



Stikstofopname door wol

Pieter de Visser

Rapport WPR-1134

Referaat

Schapenwol bleek in eerder onderzoek luchtzuiverende eigenschappen te bezitten. In dit onderzoek is voor onbehandelde wol van drie Nederlandse schapenrassen bepaald hoeveel ammoniak of stikstofoxide wordt vastgelegd in de wol. Hiervoor is met luchtdichte meetstolpen en kunstmatig toegevoegde stikstofcomponent bepaald in hoeverre de concentratie in de lucht afneemt. Van de drie getoetste wolsoorten nemen de Schoonebeeker en Blauwe Texelaar wol volgens de stolpmetingen gemiddeld ca. 0.11 g ammoniak kg⁻¹ wol op, terwijl Drentse heide wol ca 0.09 g kg⁻¹ opneemt. Herhaalde blootstelling aan ammoniak laat steeds weer vergelijkbare opname-hoeveelheden door de wol zien. Er vond geen opname van NO₂ door de wol plaats. Onderzoek in de praktijk moet uitwijzen of het aanbrengen van schapenwol in stallen tot daadwerkelijke zuivering van ammoniak in de stallucht leidt.

Abstract

Previous studies have shown that wool can adsorb contaminants present in the air. In this study it was determined how much ammonia or nitrous oxide could be absorbed by the untreated wool of each of three sheep races. In an airtight glass chamber supplied with a fixed amount of ammonia or nitrous oxide the concentration was monitored after a piece of wool was added. The wool of Schoonebeeker and Blauwe Texelaar sheep absorbed on average 0.11 g kg⁻¹ ammonia, while Drentse heide sheep wool absorbed 0.09 g kg⁻¹. Repeated additions of ammonia were absorbed at the same rate. For all wool types no absorption of nitrous oxide was observed. Research in cattle stables should be carried out to determine the real air purification of ammonia by installed wool material.

Rapportgegevens

Rapport WPR-1134

Projectnummer: 3742328300

DOI: <https://doi.org/10.18174/568303>

Thema: Gewasgezondheid

Dit project/onderzoek is mede tot stand gekomen door de bijdrage van de provincie Zuid Holland.

Disclaimer

© 2022 Wageningen, Stichting Wageningen Research, Wageningen Plant Research, Business unit Glastuinbouw, Postbus 20, 2665 MV Bleiswijk T 0317 48 56 06, www.wur.nl/plant-research.

Kamer van Koophandel nr.: 09098104

BTW nr.: NL 8113.83.696.B07

Stichting Wageningen Research. Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Stichting Wageningen Research.

Stichting Wageningen Research aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Adresgegevens

Wageningen University & Research, BU Glastuinbouw

Postbus 20, 2665 ZG Bleiswijk

Violierenweg 1, 2665 MV Bleiswijk

T +31 (0)317 48 56 06

Inhoud

	Samenvatting	5
1	Inleiding	7
2	Methode	9
	2.1 Algemeen	9
	2.2 NO ₂ -adsorptie	9
	2.3 NH ₃ -adsorptie	10
	2.4 VOS-emissie door de wol	10
3	Resultaten	11
	3.1 Inleiding	11
	3.2 NH ₃	11
	3.3 NO ₂	14
4	Conclusies	17
	Literatuur	19

Samenvatting

Wol kan in een tijdsbestek van een half uur ongeveer 1/6 van de ammoniak uit de lucht opnemen waarna de opname stopt. Dit is gemeten met een luchtdichte stolp waarin wol en een vastgestelde hoeveelheid ammoniak (NH_3) of stikstofoxide (NO_2) werd toegediend. De aangeboden concentraties van 700-1500 ppb (0.7-1.5 ppm) zijn in de orde van grootte zoals gemeten in melkveestallen. Van de drie getoetste wolsoorten nemen de Schoonebeeker en Blauwe Texelaar wol volgens de stolpmetingen gemiddeld ca. 0.11 g kg^{-1} wol op, terwijl Drentse heide wol ca 0.09 g kg^{-1} opneemt. Herhaalde blootstelling aan ammoniak laat steeds weer vergelijkbare opnamehoeveelheden door de wol zien. Er zijn aanwijzingen dat de ammoniak niet goed gebonden wordt en weer langzaam wordt afgestaan aan de lucht. Dit is niet direct te meten met de gebruikte meetsensor, aangezien deze tegelijkertijd ook gevoelig is voor vluchtige stoffen (zgn. VOS) die elk woltype afscheidt. Voor bepaling van eventueel weer in de lucht vrijkomende NH_3 zijn daarom aparte metingen gedaan: de emissie van stoffen van wel en niet aan NH_3 blootgestelde wol in de schoongemaakte meetstolp blijkt niet te verschillen, zeer waarschijnlijk vindt er na NH_3 -blootstelling alleen vervluchtiging van wol-eigen VOS plaats. Er vindt geen opname van NO_2 door de wol plaats. Dit wordt afgeleid uit de identieke concentratieafnamen tussen situaties zonder en met wol.

