

**Messungen ausgewählter Abgaskomponenten
in einem Verkehrstunnel
zur Bestimmung von Emissionsfaktoren**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
(Dr. rerum naturalium)
des Fachbereiches 9 – Chemie
der
Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von
Jutta C. Lörzer
aus Wuppertal
im Februar 2002

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis Februar 2002 im Fachbereich 9, Physikalische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. K.-H. Becker angefertigt.

Referent: Prof. Dr. K.-H. Becker

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. P. Wiesen

Danksagung:

- Herrn Prof. Dr. K.H. Becker danke ich für die Überlassung des Themas und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.
- Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Wiesen danke ich für die Übernahme des Korreferates und die kritischen Anmerkungen während der Arbeit.
- Herrn Dr. R. Kurtenbach danke ich für die vielfältige Hilfe bei den Tunnelmessungen und für die Einführung in die praktische Meßanalytik.
- Herrn Dr. J. Kleffmann danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft.
- Den Mitarbeitern der technischen und elektronischen Werkstatt sowie dem Herrn R. Giese möchte ich für die gute Unterstützung bei technischen Problemen danken.
- Der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie, besonders der morgendlichen und gelegentlich mittäglichen Kaffeerrunde, danke ich herzlich für das gute Arbeitsklima und die Unterstützung in diversen Situationen.

Meinen Eltern

Abstract

Field measurements of selected automobile exhaust compounds have been performed within the present study. The emissions of nitrous oxide (N_2O), nitrogen dioxide (NO_2) and formaldehyde (HCHO) from traffic were monitored for a large fleet of vehicles.

The "Kiesbergtunnel" in Wuppertal was chosen as the measurement site in order to have conditions, which are typical for a traffic emission scenario in Germany. This site meets, in particular, the vehicle operation conditions for highways and the influence of so-called "super emitters" (10% of the fleet emitting 90% of the trace gases).

For the measurements of N_2O emissions, an analytical instrument was developed and optimised for long-term measurements. A commercially available gas chromatograph was modified and automated for that purpose. The instrument was successfully applied in several measurement campaigns.

The simultaneous measurement of carbon dioxide (CO_2) during the campaigns allowed information about the relationship between the N_2O concentrations measured and the fuel consumption of the fleet. The subdivision of the fleet into passenger cars, light- and heavy-duty vehicles as well as motorcycles was based on suitable traffic census determinations.

Earlier studies predicted a strong increase in N_2O emissions by road traffic. The predictions were based on dynamometer studies showing that vehicles equipped with 3-way catalytic converters are characterised by significantly higher N_2O emissions than vehicles without any exhaust aftertreatment. The same trend has been derived from exploring the results from tunnel studies. In the present work, an emission factor of 7.7 mg N_2O km was determined in the Kiesbergtunnel (with a fraction of 77 % of vehicles equipped with catalytic converters). This value is significantly lower than that of 106 mg N_2O /km (for a fraction of 100% 3-way catalytic converters) predicted in an earlier study.

The present study gives important new information with regard to the global atmospheric N_2O cycle. From the Kiesbergtunnel measurements, the global N_2O emissions from road traffic can be estimated to be 0.24 Tg N_2O /year. This value indicates that the contribution of N_2O emissions from road traffic to global warming will be significantly smaller than previously assumed.

The emissions of nitrogen oxides monitored in 1997 are different from those measured in 1998. The NO_2/NO_x ratio determined in the Kiesbergtunnel increased from 4.1 % in 1997 up to 7.1% in 1998, probably due to more rigorous exhaust regulations, which resulted in a higher fraction of vehicles equipped with efficient exhaust after treatment, unfortunately leading to higher NO_2 emissions. An increasing fraction of diesel-powered vehicles also promotes the increase of NO_2 emissions. In contrast, the overall NO_x emissions of (0.76 ± 0.18) g NO_x/km determined in the Kiesbergtunnel are very low. This result was expected and reflects the current state-of-the-art of NO_x reduction techniques in vehicle engine development.

The mean formaldehyde emissions in the Kiesbergtunnel are 2.0 mg HCHO/km, which is significantly lower than values from earlier studies. However, all previous studies also show a continuous decrease of HCHO emissions during the last years, probably due to increasing activities in exhaust gas cleaning. In contrast, more recent dynamometer studies suggest that the use of modern fuels might promote the increase of HCHO emissions. In order to check this assumption, formaldehyde emission measurements should still be the subject of future field campaigns as well as dynamometer studies.

In comparison to previous studies, the measurements performed here yielded fairly low emission values for all the compounds investigated, showing the influence of more rigorous exhaust regulations on the types of vehicles within the fleet including more and more "clean" vehicles. The results of the present study could mostly be compared only with very old data or with studies performed in other countries. Since the fleet composition has significantly changed during the last years, periodical emission measurements of important trace gases for representative fleets as well as additional dynamometer studies are necessary to provide a reliable prognosis of road traffic emissions.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Emissionen von Kraftfahrzeugen	1
1.1.1	Messungen von Kraftfahrzeugemissionen	1
1.1.2	Abgasemissionen von Fahrzeugen und Maßnahmen zur Verminderung	5
1.2	Stickoxide (NO _x) in der Atmosphäre	8
1.3	VOC in der Atmosphäre	12
1.4	Lachgas (N ₂ O) in der Atmosphäre	15
1.5	Ziel der Arbeit	20
2	EXPERIMENTELLER TEIL	23
2.1	Übersicht der gemessenen Abgaskomponenten und deren Erfassung	23
2.1.1	Chemilumineszenzverfahren zur Messung von NO _x	24
2.1.2	Formaldehyd (HCHO)-Analysator	25
2.1.3	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)	26
2.1.4	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometrie (FTIR)	26
2.1.5	Kohlenwasserstoffanalytik	26
2.2	Entwicklung eines automatisierten N ₂ O-/CO ₂ -Meßgerätes	27
2.2.1	Konzeption	27
2.2.2	Aufbau des Gerätes	27
2.2.3	Automatisierung	32
2.2.4	Eichung und erste Testmessungen	33
2.2.5	Fehlerbetrachtung	37
2.3	Tunnelbeschreibung	40
3	VERKEHRSCHARAKTERISIERUNG	43
3.1	Verkehrsdichte	43
3.2	Fahrzeugklassifizierung	45
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	51
4.1	Übersicht über die Tunnelstudien	51
4.2	Ergebnisse und Diskussion der N ₂ O-Messungen	52
4.2.1	Ergebnisse der Flottenstudien	52
4.2.2	Berechnung des Emissionsverhältnisses	59

4.2.3	Vergleich mit Literaturdaten	66
4.2.4	Abschätzung der N ₂ O-Quellstärke des Straßenverkehrs	73
4.2.5	Einflüsse weiterer N ₂ O-Quellen	75
4.3	Ergebnisse und Diskussion der NO _x -Messungen	79
4.3.1	Ergebnisse der Flottenstudien	79
4.3.2	Berechnung des NO ₂ -Anteils	83
4.3.3	Berechnung des NO _x /CO ₂ -Emissionsverhältnisses	94
4.3.4	Vergleich mit Literaturdaten	97
4.4	Ergebnisse und Diskussion der Formaldehydmessungen	104
4.4.1	Ergebnisse der Flottenstudien	104
4.4.2	Berechnung des HCHO/CO ₂ -Emissionsverhältnisses	107
4.4.3	Vergleich mit Literaturdaten	111
5	ZUSAMMENFASSUNG	115
6	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	117
7	LITERATUR	119

1 Einleitung

Aufgrund der immer größer werdenden Nachfrage nach Mobilität kommt in der heutigen Industriegesellschaft dem Straßenverkehr neben dem Schienen- und Luftverkehr die größte Bedeutung zu. Die entstehenden Abgase verursachen eine starke Umweltbelastung. In der modernen Wohlstandsgesellschaft geht der aktuelle Trend jedoch zu mehr Umwelt- und Gesundheitsbewußtsein. So wurden in den letzten Jahren verstärkt Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluß des Straßenverkehrs auf die Umwelt zu charakterisieren. Im Rahmen der Umweltpolitik wurden zur Verbesserung der Luftqualität immer schärfere Abgasnormen eingeführt, wobei einige umweltrelevante Abgaskomponenten immer noch nicht limitiert sind. Dazu zählt neben einzelnen Kohlenwasserstoffen auch Distickstoffoxid (N_2O), das durch seine klimarelevante Wirkung zunehmend in den Blickpunkt des Interesses gerückt ist.

1.1 Emissionen von Kraftfahrzeugen

1.1.1 Messungen von Kraftfahrzeugemissionen

Man unterscheidet generell zwei Arten von Emissionen, die durch Kraftfahrzeuge hervorgerufen werden: Verdunstungsemissionen und Abgasemissionen. Während die Verdunstungsemissionen, die insbesondere beim Betanken der Fahrzeuge auftreten, entstehen die Abgase nur im Fahrbetrieb. Die dabei auftretenden Emissionen können entweder auf Prüfständen, in Flottenstudien oder in sogenannten "chasing"-Experimenten bestimmt werden.

Auf Prüfständen werden die Emissionen während festgelegter Fahrzyklen gemessen, wie zum Beispiel beim NEDC (New European Driving Cycle). Der Ablauf eines solchen Zyklusses ist in der Abbildung 1-1 exemplarisch dargestellt. Diese standardisierten Prüfzyklen sollen eine Fahrt unter bestimmten, definierten Bedingungen simulieren. Es gibt eine Vielzahl solcher Zyklen, um verschiedene Situationen, wie zum Beispiel Autobahnfahrten bei verschiedenen Geschwindigkeiten, darzustellen. Aus den dort gemessenen Emissionen werden dann die tatsächlich im Straßenverkehr vorkommenden Emissionen hochgerechnet. Neue Einflüsse auf

das Emissionsverhalten, wie z. B. bei Veränderung der Kraftstoffzusammensetzung, können auf Prüfständen frühzeitig erkannt werden. Die Umsetzung solcher Veränderungen im Straßenverkehr erfolgt jedoch nicht sofort, sondern es findet eine langsame Umorientierung des Verbrauchers statt. Untersuchungen zeigen, daß die zur Zeit gültigen, d.h. gesetzlich vorgeschriebenen Fahrzyklen, nicht unbedingt das Fahrverhalten unter realen Bedingungen wiedergeben [1]. Daher können aus Prüfstandsmessungen nur bedingt Aussagen über die momentane Abgasbelastung gemacht werden.

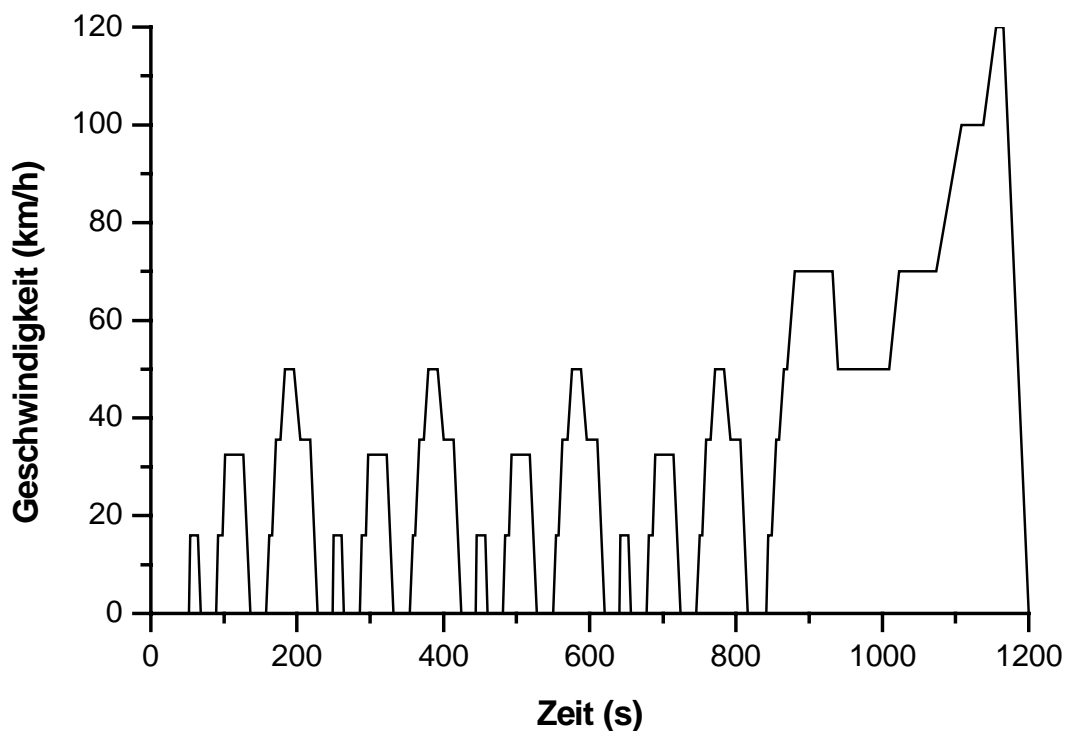


Abbildung 1-1: Geschwindigkeitsverlauf bei einem NEDC-Fahrzyklus [2].

Ein weiterer Nachteil der Prüfstandsmessungen ist die mangelnde Repräsentativität der Messungen bezüglich der gesamten Fahrzeugflotte. Bei diesen Messungen werden nur wenige Fahrzeuge und meist Neuwagen untersucht. So werden zum Beispiel in einer Prüfstandstudie aus dem veränderten Emissionsverhalten eines Fahrzeuges bei nur zwei unterschiedlichen Schwefelgehalten im Kraftstoff allgemeine Aussagen über den Einfluß von Schwefel im Kraftstoff gemacht [3].

Die auf Prüfständen ermittelten Emissionsfaktoren werden durch viele äußere Faktoren beeinflusst, wie zum Beispiel Fahrzeugantrieb, Testzyklus, Kraftstoffzusammensetzung und Fahrzeugzustand. So zeigen Neuwagen meist niedrigere Emissionen als schlecht eingestellte ältere Fahrzeuge. Daher wurden in den ersten Tunnelstudien in Amerika deutlich höhere Emissionen gemessen, als aus Prüfstandsmessungen kalkuliert wurde. [4]. Aufgrund dieser Resultate wurden umfassende Emissionsmessungen in Kraftfahrzeugtunneln in die Wege geleitet [5].

Kraftfahrzeugtunnel bieten gute Bedingungen, um eine große Verkehrsflotte untersuchen zu können. Diese werden täglich von einer großen Zahl von Fahrzeugen passiert, wobei deren Zusammensetzung statistisch gesehen entweder der zugelassenen Flotte entsprechen sollte oder durch Aufzeichnungen der Zulassungen ermittelt wird. Dadurch erfassen die Ergebnisse die Emissionen von Fahrzeugen aller Hersteller, jeden Alters und jedes technischen Zustandes. Mittlerweile sind schon in einigen Tunneln in Amerika und Europa große Meßkampagnen durchgeführt worden [6 – 13], die eine Vielzahl von Abgaskomponenten berücksichtigen. Damit aber die so erhaltenen Emissionsfaktoren immer aktuell sind und mögliche Trends aufzeigen, müssen diese ständig durch Tunnelmessungen überprüft werden. So sollen in einem aktuell angelaufenem EU-Projekt „Artemis“ unter anderem neue Emissionsfaktoren für Lastkraftwagen in mehreren europäischen Verkehrstunneln bestimmt werden [14].

Die Berechnung von Emissionsfaktoren aus solchen Tunnelstudien kann auf zwei Arten erfolgen. So werden zum einen in vielen Tunnelstudien Differenzmessungen zwischen Eingang und Ausgang des Tunnels durchgeführt. Daraus kann dann ein Emissionsfaktor unter Berücksichtigung des Luftaustausches zwischen beiden Meßstellen berechnet werden [6, 9]. Dies erfordert allerdings, daß die Luftströmungsverhältnisse und die meteorologischen Parameter genau bekannt sind. Dabei wird oft eine Leitsubstanz (Tracer) eingesetzt, um den Luftstrom besser verfolgen zu können. Hier hat sich Hexafluorosulfid (SF_6) als inerte Substanz bewährt [15]. Bei einer weiteren relativ einfachen Methode zur Bestimmung von Emissionsfaktoren wird ein Bezug des Schadstoffes zum emittierten Kohlendioxid (CO_2) hergestellt. Da der CO_2 -Ausstoß direkt von der verbrauchten Menge Treibstoff anhängt, läßt sich über das Verhältnis von CO_2 in der Tunnelluft zu der zu bestimmenden Komponente die Emission in g/km oder g/kg Kraftstoff berechnen.

Ein Nachteil der Tunnelmessungen ist, daß lediglich ein Betriebszustand der Fahrzeuge bezüglich Geschwindigkeit und Last bestimmt wird. Die meisten großen Kraftverkehrstunnel

befinden sich an Autobahnen, das heißt, die Fahrzeuge sind meist in einem warmen Betriebszustand und haben eine höhere Geschwindigkeit. Dabei sind die Emissionen oft niedriger als der Schadstoffausstoß eines kalten Motors [16].

In neuerer Zeit werden verstärkt berührungslose Verfahren (remote sensing) eingesetzt. Dabei wird die Abgasfahne einzelner Fahrzeuge nach dem Passieren der Meßstelle mit hoher zeitlicher Auflösung analysiert [17, 18]. Hierzu werden meistens optischen Meßverfahren, wie zum Beispiel Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR) und abstimmbare Infrarot Dioden-Laser Absorptionsspektroskopie (TDLAS) verwendet. Bei gleichzeitiger Identifikation des Fahrzeuges durch Videoaufzeichnungen können detaillierte Aussagen über Emissionen einzelner Fahrzeugklassen gemacht werden. Allerdings erfordern diese Meßverfahren eine technisch anspruchsvolle Auswertung. Durch die Vielzahl der im Abgas vorhandenen Spurenstoffe können Überlagerungen von Absorptionen auftreten und Querempfindlichkeiten verursachen.

Eine weitere Möglichkeit, die Emissionen von Fahrzeugen zu charakterisieren, ist der Betrieb von Meßgeräten an Bord eines Fahrzeuges und die Bestimmung der Emissionen der vorherfahrenden Fahrzeuge im Straßenverkehr (Car chasing) [19]. So können in kürzester Zeit viele Fahrzeuge mit unterschiedlichen Fahrzuständen vermessen werden.

Aus den gemessenen Werten werden Emissionsfaktoren berechnet, die dann für viele Abgaskomponenten in Handbüchern tabelliert [20] sind. Im Allgemeinen werden Emissionsfaktoren als emittierte Masse eines Schadstoffes pro zurückgelegter Fahrstrecke eines Fahrzeuges angegeben. Mit Hilfe dieser Werte werden Emissionsdaten aus dem Straßenverkehr für eine Region abgeleitet [21, 22]. Diese Ergebnisse sind dann die Grundlage von politischen Entscheidungen bezüglich der Verbesserung der Luftqualität. Die Ergebnisse der Modelle sind nur so gut wie die Eingabedaten, deren zum Teil sehr große Fehler allerdings nicht berücksichtigt werden. Auf dieses Problem wird seit kurzem verstärkt eingegangen. Fehlerabschätzungen zeigen, daß die Ungenauigkeit der Emissionsfaktoren einen großen Einfluß auf den Gesamtfehler der Emission hat [23]. Außerdem zeigen einige Untersuchungen, daß die verwendeten Modelle aufgrund von Vereinfachungen nicht immer die tatsächlich gemessenen Emissionen wiedergeben können [1, 24]. Hier zeigt sich, daß die Ergebnisse von Prüfstandsmessungen nicht ausreichend sind, um die tatsächlichen Emissionen zu berechnen, sondern daß regelmäßige Messungen an einer fahrenden Flotte nötig sind, um genaue Abschätzungen über alle Emissionen machen zu können. So zeigen

neuere Modelle bessere Übereinstimmungen in bezug auf die Emissionen, die aus Flottenstudien ermittelt wurden. [25, 26].

1.1.2 Abgasemissionen von Fahrzeugen und Maßnahmen zur Verminderung

Das Abgas von Kraftfahrzeugen setzt sich aus einer Vielzahl von Substanzen zusammen. Die Hauptkomponenten sind CO₂, CO, NO_x und eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen (HC) und anderen organischen Verbindungen sowie bei Dieselfahrzeugen Rußpartikel (PM). Diese Substanzen zählen zu den regulierten Schadstoffen, für die immer strengere Grenzwerte erlassen werden.

Tabelle 1-1: Entwicklung der Grenzwerte für PKW mit Ottomotoren in der EU [27].

	Zeitpunkt der Einführung	CO (g/km)	HC + NO _x (g/km)	HC (g/km)	NO _x (g/km)
Euro-1	1993	3,16	1,13	-	-
Euro-2	1997	2,2	0,5	-	-
Euro-3	2001	2,3	-	0,2	0,15
Euro-4	2006	1,0	-	0,1	0,08

Die Einhaltung dieser Grenzen werden durch finanzielle Anreize durch den Gesetzgeber forciert und durch regelmäßige Pflichtuntersuchungen kontrolliert. In der Tabelle 1-1 ist die Entwicklung der Abgasgrenzwerte für Personenkraftwagen mit Ottomotor und in der Tabelle 1-2 die Grenzwerte für Dieselfahrzeuge in der Europäischen Union (EU) dargestellt. Dieselfahrzeuge haben niedrigere CO-Emissionen als Benzinfahrzeuge, allerdings höhere NO_x-Emissionen. Neufahrzeuge müssen ab dem Zeitpunkt der Einführung die aktuellen Grenzwerte während des NEDC-Prüfzykluses einhalten.

Tabelle 1-2: Entwicklung der Grenzwerte für PKW mit Dieselmotoren in der EU [27].

	Zeitpunkt der Einführung	CO (g/km)	HC + NO _x (g/km)	NO _x (g/km)	PM (g/km)
Euro-1	1993	2,72	0,97	-	0,14
Euro-2	1997	1,0	0,9	-	0,10
Euro-3	2001	0,64	0,56	0,50	0,05
Euro-4	2006	0,50	0,30	0,25	0,025

Zur Verminderung der Schadstoffemissionen von Verbrennungsmotoren gibt es grundsätzlich zwei Ansätze, einerseits die motortechnischen Maßnahmen, andererseits die Abgasnachbehandlung. Motortechnische Maßnahmen, wie z. B. Vierventiltechnik, Abgasrückführung oder neue Kraftstoffeinspritzsysteme zielen darauf ab, möglichst schon während der Verbrennung des Kraftstoff / Luft-Gemisches die Entstehung von Schadstoffen zu unterdrücken. Allein mit diesen Techniken ist die Einhaltung der zukünftig vorgeschriebenen Abgasgrenzwerte nicht realisierbar. Daher ist es zusätzlich erforderlich, eine wirksame Abgasnachbehandlung durchzuführen.

Mit Hilfe der 3-Wege-Katalysatoren gelingt es, die Schadstoffemissionen des Otto-Motors um mehr als 90 % zu vermindern. In einem 3-Wege-Katalysator werden durch reduzierende Abgaskomponenten wie Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (KW) die Stickstoffoxide an edelmetallhaltigen Katalysatoren (z. B. Pt/Rh, Pd) im wesentlichen zu Stickstoff (N₂), Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) umgesetzt. Der 3-Wege-Katalysator ist nun bereits seit rund 20 Jahren Stand der Technik. Für die optimale Funktionsweise des 3-Wege-Katalysators ist es notwendig, die Luftzahl λ (lambda), d.h. das Verhältnis von tatsächlich zugeführter zu stöchiometrisch benötigter Verbrennungsluft nahe eins zu halten. Dies stellt aufgrund moderner Einspritz- und Regeltechnik (λ -Sonde) kein Problem mehr dar. Allerdings brauchen diese Systeme eine Betriebstemperatur, die sie erst nach einigen Kilometern Fahrtstrecke erreichen. Bei niedrigen Betriebstemperaturen sind die Emissionen deutlich höher [16]. 35 % der privaten Fahrten sind kürzer als 3 km [20], somit haben die Kaltstartemissionen einen hohen Anteil an den Gesamtemissionen [28]. Daher werden zur Zeit immer neue Materialien für Katalysatoren entwickelt, die jederzeit eine optimale Abgasreduktion ermöglichen [29].

Leider erweist sich die Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor als wesentlich schwieriger als beim Ottomotor. Wegen des vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalts im Abgas (Betriebsbereich mit Luftzahlen > 1) ist das Potential der im dieselmotorischen Abgas vorhandenen reduzierenden Komponenten (CO, KW) zu gering, um die darin enthaltenen Stickstoffoxide effizient zu entfernen [30]. Infolge der relativ niedrigen Rohemissionen bei Dieselmotoren bestand lange Zeit keine Notwendigkeit einer Abgasnachbehandlung. Die Einhaltung der derzeit gültigen Abgasgrenzwerte für Pkw-Dieselmotoren wird relativ problemlos mit Hilfe von Oxidationskatalysatoren und motorischen Maßnahmen erreicht. Die neuen EU-Abgasrichtlinien sehen allerdings eine drastische Reduzierung der Grenzwerte für

Dieselmotoren in den Jahren 2001 und 2006 vor, daher müssen zur Einhaltung dieser Vorgaben alternative Techniken entwickelt werden. [31].

Bislang werden hierzu Oxidationskatalysatoren eingesetzt. Diese bewirken neben einer Minderung der gasförmigen CO- und KW-Emissionen eine Verringerung des Partikelgewichts durch Oxidation der an Partikel gebundenen Kohlenwasserstoffe. Eine Ruß- und NO_x-Minderung erfolgt durch solche Oxidationskatalysatoren praktisch nicht. Zur Partikelabscheidung aus dem Abgas größerer Dieselmotoren wurden selbstreinigende Filteranlagen (Rußfilter) erprobt; sie sind bei Lkw, Bussen und Kommunalfahrzeugen teilweise im Einsatz [32]. Ein Pkw mit serienmäßiger Rußfilterausstattung wird zur Zeit nur von der Firma Peugeot angeboten [33]. Nicht ganz unproblematisch stellt sich in diesem Zusammenhang die Emission von feinverteilten Katalysatorpartikeln (Eisenoxide, Ceroxide) dar. Bereits häufig im Einsatz bei der Dieselmotorenreinigung von Linienbussen ist der CRT-Rußfilter (continuously regenerating trap), der aus einer Kombination von Oxidationskatalysator und nachgeschaltetem Keramik- oder Sintermetallfilter besteht [34]. Damit können CO-, CH- und Partikelemissionen zu etwa 90 % vermindert werden. Als Oxidationsmittel dient NO₂, das auf der Katalysatoroberfläche aus NO entsteht. CRT-Filter benötigen aber besonders schwefelarmen Dieselmotorenstoff (< 0,001 Gew. % Schwefel). Die NO_x-Emissionen werden bei der CRT-Technik allerdings in der Gesamtmenge nur geringfügig vermindert und überwiegend als Stickstoffdioxid (NO₂) emittiert.

Zu den in der Entwicklung befindlichen Abgasnachbehandlungen gehören auch Speicherkatalysatoren oder das SCR-Verfahren. Derzeit laufen Versuche mit sog. „NO_x-Speicherkatalysatoren“ [35]. Diese enthalten neben der normalen Edelmetallkomponente zur Oxidation von CO und KW Erdalkalicarbonat (z. B. Bariumcarbonat), das die unter den normalerweise mageren Betriebsbedingungen überwiegend zum NO_x oxidierten Stickstoffoxide reversibel als Nitrat speichert. Durch kurzfristig fett eingestellte Betriebszustände wird das Nitrat zu elementarem Stickstoff (N₂) reduziert und die Trägersubstanz mit Abgas-Kohlendioxid wieder zum Carbonat regeneriert. Auch der NO_x-Speicherkatalysator kann nur mit praktisch schwefelfreiem Kraftstoff betrieben werden. Das SCR (selective catalytic reduction)-Verfahren, das zur Zeit für stationäre Verbrennungsanlagen verwendet wird, ist ein weiteres Verfahren zur Reinigung von Dieselmotorenabgasen. Da hierzu Ammoniak (NH₃) benötigt wird, war das Verfahren bisher nicht auf Fahrzeuge übertragbar [36]. Durch die Entwicklung von festen NH₃-abgebenden Systemen [37] könnte dieses Verfahren in Zukunft allerdings zur Anwendung kommen.

