikant sich die Unterschiede in der Bewitterung ausgewirkt haben.

Ein detaillierter Blick auf die Messungen in Bild 50 und Bild 51 zeigt einige Unterschiede. Zunächst fällt auf, dass in beiden Fällen das Fraunhofer IME höhere photokatalytische NO-Abbauraten bestimmt hat.

Der Grund dafür liegt in der höheren Lichtintensität von 35 W/m^2 das das Fraunhofer IME bei den Messungen eingesetzt hat, gegenüber 10 W/m^2 , die von Kronos verwendet wurden. Ein Vergleich der NO-Abbauraten der von Fraunhofer IME beschichteten Proben gegenüber denen, die von Kronos beschichtet wurden zeigt, dass erstere etwas höhere Werte aufweisen. Signifikant wurde dieser Unterschied nur bei den Messungen des Fraunhofer IME. Die Beschichtungsmethode scheint also auch einen gewissen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität zu haben. Die Ursache hierfür wird in der Oberflächenstruktur vermutet, die sich nach der jeweiligen Beschichtungsmethode ergeben hat. Durch die HVLP-Technik wurden sehr gleichmäßig beschichtete Oberflächen erzeugt, während sich mit der Farbrolle eine deutlich ungleichmäßigere Verteilung des Anstriches ergibt. Die ungleichmäßige Verteilung führt zu einer größeren aktiven Oberfläche auf der Probe und folglich zu höheren photokatalytischen Aktivität. Die geringere Lichtintensität, die von Kronos bei den Messungen verwendet wurde, kann dazu geführt haben, dass der Effekt weniger deutlich zu sehen ist.

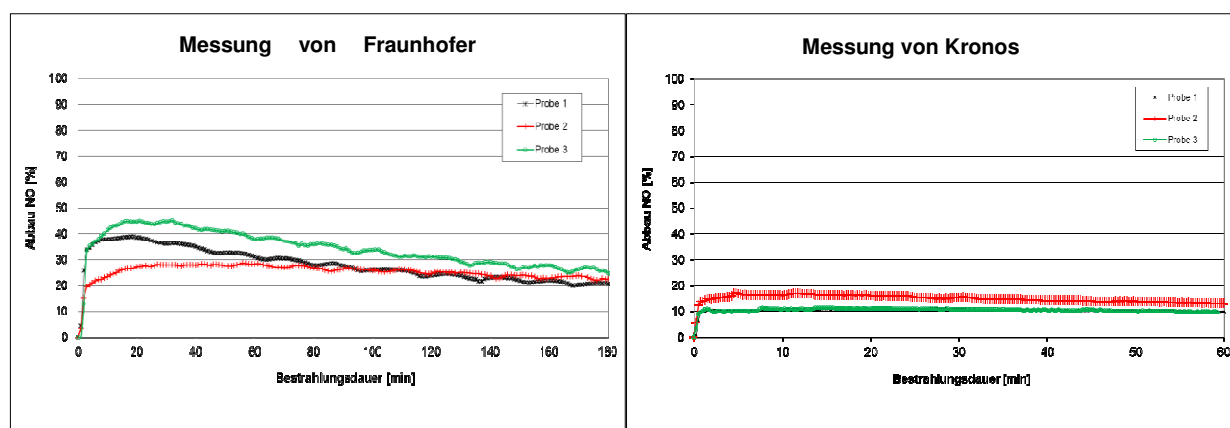


Bild 51: Photokatalytische Aktivität von Proben, die von Kronos beschichtet und bewittert wurden.

Tab. 8: Vergleich der NO-Abbauraten nach Bewitterung durch Fraunhofer IME und die Firma Kronos.

Probe	NO-Abbau [%]	
	Fraunhofer IME	Kronos
Beschichtet und bewittert durch Fraunhofer IME	2,4	0,2
Beschichtet durch Kronos, bewittert durch Fraunhofer IME	1,7	0,7
Beschichtet und bewittert durch Kronos	24,5	11,7
Beschichtet durch Fraunhofer IME, bewittert durch Kronos	44,3	14,3

6 Ergebnisse der Hauptversuche

6.1 Photokatalytische Aktivität der Referenzproben

Die Kontrolle der Labormessanalgen für reale Schallschutzwand-Prüfkörper der Größe 20 cm x 30 cm sowie Prüfkörper nach ISO 22197 (5 cm x 10 cm) erfolgte durch wiederholte Messungen der photokatalytischen Aktivität von Referenzproben. Die Referenzproben bildeten Prüfkörper, beschichtet mit dem Anstrich der Firma STO. Die Proben wurden nach der Beschichtung im Labor künstlich bewittert (s. Kap. 4.5.1) und wurden unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gelagert. Die

Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der Referenzproben erfolgte unmittelbar nach der künstlichen Bewitterung sowie zu Beginn jeder der durchgeführten Messserien. Die Messungen der Referenzproben erfolgten unter gleichen Bedingungen, wie bei den Proben aus der Freilandbewitterung. Die Messergebnisse sind in Tab. 9 zusammengefasst und in Bild 52 grafisch dargestellt.

Die Ermittelten Werte für den NO-Abbau der Referenzproben blieben über den zeitlichen Verlauf der Freilandbewitterung für beide Prüfkörperdimensionen weitgehend konstant. Gemittelt ergibt sich für die Prüfkörper nach ISO 22197 ein Abbauwert von $24,7\% \pm 1,0\%$ und für die realen Schallschutzwand-Prüfkörper (20 cm x 30 cm) ein Abbauwert von $79,2\% \pm 2,6\%$.

Beide Werte liegen in Bereichen, die nach den Ergebnissen der Vorversuche zu erwarten waren. Dabei ist zu beachten, dass die Messungen der

Tab. 9: Messergebnisse für den NO-Abbau der Referenzproben

Messserie	NO-Abbau [%]	
	Ø NO-Abbau der Prüfkörper 20x30 cm in [%]	Ø NO-Abbau der Prüfkörper 5x10 cm in [%]
Juni. 2014	25,3	82,0
Sept. 2014	23,3	77,5
Feb. 2015	26,4	80,0
Mai 2015	24,4	82,3
Okt. 2015	23,8	74,8
Juni 2016	24,9	78,7

Proben nach ISO 22917 in den Vorversuchen zu meist mit Durchflussvolumina von 1 L/min durchgeführt wurden, während im Hauptversuch, gemäß der ISO-Richtlinie, 3 L/min verwendet wurden.

Die konstanten NO-Abbauraten für beide Prüfkörperdimensionen demonstrieren, dass beide Messanlagen im Verlauf der Freilandbewitterung reproduzierbare Ergebnisse lieferten. Ferner zeigen sie, dass einmal aktivierte Proben, zumindest im Fall des Anstriches der Firma STO, bei Abwesenheit von äußeren Einflussfaktoren ihre photokatalytische Aktivität im Beobachtungszeitraum beibehalten.

6.2 Photokatalytische Aktivität der Proben aus der Freilandbewitterung

Im Verlauf der Freilandbewitterung wurden fünf Messserien durchgeführt (s. Kap. 4.5.2). Während der Bewitterungsphase wurden keine Unregelmäßigkeiten an den Bewitterungsgestellen oder den Prüfkörpern festgestellt. Bei allen Probeentnahmen wurden die Prüfkörper in den Gestellen vorgefunden und es gab keine Hinweise auf Manipulationen irgendeiner Art. Ferner konnte während der ersten 15 Monate der Freilandbewitterung kein Unterschied zwischen den Proben aus der Versuchsfläche und denen aus der Kontrollfläche festgestellt werden, so dass zumindest optisch die Proben aus der Versuchsfläche, trotz der Nähe zur BAB 61 nicht mehr verschmutzt waren. Während der letzten beiden Messserien ab Oktober 2015 wurde bei den Proben aus der Versuchsfläche eine erkennbare Verschmutzung festgestellt. Die Proben aus der Versuchsfläche waren deutlich dunkler, als die Proben aus der Kontrollfläche sowie die nicht bewitterten Referenzproben.

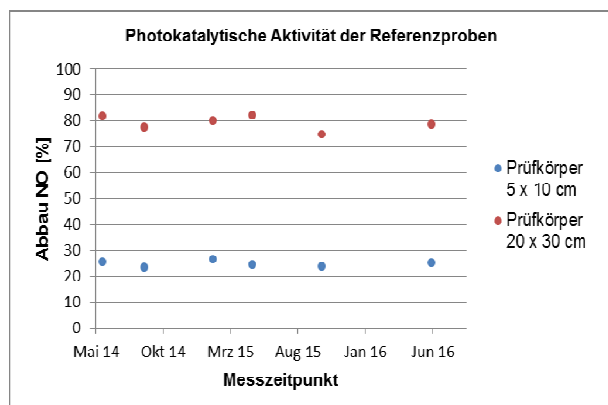


Bild 52: Photokatalytische Aktivität von Referenzproben im Verlaufe der Zeit.

Verglichen mit den Referenzproben, wiesen auch die Proben aus der Kontrollfläche eine etwas dunklere Oberfläche auf. Die stärkere Verunreinigung der Proben aus der Versuchsfläche ist durch die Verkehrsbelastung erklärbar. Das gilt sowohl für Proben beschichten mit der Anstrich der Firma STO als auch mit der Suspension der Firma Remmers. Bild 53 und Bild 54 zeigen einen Vergleich von Proben mit dem STO Anstrich zum Ende der Freilandbewitterung.



Bild 53: Erscheinungsbild der Prüfkörper nach ISO 22197 nach 24 Monaten Bewitterung. Von Links: Referenz (unbewittert), Prüfkörper aus der Kontrollfläche, Prüfkörper aus der Versuchsfläche.

Die Kodierung der Proben in den weiteren Unterkapiteln ist wie folgt aufgebaut: Die ersten drei Buchstaben stehen für den aufgetragenen Anstrich STO für den Anstrich der Firma STO bzw. REM für die Suspension der Firma Remmers. Es folgen drei Zeichen für den Standort, A61 steht dabei für die Versuchsfläche an der BAB 61 und IME für die Kontrollfläche auf dem Gelände des Fraunhofer IME.



Bild 54: Erscheinungsbild realer Schallschutzwand-Prüfkörper nach 24 Monaten Bewitterung. Von Links: Referenz (unbewittert), Prüfkörper aus der Kontrollfläche, Prüfkörper aus der Versuchsfläche.

Es schließt sich die Dimension der Prüfkörper und eine 1 bzw. eine 2 als laufende Nummer an, wobei K für die Proben nach ISO 22197 steht und M für die realen Schallschutzwand-Prüfkörper der Größe 20 cm x 30 cm. Proben, die vor der Messung einer Oberflächenreinigung unterzogen wurden tragen zusätzlich den Buchstaben G am Ende der Kodierung.

6.2.1 Prüfkörper nach ISO 22197 beschichtet mit dem Anstrich der Firma STO

Der zeitliche Verlauf der photokatalytischen Aktivität der Prüfkörper nach ISO 22197 ist in der Tab. 10 für die Versuchsfläche und in der Tab. 11 für die Kontrollfläche zusammengefasst. Zusätzlich sind sie grafisch in Bild 55 und Bild 56 dargestellt.

Tab. 10: Photokatalytische Aktivität der Prüfkörper nach ISO 22197 aus der Versuchsfläche.

Messserie	NO-Abbau [%]			
	STO A61 K1	STO A61 K2	STO A61 K1 G	STO A61 K2 G
Sept. 2014	10,6	10,1	11,5	10,5
Feb. 2015	17,0	17,8	17,1	14,3
Mai 2015	14,9	13,6	11,9	12,9
Okt. 2015	18,9	19,1	15,6	14,3
Juni 2016	1,4	1,7	1,8	-0,2

Die Proben aus der Versuchsfläche zeigten in der ersten Messserie im September 2014 NO-Abbauwerte von 10% - 11,5%. In den folgenden Messserien sind die Werte leicht angestiegen und bewegten sich in den meisten Fällen in einem Bereich von 15% - 20%.

Die geringfügig niedrigeren Werte bei der ersten Messserie deuten darauf hin, dass die Proben zum Zeitpunkt der ersten Messserie noch nicht Ihre maximale photokatalytische Aktivität erreicht hatten. Die Schwankungen der photokatalytischen Aktivitäten in den folgenden Messserien bis Oktober 2015 lagen im Bereich der Messgenauigkeit des Verfahrens. In der letzten Messserie im Juni 2016 zeigte sich ein deutlicher Rückgang der photokatalytischen Aktivität bei allen vier gemessenen Proben. Der Aktivitätsverlust trat gleichzeitig mit der zunehmenden Verunreinigung der Prüfkörperoberflächen ein. Es wird daher angenommen, dass der Verlust der photokatalytischen Aktivität auf die Verunreinigung der Oberflächen zurückzuführen ist. Die Reinigung der Prüfkörperoberflächen hatte keinen signifikanten Einfluss auf die photokatalytische Aktivität gehabt.

Durch das Spülen mit entmineralisiertem Wasser konnte die an der Oberfläche anhaftende Verschmutzung offensichtlich nicht entfernen werden.

Die Prüfkörper aus der Versuchsfläche zeigten in den ersten drei Messserien im Vergleich zu den Prüfkörpern aus der Kontrollfläche niedrigere Werte. Zusätzlich fällt auf, dass die Proben nach Oberflächenreinigung etwas geringere photokatalytische Aktivität aufwiesen. Der Grund dafür könnte die mechanische Reinigung vor der ersten Messserie sein. Die geringeren NO-Abbauraten der gereinigten Proben waren zumindest noch in der zweiten Messserie (Feb. 2015) zu beobachten, anschließend wurden sie weniger signifikant.

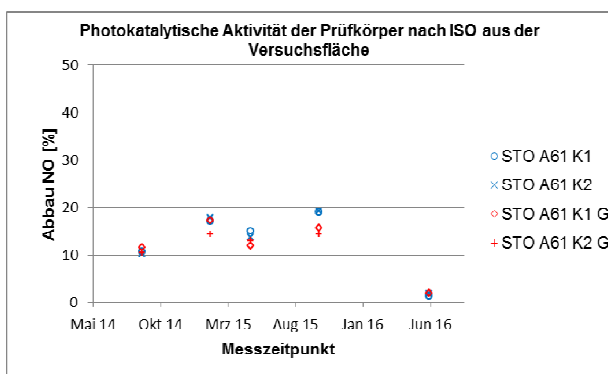


Bild 55: Photokatalytische Aktivität von Prüfkörpern nach ISO 22197 aus der Versuchsfläche.

Die Veränderung der photokatalytischen Aktivität im Verlauf der Zeit war deutlich signifikanter als bei den Proben aus der Versuchsfläche. Nach der ersten Messserie stiegen die photokatalytischen Aktivitäten der Prüfkörper deutlich stärker auf Werte von 35% – 38% für die gereinigten Prüfkörper und 46% – 54% für die nicht gereinigten.

Tab. 11: Photokatalytische Aktivität der Prüfkörper nach ISO 22197 aus der Kontrollfläche.

Messserie	NO-Abbau [%]			
	STO IME K1	STO IME K2	STO IME K1 G	STO IME K2 G
Sept. 2014	16,09	19,72	10,73	12,74
Feb. 2015	45,71	53,56	35,24	38,07
Mai 2015	35,97	36,94	30,79	32,57
Okt. 2015	14,03	21,92	18,04	13,91
Juni 2016	4,9	4,2	2,9	2,7

Diese NO-Abbauwerte waren deutlich höher, als die vergleichbaren Werte aus der Versuchsfläche. In der dritten Messserie war die photokatalytische Aktivität vor allem bei den nicht gereinigten Proben deutlich gesunken, hatten insgesamt aber noch ein höheres Niveau, als die Werte der Prüfkörper aus der Versuchsfläche.

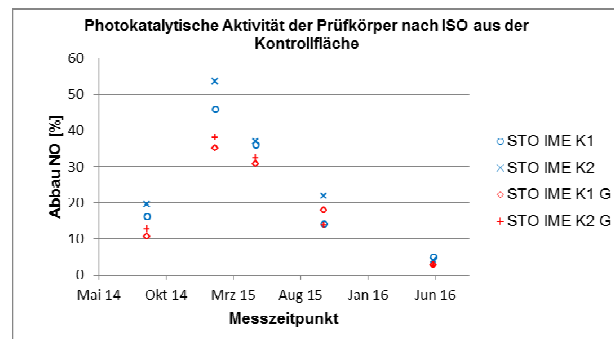


Bild 56: Photokatalytische Aktivität von Prüfkörpern nach ISO 22197 aus der Kontrollfläche.

In der Messserie vom Oktober 2015 lagen die NO-Abbauraten der beiden Standorte auf dem gleichen Niveau. Auch bei den Prüfkörpern aus der Kontrollfläche zeigte sich in der letzten Messserie ein deutlicher Abfall der photokatalytischen Aktivität. Die gemessenen Werte waren nicht ganz so tief, wie die parallelen Messungen der Prüfkörper aus der Versuchsfläche. Allerdings lagen die Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit des Verfahrens. Das Ergebnis bestätigt die Annahme, dass der Verlust der photokatalytischen Aktivität mit der Verunreinigung der Prüfkörperoberflächen zusammenhängt. Auch die Prüfkörper aus der Kontrollfläche zeigten bei der letzten Messserie eine Verunreinigung der Oberfläche, die aber

weniger ausgeprägt war, wie bei den Prüfkörpern aus der Versuchsfläche.

Da die deutlich höhere photokatalytische Aktivität bei allen Proben der Messserien zwei und drei beobachtet wurden, konnten Fehler bei einzelnen Messungen als Ursache ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher erscheinen lokale Unterschiede zwischen der Versuchs- und der Kontrollfläche. Eine Möglichkeit könnten die lokalen Wetterbedingungen im Vorfeld der Messserien darstellen. Frost und Tauperioden oder auch besonders intensive Sonnenstrahlung könnten die Oberfläche der Prüfkörper entsprechend beeinflusst haben. Eine andere Möglichkeit für die Abweichenden NO-Abbauraten auf der Versuchs- und der Kontrollfläche könnte auch die verkehrsbedingte Umweltbelastung an der Versuchsfläche sein. Auch wenn eine Verunreinigung der Oberflächen während der ersten drei Messserien augenscheinlich nicht feststellbar war, konnte sie bereits vorhanden gewesen sein und sich nachteilig auf die photokatalytische Aktivität ausgewirkt haben. Die für beide Standorte vergleichbaren NO-Abbauraten, die in den beiden letzten Messserie bestimmt wurden, zeigten, dass längerfristig die NO-Abbauraten an beiden Standorten vergleichbare Ergebnisse lieferten.

6.2.2 Prüfkörper nach ISO 22197 beschichtet mit der Suspension der Firma Remmers

Die Werte für die photokatalytische Aktivität der Proben nach ISO 22197, die mit der Suspension der Firma Remmers beschichtet wurden, sind für die fünf Messserien in der Tab. 12 für die Versuchsfläche an der BAB 61 und in der Tab. 13 für die Kontrollfläche zusammengefasst. Die graphische Auswertung ist in Bild 57 und Bild 58 gezeigt.

Tab. 12: Photokatalytische Aktivität der Prüfkörper nach ISO 22197 aus der Versuchsfläche.

Messserie	NO-Abbau [%]			
	REM A61 K1	REM A61 K2	REM A61 K1 G	REM A61 K2 G
Sept. 2014	-0,1	0,1	-0,4	-0,1
Feb. 2015	-0,1	-0,3	0,1	-0,2
Mai 2015	0,3	-0,1	0,0	-0,0
Okt. 2015	-1,2	-0,1	0,2	0,8
Juni 2016	-0,10	0,2	-0,2	0,0

Die Prüfkörper aus beiden Standorten zeigten über den gesamten Beobachtungszeitraum ein einheitliches Bild. Keine der vermessenen Proben zeigte

signifikante NO-Abbauraten. Im Rahmen der Messgenauigkeit pendelten alle Messwerte um den Nullwert. Es gab dabei keine Abhängigkeit vom Standort und auch die Oberflächenreinigung der Proben zeigte keine Wirkung auf die Messergebnisse. Offensichtlich konnten in dem Beobachtungszeitraum von 24 Monaten die mit der Suspension der Firma Remmers beschichteten Proben nicht durch Freilandbewitterung aktiviert werden.

Tab. 13: Photokatalytische Aktivität der Prüfkörper nach ISO 22197 aus der Kontrollfläche

Messserie	NO-Abbau [%]			
	REM A61 K1	REM A61 K2	REM A61 K1 G	REM A61 K2 G
Sept. 2014	-0,4	-0,3	-0,1	-0,7
Feb. 2015	0,5	0,3	-0,3	0,2
Mai 2015	-1,4	-2,2	0,2	-0,3
Okt. 2015	-0,7	-0,8	0,8	0,4
Juni 2016	-0,2	-0,2	-0,4	-0,3

Dem gegenüber stehen die während der Vorversuche mit der Suspension der Firma Remmers bestimmten NO-Abbauraten (s. Kap. 5.2.5). Hierbei wurde eine deutlich messbare photokatalytische Aktivität festgestellt. Allerdings ist es zunächst nicht gelungen die Suspension der Firma Remmers mit den am Fraunhofer IME verfügbaren Methoden zu aktivieren (s. Kap. 5.2.4). Erst eine Bewitterung, die die Firma Kronos in einer Bewitterungsmaschine (Weather-O-Meter) durchgeführt hat, führte zu der Ausbildung signifikanter photokatalytischer Aktivitäten.

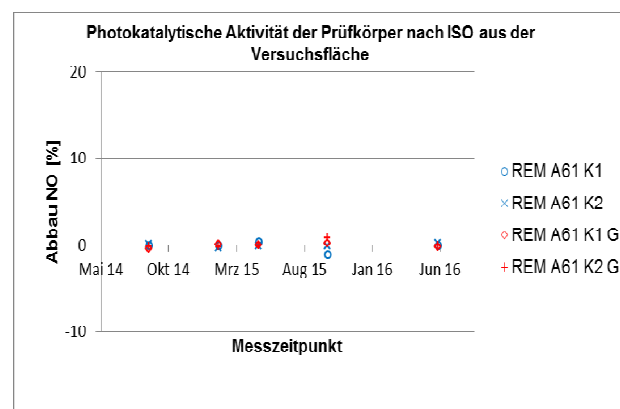


Bild 57: Photokatalytische Aktivität von Prüfkörpern nach ISO 22197 aus der Versuchsfläche.

Die bei einer maschinellen Bewitterung erzeugten Kräfte (WOM) waren anscheinend intensiver, als die, die bei einer natürlichen Freilandbewitterung auftreten. Dies könnte bedeuten, dass der durch Simulation erzeugte Effekt nicht die in situ Verhält-

nisse einer Freilandwitterung widerspiegelt und somit die photokatalytischen Beschichtungen in der Freilandwitterung nicht aktiviert wurden.

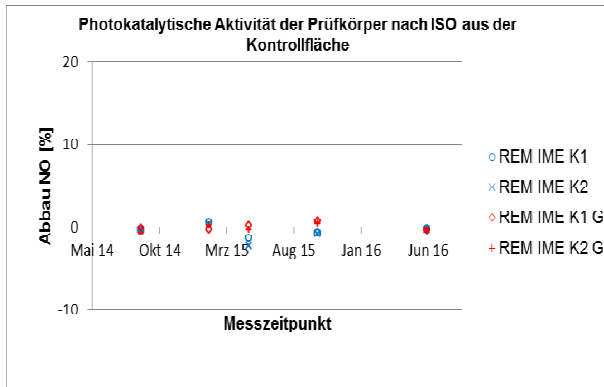


Bild 58: Photokatalytische Aktivität von Prüfkörpern nach ISO 22197 aus der Kontrollfläche.

6.2.3 Reale Schallschutzwand-Prüfkörper beschichtet mit dem Anstrich der Firma STO

Die photokatalytische Aktivität der realen Schallschutzwand-Prüfkörper mit der Größe 20 cm x 30 cm wurden innerhalb der gleichen Zeitintervalle durchgeführt, wie bei den Proben nach ISO 22197. Die ermittelten Werte für die Prüfkörper mit der Beschichtung der Firma STO sind in Tab. 14 für die Proben aus der Versuchsfläche und in Tab. 15 für die Proben aus der Kontrollfläche zusammengestellt. Die graphischen Auswertungen zeigen Bild 59 für die Versuchsfläche und Bild 60 für die Kontrollfläche.

Wie es die Vorversuche erwarten ließen, wurden mit der Messanlage für die realen Schallschutzwand-Prüfkörper deutlich höhere NO-Abbauraten gemessen, als für die Prüfkörper nach ISO 22197. Alle NO-Abbauraten sind höher als 60%.

Tab. 14: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper aus der Versuchsfläche

Messserie	NO-Abbau [%]			
	STO A61 M1	STO A61 M2	STO A61 M1 G	STO A61 M2 G
Sept. 2014	76,5	80,2	72,3	75,2
Feb. 2015	85,4	81,4	81,6	79,5
Mai 2015	91,0	92,2	90,0	90,0
Okt. 2015	89,2	88,0	84,5	81,5
Juni 2016	79,0	79,6	73,8	60,2

Die Veränderung der photokatalytischen Aktivität im Beobachtungszeitraum war für beide Standorte recht ähnlich. Die Werte der ersten Messserie waren etwas niedriger als die der folgenden Messserien. Sie erreichten für die Prüfkörper aus der Versuchsfläche 77% – 80% (ungereinigte Proben) bzw. 72% – 75% (gereinigte Proben). Das deckte sich mit den Beobachtungen, die für die Prüfkörper nach ISO 22197 bestimmt wurden. Auch die realen Schallschutzwand-Prüfkörper hatten während der ersten Messserie noch nicht die volle photokatalytische Aktivität erreicht.

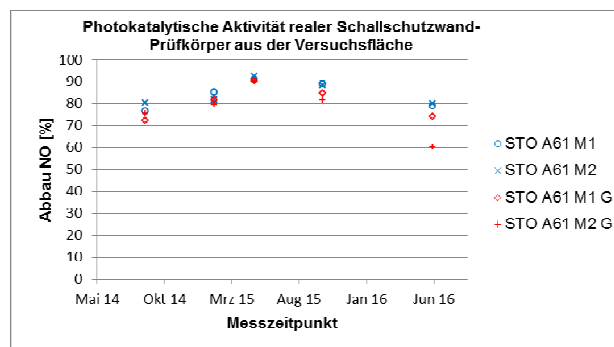


Bild 59: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörpern aus der Versuchsfläche.

Auffällig niedrig mit 64% – 66% fielen dabei die NO-Abbauraten für die Prüfkörper aus der Kontrollfläche, bei denen eine Oberflächenreinigung durchgeführt wurde. Auch hier wird ein negativer Einfluss der mechanischen Reinigung bei der ersten Messserie vermutet.

Tab. 15: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper aus der Kontrollfläche.

Messserie	NO-Abbau [%]			
	STO IME1 M1	STO IME M2	STO IME M1 G	STO IME M2 G
Sept. 2014	87,4	80,6	63,9	65,6
Feb. 2015	88,2	87,1	86,6	81,3
Mai 2015	92,5	89,8	88,6	89,9
Okt. 2015	88,8	86,3	77,1	89,9
Juni 2016	67,8	77,7	75,3	73,3

Anschließend stieg die photokatalytische Aktivität, die während der zweiten und dritten Messserie ermittelt wurden. Das war besonders gut für die Proben aus der Versuchsfläche zu beobachten. In der dritten Messserie wurden NO-Abbauraten von ca. 90% erreicht.

Die photokatalytische Aktivität in der vierten Messserie war wieder ein wenig niedriger. Allerdings bewegten sich die Unterschiede für die meisten Prüfkörper innerhalb der Messgenauigkeit des Verfahrens. Der Trend setzte sich in der letzten Messserie fort. Die photokatalytische Aktivität lag für alle Proben aus beiden Standorten unter 80%, bei zwei Proben sogar unter 70%. Ebenso, wie bei den Prüfkörpern nach ISO 22197 wird dieser Aktivitätsrückgang auf die Verunreinigung der Probenoberflächen zurückgeführt. Optisch ist die Verunreinigung vor allem bei den Proben aus der Versuchsfläche erkennbar, wo eine deutlich höhere Verkehrsbelastung vorherrschte.