De aan de wol geabsorbeerde NH_3 zal zeer waarschijnlijk langzaam in nitraat worden omgezet door de algemeen voorkomende nitrificerende bacteriën.

1 Inleiding

Recent zijn luchtzuiverende eigenschappen van schapenwol aangetoond met betrekking tot formaldehyde (Hegyi *et al.* 2021). De formaldehyde bleek te hechten en te reageren met de keratine in de wol. De vraag van het bedrijf CircuWall was of de schapenwol te gebruiken is om ammoniak en stikstofoxiden in stallen te verwijderen door opname in de wol. Bij WUR Glastuinbouw is een opstelling waar de zuivering van lucht door planten en materialen m.b.t. formaldehyde en stikstofoxide gemeten kan worden (De Visser & Meinen, 2018). De opstelling kon in principe uitgebreid worden naar onderzoek aan ammoniak. Dit was de reden om voor zowel stikstofoxide als ammoniak de opname door schapenwol te bepalen middels de bestaande opstelling. De vragen die we wilden beantwoorden waren:

1. Neemt de schapenwol ammoniak en/of stikstofoxide op, zo ja hoeveel gram per kilo wol?
2. Wanneer is de wol verzadigd van deze stoffen en neemt ze deze verder niet meer op?

2 Methode

2.1 Algemeen

Voor ammoniak (NH_3) en stikstofoxiden (NO_2) is de adsorptie aan drie soorten schapenwol gemeten, te weten Drentse heide, Schoonebeeker en Blauwe Texelaar wol. Bij de NO_2 -metingen is ook schone fabriekswol gebruikt, type Merino scheerwol.

Na testen met de twee voor handen zijnde meetstolpen is besloten de kleine stolp (volume 1.4L, zie Foto 1) te gebruiken vanwege de grotere nauwkeurigheid. De stolp was luchtdicht en voorzien van een PID-sensor die gevoelig is voor een reeks vluchtige stoffen waaronder NH_3 , NO_2 en vele typen VOS. De wand van de stolp is inert en reageert niet met de genoemde luchtbestanddelen.



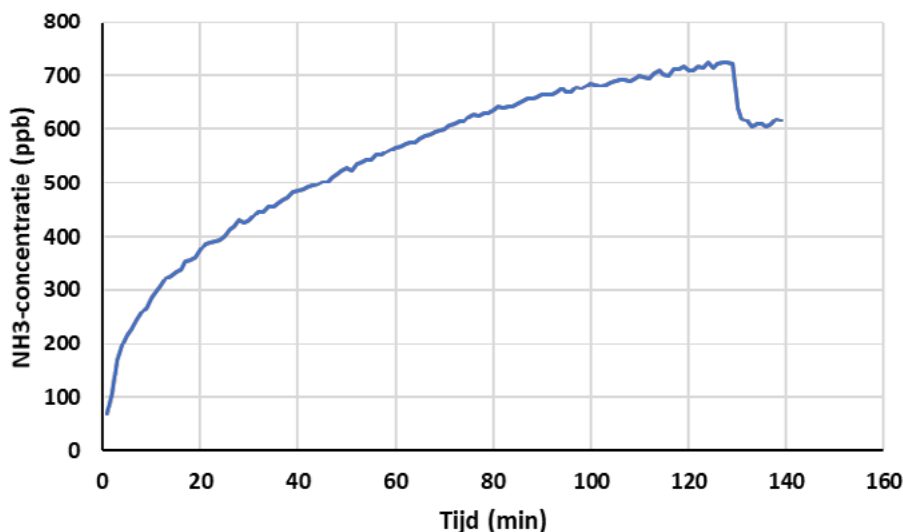
Foto 1 Meetstolp voorzien van een PID-sensor, afdichtbare openingen en met onderzochte wol op de bodem.

