

Das innerstädtische „Stickstoffdioxid (NO₂)-Problem“:

Welchen Einfluss haben direkte Verkehrsemissionen?

Ralf Kurtenbach¹ (kurtenba@uni-wuppertal.de), Karl-Heinz Becker¹ (khbecker@uni-wuppertal.de), Peter Bruckmann² (bruckmann@lanuv.nrw.de), Jörg Kleffmann¹ (kleffman@uni-wuppertal.de), Anita Niedojadlo¹ (niedan@uni-wuppertal.de) und Peter Wiesen¹ (wiesen@uni-wuppertal.de)

¹Bergische Universität Wuppertal (BUW), FB C / Physikalische Chemie, Wuppertal

²Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) Nordrhein-Westfalen, Wallneyer Straße 6, D-45023 Essen

Schlüsselwörter: Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid(NO₂), Luftqualität, Jahresgrenzwerte, Emission, primäre und sekundäre Schadstoffe

1. Einleitung

Die Stickoxidemissionen (NO_x=NO+NO₂) werden in Deutschland zum größten Teil noch immer durch den Straßenverkehr hervorgerufen. So liegt bundesweit derzeit der Anteil des Straßenverkehrs an der Gesamt-NO_x-Emission bei rund 60% [1]. Seit Mitte der 80-er Jahre beobachtet man einen Rückgang der NO_x-Emissionen aus dem Straßenverkehr. So betrug nach Emissionsberechnungen des Umweltbundesamtes der Rückgang der NO_x-Gesamtemission zwischen 1990 und 2005 rund 60% [1]. Aufgrund des starken Rückgangs der NO_x-Emission ist eigentlich zu erwarten, dass sich entsprechend auch ein Rückgang bei den NO_x-Immissionen ergibt. Die Abbildung 1 zeigt als Beispiel die NO_x- und NO₂-Immissionsentwicklung an Hauptverkehrsstraßen in Nordrhein-Westfalen (NRW) für den Zeitraum von 1990 bis 2007 [2].

Man erkennt einen deutlichen Rückgang der Jahresmittelwerte der NO_x-Immission von 154 µg/m³ auf 88 µg/m³. Dieser Rückgang ist in Übereinstimmung mit der berechneten NO_x-Emissionsentwicklung. Hingegen stagnieren die NO₂-Immissionswerte in NRW im gleichen Zeitraum bei ca. 50 µg/m³. Diesen Trend der NO₂-Immission beobachtet man auch bundesweit [3]. Die resultierende NO₂-Belastung ist bereits heute aufgrund der Toxizität des NO₂ und seiner Schlüsselrolle bei der Bildung des troposphärischen Ozons ein Problem für viele Städte [4]. Im Jahr 2007 lagen bundesweit bereits an mehr als der Hälfte der Hauptverkehrsstraßen die Jahresmittelwerte für NO₂ deutlich über dem europaweit ab 2010 geltenden Jahresgrenzwert von 40 µg/m³ bzw. ~20 ppbv [3]. Seit Anfang 2006 führt die Physikalische Chemie im Fachbereich C der Bergischen Universität Wuppertal (BUW) in Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) Nordrhein-Westfalen erweiterte Immissionsmessungen an verkehrsnahen Messstationen in Wuppertal und Hagen durch, um die Ursache für die stagnierenden bzw. erhöhten NO₂-Immissionswerte zu klären.

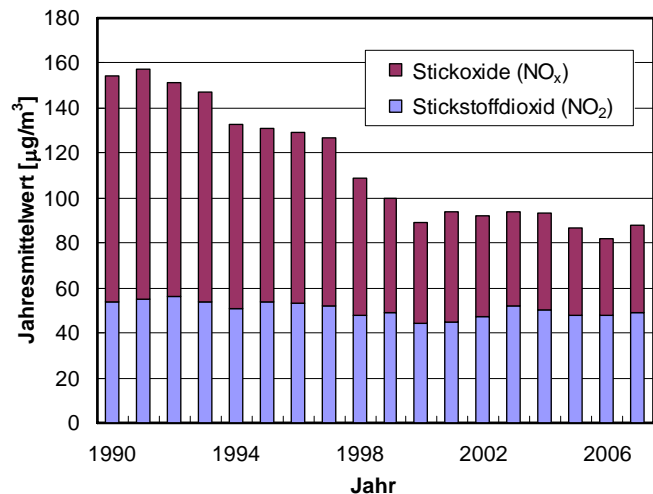


Abb. 1: NO_x- und NO₂-Immissionsentwicklung an Hauptverkehrsstraßen in Nordrhein-Westfalen (NRW) für den Zeitraum von 1990 bis 2007.