Im folgenden wird auf die Emissionen der limitierten stickstoffhaltigen Komponenten NO und NO₂ näher eingegangen. Neben den limitierten Verbindungen gibt es eine Vielzahl von nicht limitierten Abgaskomponenten, die dennoch einen großen Einfluß auf die Umwelt haben. So wurden in dieser Arbeit die Emissionen von Formaldehyd und Distickstoffoxid genauer untersucht. Die Bedeutung dieser Komponenten in der Atmosphäre und die bereits vorhandenen Messungen werden im folgenden Kapitel erläutert.

1.2 Stickoxide (NO_x) in der Atmosphäre

Die Verbrennung fossiler Energieträger ist die Hauptquelle für Stickoxide (NO_x) in der Atmosphäre. Diese setzen sich aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) zusammen.

Primär wird bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen üblicherweise fast nur NO gebildet. Dieses wird in der Atmosphäre schnell nach der folgenden Reaktion zu NO₂ konvertiert [38]:



Am Tage wird das so erzeugte NO₂ durch Sonnenlicht mit $\lambda < 429 \text{ nm}$ photolytisch in NO und atomaren Sauerstoff O(³P) gespalten:



Der atomare Sauerstoff rekombiniert mit molekularem Sauerstoff zu Ozon:



Als Folge dieses geschlossenen Reaktionskreislaufes stellt sich am Tage schnell ein photo-stationärer Zustand zwischen NO, NO₂ und O₃ ein. Bei gegebener Ozonkonzentration und aktinischem Fluß stehen NO und NO₂ in einem festen Verhältnis, dem sogenannten Leighton-Verhältnis, zueinander [39]:

$$\frac{[NO]}{[NO_2]} = \frac{J_{NO_2}}{k \times [O_3]} \quad (4)$$

In dieses photostationäre Gleichgewicht wird beim Photosmog durch die anthropogenen Emissionen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC) eingegriffen. In Anwesenheit von reaktiven Kohlenwasserstoffen konvertiert NO statt mit Ozon mit einem Peroxyradikal (RO₂) oder einem Hydroxyradikal zu NO₂. Auf die Bildung von Peroxyradikalen wird im nächsten Kapitel eingegangen.



Die photolytische Spaltung des so entstandenen NO₂ erzeugt netto ein Ozonmolekül. Dadurch kann die Ozonkonzentration an warmen Sommertagen in den Städten auf gesundheitsschädliche Werte ansteigen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1-2 schematisch dargestellt.

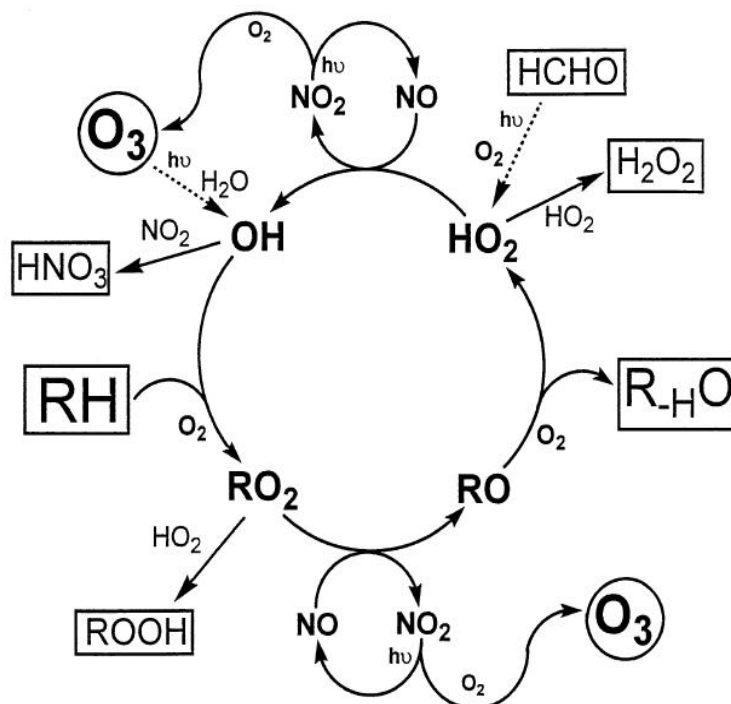


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung des Radikalkreislaufes und der Ozonbildung [40].

Des weiteren ist NO₂ direkt für den Menschen gesundheitsschädlich. NO₂ ist als schweres Blutgift bekannt. Es geht mit dem Hämoglobin des Blutes eine Verbindung ein und kann schnelle zentrale Lähmungserscheinungen bewirken. Bei längerer Einwirkung kann es zur Zerstörung des Lungengewebes und damit zum Tod kommen [41, 42]. In der Nähe stark befahrener Innenstadtstraßen können kurzzeitig Spitzenimmissionen auftreten, die gesundheitliche Schäden zur Folge haben können. Aus diesen Gründen wird bei der Limitierung der Fahrzeugemissionen besonderer Wert auf die Reduktion von Stickoxiden gelegt.

Tabelle 1-3: Anthropogene NO_x-Emissionen nach Emittentengruppen in Deutschland 1990 bis 1998 [43, 44].

Jahr	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Gesamt in kt	2640	2509	2357	2274	2032	1989	1919	1846	1780
Davon	in %	in %	in %	in %	in %	in %	in %	in %	in %
Industrieprozesse ¹⁾	1,3	1,0	1,0	1,0	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7
Übriger Verkehr ²⁾	10,1	9,7	9,7	10,4	11,3	11,0	10,8	11,6	12,4
Straßenverkehr	46,3	48,1	49,0	48,3	50,7	51,7	50,1	49,2	48,1
Haushalte	4,1	4,3	4,6	5,0	4,9	4,9	5,8	5,7	5,8
Kleinverbraucher ³⁾	2,6	2,5	2,5	2,7	2,2	2,2	2,5	2,1	2,1
Industriefeuerungen ⁴⁾	13,4	11,8	11,5	11,1	10,6	11,8	12,2	12,8	12,4
Kraft- und Fernheizwerke ⁵⁾	22,2	22,5	21,7	21,4	19,6	17,3	17,9	17,8	18,5

¹⁾ Ohne energiebedingte Emissionen

²⁾ Land-, Forst- und Bauwirtschaft, Militär-, Schienen-, Küsten- und Binnenschiffsverkehr, nationaler Luftverkehr

³⁾ Einschließlich militärischer Dienststellen

⁴⁾ Übriger Umwandlungsbereich, Verarbeitendes Gewerbe und übriger Bergbau; Erdgasverdichterstationen; bei Industriekraftwerken nur Wärmeerzeugung

⁵⁾ Bei Industriekraftwerken nur Stromerzeugung

Der zunehmende Straßenverkehr ist in den Ballungsgebieten die dominierende Quelle für Stickoxide. Durch schadstoffreduzierende Maßnahmen wurden die anthropogenen NO_x-Emissionen zwar in letzten Jahren deutlich verringert, wie in der Tabelle 1-3 zu sehen ist, allerdings ist der Anteil der NO_x-Emissionen des Straßenverkehrs immer noch der höchste [43, 44].

Neben den anthropogenen Quellen gibt es noch eine Reihe natürlicher Stickoxidquellen. Die Abschätzungen der NO_x-Emissionen dieser Quellen sind zum Teil sehr ungenau [45]. Biomassenverbrennung, Böden und Gewitter emittieren weltweit mit jeweils 5 Tg N/Jahr ungefähr gleich viel NO_x, allerdings sind die natürlichen Quellen zusammen kleiner als die anthropogenen, durch die 22 Tg N pro Jahr emittiert werden [46].

Die dominante Senke für Stickoxide in der Troposphäre stellt am Tage die Reaktion zu Salpetersäure (HNO₃) dar:



In der Nacht stellt N₂O₅ eine bedeutende Senke für NO_x dar. Senken für HNO₃ und N₂O₅ sind nasse und trockene Deposition. Die Hauptsenke der Salpetersäure ist die nasse Deposition.

Da die Stickoxide zu den limitierten Abgaskomponenten gehören, gehört die Messung dieser Komponenten zu der Routineanalytik bei Abgasmessungen. Bei allen Studien bezüglich der Emissionen von Fahrzeugen wurden Stickoxide bestimmt. Es wurde fast immer nur die Summe der Stickoxide, also NO_x bestimmt. Gerade bei den NO_x-Emissionen zeigt sich die Notwendigkeit, die gesamte Fahrzeugflotte zu vermessen. So werden nach einer Studie aus Amerika [47] 50 % der NO-Emissionen von nur 10 % der Fahrzeuge verursacht. Dies gilt allerdings nur für Benzinfahrzeuge mit Katalysatorausrüstung, bei Lastkraftwagen (LKW) ist der Ausstoß der Emissionen auf alle Fahrzeuge gleichmäßiger verteilt [48]. Da LKW deutlich mehr NO_x emittieren als Personenkraftwagen (PKW), leisten sie zu den NO_x-Emissionen aus dem Straßenverkehr einen Beitrag von bis zu 50 % [49, 50].

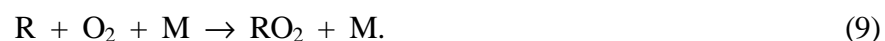
Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Dieseltechnologie erfordern eine genauere Betrachtung der Stickoxidemissionen. In den neuen Systemen zur Abgasmachbehandlung befindet sich fast immer ein Oxidationskatalysator. Hier wird verstärkt NO₂ gebildet [51]. Bei dem in der Entwicklung befindlichem SCR-Verfahren zum Beispiel wird zur optimalen Wirkungsweise ein NO₂/NO-Verhältnis von 1 zu 1 benötigt. Dies wird mit einem speziellen Oxidationskatalysator erreicht [30]. Bei einer nicht vollständigen Umsetzung der Stickoxide zu N₂ würde dann verstärkt NO₂ emittiert werden. Dies gilt auch für die bereits im Einsatz befindlichen Oxidationskatalysatoren. Messungen zeigen, daß der NO₂-Anteil im Abgas eines Dieselmotors mit Oxidationskatalysator bis zu 70 % betragen kann [52, 51].

Da NO_2 ein starkes Blutgift ist, würde ein erhöhter NO_2 -Anteil auch gesundheitliche Beeinträchtigungen durch den direkten Kontakt mit den Abgasen hervorrufen. Bezogen auf das photostationäre Gleichgewicht führt ein erhöhter NO_2 -Anteil an dem durch Kraftfahrzeugabgase freigesetzten NO_x zu einer Nettoproduktion von Ozon in der unteren Atmosphäre. Modellrechnungen haben gezeigt, daß durch eine Veränderung des NO_2/NO_x -Verhältnisses im Fahrzeugabgas von 5 % auf 10 % die Ozonmischungsverhältnisse in 200 m Entfernung von der Quelle um bis zu 10 % erhöht sind [53]. Daher ist es sehr wichtig, neben den limitierten Abgaskomponenten NO_x auch den NO_2 -Anteil zu bestimmen.

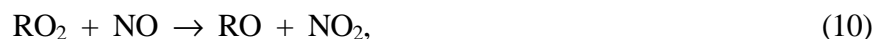
Es gibt eine Vielzahl von Meßgeräten, die Stickoxide in allen möglichen Konzentrationsbereichen nachweisen können. Während bei optischen Verfahren eine substanzspezifische Messung gegeben ist, können handelsübliche NO_x -Analysatoren mit Chemilumineszenzverfahren nur NO direkt messen. Für NO_2 muß zusätzlich ein Konverter eingesetzt werden.

1.3 VOC in der Atmosphäre

In der Atmosphäre bilden Kohlenwasserstoffe mit OH-Radikalen Peroxyradikale. Der Radikalkreislauf wurde bereits in Abbildung 1-2 vorgestellt.

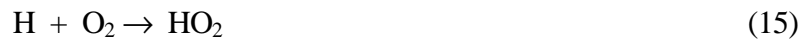


Diese können mit NO nach Reaktion (6) zu Alkoxyradikalen oder nach Reaktion (11) zu Peroxyacetylnitrat reagen:



Das Verzweigungsverhältnis der beiden Reaktionswege ist vom Kohlenwasserstoff abhängig. Die Alkoxyradikale können einem unimolekularem Zerfall oder einer unimolekularen Isomerisation unterliegen oder mit Sauerstoff reagieren. Die Reaktionsprodukte sind Aldehyde und Ketone.

Formaldehyd (HCHO) spielt in der Atmosphäre eine bedeutende Rolle, da es am Ende vieler Abbauwege von Kohlenwasserstoffen steht und eine wichtige OH-Quelle ist. Durch OH-Radikale wird der Abbau der organischen Verbindungen erst ermöglicht. HCHO wird in der Troposphäre durch Reaktion mit OH-Radikalen bzw. durch Photolyse weiter abgebaut, wobei beide Prozesse etwa gleich wichtig sind [38]:



Betrachtet man diese Reaktionen im atmosphärischen Kreislauf, so ist Formaldehyd ein wichtiger Vorläufer freier Radikale, die über die Bildung von HO₂-Radikalen zu einer erhöhten Ozonproduktion führen [38]. Daher ist es für die Beschreibung der Chemie der Atmosphäre wichtig, die Formaldehydquellen genau zu kennen.

Von Kraftfahrzeugen wird eine Vielzahl von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) emittiert. Der größte Teil sind Kohlenwasserstoffe (HC), aber man findet auch eine Reihe oxygenierter Verbindungen. Es ist schon seit den achtziger Jahren bekannt, daß auch Aldehyde von Kraftzeugen emittiert werden [54]. Der Straßenverkehr ist die Hauptquelle für direkt emittiertes Formaldehyd (HCHO) [55, 56], so sind die Fahrzeuge für 24 % der primären HCHO-Emissionen verantwortlich [57]. Die wichtigste sekundäre Quelle ist die Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Laut einer Studie der amerikanischen Umweltbehörde EPA sind 70 % des in der Atmosphäre vorhandenen HCHO durch sekundäre Emissionen verursacht [57].

Von Kraftfahrzeugen wird hauptsächlich Formaldehyd (HCHO) emittiert, mit einem Anteil von bis zu 50 % an der Gesamtmenge der Aldehyde [58]. Die Messung von Formaldehyd-emissionen ist daher aussagekräftig für die gesamte Substanzklasse der Aldehyde. Neben einigen Prüfstandsmessungen [16, 58, 59, 60, 61, 62] liegen Emissionsmessungen an einer großen Fahrzeugflotte hauptsächlich aus Amerika vor [7, 8, 63, 64, 65]. Für Europa liegen nur aus dem Tauerntunnel in Österreich [11, 12] und dem Gubristtunnel in der Schweiz [10]

verlässliche Emissionsdaten von einer großen Fahrzeugflotte vor. Messungen an einzelnen Fahrzeugen zeigen eine starke Abhängigkeit von mehreren Faktoren, wie Fahrzeugzustand oder Treibstoffart. So werden z. B. beim Einsatz von reformulierten Kraftstoffen oder erhöhte Aldehydemissionen beobachtet [8, 60, 66]. Hierbei ist Methanol als Kraftstoff besonders zu beachten, da Methanol betriebene Fahrzeuge über 400 % mehr Formaldehyd emittieren als Fahrzeuge mit herkömmlichen Kraftstoffen [67]. Dadurch haben die Abgase ein höheres Ozonbildungspotential. In Deutschland liegen keine Grenzwerte für Kraftfahrzeuge vor, in Amerika hat man bereits reagiert und schreibt für Kraftfahrzeuge, insbesondere für methanolbetriebene Fahrzeuge, Formaldehydgrenzwerte vor. So ist seit 1993 ein Grenzwert von 9,3 mg HCHO/km und seit 1997 ein Grenzwert von 5 mg HCHO/km vorgeschrieben [68].

Weiterhin ist Formaldehyd von Bedeutung, da es gesundheitsschädigend für den Menschen ist [69]. Die amerikanische Umweltbehörde EPA hat abgeschätzt, daß pro Jahr ca. 20 Menschen in Amerika an Krebs sterben, der durch HCHO verursacht wurde [57].

1.4 Lachgas (N₂O) in der Atmosphäre

Distickstoffoxid (N₂O) ist ein natürlicher Bestandteil unserer Atmosphäre. Durch Untersuchungen an Eisbohrkernen ist seine atmosphärische Konzentration in den vergangenen Jahrhunderten bekannt [70]. Die Abbildung 1-3 zeigt die Zunahme des Mischungsverhältnisses in der Atmosphäre, die seit dem Zeitalter der Industrialisierung besonders stark ist. Die heutige Konzentration in der Atmosphäre beträgt ca. 315 ppbV [71], wobei ein aktueller Zuwachs von 0,2 bis 0,3 % pro Jahr [72, 73] beobachtet wird.

Seine Wirkung als Treibhausgas ist seit langem bekannt [74]. Diese Wirkung wird durch seine starken IR-Absorptionsbanden hervorgerufen [75, 76]. In der Tabelle 1-4 sind die Treibhauspotentiale („global warming potential“, GWP) und die atmosphärischen Konzentrationen der wichtigsten atmosphärisch relevanten Gase dargestellt. Für die Vielzahl der chlorierten und fluorierten Verbindungen sind zwei exemplarisch aufgelistet.

Tabelle 1-4: Kenndaten der wichtigsten Treibhausgase [77, 78].

	atmosphärische Konzentration		jährliche Konzentrationszunahme in %	Verweilzeit in der Atmosphäre in Jahren	Treibhauspotential (GWP)
	vorindustriell	1998			
CO₂	~ 280 ppmV	367 ppmV	0,5	50-200	1
CH₄	~ 700 ppbV	1745 ppbV	0,4	12	21
N₂O	~ 270 ppbV	315 ppbV	0,25	114	296
SF₆	0	4,2 pptV	5,7	3200	22200
CFC-11	0	268 pptV	- 0,5	45	4600
HCFC-22	0	132 pptV	3,8	12	1700

Das Treibhauspotential ist der Beitrag eines Gases zur Erwärmung der Atmosphäre relativ zu CO₂ (GWP = 1) und bezieht sich dabei auf ein Intervall von 100 Jahren. N₂O hat ein deutlich höheres Potential als CO₂ und hat dadurch, trotz seines geringen Mischungsverhältnisses in der Atmosphäre, einen relativ großen Anteil am anthropogenen Treibhauseffekt von 6 % [79, 80].

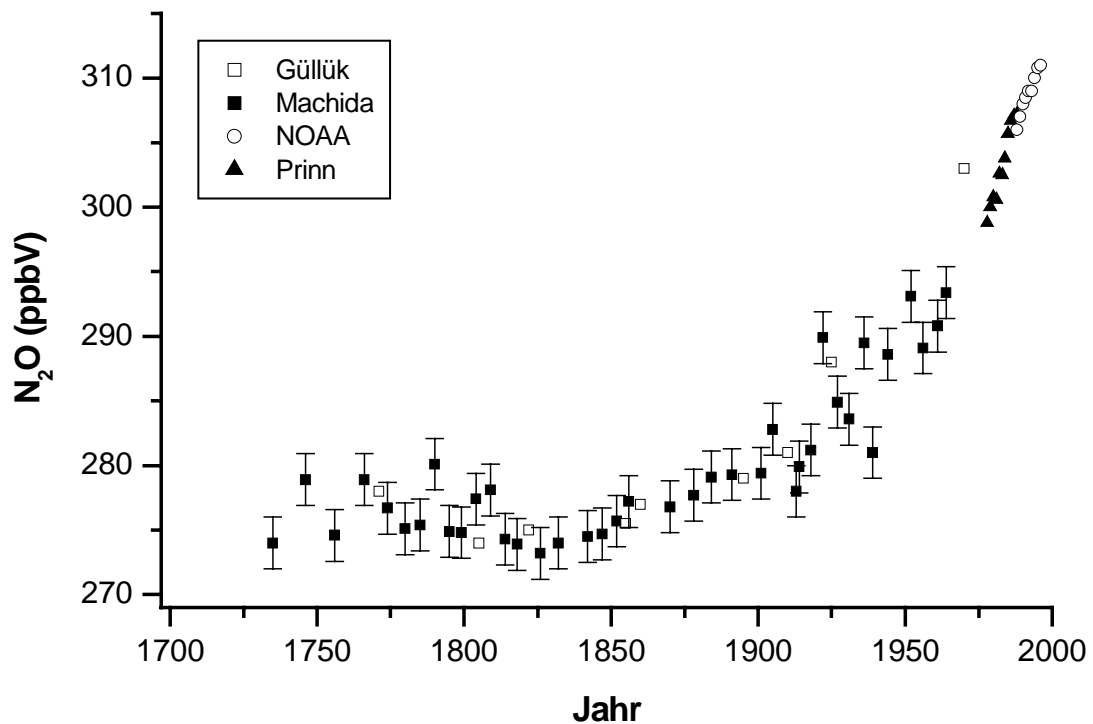
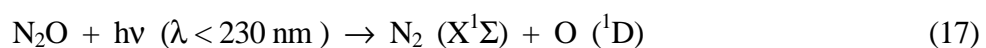


Abbildung 1-3: Zunahme der Mischungsverhältnisse von N₂O in den letzten 300 Jahren [70, 81, 82, 83].

Da Distickstoffoxid in der Troposphäre chemisch inert ist, hat es eine hohe Lebensdauer von ca. 120 Jahren [84]. Dadurch gelangt es auch in die Stratosphäre und ist dort durch die folgenden Reaktionen die Hauptquelle von Stickoxiden [85, 86].



Das entstehende NO führt zu einem katalytischen Ozonabbau, der für ca. 70 % des in der Stratosphäre beobachteten Ozonumsatzes verantwortlich ist [87]. Somit hat das am Boden emittierte N₂O einen großen Einfluß auf den stratosphärischen Ozonhaushalt.

Tabelle 1-5: Quellen und Senken von N₂O nach [77, 88].

Quellen (Tg N₂O / Jahr)		
	1994	Bereich
Anthropogen		
Industrielle Prozesse (Kraftwerke, Automobile, Nylon-Herstellung, Salpetersäure-Herstellung)	1,3	0,7 – 1,8
Biomassenverbrennung	0,5	0,2 – 1,0
Landwirtschaft (insbes. Reisfelder, Stickstoffdünger, Veränderung der Landnutzung, Grundwasser)	4,2	0,6 – 14,8
Viehzucht und Abwässer	2,1	0,6 – 3,1
Summe	8,1	2,1 – 20,7
Natürliche Quellen		
Wälder und Savannen in den Tropen	4,0	2,7 – 5,7
Wälder und Grasland in gemäßigten Breiten	2,0	0,6 – 4,0
Ozeane	3,0	1,0 – 5,0
Oxidation von NH ₃	0,6	0,3 - 1,2
Summe	9,6	4,6 – 15,9
Summe aller Quellen	17,7	6,7 – 36,6
Senken		
Stratosphärisch	12,3	9 – 16
Akkumulation in der Atmosphäre	3,9	3,1 – 4,7
Summe aller Senken	16,2	12,1 – 20,7

Die Quellen und Senken des N₂O sind nur sehr ungenau bekannt [89, 90], dies ist in der Tabelle 1-5 an den großen Schwankungsbreiten deutlich zu erkennen. Durch die großen Unsicherheiten können die genauen Ursachen für den beobachteten jährlichen Zuwachs zur Zeit nicht beschrieben werden. Nach der letzten Aufstellung der Quellen und Senken des „Intergovernmental Panel of Climate Change“ (IPCC) ist die Bilanz im Rahmen großer Fehlergrenzen weitgehend ausgeglichen. Allerdings wurden in den letzten Jahren im Bereich der atmosphärischen Quellen für N₂O neue gefunden [91] und alte für unwichtig erklärt [92]. So wurde die Bildung von N₂O aus angeregtem Ozon als bedeutende Quelle identifiziert [91], wogegen die Bildung aus angeregten NO₂-Molekülen unter atmosphärischen Bedingungen keine Relevanz hat [92].

So werden Möglichkeiten zur Verringerung der Quellen deutlich erschwert. Dies ist allerdings ein Ziel der Umweltpolitik, da sich die Industriestaaten nach dem Kyoto-Protokoll verpflichtet haben, ihre Emissionen von klimarelevanten Spurengasen bis zum Verpflichtungszeitraum 2008-2012 um mindestens 5 % bezogen auf 1990 zu reduzieren [93].

Eine Hauptquelle des N_2O sind Böden; diese haben einen Anteil von über 50 % an den globalen N_2O -Emissionen [77]. N_2O entsteht im Boden durch verschiedene mikrobielle Prozesse, wie Nitrifikation und Denitrifikation. Bei der Nitrifikation wird Ammonium in Nitrate umgewandelt, bei der Denitrifikation wird Nitrat in molekularen Stickstoff umgewandelt. N_2O ist jeweils ein Zwischenprodukt und kann in beiden Fällen aus dem Boden in die Atmosphäre entweichen.

Eine große Rolle spielt hierbei die Landwirtschaft. Viele Untersuchungen haben gezeigt, daß zum Beispiel ein hoher Stickstoffeintrag auf die Felder, also starke Düngung, sehr hohe N_2O -Emissionen zu Folge haben kann [88, 94]. Daher wurden Messungen durchgeführt, um die Quellstärke von N_2O aus Böden besser charakterisieren zu können [95]. Dabei konnten Bedingungen für hohe Emissionen festgestellt werden, so daß bei Einführung geeigneter Maßnahmen die Emissionen aus der Landwirtschaft effektiv gemindert werden könnten.

Die starke Überdüngung der Felder hat möglicherweise auch einen Einfluß auf eine weitere große natürliche Quelle des N_2O , die Ozeane. Es gibt Anzeichen, daß bei einer zunehmenden Eutrophierung der Meere auch die N_2O -Emissionen zunehmen [96].

Zu den anthropogenen Quellen zählen einige Industriebetriebe, die Salpetersäure, Adipinsäure [97] und Nylon [98] produzieren. Hier haben die führenden Industriekonzerne bereits reagiert und sich zur gemeinsamen Entwicklung neuer Reduktionsstrategien zusammengeschlossen. So konnten in den letzten Jahren bereits effektive stationäre Katalysatoren entwickelt werden [97]. Eine Langzeitstudie aus Heidelberg [71] zeigt den positiven Einfluß dieser Reduktionsstrategien auf die N_2O -Konzentrationen. Hier wurde eine Abnahme der N_2O -Quelldichte von $(148 \pm 30) \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ in den Jahren 1996/97 auf $(72 \pm 8) \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ im Jahr 1998 nachgewiesen. Diese Abnahme fällt zeitlich zusammen der Installation einer katalytischen Abgasbehandlung bei der Adipinsäureproduktion der Firma BASF AG im Werk Ludwigshafen Ende 1997.

Eine weitere viel diskutierte anthropogene N₂O-Quelle ist die Verbrennung fossiler Energieträger. Hierzu zählen die Emissionen von Kraftwerken und Kraftfahrzeugen.

Erste Messungen in Kohlekraftwerken wiesen diese als größte anthropogene N₂O-Quelle mit einem Anteil von 30 % an den N₂O-Gesamtemissionen aus [99, 100]. Erst 1988 wurde entdeckt, daß es sich bei den hohen N₂O-Meßdaten größtenteils um Artefakte bei der Probenahme handelte [101]. Es konnte gezeigt werden, daß sich N₂O in den verwendeten Probenahmebehältern in Anwesenheit von NO_x, SO₂ und Wasser nachbildete. Die große Zahl an Messungen, die seitdem unter Ausschluß der Artefaktbildung durchgeführt wurde, zeigte, daß die N₂O-Emissionen konventioneller Feuerungsanlagen relativ gering sind [102, 103]. Dabei hatten allerdings Kraftwerke mit Wirbelschichtfeuerung aufgrund der niedrigen Verbrennungstemperaturen die höchsten N₂O-Emissionen. So werden bei einer Temperatur über 1000 °C nur sehr geringe Mengen N₂O gebildet. Mit dieser Problematik und der Entwicklung von Minderungsmaßnahmen beschäftigen sich verschiedene Arbeitsgruppen und Kongresse [104, 105].