2.2 NO_2 -adsorptie

Middels een gasfles met 1 ppm NO_2 in combinatie met een mengkraan werd de stolp voorzien van 500 ppb NO_2 . Op het moment dat de NO_2 -concentratie stabiel op 500 ppb bleef, werd een stukje wol snel via een afsluitbare opening ingebracht. De stolp werd 10x geschud en vervolgens werd de afname van NO_2 bepaald als maat voor de opname door de wol.

2.3 NH₃-adsorptie

In de meetstolp werd eerst NH₃ ingebracht door 5, 7 of 10 µL ammoniakoplossing (5% NH₃ op gewichtsbasis) te druppelen op een verwarmingselement (1 x 1 cm) waarna de oplossing binnen 20 sec verdampte. Nadat het gas redelijk verspreid was en een constante concentratie aangaf, werd een plukje wol ingebracht via een nauwe opening die weer snel werd afgesloten. In Figuur 1 is te zien dat vervolgens de NH₃-concentratie direct daalde door adsorptie aan de wol. Er is in het voorbeeld ongeveer 120 ppb aan ammoniak opgenomen, in dit geval door een klein stukje wol van 0.1 gram.



Figuur 1 Verloop van NH₃-concentratie in de stolp voor en na het inbrengen van een plukje wol.

Van alle wolsoorten is een dergelijk concentratieverloop na inbreng van wol in de stolp bepaald. Vervolgens is de meting vertaald in ammoniakopname in gram per kilogram wol.

2.4 VOS-emissie door de wol

Alle wolsoorten scheidden geurstoffen af die als vluchtige organische stoffen (VOS) worden waargenomen en zo de meting beïnvloedden. Deze invloed werd zo goed mogelijk verrekend in de berekening van de werkelijke stikstofadsorptie. Ten behoeve van deze berekening is deze VOS-emissie per gram van elke wolsoort bepaald door meetseries tot maximaal een week. Per wolsoort is deze emissie gebruikt om de juiste meetwaarden van ammoniak af te leiden uit de meetsensor.

3 Resultaten

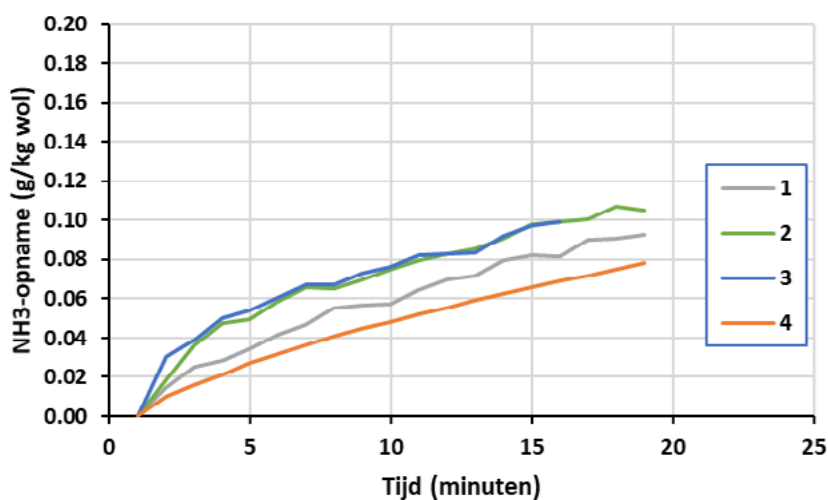
3.1 Inleiding

Adsorptiemetingen aan wol zijn verricht voor ammoniak (NH_3) en stikstofoxide (NO_2). Hieronder worden de stoffen apart gerapporteerd.