2. Experimentelles

Messungen des verkehrsnahen NO, NO₂ und Ozon (O₃) im Stadtgebiet von Wuppertal an der Friedrich-Engels-Allee und in Hagen am Graf-von-Galen-Ring wurden im Zeitraum 2004 bis 2007 zur Bestimmung der direkten- und indirekten NO₂-Emission des Verkehrs durchgeführt. Die Abbildung 2 zeigt die Messstationen in Wuppertal und Hagen. An den Messstationen wurden die Stickstoffoxide NO und NO₂ on-line mit Hilfe von NO_x-Chemilumineszenz-Analysatoren (Environmental s.a. AC 31M mit Molybdän-Konverter) und O₃ on-line mit Hilfe von O₃-Monitoren (Environmental s.a. 41M mit UV-Absorption) gemessen.

Zu dem vorgeschriebenen NO₂-Meßverfahren nach der entsprechenden VDI-Richtlinie [5] ist anzumerken, dass hier positive Interferenzen gegenüber anderen reaktiven Stickstoffverbindungen (NO_y) wie z. B. salpetriger Säure (HONO), Salpetersäure (HNO₃) oder organischen Nitraten (RONO₂) bekannt sind [6]. Abhängig von den Messbedingungen und für hohe Schadstoffbelastungen, wie z.B. während der morgendlichen „Rush Hour“, kann es hierdurch zu einer ca. 10%igen Überschätzung der NO₂-Konzentrationen kommen. Während so genannter „Sommer-Smog-Bedingungen“ kann es jedoch aufgrund der photochemisch gebildeten, interferierenden Substanzen zu einer drastischen

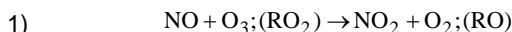
Überschätzung der NO₂-Konzentrationen von bis zu 200% kommen. Es sind zwar selektive, empfindliche NO₂-Meßverfahren bekannt, diese werden allerdings aufgrund ihrer Komplexität und Kosten z.Zt. nicht in Messnetzen verwendet. Die Entwicklung einfacher und selektiver NO₂-Meßverfahren wäre für die Untersuchung der NO₂-Grenzwertproblematik daher wünschenswert.



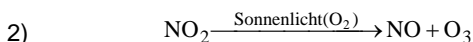
Abb. 2: Messstationen an Hauptverkehrsstraßen in Wuppertal (Friedrich-Engels-Allee) und Hagen (Graf-von-Galen-Ring)

3. Ergebnisse und Diskussion

Bei Verbrennungsprozessen wie z. B. in Motoren von Kraftfahrzeugen werden NO₂ und NO primär gebildet und direkt emittiert. Das direkt emittierte NO(direkt) wird in der Atmosphäre teilweise durch O₃ oder Peroxy (RO₂)-Radikale zu sekundärem NO₂(indirekt) umgewandelt.



In Gegenwart von Sonnenlicht wird NO₂ teilweise wieder zu NO photolysiert:



Unter der Annahme, dass die RO₂-Photochemie vernachlässigbar und die O₃-Hintergrundkonzentration konstant ist, gilt: NO₂ + O₃ = OX [7]

Der eingangs beschriebene gegenläufige Trend der NO_x- und NO₂-Immission kann somit verschiedene Ursachen haben. So kann sich sowohl der Anteil des primär emittierten NO₂(direkt) und damit das NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis des Straßen-

verkehrs als auch der Anteil der sekundären NO₂-Bildung erhöht haben. Zur Bestimmung des NO₂/NO_x-Emissionsverhältnisses trägt man OX als Funktion von NO_x auf. Nach linearer Regression erhält man aus der Steigung der Ausgleichsgerade das NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis und aus dem Achsenabschnitt die O₃-Hintergrundkonzentration [7]. Das primär emittierte NO₂(direkt) erhält man durch Multiplikation des NO₂/NO_x-Emissionsverhältnisses mit der gemessenen NO_x-Konzentration. Die Differenz zwischen dem gemessenen NO₂(gesamt) und dem erhaltenen primär emittierten NO₂(direkt) liefert dann das sekundär gebildete NO₂(indirekt).