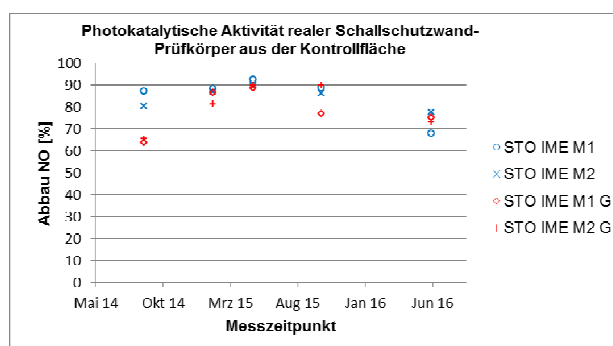


Bild 60: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörpern aus der Kontrollfläche.

Die realen Schallschutzwand-Prüfkörper mit der Beschichtung der Firma STO haben nach einer Bewitterungszeit von 11 Monaten die maximale photokatalytische Aktivität erreicht, die bei NO-Abbauraten von ca. 90% liegt. Im zweiten Jahr der Bewitterung nahm die photokatalytische Aktivität um über 10% ab. Die Abnahme der photokatalytischen Aktivität ist unabhängig vom Standort der Proben beobachtet worden, auch die Reinigung der Oberfläche vor der Messung scheint keinen Einfluss auf die photokatalytische Eigenschaft zu haben.

6.2.4 Reale Schallschutzwand-Prüfkörper beschichtet mit der Suspension der Firma Remmers

Die photokatalytische Aktivität der realen Schallschutzwand-Prüfkörper beschichtet mit der Suspension der Firma Remmers, bestätigten die Messungen, die mit Prüfkörpern nach ISO 22197 durchgeführt wurden. Die NO-Abbauraten sind in Tab. 16 für die Prüfkörper aus der Versuchsfläche an der BAB 61 und in Tab. 17 für die Prüfkörper aus der Kontrollfläche auf dem Gelände des Fraunhofer IME zusammengefasst.

Die graphische Darstellung zeigen Bild 61 und Bild 62 für die Versuchs- bzw. die Kontrollfläche.

Tab. 16: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper aus der Versuchsfläche.

Messserie	NO-Abbau [%]			
	REM A61 M1	REM A61 M2	REM A61 M1 G	REM A61 M2 G
Sept. 2014	-0,5	-0,0	0,1	-0,0
Feb. 2015	-0,1	0,2	-0,3	-0,1
Mai 2015	-0,3	0,1	0,3	0,8
Okt. 2015	-1,3	-0,4	0,1	-0,9
Juni 2016	-1,6	0,6	-0,2	-0,2

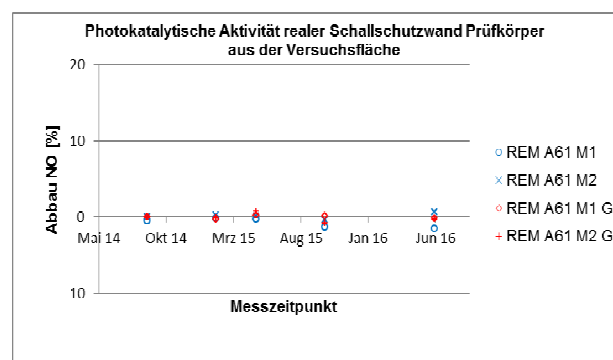


Bild 61: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörpern aus der Versuchsfläche.

Die Messwerte für den gesamten Beobachtungszeitraum zeigen keine signifikante photokatalytische Aktivität. Im Rahmen der Messgenauigkeit pendeln die ermittelten NO-Abbauraten um den Nullwert. Das wurde sowohl für die Prüfkörper aus der Versuchsfläche als auch für die Prüfkörper aus der Kontrollfläche festgestellt und war damit unabhängig vom Standort der Proben. Auch die Reinigung der Oberfläche vor der Messung hatte keinen Einfluss auf die Messwerte.

Tab. 17: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper aus der Kontrollfläche.

Messserie	NO-Abbau [%]			
	REM IME1 M1	REM A61 M2	REM A61 M1 G	REM A61 M2 G
Sept. 2014	0,1	-0,0	0,1	-0,0
Feb. 2015	0,1	0,2	-0,3	-0,1
Mai 2015	-0,1	0,1	0,3	0,8
Okt. 2015	-0,8	-0,4	0,1	-0,9
Juni 2016	-0,6	0,6	-0,2	-0,2

Der Vergleich der Messwerte der beiden Labor-messanlagen anhand Prüfkörper beschichtet mit dem Anstrich der Firma STO, zeigte, dass die Messanlage für reale Schallschutzwand-Prüfkörper empfindlicher war. Somit sollte die photokatalytische Aktivität, die in der Messung nach ISO 22197 zu keinen signifikanten NO-Abbauraten führte, in der Messzelle für reale Schallschutzwand-Prüfkörper noch als positives Ergebnis erfasst werden können. Die negativen Ergebnisse für die mit der Suspension der Firma Remmers beschichteten realen Schallschutzwand-Prüfkörper zeigten, dass in dem Beobachtungszeitraum von 24 Monaten auch eine geringe photokatalytische Aktivierung nicht erfolgt ist.

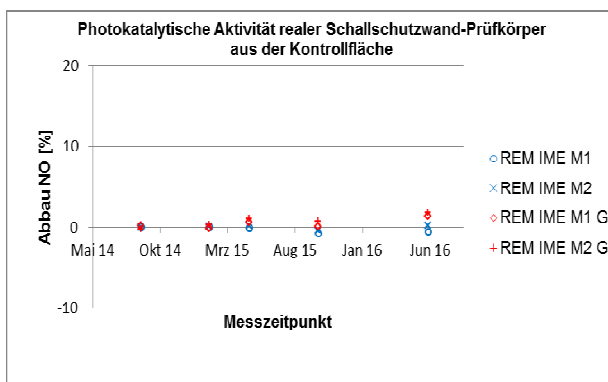


Bild 62: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörpern aus der Kontrollfläche.

6.2.5 Messungen in der Technikums-Messkammer

In der Technikums-Messkammer konnte die photokatalytische Aktivität unter realeren Bedingungen überprüft werden, als es in den Labormesszellen erfolgte. Das lag zum einen an der deutlich größeren Dimension der Kammer, verbunden mit dem Einsatz mehrerer großer Schallschutzwand-Prüfkörper, als auch an der Verwendung von natürlichem Sonnenlicht als Lichtquelle. Die realen Bedingungen haben allerdings den Nachteil, dass sie nicht so präzise kontrollierbar sind, wie es in den Labormesszellen der Fall ist. In dieser Hinsicht waren die Messungen in der Kammer vor allem als qualitative Experimente zu betrachten. Eine Reproduzierbarkeit zwischen den einzelnen Messungen ist nur bedingt möglich.

Die Messungen mit den Prüfkörpern, die mit dem Anstrich der Firma STO durchgeführt wurden, sind in der Tab. 18 für die Prüfkörper aus der Versuchsfläche und in der Tab. 19 für die Prüfkörper aus der Kontrollfläche zusammengefasst. Die Kontrollen

am Zelleingang zeigten erwartungsgemäß in beiden Messungen konstante NO-Konzentrationen bei Lichtausschluss und Lichteinstrahlung. Zumindest innerhalb einer Messung konnten an den einzelnen Messpositionen reproduzierbare Werte gemessen werden. Es gab allerdings auch zwei Ausnahmen. Die Messung des Jahres 2015 am Zelleingang 4 in Tab. 19 zeigte bei Lichteinfall eine deutlich geringere NO-Konzentration, als unter Lichtausschluss. Da an dieser Position kein NO-Abbau zu erwarten war, war dieser Messwert nur durch die Ungenauigkeit der Messkammer zu erklären. Die Werte für den Zelleingang 1 des Jahres 2016 zeigten eine deutlich höhere NO-Konzentration unter Lichteinfall, was rechnerisch zu einem negativen NO-Abbauwert führt. Auch dieser Wert kann nur durch Schwankungen innerhalb der Messkammer erklärt werden.

Generell zeigten die Messpositionen am Zelleingang auch unter Lichtausschluss höhere NO-Konzentrationen, als die, die sich am Zellausgang befanden. Dies wurde nicht durch eine photokatalytische Reaktion verursacht, sondern begründete sich wahrscheinlich durch Strömungsverhältnissen innerhalb der Kammer. Ferner hatten sich während der Messung des Jahres 2015 der Prüfkörper aus der Versuchsfläche zwei Schläuche innerhalb der Kammer gelöst, so dass zwei Messpunkte nicht angesteuert werden konnten.

Trotz der eingeschränkten Reproduzierbarkeit, wurde bei Lichteinfall für alle Messpunkte am Zellausgang eine Abnahme der NO-Konzentrationen festgestellt. Im Jahr 2015 lagen für Proben aus beiden Standorten alle NO-Abbauwerte deutlich über 50%. Es gab eine Ausnahme, die Messposition am Zellausgang 2 in der Tab. 19. Hier war der NO-Wert unter Lichtausschluss deutlich unter den Erwartungen. Die im Jahr 2016 durchgeführten Messungen zeigen an den Zellausgängen ebenfalls NO-Abbau. Die berechneten NO-Abbauwerte waren für beide Standorte im Vergleich zu der Messung aus dem Jahr 2015 allerdings niedriger und erreichten maximal 49%. Das Ergebnis passt zu den Messungen in den Labormessanlagen, bei denen in der letzten Messserie aufgrund von Verunreinigung der Oberfläche ebenfalls fallende NO-Abbauraten festgestellt wurden. Insgesamt konnte in der Messkammer für die Prüfkörper beschichtet mit dem Anstrich von STO aus beiden Bewitterungsstandorten ein signifikanter NO-Abbau festgestellt werden.

Tab. 18: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper mit dem STO Anstrich aus der Versuchsfläche.

Messposition	NO-Konz. bei Lichtausschluss [ppm]	NO-Konz. bei Lichteinstrahlung [ppm]	Differenz der NO-Konz. [ppm]	NO-Abbau [%]
Messung in 2015				
Zellausgang 1	0,57	0,16	0,41	71,8
Zellausgang 2	0,86	0,35	0,51	59,1
Zellausgang 3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zellausgang 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zelleingang 1	1,40	1,40	0,00	-0,1
Zelleingang 2	1,44	1,54	-0,10	-6,9
Zelleingang 3	1,74	1,82	-0,08	-4,6
Zelleingang 4	1,99	1,99	0,00	0,0
Messung in 2016				
Zellausgang 1	1,01	0,94	0,06	6,4
Zellausgang 2	0,88	0,79	0,10	10,8
Zellausgang 3	0,87	0,62	0,25	28,3
Zellausgang 4	0,90	0,62	0,28	31,0
Zelleingang 1	1,04	1,27	-0,23	-22,2
Zelleingang 2	1,32	1,41	-0,09	-6,9
Zelleingang 3	1,27	1,37	-0,10	-7,7
Zelleingang 4	1,36	1,42	-0,06	-4,4

Tab. 19: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper mit dem STO Anstrich aus der Kontrollfläche.

Messposition	NO-Konz. bei Lichtausschluss [ppm]	NO-Konz. bei Lichteinstrahlung [ppm]	Differenz der NO-Konz. [ppm]	NO-Abbau [%]
Messung in 2015				
Zellausgang 1	1,01	0,13	0,88	87,1
Zellausgang 2	0,25	0,17	0,08	31,2
Zellausgang 3	0,81	0,33	0,49	59,7
Zellausgang 4	0,81	0,34	0,47	58,0
Zelleingang 1	0,64	0,66	-0,02	-3,3
Zelleingang 2	1,17	1,21	-0,05	-4,1
Zelleingang 3	1,19	1,23	-0,04	-3,4
Zelleingang 4	0,76	0,54	0,22	29,9
Messung in 2016				
Zellausgang 1	1,12	0,76	0,35	31,6
Zellausgang 2	0,98	0,50	0,48	49,0
Zellausgang 3	1,02	0,73	0,30	29,0
Zellausgang 4	1,03	0,52	0,50	49,1
Zelleingang 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zelleingang 2	1,47	1,60	-0,13	-9,0
Zelleingang 3	1,43	1,67	-0,24	-16,8
Zelleingang 4	1,23	1,44	-0,21	-17,0

Auch während der Messungen mit den Prüfkörpern beschichtet mit der Suspension von Remmers kam es zu Schwankungen, die mit der Messkammer selbst zusammenhängen. Die Messungen sind in Tab. 20 und Tab. 21 zusammengefasst.

Die Messwerte am Zelleingang 1 des Jahres 2015 in der Tab. 20 ergeben einen NO-Abbau von 22,6%, alle anderen Kontrollen am Zelleingang lieferten gute Ergebnisse. Im Unterschied zu den Messungen mit den Prüfkörpern beschichtet mit

dem STO-Anstrich, zeigten allerdings die mit der Suspension von Remmers beschichteten realen Schallschutzwand-Prüfkörper keine signifikante photokatalytische Aktivität.

Die NO-Konzentrationen an den Zellausgängen bei Lichteinfall unterschieden sich nicht von den NO-Konzentrationen unter Lichtausschluss. Diese Ergebnisse bestätigten daher die Messungen, die mit den Labormessanlagen durchgeführt wurden.

Tab. 20: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper mit der Remmers Suspension aus der Versuchsfläche.

Messposition	NO-Konz. bei Lichtausschluss [ppm]	NO-Konz. bei Lichteinstrahlung [ppm]	Differenz der NO-Konz. [ppm]	NO-Abbau [%]
Messung in 2015				
Zellausgang 1	0,78	0,69	0,09	11,4
Zellausgang 2	0,90	0,99	-0,09	-9,4
Zellausgang 3	1,13	1,08	0,05	4,6
Zellausgang 4	0,65	0,71	-0,06	-8,9
Zelleingang 1	0,96	0,74	0,22	22,6
Zelleingang 2	1,92	1,95	-0,03	-1,7
Zelleingang 3	1,28	1,28	0,00	-0,1
Zelleingang 4	1,22	1,26	-0,04	-3,4
Messung in 2016				
Zellausgang 1	0,92	1,01	-0,09	-9,3
Zellausgang 2	0,92	1,00	-0,08	-8,4
Zellausgang 3	0,88	0,77	0,11	12,6
Zellausgang 4	0,76	0,72	0,04	5,3
Zelleingang 1	1,88	1,64	0,23	12,4
Zelleingang 2	1,45	1,65	-0,20	-13,7
Zelleingang 3	1,66	1,73	-0,07	-4,1
Zelleingang 4	1,75	1,53	0,22	12,5

Tab. 21: Photokatalytische Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper mit der Remmers Suspension aus der Kontrollfläche.

Messposition	NO-Konz. bei Lichtausschluss [ppm]	NO-Konz. bei Lichteinstrahlung [ppm]	Differenz der NO-Konz. [ppm]	NO-Abbau [%]
Messung in 2015				
Zellausgang 1	0,91	0,87	0,04	4,3
Zellausgang 2	0,85	0,82	0,03	3,9
Zellausgang 3	0,74	0,72	0,02	2,4
Zellausgang 4	0,70	0,69	0,01	1,6
Zelleingang 1	1,03	1,04	0,00	-0,5
Zelleingang 2	1,15	1,21	-0,06	-5,1
Zelleingang 3	1,28	1,29	0,00	-0,4
Zelleingang 4	1,20	1,21	-0,01	-1,0
Messung in 2016				
Zellausgang 1	1,09	0,97	0,12	11,1
Zellausgang 2	1,08	1,04	0,04	4,0
Zellausgang 3	0,97	0,97	0,00	-0,1
Zellausgang 4	0,96	0,89	0,07	6,9
Zelleingang 1	1,51	1,32	0,19	12,5
Zelleingang 2	1,45	1,58	-0,13	-9,2
Zelleingang 3	1,08	1,07	0,01	1,3
Zelleingang 4	1,28	1,33	-0,04	-3,1

7 Zusammenfassung und Diskussion

Stickoxide (NO und NO₂) belasten in zunehmendem Maße unsere Atmosphäre. Das gilt vor allem für Standorte mit starker Verkehrsbelastung, da über 40% der gesamten Stickoxid-Emissionen in Deutschland aus dem Straßenverkehr stammen. Eine Möglichkeit zur Reduktion der Stickoxide ist der photokatalytische Abbau an Oberflächen, die mit TiO₂ als Katalysator ausgestattet sind. Für einen effektiven NO_x-Abbau muss eine entsprechend ausgestattete Oberfläche über lange Zeiträume in der räumlichen Nähe zu der Verkehrsbelastung photokatalytisch aktiv bleiben.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde die Auswirkung realer Bewitterung auf die photokatalytische Aktivität von TiO₂-haltigen Anstrichen untersucht. Die Anstriche wurden auf unterschiedliche Prüfkörper aufgebracht. Um möglichst reale Verhältnisse darzustellen, dienten als Träger der Anstriche Schallschutzwand-Prüfkörper. Zusätzlich wurden Prüfkörper verwendet die geeignet für eine ISO-Normmessung der photokatalytischen Aktivität waren.

7.1 Voruntersuchungen

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität realer Schallschutzwand-Prüfkörper wurde zunächst eine entsprechende Messzelle entwickelt und konstruiert. Das Durchfluss-Funktionsprinzip aus der ISO-Norm wurde dabei übernommen, die Geometrie der Messzelle wurde den Schallschutzwand-Prüfkörpern angepasst. In Vorexperimenten wurde die Eignung der Messzelle zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von beschichtete Schallschutzwand-Prüfkörpern gezeigt. Hierbei wurden die wesentlichen Parameter der Messung, Lichtintensität und das Durchflussvolumen variiert, um das Verhalten des Messaufbaus zu studieren und optimale Messbedingungen zu ermitteln. In einer weiteren Reihe von Vorexperimenten wurden drei Anstriche, die einen TiO₂-Katalysator enthielten auf ihre generelle Eignung für das Forschungsvorhaben untersucht. Ein wesentlicher Unterschied der Anstriche bestand in den verwendeten Bindemitteln, die eine organische (Firma STO), anorganische (Firma Keimfarben) oder eine gemischt organisch-anorganische (Firma Remmers) Basis hatten. Die drei Anstriche wurden auf Prüfkörper gemäß ISO-Norm aufgetragen und im Labor einer künstlichen Bewitterung bestehend aus Belichtung und Befeuchtung ausgesetzt, um die maximale photokatalytische Aktivität zu erreichen.

Dabei wurde festgestellt, dass nur der Anstrich mit Bindemitteln auf organischer Basis mit einfacher Belichtung und Befeuchtung aktiviert werden konnte. Die anderen beiden Anstriche zeigten im Anschluss an die künstliche Bewitterung keine signifikante photokatalytische Aktivität. Die Aktivierung der Anstriche durch künstliche Bewitterung war vor allem für die beiden Anstriche mit organischen Bestandteilen im Bindemittel plausibel, da durch photokatalytischen Abbau oberer Schichten mehr Katalysatorpartikel an der Oberfläche zugänglich werden. Ob auch bei dem Anstrich mit rein anorganischem Bindemittel theoretisch ein Effekt durch künstliche Bewitterung zu erzielen gewesen wäre, konnte mangels entsprechender Literatur nicht geklärt werden, daher wurden die Experimente auch mit diesem Anstrich durchgeführt. Weitere Bewitterungsversuche unter Verwendung einer Bewitterungsmaschine (Weather-O-Mat) wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Kronos durchgeführt. Die Bewitterungsmaschine erzeugte eine intensivere künstliche Bewitterung nach der auch eine zufriedenstellende photokatalytische Aktivität des Anstrichs mit gemischt organisch-anorganischem Bindemittel festgestellt wurde. Basierend auf den Ergebnissen der künstlichen Bewitterung wurden zwei Anstriche, mit rein organischem Bindemittel und mit gemischt organisch-anorganischem Bindemittel für die Freilandbewitterung ausgewählt.

7.2 Hauptuntersuchungen

Die Freilandbewitterung fand an zwei Standorten statt. Der verkehrsbelastete Versuchsstandort befand sich an der BAB 61, während das weitgehend verkehrsfreie Gelände des Fraunhofer IME den Kontrollstandort bildete. Mit den beiden ausgewählten Anstrichen wurden Prüfkörper in drei unterschiedlichen Größen beschichtet, Prüfkörper nach ISO-Norm, reale Schallschutzwand-Prüfkörper, sowie große Schallschutzwand-Prüfkörper. Letztere waren für die Messung in einer Technikums-Messkammer vorgesehen. Die Prüfkörper wurden an den Bewitterungsstandorten in Gestellen, die von der BAST gefertigt wurden, für 24 Monate der realen Bewitterung ausgesetzt. Weitere Prüfkörper wurden vom Fraunhofer IME unter Lichtausschluss gelagert und dienten als Referenz. Die ISO-konformen Prüfkörper sowie die reale Schallschutzwand-Prüfkörper wurden während der Bewitterungszeit in regelmäßigen Abständen zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität ins Labor geholt.

Der Anstrich auf Basis organischer Bindemittel zeigte während der ersten vier Messserien für beide Prüfkörperdimensionen signifikante photokatalytische Aktivität, die während der ersten Messserien eine leicht steigende Tendenz zeigte. Die photokatalytische Aktivität war weitgehend unabhängig vom Standort. Die während der letzten Messserie ermittelte photokatalytische Aktivität der Prüfkörper war wiederum signifikant geringer. Das wurde vor allem für die ISO-konformen Prüfkörper deutlich, da hier die prozentualen Abbauraten generell geringer waren, als in der Messkammer für reale Schallschutzwand-Prüfkörper. Dieser Aktivitätsverlust war etwas deutlicher für Prüfkörper aus der Versuchsfläche und trat gleichzeitig mit der zunehmenden Verunreinigung der Prüfkörperoberflächen auf. Er wird daher auf diese Verunreinigung zurückgeführt.

Der Anstrich mit gemischt organisch-anorganischem Bindemittel zeigte für beide Prüfkörperdimensionen und beide Standorte keine signifikante photokatalytische Aktivität während der gesamten Bewitterungszeit. Offenbar wurde die in der Bewitterungsmaschine erzeugte Intensität, die zu einer photokatalytischen Aktivierung geführt hat, während der realen Bewitterung nicht erreicht.

Die zweimal durchgeführten Messungen in der Technikums-Messkammer lieferten eine qualitative Bestätigung der Messungen im Labor. Der Anstrich auf Basis organischer Bindemittel zeigte in beiden Fällen photokatalytische Aktivität, während für den Anstrich mit gemischt organisch-anorganischem Bindemittel keine Aktivität festgestellt wurde.

7.3 Schlussfolgerung

Die geplanten Ziele der Studie, die Entwicklung eines geeigneten Messverfahrens und die Überprüfung der Langzeitstabilität photokatalytischer Beschichtungen auch unter realitätsnahen Bedingungen, konnten erfolgreich erreicht werden. Der Anstrich der Fa. STO erwies sich dabei in ISO-konformen und realitätsnahen Schallschutzwand-Prüfkörpern unter verschiedenen Bedingungen photokatalytisch aktiv. Die photokatalytische Aktivität nahm allerdings mit zunehmender Verunreinigung der Prüfkörperoberfläche ab. Die Verunreinigung wirkte sich damit negativ auf die Langzeitstabilität aus. Bei der Beschichtung Firma Remmers scheint es ein Problem mit der Aktivierung der Beschichtung zu geben. Es konnte unter realitätsnahen Bedingungen keine Aktivierung erreicht werden. Es stellt sich daher die Frage nach der praktischen Anwendbarkeit der Beschichtung auf bereits bestehenden Bauwerken im Freiland, wo eine in-

tensive Aktivierung, wie sie unter bestimmten Bedingungen im Labor möglich war, nicht anwendbar ist.