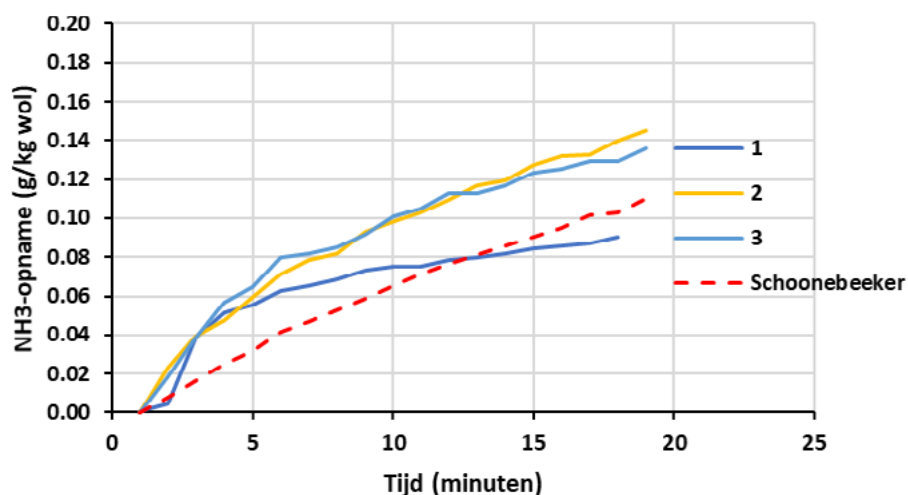
3.2 NH_3

De metingen voor NH_3 gaven in de eerste 5 minuten direct een snelle afname van de NH_3 -concentratie te zien bij alle wolsoorten. Langere meetreeksen en extrapolatie van de hier getoonde curven gaven aan dat de afname na 30 tot 35 minuten stopt. In de aangeboden concentratie-range van 700-1500 ppb werd ongeveer 1/6 van de ammoniak opgenomen. Het verloop van de ammoniakconcentratie na toediening van kleine stukjes wol is omgerekend in ammoniakopname per kilo wol. Hierbij is de invloed van de VOS-verhoging op de metingen verrekend, en deze bedroeg meestal ca. 67 ppb min^{-1} per gram wol.

In onderstaande figuren 2 en 3 is de cumulatieve opname door de drie wolsoorten uitgezet. De Drentse heidewol laat een gemiddelde totale ammoniakopname zien van 0.09 g kg^{-1} maar varieert tussen 0.08 en 0.1 g kg^{-1} (Fig. 2). De opname lijkt voor twee herhalingen met Blauwe Texelaar wol iets hoger dan gemiddeld, maar door herhaling 3 (Fig. 3) komt het gemiddelde uit op ca. 0.11 g kg^{-1} . Ook de Schoonebeeker wol komt op deze opname (Fig. 3, geen herhaling).



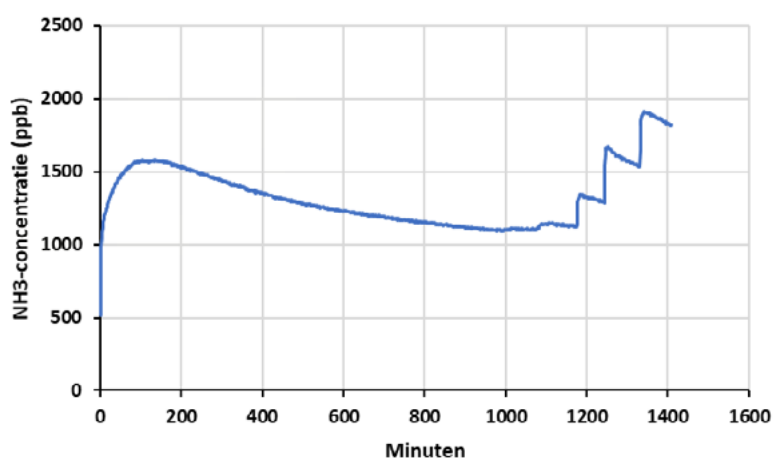
Figuur 2 Cumulatieve ammoniakopname door Drentse heidewol.



Figuur 3 Cumulatieve ammoniakopname door Blauwe Texelaar (lijnen 1,2 en 3) en Schoonebeeker wol.