Bei verkehrsnahen Messungen von NO, NO₂ und O₃ in den Morgenstunden während der so genannten „Rush Hour“ ist in der Regel die O₃-Hintergrundkonzentration nahezu konstant, die RO₂-Chemie in der Atmosphäre vernachlässigbar und die NO_x-Variation am größten. Messdaten aus diesem Zeitintervall liefern daher auch die beste lineare OX zu NO_x-Korrelation. In der Abbildung 3 sind exemplarisch die NO-, NO₂- und O₃-Immissionswerte als 1 min-Mittelwerte an der LANUV-Station Wuppertal in der Friedrich-Engels-Allee vom 05.04.2006 dargestellt. Man erkennt einen typischen „Rush Hour Peak“ für NO und NO₂ zwischen 5 und 8 Uhr morgens. Die ausgeprägte Antikorrelation zwischen NO und O₃ weist auf eine schnelle Bildung von sekundärem NO₂(indirekt) hin. Zur Korrelation von OX gegen NO_x wurden im Folgenden nur die Messdaten im Zeitintervall 5:00 - 8:00 Uhr herangezogen.

Die Abbildung 4 zeigt exemplarisch die Korrelation zwischen OX und NO_x im Zeitintervall 5:00 - 8:00 Uhr an der LANUV Messstation in Wuppertal am 05.04.2006. Die lineare Regression ergibt ein NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis von (0,13±0,01) und eine O₃-Hintergrundkonzentration von (32±1) ppbV. Für 2006 ergab sich an der Messstation in Wuppertal im Jahresmittel ein NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis von (0,12 ± 0,01) und eine O₃-Hintergrundkonzentration von (33±1) ppbV. Vergleichbare Jahresmittelwerte wurden für 2006 mit (0,11±0,01) für das NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis und mit (31±1) ppbV für die O₃-Hintergrundkonzentration an der Messstation in Hagen erhalten.

Im Vergleich ergab eine Verkehrsstudie der Kfz-Flotte in Wuppertal von 1997 [8] ein deutlich kleineres NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis von nur (0,04±0,01). Der beobachtete Anstieg des NO₂/NO_x-Emissionsverhältnisses für den Straßenverkehr und die damit verbundene höhere NO₂-Emission ist somit ein Grund für die beobachteten stagnierenden NO₂-Immissionswerte [9,10,11,12]

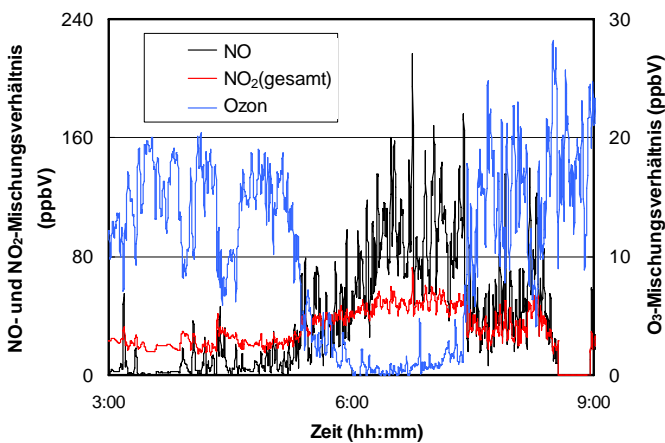


Abb. 3: NO-, NO₂- und O₃-Immissionswerte (1 min-Mittelwerte) an der LANUV-Station Wuppertal, Friedrich-Engels-Allee am 05.04.2006.