8 Literatur

- BAUM: Stickoxidbelastungen an Straßen unter dem Einfluss besonderer verkehrlicher Ereignisse, FGSV/BMVBW Forschungsberichte Heft 1032, BMVBS, 2010
- BEELDENS: Environmental Friendly Concrete Pavement Blocks: Air Purification in the Centre of Antwerp, 8th International Conference on Concrete Block Paving, San Francisco, 2006
- BImSchV: Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (39. BImSchV) vom 2. August 2010, 2010
- de BUHR: Untersuchungen zur Eignung von TiO₂ zur photokatalytischen Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen, Dissertation, Universität Hannover, 2005
- CASSAR: Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air, MRS Bulletin, May 2004
- CASSAR: Sonnenlicht als Bautenschutz – Mineralische Bindemittel und Fotokatalyse. Betonwerk und Fertigteil-Technik, 2005, 71, Nr. 1, Seite 10-16.
- CASSAR, PEPE, TOGNON, GUERRINI, AMADELLI: White Cement for Architectural Concrete, Possessing Photocatalytic Properties, 11th Int. Congr. on the Chemistry of Cement (Durban, 2003)
- DIEGMANN; HARTMANN: Vergleich von berechneten Luftschadstoffbelastungen mit gemessenen Luftqualitätsdaten im Straßenraum, Zeitschrift Immissionsschutz, 2. 2006
- DÜRING, BÄCHLIN, DÜNNEBEIL, ELLNER, FRIEDRICH, SCHAEFER, SCHÖNEFELD: Tendenzen der NO₂-Belastung im Land Brandenburg von 1997 bis 2020, Zeitschrift Immissionsschutz, 2010
- F.C. Nüdling Betonelemente GmbH + Co. KG, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytisches Pflaster, Abschlussbericht, Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), 2010
- GÖRGEN, LAMBRECHT: Hohe Stickstoffdioxidbelastungen, Können die NO₂-Luftqualitätsgrenzwerte im Jahr 2010 eigenhalten werden? Zeitschrift Immissionsschutz, 2008
- GUERRINI, Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO_x monitoring results, Construction and Building Materials, 27, 2012
- Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg (IFEU): Zukünftige Entwicklung der NO₂-Emissionen des Verkehrs und deren Auswirkung auf die Luftqualität in baden-württembergischen Städten, Im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg, Heidelberg 2007
- ISO 22197-1: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials – part 1: removal of nitric acid, 2008
- JUSCHKUS: Superzweig TiO₂ – Umweltschutz mit Nanotechnologie, RWK Kompetenzzentrum, http://www.rkw.de/fileadmin/media/Dokumente/Mitarbeiter/2008_MA_Superzweig-TiO.pdf, Stand: 01.10.2010
- KESSLER, SCHOLZ, AHRENS, NIEDERAU: Anstieg des NO₂/NO_x-Verhältnisses an Luftmessstationen in Baden-Württemberg zwischen 1995 und 2005, Zeitschrift Immissionsschutz, 2007
- KLARE: Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus umweltrelevanter Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO₂, Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, 1999
- LAHL: Hohe NO₂-Belastungen: Für Dieselabgase weiterhin Handlungsbedarf, Technischer Kongress VDA, 2008
- MAXIT: Untersuchungen zur luftreinigenden Wirkung des photokatalytisch ausgerüsteten maxit airfresh, 2008
- PEPE, AMADELLI, CASSAR (2004): Doped-TiO₂/Cement Matrices Photoactive Materials, Proc. Of the RILEM INT. Symp. on Environmental-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development (Koriyama, 6-7 Sept. 2004)
- PICADA (2006a): Performance Process Protocol, Growth Project GRD1-2001-40449, Workpackage 7, Deliverable 20, Version 2, achieved January 2006
- PICADA (2006b): Innovative Facade Coatings with De-soiling and De-polluting properties, Official presentation
- PICADA (2006c): Guideline for end-users, Picada Project, Growth Project GRD1-2001-40449
- RAMIREZ: Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential, 2009

- RICHARD: Wirksamkeit und Effizienz kommunaler Maßnahmen zur Einhaltung der EG-Luftqualitäts- und –Umgebungslärmrichtlinie, Kolloquium Luftqualität an Straßen 2011
- Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999
- RKW: Nanotechnologie am Bau, RWK Rationalisierungs- und Innovationszentrum der Deutschen Wirtschaft e.V. Kompetenzzentrum, Fachinfo 2010-1
- SONNTAG, SCHUCHMANN: Aufklärung von Peroxyl-Radikalreaktionen in wässriger Lösung mit strahlenchemischen Techniken“, Angew. Chem., 1991
- TioCem®: High-Tech-Zement zur Reduktion von Luftschadstoffen,
http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/7E1EA2A5-A14F-442F-803B-120D2FC2A41E/0/TioCem_Broschure10_0610.pdf
, Stand: 01.10.2010
- UBA (Umweltbundesamt): Entwicklung der Luftqualität in Deutschland, Presse-Hintergrundpapiere, Stand: Oktober 2009
- ZHONG, HAGHIGHAT: Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations, Building and Environment, Vol 91, 2016
- UBA (Umweltbundesamt): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990-2009, klassische Luftschadstoffe,
<http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm>, Stand 26.04.2011
- UBA (Umweltbundesamt): Luftqualität 2011 - vorläufige Auswertung, Presse-Hintergrundpapiere, 2012
- UBA (Umweltbundesamt): Häufig gestellte Fragen zum Thema Stickstoffdioxide (NO_x)- und Antworten darauf,
<http://www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/no.htm>, Stand 24.06.2011
- WALZ: NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO₂-Anteils, Dissertation, Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH), 2000
- WHO: Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Report on a WHO Working Group, Bonn, Germany, January 2003
- WILHELM; BÖÖK: Titandioxid und seine photokatalytischen Eigenschaften, ZI 6/2005
- YE, MO, YU, LI, HUANG: Application research on polymer cement mortar incorporated with nitrogen modified nano-TiO₂ photocatalysis material, NEW BBUILDING MATERIALS, 04 2009
- ZHOU, GUO: Preparation and photocatalytic activity of nanoparticle TiO₂ doped with iron, INDUSTRIAL CATALYSIS, Vol. 12, No. 4, Apr. 2004

Prüfung möglicher Einflüsse von Titandioxid- beschichtungen auf Betonoberflächen

FE 89.0241/2009/AP

Auftraggeber: Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt)

Institut für Bauforschung Aachen - RWTH-Aachen University

Schinkelstr. 3

D-52062 Aachen

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Raupach

Dipl.-Ing. Robert Schulte Holthausen

Abschlussbericht

September 2014

Inhalt

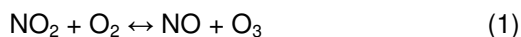
Zusammenfassung	1
1 Einleitung und Hintergrund	1
1.1 Photokatalytische Reaktionen von Titandioxid.....	1
1.2 Der Einfluss von Salpetersäure und Stickstoffdioxid auf Beton	2
2 Versuchsaufbau	2
2.1 Probekörper.....	3
2.2 Bewitterung.....	3
2.2.1 Bewitterungskammer und -klima	3
2.2.2 Bestrahlung	4
3 Untersuchungen	5
3.1 Bewitterungsparameter	5
3.1.1 Klima und die Stickstoffdioxidkonzentration	5
3.1.2 Bestrahlung	5
3.2 Untersuchung der Probekörper	5
3.2.1 Abreißfestigkeit.....	5
3.2.2 Wasseraufnahme	6
3.2.3 Messungen mittels einseitiger NMR.....	6
3.2.4 Farbmessungen.....	6
3.2.5 Auf- und Durchlichtmikroskopie.....	6
4 Ergebnisse	7
4.1 Messung der Bewitterungsparameter	7
4.1.1 Klima- und Stickstoffdioxidkonzentration.....	7
4.1.2 Bestrahlungsmessung	7
4.2 Untersuchung der Probekörper	8
4.2.1 Abreißfestigkeit.....	8
4.2.2 Wasseraufnahme	8
4.2.3 NMR-Messungen.....	9
4.2.4 Farbmessungen.....	10
4.2.5 Mikroskopaufnahmen	11
5 Diskussion	18
6 Literaturverzeichnis	20

Zusammenfassung

Die Modifizierung von Betonoberflächen mit Titandioxid stellt eine Möglichkeit dar, der steigenden verkehrsbedingten Luft-Belastung durch Stickoxide entgegenzuwirken. Bei der durch ultraviolette Strahlung (UV) angeregten Aktivierung von Titandioxid werden unter anderem Stickoxide aus der Luft abgebaut und an der Betonoberfläche gebunden. Es ist hierbei denkbar, dass die entstehenden Reaktionsprodukte Beton angreifen und bei einer höheren Konzentration den Zementstein anlösen. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde der Einfluss von Titandioxidbeschichtungen und ihrer photokatalytischen Aktivität auf Betonoberflächen untersucht. Hierfür wurden Betonplatten mit vier kommerziell erhältlichen photokatalytisch aktiven Titandioxid-Systemen beschichtet und für ein Jahr künstlich bewittert. Im Anschluss wurden die beschichteten Betonplatten auf Veränderungen der oberflächennahen Betonmatrix untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass bei keiner der geprüften Titandioxidbeschichtungen eine signifikante Veränderung der oberflächennahen Betonmatrix nachweisbar war. Insgesamt weisen die Ergebnisse nicht auf einen schädigenden Einfluss von Titandioxid auf die oberflächennahe Betonmatrix hin.

1 Einleitung und Hintergrund

Stickoxide sind ein natürlicher Bestandteil der Erdatmosphäre, jedoch stellen erhöhte Stickoxid-Konzentrationen ein wachsendes Problem in urbanen Gebieten weltweit dar. Die gesundheitsschädlichen Gase Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) stehen dabei in einem UV-strahlungsabhängigen Gleichgewicht mit dem ebenfalls gesundheitsschädlichen Gas Ozon (O₃) gemäß der Reaktion (1).



Die primäre Quelle für Stickoxide ist dabei Verbrennungsprozesse, insbesondere aus dem motorisierten Verkehr. In erhöhten Konzentrationen können Stickoxide, und das mit Stickstoffdioxid in Verbindung stehende Gas Ozon, zu einer Belastung für Mensch und Natur werden und insbesondere zur Reizung und Schädigungen der Lunge führen (WHO, 2003). Aus diesem Grund wird unter anderem in der 39. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissions-

schutzgesetzes (39. BimSchV) eine Begrenzung der Stickstoffdioxidkonzentration von 40 µg/m³ im Jahresdurchschnitt sowie 200 µg/m³ als maximaler Stundendurchschnitt gefordert. Die Einhaltung dieser Grenzwerte wird besonders in Ballungsräumen und an Verkehrswegen in Zukunft ein wachsendes Problem darstellen. Der Einsatz von Titandioxid-modifizierten Flächen ist hierbei eine Möglichkeit, durch Photokatalyse die Umwandlung von Stickoxiden zu weniger umweltschädlichen Produkten zu fördern (Che, 2009). Dadurch kann die Konzentration von Luftschadstoffen verringert und die Bemühung der Einhaltung der Grenzwerte unterstützt werden.

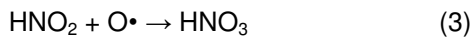
1.1 Photokatalytische Reaktionen von Titandioxid

Die photokatalytische Reaktivität von Titandioxid basiert auf seinen Halbleitereigenschaften und seiner geringen Bandlücke (Bah, 2009). Diese beträgt, je nach Modifikation des Titandioxids, zwischen 3,02 und 3,23 eV und kann somit von elektromagnetischer Strahlung unterhalb der Grenzwellenlänge von 410 bzw. 385 nm angeregt werden (Gra, 1985). Strahlung in diesem Bereich des elektromagnetischen Spektrums wird oberhalb der Wellenlänge von 380 nm als visuelle (königsblaue), unterhalb als UV-Strahlung bezeichnet und ist Teil der Global-Sonnenstrahlung. Durch Absorption eines Photons durch Titandioxid wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Es entsteht ein Elektronen-Loch-Paar. Dieses kann sich entweder unter Abgabe von Wärme sofort wieder zurück bilden, oder getrennt voneinander an die Teilchenoberfläche wandern. Dort können die Elektronen adsorbierte Moleküle reduzieren, während die Löcher an der Oberfläche adsorbierte Moleküle oxidieren (Bah, 2009). Als primäre Reaktionspartner für die photokatalytische Reaktion des Titandioxids stehen aufgrund der Verfügbarkeit vor allem atmosphärischer Sauerstoff und Wasser zu Verfügung. Die hieraus entstehenden Hydroxyl- und Sauerstoff-Radikale können sowohl Stoffe reduzieren, als auch an der Oberfläche adsorbierte Stoffe und Schadgase oxidieren und umwandeln (Che, 2009).

Bei der Messung der Wirksamkeit photokatalytischer Oberflächen wird im Allgemeinen die oxidative Wirkung des Titandioxids betrachtet. Gemäß ISO 22197-1:2007 wird die photokatalytische Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stick-

stoffdioxid sowie die Adsorption von Stickoxiden an der Oberfläche gemessen. Hierzu werden die beschichteten Oberflächen einer Strahlung von 10 W/m^2 (UV-A) sowie einer Stickstoffmonoxid-Konzentration von 1 ppm ausgesetzt. Bei der Messung werden Adsorptionseffekte, die unabhängig von der photokatalytischen Reaktion ablaufen, durch Blindmessungen (ohne UV-Einstrahlung) berücksichtigt. Da sich bei der photokatalytischen Reaktion absorbiertes Nitrit und Nitrat an der Oberfläche ansammelt, können Probekörper durch Waschen mit demineralisiertem Wasser gereinigt und so die Reaktivität wieder hergestellt werden (Byg, 2007).

Im Rahmen des Projektes wird der Einfluss von Titandioxidbeschichtungen auf Betonoberflächen unter Bestrahlung und erhöhter Beaufschlagung mit Stickstoffdioxid (NO_2) untersucht. Es wird erwartet, dass diese Bewitterung insbesondere zu einer Umwandlung von Stickstoffdioxid (NO_2) zu salpetriger Säure (HNO_2) und Salpetersäure (HNO_3) gemäß Reaktion (2) sowie die photokatalytische Oxidation von salpetriger Säure zu Salpetersäure gemäß Reaktion (3) auf Betonoberfläche führt.



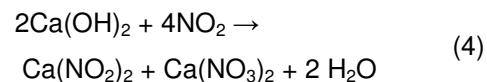
1.2 Der Einfluss von Salpetersäure und Stickstoffdioxid auf Beton

Der Einfluss saurer Medien auf Beton wurde in einer Vielzahl von Studien untersucht (Att 1988; Pav 1994; Fra 1999). Ein häufig auftretender Schadensmechanismus stellt hierbei die biogene Schwefelsäurekorrosion dar. Diese führt insbesondere bei schlecht oder nicht belüfteten Abwasserbauten zu erheblichen Schäden an Beton und Stahlbeton (Taf, 2007). Durch Schwefelsäure entsteht ein lösender sowie treibender Angriff, der den Zementstein anlässt und zu strukturellen Veränderungen und infolge dessen zu einer vergrößerten Porosität des Zementsteins (Att, 1988) und verringerten Festigkeit des Betons (Fra, 1999) führt. Der Angriff geht dabei von der beaufschlagten Oberfläche aus und setzt sich infolge von Transportprozessen des sauren, flüssigen Mediums in das Betoninnere fort (Pav, 1994).

Von einer Schädigung aufgrund des Angriffs von Salpetersäure auf Beton wird im Vergleich zum Angriff durch Schwefelsäure seltener berichtet. In (Kei, 1987) werden die Folgen eines Angriffs von

Beton durch konzentriertes N_2O_4 sowie Salpetersäure innerhalb einer industriellen Anlage beschrieben. Aufgrund der hierbei entstandenen, außergewöhnlichen Belastung traten großflächige Betonabplatzungen sowie stark beschleunigte Betonstahlkorrosion auf. Von einer Instandsetzung der Konstruktion wurde hier abgesehen, vermutlich auch aufgrund der ausgeprägten Schädigung. In (Pav, 1994) wurde der zeitliche Korrosionsfortschritt verschiedener Säuren an Zementleim im Labor untersucht. In den Ergebnissen werden unter anderem Korrosionstiefen von über einem Zentimeter nach etwa 100 Tagen Lagerung in Salpetersäure (1 Mol/Liter) berichtet.

Zusätzlich zu der Schädigung von Beton durch Säure hat das Gas Stickstoffdioxid (NO_2) in hohen Konzentrationen eine schädigende Wirkung auf Beton. Stickstoffdioxid löst sich in der hochalkalischen Porenlösung des Betons und es kommt zur Umwandlung von Calciumhydroxid zu Calciumnitrit und -nitrat (Byg, 2007) gemäß Reaktion (4).



In (Knö, 1991) wurden Betonproben mit einer stark erhöhten NO_2 -Konzentration von 600 ppm beaufschlagt. Die Betonproben zeigten, je nach w/z-Wert und Zementart, eine nitratumwandlungsbedingte Massenzunahme sowie erhöhte Nitratgehalte in der oberflächennahen Betonmatrix. Nach etwa 80 Tagen Beaufschlagung wiesen die Proben eine ausgeprägte Rissbildung auf.

Es ist bekannt, dass Stickstoffdioxid, genauso wie Salpetersäure in erhöhten Konzentrationen einen schädigenden Einfluss auf Beton haben kann. Unklar ist, ob diese Stoffe, die auch bei der photokatalytischen Reaktion von mit Titandioxidbeschichteten Betonoberflächen anfallen, in einer so hohen Konzentration entstehen, dass eine Schädigung des Betons auftritt.

2 Versuchsaufbau

Im Rahmen des Forschungsprojektes FE 89.0241/2009/AP – „Prüfung möglicher Einflüsse von Titandioxidbeschichtungen auf Betonoberflächen“ wurden vier verschiedene, kommerzielle Titandioxidbeschichtungsstoffe auf Beton appliziert und für insgesamt ein Jahr unter einer künstlichen Atmosphäre mit erhöhtem Stickstoff-

dioxidgehalt und unter Bestrahlung bewittert. Im Anschluss wurden die beschichteten Probekörper auf Veränderungen der oberflächennahen Betonstruktur durch optische, mechanische und bauphysikalische Methoden untersucht.

2.1 Probekörper

Für die Grundkörper wurde ein Beton gemäß (Bun, 1996), Abschnitt 5.4 gewählt (w/z-Wert = 0,6, Portlandzement, Zementgehalt = 300 kg/m³, Sieblinie A/B16 gemäß DIN 1045-2:2008). Die insgesamt 16 Grundkörper mit den Abmessungen 300 x 300 x 60 mm³ wurden 7 Tage feucht und im Anschluss bei Laborklima (23 °C, 50 %-rel. LF) gelagert. Als Vorbereitung der schalglatten Betonoberfläche auf die Beschichtung wurden alle Grundkörper partikelgestrahlt. Als Beschichtungen wurden vier kommerzielle Titandioxid-Produkte auf je vier Grundkörper aufgetragen, ohne Verwendung einer Grundierung. Die Applikation erfolgte je nach Konsistenz der Stoffe mittels eines Pinsels oder einer Malerrolle. In Tab. 1 sind die vier Titandioxid-Systeme und die Auftragsmengen zusammengefasst. Nach der Applikation wurden die später bewitterten Probekörper auf eine Größe von 250 x 250 x 60 mm³ geschnitten. Die untersuchten Titandioxid-Systeme erzeugen, mit Ausnahme der Probenserie A5, keine deckende farbige Schicht. Sichtbar bleibt nach der Applikation nur ein leichter, weißlicher Schleier. Im Rahmen der mikroskopischen Untersuchungen konnte auch hier keine messbare Schichtdicke festgestellt werden. Probenserie A5 weist eine Schichtdicke von etwa 200 µm auf (Bild 24).

Proben-serien	Farbe	Binde-mittel-art	Durch-schnittli-che Appli-kations-menge	Appli-kationsart
-	-	-	g/m ²	-
1	2	3	5	6
A2	farblos	Anor-ga-nisch	52	Pinsel
A3		-	73	
A4		-	-	
A5	Weiß/deckend	Poly-mer	275	Rolle

Tab. 1: Übersicht über die untersuchten Titandioxid-Systeme

2.2 Bewitterung

Die insgesamt ein Jahr dauernde Bewitterung erfolgte innerhalb der Bewitterungskammer VENUS (Versuchseinrichtung zur naturnahen Umweltsimulation). Um die gewünschten Bewitterungsparameter dauerhaft und reproduzierbar gewährleisten zu können, wurde der Bewitterungsraum der VENUS zusätzlich durch einen Einstellbehälter sowie eine speziell angepasste LED-Bestrahlung erweitert.

Insgesamt wurden je zwei der vier Probekörper je Beschichtungsstoff innerhalb der VENUS bewittert. Dabei wurde je einer nach 180 Tagen, der zweite nach 365 Tagen Bewitterung entnommen und untersucht. Zusätzlich wurden parallel zu den acht in der VENUS bewitterten Probekörpern insgesamt acht Probekörper als Referenz bei 50 °C, ohne erhöhte Stickstoffdioxid-Konzentration oder Bestrahlung gelagert. Im Folgenden werden die in Tab. 2 angegebenen Bezeichnungen verwendet. Die angestrebten Bewitterungsparameter ergaben sich unter Berücksichtigung der Literatur zur katalytischen Aktivität (Bah, 2009; Che, 2009), sowie unter Absprache mit der dem Projekt zugeordneten Beratergruppe mit dem Ziel, eine möglichst hohe photokatalytische Reaktivität zu erreichen.

Bezeichnung	Beschreibung der Prüfbedingung
1	2
BEW	Bewitterung innerhalb der VENUS
REF	Referenzlagerung bei 50 °C
180	Bewitterung oder Referenzlagerung für 180 Tage
365	Bewitterung oder Referenzlagerung für 365 Tage

Tab. 2: Zuordnung der im Folgenden verwendeten Bezeichnungen zu den Prüfbedingungen

2.2.1 Bewitterungskammer und -klima

Die NO₂-Beaufschlagung erfolgte innerhalb eines Edelstahl-Einstellbehälters mit den Nenninnenmaßen 1300 x 700 x 700 mm³ (LxBxH), der sich innerhalb der Bewitterungskammer VENUS befand. Die Oberseite des Behälters ist mit zwei UV- und VIS durchlässigen Borofloatglasscheiben zur Bestrahlung der Proben versehen. Die zu bewitternden Proben wurden auf einem Lochblech angeordnet. Unterhalb des Lochblechs wurde das NO₂-angereicherte Gas eingeleitet

und über die gesamte Behälterfläche verteilt. Auf diese Weise wurde eine gleichmäßige Beaufschlagung aller Proben mit Gas ermöglicht. und zeigen den Bewitterungsaufbau als schematische Skizze in Ansicht bzw. als Foto in Aufsicht.

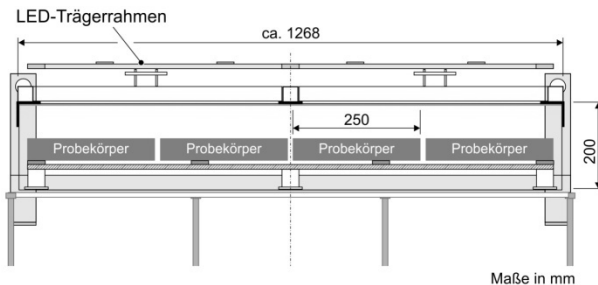


Bild 1: Schematische Darstellung des Einstellbehälters, der darin bewitterten Proben sowie der aufgesetzten LEDs im Schnitt in Ansicht

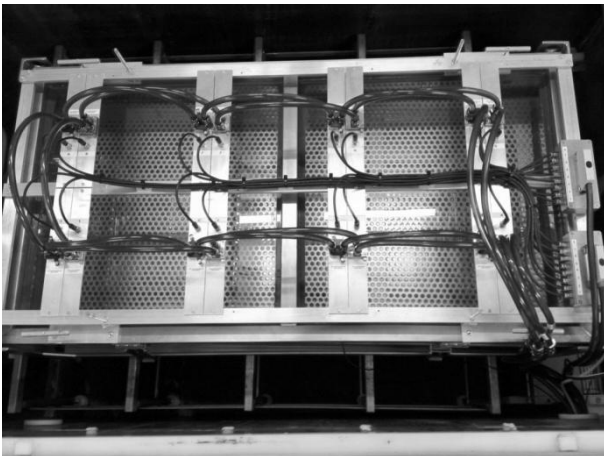


Bild 2: Einstellbehälter innerhalb des VENUS-Probenraumes mit Bestrahlungsvariante 1 in Aufsicht

Das innerhalb des Einstellbehälters angestrebte Klima wurde zunächst in der Bewitterungskammer der VENUS, außerhalb des Einstellbehälters eingestellt, von dort durch ein Rohr angesaugt und mit NO_2 reicher Luft vermischt. Die NO_2 -Konzentration wurde durch Veränderung des Mischungsverhältnisses – Außenluft zu NO_2 -Schadgas – eingestellt. Die so erreichte Atmosphäre wies neben den natürlich, in der Außenluft enthaltenen Bestandteilen eine NO_2 -Konzentration von etwa 220 ppb auf. Als Zielparame-ter wurden für den ersten Bewitterungszeitraum eine Temperatur von 50 °C, eine relative Luftfeuchtigkeit von 40 % sowie eine NO_2 -Konzentration von 220 ppb angestrebt. Für den zweiten Bewitterungszeitraum wurde die angestrebte Luftfeuchtigkeit auf einen Wert von 60 % erhöht.

2.2.2 Bestrahlung

Eine herkömmliche Bestrahlungslösung unter Verwendung einer Kombination aus Xenon-Strahlern und UV-Röhren konnte im Rahmen des Projektes nicht genutzt werden, da hierbei entweder nicht die angestrebte Strahlungsleistung erreicht werden konnte, oder ein stark ausgeprägter Infrarot-Strahlungsanteil entstand, der zu einer unkontrollierten Aufheizung des Einstellbehälters geführt hätte. Infolge dessen erfolgte die Bestrahlung der Probekörper mittels LEDs (engl.: Light Emitting Diode) in zwei aufeinander folgenden Varianten. Die Veränderung der Bestrahlung ergab sich als notwendig, da nach der Hälfte der ersten 180 Tage dauernden Bewitterung ein Schaden an den LEDs sichtbar wurde. Die über die Hälfte der ersten 180 Tage dauernde Bewitterung sowie die darauf folgenden 180 Tage erfolgten mit Bestrahlungsvariante 2.

In der ersten Bestrahlungsvariante wurden zunächst insgesamt 16 hochleistungs-Cluster-LEDs verwendet, jede mit einer Nennleistung von 30 Watt. Oberhalb jeder der insgesamt 8 Probekörper wurden je zwei LEDs außerhalb des Einstellbehälters angebracht, eine mit einer mittleren Nenn-Wellenlänge von 400 und eine mit 390 nm. Die Temperierung der LEDs erfolgte durch rückseitige Wasserkühlung. Jede der LEDs wurde durch eine eigene Gleichspannungsquelle versorgt und die Temperatur mittels eines eigenen Sensors überwacht. Beide LED-Gruppen waren so unabhängig voneinander dimmbar. Bild 3 zeigt eine LED, wie sie in Bestrahlungsvariante 1 zum Einsatz kam. Aufgrund eines technischen Defektes wurde nach den ersten drei Monaten der Bewitterung die Bestrahlung auf die Verwendung von nur noch einer hochleistungs-Cluster-LED je Probekörper umgestellt, jede mit einer Nennleistung von 30 Watt und einer mittleren Wellenlänge von 390 nm. In diesem zweiten Aufbau waren die LEDs innerhalb einer inerten Stickstoff-Atmosphäre vor Feuchtigkeit und anderen schädigenden Einflüssen geschützt und wurden rückseitig mittels eines geschlossenen Wasserkreislaufes gekühlt. Bild 4 zeigt ein LED-Gehäuse der Bestrahlungsvariante 2 nach der Herstellung. Das verwendete PMMA-Glas, durch das Licht der LEDs austrat, ist speziell für UV und für sichtbare Strahlung (VIS) durchlässig, um keine Abschwächung der Strahlungsleistung hervorgerufen zu werden. Als Zielparame-ter wurde eine Bestrahlungsstärke

von 30 W/m^2 unterhalb der Grenzwellenlänge von 390 nm angestrebt. Der Abstand zwischen zwei LEDs betrug etwa 300 mm .

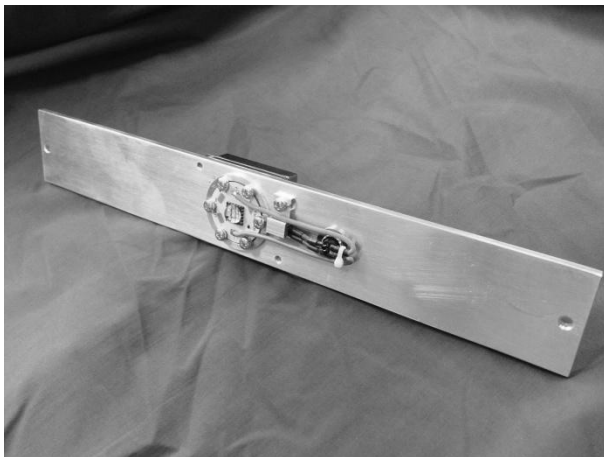


Bild 3: LED auf Aluminiumschiene in Bestrahlungsvariante 1

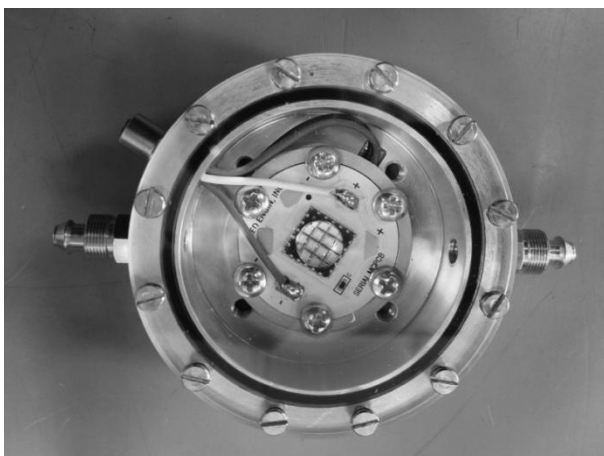


Bild 4: LED in Schutzgehäuse in Bestrahlungsvariante 2

3 Untersuchungen

Im Rahmen des Projektes wurden sowohl die Bewitterungsparameter gemessen, als auch verschiedene Messverfahren zur Erfassung von säurebedingten Schäden an Beton angewendet. Für die Untersuchung der Betonprobekörper war es von besonderer Bedeutung, Messverfahren einzusetzen, die insbesondere eine oberflächliche Schädigung des Betons sichtbar machen.

3.1 Bewitterungsparameter

3.1.1 Klima und Stickstoffdioxidkonzentration

Während der gesamten Bewitterungsdauer wurden die Klimata innerhalb der VENUS-Bewitterungskammer sowie innerhalb des Einstellbehälters überwacht. Hierfür erfolgte eine Messung der

Temperatur sowie der relativen Luftfeuchtigkeit in einem 15-minütigen Intervall.

Die Messung der NO_2 -Konzentration erfolgte am Einlass des Einstellbehälters zu Beginn sowie zum Ende der Bewitterung. Zum Abschluss der Bewitterung erfolgte eine Messung der NO_2 -Konzentration am Auslass des Einstellbehälters sowohl mit und ohne Bestrahlung als auch mit und ohne die vier bis dahin verbliebenen Probekörper. Alle Messungen wurden mittels eines Schadgasanalysators „CLD 66“ der Fa. „Eco Physics GmbH“ durchgeführt.