Die Tatsache, daß Kraftfahrzeugabgase N₂O enthalten, ist bereits in vielen Messungen auf Prüfständen verifiziert worden [3, 106 - 113]. Dabei wurde festgestellt, daß Fahrzeuge mit den zur NO_x-Reduzierung entwickelten 3-Wege-Katalysatoren mehr N₂O emittieren als Fahrzeuge ohne Katalysator [107, 114]. N₂O entsteht im Katalysator bei mittleren Temperaturen. Die dort ablaufenden Einzelschritte kann man wie folgt zusammenfassen:



Reaktion (20) beschreibt die an der Katalysatoroberfläche gewünschte Reduktionsreaktion für NO. Die Bildung von N₂O nach Reaktion (21) ist bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C begünstigt. Erst bei höheren Temperaturen wird das Nebenprodukt durch Reaktion (22) wieder abgebaut [108]. Zur Zeit wird an der Entwicklung einer neuen Generation von Katalysatoren gearbeitet, die die Emissionen von N₂O auch bei sehr unterschiedlichen Betriebszuständen mindern [115]. Limitierende Faktoren sind dabei aber noch eine zu hohe notwendige Betriebstemperatur und eine geringe Langzeitstabilität der Materialien.

Neuere Messungen auf Prüfständen zeigen deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Betriebsbedingungen [116] und Kraftstoffen [3, 117]. Danach haben die Verringerung des

Schwefelgehaltes sowie der Zusatz von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) positive Auswirkungen auf die N₂O-Emissionen.

Bei den Prüfstandsmessungen werden allerdings oft Emissionen mit einem großen Schwankungsbereich erhalten. So wurden von einem Katalysator unter einem Betriebszustand Emissionen von 25 bis 110 N₂O mg/Meile gemessen [107]. Daher können aus diesen Emissionsdaten nur sehr ungenaue Abschätzungen über die N₂O-Emissionen des Straßenverkehrs gemacht werden. Ältere Messungen an einzelnen Fahrzeugen [107, 118] zeigen relativ hohe Emissionen, aus denen dann Abschätzungen für die globale Quellstärke des Kraftverkehrs gemacht wurden. Dabei wurde ein gravierender Einfluß der Kraftfahrzeugemissionen auf den anthropogenen Treibhauseffekt prognostiziert. Um zu einer allgemein gültigen Aussage zu gelangen, wurden in den letzten Jahren verstärkt Messungen an einer großen Fahrzeugflotte durchgeführt. Dazu zählen Tunnelmessungen [119, 120, 121] und Messungen an Straßen [122, 123]. Diese Messungen ergaben allerdings noch kein einheitliches Bild der N₂O-Emissionen aus dem Straßenverkehr, die Ungenauigkeiten der Messungen sind noch sehr groß.

1.5 Ziel der Arbeit

Die Zusammensetzung der Abgase aus dem Straßenverkehr ist sehr komplex und enthält viele nicht limitierte Abgaskomponenten. Dazu gehören zum einen in Atmosphäre sehr reaktive Komponenten wie oxygenierte Kohlenwasserstoffe und zum anderen relativ unreaktive, aber dafür klimarelevante Verbindungen wie CO₂ und N₂O.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Emissionen einiger ausgewählter Abgaskomponenten aus Kraftfahrzeugen untersucht und quantifiziert werden.

Da steigende N₂O-Konzentrationen einen bedeutenden Einfluß in den Treibhauseffekt haben, ist eine gute Kenntnis der Quellstärken erforderlich. Für die Emissionen von N₂O aus dem Straßenverkehr lagen in der Literatur sehr unterschiedliche Ergebnisse vor. In dieser Arbeit sollte ein Beitrag zur verbesserten Kenntnis der Quellstärke des Straßenverkehrs gegeben werden. Dazu sollte ein Meßgerät entwickelt werden, daß es ermöglicht, präzise Langzeitmessungen von N₂O durchzuführen.

Durch verschärfte Abgasgrenzwerte sind die NO_x -Emissionen aus dem Straßenverkehr in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen. Der Anteil des NO_2 an den Stickoxidemissionen ist jedoch nicht geregelt. Durch neue Fahrzeugtechniken, wie z. B. die Direkteinspritzung bei Dieselmotoren, könnte hier eine Veränderung des NO_2/NO_x -Verhältnisses erfolgt sein, dieses sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

Die oxygenierten Kohlenwasserstoffe können näherungsweise durch Formaldehyd charakterisiert werden, da diese Verbindung den größten Anteil an den Emissionen dieser Substanzklasse hat, die sich in der Atmosphäre durch eine hohe Reaktivität auszeichnet. Zu Beginn dieser Arbeit waren nur wenig Daten über die Emissionen dieser Komponente von einer repräsentativen Verkehrsflotte vorhanden. Zusätzlich kann eine Veränderung der Treibstoffzusammensetzung einen Einfluß auf die HCHO-Emissionen haben, sollte in der vorliegenden Arbeit ein Emissionsfaktor dieser Komponente bestimmt werden.

Als Standort für die Messungen dieser Arbeit wurde ein Kraftverkehrstunnel gewählt. Hier sind die Emissionen einer großen repräsentativen Verkehrsflotte die einzige Schadstoffquelle und können im Vergleich zur Hintergrundkonzentration, die außerhalb des Tunnels gemessen wird, bestimmt werden. Gleichzeitig mußte die Verkehrsflotte genau charakterisiert werden, um die gemessenen Schadstoffkonzentrationen in Zusammenhang mit dem jeweils aktuellen Verkehr stellen zu können. Durch die parallele Messung von CO_2 konnten Emissionsfaktoren berechnet werden.

Die Emissionsindizes können in Modellen zur Vorhersage von Sommersmogereignissen eingebaut werden und diese entscheidend verbessern.

2 Experimenteller Teil

Zur Messung der meisten Spurenstoffe wurden kommerzielle Meßgeräte eingesetzt, während zur Messung von N₂O und CO₂ ein Meßsystem neu aufgebaut und optimiert wurde. Deshalb wird auf dieses System in Kapitel 2.2 ausführlicher eingegangen.

2.1 Übersicht der gemessenen Abgaskomponenten und deren Erfassung

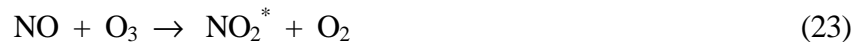
Im Rahmen dieser Arbeit wird nicht auf alle Komponenten eingegangen, die im Wuppertaler Kiesbergtunnel erfaßt wurden. In der Tabelle 2-1 sind die Abgaskomponenten und ihre Bestimmungsmethoden zusammengefaßt, auf die in dieser Arbeit eingegangen wird. Außerdem wurden Messungen von Kohlenwasserstoffen (NMHC) [124] und Aerosolen durchgeführt.

Tabelle 2-1: Übersicht der gemessenen Komponenten.

Komponenten	Verfahren	Gerät/Hersteller	Zeitauflösung	Nachweisgrenze
NO/NO ₂	Chemilumineszenz	14 D/E Thermo Elektron	30 s	1 ppbV
NO/NO ₂	Chemilumineszenz	Horiba	30 s	1 ppbV
NO/NO ₂	Chemilumineszenz	CLD 770 AL, Eco Physics	30 s	10 pptV
N ₂ O/CO ₂	Gaschromatographie	GC-System, Chromatosud	5 min	20 ppbV/10 ppmV
NO ₂ /HONO	Differentielle optische Absorptions-Spektroskopie	Uni Heidelberg	variabel	unterer ppbV-Bereich
HCHO	Fluoreszenz	AL 4001, Aerolaser	30 s	100 pptV
CO ₂	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	IFU Garmisch	variabel	unterer ppmV-Bereich
NMHC	Gaschromatographie	AirmoVOC 2010	30 min	unterer ppbV-Bereich

2.1.1 Chemilumineszenzverfahren zur Messung von NO_x

Die Substanzen NO und NO₂ wurden mit kommerziellen Geräten der Firmen Thermo Elektron, Horiba und Eco Physics gemessen. Bei allen Geräten wurde NO durch Chemilumineszenz nach Umsetzung mit O₃ nachgewiesen. Bei der Reaktion



entstehen bei einer Temperatur von 50 °C ca. 10 % angeregte NO₂-Moleküle (NO₂^{*}). Die Anregungsenergie wird als Chemilumineszenzstrahlung wieder abgegeben:



Die Intensität dieser Strahlung ist in einem Wellenlängenbereich zwischen 600 und 660 nm proportional zur eingehenden NO-Konzentration.

Für den Nachweis höher oxidierten Stickoxide mußten diese in einem Konverter in NO umgewandelt werden. Im Gerät wurde dann NO_x als Summe von NO und zu NO konvertiertem NO₂ bei bekanntem Konversionsgrad gemessen. NO₂ erhielt man dann aus der Differenz zwischen den gemessenen Größen NO und NO_x.

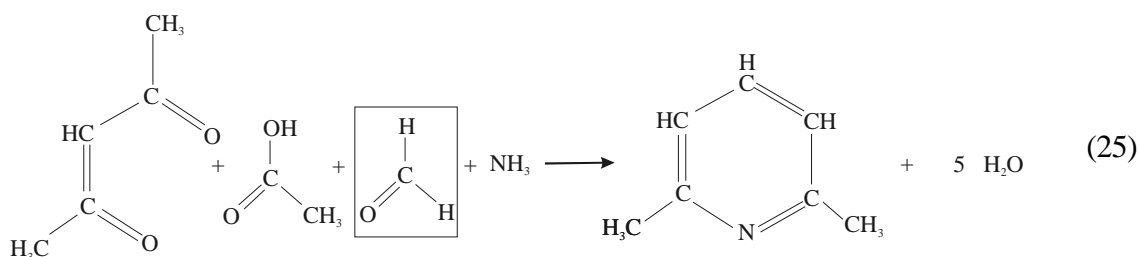
In dem Eco Physics System wird ein Photolysekonverter CLD eingesetzt, bei dem gewährleistet ist, daß nur NO₂ in NO konvertiert wird [125]. Dieses Gerät stand aber erst für die Messungen an den einzelnen Fahrzeugen zur Verfügung. Für die Messungen im Jahr 1997 wurde ein Gerät der Firma Thermo Elektron eingesetzt, im Jahr 1998 ein Gerät der Firma Horiba. Beide verwenden einen Molybdän-Konverter, in dem auch andere stickstoffhaltige Komponenten reduziert werden können. Deshalb wurde eigentlich eine Größe NO_y statt NO_x bestimmt, die zum größten Teil aus NO und NO₂ besteht, aber auch aus Salpetersäure (HNO₃), salpetriger Säure (HONO) und Peroxyacetylnitrat (PAN). Oft ist der Einfluß der konvertierten Substanzen auf das NO_y-Signal gering, wie ältere Prüfstandsmessungen zeigen [126]. So spielt z. B. PAN bei den Messungen im Tunnel keine Rolle. Allerdings muß salpetrige Säure (HONO) berücksichtigt werden, die ebenfalls, aber nur teilweise, im Tunnel gemessen werden konnte. Das im Tunnel gemessene HONO/NO₂-Verhältnis beträgt im Mittel 0,16, so daß die NO₂-Mischungsverhältnisse um 16 % überbestimmt sein können. Allerdings ist der Konversionsgrad nicht für alle Komponenten 100 %, wodurch die

Interferenz wahrscheinlich kleiner ist. Dieses Problem ist bereits in der Literatur diskutiert worden [127, 128].

Beide Geräte wurden mit verschiedenen zertifizierten NO- und NO₂-Eichgasmischungen der Firma Messer-Griesheim in regelmäßigen Abständen kalibriert. Da der Meßbereich beim Eco Physics-Gerät von maximal 500 ppbV in der Tunnelluft überschritten wurde, mußte hier das Analysengas mit synthetischer Luft verdünnt werden. Die Nachweisgrenze liegt bei dem Gerät der Firma Eco Physics bei 10 pptV, bei dem der Firma Horiba bei 1 ppbV. Aufgezeichnet wurden die Daten durch eine Meßwerterfassung mit 30 Sekunden Zeitauflösung.

2.1.2 Formaldehyd (HCHO)-Analysator

Als einzige Carbonylverbindung wurde Formaldehyd erfaßt. Die Bestimmung erfolgte mit dem Gerät AL 4001 der Firma Aerolaser. Bei diesem Gerät wird Formaldehyd kontinuierlich aus der Luft ausgewaschen und dann chemisch nach der Hantzsch-Reaktion (17) umgesetzt.



Die gebildete organische Verbindung (2,4-Lutedin) wird mit einer Quecksilberlampe bei 395 nm zur Fluoreszenz angeregt und die Strahlung dann mit einem Photomultiplier bei 465 nm detektiert. Die Grundlagen des Gerätes werden bei Fan und Dasgupta [129] ausführlich beschrieben.

Durch Veränderung des Luftdurchsatzes und des Flüssigkeitsverbrauches kann der Meßbereich zwischen 0 - 200 pptV und 0 - 70 ppbV variiert werden. In dieser Arbeit wurde der größte Meßbereich eingesetzt.

Die Kalibrierung erfolgte in regelmäßigen Abständen über einen Flüssigstandard. Die Meßdaten wurden mittels eines in das Computerprogramm Microsoft Excel eingebetteten Makrosystems aufgezeichnet.

2.1.3 Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)

Die Komponenten HONO (salpetrige Säure) und NO₂ wurden mit Hilfe der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) gemessen [130]. Hierbei wird die Absorption ultravioletter Strahlung durch die Spurengase ausgenutzt. Durch das Lambert-Beersche Gesetz ist die Absorption proportional zur Konzentration. Diese Messungen wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Platt, Institut für Umweltphysik Heidelberg, durchgeführt. Als Meßstrecke wurde bei den Flottenmessungen ein White-Spiegelsystem [131] mit einer Basislänge von 15 m und einer optischen Weglänge von 720 m verwendet, bei den Messungen an einzelnen Fahrzeugen ein Langpfadsystem mit einer Absorptionsstrecke von 250 m. Eine ausführliche Beschreibung dieser Messungen findet sich in der Dissertation von R. Ackermann, Universität Heidelberg [132].

2.1.4 Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometrie (FTIR)

Bei einer Kampagne konnte aus technischen Gründen der neu entwickelte N₂O/CO₂-Gaschromatograph nicht eingesetzt werden, deshalb wurden die CO₂-Daten der Arbeitsgruppe des IFU Garmisch-Partenkirchen verwendet. Diese setzte ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) mit einem White-Spiegelsystem [131] ein, das eine Basislänge von 15 m hat. Bei diesem Verfahren wird die Absorption der Spurenstoffe in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 4000 cm⁻¹ analysiert. Das System wurde zur Messung von einzelnen Kohlenwasserstoffen optimiert. Der Vergleich für bestimmte Kohlenwasserstoffe zwischen dieser Methode und einem GC-System der Universität Wuppertal wird in einer Studie von A. Sedlmeier, Universität Wuppertal, erläutert [133].

2.1.5 Kohlenwasserstoffanalytik

Von den Kohlenwasserstoffen ohne Methan (NMHC) wurde eine Vielzahl mit einem Gaschromatographen airmoVOC 2010 der Firma airmotec bestimmt. Es wurden Verbindungen mit einer C-Zahl von 2 bis 10 kontinuierlich bei einer Zeitauflösung von 20-30 Minuten erfaßt. Diese Messungen werden in der Dissertation von J.A.G. Gomes, Universität Wuppertal, eingegangen [124].

2.2 Entwicklung eines automatisierten N₂O-/CO₂-Meßgerätes

Im diesem Kapitel wird der Aufbau eines Meßgerätes vorgestellt, das die „in situ“-Bestimmung der N₂O-Emissionen des Kraftverkehrs ermöglicht.

2.2.1 Konzeption

An das Meßgerät wurden einige Bedingungen gestellt, so sollte das Gerät in Tunneln oder an anderen Stellen in der Nähe von Kraftfahrzeugen eingesetzt werden. Dort herrschen oft für Meßgeräte extreme Umweltbedingungen, es gibt hohe Staub- und Partikelbelastungen, Vibrationen und die Luftfeuchte ist sehr hoch. Da in der Regel nur begrenzter Platz zur Verfügung steht, muß das Gerät besonders kompakt sein. Des weiteren mußte es für eine Langzeitmessung voll automatisiert sein. Die meisten kommerziell erhältlichen Geräte konnten nicht eingesetzt werden, da sie entweder zu groß oder unter den Bedingungen des Meßplatzes zu störanfällig sind. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Airmotec in Essen ein Gaschromatograph an die Meßplatzbedingungen angepaßt und für den automatischen Nachweis von N₂O und CO₂ optimiert.

2.2.2 Aufbau des Gerätes

Als Analysesystem wurde ein automatischer Gaschromatograph gewählt, der in ähnlicher Form schon von anderen Arbeitsgruppen beschrieben wurde [119]. Das Meßverfahren wird von der Umweltbehörde der USA, Environmental Protection Agency (EPA), empfohlen [134]. Es hat zwei getrennte analytische Wege zur Bestimmung von N₂O und CO₂. Der Verlauf der Gaswege ist in der Abbildung 2-1 dargestellt. Die Luftprobe wird durch zwei 1 ml-Probenahmeschleifen geleitet und dann durch zwei 10-Wege-Ventile automatisch in den Analyseweg geschaltet. Da diese interne Probenahmepumpe nur eine begrenzte Leistung hat, wurde eine zweite externe Pumpe eingesetzt. Diese saugt mit einem großen Fluß Luft an, über ein T-Stück wird dann ein Nebenstrom zur Analyse geführt. Durch die große Flußgeschwindigkeit von bis zu 10 L/min wird auch eine kleine Verweilzeit der Probe in der Leitung gewährleistet; außerdem es ist möglich, Luft über einen längeren Weg anzusaugen, z. B. zur Messung der Hintergrundluft außerhalb des Tunnels.

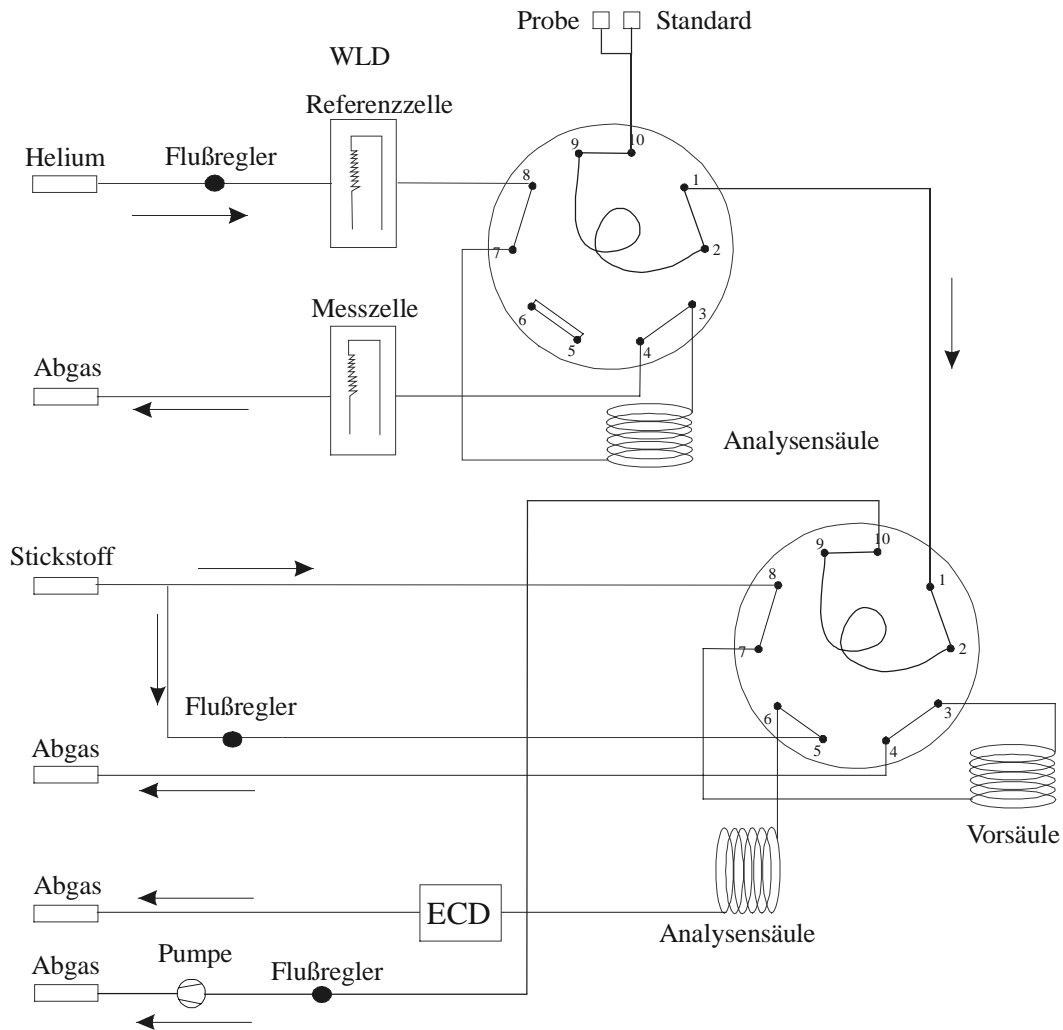


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau des $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Gaschromatographen.

Zur Analyse werden die Luftproben von den Probenahmeschleifen in den Analysenweg gespült. Der N_2O -Nachweis erfolgt mit einem für diese Substanz hochempfindlichen Elektroneneinfangdetektor (ECD). Dieser ist allerdings, wie in Vorversuchen festgestellt wurde, für den Nachweis von CO_2 nicht empfindlich genug. Deshalb wurde ein zweiter Analysenweg aufgebaut. Im Falle der N_2O -Analyse wird als Trägergas hochreiner Stickstoff verwendet. Der Nachweis von CO_2 erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Das Trägergas ist in diesem Fall Helium. Beide Teilsysteme haben identische Analysensäulen. Diese sind 2 m lang, haben einen Außendurchmesser von 1/8 Zoll und sind mit Porapak Q (80-100 mesh) gepackt. Im N_2O -System ist noch eine Vorsäule eingebaut. Diese unterscheidet sich von der Hauptsäule nur durch ihre Länge (1,3 m). Auf der Vorsäule können Verbindungen, die über diese Säule nur sehr schlecht eluieren, wie z. B. größere Kohlenwasserstoffe, vom N_2O abgetrennt werden.

Ohne eine solche Abtrennung würden die Kohlenwasserstoffe mit der Zeit zu einer massiven Verunreinigung des Detektors führen. Daher wird das 10-Wege-Ventil zurückgeschaltet, um so die Verunreinigungen in entgegengesetzter Richtung zurückzuspülen. Die Analysensäule und der Detektor werden dagegen immer in Analysenrichtung gespült.

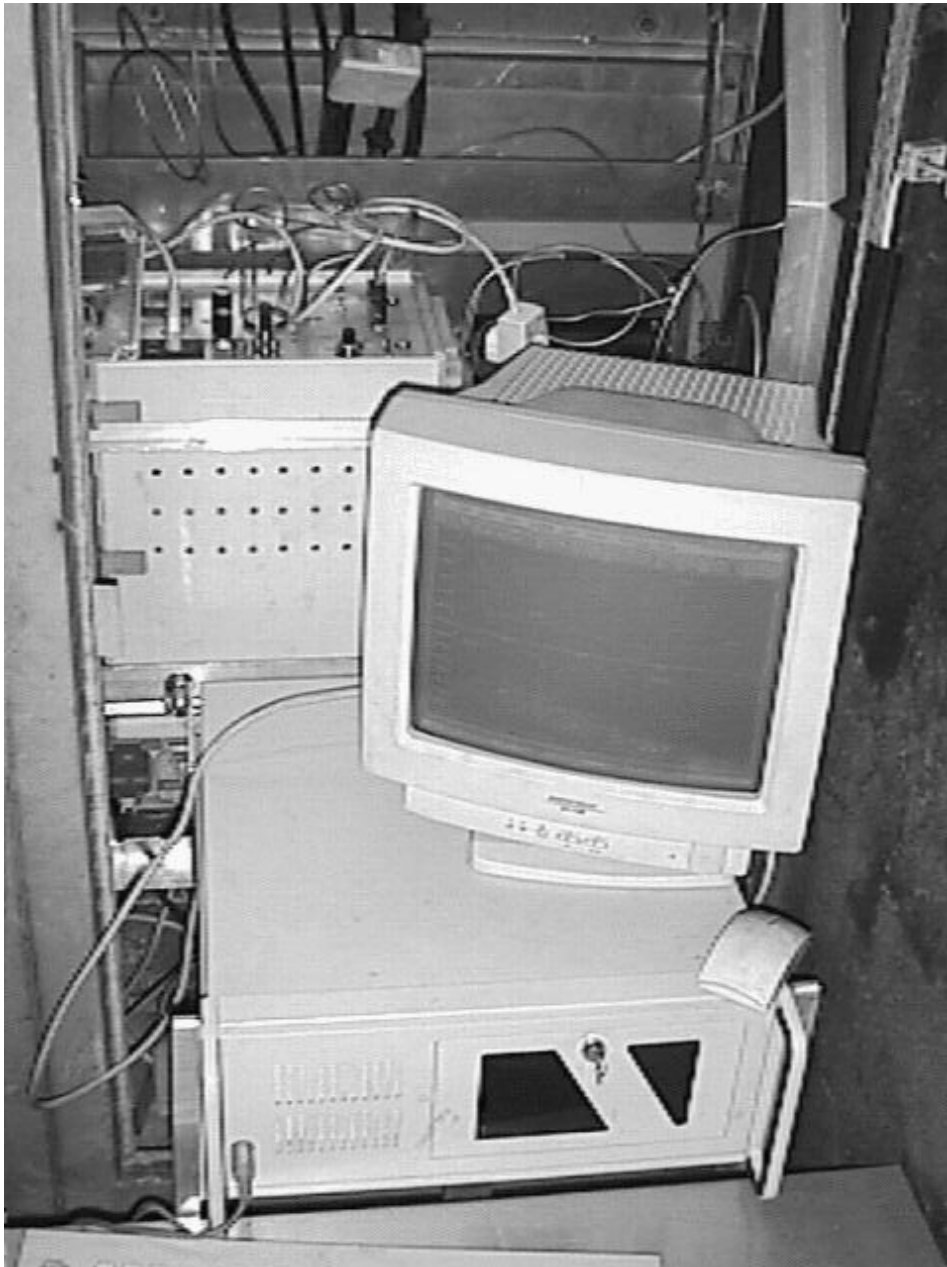


Abbildung 2-2: Installierter GC im Wuppertaler Kiesbergtunnel.

Um Verunreinigungen durch Staub und Wasser zu verhindern, wurden die Luftproben vor dem Meßgerät aufbereitet. Ein mit Glaswolle gefüllter Filter dient zur Abscheidung von Ruß und in einem Kondensator (5 °C) wird Wasser abgeschieden. Die Verunreinigungen würden

sonst das Säulenmaterial beeinträchtigen. In Vorversuchen wurde durch eine Kalibrierung vor und hinter der Probenaufbereitung sichergestellt, daß hier keine Verluste an den Leitungen oder Nachbildungen der zu messenden Substanzen auftreten. Diese Nachbildung in Gegenwart von NO₂, SO₂ und Wasser hatten bei älteren Messungen zu deutlich überhöhten N₂O-Konzentrationen geführt [101].

In einer Reihe von Vorversuchen wurden die GC-Parameter, wie Temperatur und Trägergasfluß, so optimiert, daß bei einer kurzen Analysenzeit die bestmögliche Abtrennung der Substanzen erreicht wurde. In der folgenden Tabelle 2-2 sind die Parameter für die beiden Analysenwege zusammengefaßt.

Tabelle 2-2: Optimale GC-Parameter.