Om te controleren of de onderzochte, kleine plukjes wol eenzelfde beeld geven als een groter stuk wol, is ook twee maal een vrij groot stuk (0.913 gram) Drentse heidewol blootgesteld aan ammoniak. Het bleek dat deze 0.913 gram per minuut 29 ppb NH_3 adsorbeerde. Een tweede meting liet 375 ppb opname in 13 minuten zien, dus een vergelijkbare hoeveelheid. De opname stopte na ca. 33 minuten. De totale NH_3 -opname is dan omgerekend 0.062 g kg^{-1} wol, dus iets lager dan bij de kleinere stukjes Drentse heidewol (Figuur 2) maar met dezelfde orde van grootte.

De herhaalde blootstelling aan een vaste dosis NH_3 – met tussenpozen van ca. 60 minuten – laat zien dat er steeds weer ammoniakabsorptie plaats vindt, maar met een wisselende hoeveelheid. In Figuur 4 is 1000 minuten na toediening de ammoniakconcentratie stabiel, waarna Schoonebeeker wol is ingebracht. Dit leidt dan niet tot een noemenswaardige daling van de concentratie, maar in de 3 erna herhaalde toedieningen van ammoniak daalt de concentratie steeds met 50 tot 150 ppb. De ammoniaktoedieningen zouden zonder wol tot hogere concentraties moeten hebben geleid: de drievoudige toediening evenals de al aanwezige ammoniak zouden tot een eindconcentratie van 2860 ppb moeten leiden, maar door de aanwezigheid van wol reikt de concentratie tot ca. 1640 (na uitwerking van laatste ammoniakgift rond 1400 minuten). Na verrekening van de onvermijdelijke lek uit de stolp van ca. 0.5 ppb min^{-1} komt de totale ammoniakadsorptie op 0.069 g kg^{-1} wol. Deze waarde is wat lager dan in de eerste meetreeks gevonden voor Schoonebeeker wol en laat zien dat de opname nogal kan schommelen maar wel substantieel is.



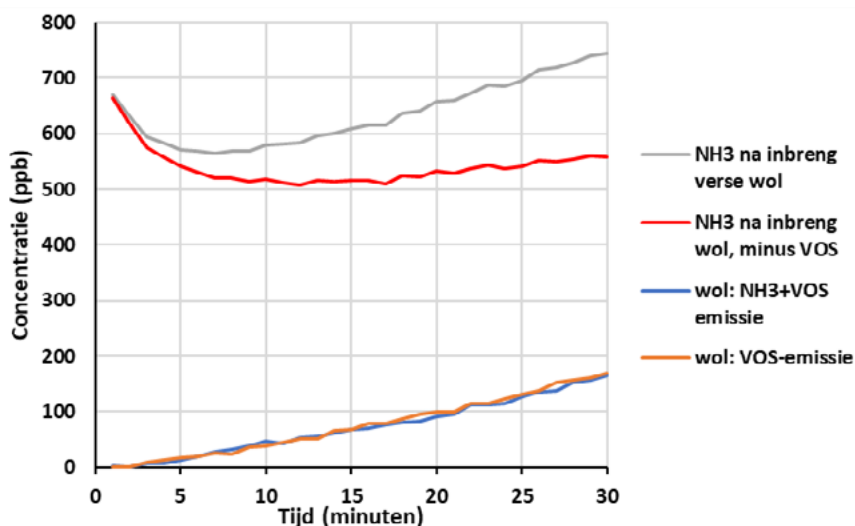
Figuur 4 Verloop ammoniakconcentratie na een $10 \mu\text{L}$ gift bij aanvang, toevoeging van 0.148 Schoonebeeker wol na 1100 minuten (zie pijl), gevolgd door nog drie ammoniakgiftten van ieder $7 \mu\text{L}$.