3.1.2 Bestrahlung

Die Messung der Strahlungsintensität erfolgte für beide in Abschnitt 2.2.2 erläuterten Bestrahlungsaufbauten mittels eines Messgerätes „Glasfaser-Spektralphotometer EPP-2000-50“ der Fa. „Stellar Net“. Der Messkopf wurde dabei jeweils innerhalb des Einstellbehälters, etwa in Höhe der Probekörperoberflächen möglichst direkt unterhalb der Strahlungsquelle positioniert. Während der Messung zeigte sich, dass die Strahlungsleistung der LEDs bei maximaler Leistung zu Verzerrungen des Messsignals in Bereichen der mittleren LED-Wellenlängen führte. Um dennoch Gesamtstrahlungsintensitäten erfassen zu können, wurden verzerrte Messbereiche in Anlehnung an Herstellerangaben sowie bei geringerer Leistung der LEDs gemessener Werte ergänzt.

Zusätzlich zu der Messung der Strahlungsintensität direkt unterhalb der LED erfolgte nach der Bewitterung eine Messung bei schrittweiser Vergrößerung des horizontalen Abstandes zwischen Messsensor und LED.

3.2 Untersuchung der Probekörper

3.2.1 Abreißfestigkeit

Im Anschluss an die Bewitterung wurde an allen Probekörpern die Abreißfestigkeit gemäß (Bun, 2003) - Teil 1, Abschnitt 3 (DIN V 18026:2006 bzw. EN 1542:1999) bestimmt. Hierfür wurden in jeden Probekörper jeweils fünf Ringnuten mit einem Nenndurchmesser von 50 mm etwa 10 mm tief gebohrt und anschließend Metallstempel mit Nenndurchmessern von 50 mm und einer Nennhöhe von 20 mm mit einem zweikomponentigen Polymethylmethacrylatkleber aufgeklebt. Die Stempel wurden mittels eines Haftzuggerätes mit einer stetig gesteigerten Last von 100 N/s abgerissen und die Kraft bei Erreichen

des Bruches dokumentiert. Zusätzlich wurde das Bruchbild bezüglich Bruchart charakterisiert – Bruchbereich, kohäsiver bzw. adhäsiver Bruch – beschrieben sowie dessen prozentuale Verteilung abgeschätzt und auf 10 % gerundet dokumentiert. Nach der Untersuchung der Abreißfestigkeit wurden Teilproben nahe des mittleren Abreißstempels für die weiteren Untersuchungen der Oberfläche entnommen.

3.2.2 Wasseraufnahme

Nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung wurden Teilproben mit den Nennabmessungen $50 \times 50 \times 10 \text{ mm}^3$ aus allen Probekörpern entnommen. Diese wurden zunächst bei 50 °C bis zur Massekonstanz (Masseänderung kleiner als $0,1 \text{ M.-%/Tag}$) getrocknet und gewogen. Im Anschluss wurden die Proben unter Atmosphärendruck in Wasser bis zur Massekonstanz gelagert und erneut gewogen. Aus dem Quotienten der Messwerte lässt sich die Menge des aufgenommenen Wassers rückrechnen.

3.2.3 Messungen mittels einseitiger NMR

Mittels Kernspinresonanz-Messverfahren (engl.: Nuclear Magnetic Resonance) können Wasserstoffprotonendichten innerhalb eines Stoffes ortsaufgelöst gemessen werden. Hierbei werden die Wasserstoffprotonen innerhalb eines definierten Magnetfeldes durch elektromagnetische Impulse zum Schwingen angeregt und das darauf folgende, abklingende Kernspin-Echosignal als einheitslose Amplitude gemessen. Durch die Amplitude kann bei zementösen Werkstoffen Rückschluss auf das in der Probe vorhandene Wasser gezogen werden (Kei, 2011). Nach Wassersättigung der zementösen Proben können so tiefenaufgelöst Unterschiede in der Porosität qualitativ gemessen werden. Einen Überblick über das Funktionsprinzip und Anwendungsmöglichkeiten der einseitigen Kernspinresonanz-Messtechnik gibt (Blü, 2008).

Im Rahmen des Projektes wurden Messungen mittels einer NMR-MOUSE PM5 (*Mobile Universal Surface Explorer*) bis zu einer maximalen Messtiefe von 2 mm durchgeführt. Hierbei wurden mittels einer CPMG-Messsequenz die Wasserstoff-Protonendichten tiefenaufgelöst in Abständen von $100 \text{ }\mu\text{m}$ in einem lateralen Messfenster von etwa $20 \times 20 \text{ mm}^2$ bestimmt. Als Messparameter wurden die in Tab. 3 gezeigten Messparameter verwendet. Für die Auswertung

der Messungen wurden je die Signale der ersten fünf Echos einer jeden Messtiefe gemittelt. Um geringe Unterschiede bei der absoluten Positionierung der Proben zu berücksichtigen, wurden die Tiefenprofile so verschoben, dass für alle Messkurven der Tiefennullpunkt bei einer Signalintensität von 10 liegt. Dieses soll die Vergleichbarkeit der Messkurven erhöhen. Die hierfür notwendige, nachträgliche Verschiebung betrug im Durchschnitt etwa $100 \text{ }\mu\text{m}$.

NMR-Messparameter			
Bezeichnung	Erläuterung	Wert	Einheit
1	2	3	4
t_E	Zeitlicher Abstand zwischen zwei Echos	0,035 ms	ms
<i>echos</i>	Anzahl der CPMG Echos	400	-
<i>aquisitiontime</i>	Messfenster je CPMG Echo	0,01 ms	ms
<i>scans</i>	Anzahl der Messwiederholungen	200	-
<i>recycle delay</i>	Wartezeit zwischen <i>scans</i>	1000 ms	ms

Tab. 3: Die im Projekt verwendeten NMR-Messparameter

3.2.4 Farbmessungen

Um farbliche Veränderungen der Probekörperoberflächen zu quantifizieren, wurden nach Abschluss der Bewitterung Farbmessungen an allen Proben mit dem Gerät „Microflash 4.0“ der Fa. „Datacolor“ durchgeführt. Das Gerät misst die Farbe mittels einer eingebauten, kalibrierten Lichtquelle und gibt den Farbton im Lab-Farbraum wieder. Hierbei werden die Farbwerte durch die drei Messwerte L^* , a^* und b^* angegeben:

- L^* gibt den Wert der Helligkeit wieder, wobei der Wert 0 einer schwarzen, der Wert +100 einer weißen Oberfläche entspricht.
- a^* gibt den Grün-Rot-Anteil wieder, wobei der Wert -150 einer grünen, der Wert +100 einer roten Oberfläche entspricht.
- b^* gibt den Blau-Gelb-Anteil wieder, wobei der Wert -100 einer blauen, der Wert +150 einer gelben Oberfläche entspricht.

3.2.5 Auf- und Durchlichtmikroskopie

Zur Feststellung von Gefügeveränderungen und –schädigung wurden mikroskopische Aufnahmen, sowohl der Probekörperoberfläche in Aufsicht, als auch in Ansicht mittels Dünnschliffen hergestellt. Für die Dünnschliffe wurden Teile der

Probekörper mit Abmessungen von etwa 20 x 20 mm² in Epoxidharz fixiert, auf eine Dicke von wenigen Mikrometern geschliffen und auf Glas-trägern fixiert.

4 Ergebnisse

4.1 Messung der Bewitterungsparameter

4.1.1 Klima- und Stickstoffdioxidkonzentrationsmessung

Eine Übersicht über die in der Bewitterung erreichten Klimawerte und NO₂-Konzentration sind in Tab. 4 wiedergegeben. Der relative Feuchtegehalt wurde unter Berücksichtigung der Temperatur sowie unter Annahme eines Luftdrucks von 1013 hPa in einen absoluten Feuchtegehalt umgerechnet. Die gemessenen Temperaturen liegen im Mittel leicht unter den angestrebten 50 °C, die rel. Luftfeuchtigkeiten liegen etwas über den angestrebten 40 bzw. 60 %. Die NO₂-Konzentration zeigt nach Abschluss der Bewitterung einen leicht geringeren Wert als die angestrebten und zu Beginn eingestellten 220 ppb. Tab. 5 zeigt die Ergebnisse der Konzentrationsmessung am Ausgang des Einstellbehälters. Da die Untersuchung zum Ende der zweiten Bewitterungsperiode durchgeführt wurde, lagen während der Messung noch vier der anfangs insgesamt acht mit Titandioxid beschichteten Probekörper innerhalb des Einstellbehälters.

Bewitterungsparameter			Bewitterungszeitraum in d	
			1 - 180	181 – 365
1	2	3	4	5
Temperatur	°C	Soll	50	50
		Ist	49,0	47,6
		SD	2,2	1,1
rel. Luftfeuchte	%	Soll	40	60
		Ist	44,5	62,3
		SD	4,4	5,1
absoluter Wassergehalt	g/kg _{trockene Luft}	Ist	33,8	44,7
NO ₂ Konzentration	ppb	Soll	220	
		Ist	213	
Soll	Sollwert			
Ist	Erreichter Ist-Wert als Mittelwert			
SD	Standardabweichung			

Tab. 4: Erreichte Werte der zwei Bewitterungsperioden, sowie Messwert der NO₂-Konzentration nach Abschluss der Bewitterung

	Stickoxid	Bestrahlung an	Bestrahlung aus
		Konzentration in ppb	
1	2	3	4
Vier Probekörper	NO	47	0
	NO ₂	139	164
	NO _x	186	164
keine Proben	NO	48	5
	NO ₂	162	210
	NO _x	210	215

Tab. 5: Stickoxid-Konzentrationen bei verschiedenen Prüfkonzellationen

Die Messungen zeigen sowohl eine verringerte Gesamt-Stickoxidkonzentration bei Lagerung der vier Probekörper im Einstellbehälter, als auch eine Verschiebung der Konzentrationen der Stickstoffverbindungen vom Di- zum Monoxid.

4.1.2 Bestrahlungsmessung

Die Messung der Bestrahlungsstärke der LEDs erfolgte für den ersten Bestrahlungsaufbau vor Beginn der Bewitterung. Die in Ebene der Probekörperoberflächen, direkt unterhalb der LED gemessenen Lichtspektren (durchgezogenen Linien), sowie die hierzu gemäß den Herstellerangaben ergänzten Lichtspektren (gestrichelte Linien) sind in Bild 5 gezeigt. Der sich aus dieser Betrachtung ergebene Strahlungsanteil unterhalb der Grenzwellenlänge von 390 nm beträgt 91 W/m².

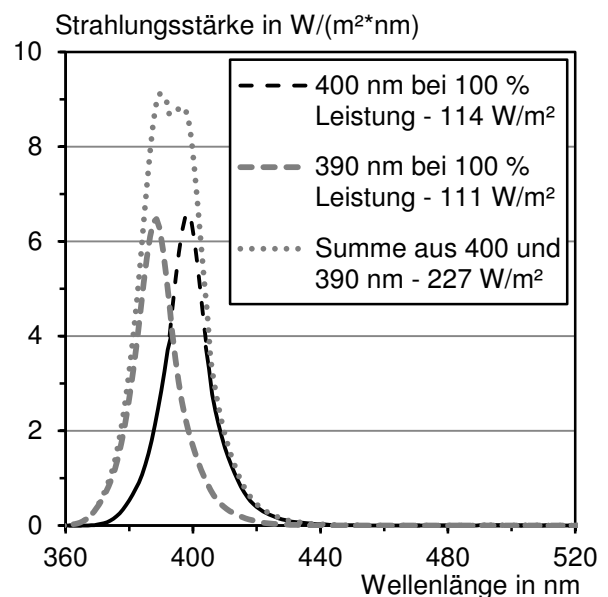


Bild 5: Lichtspektren der LEDs der ersten Bestrahlungsvariante in Probekörperebene

Nach Abschluss der Bewitterung erfolgte die Messung der Strahlungsintensität für den zweiten Bestrahlungsaufbau. Hierbei wurde zunächst die

Gesamtintensität einer LED der mittleren Wellenlänge 390 nm bei 50 und 100 % Leistung gemessen. Die Ergänzung des Lichtspektrums bei 100 % Leistung erfolgte wie zuvor in Anlehnung an Herstellerangaben sowie Messwerte bei geringerer Intensität. Bild 6 zeigt das Lichtspektrum einer der acht LEDs in Probekörperebene direkt unterhalb der LED. Die Gesamtstrahlungsintensität unterhalb der Grenzwellenlänge von 390 nm beträgt 58 W/m^2 . Die Messung der Strahlungsintensität bei Vergrößerung des horizontalen Abstandes zwischen Messsensor und LED ergab die in Bild 7 gezeigten Intensitätsverlauf.

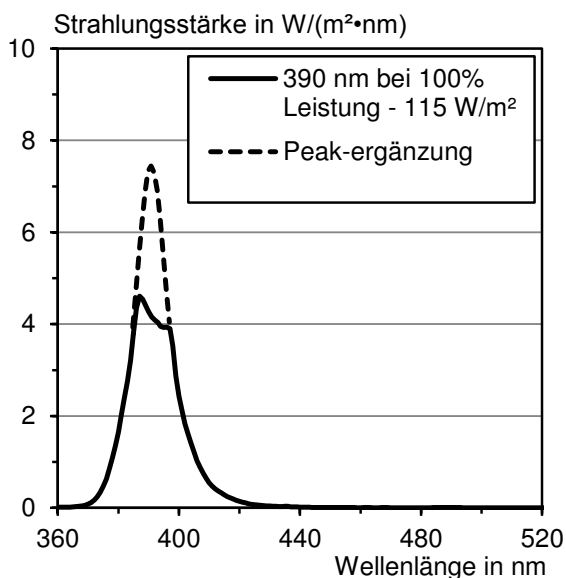


Bild 6: Messung der Strahlungsintensität der zweiten Bestrahlungsvariante

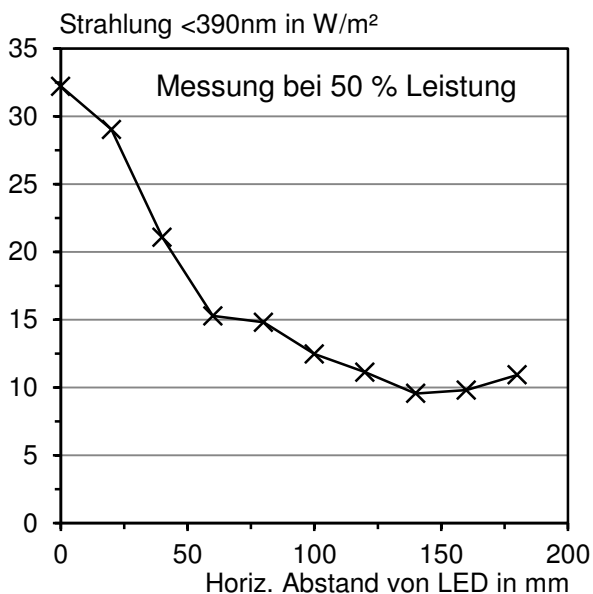


Bild 7: Messung der Strahlungsintensität einer LED in Abhängigkeit des horizontalen Abstandes bei etwa 50 % Leistung

4.2 Untersuchung der Probekörper

4.2.1 Abreißfestigkeit

Die Ergebnisse der Untersuchung der Abreißfestigkeit sind in Bild 8 zusammengestellt. Die Abreißfestigkeit liegt für alle Probekörper – bewittert und unbewittert, 180 sowie 365 Tage – im Mittel oberhalb von $1,5 \text{ N/mm}^2$ sowie als kleinste Einzelwerte über $1,0 \text{ N/mm}^2$. Die Probenserien A2 bis A4 zeigten bei allen Stempeln ein kohäsives Versagen des Betons, etwa in der halben Tiefe der Ringnut. Die Probenserie A5 zeigte sowohl kohäsives Versagen des Betons in Höhe der Ringnuttiefe als auch adhäsives Versagen der Beschichtung zum Beton und kohäsives Versagen der Beschichtung. Bilder der Probekörper vor der Bewitterung und nach der Untersuchung der Abreißfestigkeit sowie die Einzelergebnisse des Abreißversuches sind in Anhang A zu diesem Forschungsbericht dargestellt.

Für die Probenserie A2 zeigt sich ein für die 180 Tage bewitterten Probekörper verringerte Festigkeit im Vergleich zu Referenz nach 180 Tagen. Ein eindeutiger Trend des Mittels der Messwerte hinsichtlich steigender oder abnehmender Abreißfestigkeit der Beschichtungen ist nach 365 Tagen weder für die bewitterten, noch für die als Referenz gelagerten Probekörper zu erkennen.

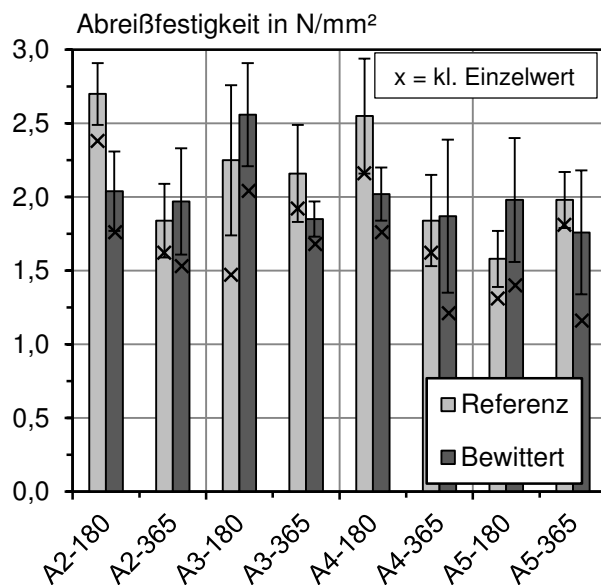


Bild 8: Ergebnisse der Abreißfestigkeit der vier Beschichtungsarten nach 180 bzw. 365 Tagen

4.2.2 Wasseraufnahme

Die Ergebnisse der Messung der Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck in Bild 9 zeigt für

alle Proben – bewittert und unbewittert, 180 sowie 365 Tage – vergleichbare Werte um 4 M.-%. Für alle Probekörperserien zeigt sich eine gleichbleibende bis leicht erhöhte Wasseraufnahme der 365 Tage gegenüber den 180 Tage bewitterten bzw. referenzgelagerten Probekörpern. Für die 365 Tage gelagerten Probekörper zeigt sich zusätzlich eine höhere Wasseraufnahme der Referenzprobekörper im Vergleich zu den bewitterten Probekörpern.

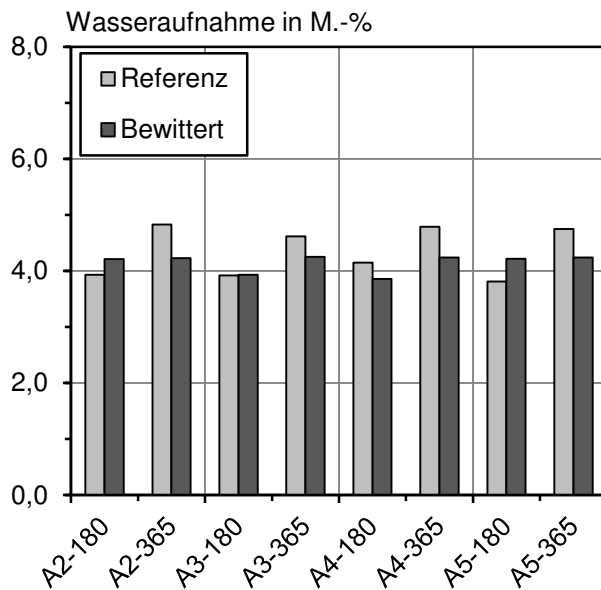


Bild 9: Messung der Wasseraufnahme nach Bewitterung bzw. Referenzlagerung

4.2.3 NMR-Messungen

Die Ergebnisse der NMR-MOUSE-Messungen sind in Bild 10 bis Bild 13 dargestellt. Hierbei wurden die jeweils ersten fünf Echo-Amplituden der CPMG-Messung gemittelt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die so erhaltenen, tiefenabhängigen Amplitudenprofile wurden zusätzlich in ihrem Tiefenprofil so verschoben, dass der Tiefennullpunkt bei einer Signalintensität von 10 liegt. Infolge dessen können die dargestellten Tiefenprofile als relativer Wassergehalt, ausgehend von der Probekörperoberfläche bei einer Tiefe von etwa 300 µm, gedeutet werden. Bei den Probenserien A2 bis A4 zeigt sich oberflächlich eine größere Signalintensität in einem Bereich von etwa 300 µm. Dieser Effekt zeigt sich sowohl bei der bewitterten, als auch bei den unbewitterten Proben. Bei der Probe A3-BEW-180 zeigen sich im Bereich zwischen 500 und 1000 µm Messtiefe im Vergleich zu den Messkurven aller anderen Probekörper leicht erhöhte Messwerte. Die Proben der Serie A5

weisen im Vergleich zu den Probenserien A2 bis A4 an der Probekörperoberfläche stark vergrößerte Amplituden bis in eine Messtiefe von etwa 500 µm auf. Die Messkurven der bewitterten Proben der Probenserie A5 zeigen zusätzlich im Vergleich zu den referenzgelagerten Proben leicht erhöhte Amplituden in diesem Bereich. Im Bereich größerer Messtiefen, insbesondere direkt hinter der Beschichtung, zeigen sich keine maßgeblichen Unterschiede zwischen den Messkurven.

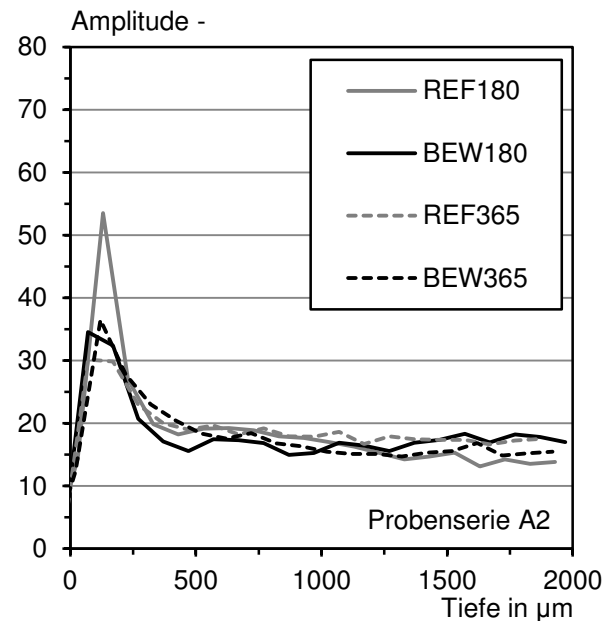


Bild 10: Über die Probekörpertiefe gemessene NMR-Amplituden für die vier Probekörper der Probenserie A2

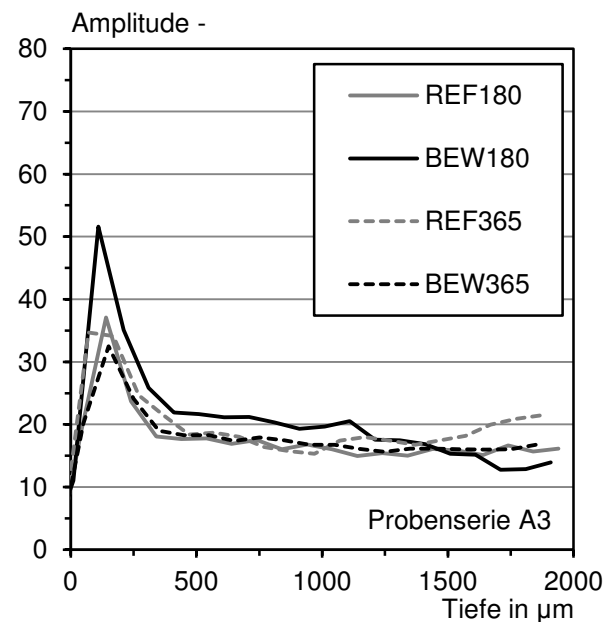


Bild 11: Über die Probekörpertiefe gemessene NMR-Amplituden für die vier Probekörper der Probenserie A3

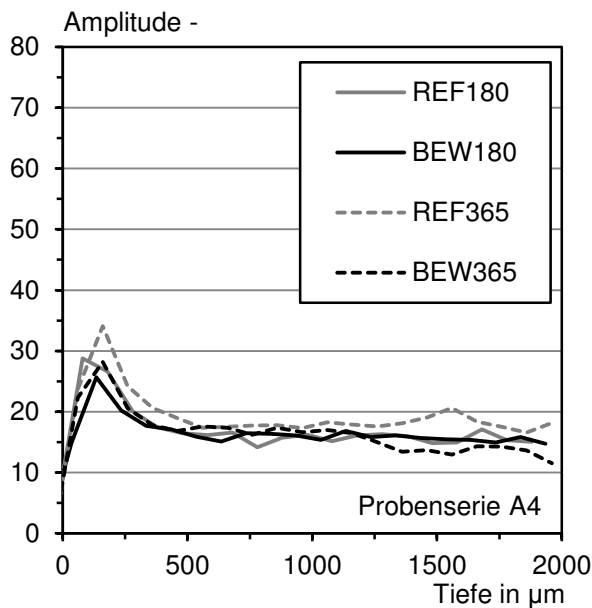


Bild 12: Über die Probekörpertiefe gemessene NMR-Amplituden für die vier Probekörper der Probenserie A4

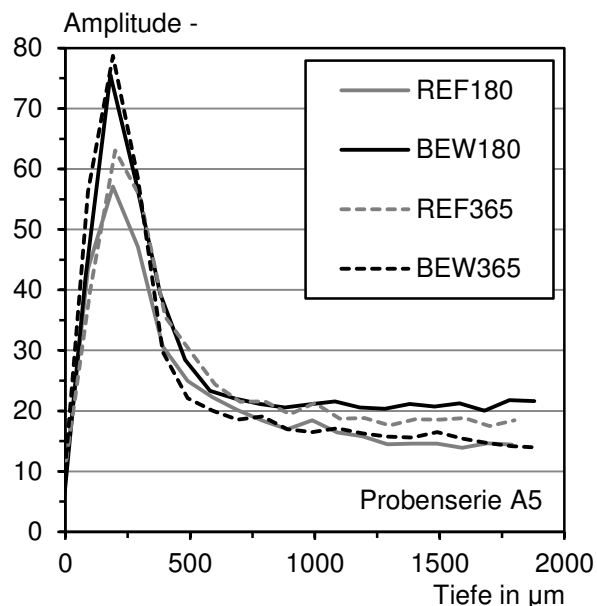


Bild 13: Über die Probekörpertiefe gemessene NMR-Amplituden für die vier Probekörper der Probenserie A5

4.2.4 Farbmessungen

Nach Abschluss der Bewitterung zeigte sich bereits bei der ersten subjektiven Betrachtung der Proben eine leichte gelbliche Verfärbung an den Referenzproben im Vergleich zu den bewitterten Proben. Es wurde versucht diese Veränderung mittels der Farbmessung zu quantifizieren.

- Die Ergebnisse des Helligkeitswertes L^* , dargestellt in Bild 14, zeigen für alle Probenserien für die bewitterten Proben einen um durchschnittlich 5 % höheren Helligkeits-

wert L^* . Zwischen den nach 180 bzw. 365 Tagen gemessenen Proben zeigt sich kein eindeutiger Trend.

- Die Ergebnisse der Messung der Grün-Rot-Anteile, dargestellt in Bild 15, zeigt für die Probenserien A2, A3, und A4 einen bei den Referenzproben im Mittel 45 % geringeren Rot-Anteil, für die Probenserie A5 einen um etwa 80 % verringerten Rot-Anteil, verglichen mit den jeweiligen bewitterten Proben. Eine Ausnahme stellt die Probe A3-180 dar, die zu diesem Zeitpunkt für die bewitterte wie Referenzprobe vergleichbare Werte zeigt. Für die Referenzproben der Serien A2, A3 und A5 zeigt sich eine zeitlich steigende Tendenz des Rot-Anteils, für die Serie A4 eine fallende Tendenz. Insgesamt weisen alle Probekörper jedoch einen vergleichsweise geringen Rot-Anteil auf.
- Die Ergebnisse der Messung des Blau-Gelb-Anteile, dargestellt in Bild 16, zeigt für alle Probenserien einen bei den Referenzproben im Mittel 65 % größeren Gelb-Anteil, verglichen mit den bewitterten Proben. Für die Referenzproben der Serien A2, A3 und A5 zeigt sich eine zeitlich steigende Tendenz des Gelb-Anteils, für die Serie A4 eine fallende Tendenz. Die Tendenz des gesteigerten Gelb-Anteils für die Referenzproben zeigte sich, wie zuvor beschrieben, bereits bei der ersten qualitativen Betrachtung der Proben nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung.