	N₂O	CO₂
Trägergasstrom	20 ml N ₂ (6.0) / min	18 ml He (5.0) / min
	(Vordruck 4 bar)	(Vordruck 3,5 bar)
Säulentemperatur	75°C	75°C
Detektortemperatur	280°C (ECD)	75°C (WLD)
Zykluszeit	5 min	5 min

Die Abbildung 2-3 zeigt ein typisches ECD-Chromatogramm zum Nachweis von N₂O. Zuerst wird der Sauerstoff aus der Luft eluiert und bei 2,5 min folgt N₂O. Der kleine Peak bei 2 min wird durch CO₂ verursacht. Unter Berücksichtigung, daß diesem Chromatogramm Eichgas zu Grunde liegt, in dem CO₂ ein 1000fach höheres Mischungsverhältnis hat als N₂O, sieht man deutlich die schlechte Empfindlichkeit des ECD gegenüber CO₂. Dies begründet den Einbau eines zweiten Detektors. Das WLD-Chromatogramm ist in der Abbildung 2-4 dargestellt. Das Schalten der Ventile (bei 0 und bei 3 min) verursacht durch eine Druckschwankung im System ein kurzes Abfallen der Basislinie. Bei einer Retentionszeit von ca. 1 min wird der Sauerstoff eluiert, dann folgt bei 2,2 min der CO₂-Peak.

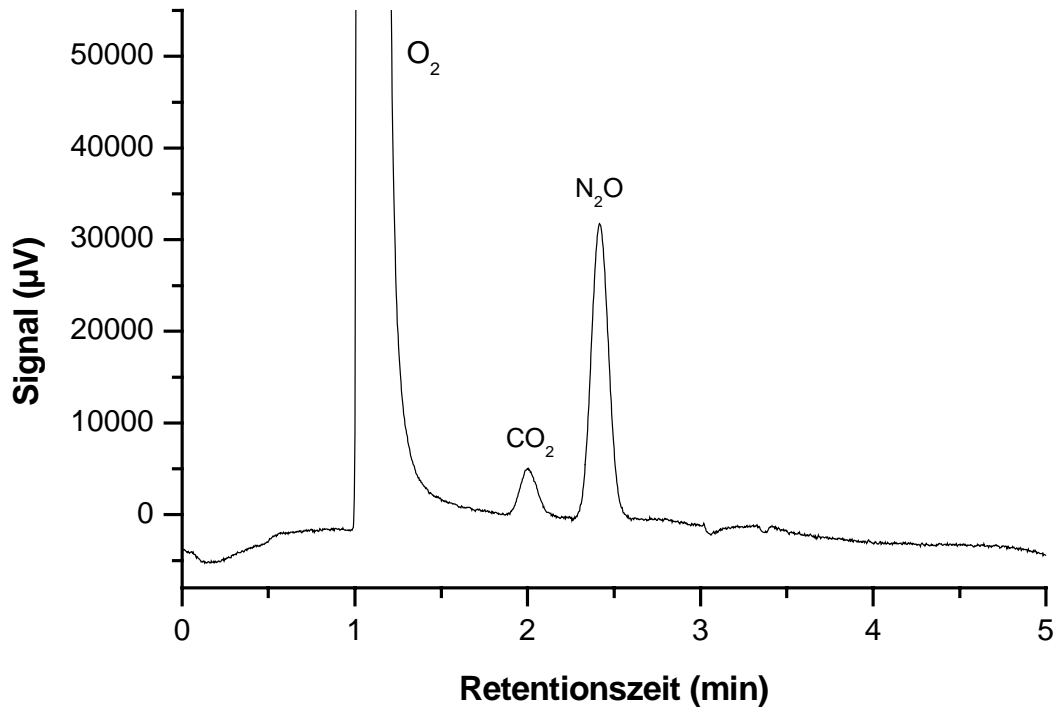


Abbildung 2-3: ECD-Chromatogramm zum Nachweis von N₂O bei Aufgabe von Eichgas mit den Mischungsverhältnissen 275 ppbV N₂O und 296 ppmV CO₂.

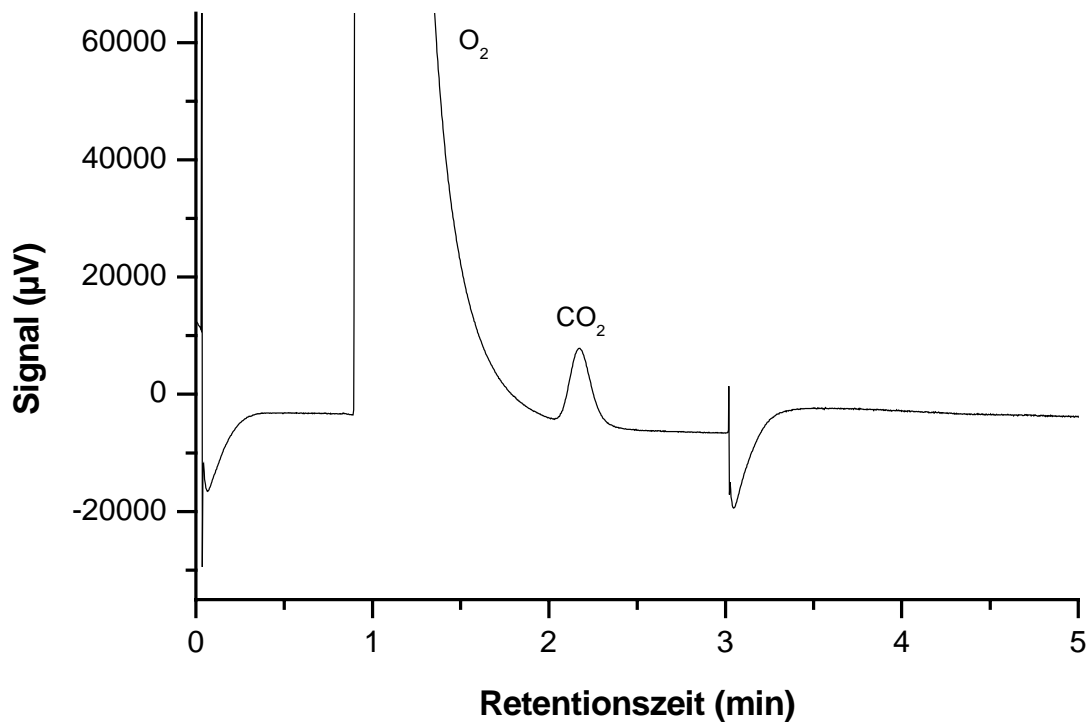


Abbildung 2-4: WLD-Chromatogramm zum Nachweis von CO₂ bei Aufgabe von Eichgas mit den Mischungsverhältnissen 275 ppbV N₂O und 296 ppmV CO₂.

2.2.3 Automatisierung

Der Gaschromatograph wurde durch einen Computer mit einer Software, die speziell an das Gerät angepaßt wurde (BORWIN, Hersteller: JMBS), gesteuert. Es können bis zu vier Datenkanäle gleichzeitig aufgezeichnet werden. Außerdem können über dieses System bis zu 16 weitere externe Ventile oder andere Bauteile angesteuert werden. Dies ermöglichte die Automatisierung des Systems.

Mit Hilfe der Software wurden Meßmethoden mit Halbstundenzyklen entwickelt, die durch ein automatisches Schalten der Probenahmeventile und der Probenahmpumpe für die kontinuierliche Analyse von unterschiedlichen Luftpaketen sorgen. Um regelmäßig Eichungen und Außenluftmessungen zu ermöglichen, wurden in den Zyklen auch externe Ventile angesteuert, so daß je Stunde ein Eichpunkt und, je nach Tageszeit, alle 15 bzw. 30 Minuten ein Außenluftpunkt aufgenommen wurde. In der Tabelle 2-3 ist die Abfolge der unterschiedlichen Luftarten während verschiedener Analysenfolgen aufgelistet.

Tabelle 2-3: Verschiedene Analysenabfolgen.

Zeit	Nacht1	Nacht2	Normal1	Normal2	Intensi1	Intensi2
0 min	Eichgas	Außenluft	Tunnel	Tunnel	Tunnel	Tunnel
5 min	Eichgas	Außenluft	Tunnel	Tunnel	Tunnel	Tunnel
10 min	Eichgas	Außenluft	Eichgas	Außenluft	Eichgas	Tunnel
15 min	Eichgas	Außenluft	Tunnel	Tunnel	Tunnel	Tunnel
20 min	Eichgas	Außenluft	Tunnel	Tunnel	Tunnel	Tunnel
25 min	Eichgas	Außenluft	Außenluft	Außenluft	Außenluft	Außenluft

Die einzelnen Methoden werden dann in einer Arbeitsliste, siehe Tabelle 2-4, zusammengefaßt, so daß jeden Tag in einem konstanten Zyklus die unterschiedlichen Proben abgearbeitet und gespeichert werden.

Nach jeder halben Stunde wurde noch ein Verarbeitungsprozeß durchgeführt, in dem die Chromatogramme integriert und zur Sicherung der Meßdaten zusätzlich auf einer zweiten Festplatte im Meßrechner abgelegt wurden.

Tabelle 2-4: Beispiel einer Arbeitsliste für einen halben Tag bei den Langzeit -
messungen.

Dateiname	Methode	Prozess	Lauflänge
0000	Nacht1	Integr	30 min
0030	Nacht2	Integr	30 min
0100	Nacht1	Integr	30 min
0130	Nacht2	Integr	30 min
0200	Nacht1	Integr	30 min
0230	Nacht2	Integr	30 min
0300	Nacht1	Integr	30 min
0330	Nacht2	Integr	30 min
0400	Normal1	Integr	30 min
0430	Normal2	Integr	30 min
0500	Intensi1	Integr	30 min
0530	Intensi2	Integr	30 min
0600	Intensi1	Integr	30 min
0630	Intensi2	Integr	30 min
0700	Intensi1	Integr	30 min
0730	Intensi2	Integr	30 min
0800	Intensi1	Integr	30 min
0830	Intensi2	Integr	30 min
0900	Normal1	Integr	30 min
0930	Normal2	Integr	30 min
1000	Normal1	Integr	30 min
1030	Normal2	Integr	30 min
1100	Normal1	Integr	30 min
1130	Normal2	Integr	30 min

2.2.4 Eichung und erste Testmessungen

Zur Eichung wurden folgende Eichgasmischungen benutzt.

Ein zertifiziertes Prüfgas der Firma Messer-Griesheim mit N₂O im Mischungsverhältnis $275 \pm 27,5$ ppbV und CO₂ im Mischungsverhältnis 296 ± 6 ppmV und eine Gasmischung mit $1,13 \pm 0,06$ ppmV N₂O und 1283 ± 64 ppmV CO₂.

Die Mischungsverhältnisse der Eichgasmischungen wurden entsprechend den im Tunnel auftretenden Konzentrationen ausgewählt. Durch Verdünnung der Eichgase mit synthetischer Luft wurden Eichreihen aufgenommen. Wie in den Abbildungen 2-5 und 2-6 zu erkennen ist, liegt eine sehr gute Linearität in der Empfindlichkeit vor. Daher wurden während der Meßkampagnen nur Zwei-Punkt-Kalibrierungen - mit Nullluft und unverdünntem Prüfgas - vorgenommen.

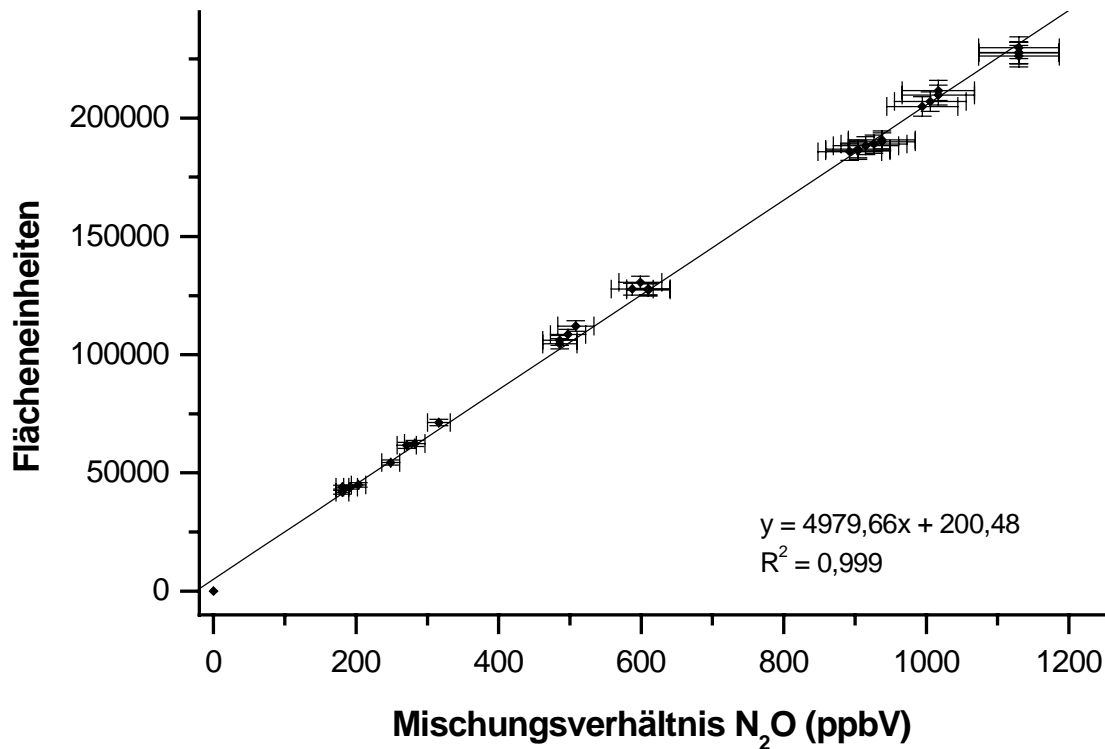


Abbildung 2-5: N₂O-Eichgerade.

Aus den gezeigten Eichgeraden kann eine Nachweisgrenze von 20 ppbV für N₂O und 10 ppmV für CO₂ bestimmt werden. Diese liegen weit unter den zu erwartenden Konzentrationen von ca. 300-1000 ppmV CO₂ bzw. 300 ppbV N₂O. Da allerdings Differenzmessungen zwischen Tunnel- und Außenluft durchgeführt wurden, ist die Auflösung der Analyse bezüglich der Mischungsverhältnisse viel bedeutender. Diese wurde aus dem Fehler der Steigung berechnet und liegt für N₂O bei 2 ppbV. Dies ist im Bereich möglicher Differenzen. Die Auflösung der CO₂-Messung beträgt 1,5 ppmV und liegt damit deutlich unter den zu erwartenden Differenzen. Die Bestimmung der CO₂-Emissionen ist damit deutlich genauer als die des N₂O. Diese Überlegungen gelten allerdings nur für die im Labor aufgenommene Eichgerade, unter realen Bedingungen waren die Fehler größer. Darauf wird in Kapitel 2.2.5 näher eingegangen.

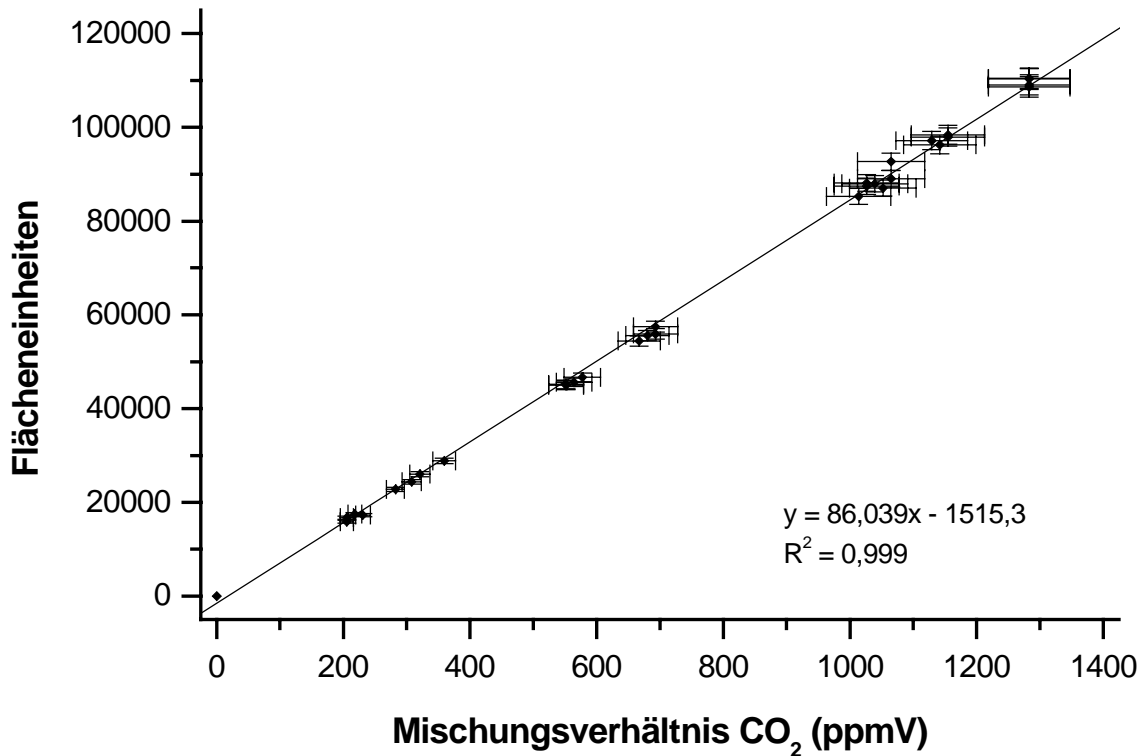


Abbildung 2-6: CO₂-Eichgerade.

Es konnte gezeigt werden, daß bei der automatischen Integration Fehler auftraten. Durch ein relativ starkes Rauschen der Basislinie wurde die Integration ungenau. Da der Fehler der Einzelmessung klein gehalten werden sollte, mußten alle Chromatogramme nachintegriert werden.

Über einen Zeitraum von 3 Tagen wurde das Gerät im Labor so betrieben, daß abwechselnd Raum- und Außenluft analysiert wurde. In der Abbildung 2-7 ist für das CO₂ tagsüber ein deutlicher Anstieg in der Raumluft zu erkennen, der durch die im Labor arbeitenden Personen hervorgerufen wird. Bei N₂O ist, wie in der Abbildung 2-8 zu sehen ist, im Rahmen der Fehler kein eindeutiger Unterschied zwischen Außen- und Raumluft zu beobachten.

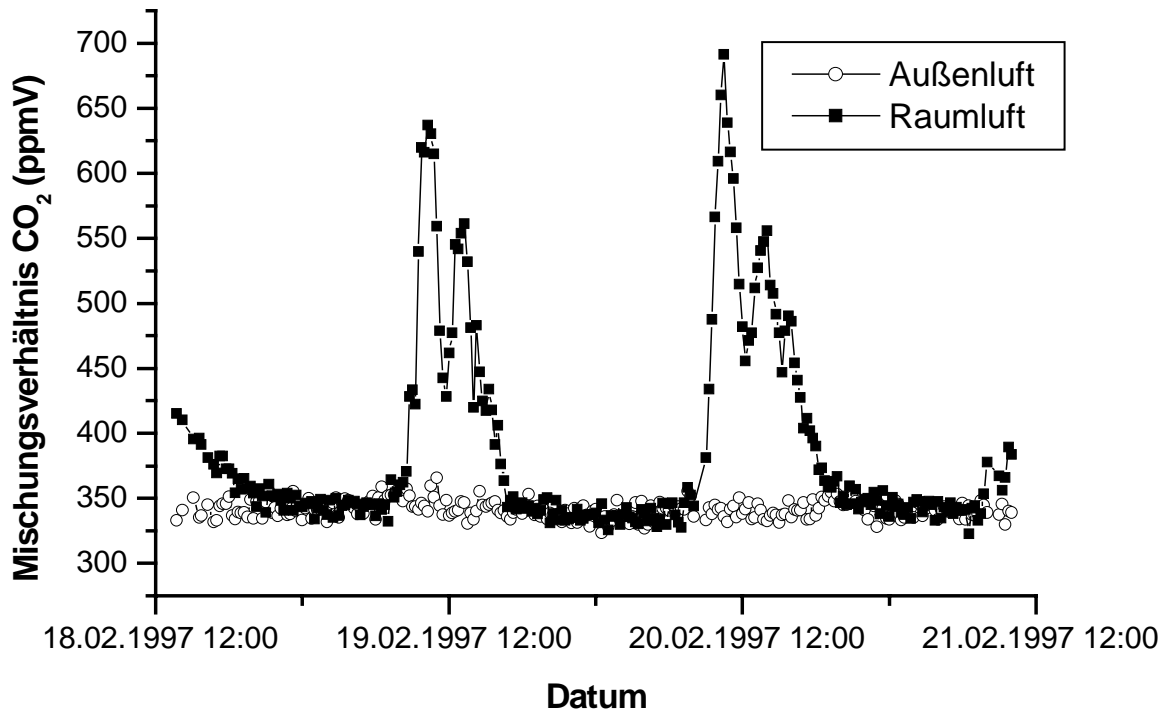


Abbildung 2-7: CO₂-Tagesgänge im Zeitraum 18.2. – 21.2.1997.

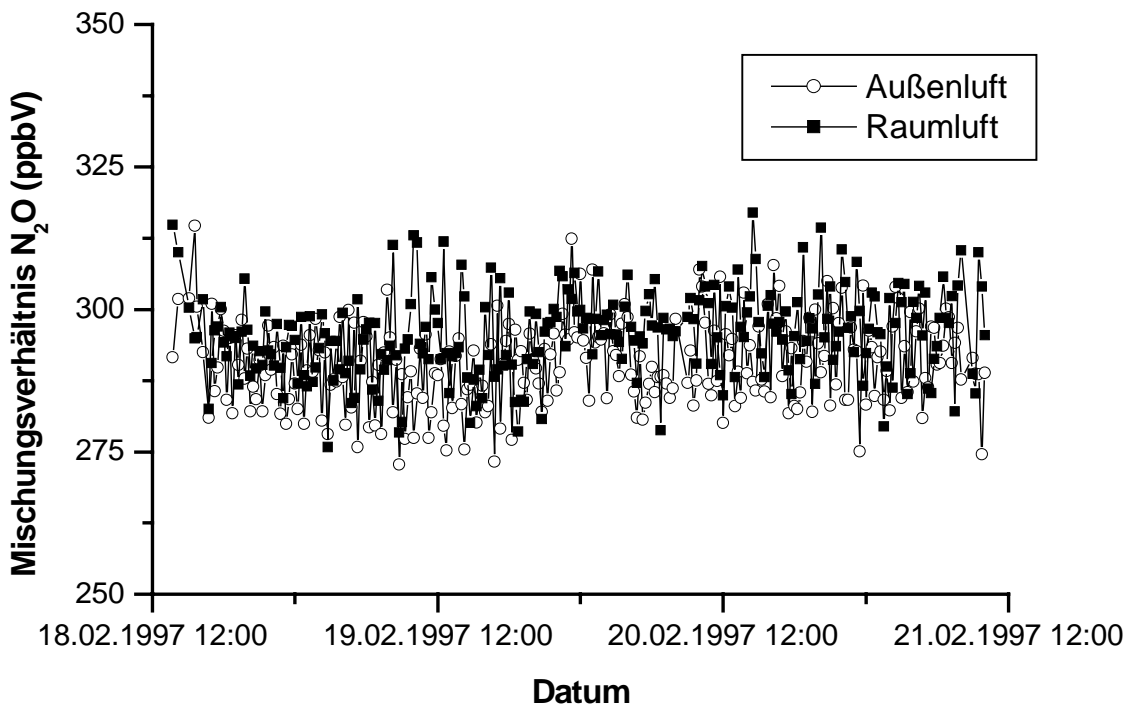


Abbildung 2-8: N₂O-Tagesgänge im Zeitraum 18.2. – 21.2.1997.

2.2.5 Fehlerbetrachtung

Bei ersten Testmessungen im Labor wurde über Nacht kontinuierlich Eichgas auf das System gegeben, so daß 32 Meßpunkte erhalten wurden. Die Standardabweichung betrug hier für N₂O 2,14 % und für CO₂ 1,55 %.

Allerdings konnte diese Genauigkeit unter realen Bedingungen, also im Tunnel, nicht immer reproduziert werden. Dort wurden zur Überprüfung der Stabilität in den Nachtstunden mehrmals Eichgas und Außenluft aufgegeben. In den nachfolgenden Abbildungen sind die Verläufe der Flächeneinheiten von Eichgas- und Außenluftmessungen über einen Zeitraum von vier Tagen aufgetragen.

Für N₂O hatten die nächtlichen Kalibrierungen Genauigkeiten zwischen zwei und drei Prozent, gegeben als einfache Standardabweichung. Allerdings sind die Flächen der Eichgasmessungen über den Tag nicht so konstant. Um den Fehler bei der Berechnung der Mischungsverhältnisse gering zu halten, wurden die Tunnelluftwerte auf die Eichungen bezogen, die zeitlich davor und dahinter liegen. So ergibt sich aus dem Fehler der Eichgerade von ± 1 % und dem mittleren Fehler der umgebenen Eichgasmessungen von je $\pm 2,5$ % der Fehler der Einzelmessungen mit $\pm 3,7$ % für das N₂O-Mischungsverhältnis. Dies gilt auch für die Außenluftmessungen. Da für die Berechnung der Emissionen die Differenz zwischen Tunnel- und Außenluft gebildet werden mußte, kann ein Fehler von $\pm 5,2$ % pro N₂O-Datenpunkt angegeben werden.

Bei erwarteten N₂O-Mischungsverhältnissen von 320 – 420 ppbV ergibt sich ein Fehler von 17 bis 22 ppbV pro Meßwert. Bei einer natürlichen Hintergrundkonzentration von 315 ppbV beträgt die Differenz aber nur 5 – 95 ppbV. Dadurch ist der Fehler bei kleinen Differenzen größer als der Meßwert selber. Aus diesem Grunde wurden Langzeitmessungen durchgeführt. Dabei wurde eine große Anzahl von Datenpunkten erhalten und so eine Auswertung durch statistische Methoden deutlich verbessert.

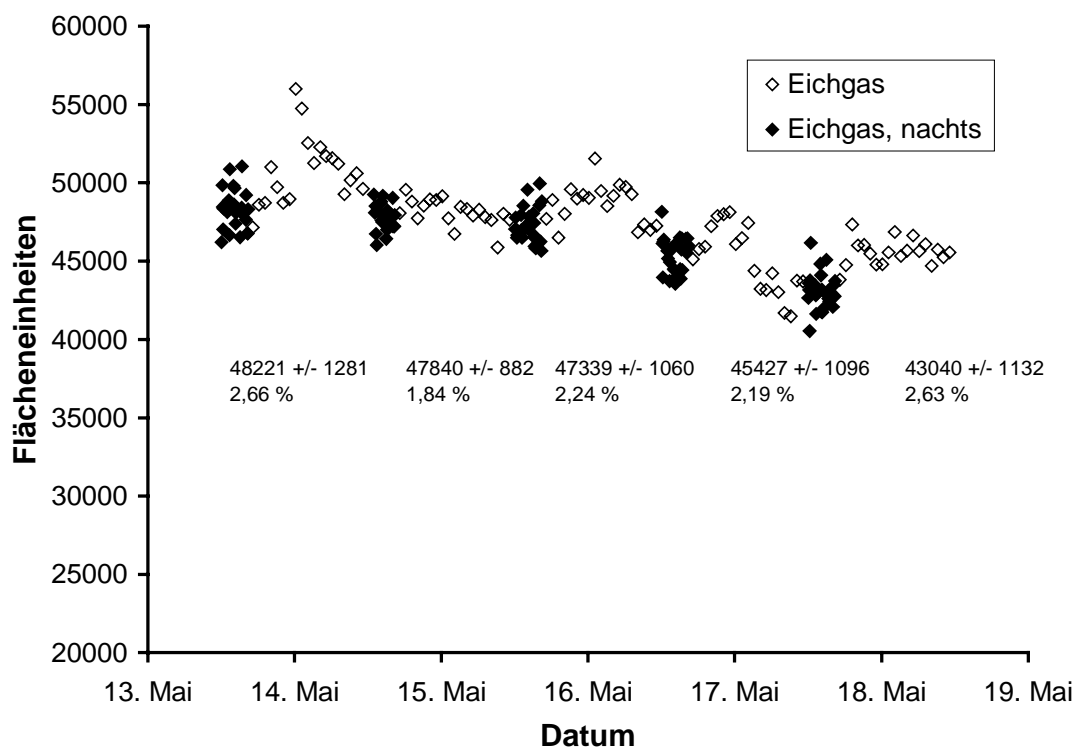


Abbildung 2-9: Verlauf der Flächeneinheiten bei den Eichgasmessungen von N_2O über den Zeitraum 14. – 19.5.1997, die angegebenen Mittelwerte beziehen sich auf die nächtlichen Eichgasmessungen.