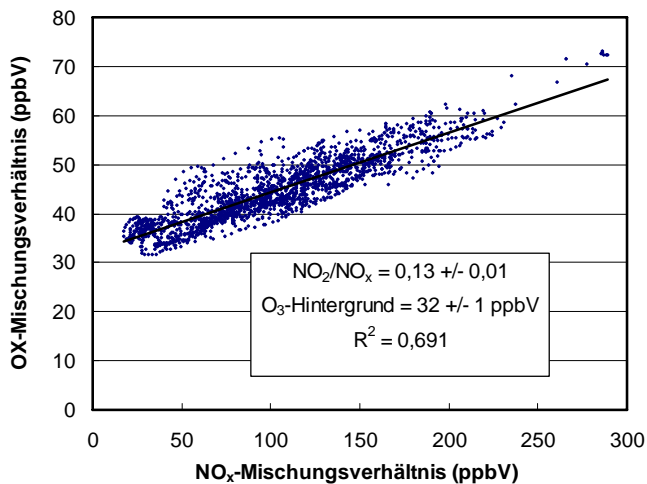


Abb. 4: Auftragung OX gegen NO_x (1 min-Mittelwerte) für den Zeitraum von 5:00 bis 8:00 Uhr an der LANUV-Station Wuppertal, Friedrich-Engels-Allee am 05.04.2006.

Ursache der zunehmenden NO₂-Emission bzw. des zunehmenden NO₂/NO_x-Emissionsverhältnisses sind der gestiegene Anteil an Fahrzeugen mit Dieselmotor an den Kfz-Zulassungen sowie neue Kfz-Abgasreinigungssysteme. Moderne Diesel-Pkw sind heute serienmäßig mit Oxidationskatalysatoren ausgestattet, die unter anderem durch Oxidation des NO mit überschüssigem Sauerstoff den NO₂-Anteil im Abgas deutlich erhöhen. Des weiteren werden vermehrt sich kontinuierlich regenerierende Partikelfilter (KRP) zur Abscheidung der Russpartikel in Verbindung mit einem Oxidationskatalysator, der dem Filter vorgeschaltet ist, eingesetzt. Das im Oxidationskatalysator gebildete NO₂ dient im nachgeschalteten Partikelfilter als Oxidationsmittel zur Verbrennung der dort angesammelten Russpartikel. Konventionelle KRP-Filterssysteme arbeiten mit einem großen NO₂-Überschuss, um auch bei ungünstigen Betriebsbedingungen einwandfrei zu funktionieren. Neue geregelte KRP-Filter-systeme mit so genannter NO_xOPT-Technik [13] reduzieren

den NO₂-Überschuss um bis zu 75% und verringern somit wesentlich den direkten NO₂-Ausstoß.

Die Abbildung 5 zeigt exemplarisch die 30 min-Mittelwerte des primären, sekundären und gesamten NO₂ an der LANUV-Station in Hagen am Graf-von-Galen-Ring im Juli 2006. Man erkennt, dass das sekundär gebildete NO₂(indirekt) schon überwiegend zur einer Überschreitung des neuen NO₂-Grenzwertes (EU-2010, 40 µg/m³, ~20 ppbV) führt. Dagegen ist der Anteil des primär emittierten NO₂(direkt) deutlich kleiner.

Der an der Station in Hagen bestimmte Jahresmittelwert für 2006 von (35±17) ppbV NO₂ liegt deutlich über dem ab 2010 geltendem Grenzwert und setzt sich überwiegend aus einem sekundär gebildeten NO₂-Anteil von (73±12) % bzw. (24±11) ppbV und einem geringeren primär emittierten NO₂-Anteil von (27±12) % bzw. (11±8) ppbV zusammen. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit einer Studie des Instituts für Energie- und Umweltforschung (IFEU) Heidelberg GmbH [14], die im Auftrag des Umweltministeriums des Landes Baden-Württemberg durchgeführt wurde.

Auch eine drastische Reduzierung des primär emittierten NO₂ bzw. des NO₂/NO_x-Emissionsverhältnisses durch verbesserte Abgasreinigungssysteme [13] würde die NO₂-Immission nicht unter den EU-Jahresgrenzwert von ~20 ppbV senken, da die NO₂-Immission maßgeblich durch die sekundäre NO₂-Bildung bestimmt wird.