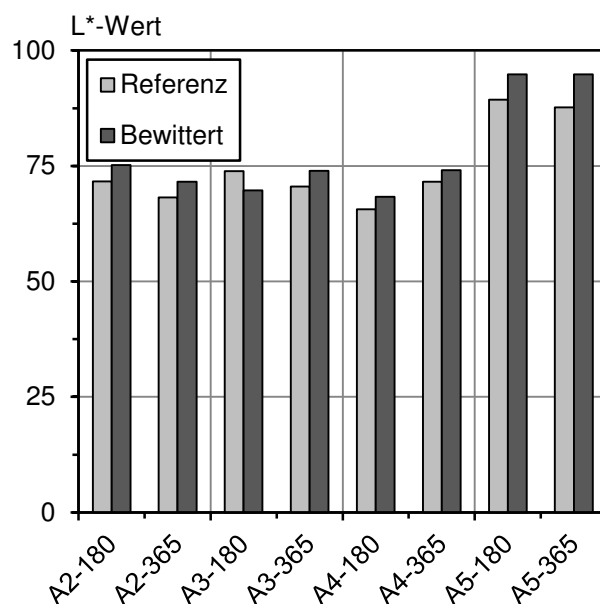


Bild 14: Ergebnisse der Helligkeits-Farbmessung nach 180 bzw. 365 Tagen

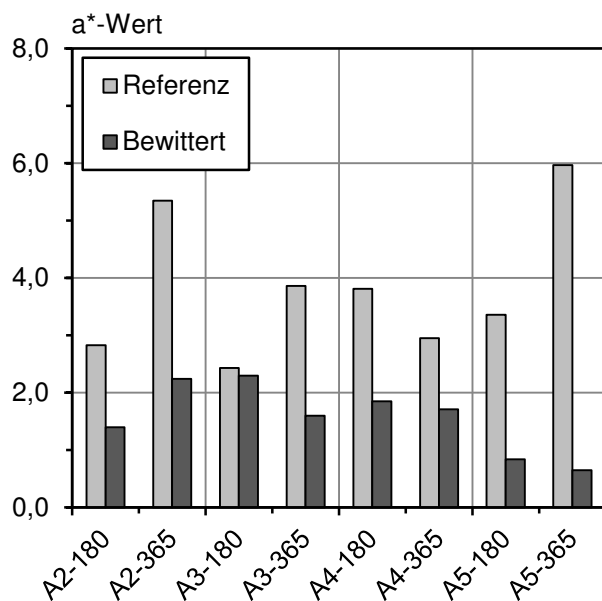


Bild 15: Ergebnisse der Grün-Rot-Farbmessung nach 180 bzw. 365 Tagen

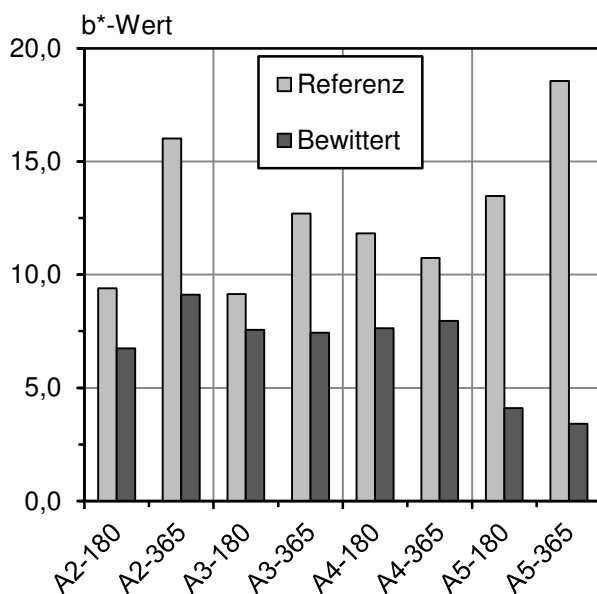


Bild 16: Ergebnisse der Blau-Gelb-Farbmessung nach 180 bzw. 365 Tagen

4.2.5 Mikroskopaufnahmen

In Bild 17 bis Bild 20 sind Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Titandioxidbeschichtungen A2 bis A5 in Aufsicht dargestellt. Bei den Probenserien A2 und A4 zeigen sich für die bewitterten Probekörper an der Oberfläche freiliegende, dunkle Zuschläge. Bei den Probenserien A2 und A3 zeigt sich ein ähnlicher Effekt für die Referenzprobekörper. In den Aufnahmen der Probenserie A5 in Bild 20 kann ein solcher Effekt aufgrund der deckenden Beschichtung nicht beobachtet werden.

Bild 21 bis Bild 24 zeigen Durchlichtmikroskop-Aufnahmen der Titandioxidbeschichtungen A2 bis A5 in Ansicht. Hierbei stellt der jeweils rechte Bildrand die Oberfläche der Betonprobekörper bzw. den Übergang von Beton zur Epoxidharztränkung dar. Für die Probekörper der Probenserie A5 zeigt sich hier die etwa 200 µm dicke Titandioxidbeschichtung. Die Dünnschliffe wurden durch Tränkung der Betonproben und anschließendes Dünnschleifen erzeugt. Da die Probenpräparation für die 180 Tage bewitterten und referenzgelagerten Probekörper zunächst als Anschliff vorgesehen war, wurden diese mit weniger farbigen Epoxidharz getränkt, wodurch bei diesen Proben die gräuliche Trübung in der Graustufendarstellung der Bilder am jeweils rechten Bildrand weit weniger ausgeprägt ist.

Farbbilder aller Mikroskopaufnahmen sind im Anhang A zu diesem Forschungsbericht dargestellt.

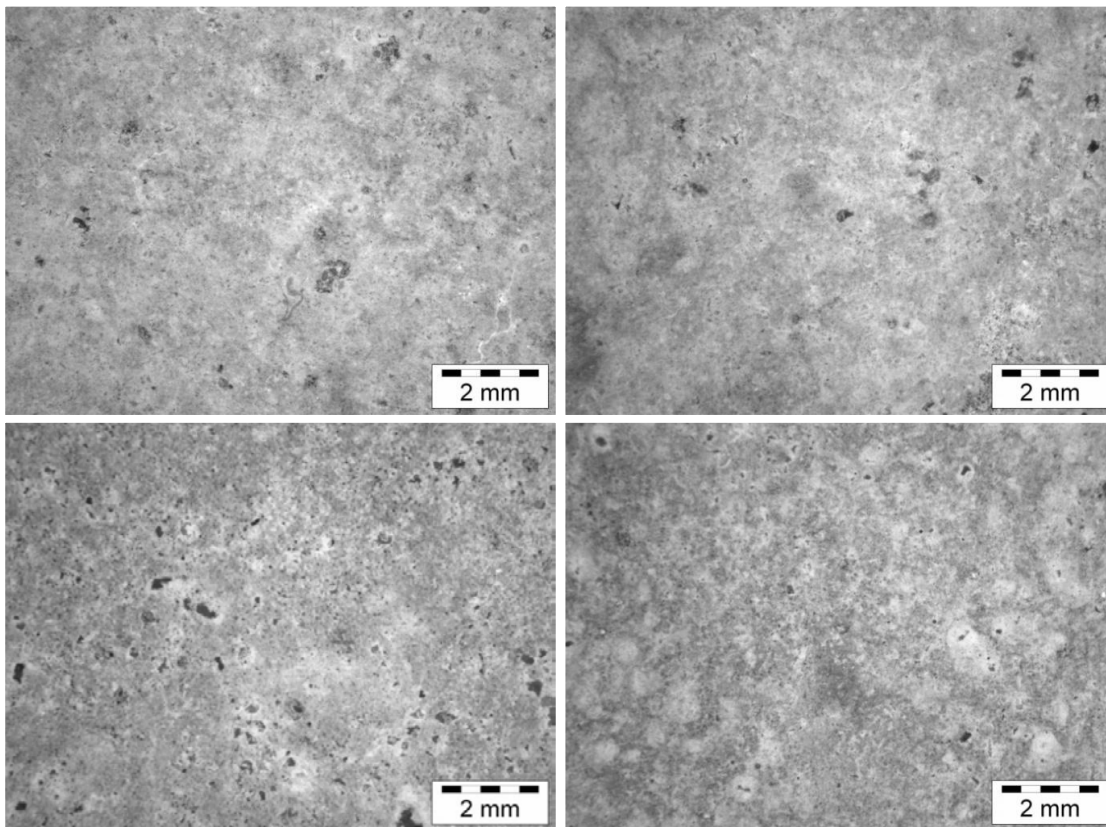


Bild 17: Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche in Aufsicht der Probenserie A2, BEW180 (links oben), REF180 (rechts oben), BEW365 (links unten) und REF365 (rechts unten)

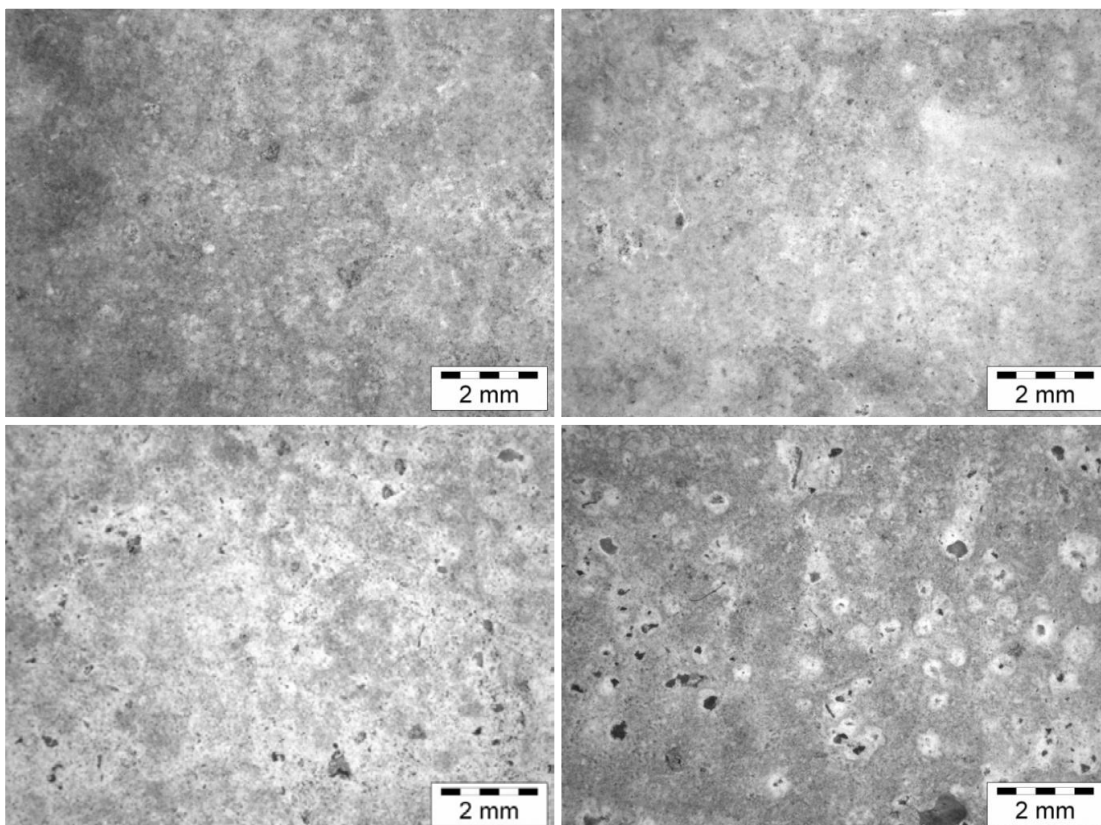


Bild 18: Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche in Aufsicht der Probenserie A3, BEW180 (links oben), REF180 (rechts oben), BEW365 (links unten) und REF365 (rechts unten)

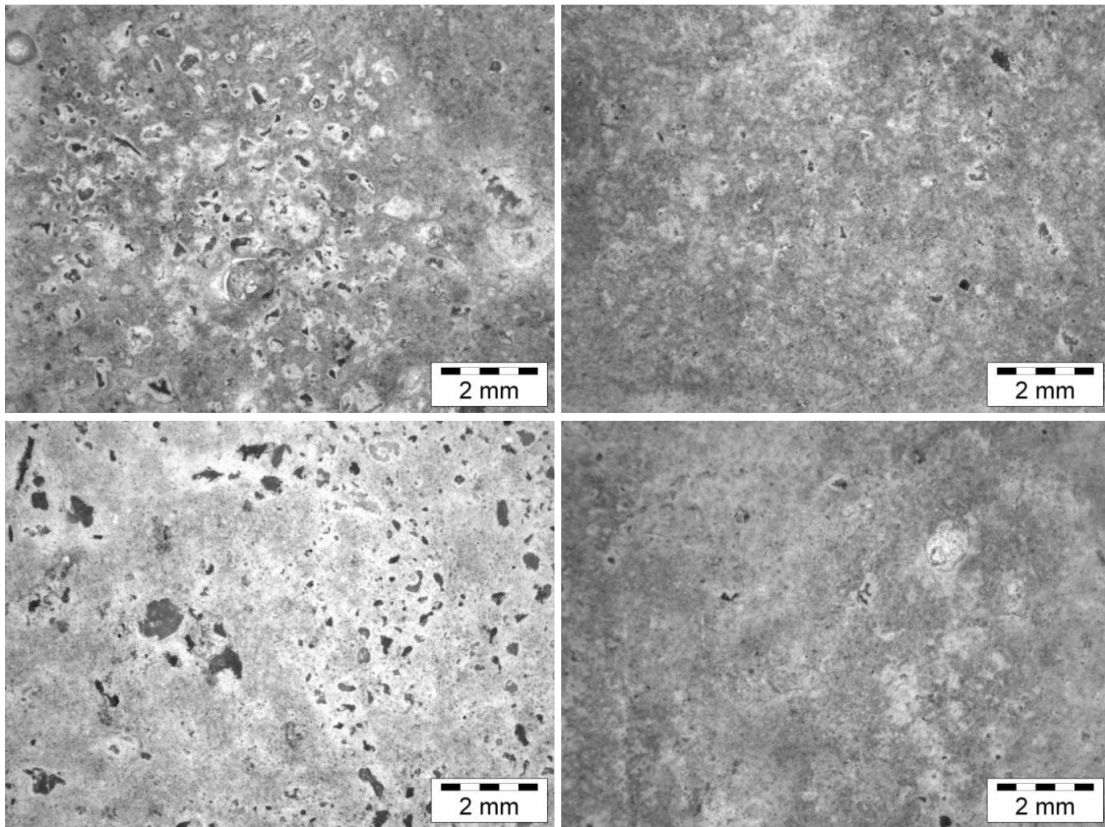


Bild 19: Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche in Aufsicht der Probenserie A4, BEW180 (links oben), REF180 (rechts oben), BEW365 (links unten) und REF365 (rechts unten)

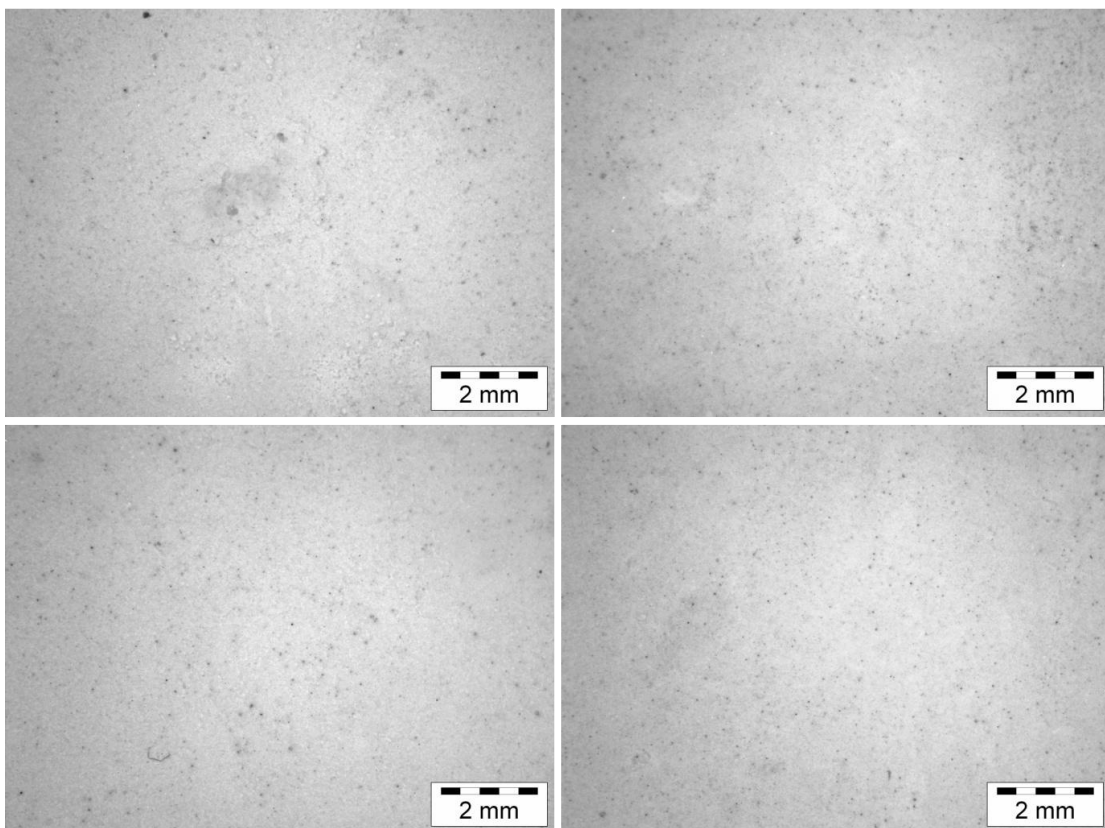


Bild 20: Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche in Aufsicht der Probenserie A5, BEW180 (links oben), REF180 (rechts oben), BEW365 (links unten) und REF365 (rechts unten)

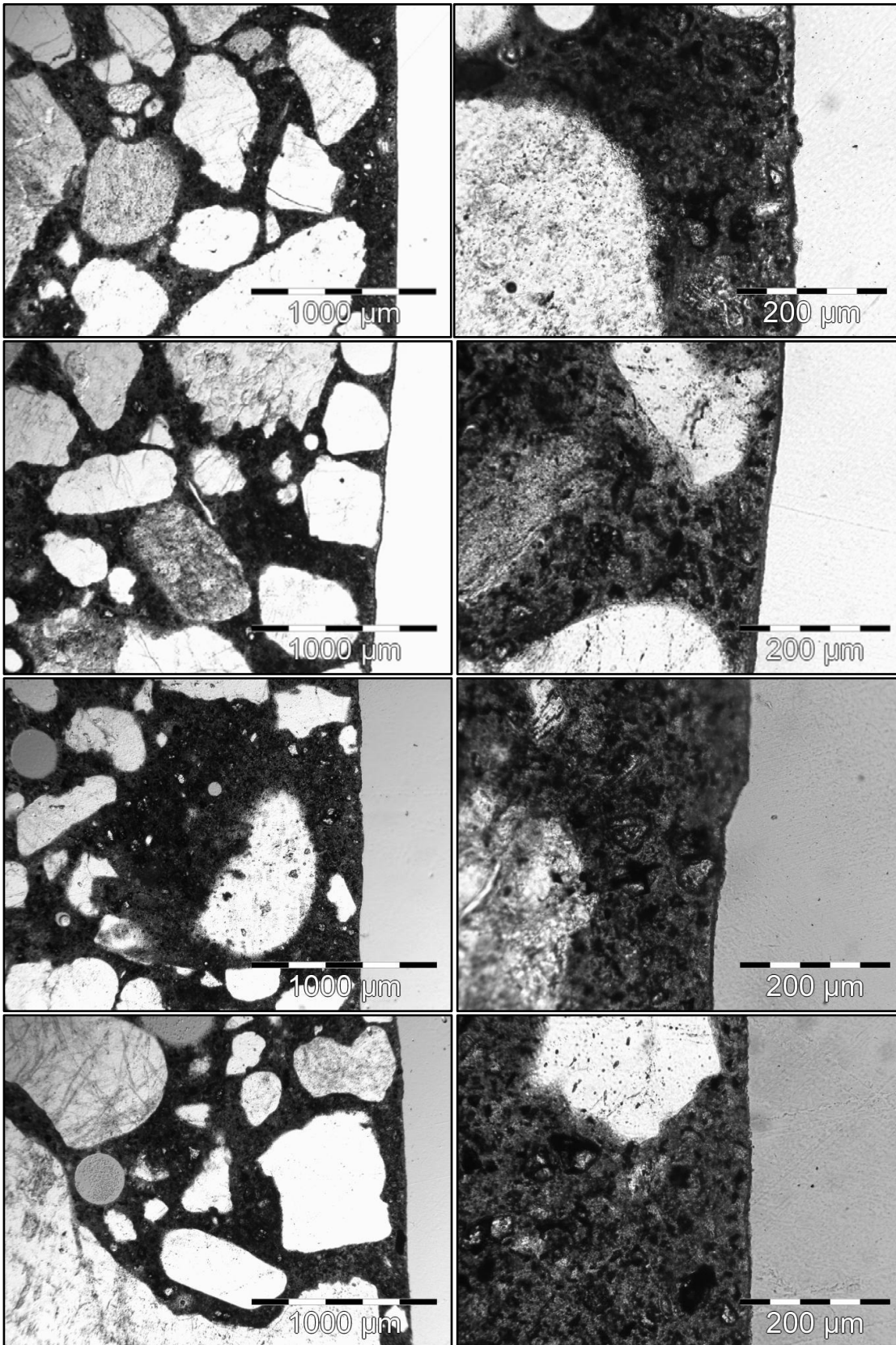


Bild 21: Durchlichtmikroskop-Aufnahmen von Dünnschliffen der Probenserie A2, BEW180 (oben), REF180 (mitte oben) BEW365 (mitte unten) REF365 (unten)

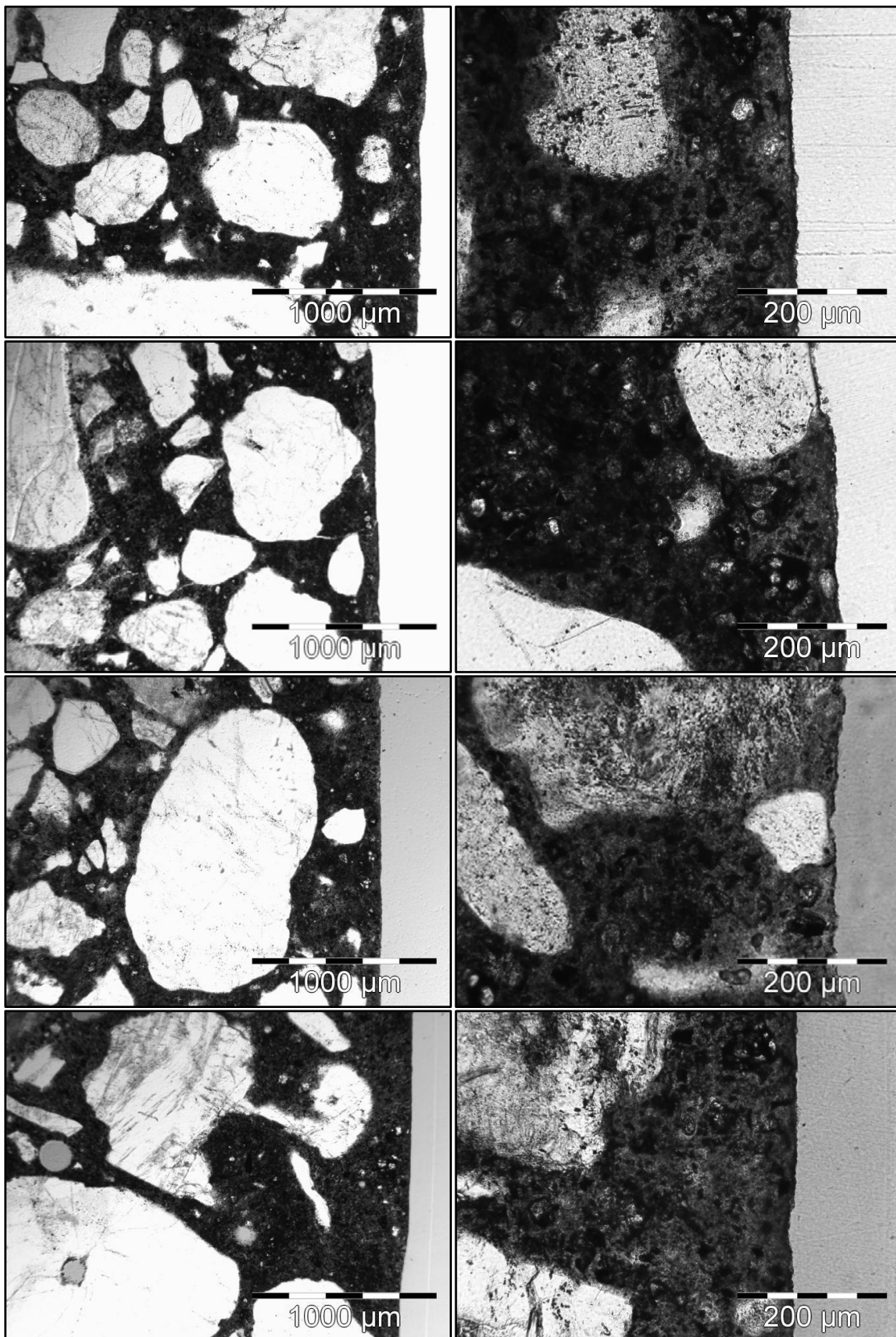


Bild 22: Durchlichtmikroskop-Aufnahmen von Dünnschliffen der Probenserie A3, BEW180 (oben), REF180 (mitte, oben) BEW365 (mitte, unten) REF365 (unten)