Für CO_2 zeigen sich bei den nächtlichen Kalibrierungen deutlich größere Schwankungen als bei den Labormessungen. Hier haben die Mittelwerte pro Nacht Fehler von 3 bis 8 %. Allerdings lagen die Flächen der Eichungen tagsüber auch in diesem Bereich. Mit dem Fehler der Eichgerade von 1 % und dem Fehler der Einzelmessung von $\pm 6,3$ % kommt man nach den gleichen Überlegungen wie beim N_2O auch auf einen Fehler von $\pm 9,0$ % pro CO_2 -Datenpunkt.

Dadurch ergibt sich für die erwarteten CO_2 -Mischungsverhältnisse von 500 – 2500 ppmV ein absoluter Fehler von 45 – 225 ppmV. Allerdings sind beim CO_2 im Gegensatz zum N_2O die Differenzen von 200 – 2100 ppmV zu einer mittleren Außenluftkonzentration von ca. 400 ppmV deutlich größer.

Weiterhin mußte die Ungenauigkeit des Eichgases von ± 10 % für N_2O und ± 2 % für CO_2 für die absolute Konzentrationsbestimmung berücksichtigt werden. Dieser Fehler ist allerdings für alle Datenpunkte gleich und hat dadurch keinen Einfluß auf das N_2O/CO_2 -Verhältnis.

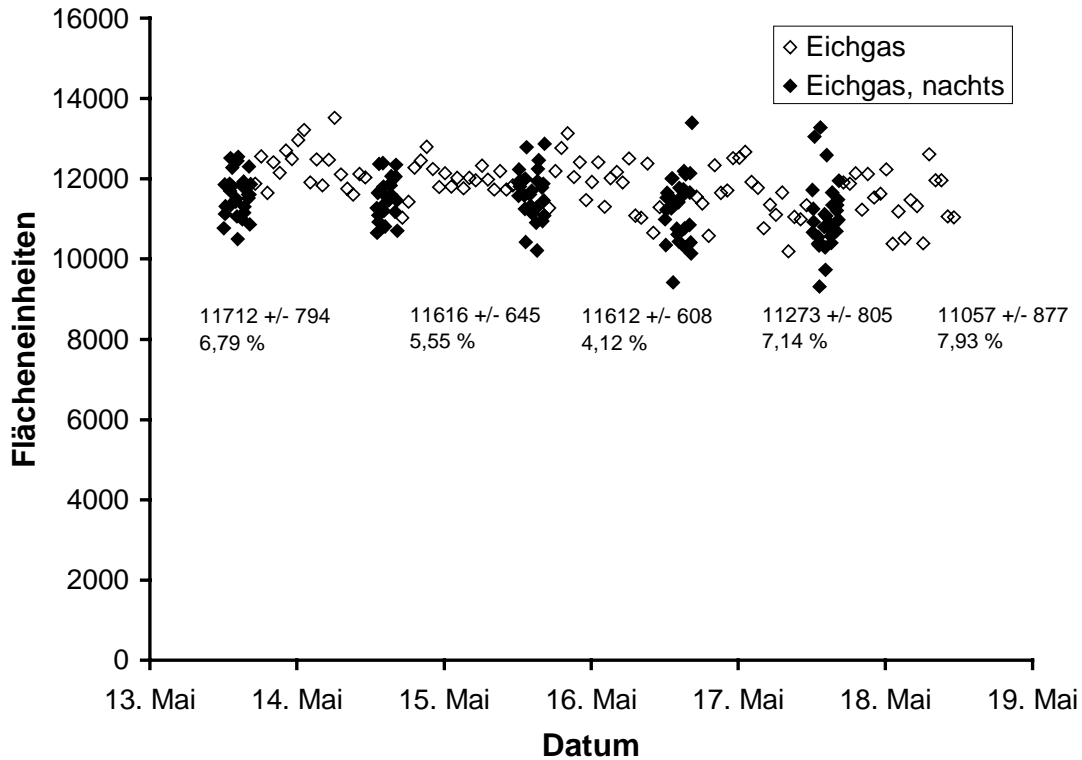


Abbildung 2-10: Verlauf der Flächeneinheiten bei den Eichgasmessungen von CO₂ über den Zeitraum 14. – 19.5.1997, die angegebenen Mittelwerte beziehen sich auf die nächtlichen Eichgasmessungen.

Unter realen Bedingungen konnte also die aus der Eichgerade ermittelte sehr gute Genauigkeit von ± 2 ppbV für N₂O und $\pm 1,5$ ppmV für CO₂ nicht reproduziert werden. Der aus den Meßdaten im Tunnel bestimmte Fehler ist deutlich größer. Da das Hauptaugenmerk jedoch auf Langzeitmessungen lag, wird der Gesamtfehler durch eine große Anzahl von Meßwerten geringer.

2.3 Tunnelbeschreibung

Der Kiesbergtunnel dient als schnelle Anbindung der Innenstadt von Wuppertal-Elberfeld an die Autobahn A46, die in Richtung Düsseldorf führt. Er ist 1,1 km lang und verläuft in Ost-West-Richtung. Die beiden Fahrrohre, jede mit zwei Fahrspuren, sind übereinander angeordnet. Der Tunnel hat vom westlichen Eingang aus eine 130 m lange Steigung von 3,25 %, ist dann auf den nächsten 70 m eben und hat auf den restlichen 900 m ein Gefälle von 1 %.



Abbildung 2-11: Meßplatz im Wuppertaler Kiesbergtunnel.

Als Meßplatz für die Langzeitmessungen von N_2O und CO_2 wurde ein unbenutzter Sicherungskasten in der unteren stadteinwärts führenden Röhre ausgewählt. Dieser ist in der Abbildung 2-11 zu sehen und befand sich ca. 200 m vor dem östlichen Tunnelausgang. Man kann davon ausgehen, daß die Fahrzeuge, die sich hier mit einer Geschwindigkeit von 50-90 km/h bewegen, sich an dieser Stelle in einem warmen Betriebszustand befinden, da sie bereits mehrere Kilometer auf der Autobahn zurückgelegt haben. Da der Tunnel durch den Fahrzeugverkehr nur in eine Richtung selbstentlüftend ist, sollte die Luft an dieser Stelle, kurz vor dem Tunnelausgang, homogen durchmischt sein.

Im Verlauf der Langzeitmessung wurde die obere Röhre ab August 1997 für Instandhaltungsmaßnahmen geschlossen. Dadurch wurde der Verkehr in beide Richtungen durch die untere Röhre geleitet. Die geplanten Messungen konnten dennoch weitergeführt werden, allerdings fand durch den Gegenverkehr keine Selbstentlüftung des Tunnels mehr statt. Um trotzdem eine gute Durchlüftung des Tunnels gewährleisten zu können, wurde die vorhandene Lüftungsanlage betrieben. An mehreren Stellen im Tunnel befinden sich CO-Meßsonden. Wenn ein bestimmter CO-Grenzwert überschritten wurde, schaltete sich automatisch das Lüftungssystem ein und dieses lief dann für eine vorgegebene Zeit (ca. 15 min). Das System bestand aus zwei großen Ventilatoren, die von oben Luft in den Tunnel einblasen. Diese Effekte zeigten sich deutlich in den Tagesgängen der Spurengase, wie bei den Ergebnissen erläutert wird.

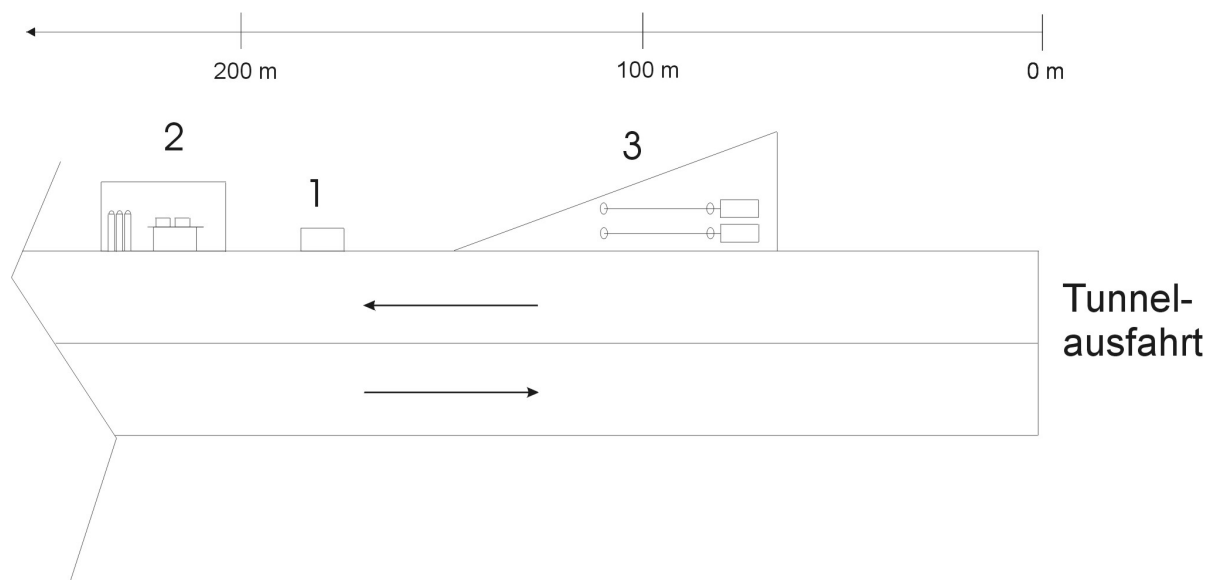


Abbildung 2-12: Schematische Anordnung der Meßgeräte.

- 1 Sicherungskasten mit N_2O -/ CO_2 -Gaschromatograph,
- 2 Nebenraum mit NO_x - und HCHO-Meßgeräten sowie Gasversorgung,
- 3 Nebenraum mit Partikelmessungen sowie FTIR- und DOAS-Systemen.

Für die Messungen der weiteren Komponenten wurden von dem Rheinischen Straßenbauamt zwei Nebenräume zur Verfügung gestellt. Die Position im Tunnel ist in der Abbildung 2-12 dargestellt. Der als erstes in einem Sicherungskasten installierte Gaschromatograph zur Messung von N_2O und CO_2 ist mit 1 gekennzeichnet. In dem Raum 2 wurden die Meßgeräte für NO_x und HCHO sowie die Gasversorgung installiert. In dem Nebenraum 3 wurden die

beiden optischen Systeme, DOAS und FTIR mit den White-Spiegel-Systemen aufgebaut. Bei der letzten Meßkampagne befand sich in diesem Raum auch das Aerosolmeßgerät.

Damit die Messungen der verschiedenen Meßverfahren vergleichbar sind, wurden für alle Gase die gleiche Ansaugleitung verwendet. Bei dem Vergleich von punktförmigen Meßverfahren wie der $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Gaschromatograph und NO_x -Analysator mit dem optischen Verfahren, die berührungslos über eine längere Strecke messen, muß darauf geachtet werden, daß alle Geräte das gleiche Luftpaket analysieren. Wurden Messungen zeitgleich mit dem DOAS-System und/oder mit dem FTIR-System durchgeführt, wurde eine Ansaugleitung benutzt, die sich parallel zum DOAS-White-System, Basislänge 15 m, befand. Das FTIR-System befand sich direkt neben dem DOAS-System und die beiden White-Systeme waren parallel nebeneinander aufgestellt. Um ein Ansaugen der gleichen Luftmasse zu gewährleisten, befand sich in der Ansaugleitung über die Länge von 15 m pro Meter Probenahmeöffnungen, durch die wegen ihrer unterschiedlichen Größen über die ganze Strecke gleichmäßig Luft angesaugt wurde.

3 Verkehrscharakterisierung

Für die Verkehrscharakterisierung wurden die im Tunnel vorhandenen Installationen genutzt. Dazu zählen Kontaktschleifen, mit denen die Anzahl der Kraftfahrzeuge auf jeder Fahrspur über einen Zeitraum von 90 Sekunden registriert wird. Diese Daten wurden außerdem im Straßenbauamt der Stadt Wuppertal über Zeiträume von 15 Minuten und 1 Stunde gemittelt. Während der Langzeitmessungen konnten aber auch die Einzeldaten abgerufen werden.

Aus diesen Daten erhält man jedoch nur die Verkehrsdichte in einem Zeitintervall, nicht aber die Art der Fahrzeuge. Diese ist aber von wesentlicher Bedeutung für die Bestimmung der Emissionsindizes, da z. B. Dieselfahrzeuge, insbesondere Lastkraftwagen (LKW), ein anderes Emissionsverhalten als Benzinfahrzeuge haben, bei denen es ebenfalls Unterschiede zwischen Fahrzeugen mit und ohne Katalysator gibt. Deshalb wurde der Verkehr zusätzlich mit den im Tunnel vorhandenen Kameras aufgezeichnet. Aus diesen Aufnahmen, die mit einem Langzeitvideorecorder erfaßt wurden, konnte dann durch visuelle Auswertung der Anteil der LKW und Transporter zu jedem Zeitintervall ermittelt werden.

3.1 Verkehrsdichte

So wurde während der Langzeitmessung eine Datenreihe der Verkehrsdichte von über 19 Wochen ausgewertet. Exemplarisch ist in der Abbildung 3-1 das Verkehrsaufkommen während einer Woche im Zeitraum 12.-19. Mai 1997 dargestellt.

An den Werktagen war die Verteilung stark vom Berufsverkehr geprägt, mit einem hohen Verkehrsaufkommen am Morgen und einer zweiten Verkehrsspitze am Nachmittag. Die Gesamtzahl der Fahrzeuge pro Tag, in der Tabelle 3-1 für verschiedene Zeiträume gemittelt aufgelistet, war sehr stabil, ebenso der Tagesgang für die einzelnen Wochentage. An Werktagen lag das Mittel bei 13300 Fahrzeugen pro Tag. Am Wochenende war die Verkehrsdichte mit ca. 7500 deutlich kleiner. Auch der Einfluß der Sommerschulferien auf den Verkehr war spürbar, das Verkehrsaufkommen nimmt in dieser Zeit um 13 % auf 11600 Fahrzeuge pro Tag ab. Allerdings ist die Zahl an Wochenenden recht konstant. Diese Zahlen verdoppeln sich beim Betrieb des Tunnels mit Gegenverkehr. Der Verkehrsfluß ist in beide

Richtungen gleich groß. Dies gilt auch für die Verteilung der Verkehrsdichte im Verlaufe des Tages, wie die Abbildung 3-2 zeigt.

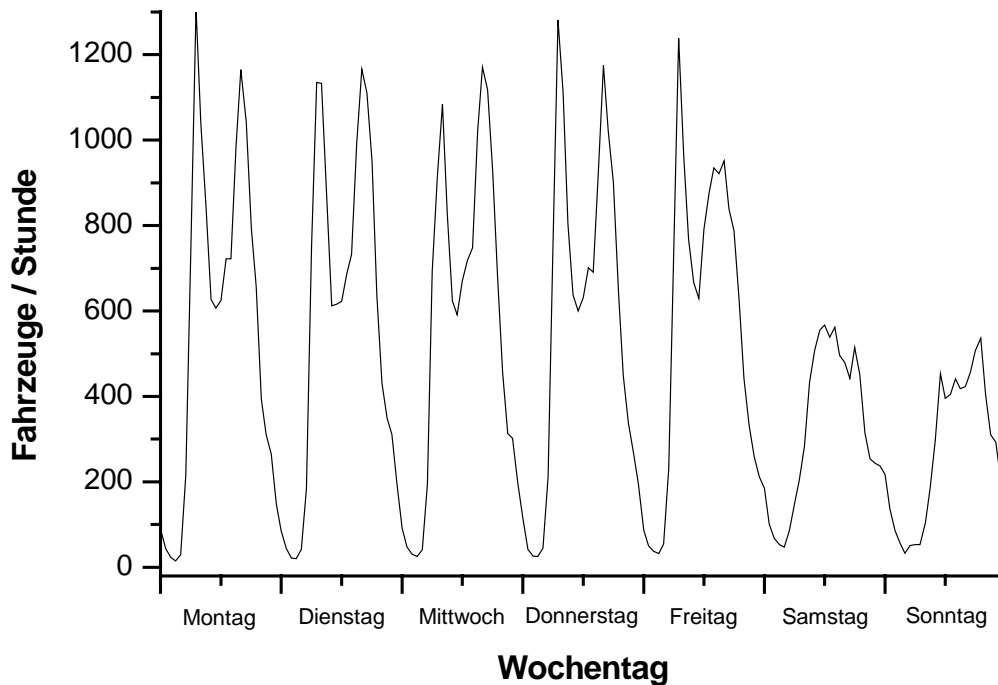


Abbildung 3-1: Verkehrsaufkommen im Kiesbergtunnel 12.-19. Mai 1997.

Tabelle 3-1: Übersicht über die Verkehrsdichte pro Tag.

	Werktag	Wochenende	Verkehrsführung
März-Juli 97	13350 ± 430	7600 ± 690	eine Richtung
Juli 97, Schulferien	11600 ± 360	7150 ± 1000	eine Richtung
August 97, Schulferien	22200 ± 410	13250 ± 1380	zwei Richtungen
März 98	24560 ± 270	15350 ± 3070	zwei Richtungen
Nov.-Dez. 98	24270 ± 1740	14030 ± 2640	zwei Richtungen

Bei den Messungen im März 98 und im Winter 98 lagen nur jeweils für eine Woche Daten vor, allerdings lag die Anzahl der Fahrzeuge mit 25000 Fahrzeugen an Werktagen und 15000 Fahrzeugen an Wochenendtagen in der erwarteten Größenordnung. Dies zeigt, daß das Verkehrsaufkommen im Wuppertaler Kiesbergtunnel sehr konstant und unabhängig von der Jahreszeit ist. Die Verteilung der täglichen Verkehrsdichte an Werktagen und am Wochenende entspricht der üblichen in der Literatur dokumentierten Verteilung [135]. Damit war dieser Tunnel für die durchgeführten Messungen sehr gut geeignet und die aufgestellten

Verkehrsdaten auch auf die Messungen anwendbar, bei denen nicht alle technischen Einrichtungen genutzt werden konnten.

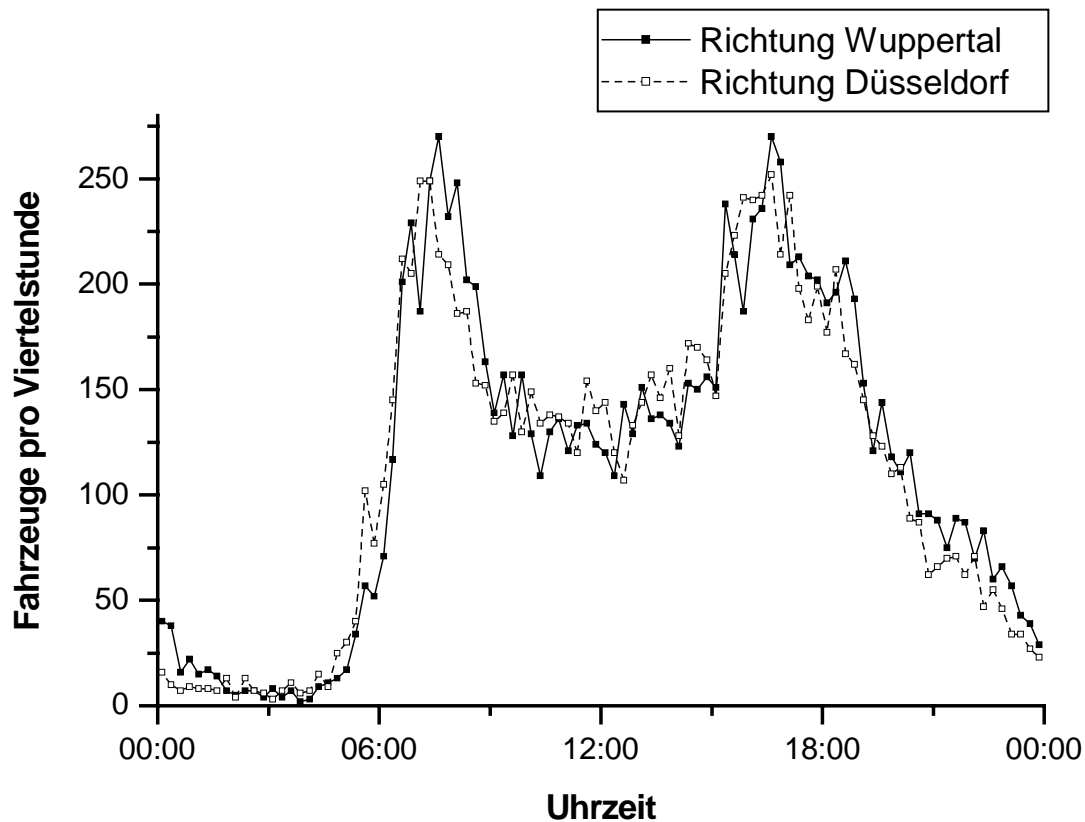


Abbildung 3-2: Verteilung der Verkehrsdichte am 7. August 1997 je Fahrrichtung.

3.2 Fahrzeugklassifizierung

Die Videoaufzeichnungen des Verkehrs konnten nur bis Ende Juli 97 durchgeführt werden, da mit der Stilllegung der oberen Fahröhre aus Sicherheitsgründen die Kameras abgenommen wurden. Allerdings kann man davon ausgehen, daß sich die Zusammensetzung der Fahrzeugflotte beim Betrieb im Gegenverkehr nicht wesentlich verändert, da sich auch die Gesamtzahl fast exakt verdoppelte. Ausgezählt wurden LKW, Transporter und Motorräder. Als LKW wurden alle Fahrzeuge mit einem Mindestgewicht von 7,5 Tonnen kategorisiert. Sattelzüge und andere sehr große LKW konnten im Wuppertaler Kiesbergtunnel so gut wie nicht beobachtet werden. Als Transporter wurden Lieferwagen und Kleinlaster gezählt.

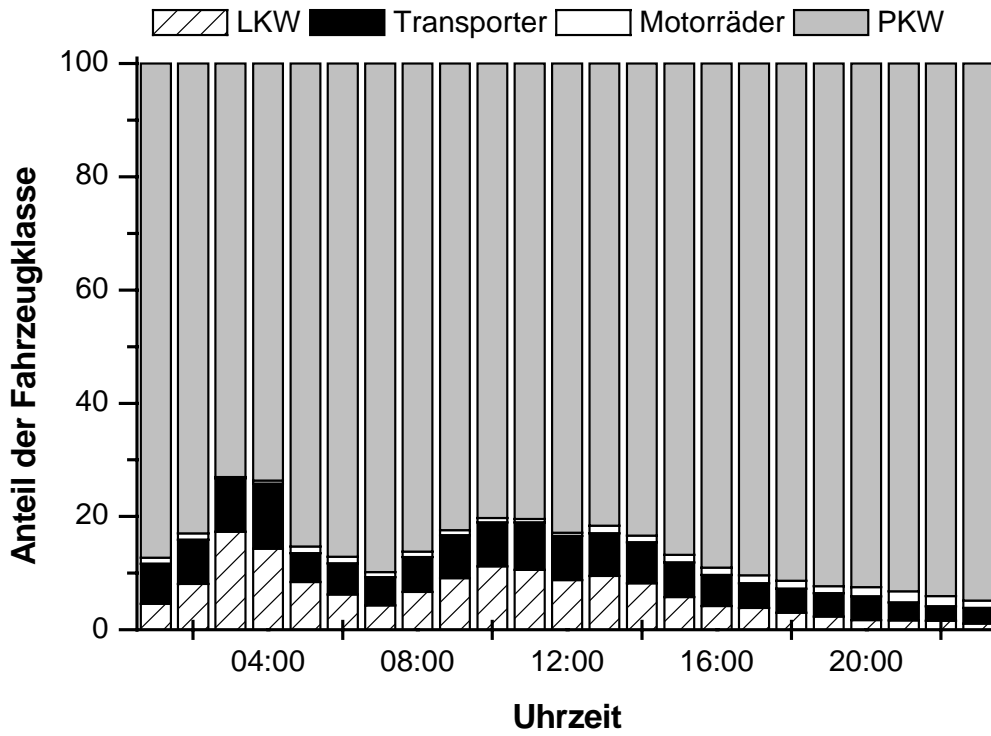


Abbildung 3-3: Gemittelter Anteil der Fahrzeugarten am Gesamtverkehr an Werktagen.

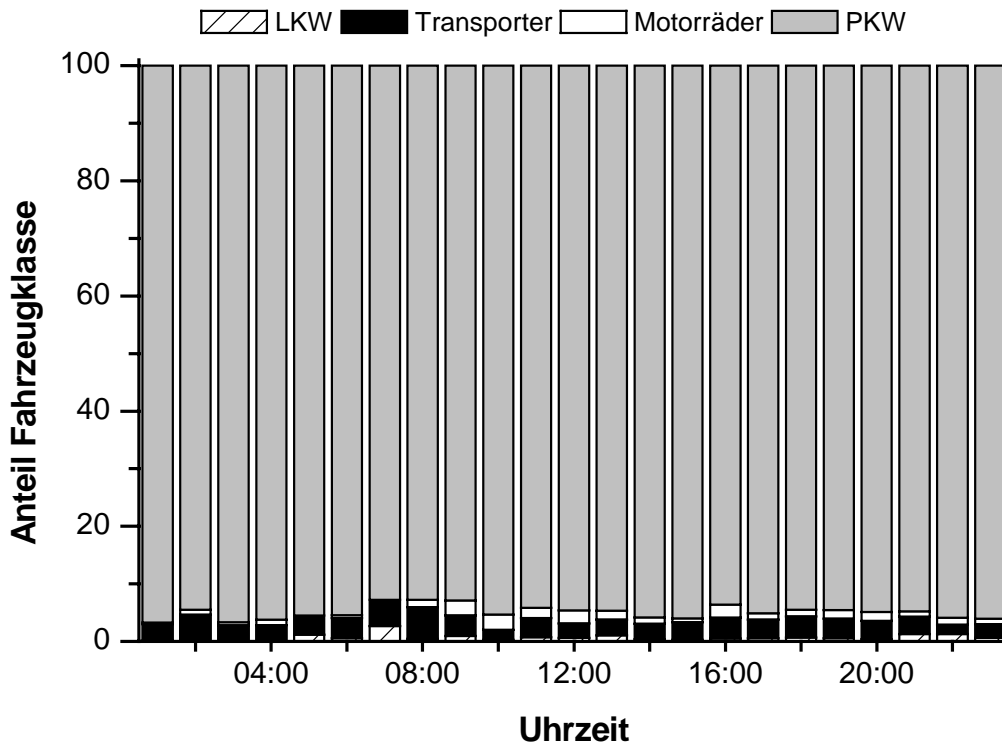


Abbildung 3-4: Gemittelter Anteil der Fahrzeugarten am Gesamtverkehr an Sonntagen.

Der Anteil der LKW und der Transporter war stark von der Tageszeit abhängig, wie die Abbildung 3-3 zeigt. Im Mittel machten LKW und Transporter 13 % des Gesamtverkehr aus. In den frühen Morgenstunden konnte der Anteil allerdings bis zu 27 % betragen, da der Zulieferverkehr deutlich vor dem Berufsverkehr einsetzt. Der Anteil der durch den Kiesbergtunnel fahrenden Motorräder lag im Mittel bei 1 % und kann daher in dieser Arbeit vernachlässigt werden.