De herhaalde blootstelling is ook over een veel langere periode onderzocht. Een stukje Drentse heidewol is in de periode van 23 december 2021 tot 11 februari 2022 5x blootgesteld aan 7 µL ammoniakoplossing (ca. 560 ppb in de stolp). In totaal werd 0.23 g kg⁻¹ opgenomen. Deze waarde is substantieel hoger dan gemeten in Figuren 2 en 3. Onzeker is of de wol in de lange tussenpozen de ammoniak weer heeft afgestaan aan de lucht. Voor een zeer korte periode is een verhoging in de meetstolp van ammoniak of VOS gemeten (Figuur 5)(de sensor maakt geen onderscheid), en blijkt ca. 0.5 ppb min⁻¹ per 0.1 g wol te zijn. Als dit daadwerkelijk ammoniakverlies zou zijn, is met deze verliessnelheid in theorie in 160 minuten de totale adsorptie van 0.095 g NH₃ kg⁻¹ wol weer verloren. Dit lijkt echter niet het geval, is de inschatting op basis van verder onderzoek:



Figuur 5 Abrupte daling ammoniakconcentratie na inbrengen van wol, waarna vervluchtiging van ammoniak en/of VOS plaats vindt met 0.5 ppb min⁻¹ 0.1 g⁻¹ wol (bruine lijn=regressie).

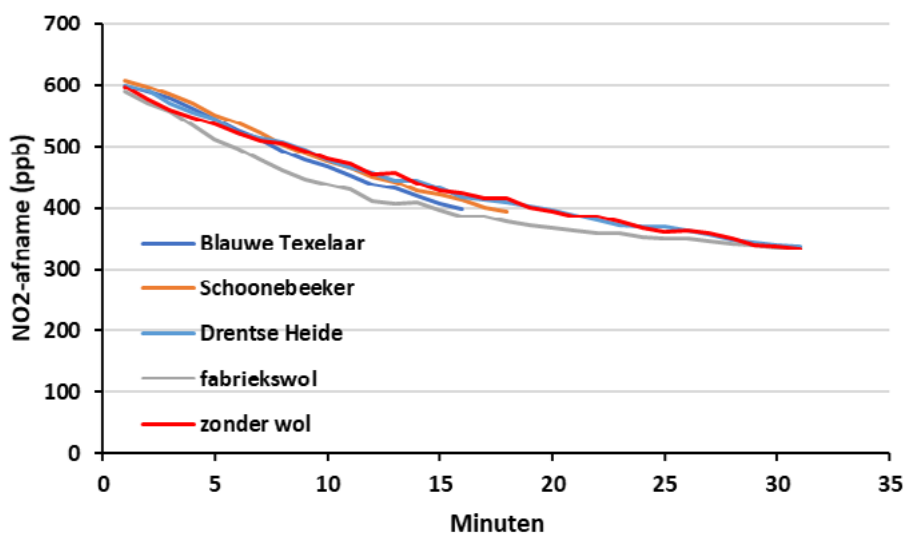
Het totale verlies van eerder geadsorbeerde ammoniak is nader geanalyseerd door de meting van emissie van wol na wel of niet blootstelling aan NH₃-concentraties van ca. 1 ppm. Er blijkt geen verschil te zijn tussen die behandelingen (blauwe en bruine lijn in Figuur 6). Als de VOS-emissie (ca. 180 ppb in een half uur, zie Figuur 6) wordt afgetrokken van het NH₃-concentratieverloop na behandeling NH₃ + wol inbreng (grijze lijn in Figuur 6) wordt duidelijk dat de gebonden NH₃ vrijwel niet in de lucht terug emitteert (rode lijn in Figuur 6) en dus netto ca. 180 ppb NH₃ is gebonden aan de wol. Met zo'n vergelijking tussen wol die wel/niet is blootgesteld aan NH₃ kan dus berekend worden wat het lot van geabsorbeerde NH₃ was, ondanks dat de meetsensor gelijktijdig op zowel NH₃ als VOS reageerde.



Figuur 6 Verloop van concentraties van NH3 en VOS na inbrengen van wol (grijze lijn), met aftrek van wol-eigen VOS-emissie (rode lijn) en concentratieverloop met wol die wel of niet eerder aan NH3 is blootgesteld (blauwe resp. bruine lijn).

3.3 NO2

De afname van de NO₂-concentratie na stabilisatie en inbreng van wol bleek niet te verschillen tussen de wolsoorten, waaronder ook schone Merino fabriekswol (Fig. 7). Tevens verschilden de NO₂-concentratieafnamen ook niet van de controle zonder wol. Geconcludeerd wordt dat er geen adsorptie heeft plaatsgevonden aan de wol, en de concentratieafname geheel toe te schrijven is aan (1) adsorptie aan stolp en sensoren, en (2) een licht lekverlies.