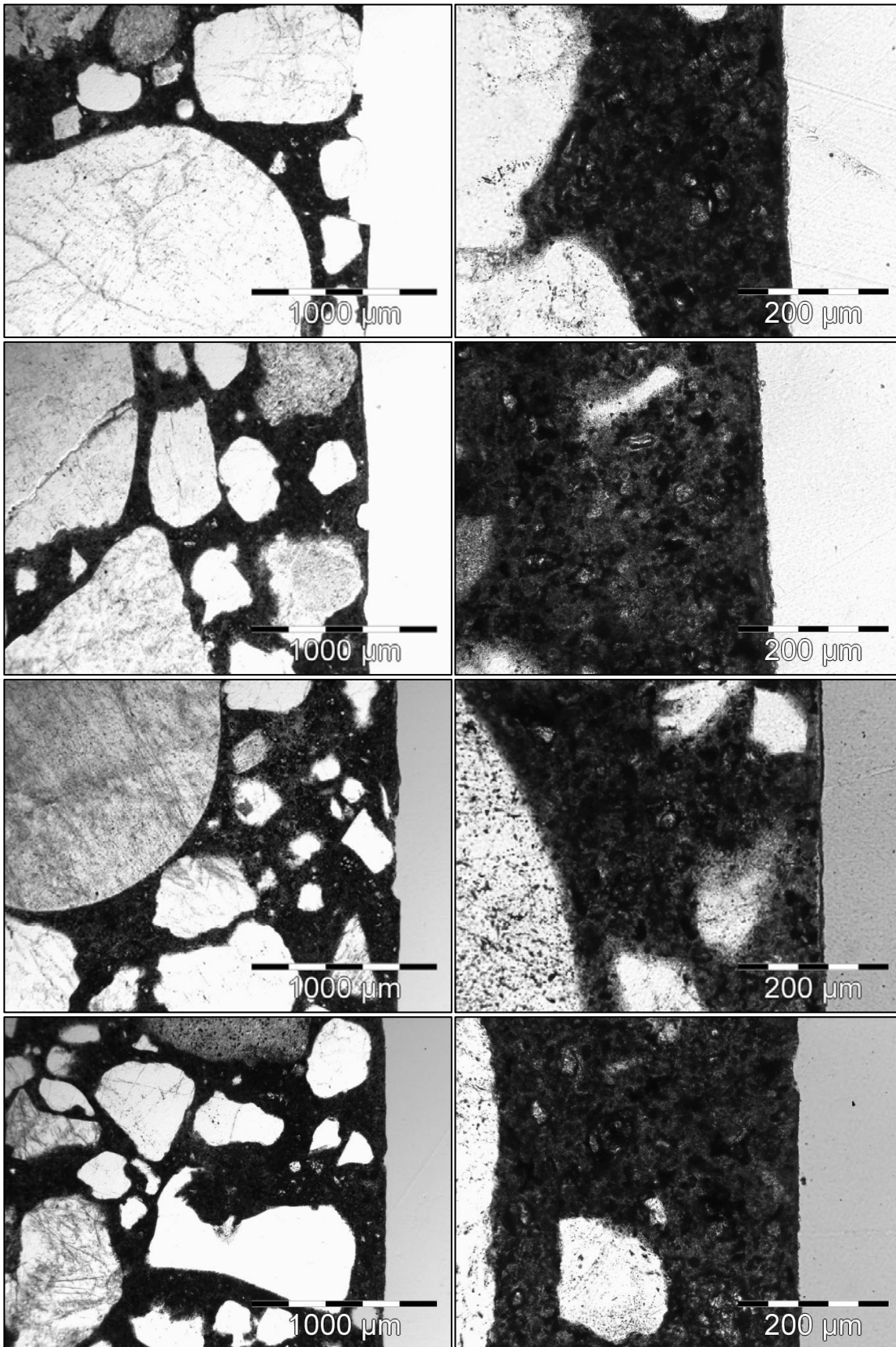


Bild 23: Durchlichtmikroskop-Aufnahmen von Dünnschliffen der Probenserie A4, BEW180 (oben), REF180 (mitte, oben) BEW365 (mitte, unten) REF365 (unten)

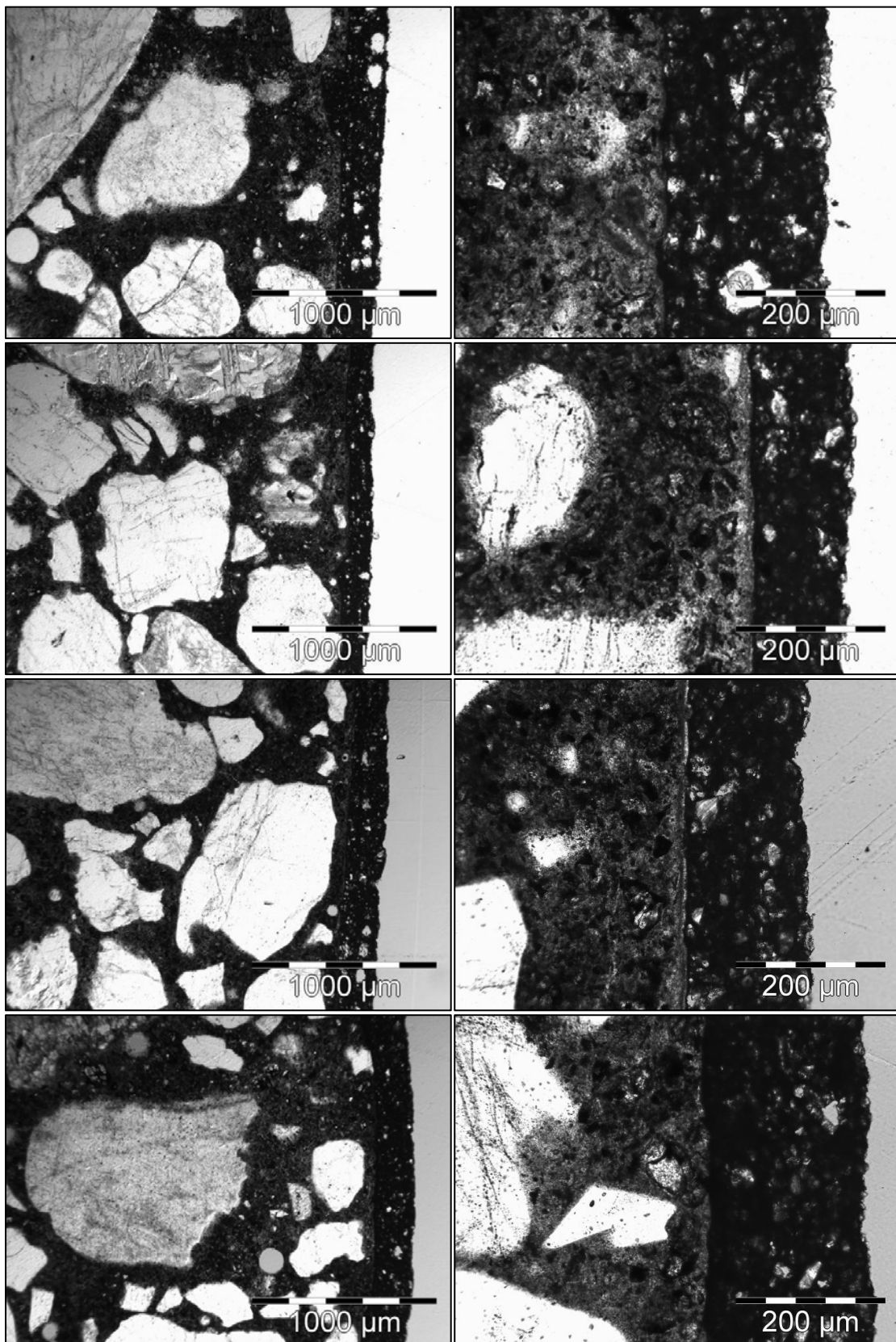


Bild 24: Durchlichtmikroskop-Aufnahmen von Dünnschliffen der Probenserie A5, BEW180 (oben), REF180 (mitte, oben) BEW365 (mitte, unten) REF365 (unten)

5 Diskussion

Im Rahmen des Projektes wurden vier Titandioxidbeschichtungen auf Betonprobekörper appliziert und für insgesamt ein Jahr in einer künstlichen Atmosphäre bewittert. Die Bewitterung wurde so gewählt, dass eine möglichst hohe photokatalytische Reaktivität erzeugt wird und damit mögliche Schadensmechanismen deutlich werden. Eine ausgeprägte Schädigung der Betonoberflächen, wie sie z. B. bei biogener Schwefelsäurekorrosion auftritt, kann nach einjähriger Bewitterung nicht beobachtet werden.

Die in Tab. 4 gezeigten Ergebnisse der Messung der Klimadaten innerhalb der Bewitterung weisen zunächst darauf hin, dass die angestrebten Bewitterungsparameter bezüglich Temperatur, Feuchte und Stickoxidbeaufschlagung den angestrebten Parametern entsprechend erreicht wurden. Abweichungen der Temperatur von durchschnittlich maximal 2,4 °C sowie Abweichungen der rel. Feuchte von durchschnittlich weniger als 4,5 % in Verbindung mit den jeweiligen Standardabweichungen können angesichts der komplexen und großdimensionierten Bewitterung als vergleichsweise gering eingestuft werden. Durch die im Rahmen des Projektes entwickelte LED-Bewitterung konnte in beiden Bestrahlungsvarianten eine Strahlungsstärke von mehr als 30 W/m² unterhalb der Grenzwellenlänge von 390 nm erzeugt werden. Dieser Wert wurde jedoch nur in der Mitte eines jeden Probekörpers, direkt unterhalb der jeweiligen LED erreicht. Die Anordnung der LEDs hinter sowohl der PMMA-Scheibe des LED-Gehäuses als auch hinter der Glasscheibe des Einstellbehälters führte dazu, dass der Strahlungskegel der LEDs eingeschränkt wurde und nur eine vergleichsweise ungleichmäßige Ausleuchtung der Probekörperoberflächen erreicht werden konnte. Es kann davon ausgegangen werden, dass in den Randbereichen der Probekörper nicht die angestrebten 30 W/m² Strahlungsintensität erzeugt werden konnten, sondern nur eine Intensität von etwa 20 W/m². Die Strahlungsintensität liegt damit jedoch immer noch etwa doppelt so hoch, wie die in Normen zur Untersuchung der Luftreinigungs-

wirkung von Titandioxid geforderten 10 W/m² (ISO 22197-1:2007).

Die Messung der Stickoxid-Konzentrationen bei verschiedenen Prüfkonstellationen – mit und ohne Probekörper sowie mit und ohne Bestrahlung – weisen sowohl auf eine Strahlungsbedingte Umwandlung von Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid und Ozon, als auch auf eine Aufnahme von Stickstoffdioxid durch den Beton hin. Bei dem Vergleich zwischen den Messungen mit und ohne UV-Einstrahlung zeigt sich, dass bei Verwendung der UV-Strahlungsquelle etwa ein Viertel des Stickstoffdioxids gemäß Reaktion (1) in Stickstoffmonoxid umgewandelt wird. Die Konzentrationen der an dieser Umwandlung ebenfalls beteiligten Reaktionspartner Sauerstoff (O₂) und Ozon (O₃) wurden nicht gemessen. Es wird jedoch erwartet, dass analog zur Entstehung des Stickstoffmonoxids auch Ozon entstanden ist. Des Weiteren zeigt sich, dass die Betonprobekörper einen Anteil des eingeleiteten Stickstoffdioxids absorbieren. Bei dem Vergleich der Stickoxid-Konzentrationen bei der Messung mit Probekörpern zu der Messung ohne Probekörper verringert sich die Stickstoffdioxid-Konzentration um etwa 25 %. Dieses deutet auf eine Absorption von Stickstoffdioxid durch die Probekörper hin. Wie in (Knö, 1991) beschrieben wird, kann die Absorption von größeren Mengen Stickstoffdioxid des Betons zu einer Schädigung der Zementmatrix führen, unabhängig von der photokatalytischen Reaktion von Titandioxid.

Das subjektive Erscheinungsbild der Probekörpern weist für keine der Beschichtungsstoffe auf eine ausgeprägte Schädigung der oberflächennahen Betonmatrix hin, wie im Falle eines ausgeprägten Säureangriffs zu erwarten wäre.

Die Ergebnisse der Abreißversuche weisen mit Mittelwerten größer als 1,5 N/mm² und kleinsten Einzelwerten größer als 1,0 N/mm² für alle Probekörper sowie durch Entstehung des Bruches im Betonuntergrund bei den Probenserien A2 bis A4 nicht auf eine oberflächennahe Schädigung der Betonmatrix hin. Die gemessenen Werte liegen höher als die maximalen Anforderungen an Oberflächenschutzsysteme für den Fassadenbereich gemäß (Bun, 2003), Teil 3, Abschnitt 4, Absatz 8.4.8 bzw. an den

Betonuntergrund vor Applikation von Beschichtungen oder Verstärkungen (Bun, 2003), Teil 3, Abschnitt 4, Absatz 2.5. Es kann zwar eine gering ausgeprägte Veränderung bei der für 180 Tage bewitterten bzw. referenzgelagerten Probenserie A2 bezüglich des Mittelwertes der Abreißfestigkeit beobachtet werden, dieser Effekt zeigt sich jedoch für die 365 Tage Proben nicht.

Die Ergebnisse der Wasseraufnahme von aus dem Oberflächenbereich der Probekörper präparierten Teilproben zeigen vergleichsweise ähnliche Werte für alle Probekörper um die 4 M.-%. Es zeigt sich ein gering ausgeprägter Trend der 365 Tage im Referenzklima gelagerten Probekörper hin zu höherer Wasseraufnahme im Vergleich zu den bewitterten Probekörpern. Eine mögliche Erklärung stellt die Umwandlung von in der Porenlösung vorhandenem Calciumhydroxid in Calciumnitrit und –nitrat dar. Dieses wird im Porengefüge des Betons gebunden und der Raum steht infolge nicht zur Wasseraufnahme zur Verfügung. Umgekehrt könnte es sein, dass eine Interaktion der referenzgelagerten Probenkörper mit anderen, zusammen im Raum eingelagerten Betonprobekörpern stattgefunden hat. Diese kann zwar nicht ausgeschlossen werden, wird jedoch für unwahrscheinlich erachtet, da solche Effekte in der Vergangenheit im Rahmen anderer Projekte nicht aufgetreten sind.

Die NMR-Messungen, mit denen bei Sättigung der Probekörper über die gemessene Amplitude tiefenaufgelöst auf Porositätsunterschiede geschlossen werden kann, zeigen keine ausgeprägten Unterschiede zwischen den referenzgelagerten und bewitterten Probekörpern. Alle Probekörper weisen im Profil an der Oberfläche (300 μm) vergrößerte Amplituden im Vergleich zum Kernbeton (1000 μm) auf. Eine Erklärung hierfür stellt die durch das Partikelstrahlen aufgeraute und infolge der Wasserlagerung benetzte Betonoberfläche dar. Bei Probenserie A3, Prüfbedingung BEW180 zeigt sich ein leicht erhöhter Amplitudenwert bis zu einer Tiefe von 1100 μm (entsprechend einer Messtiefe von der Vorderkante des Probekörpers von etwa 800 μm) in Verbindung mit einer an der Oberfläche stark vergrößerten Amplitude. Dieser Effekt entspricht von der Form her dem bei Säureangriff zu erwartenden Mess-

ergebnis, ist jedoch vergleichsweise schwach ausgeprägt und tritt ausschließlich bei diesem Probekörper auf. Ein eindeutiger Trend ist dadurch auch hier nicht zu erkennen. Die Probekörper der Probenserie A5 weisen an der Oberfläche bis zu einer Messtiefe von 500 μm stark vergrößerte Amplituden auf. Dieser Effekt ergibt sich unter Umständen aus der Kombination der Anregung des im polymeren Bindemittel des Beschichtungsstoffes vorhandenen Wasserstoffs in Kombination mit einer im Vergleich zum Beton erhöhten Wasseraufnahme des Beschichtungsstoffes. Die bewitterten Probekörper weisen hierbei die größten Amplituden auf, was durch ein verändertes Wasseraufnahmeverhalten der Beschichtung hervorgerufen worden kann. Eine mögliche Erklärung könnte die Veränderung des polymeren Bindemittels der Beschichtung durch die intensive Bestrahlung darstellen.

Durch die Messung der Farbe aller Probekörper konnte der subjektive Eindruck einer Gelbtönung der referenzgelagerten Probekörper im Vergleich zu den bewitterten Probekörpern quantifiziert werden. Eine mögliche Erklärung dieses Effektes könnte die Interaktion der Probekörper mit anderen, im Referenzklima gelagerten Betonprobekörpern darstellen. Im Gegensatz könnte auch die Bestrahlung der bewitterten Probekörper zu einer Selbstreinigung der Probekörperoberflächen geführt haben, welche bei den Referenzprobekörpern aufgrund der fehlenden Einstrahlung nicht stattfinden können.

Die Auflicht-Mikroskopaufnahmen der bewitterten Prüfserien A2 und A4 weisen im Vergleich zu den Referenzprobekörpern mit steigender Bewitterungsdauer vermehrt an der Oberfläche freiliegende Gesteinskörnung auf. Die Prüfserie A3 weist ein vergleichbares Verhalten an der Referenz, jedoch nicht an der bewitterten Probe auf. An Prüfserie A5 kann dieser Effekt aufgrund der Pigmentierung nicht beobachtet werden. Diese Veränderung der Oberfläche könnte die Folge einer oberflächlichen Schädigung durch die photokatalytische Reaktion des Titandioxids sein. Sie könnte jedoch infolge des Partikelstrahlens der Oberfläche bei der Probekörperpräparation entstanden sein. Die Durchlicht-Mikroskopaufnahmen der Dünn-

schliffe zeigen für alle Probekörper eine intakte, ungeschädigte Betonmatrix.

Einzelergebnisse der NMR-Messungen und der mikroskopischen Untersuchungen zeigen schwach ausgeprägte Effekte, die bei einer Säureschädigung des Betons zu erwarten wären. Bei keiner der Untersuchungen und für keiner der Beschichtungen zeigt sich jedoch ein eindeutiger zeitlicher Trend oder ein eindeutiger Effekt im Vergleich zu den referenzgelagerten Probekörpern.

Insgesamt weisen die Ergebnisse nicht auf eine durch die photokatalytische Reaktion von Titandioxidbeschichtungen hervorgerufene Schädigung der oberflächennahen Betonmatrix hin.

Eine zeitliche Extrapolation der Ergebnisse oder direkte Übertragung auf Realbedingungen ist aufgrund der erhöhten Belastung aus Bestrahlung und Schadgas nicht möglich. Aufbauend auf die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes empfiehlt sich eine mehrjährige Auslagerung von beschichteten Probekörpern, sowie deren Untersuchung auf Veränderung der oberflächennahen Betonmatrix im Abstand mehrerer Monate und Jahre. Hierdurch könnten die Effekte unter langzeitiger, realer Belastung beobachtet und gemessen werden.

6 Literaturverzeichnis

- (Att, 1988) Attiogbe, E.K. ; Rizkalla, S.H.: Response of Concrete to Sulfuric Acid Attack. In: *ACI Materials Journal* 85 (1988), Nr. 6, S. 481-488
- (Bah, 2009) Bahnmann, D. ; Stephan, D. ; Dillert, R. ; Engel, A. ; Amrhein, K.: Abbau von Verunreinigungen mittels photokatalytisch modifizierter Baustoffe - Prinzipien, Einflussfaktoren und Messverfahren. Weimar : F.A. Finger Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität, 2009. - In: 17. Internationale Baustofftagung, *ibausil*, 23. - 26. September 2009, Weimar, Tagungsband 2, S. 2-0865-2-0870
- (Blü, 2008) Blümich, B. ; Casanova, F. ; Perlo, J.: Mobile Single-Sided NMR. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 52 (2008), Nr. 4, S. 197-269
- (Bun, 2003) Bundesanstalt für Straßenwesen : Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten Stand 01/03
- (Bun, 1996) Bundesministerium für Verkehr – Abteilung Straßenbau „Technische Prüfvorschriften für Oberflächenschutzsysteme“, Ausgabe 1996
- (Byg, 2007) Bygott, C.E. ; Maltby, J.E. ; Stratton, J.L. ; McIntyre, R.: Photocatalytic Coatings for the Construction Industry. Bagneux : RILEM, 2007. - In: International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Florence, 2007.10.08-09, (Baglioni, P. ; Cassar, L. (Eds.)), S. 251-258
- (Che, 2009) Chen, J. ; Poon, C.-S.: Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications. In: *Building and Environment* 44 (2009), Nr. 9, S. 1899-1906
- (Fra, 1999) Franke, L. ; Oly, M.: Prüfung und Verhalten zementgebundener Mörtel und Betone gegenüber biogener Schwefelsäurekorrosion. Freiburg : AEDIFICATIO, 1999. - In: *Werkstoffwissenschaft und Bauinstandsetzen. Berichtsband zum fünften Internationalen Kolloquium*, Band I, Esslingen, Nov./Dec. 1999, (Wittmann, F.H. ; Gerdas, A. (Ed.)), S. 641-652
- (Grä, 1985) Grätzel, M. ; Rotzinger, F.P.: The Influence of the Crystal Lattice Structure on the conduction Band Energy of Oxides of Titanium(IV). In *Chemical Physics Letters*, Vol. 118, Nr. 5, 1985, S. 474-477
- (Kei, 1987) Keifer, O.: Major Damage to Concrete and Reinforcing Steel by N₂O₄ and Concentrated Nitric Acid. Detroit, Michigan : American Concrete Institute, 1987. - In: *Concrete Durability - Katharine and Bryant Mather International Conference*, Atlanta/Georgia, 27 April - 1 May 1987, ACI SP-100, Volume 2, S. 1549-1574
- (Kei, 2011) Keil, A. ; Orłowsky, J. ; Raupach, M.: Einsatz eines mobilen NMR-Sensors als zerstörungsfreies Messsystem in der Bauwerkserhaltung : Application of a Mobile NMR Sensor as a Non Destructive Measuring Tool to Conserve Buildings. In: *Bau technik* 88 (2011), Nr. 11, S. 741-748 ISSN 0932-8351
- (Knö, 1991) Knöfel, Scholl – „Einfluß von NO₂-angereicherter Atmosphäre auf zementgebundene Baustoffe; Betonwerk und Fertigteil-Technik 57 (1991)
- (Pav, 1994) Pavlik, V.: Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part I: Calculation of Corrosion Depth. In: *Cement and Concrete Research* 24 (1994), Nr. 3, S. 551-562
- (Taf, 2007) Taffe, A. ; Pohl, M. ; Roeser, W. ; Schwamborn, B.: Betonkorrosion durch Schwefelsäure an Abwasserbauwerken. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 102 (2007), Nr. 10, S. 691-698
- (WHO, 2003) Report on WHO Working Group – „Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide“ 2003

Anhang A: Farbbilder und Messwerttabellen

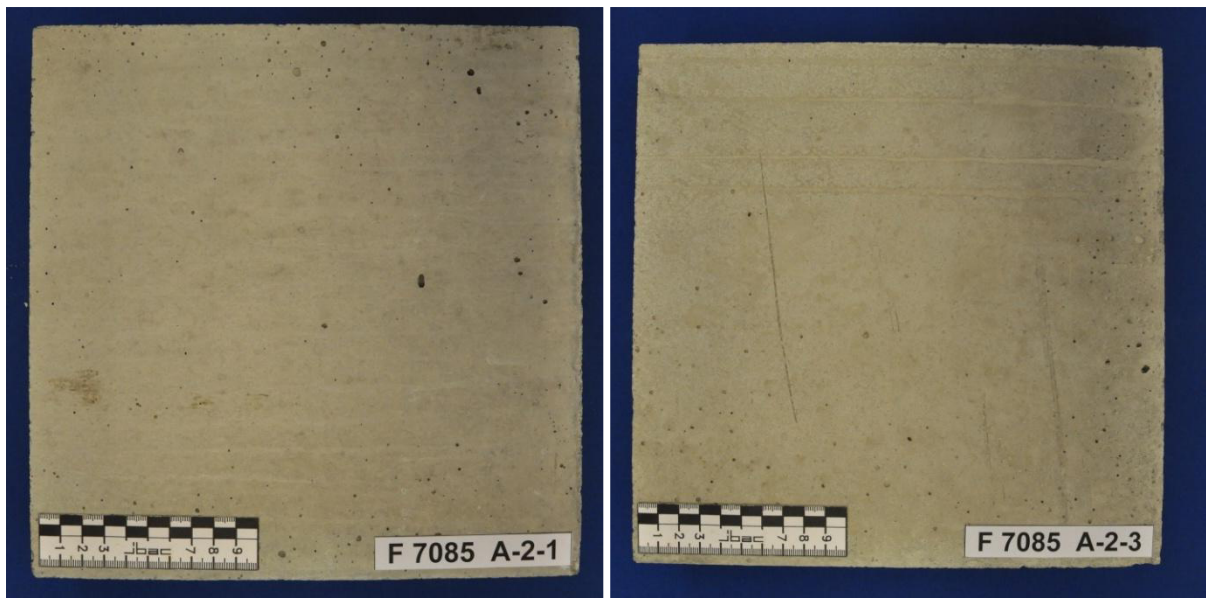


Bild A1: Probekörper A2-BEW180 und A2-BEW365 vor der Bewitterung

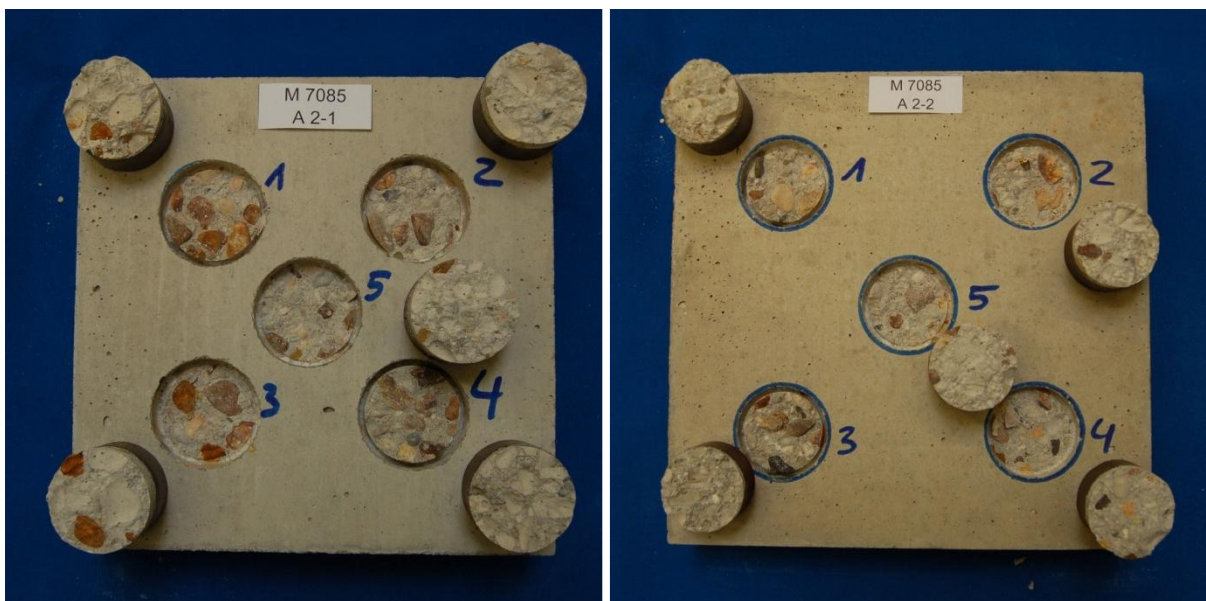


Bild A2: Probekörper A2-BEW180 (links) und A2-REF180 (rechts) nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung sowie nach dem Abreißversuch

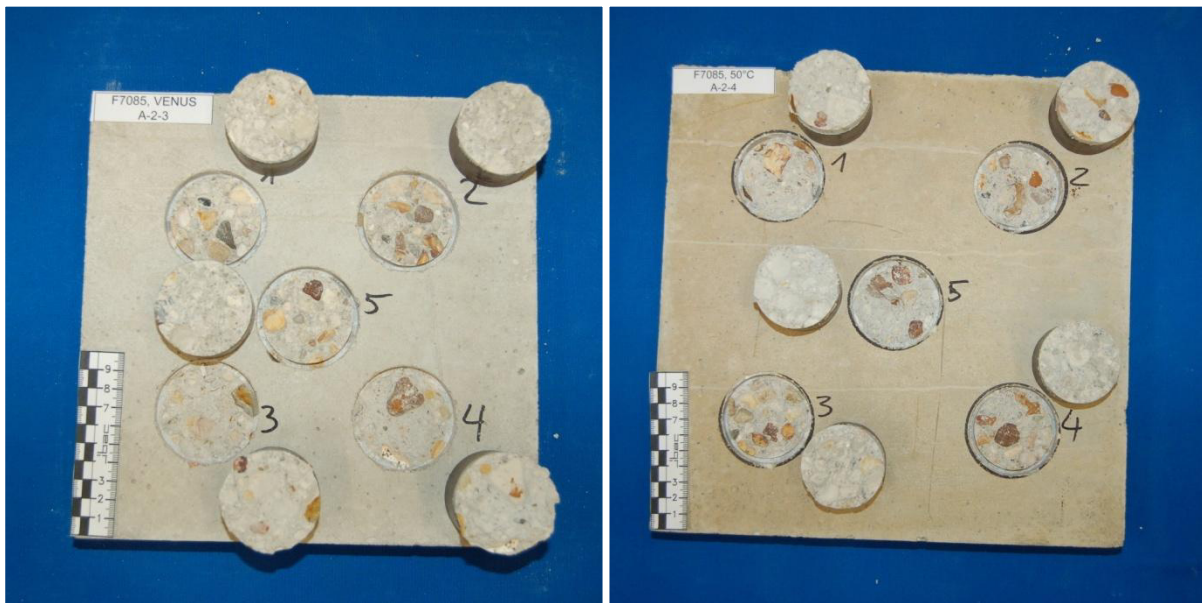


Bild A3: Probekörper A2-BEW365 (links) und A2-REF365 (rechts) nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung sowie nach dem Abreißversuch