Am Wochenende unterschied sich die Verteilung der Fahrzeugarten erwartungsgemäß. Neben einem deutlichen Rückgang der durch den Tunnel fahrenden Fahrzeuge nahm der Anteil der LKW und Transporter auf 6 % im Mittel ab, wobei dieser zum größten Teil aus Transportern bestand, wie die Abbildung 3-4 zeigt.

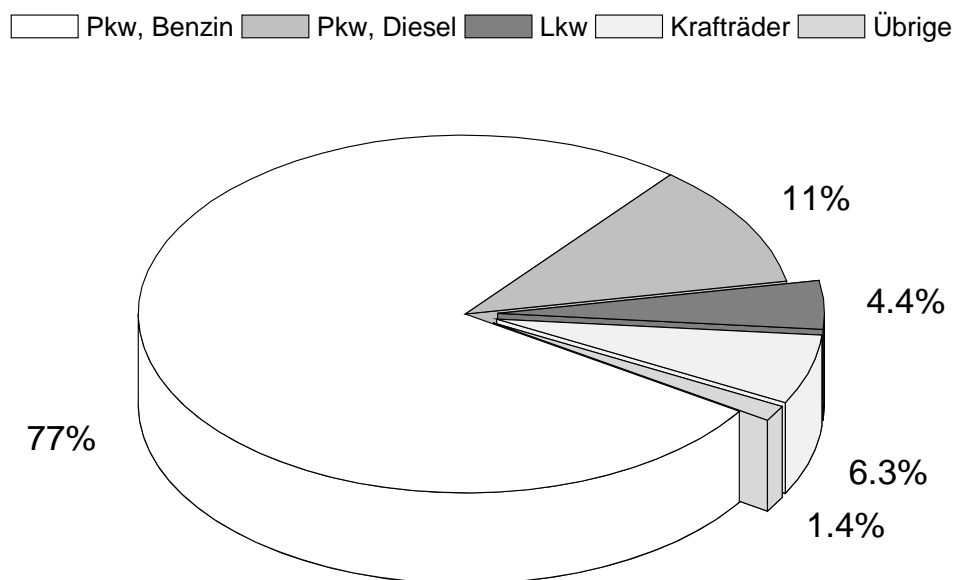


Abbildung 3-5: Verteilung des Fahrzeugbestands in Wuppertal am 1. Juli 1997 [136].

Um vergleichen zu können, ob der im Tunnel beobachtete LKW-Anteil repräsentativ ist, wurden von dem Bundesverkehrsamt die Zulassungszahlen der umliegenden Städte und Kreise eingeholt. Die Abbildung 3-5 zeigt die Verteilung des Fahrzeugbestandes für die Stadt Wuppertal nach der Erhebung vom 1.7.1997. Vergleicht man diese Verteilung mit den Ergebnissen der visuellen Verkehrserfassung, so zeigt der höhere LKW-Anteil im Tunnel, daß der Verkehr im Kiesbergtunnel stark durch den Lieferverkehr von und nach Wuppertal geprägt ist. Allerdings ist die Kilometerleistung von PKW und LKW ebenfalls unterschiedlich. So legen LKW im Mittel deutlich mehr Kilometer in einem bestimmten Zeitraum zurück

als PKW. Dadurch ist der LKW-Anteil pro gefahrener Kilometer größer und entspricht damit dem im Kiesbergtunnel beobachteten LKW-Anteil. Der deutlich kleinere Anteil an Motorrädern im Tunnel ist vermutlich dadurch zu erklären, daß es sich beim Kiesbergtunnel um einen Autobahnzubringer handelt, welcher üblicherweise von Motorrädern geringer frequentiert wird.

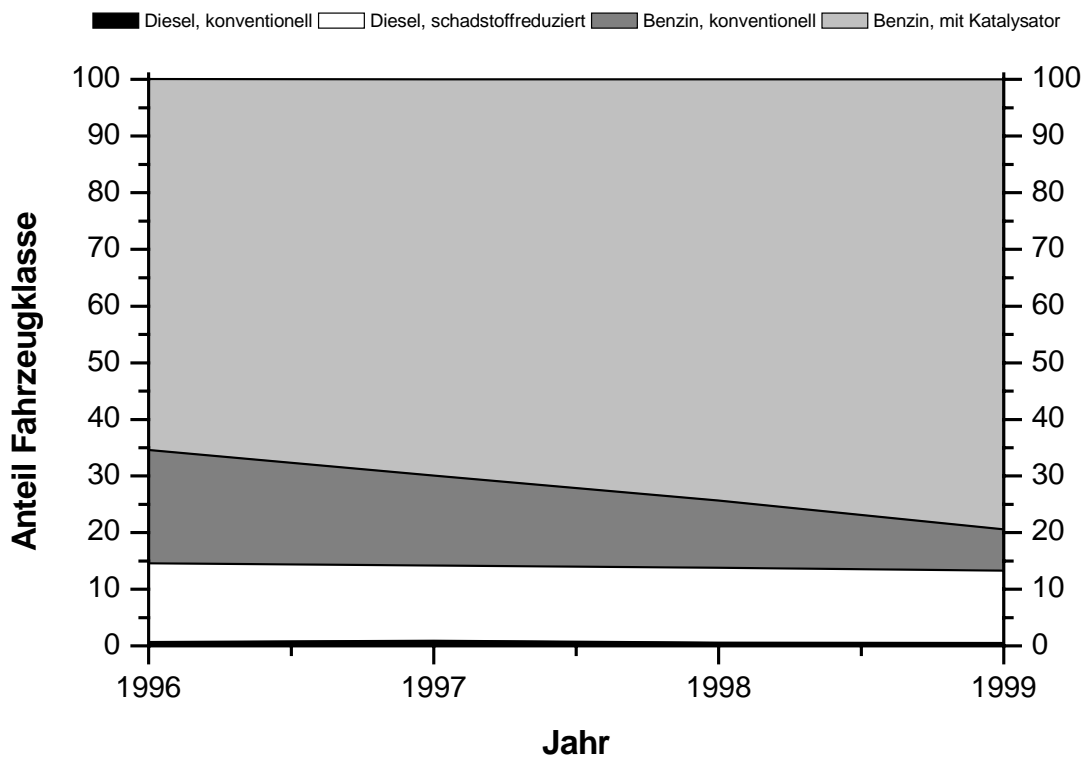


Abbildung 3-6: Zusammensetzung der PKW-Flotte im Regierungsbezirk Düsseldorf [137].

Für die Zusammensetzung der PKW-Flotte im Kiesbergtunnel bezüglich Diesel- und Benzinmotor sowie mit und ohne Katalysator wurden die Zulassungszahlen im Regierungsbezirk Düsseldorf benutzt, welche in der Abbildung 3-6 dargestellt sind. Man sieht deutlich einen Anstieg der mit Katalysatoren ausgerüsteten Benzinfahrzeuge. Bei den Fahrzeugen mit Dieselmotor ist aus den zur Verfügung stehenden Zulassungszahlen die Unterteilung in mit und ohne Katalysator nicht möglich. Hier kann nur angegeben werden, daß mehr als 90 % dieser Fahrzeuge als schadstoffreduziert klassifiziert sind. Der Anteil der Dieselfahrzeuge insgesamt über den angegebenen Zeitraum ist praktisch konstant. Es zeichnet sich zur Zeit allerdings ein neuer Trend ab, bei den Neulassungen nimmt der Anteil der Dieselfahrzeuge

leicht zu [138]. Besonders Fahrzeuge mit den neuen Dieselmotoren, wie z. B. TDI (Turbo – Direkt - Injektion) erfreut sich bei steigenden Kraftstoffpreisen wachsender Beliebtheit, da der Kraftstoffverbrauch sehr gering ist. So sind heute 44 % aller neu zugelassenen Fahrzeuge der Marke Volkswagen TDI-Diesel [139].

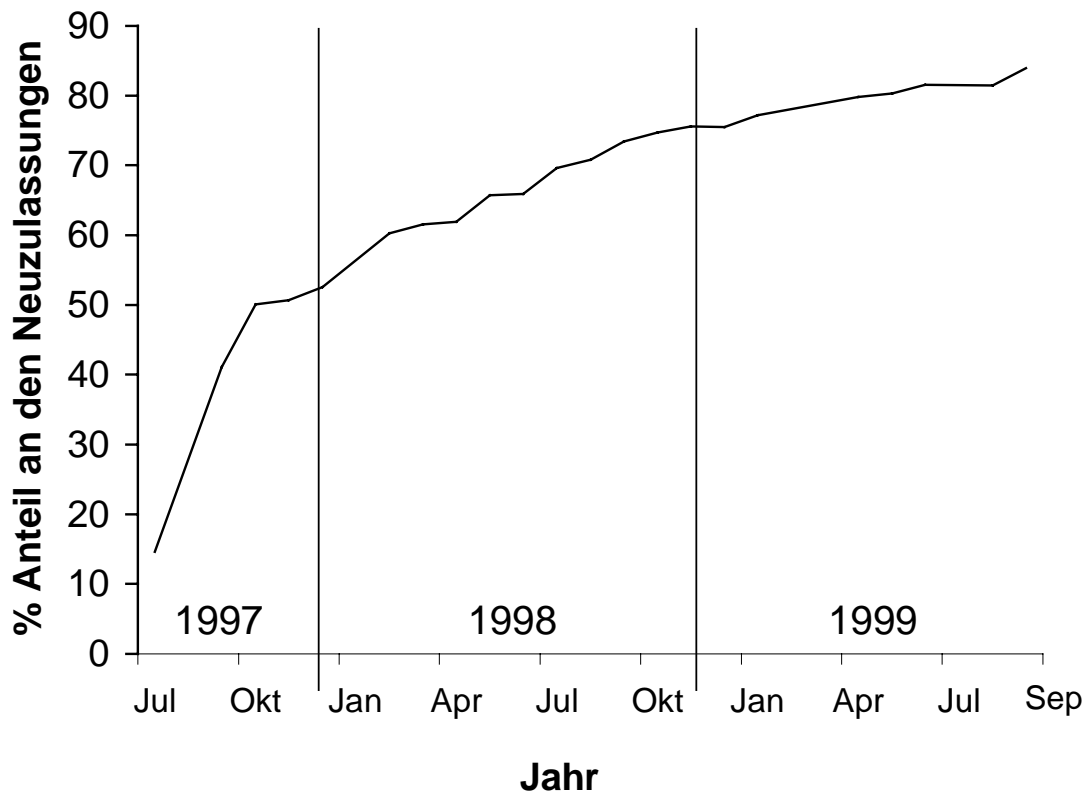


Abbildung 3-7: Anteil der Euro3-/Euro4-PKW an den monatlichen PKW-Neuzulassungen von Juli 1997 bis September 1999 [140].

Zur Reduktion der Schadstoffemissionen sind in den letzten Jahren viele Dieselfahrzeuge mit einem Oxidationskatalysator nachgerüstet worden. Bei den Neuzulassungen ist der Anteil der Fahrzeuge, die die Euro 3- oder Euro 4-Norm erfüllen, von 15 % im Juli 1997 auf 75 % im Winter 1998 stark angestiegen, wie die Abbildung 3-7 zeigt [140].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Übersicht über die Tunnelstudien

Die in dieser Arbeit vorliegenden Spurenstoffmessungen im Wuppertaler Kiesbergtunnel wurden in mehreren Meßkampagnen in dem Zeitraum April 1997 bis Dezember 1998 durchgeführt.

Es wurden drei Meßkampagnen durchgeführt, bei denen aus technischen Gründen (Defekte, Verfügbarkeit) nicht alle Geräte gleichzeitig eingesetzt werden konnten. In der folgenden Tabelle 4-1 sind die Zeiträume und gemessenen Komponenten zusammengestellt, auf die in dieser Arbeit eingegangen wird. Während der Kampagne im Jahre 1997 wurde die Langzeitmessung für N_2O und CO_2 von April bis August durchgeführt. Messungen für Stickoxide und Formaldehyd wurden nur im Juli und August durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert, wurde Anfang August 1997 die obere Röhre zur Instandsetzung geschlossen. Deshalb herrschte bei allen Messungen seit diesem Zeitpunkt Gegenverkehr an der Meßstelle. Im Jahre 1998 wurden zwei Kampagnen durchgeführt, eine im März mit den gleichen Messungen wie im August 1997 und eine Ende des Jahres, bei der nur NO_x und CO_2 bestimmt wurde.

Tabelle 4-1: Übersicht über die Meßkampagnen.

	gemessene Komponenten		Verkehrsführung
	BUGH Wuppertal	IFU Garmisch	
März – Juni 1997	N_2O/CO_2		eine Fahrtrichtung
Juli 1997	$N_2O/CO_2, NO_x, HCHO$		eine Fahrtrichtung
August 1997	$N_2O/CO_2, NO_x, HCHO$		Gegenverkehr
März 1998	$N_2O/CO_2, HCHO$		Gegenverkehr
November/Dezember 1998	NO_x	CO_2	Gegenverkehr

Im folgenden werden die Ergebnisse für die verschiedenen Komponenten dargelegt.

4.2 Ergebnisse und Diskussion der N₂O-Messungen

4.2.1 Ergebnisse der Flottenstudien

Im Zeitraum von März bis August 97 wurden N₂O und CO₂ kontinuierlich gemessen. Geringfügige Datenausfälle gab es aufgrund einiger technischer Defekte. Durch diese Langzeitmessungen wurde eine umfangreiche Datenmenge für die Komponenten N₂O und CO₂ erhalten.

Als Beispiel für die Tagesgänge von 5 Tagen zeigt die Abbildung 4-1 die Mischungsverhältnisse von N₂O und CO₂ in Korrelation mit dem Verkehrsaufkommen vom 18. bis zum 23. März 1997. Man erkennt den ausgeprägten Tagesgang des Verkehrsaufkommens, der schon im Kapitel 3.1 erläutert wurde. Dieser spiegelte sich ebenfalls in den Mischungsverhältnissen des Kohlendioxides wieder. Während der Verkehrsspitzen am Morgen und am Nachmittag stiegen die Mischungsverhältnisse auf bis zu 600 ppmV. Dies zeigt, daß die einzige bedeutende Emissionsquelle tatsächlich die Kraftfahrzeuge darstellten. Der natürliche Hintergrundwert von ca. 350 bis 400 ppmV CO₂, der in regelmäßigen Abständen außerhalb des Tunnels gemessen wurde, wurde in den Nachtstunden auch im Tunnel erreicht. Allerdings waren die Mischungsverhältnisse nicht in jeder Nacht gleich groß. So sanken die Mischungsverhältnisse in den Morgenstunden des 18. März auf ca. 400 ppmV, in den folgenden Nächten lagen die Werte deutlich darunter. Auch war in der Nacht zum 20. März ein starker Anstieg zu erkennen. Dies zeigt, daß bei geringem Verkehrsaufkommen weitere Einflüsse auf die Konzentrationen der Spurenstoffe größeres Gewicht bekommen. Dies können unterschiedlich große Einträge von außerhalb des Tunnels oder weitere Quellen in der Nähe der Probenahmestelle sein. So kann bei geringer Luftbewegung z. B. aus einer Kanalisationsöffnung austretendes CO₂ die beobachtete Konzentrationszunahme bewirken. Solche Einflüsse sind allerdings tagsüber aufgrund der guten Durchmischung in der Tunnelluft vernachlässigbar.

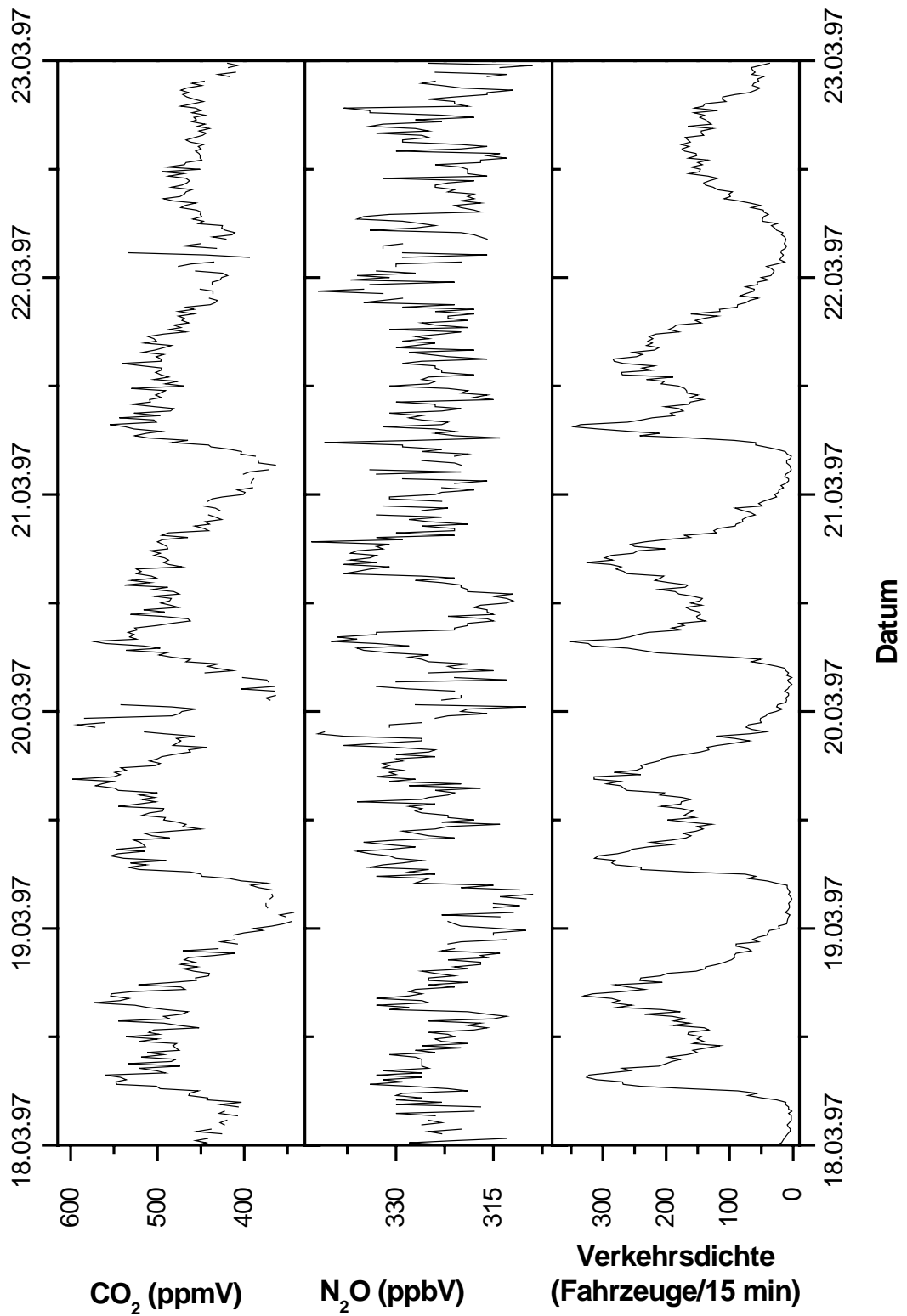


Abbildung 4-1: Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von CO₂ und N₂O sowie des Verkehrsaufkommens im März 1997.

Beim N_2O war der Anstieg der Mischungsverhältnisse durch die Verkehrsemissionen nicht so groß wie beim CO_2 . Von einem natürlichen Hintergrundwert von 315 ppbV stiegen die Mischungsverhältnisse nur um 5 % auf 330 ppbV. Auch war die Korrelation der Konzentration zur Verkehrsdichte nicht so ausgeprägt wie beim CO_2 . So war zum Beispiel am 21. März außer einem deutlichen Anstieg bei der morgendlichen Verkehrsspitze kein Zusammenhang der N_2O -Mischungsverhältnisse zum Verkehr zu erkennen, wo hingegen am 20. März in den Mittagsstunden das Absinken der Mischungsverhältnisse beim N_2O viel größer war als beim CO_2 .

Auch wurden in den Nachtstunden N_2O -Mischungsverhältnisse erreicht, die signifikant über einer erwarteten Außenluftkonzentration von 315 ppbV lagen. Diese unerwartet hohen Werte und die deutliche schlechte Korrelationen zur Verkehrsdichte können dadurch hervorgerufen werden, daß das N_2O noch weitere Quellen im Tunnel besitzt. Darauf wird in Kapitel 4.2.5 ausführlich eingegangen.

Durch diese geringen Differenzen ist der Bestimmungsfehler bei N_2O deutlich größer als bei CO_2 . Dies ist besonders in den Nachtstunden der Fall, in denen, wie gerade erläutert, noch andere Einflüsse eine Rolle spielen können. Deshalb wurden für die Berechnung eines Emissionsverhältnisses nur Werte zwischen 5:00 und 22:00 Uhr verwendet. Ausgeglichen wurde dies durch die Vielzahl der Datenpunkte, durch die eine gute statistische Auswertung möglich war. Weitere Erläuterungen zum Fehler der Messung wurden im Kapitel 2.2.5 erläutert.

Am Wochenende war die Korrelation zwischen den Spurengasen und dem Verkehrsaufkommen nicht so stark ausgeprägt. Dies zeigt sich in der Abbildung 4-1 am 22. März, einem Samstag. Durch die geringere Anzahl von Fahrzeugen konnte sich Frischluft mit der Tunnelluft vermischen. Obwohl beide Komponenten inert sind, also im gleichen Maße verdünnt wurden, wurden diese Daten für den Zeitraum März bis Juli 1997 sicherheitshalber nicht zur weiteren Berechnung berücksichtigt, weil durch die niedrigen Differenzen der Fehler sehr groß wird und weitere Quellen Bedeutung bekommen können.

Im Verlauf der Langzeitmessungen im Sommer 1997 wurde die tägliche Meßroutine von Tag- und Nachtmessungen so gestaltet, daß in den Nachtstunden verstärkt Eichmessungen durchgeführt wurden. Dadurch konnte die Genauigkeit der Messungen besser kontrolliert werden, siehe Kapitel 2.2.5. Die Nachtstunden wurden wegen der geringen Verkehrsdichte, wie bereits erläutert, nicht zur Berechnung des Emissionsverhältnisses herangezogen.

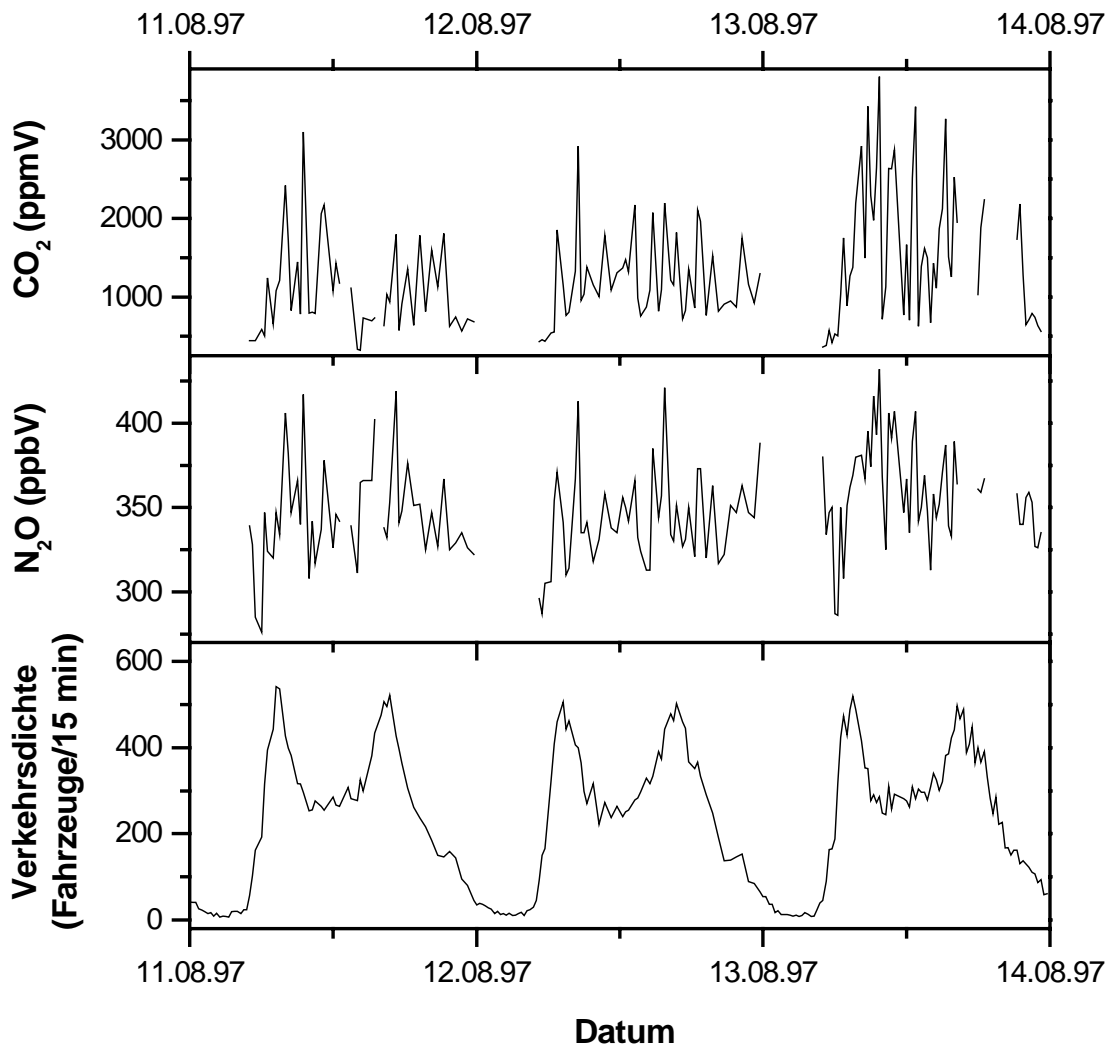


Abbildung 4-2: Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von CO₂ und N₂O sowie des Verkehrsaufkommens im August 1997.

Bei den Messungen im August 1997 war die obere Röhre bereits geschlossen und so herrschte im unteren Tunnel Gegenverkehr. Dadurch fand keine Selbstentlüftung statt und die Konzentrationen der Spurenstoffe stiegen durch Anreicherung stark an. Dies zeigt die Abbildung 4-2. Beim CO₂ wurden Mischungsverhältnisse von bis zu 3500 ppmV und beim N₂O bis 450 ppbV erreicht.

Da die Entlüftung des Tunnels nicht kontinuierlich, sondern intervallweise geschah, ist hier keine direkte Korrelation der Spurenstoffe mit der Verkehrsdichte erkennbar, sondern es sind starke regelmäßige Schwankungen der Mischungsverhältnisse zu sehen. Bei sehr geringem Luftaustausch erfolgt eine Anreicherung der Spurenstoffe. Nachdem die automatische

Belüftung des Tunnels einsetzte, fielen die Mischungsverhältnisse sofort stark ab. Bei diesen Messungen wurden einige meteorologische Parameter gemessen, wie zum Beispiel die Windgeschwindigkeit. Diese war ohne Lüftung fast gleich Null und erreichte bei Einsatz der Lüftung bis zu 2 m/s. Wie zu erwarten, zeigt die Abbildung 4-3 eine Antikorrelation zwischen Windgeschwindigkeit und CO_2 -Mischungsverhältnissen. Dies galt besonders für die Nachmittagsstunden, in denen die Verkehrsdichte langsam abnahm.