Figuur 7 Verloop van NO₂-concentratie na wel of niet inbrengen van wol in de cuvet.

4 Conclusies

Wol kan in een tijdsbestek van een half uur ongeveer 1/6 van de ammoniak uit de lucht opnemen waarna de opname stopt. De aangeboden concentraties van 700-1500 ppb (0.7-1.5 ppm) zijn in de orde van grootte zoals gemeten in melkveestallen. De Schoonebeeker en Blauwe Texelaar wol nemen volgens de stolpmetingen gemiddeld ca. 0.11 g kg⁻¹ wol op, terwijl Drentse heide wol ca 0.09 g kg⁻¹ opneemt. Herhaalde blootstelling aan ammoniak laat steeds weer vergelijkbare opnamehoeveelheden door de wol zien. Er zijn aanwijzingen dat de ammoniak niet goed gebonden wordt en weer langzaam wordt afgestaan aan de lucht. Dit is niet direct te meten met de gebruikte meetsensor, aangezien deze tegelijkertijd ook gevoelig is voor vluchtige stoffen (zgn. VOS) die elk woltype afscheidt. Voor bepaling van eventueel weer in de lucht vrijkomende NH₃ zijn daarom aparte metingen gedaan: de emissie van stoffen van wel en niet aan NH₃ blootgestelde wol in de schoongemaakte meetstolp blijkt niet te verschillen, zeer waarschijnlijk vindt er na NH₃-blootstelling alleen vervluchtiging van wol-eigen VOS plaats.

Er vindt geen opname van NO₂ door de wol plaats. Dit wordt afgeleid uit de identieke concentratieafnamen tussen situaties zonder en met wol.

De aan de wol geabsorbeerde NH₃ zal zeer waarschijnlijk langzaam in nitraat worden omgezet door overal in natuur en landschap voorkomende ammoniak reducerende en nitrificerende Archeae en/of bacteriën (Gubry-Rangin *et al.* 2010) mits de zuurgraad niet te laag is (pH moet onder 7.8 zijn) want dan vervluchtigt NH₃ snel. Het betreffende proces van ammoniakreductie naar het tussenproduct hydroxylamine vindt plaats m.b.v. het enzym ammoniak mono-oxygenase, aangestuurd door het gen amoA. Sommige van deze micro-organismen hebben voor deze omzetting naast NH₃ ook een koolstofbron nodig, die naar verwachting in de ongewassen schapenvacht van nature voorkomt. Verdere omzetting naar nitraat gaat autotroof, m.a.w. er is geen koolstof bij nodig.

In navolging van deze studie is het aan te bevelen het mogelijke ammoniakverlies van aan ammoniak blootgestelde wol nader te onderzoeken in de praktijk. Zo zouden grote stukken wol na blootstelling van een half uur in een echte stal, aan ca. 1-2 ppm ammoniak, daarna in een luchtdichte inerte stolp moeten worden doorgemeten op mogelijk ammoniakverlies met behulp van een specifieke ammoniaksensor.

Literatuur

De Visser, P.H.B. & Meinen, E., 2018.

Plantkampioen luchtzuivering binnenruimtes. WPR-rapport 812, 40pp.

Gubry-Rangin, C., Nicol, G.W., James I. Prosser, J.I., 2010.

Archaea rather than bacteria control nitrification in two agricultural acidic soils. FEMS Microbiology Ecology, Volume 74, Issue 3, December 2010, 566–574.

Hegyi, A., Bulacu, C., Szilagyi, H., Lazarescu, A.-V., Meita, V., Vizureanu, P., Sandu, M., 2021.

Improving Indoor Air Quality by Using SheepWool Thermal Insulation. Materials 14, 2443. <https://doi.org/10.3390/ma14092443>.

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen University & Research,
BU Glastuinbouw
Postbus 20
2665 ZG Bleiswijk
Violierenweg 1
2665 MV Bleiswijk
T +31 (0)317 48 56 06
www.wur.nl/glastuinbouw

Rapport WPR-1134

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.800 medewerkers (6.000 fte) en 12.900 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.