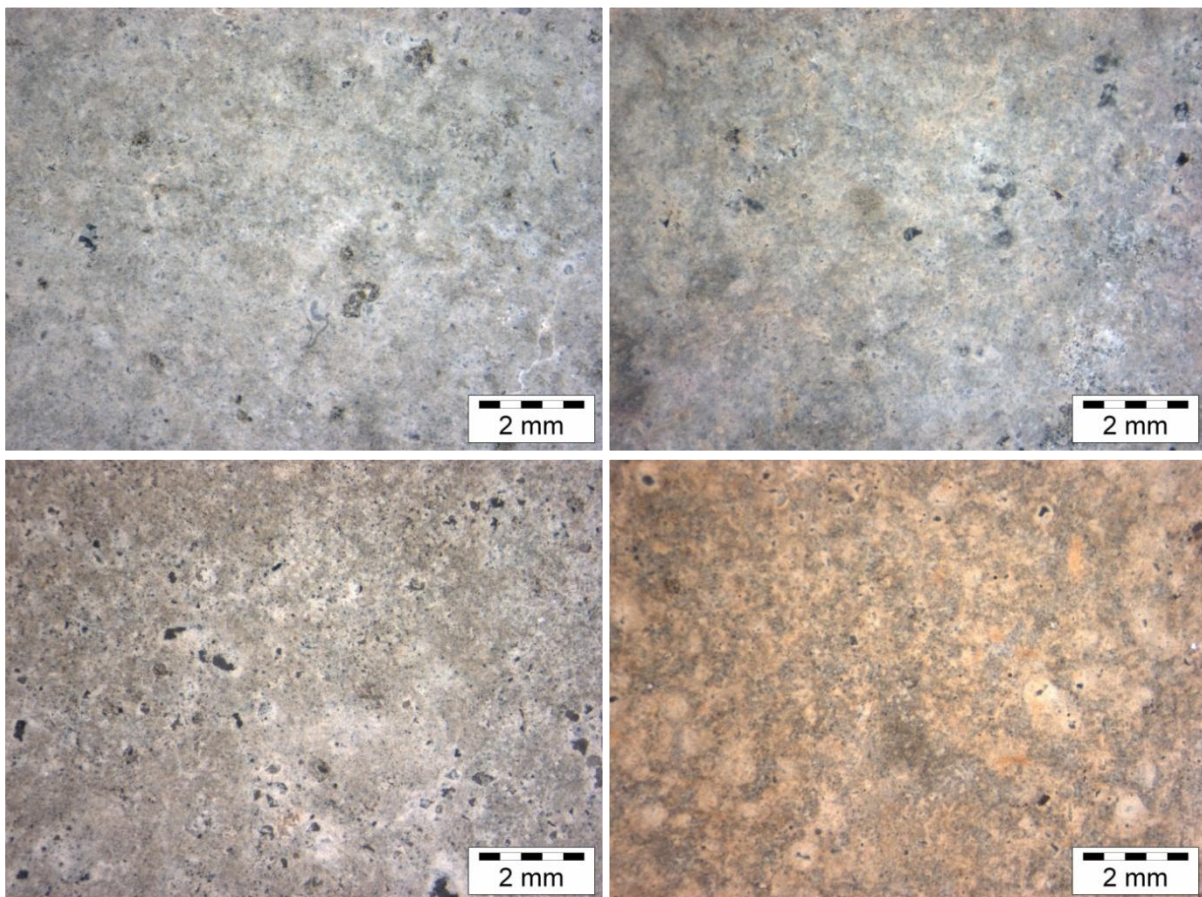


Bild A4: Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche in Aufsicht der Probenserie A2, BEW180 (links oben), REF180 (rechts oben), BEW365 (links unten) und REF365 (rechts unten)

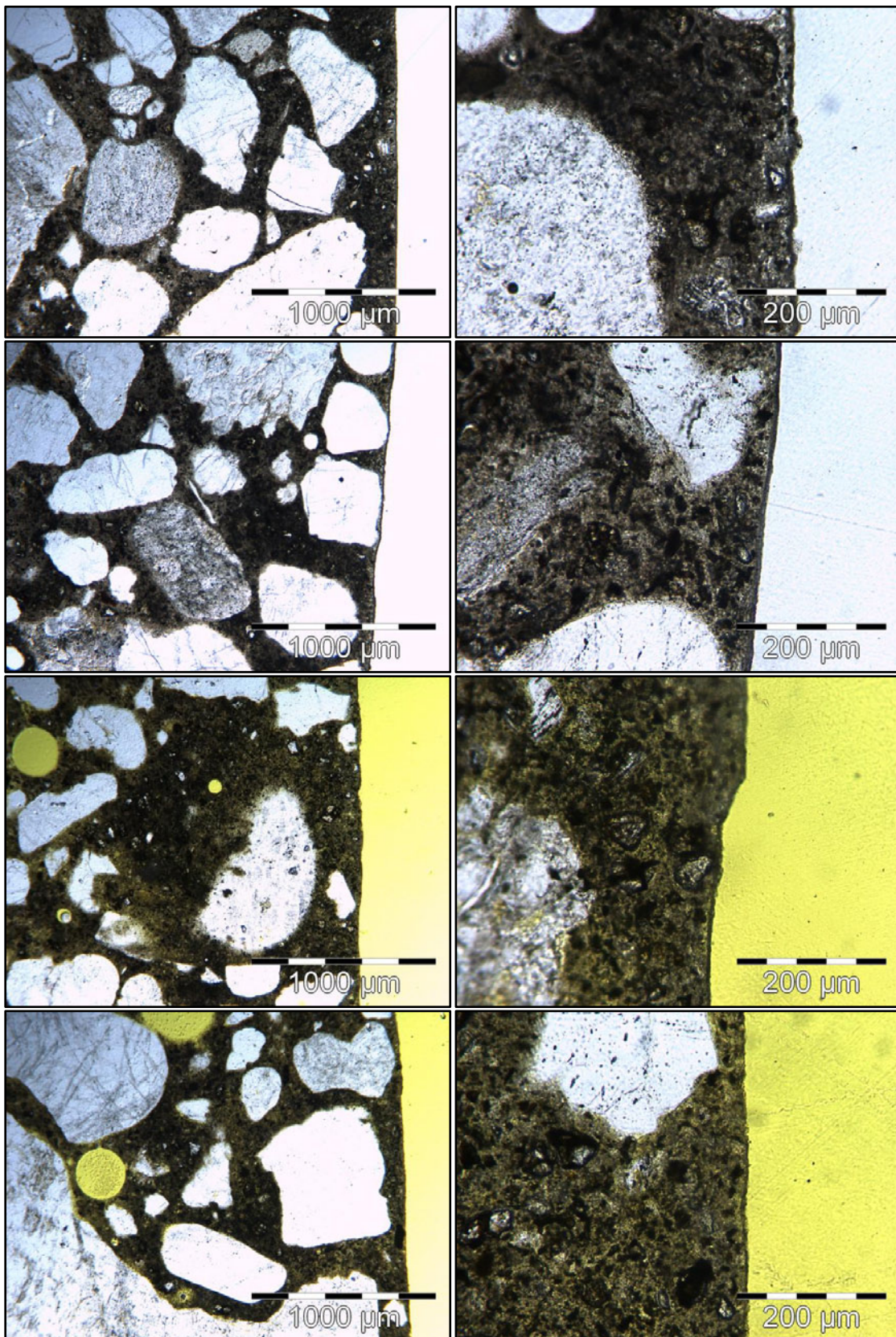


Bild A5: Durchlichtmikroskop-Aufnahmen von Dünnschliffen der Probenserie A2, BEW180 (oben), REF180 (mitte oben) BEW365 (mitte unten) REF365 (unten)

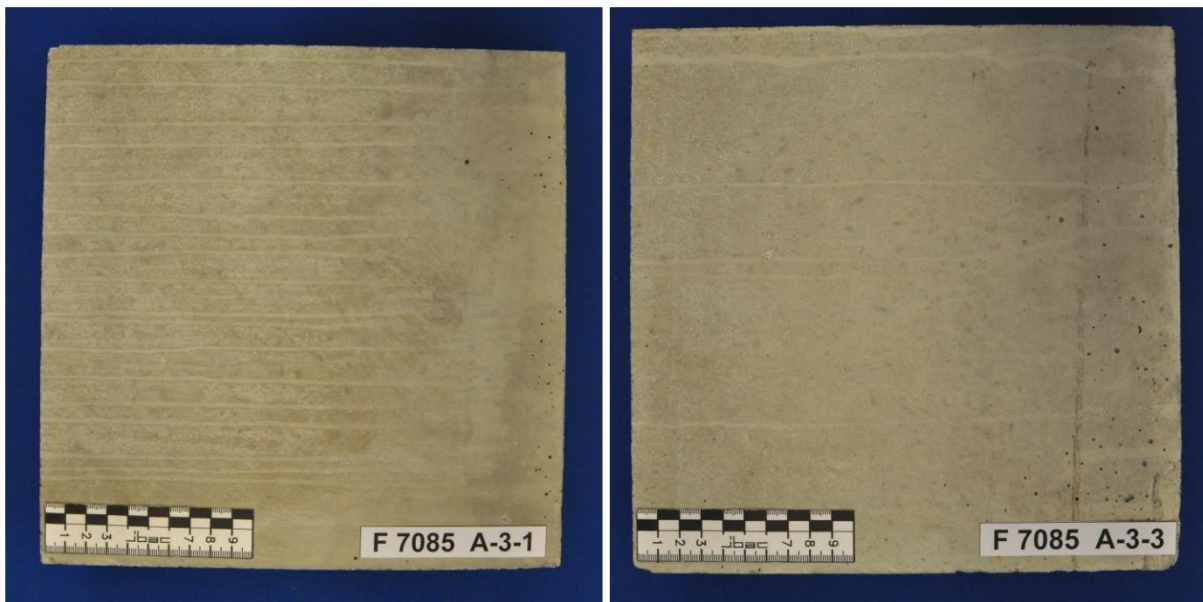


Bild A6: Probekörper A3-BEW180 und A3-BEW365 vor der Bewitterung



Bild A7: Probekörper A3-BEW180 (links) und A3-REF180 (rechts) nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung sowie nach dem Abreißversuch



Bild A8: Probekörper A3-BEW365 (links) und A3-REF365 (rechts) nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung sowie nach dem Abreißversuch

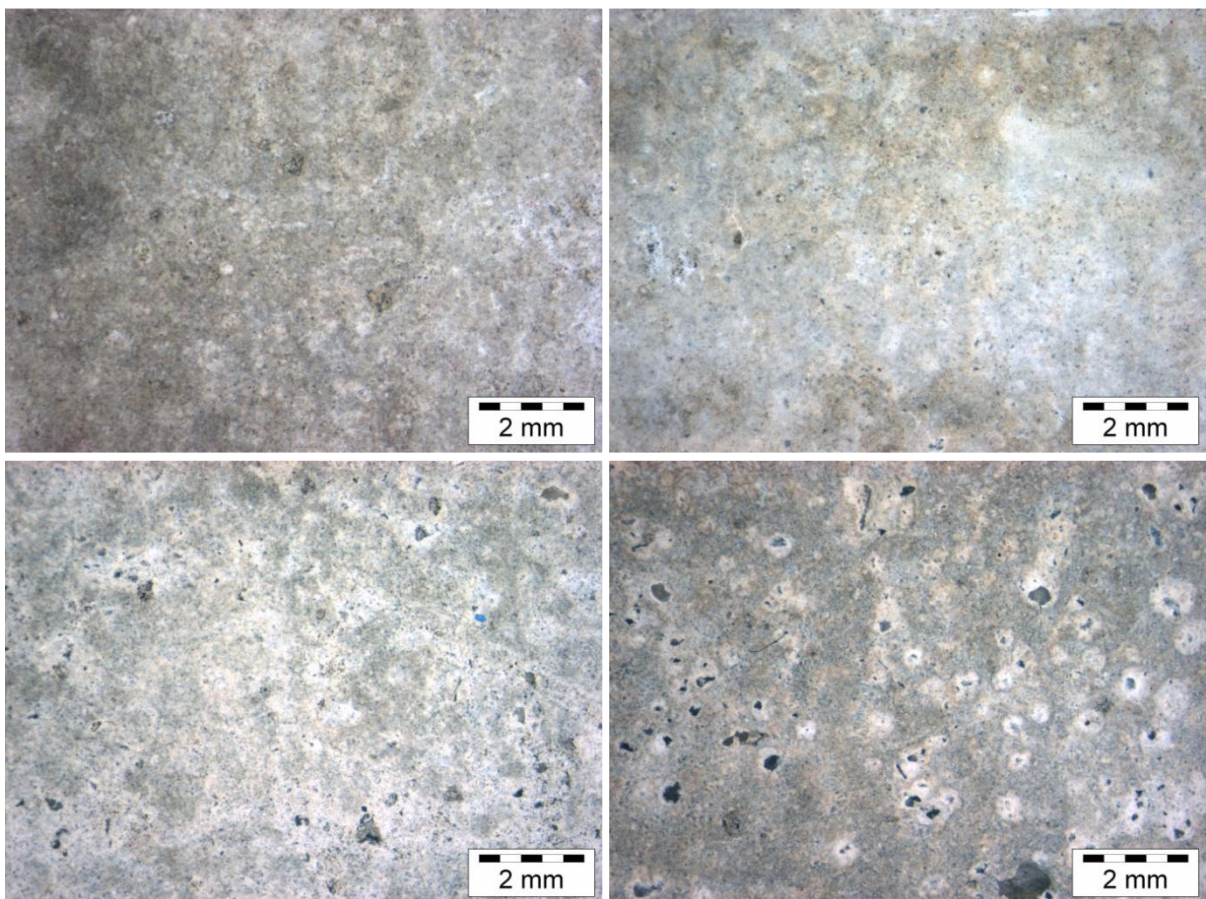


Bild A9: Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche in Aufsicht der Probenserie A3, BEW180 (links oben), REF180 (rechts oben), BEW365 (links unten) und REF365 (rechts unten)

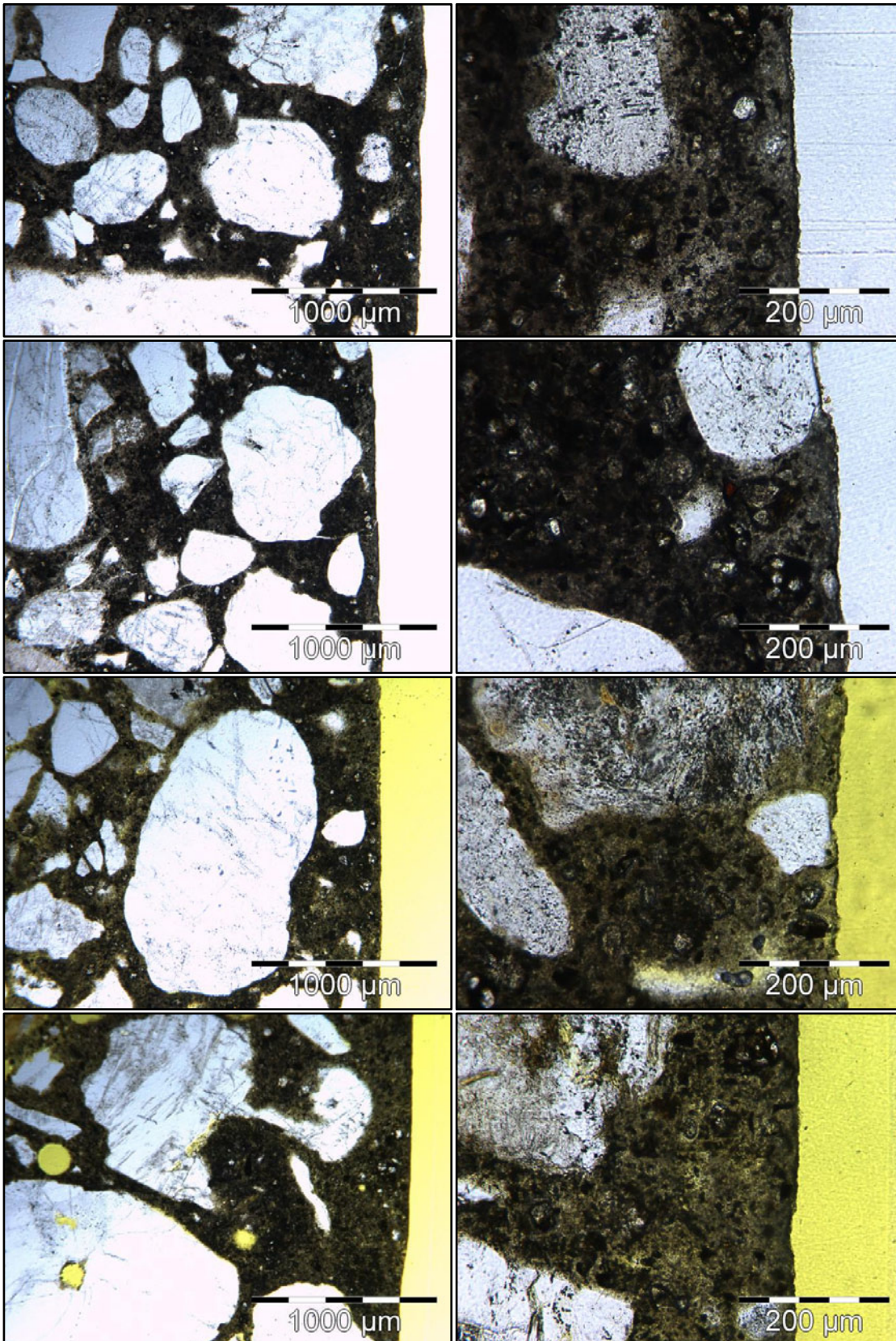


Bild A10: Durchlichtmikroskop-Aufnahmen von Dünnschliffen der Probenserie A3, BEW180 (oben), REF180 (mitte, oben) BEW365 (mitte, unten) REF365 (unten)

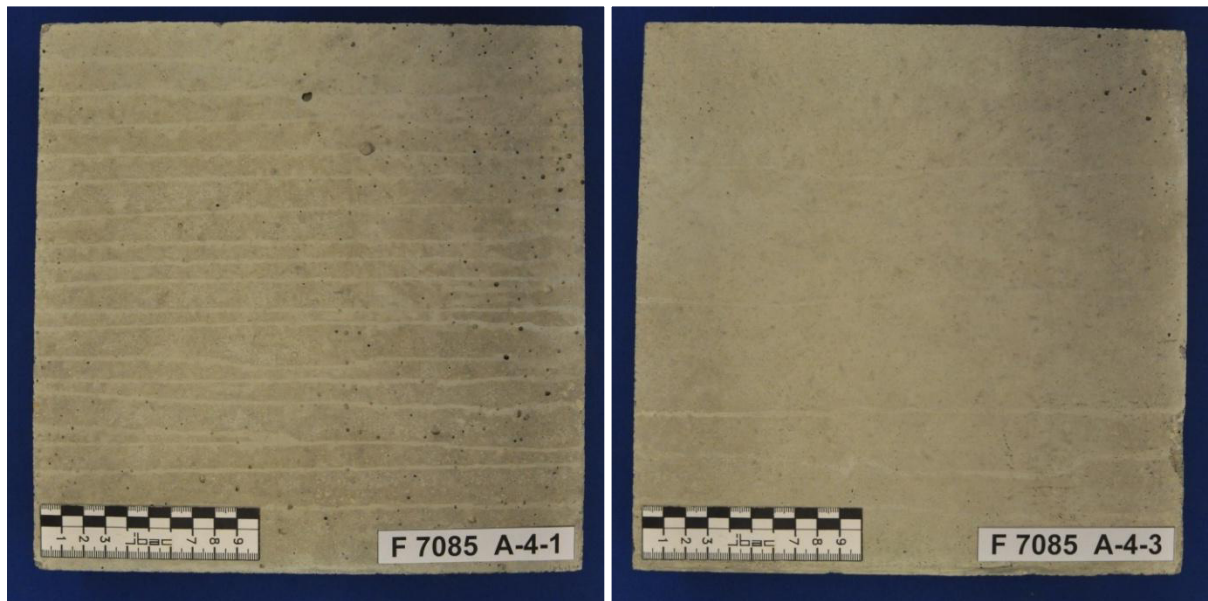


Bild A11: Probekörper A4-BEW180 und A4-BEW365 vor der Bewitterung

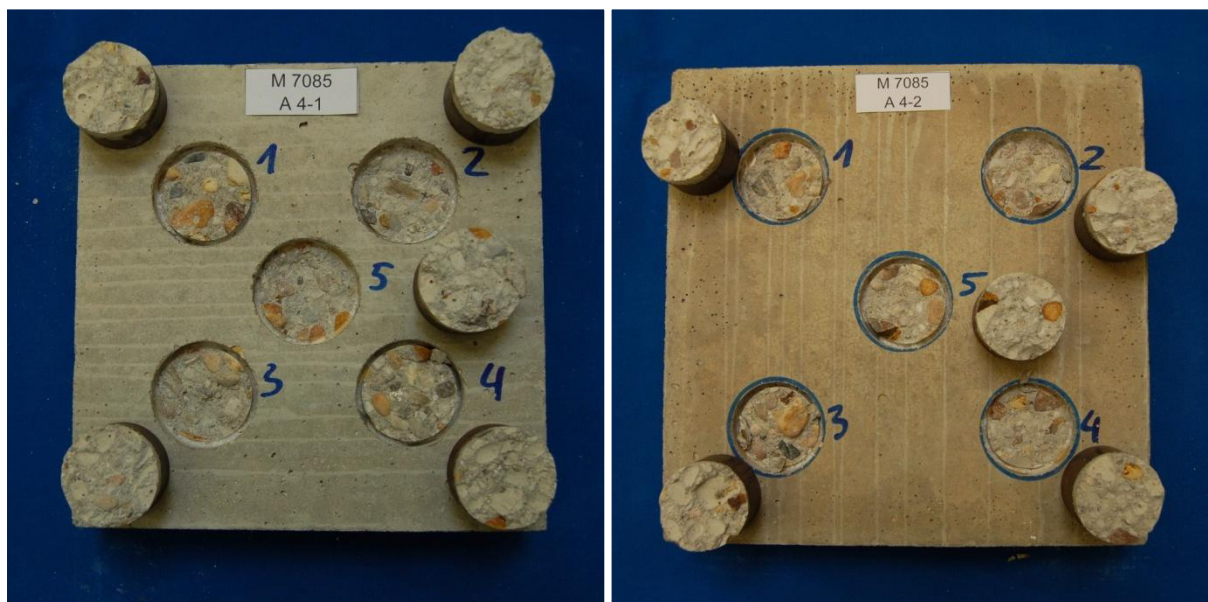


Bild A12: Probekörper A4-BEW180 (links) und A4-REF180 (rechts) nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung sowie nach dem Abreißversuch

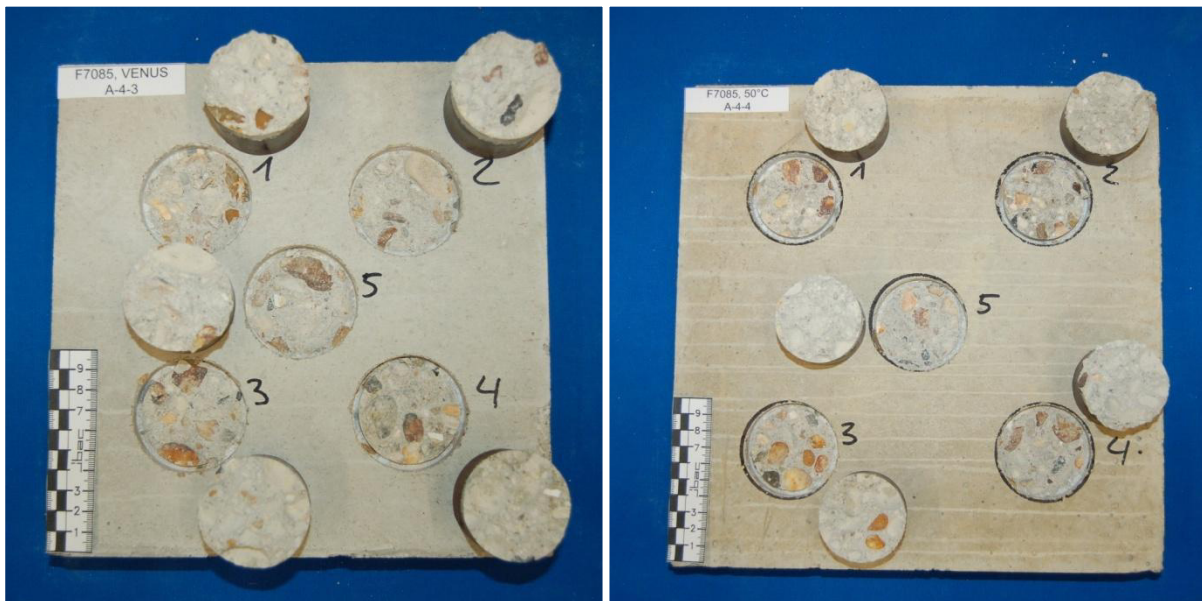


Bild A13: Probekörper A4-BEW365 (links) und A4-REF365 (rechts) nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung sowie nach dem Abreißversuch

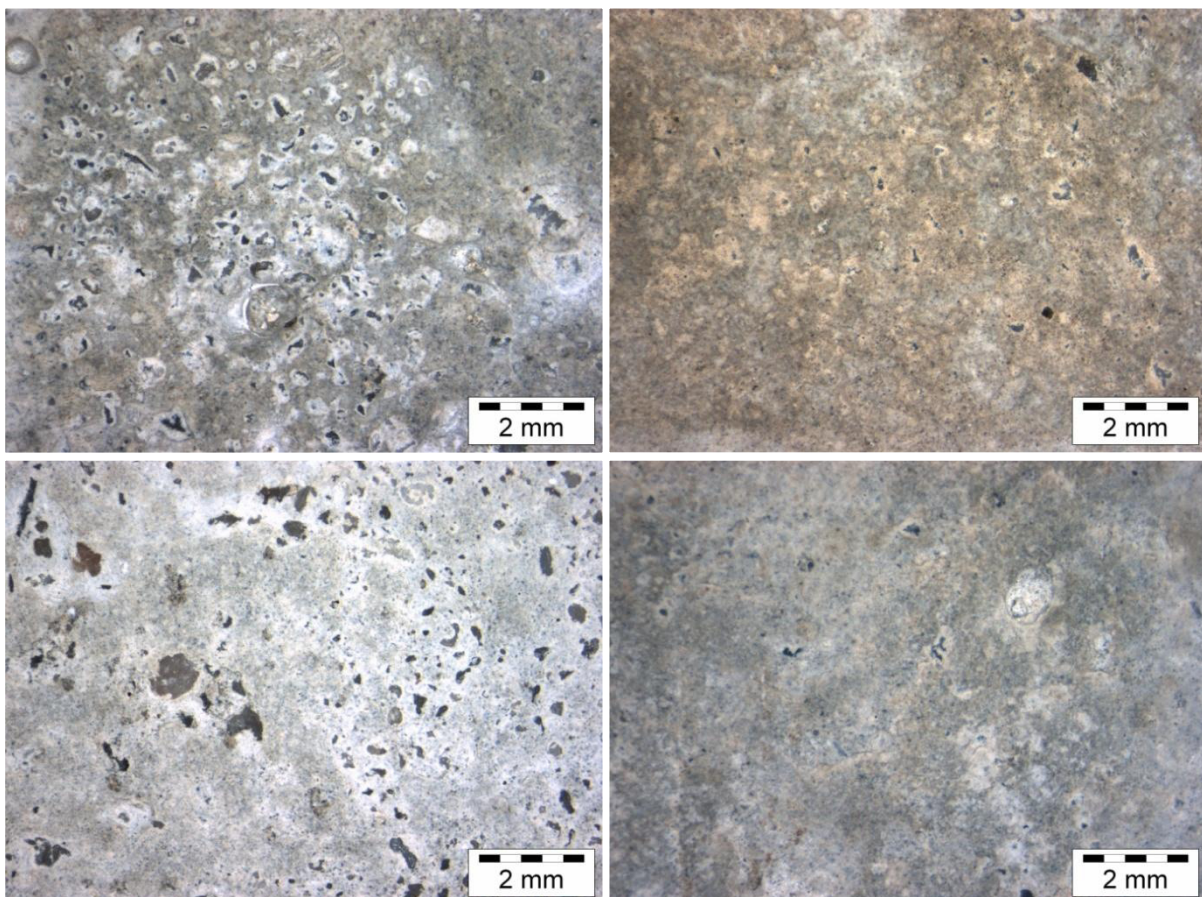


Bild A14: Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche in Aufsicht der Probenserie A4, BEW180 (links oben), REF180 (rechts oben), BEW365 (links unten) und REF365 (rechts unten)