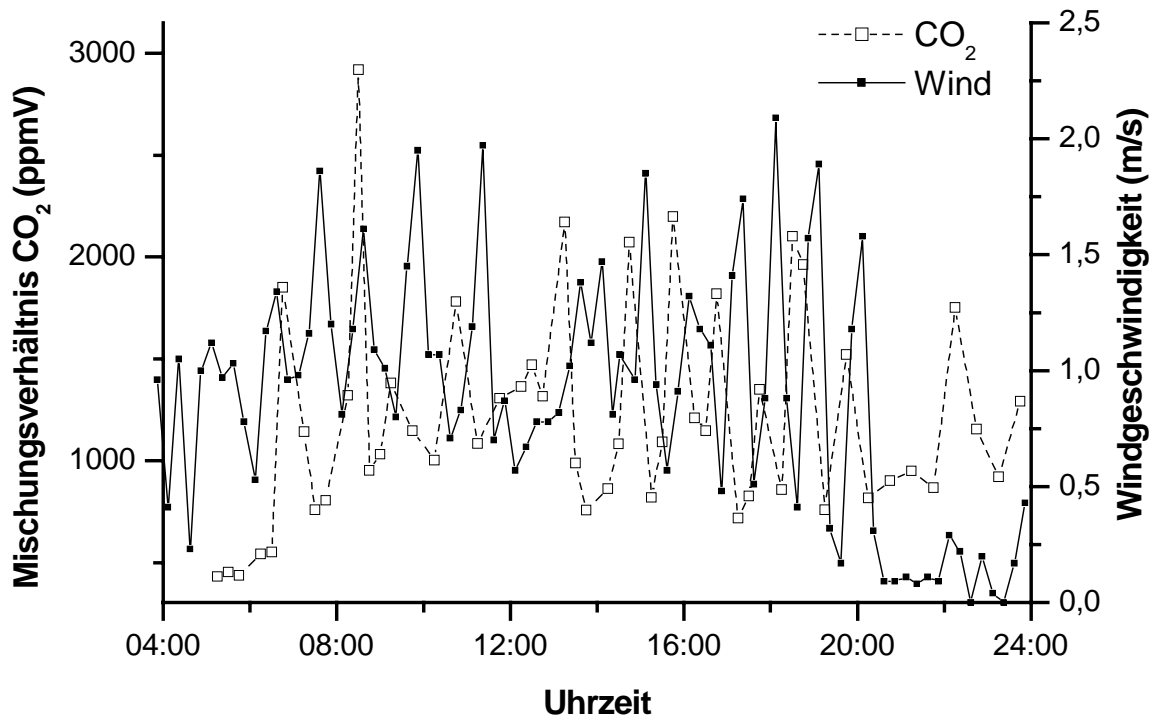


Abbildung 4-3: Tagesgang der Mischungsverhältnisse von CO_2 und der Windgeschwindigkeit am 12. August 1997.

Allerdings war durch die Anreicherung der Spurenstoffe eine sehr gute Korrelation zwischen den Mischungsverhältnissen von CO_2 und N_2O zueinander zu erkennen, wie in der Abbildung 4-4 am Beispiel eines Tages dargestellt ist. Der parallele Verlauf der Mischungsverhältnisse zeigt, daß beide Komponenten bei ausreichend hoher Verkehrsdichte die gleiche Emissionsquelle besaßen.

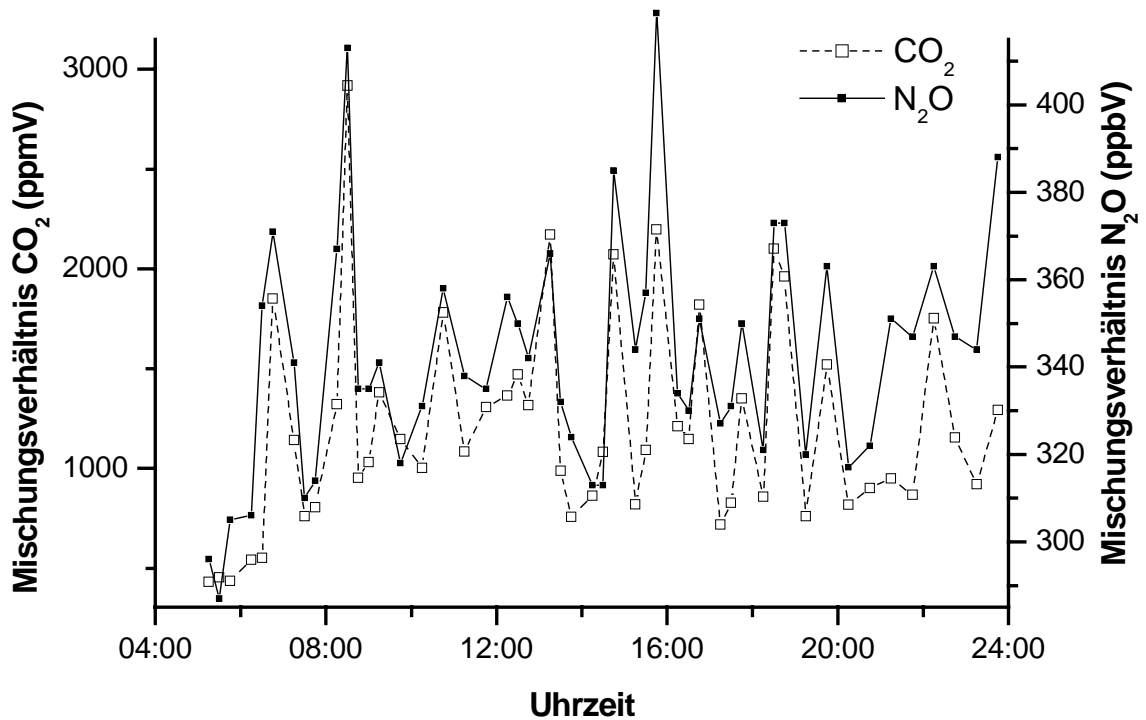


Abbildung 4-4: Tagesgang der Mischungsverhältnisse von CO₂ und N₂O am 12. August 1997.

Auch in der Meßkampagne im März 1998 herrschte Gegenverkehr in der unteren Tunnelröhre. Dies ist in der Abbildung 4-5 deutlich an den starken Schwankungen ähnlich zu denen im August 1997 zu erkennen. In dieser Abbildung sind die Mischungsverhältnisse von CO₂ und N₂O für den Zeitraum vom 1. bis 4. März 1998 im Vergleich zur Verkehrsdichte dargestellt. Auch hier lagen durch die Anreicherung der Komponenten höhere Mischungsverhältnisse vor, wodurch die Korrelation zwischen CO₂ und N₂O deutlich verbessert wurde. Bei dieser Kampagne wurden auch Messungen am Wochenende durchgeführt. Durch den Betrieb in beide Fahrrichtungen war die Fahrzeugdichte auch am Wochenende so hoch, daß N₂O-Mischungsverhältnisse bis zu 380 ppbV erreicht wurden. Dies zeigt die Abbildung 4-5 am 1. März 1997, einem Sonntag. Daher konnte bei dieser Kampagne auch aus den Daten des Wochenendes ein Emissionsfaktor berechnet werden.

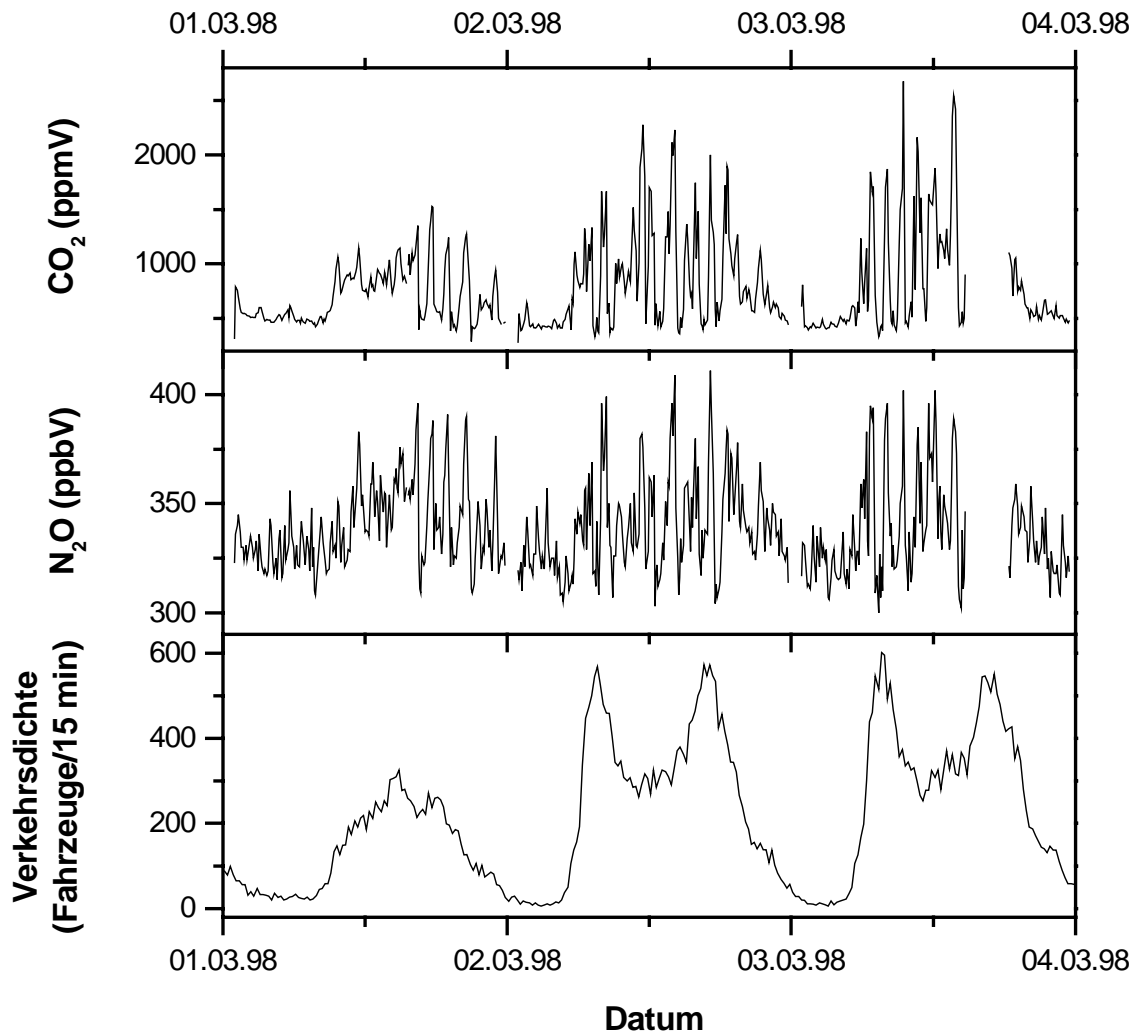


Abbildung 4-5: Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von CO₂ und N₂O sowie des Verkehrsaufkommens im März 1998.

4.2.2 Berechnung des Emissionsverhältnisses

Um die gemessenen N₂O-Emissionen in bezug zum Kraftstoffverbrauch zu setzen, wird ein Emissionsfaktor gebildet, der das Verhältnis N₂O zu CO₂ darstellt. Die Emissionen des CO₂ sind gut tabelliert und in bezug auf den Kraftstoffverbrauch bekannt. Wenn also beide Komponenten die gleiche Quelle haben, können über den Emissionsfaktor Abschätzungen über die N₂O-Quellstärke des Kraftverkehrs gemacht werden. Die im folgenden berechneten Emissionsverhältnisse beziehen sich immer auf das Volumen.

Während der ersten Phase der Langzeitstudie wurden im Zeitraum März bis Juli 1997 an 120 Meßtagen 34560 Meßwerte aufgenommen. Einige Daten konnten nicht weiter verwendet werden, da durch Verunreinigungen oder andere technische Schwierigkeiten die erhaltenen Chromatogramme nicht sinnvoll ausgewertet werden konnten. Des weiteren müssen die Zeiträume, in denen kalibriert wurde, unberücksichtigt bleiben.

Um ein Emissionsverhältnis erhalten zu können, muß man von den im Tunnel gemessenen Werten die jeweilige Hintergrundkonzentration abziehen, die aus den Luftproben bestimmt wurde, welche außerhalb des Tunnels angesaugt wurden. Für CO₂ wurde jeweils der Mittelwert über einen Tag gebildet, da die Hintergrundkonzentration nicht immer konstant war. Aus diesem Grunde können auch nicht die im Tunnel gemessenen Verhältnisse direkt gegeneinander aufgetragen werden. Der Mittelwert über alle Hintergrundwerte für N₂O betrug 314 ± 9 ppbV, dazu muß noch nach Kapitel 2.2.5 der Meßfehler addiert werden. Damit wird die Variation der Hintergrundkonzentration größer als die Mehrheit der Differenzen zwischen den Hintergrund- und den Tunnelkonzentrationen. In der Literatur wird für das derzeitige natürliche N₂O-Mischungsverhältnis ein Wert von 315 ppbV angegeben [71, 73]. Dieser konstante Wert wurde von den Tunnelwerten subtrahiert. Zur Verbesserung der Genauigkeit wurden außerdem maximal 3 Meßpunkte auf einen Zeitraum von 15 Minuten gemittelt. So konzentriert sich die Datenmenge für die 5 Monate März bis Juli 1997 auf 3340 verwertbare Datenpunkte.

Da für die Berechnung des Emissionsverhältnisses ein eindeutiger Bezug zum Verkehr bestehen muß, können in die weitere Berechnung nur Daten mit hoher Verkehrsdichte eingehen. Deshalb wurden nur die Datenpunkte zwischen 5:00 und 22:00 Uhr verwendet. Bei den Messungen im Frühjahr 1997 waren die N₂O-Mischungsverhältnisse durch die Emissionen der Kraftfahrzeuge selbst im Berufsverkehr nur um maximal 5 % gegenüber der Außenluft mit einer Hintergrundkonzentration von 315 ppbV erhöht. Am Wochenende und an Feiertagen waren die Differenzen zwischen Tunnel- und Außenluft während der höchsten

Verkehrsdichte zum Teil deutlich kleiner. Daher wurden diese Tage für die Berechnung eines Emissionsverhältnisses nicht verwendet. Die Zahl der verwertbaren Datenpunkte verringert sich dadurch weiter auf 1547.

In der Abbildung 4-6 sind die gemittelten Datenpunkte der Differenzen zwischen Tunnel- und Außenluft aufgetragen. In den Nachstunden und am Wochenende (helle Punkte) sind deutlich kleinere, und damit mehr fehlerbehaftete Mischungsverhältnisse zu erkennen als tagsüber an Werktagen (schwarze Punkte). Eine Korrelation dieser Daten hätte nur eine bedingte Aussagekraft.

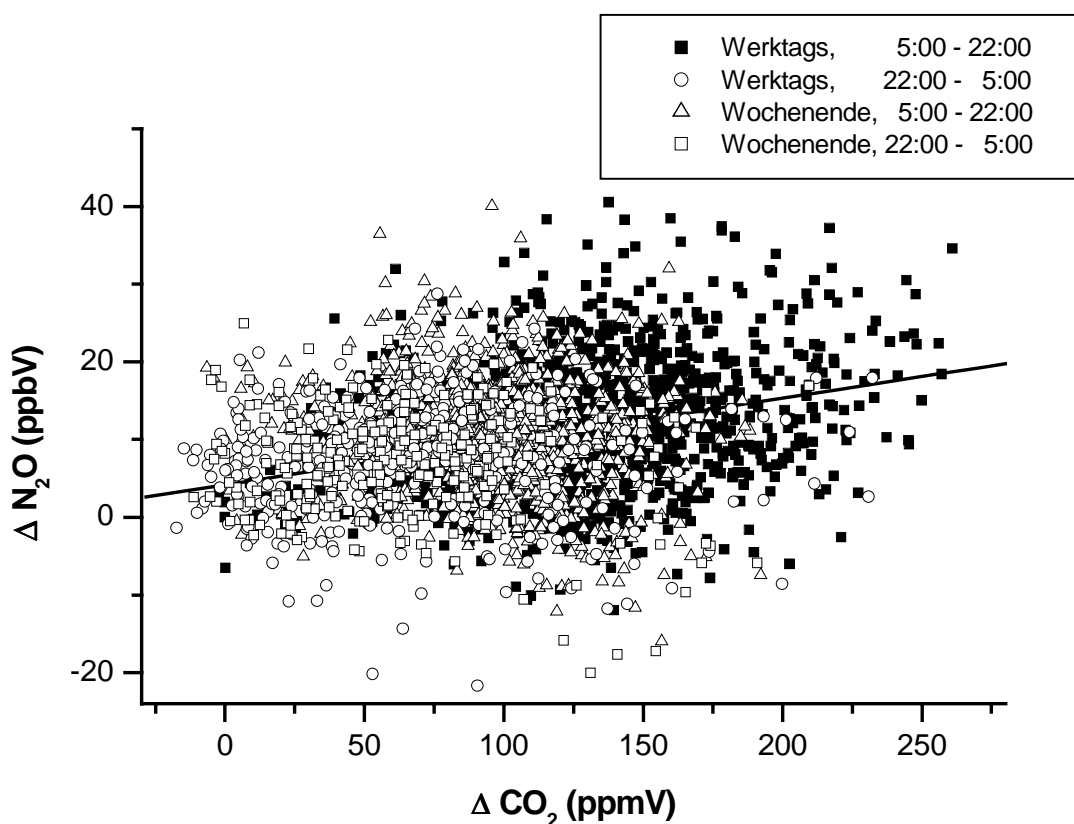


Abbildung 4-6: Korrelation $\Delta N_2O / \Delta CO_2$ für den Zeitraum März bis Juli 1997.

Aus den Differenzen an Werktagen zwischen 5:00 und 22:00 Uhr kann man ein Emissionsverhältnis EV_{N_2O/CO_2} berechnen nach:

$$EV_{N_2O/CO_2} = \Delta N_2O / \Delta CO_2 = (N_2O_{\text{Tunnel}} - N_2O_{\text{Außen}}) / (CO_2_{\text{Tunnel}} - CO_2_{\text{Außen}}).$$

Mittels linearer Regression kann eine Gerade gebildet werden, die in der Abbildung 4-6 zu sehen ist. Man erhält eine Geradengleichung von $[\Delta\text{N}_2\text{O}] = (0,055 \pm 0,005) \times [\Delta\text{CO}_2] + (4,20 \pm 0,61)$, $r = 0,31$. Das Emissionsverhältnis wird aus der Steigung bestimmt:

$$\text{EV}_{\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2, \text{März-Juli } 97} = (5,5 \pm 2,2) \times 10^{-5}.$$

Der angegebene Fehler ist der Gesamtfehler, in denen alle Ungenauigkeiten (z. B. Fehler der Integration, Kalibrierung, Differenzbildung und Steigung) eingehen.

Im August 1997 war bereits die gegenläufige Verkehrsführung eingerichtet, so daß hier die Mischungsverhältnisse, wie in Kapitel 4.2.1 erläutert, deutlich höher sind. An den 7 Meßtagen wurden nach dem gleichen Verfahren wie oben beschrieben 395 Datenpunkte erhalten, davon fallen 240 Punkte in die Kategorie „Werktags zwischen 5:00 und 22:00 Uhr“. Trägt man hier die Differenzen der Mischungsverhältnisse von N₂O und CO₂ gegeneinander auf, sollte sich die Steigung gegenüber derjenigen der Monate März bis Juli nicht ändern. Allerdings erhält man nach der Abbildung 4-7 bei der linearen Regression eine deutlich verbesserte Korrelation: $[\Delta\text{N}_2\text{O}] = (0,036 \pm 0,002) \times [\Delta\text{CO}_2] + (4,19 \pm 1,89)$, $r = 0,80$. Somit ergibt sich für das Emissionsverhältnis:

$$\text{EV}_{\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2, \text{Aug. } 97} = (3,6 \pm 1,2) \times 10^{-5}.$$

Dieser Wert für den August 1997 ist signifikant kleiner als das Verhältnis der vorherigen Monate. Zwar sind die Differenzen der Mischungsverhältnisse hier deutlich größer als während der vorangegangenen Monate, dadurch wird der Fehler der Einzelmessung kleiner und das Ergebnis sollte genauer sein. Allerdings stehen weniger Datenpunkte zur Verfügung, wodurch der statistische Fehler größer wird.

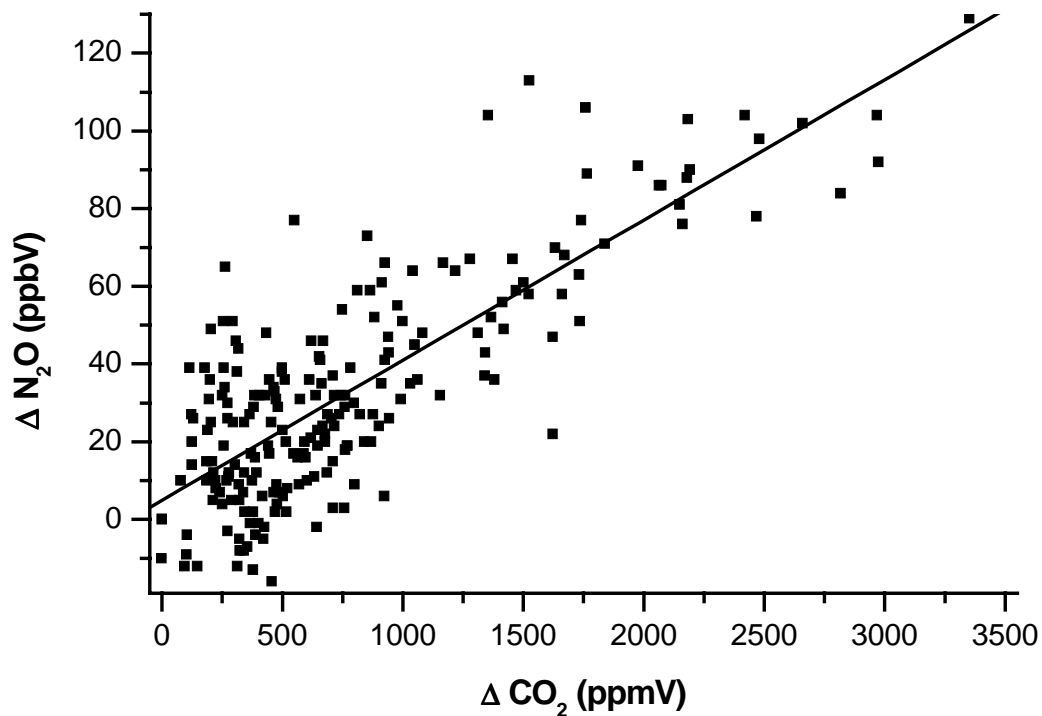


Abbildung 4-7: Korrelation ΔN_2O zu ΔCO_2 für August 1997. Aufgetragen sind nur die Werte „Werktags, 5:00 – 22:00“.

Zur Überprüfung der Diskrepanz der Ergebnisse des Jahres 1997 wurde im März 1998 eine weitere Meßkampagne durchgeführt. In dieser wurden an 13 Tagen 1781 Datenpunkte ermittelt, davon 934 werktags zwischen 5:00 und 22:00 Uhr. Die Differenzen zwischen Tunnel- und Außenluft lagen, wie zu erwarten, in der gleichen Größenordnung wie im August 1997. Durch den etwas längeren Meßzeitraum fallen von den 13 Meßtagen 4 auf einen Wochenendtag und so können hier 467 Datenpunkte für die Zeit zwischen 5:00 und 22:00 Uhr erhalten werden. An diesen Tagen ist die Verkehrsdichte am Wochenende aufgrund der doppelten Verkehrsführung immer noch vergleichbar hoch wie werktags im Zeitraum April bis Juli 1997 mit Verkehrsführung in nur eine Richtung. Daher sind die Emissionen auch am Wochenende hoch genug, um eine sinnvolle Auswertung zu ermöglichen.

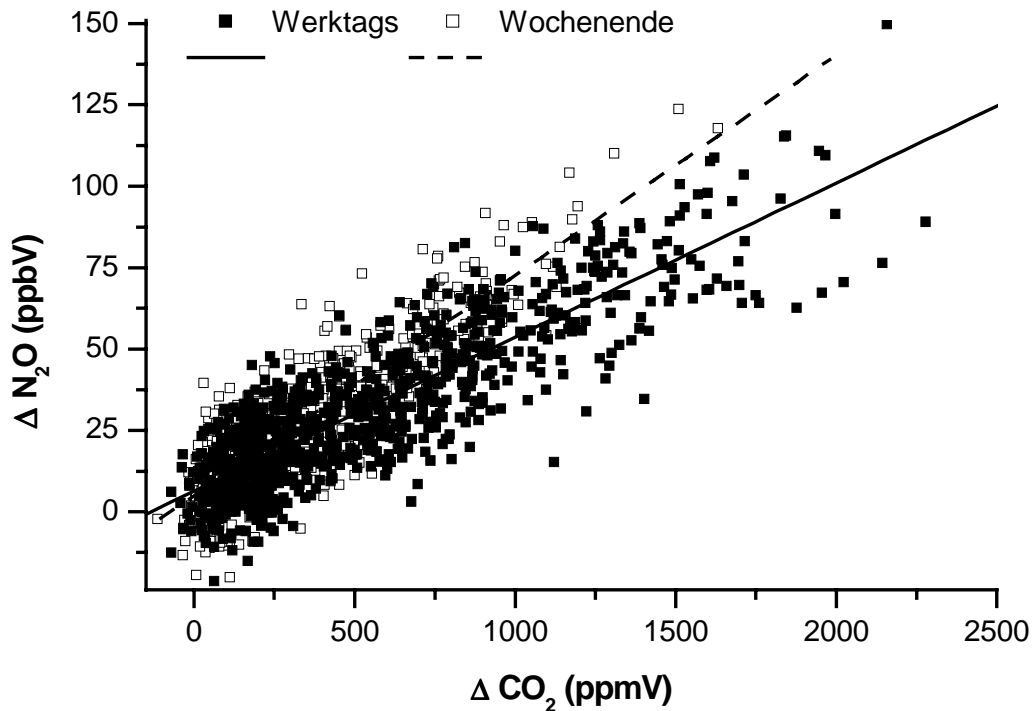


Abbildung 4-8: Korrelation ΔN_2O zu ΔCO_2 im März 1998. Aufgetragen sind nur die Werte zwischen 5:00 und 22:00.

Bei der Korrelation zwischen Werktagen und Wochenende ergeben sich signifikante Differenzen, wie die Abbildung 4-8 zeigt. Hier sind die Differenzen der Mischungsverhältnisse von CO₂ zu N₂O für den März 1998 aufgetragen. Man erhält nach der linearen Regression für Werktage: $[\Delta N_2O] = (0,047 \pm 0,009) \times [\Delta CO_2] + (6,36 \pm 0,62)$, $r = 0,86$ und für Wochenendtage: $[\Delta N_2O] = (0,067 \pm 0,002) \times [\Delta CO_2] + (4,99 \pm 0,81)$, $r = 0,87$.

Daraus ergeben sich folgende Emissionsverhältnisse:

$$EV_{N_2O/CO_2, \text{Werktag, März 98}} = (4,7 \pm 1,3) \times 10^{-5},$$

$$EV_{N_2O/CO_2, \text{Wochenende, März 98}} = (6,7 \pm 1,9) \times 10^{-5}.$$

In der Tabelle 4-2 sind die Emissionsverhältnisse zusammen mit der täglichen Fahrzeugdichte aufgelistet. Dabei sind deutliche Unterschiede bei den Emissionsverhältnissen zwischen den einzelnen Kampagnen zu erkennen.

Tabelle 4-2: Zusammenstellung der ermittelten Emissionsverhältnisse EV_{N_2O/CO_2} .

		EV_{N_2O/CO_2}	Achsen- abschnitt	Fahrzeuge pro Tag	Anteil Kat bei Benziner [136]	Daten- punkte
Frühjahr 1997	Werktags	$(5,5 \pm 2,2) \times 10^{-5}$	$4,20 \pm 0,61$	13346 ± 429	81,4 %	1447
August 1997	Werktags	$(3,6 \pm 1,2) \times 10^{-5}$	$4,19 \pm 1,89$	22200 ± 411	81,4 %	280
März 1998	Werktags	$(4,7 \pm 1,3) \times 10^{-5}$	$6,36 \pm 0,62$	24563 ± 267	86,2 %	934
März 1998	Wochenende	$(6,7 \pm 1,9) \times 10^{-5}$	$4,99 \pm 0,81$	15351 ± 3069	86,2 %	467
Mittelwert		$(5,1 \pm 2,1) \times 10^{-5}$				

Im Rahmen der Fehler liegen alle Werte in guter Übereinstimmung, allerdings ist der Fehler relativ groß. Aus den Daten wurde ein gewichteter Mittelwert gebildet, man erhält so für das N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnis im Wuppertaler Kiesbergtunnel in den oben genannten Zeiträumen einen Wert von:

$$EV_{N_2O/CO_2} = (5,1 \pm 2,1) \times 10^{-5}.$$

Die in der Tabelle 4-2 aufgelisteten Unterschiede in den Ergebnissen zeigen deutlich die Schwierigkeiten bei der Bestimmung eines N_2O -Emissionsverhältnisses aus dem Straßenverkehr. Für die Unterschiede in den Emissionsverhältnissen können verschiedene Gründe verantwortlich sein. Die Zusammensetzung der Verkehrsflotte oder äußere Einflüsse könnten die Mischungsverhältnisse beeinflusst haben.