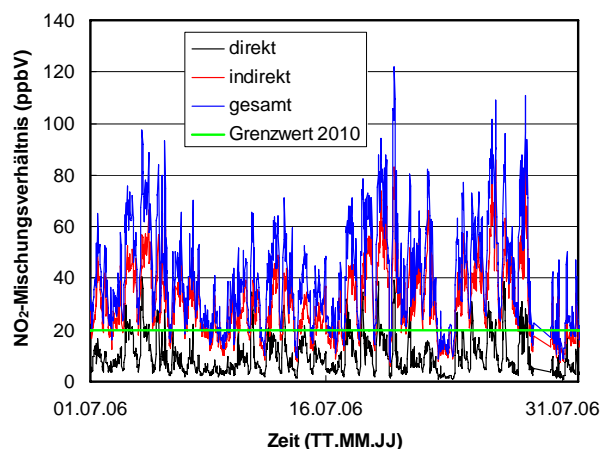


Abb. 5: Auftragung des primären (direkten), sekundären (indirekten) und gemessenen NO₂ (gesamt), 30 min-Mittelwerte, LANUV-Station Hagen, Graf-von-Galen-Ring, Juli 2006.

In der Abbildung 6 ist in einer einfachen Box-Modellrechnung die photostationäre NO₂-Konzentration bei einer Ozonhintergrundkonzentration von 40 ppbV für vier verschiedene NO₂/NO_x-Emissionsverhältnisse in Abhängigkeit der NO_x-Konzentration dargestellt. Bei diesen Berechnungen wurde nur die NO_x/O₃-Photochemie bei einer typischen Sonneneinstrahlung für den Sonnenhöchststand in Deutschland berücksichtigt. Da NO₂ bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und Sonnenlicht zusätzlich aus der RO₂-Chemie (s. o.) entsteht und zudem bei niedrigerem Sonnenstand weniger NO₂ photolysiert, liegen die

tatsächlichen NO_2 -Konzentrationen noch höher. Man erkennt, dass zur Einhaltung des neuen NO_2 -Grenzwertes - nahezu unabhängig vom NO_2/NO_x -Emissionsverhältnis - die NO_x -Emission noch weiter drastisch gesenkt werden muss, z. B. der NO_x -Jahresmittelwert für 2007 in Hagen von 92 ppbV bzw. für Wuppertal von 55 ppbV auf rund 35 ppbV. Diese Aussage deckt sich auch mit anderen Studien, die unter anderem eine NO_x -Reduzierung von mindestens 50% vorschlagen, um eine erkennbare Absenkung der NO_2 -Immission zu erreichen [9, 10].

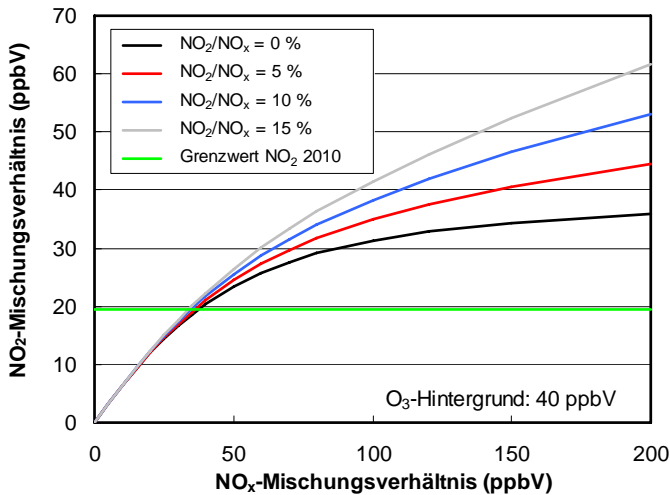


Abb. 6: Auftragung der photostationären NO_2 -Konzentration gegen die NO_x -Konzentration, für verschiedene NO_2/NO_x -Emissionsverhältnisse, bei einer Ozonhintergrundkonzentration von 40 ppbV und einer für den Sonnenhöchststand in Deutschland typischen NO_2 -Photolyserate von $8 \times 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$.

4. Zusammenfassung

Die Abnahme der NO_x -Immission an bundesweiten verkehrsnahen Messstationen deckt sich weitgehend mit der Reduzierung der NO_x -Emission des Straßenverkehrs. Hingegen stagniert die NO_2 -Immission bundesweit. So lagen in der Bundesrepublik Deutschland 2007 an mehr als der Hälfte der Hauptverkehrsstraßen die Jahresmittelwerte für NO_2 bereits deutlich über dem europaweit ab 2010 geltenden Jahresgrenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $\sim 20 \text{ ppbV}$.