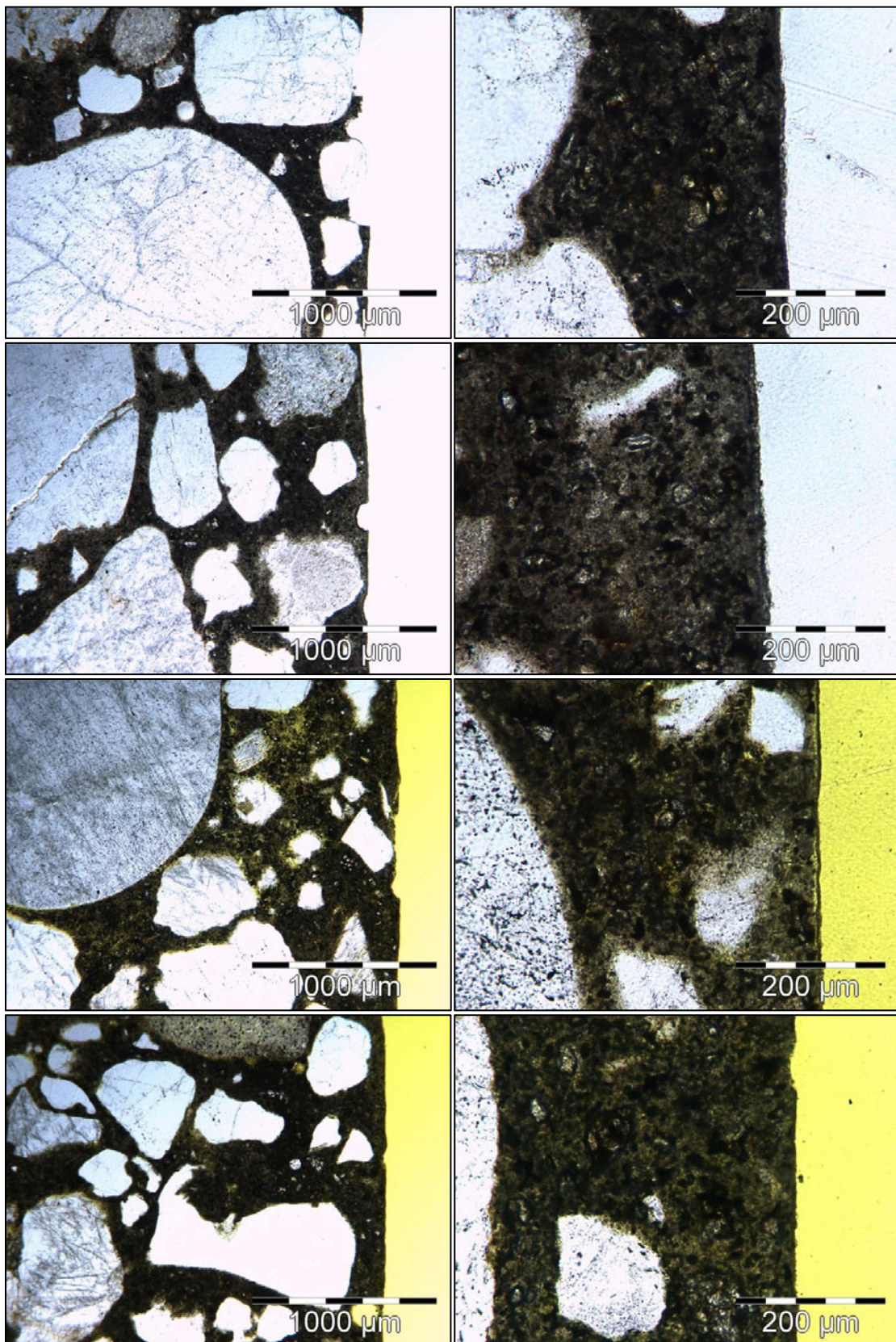


Bild A15: Durchlichtmikroskop-Aufnahmen von Dünnschliffen der Probenserie A4, BEW180 (oben), REF180 (mitte, oben) BEW365 (mitte, unten) REF365 (unten)

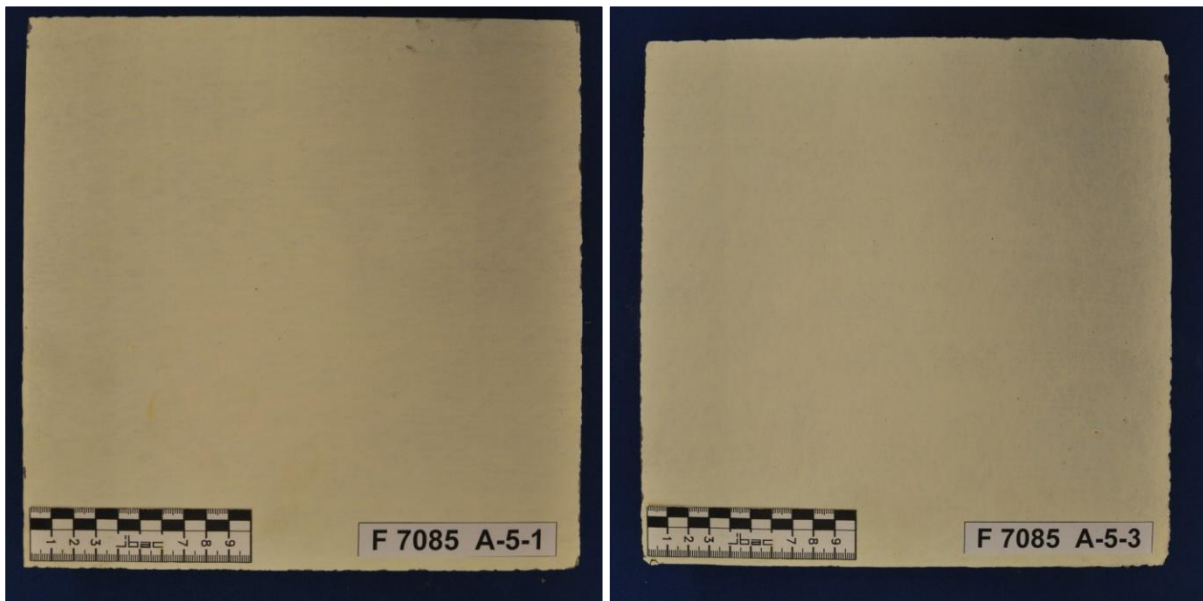


Bild A16: Probekörper A5-BEW180 und A5-BEW365 vor der Bewitterung

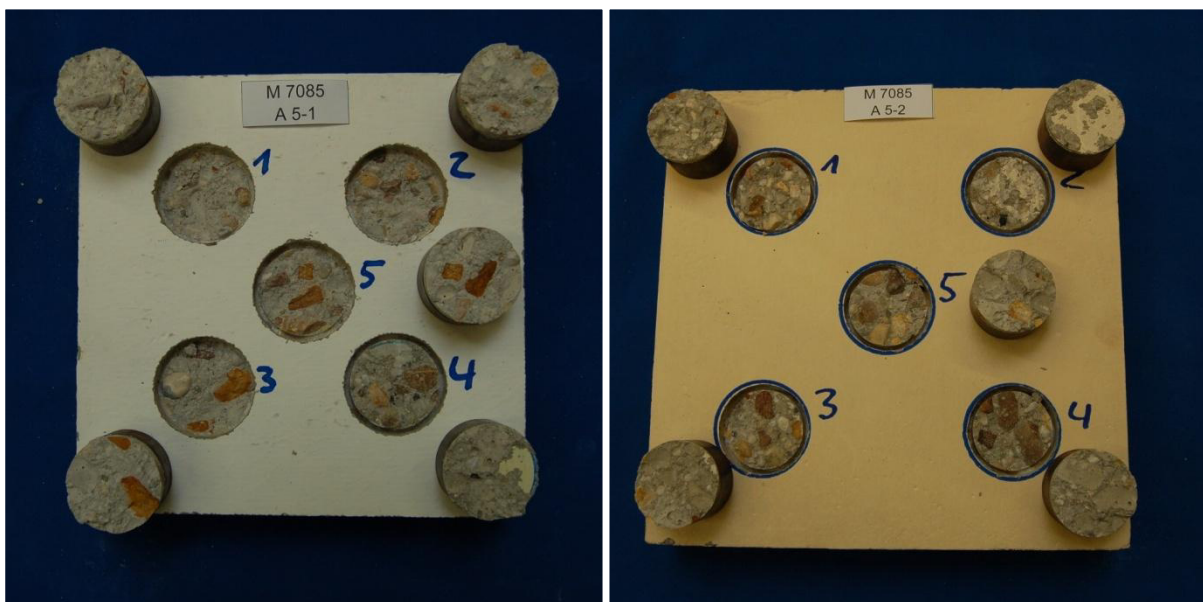


Bild A17: Probekörper A5-BEW180 (links) und A5-REF180 (rechts) nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung sowie nach dem Abreißversuch



Bild A18: Probekörper A5-BEW365 (links) und A5-REF365 (rechts) nach der Bewitterung bzw. Referenzlagerung sowie nach dem Abreißversuch

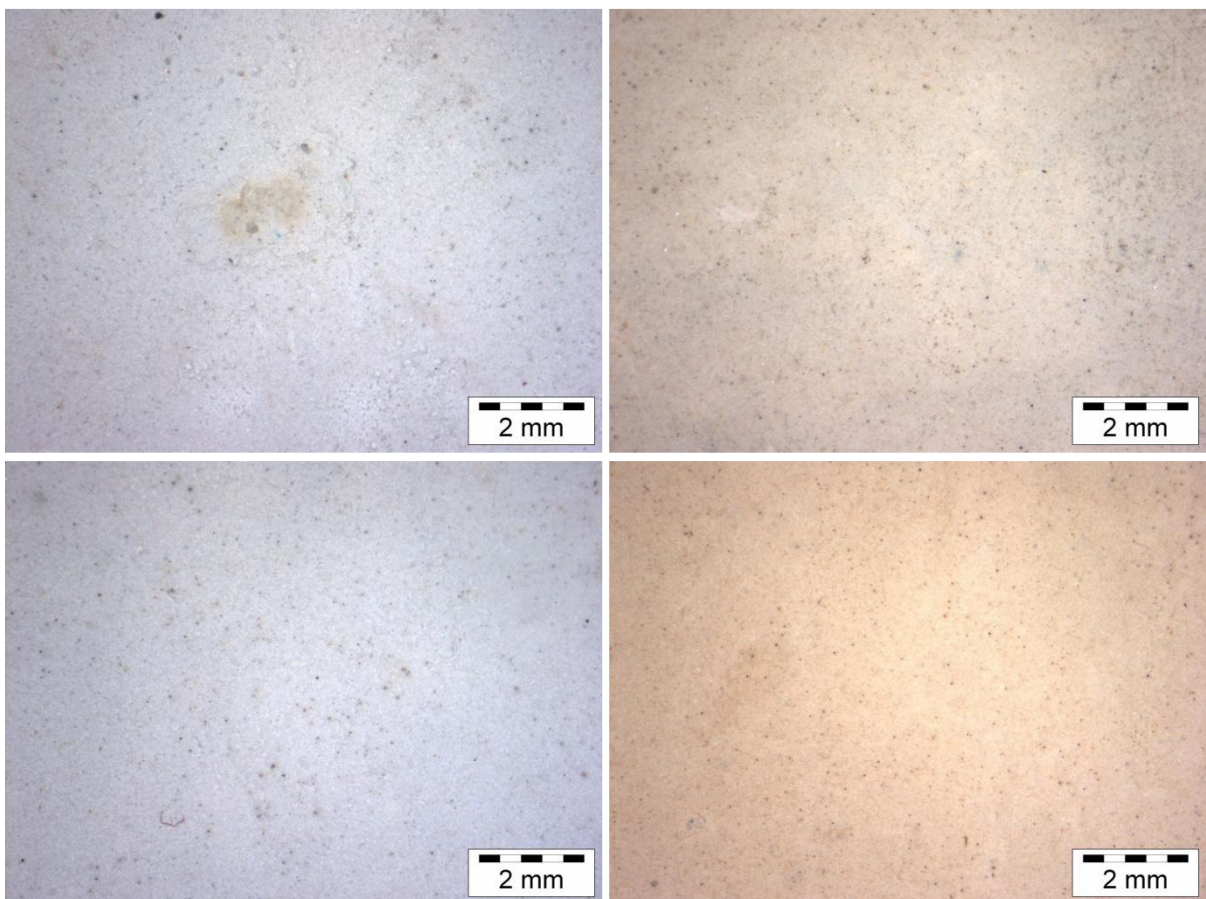


Bild A19: Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche in Aufsicht der Probenserie A5, BEW180 (links oben), REF180 (rechts oben), BEW365 (links unten) und REF365 (rechts unten)

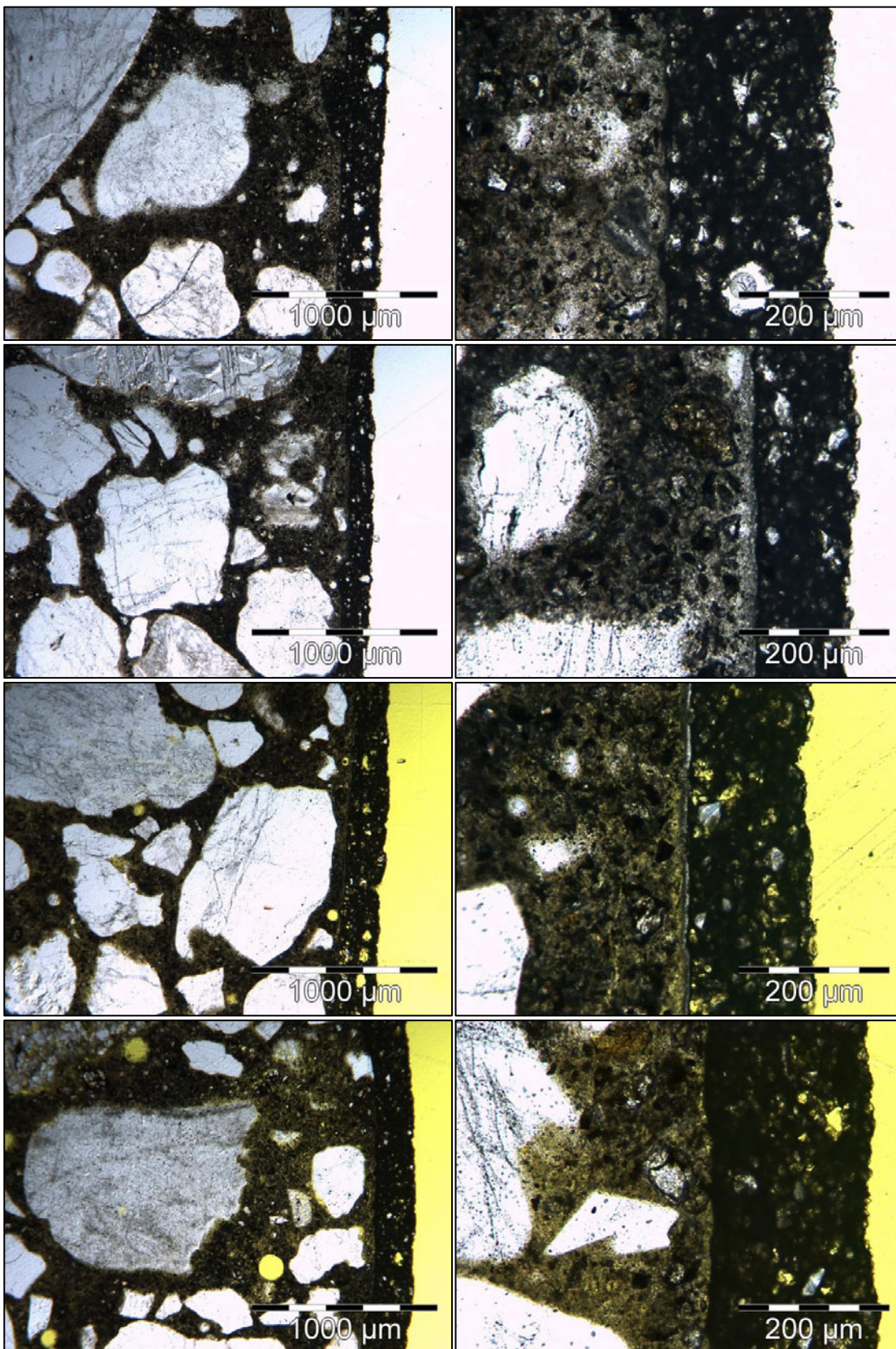


Bild A20: Durchlichtmikroskop-Aufnahmen von Dünnschliffen der Probenserie A5, BEW180 (oben), REF180 (mitte, oben) BEW365 (mitte, unten) REF365 (unten)

Grundkörper	Prüfstelle	Prüflast	Prüfspannung	Bruchbild			Bemerkungen
				A	AB	B	
-	-	kN	N/mm ²	%			
BEW180	1	4,21	2,14	100			
	2	4,84	2,46	100			
	3	3,75	1,91	100			
	4	3,46	1,76	100			
	5	3,83	1,95	100			
	kEW		1,76				
	MW		2,04				
	SD		0,27				
REF180	1	5,56	2,83	100			
	2	4,67	2,38	100			
	3	5,05	2,57	100			
	4	5,57	2,84	100			
	5	5,63	2,87	100			
	kEW		2,38				
	MW		2,70				
	SD		0,21				
BEW365	1	3,01	1,53	100			
	2	3,66	1,86	100			
	3	4,97	2,53	100			
	4	3,77	1,92	100			
	5	3,91	1,99	100			
	kEW		1,53				
	MW		1,97				
	SD		0,36				
REF365	1	3,54	1,80	100			
	2	4,43	2,26	100			
	3	3,39	1,73	100			
	4	3,52	1,79	100			
	5	3,19	1,62	100			
	kEW		1,62				
	MW		1,84				
	SD		0,25				
kEW	Kleinster Einzelwert		A	Kohäsionsversagen Beton			
MW	Mittelwert		A/B	Adhäsionsversagen zwischen Beton und Beschichtung			
SD	Standardabweichung		B	Kohäsionsversagen Beschichtung			

Tab. A1: Ergebnisse des Abreißversuches, Probekörper der Probenserie A2

Grundkörper	Prüfstelle	Prüflast	Prüfspannung	Bruchbild			Bemerkungen
				A	AB	B	
-	-	kN	N/mm ²	%			
BEW180	1	5,65	2,88	100			
	2	4,01	2,04	100			
	3	4,87	2,48	100			
	4	4,94	2,52	100			
	5	5,65	2,88	100			
	KEW		2,04				
	MW		2,56				
	SD		0,35				
REF180	1	4,92	2,51	100			
	2	5,55	2,83	100			
	3	4,09	2,08	100			
	4	4,67	2,38	100			
	5	2,89	1,47	100			
	KEW		1,47				
	MW		2,25				
	SD		0,51				
BEW365	1	3,88	1,98	100			
	2	3,82	1,95	100			
	3	3,50	1,78	100			
	4	3,65	1,86	100			
	5	3,31	1,68	100			
	KEW		1,68				
	MW		1,85				
	SD		0,12				
REF365	1	5,24	2,67	100			
	2	3,80	1,93	100			
	3	3,87	1,97	100			
	4	3,78	1,92	100			
	5	4,57	2,33	100			
	KEW		1,92				
	MW		2,16				
	SD		0,33				
KEW	Kleinsten Einzelwert		A	Kohäsionsversagen Beton			
MW	Mittelwert		A/B	Adhäsionsversagen zwischen Beton und Beschichtung			
SD	Standardabweichung		B	Kohäsionsversagen Beschichtung			

Tab. A2: Ergebnisse des Abreißversuches, Probekörper der Probenserie A3

Grundkörper	Prüfstelle	Prüflast	Prüfspannung	Bruchbild			Bemerkungen
				A	AB	B	
-	-	kN	N/mm ²	%			
BEW180	1	4,37	2,23	100			
	2	4,04	2,06	100			
	3	4,10	2,09	100			
	4	3,83	1,95	100			
	5	3,46	1,76	100			
	kEW		1,76				
	MW		2,02				
	SD		0,18				
REF180	1	4,24	2,16	100			
	2	4,85	2,47	100			
	3	4,35	2,22	100			
	4	5,58	2,84	100			
	5	6,00	3,06	100			
	kEW		2,16				
	MW		2,55				
	SD		0,39				
BEW365	1	4,64	2,36	100			
	2	3,24	1,65	100			
	3	3,30	1,68	100			
	4	4,80	2,44	100			
	5	2,38	1,21	100			
	kEW		1,21				
	MW		1,87				
	SD		0,52				
REF365	1	3,47	1,77	100			
	2	3,18	1,62	100			
	3	3,45	1,76	100			
	4	3,26	1,66	100			
	5	4,69	2,39	100			
	kEW		1,62				
	MW		1,84				
	SD		0,31				
kEW	Kleinster Einzelwert		A	Kohäsionsversagen Beton			
MW	Mittelwert		A/B	Adhäsionsversagen zwischen Beton und Beschichtung			
SD	Standardabweichung		B	Kohäsionsversagen Beschichtung			

Tab. A3: Ergebnisse des Abreißversuches, Probekörper der Probenserie A4

Grundkörper	Prüfstelle	Prüflast	Prüfspannung	Bruchbild			Bemerkungen
				A	AB	B	
-	-	kN	N/mm ²	%			
BEW180	1	4,91	2,50	100			
	2	3,45	1,76	100			
	3	2,75	1,40	100			
	4	4,04	2,06	80	20		
	5	4,27	2,17	100			
	KEW		1,40				
	MW		1,98				
	SD		0,42				
REF180	1	3,34	1,70	100			
	2	2,89	1,47	40	60		
	3	3,24	1,65	100			
	4	2,58	1,31	100			
	5	3,47	1,77	100			
	KEW		1,31				
	MW		1,58				
	SD		0,19				
BEW365	1	3,13	1,59	100			
	2	4,44	2,26	100			
	3	2,28	1,16			100	
	4	3,94	2,01			100	
	5	3,51	1,79	100			
	KEW		1,16				
	MW		1,76				
	SD		0,42				
REF365	1	3,78	1,92	40	60		
	2	3,75	1,91	80	20		
	3	4,54	2,31	90	10		
	4	3,86	1,97	30	70		
	5	3,56	1,81	100			
	KEW		1,81				
	MW		1,98				
	SD		0,19				
KEW	Kleinsten Einzelwert		A	Kohäsionsversagen Beton			
MW	Mittelwert		A/B	Adhäsionsversagen zwischen Beton und Beschichtung			
SD	Standardabweichung		B	Kohäsionsversagen Beschichtung			

Tab. A4: Ergebnisse des Abreißversuches, Probekörper der Probenserie A5

Anhang B: Klarnamenzuordnung der Beschichtungsstoffe

Beschichtungsnummer	Im Rahmen des Projektes untersucht	Produktname	Hersteller
1	2	3	4
A1	Nein	StoPhotosan NOX ohne Titandioxid	Sto AG
A2	Ja	TitanShield TA 2214	NADICO Technologie GmbH
A3		C&C-PK-AD-sol	GPN GmbH
A4		C&C-PKX-sol	
A5		StoPhotosan NOX mit Titandioxid	Sto AG

Tab. B1: Klarnamenzuordnung der Titandioxidbeschichtungen

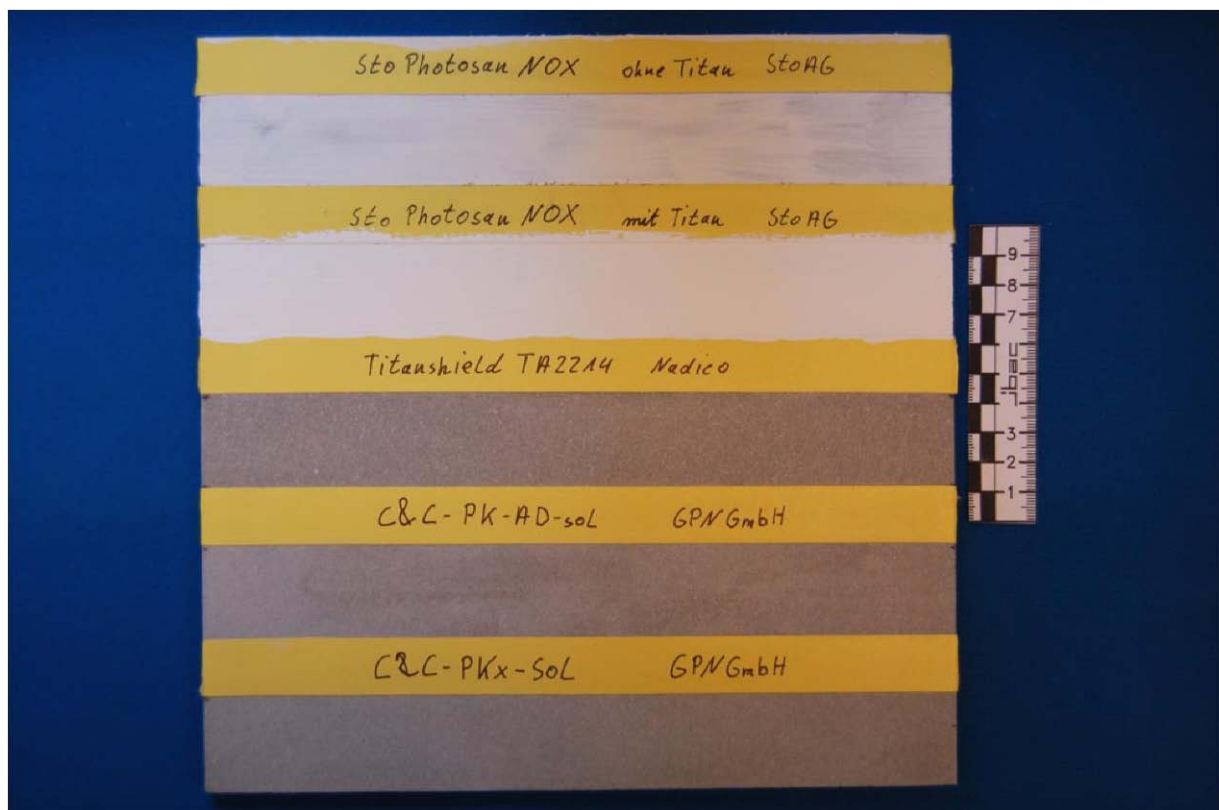


Bild B1: Vergleich des optischen Erscheinungsbildes der Titandioxidbeschichtungen auf zementösem Untergrund