Der beobachtete Trend der NO_2 -Immission hat verschiedene Ursachen. So hat sich der Anteil des primär emittierten NO_2 (direkt) und damit das NO_2/NO_x -Emissionsverhältnis des Straßenverkehrs erhöht. Weiterhin führt der hohe Anteil des sekundären NO_2 (indirekt), der hauptsächlich über die Ozonkonzentration limitiert ist, zu weiterhin hohen NO_2 -Konzentrationen.

Das erhöhte NO_2/NO_x -Emissionsverhältnis kann aber nur zum kleinen Teil die erhöhten NO_2 -Immissionen erklären, da die sekundäre NO_2 -Bildung maßgeblich die innerstädtische NO_2 -Konzentration bestimmt. Eine Absenkung des primär emittierten NO_2 (direkt) durch verbesserte Abgasreinigungssysteme allein würde die NO_2 -Immission nicht deutlich absenken. Die Einhaltung des für 2010 gültigen NO_2 -Jahresgrenzwertes von $\sim 20 \text{ ppbV}$ wird daher nur durch eine

weitere drastische Reduzierung der NO_x -Emission möglich sein.

6. Literatur

- [1] Tappe, M., Friedrich, A., Höpfner, U., Knörr, W., 2008, Berechnung der direkten Emissionen des Straßenverkehrs in Deutschland im Zeitraum 1995 bis 2010, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Luftreinhaltung-, Forschungsbericht 105 06 095 UBA-FB 96-087, Texte 73/96 (<http://www.umweltbundesamt.de>).
- [2] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) Nordrhein-Westfalen, 2008, Jahreskenngrößen 2007 (www.lanuv.nrw.de/luft/immissionen/ber_tred/berichte.htm)
- [3] Umweltbundesamt, 2008, Luft und Luftreinhaltung, Luftbelastung Deutschland 2007, Feinstaub und Stickstoffdioxid überschreiten die gesetzlichen Grenzwerte – Überblick, www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/luftbelastung.htm
- [4] Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., 1998, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons: New York.
- [5] VDI Richtlinie 2453 (1), (2), (3)
- [6] Dunlea, E. J. et al., 2007, Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment, Atmospheric Chemistry and Physics., 7, 2691-2704.
- [7] Clapp, L. J. and Jenkin, M. E., 2001, Analysis of the relationship between ambient levels of O_3 , NO_2 and NO as a function of NO_x in UK, Atmospheric Environment, 35, 6391-6405.
- [8] Lörzer, J. C., 2002, Messung ausgewählter Abgas-komponenten in einem Verkehrstunnel zur Bestimmung von Emissionsfaktoren, Dissertation, Fachbereich C, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal.
- [9] Rabl, P. und Scholz, W., 2005, Wechselbeziehung zwischen Stickstoffoxid- und Ozon-Immissionen, Datenanalysen aus Baden-Württemberg und Bayern 1990-2003, Immissionsschutz, Heft 1, Seite 21-25
- [10] Palmgren, F., Berkowicz, R., Ketzel, M., Winther, M., 2007, Elevated NO_2 pollution in Copenhagen due to direct emission of NO_2 from road traffic, 2nd ACCENT Symposium, 23-27 (www.air.dmu.dk).
- [11] Keuken, M., Roemer, M., van Elshout, S., Dernby, B., 2006, Trend analysis of NO_2/NO_x and PM_{10} exceedance of daily limit values in Rotterdam, Case study report D7.1.1, Air4EU project (www.air4eu.nl).
- [12] Air Quality Expert Group (AQEG), 2006, Report: Trend in Primary Nitrogen Dioxide in UK.
- [13] UMTEC, 2007, NO_2 -optimierter Oxidationskatalysator, Bericht 2007 (www.umtecc.ch).

- [14] Dünnebeil, F., Lambrecht, U., Kessler, Ch., 2007, Zukünftige Entwicklung der NO₂-Emission des Verkehrs und deren Auswirkungen auf die NO₂-Luftbelastung in den Städten in Baden-Württemberg. Im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg, Heidelberg

Korrespondenzadresse:

Ralf Kurtenbach, Bergische Universität Wuppertal (BUW),
FB C / Physikalische Chemie, Gaußstraße 20, D-42097
Wuppertal