Ein Einfluß der Zusammensetzung der Kraftfahrzeugflotte auf das Ergebnis ist nicht zu erkennen. Der Anteil der Dieselfahrzeuge war während des Beobachtungszeitraumes relativ konstant. Die Ausrüstung der Benzinfahrzeuge mit Katalysatoren nimmt von 1997 bis 1998 von 81,4 % auf 86,2 % zu, dazu ist kein eindeutiger Trend bei den Emissionsverhältnissen zu erkennen.

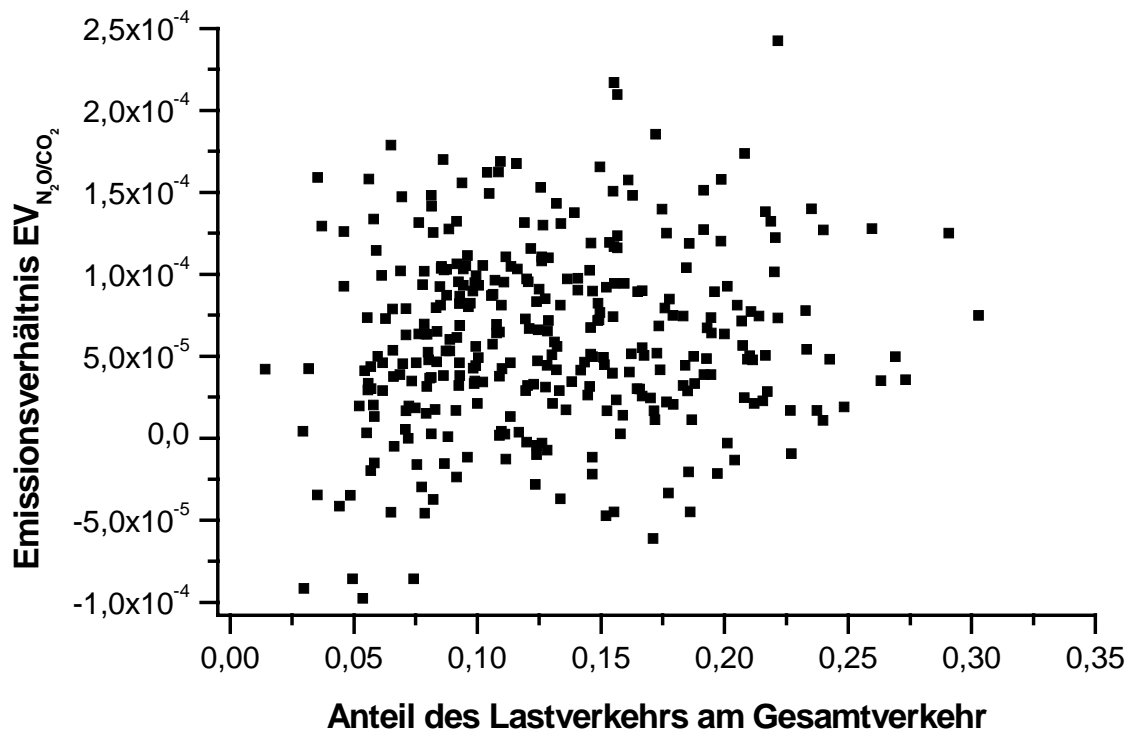


Abbildung 4-9: Emissionsverhältnis EV_{N_2O/CO_2} gegen den Anteil des Lastverkehrs im Zeitraum März bis Juli 1997.

Die Messungen im März 1998 unterscheiden sich deutlich zwischen Werktagen und Wochenende. Neben einer unterschiedlichen Verkehrsdichte ist am Wochenende der LKW-Anteil kleiner als in der Woche. Von Messungen im März 1998 gibt es allerdings keine Videoaufzeichnungen, aus denen der tatsächliche LKW-Anteil zeitaufgelöst ermittelt werden kann. Bei einer Auftragung der einzelnen Emissionsverhältnisse vom März bis Juli 1997 gegen den jeweiligen LKW-Anteil in der Abbildung 4-9 kann kein klarer Zusammenhang gefunden werden. Aufgrund der niedrigen N₂O-Mischungsverhältnisse verursacht der große Fehler eine starke Schwankung der einzelnen Emissionsverhältnisse. Diese scheinen daher von dem LKW-Anteil im Rahmen der Fehler unabhängig zu sein.

Ein weiterer Punkt, der die Unterschiede zwischen den ermittelten Werten erklären könnte, ist die Fahrzeugdichte. Es zeigt sich, daß bei einer Fahrzeugdichte von über 20000 Fahrzeugen pro Tag kleinere Emissionsverhältnisse bestimmt werden als bei einer geringeren Verkehrsdichte. Dies läßt auf weitere N₂O-Quellen im Kiesbergtunnel, unabhängig vom

Fahrzeugverkehr, schließen. Darauf deuten auch die Achsenabschnitte der Korrelation zwischen N_2O und CO_2 hin. Diese Geraden sollten ohne zusätzliche Quellen bei Auftragung von Differenzen zwischen Außen- und Tunnelluft durch Null gehen. Wie die Tabelle 4-2 zeigt, wurden bei allen Geraden Achsenabschnitte zwischen 4,2 und 6,4 ppbV N_2O festgestellt. Wenn also weitere Quellen im Tunnel vorhanden sind, bekommen diese bei niedrigen Mischungsverhältnissen mehr Gewicht. Außerdem ist bei einem geringeren Verkehrsaufkommen auch die Verweilzeit eines Luftpaketes im Tunnel größer, wodurch Reaktionen an Oberflächen begünstigt werden. Dieses Problem wird im Kapitel 4.2.5 weitergehend diskutiert.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich das in dieser Arbeit ermittelte Emissionsverhältnis im Laufe eines Jahres im Rahmen des Fehlers nicht verändert hat.

4.2.3 Vergleich mit Literaturdaten

In der Tabelle 4-3 sind die bisherigen Tunnelstudien im Vergleich mit den Daten dieser Arbeit aufgelistet. Vergleichbar ist das Ergebnis dieser Arbeit mit Messungen von Berges und Mitarbeitern in zwei europäischen Tunneln [119] und von Sjödin und Mitarbeitern im Tingstadttunnel in Göteborg [120, 121] sowie mit Messungen aus Amerika von Jiménez und Mitarbeitern [123] und Bradley und Mitarbeitern [122], die eine Vielzahl von Fahrzeugen an einer Straße vermessen haben.

Berges und Mitarbeiter [119] untersuchten die N_2O -Emissionen von Kraftfahrzeugen im Stockholmer Klaratunnel und im Hamburger Elbtunnel. Das N_2O -Emissionsverhältnis betrug im Klaratunnel 14×10^{-5} , im Elbtunnel hingegen $6,2 \times 10^{-5}$. Die Autoren führen diese Unterschiede auf die unterschiedliche Zusammensetzung der Fahrzeugflotte in den beiden Ländern zurück. So waren die Fahrzeuge bei der Messung im Elbtunnel zu 22 % mit Katalysatoren ausgerüstet, während dieser Anteil im Klaratunnel bis zu 50 % betrug. Berges hat aus diesen Meßdaten mit der Annahme, daß N_2O nur von Katalysatorfahrzeugen emittiert wird, ein Gesamtemissionsverhältnis von 32×10^{-5} für eine Fahrzeugflotte mit 100 % Katalysatorausrüstung abgeschätzt. Da diese Messungen im Jahre 1993 durchgeführt wurden, sollte bei neueren Studien ein entsprechend hohes Emissionsverhältnis gemessen werden. Wie man an dem Vergleich der gemessenen Emissionsverhältnisse in der Tabelle 4-3 sieht,

werden in dieser Arbeit und anderen neueren Studien deutlich niedrigere Werte beobachtet. Das im Wuppertaler Kiesbergtunnel bestimmte N₂O-Emissionsverhältnis stimmt mit dem von Berges für den Elbtunnel erhaltenen gut überein, ist aber um den Faktor 3 kleiner als der im Klaratunnel ermittelte Wert. Allerdings sollte er nach der Überlegung, daß bei steigendem Katalysatoranteil auch das Emissionsverhältnis steigt, deutlich größer sein, da 78 % der Fahrzeuge im Kiesbergtunnel mit Katalysatoren ausgerüstet waren. Auch die Studien von Sjödin und Mitarbeitern [120, 121] ermittelten bei einem Anteil des Katalysatoranteils von 45 % auf 66 % keinen Einfluß auf das Emissionsverhältnis.

Tabelle 4-3: N₂O/CO₂-Emissionsverhältnisse bei Flottenstudien im Vergleich.

		Emissions- verhältnisse N₂O/CO₂	Katalysatoranteil an der Gesamtflotte	Fahrzeuge pro Tag
Berges, 1993 [119]	Elbtunnel, Deutschland	6×10^{-5}	22 %	ca. 50000
Berges, 1993 [119]	Klaratunnel, Schweden	14×10^{-5}	50 %	ca. 20000
Berges, 1993 [119]	berechnet	38×10^{-5}	100 %	unabhängig
Sjödin, 1993 [120]	Tingstadstunnel, Schweden	$4,6 \times 10^{-5}$	45 %	ca. 50000
Sjödin, 1995 [121]	Tingstadstunnel, Schweden	$4,6 \times 10^{-5}$	66 %	ca. 50000
Jiménez, 1996 [123]	Los Angeles, USA	$8,8 \times 10^{-5}$	100 %	nicht angegeben
Bradley, 1997 [122]	Denver, USA	$18,7 \times 10^{-5}$	99 %	ca. 50000
Jiménez, 1997 [123]	New Hampshire, USA	$12,8 \times 10^{-5}$	90 %	nicht angegeben
diese Arbeit	Kiesbergtunnel, Deutschland	$5,1 \times 10^{-5}$	78 %	13000 - 24000

In der Studie von Berges [119] scheint sich aber, ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit, ein Einfluß der Verkehrsdichte auf das Emissionsverhältnis zu zeigen. In dem Tunnel mit dem geringeren Verkehrsaufkommen (Klaratunnel) wurde ein deutlich höheres Emissionsverhältnis ermittelt, wie die Tabelle 4-3 zeigt. Allerdings wurden dabei die Verkehrsflotten zweier unterschiedlicher Länder vermessen, so daß die Unterschiede in den Emissionsverhältnissen auch andere Gründe haben können.

Das Emissionsverhältnis dieser Arbeit ist in guter Übereinstimmung mit den Studien von Sjödin [120, 121] und ist etwas niedriger als neuere Studien aus Amerika. Hier wurden allerdings nur Fahrzeuge vermessen, die mit Katalysatoren ausgerüstet sind. Ein weiterer Grund für die Diskrepanzen zwischen den europäischen und amerikanischen Studien könnte die unterschiedliche Benzinzusammensetzung sein. Da es in Amerika keine regelmäßigen Abgasuntersuchungen gibt, die z. B. vergleichbar mit der deutschen Abgasuntersuchung (AU)

ist, könnte der Anteil älterer, schlecht eingestellter Katalysatoren größer sein. Diese haben höhere Emissionen als neuere Katalysatoren [107, 109] und könnten das Mittel der Emissionen anheben.

Die auf Prüfständen ermittelten N₂O-Emissionen werden oft direkt auf den Treibstoffverbrauch (mg N₂O/kg Treibstoff) oder auf die zurückgelegte Fahrstrecke (mg N₂O/km) bezogen. Dort ist der Verbrauch und die Fahrleistung der einzelnen Fahrzeuge bekannt. Bei den Tunnelstudien wird oft CO₂ als Leitsubstanz für den Verbrauch mitgemessen, wie dies auch in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Durch statistische Angaben über die CO₂-Emissionen kann der Emissionsfaktor dann in entsprechende Größen umgerechnet werden. Damit ist dann ein Vergleich aller Studien möglich.

Aus dieser Arbeit kann ein Emissionsindex EI bezogen auf den Treibstoffverbrauch nach der Gleichung:

$$EI_{N_2O} = EV_{N_2O/CO_2} \times EI_{CO_2}$$

bestimmt werden. Mit einem Wert von 3,138 kg CO₂ pro verbranntem Kilogramm Treibstoff erhält man einen N₂O-Emissionsindex von

$$EI_{N_2O} = (160 \pm 66) \text{ mg N}_2\text{O} / \text{kg Treibstoff.}$$

Die CO₂-Emissionen pro gefahrenem Kilometer wurden mittels des Handbuchs der Emissionsfaktoren [20] des Umweltbundesamtes berechnet. Dieses enthält für diverse Abgas-komponenten Emissionsfaktoren aus Prüfzyklen in Abhängigkeit von Fahrzeugtyp und Verkehrssituation.

Die Verkehrssituationen sind jeweils durch ein bestimmtes Fahrverhalten bzw. eine Kombination verschiedener Fahrmuster, die ihrerseits durch kinematische Größen (mittlere Geschwindigkeit, Beschleunigung) charakterisiert sind, gekennzeichnet.

Da der Wuppertaler Kiesbergtunnel eine Zubringerstraße zur Autobahn A 46 ist, wurde als Fahrmuster Autobahn ausgewählt. Hier werden Klassen nach Verkehrsdichte und Geschwindigkeit angeboten. Bei den Verkehrsstärken besteht laut Handbuch eine Unterteilung in mehr oder weniger als 1500 Fahrzeuge pro Stunde je Fahrstreifen. Das

Verkehrsaufkommen im Kiesbergtunnel liegt deutlich unter 1500 Fahrzeugen pro Stunde. Während des Betriebes in eine Fahrriichtung betrug das Tempolimit 70 km/h, bei dem Betrieb in zwei Fahrriichtungen war eine Höchstgeschwindigkeit von 50 km/h erlaubt. Dies wurde allerdings von den meisten Verkehrsteilnehmern überschritten. Daher wurde als Basis der Prüfzyklus AB_60 verwendet, welcher Emissionsfaktoren liefert, die für Fahrzeuge auf Autobahnen mit einer Geschwindkeitsbegrenzung von 60 km/h gelten.

Die Zusammensetzung des Verkehrs an Werktagen wurde in Kapitel 3.2 folgendermaßen bestimmt:

Tabelle 4-4: mittlere Zusammensetzung des Verkehrs im Wuppertaler Kiesbergtunnel an Werktagen.

6 %	LKW
6 %	Lieferwagen
11,3 %	Diesel-PKW
75,7 %	Benzin-PKW
1 %	Motorräder

Da der Anteil der LKW über einen ganzen Tag nicht konstant und nicht zu jedem Zeitpunkt bekannt ist, wurde die Verkehrszusammensetzung variiert, da gerade ein unterschiedlicher LKW-Anteil gravierende Auswirkungen auf die CO₂-Emissionen hat. Dadurch ergibt sich ein mittlerer Emissionsfaktor mit einem relativ großem Fehler von 10 %. Diese Berechnung wurde für die Jahre 1997 und 1998 durchgeführt, wobei in dieser Hinsicht im Rahmen des Fehlers allerdings keine Unterschiede zu erkennen waren. So erhält man:

$$EF_{CO_2} = (152 \pm 15) \text{ g CO}_2 / \text{km}.$$

Somit kann nach folgender Gleichung die N₂O-Emission pro Kilometer berechnet werden:

$$EF_{N_2O} = EV_{N_2O/CO_2} \times \text{Molmasse}_{N_2O} / \text{Molmasse}_{CO_2} \times EF_{CO_2}.$$

Die Molmassen können aus dieser Gleichung herausgestrichen werden, da sie für beide Komponenten 44 g/mol betragen. Setzt man in diese Gleichung die ermittelten Werte ein, erhält man:

$$\text{N}_2\text{O-Emission pro gefahrener Kilometer} = (7,7 \pm 3,2) \text{ mg / km.}$$

Vergleicht man nun die in allen bekannten Arbeiten ermittelten Quellstärken von N_2O aus dem Kraftfahrzeugverkehr, so ergibt sich ein sehr uneinheitliches Bild, wie die Abbildung 4-10 deutlich zeigt. Bei den Prüfstandsmessungen ist die Anzahl der vermessenen Fahrzeuge, soweit bekannt, hinter dem Balken angegeben. Des weiteren zeigt die Abbildung 4-10 die aus den Studien abgeleiteten Emissionsfaktoren der „Organisation for Economic Co-Operation and Development“ (OECD) [141] und des „Intergovernmental Panel on Climate Change“ (IPCC) [142] und des Handbuchs für Emissionsfaktoren [20], welches sich auf die deutsche Fahrzeugflotte bezieht.

Die Prüfstandsmessungen wurden an einem oder bis zu 15 Fahrzeugen durchgeführt, überwiegend an Benzinfahrzeugen mit Katalysator. Bei diesem Fahrzeugtyp werden die höchsten N_2O -Emissionen mit einem Mittelwert von (55 ± 43) mg/km beobachtet. Es sind jedoch große motortechnische Einflüsse auf die N_2O -Emissionen zu beobachten. So zeigt sich generell bei den Prüfstandsmessungen, daß Fahrzeuge mit älteren Katalysatoren mehr N_2O emittieren als neuere [107, 109]. Dadurch scheint auch ein abnehmender Trend beim zeitlichen Verlauf der gemessenen N_2O -Emissionen gegeben zu sein. Besonders die Zusammensetzung des Kraftstoffs hat einen Einfluß auf die N_2O -Emissionen. So scheint die Reduzierung des Schwefels zu einer N_2O -Reduzierung zu führen [3], auch der Zusatz von oxygenierten Verbindungen wie zum Beispiel MTBE führt zu einer Abnahme [117]. Dadurch sollten in Zukunft die N_2O -Emissionen aus dem Straßenverkehr trotz steigender Fahrzeuganzahl zurückgehen.

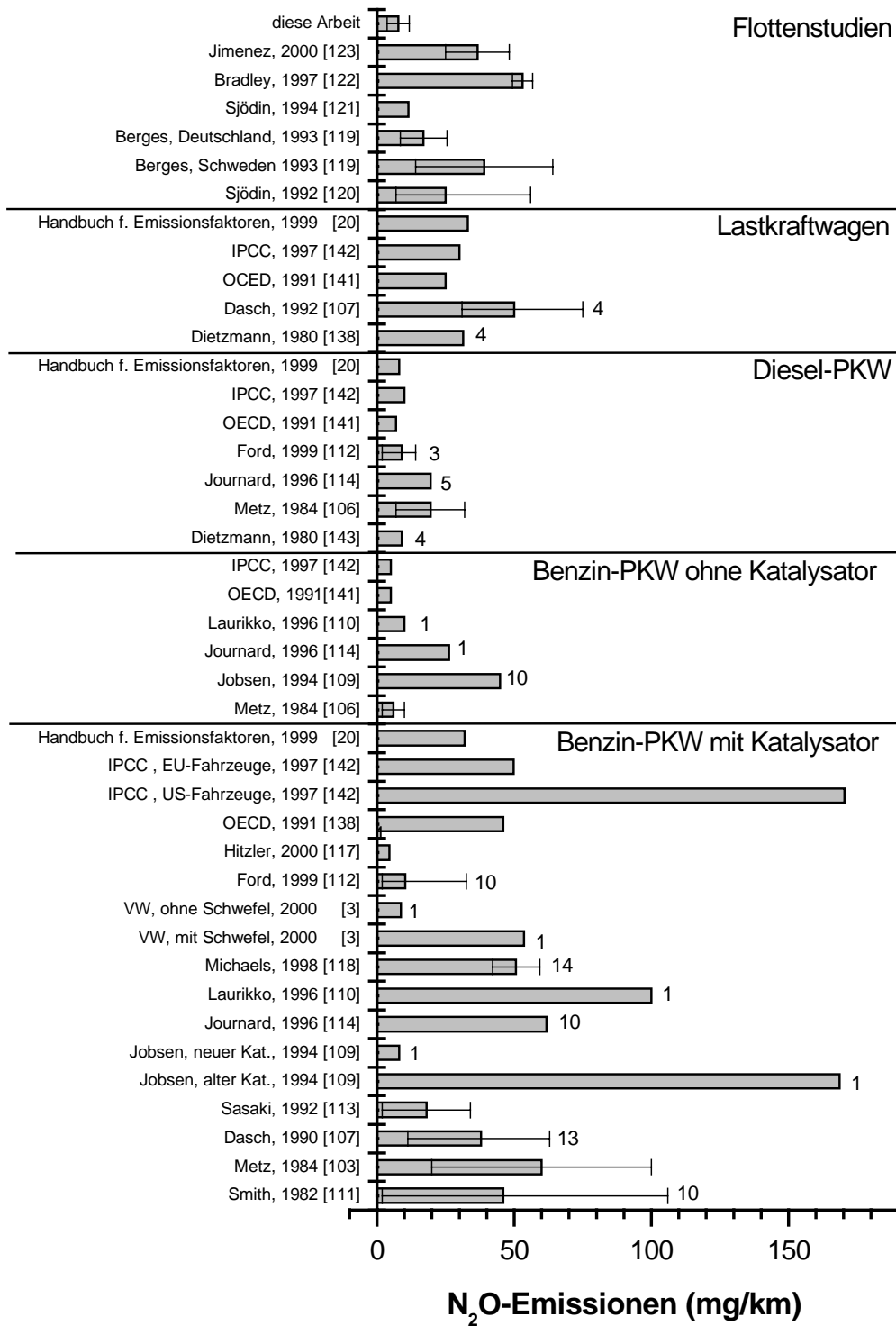


Abbildung 4-10: Zusammenstellung gemessener N₂O-Emissionen. Bei Prüfstandsmessungen ist, soweit bekannt, die Anzahl der vermessenen Fahrzeuge angegeben.

Die Annahme, daß Benzfahrzeuge ohne Katalysator so gut wie kein N₂O emittieren, kann nicht bestätigt werden [109, 110, 114]. Es wurden N₂O-Emissionen von (21,8 ± 15,3) mg/km für diese Fahrzeugklasse bestimmt, die damit 40 % der Emissionsstärke von Fahrzeugen mit Katalysator (55 mg N₂O/km) aufweisen. Allerdings wird der Anteil solcher Kraftfahrzeuge an der Gesamtfahrzeugflotte wohl in den nächsten Jahren deutlich zurückgehen und dann nicht mehr von Interesse sein.

Hingegen ist der Anteil der Dieselfahrzeuge in den letzten Jahren sehr stabil, der Anteil der Dieselfahrzeuge bei den Neuzulassungen steigt sogar [138] und sollte in bezug auf die N₂O-Emissionen nicht vernachlässigt werden. Die N₂O-Emissionen von Dieselfahrzeugen liegen allerdings im Mittel bei (14,3 ± 5,2) mg/km, also deutlich unter den Emissionen von Benzfahrzeugen. Mehr N₂O auf Kilometerbasis wird dagegen von Lastkraftwagen mit (40,7 ± 30) mg/km emittiert [107, 143]. Die Studien hierzu sind allerdings zum größten Teil relativ alt, daher ist hier ein weiterer Untersuchungsbedarf gegeben. Bei der Unterscheidung in Benzin- und Dieselfahrzeuge ist allerdings zu beachten, daß Dieselfahrzeuge im allgemeinen eine höhere Kilometerleistung in einem Zeitintervall haben. So betrug die Kilometerleistung eines Benzfahrzeuges 1997 im Schnitt 12.000 Kilometer pro Jahr, Dieselfahrzeuge hatten dagegen mit 16.700 Kilometer eine um 40 % höhere Jahresfahrleistung [144]. Dadurch erhöht sich auch der Anteil an den jährlichen N₂O-Emissionen durch Dieselfahrzeuge.

Die Messungen auf Prüfständen zeigen durch ihre Ergebnisse mit hohen Schwankungsbreiten, daß es schwierig ist, daraus die Emissionen der gesamten Fahrzeugflotte abzuschätzen. So kann ein alter schlecht funktionierender Katalysator die Emissionen einer gesamten Flotte deutlich beeinflussen. So waren die Abschätzungen von dem IPCC [142] für US-Fahrzeuge zunächst sehr hoch und mußten nach einer kritischen Begutachtung nach unten korrigiert werden [118]. Die dem Handbuch für Emissionsfaktoren entnommenen Werte liegen noch niedriger [20]. Dort sind außerdem noch keine Informationen über Abhängigkeiten von Fahrzuständen, wie zum Beispiel unterschiedliche Geschwindigkeiten, für N₂O angegeben. Daher sind Messungen an einer großen Fahrzeugflotte für repräsentative Aussagen über N₂O-Emissionen aus dem Straßenverkehr unerlässlich. Leider zeigen sich auch hier Unterschiede in der Literatur. Der zum Teil sehr große Fehler zeigt die Schwierigkeit, einen genauen Wert zu ermitteln. Bei der Tunnelstudie von Berges und Mitarbeitern [119] sind in der Abbildung 4-10 die Emissionsraten für die Ergebnisse der einzelnen Tunnel angegeben. Berges hat für eine

Flotte mit einem Katalysatoranteil von 100 % eine N₂O-Emissionsrate von 104 mg/km berechnet. Diese Annahme kann durch keine andere Studie bestätigt werden.

Für alle Tunnelmessungen ergibt sich ein Mittelwert von $(30,3 \pm 14,1)$ mg/km. Im Vergleich dazu sind die in dieser Arbeit ermittelten Emissionen relativ klein, allerdings zeigen die meisten neuen Untersuchungen auf Prüfständen kleinere Emissionswerte als frühere Studien. Dies zeigen auch zwei aufeinander folgende Untersuchungen in Schweden [120, 121]. Darin kann man einen Trend erkennen, der zeigt, daß die N₂O-Emissionen in Zukunft wahrscheinlich zurückgehen werden.

Ein weiterer Grund für die niedrigen N₂O-Emissionen pro gefahrener Kilometer ist der Bezug auf die CO₂-Emission. Der nach dem Handbuch für Emissionsfaktoren [20] berechnete Wert von (152 ± 15) g CO₂/km liegt deutlich unter älteren Emissionsraten. So gibt die OECD für PKW CO₂-Emissionen von 200-254 g/km und für LKW 982 g/km an [141], danach würde man eine deutliche höhere N₂O-Emissionsrate von 15-18 mg/km aus den Daten dieser Arbeit erhalten. Auch die berechneten CO₂-Emissionen anderer Tunnelstudien liegen zwischen 200 und 300 g CO₂/km. Dadurch liegen bei ähnlichen N₂O/CO₂-Verhältnissen (Tabelle 4-3) die N₂O-Emissionen pro Kilometer anderer Studien deutlich höher.

4.2.4 Abschätzung der N₂O-Quellstärke des Straßenverkehrs

Aus den oben bestimmten Emissionsraten kann man den Beitrag von Kraftfahrzeugen am globalen N₂O-Haushalt unter der Annahme bestimmen, daß die im Wuppertaler Kiesbergtunnel gemessene Verkehrsflotte repräsentativ für die Verkehrszusammensetzung von Deutschland oder für die globale Zusammensetzung ist. Da in dieser Studie nicht zwischen Fahrzeugen mit und ohne Katalysator sowie zwischen alten und neuen Fahrzeugen unterschieden wird, kann keine Differenzierung bezüglich des Emissionsverhaltens dieser unterschiedlichen Fahrzeugtypen gemacht werden. Durch die große repräsentative Anzahl der Fahrzeuge kann man die gemessenen Emissionen allerdings für alle zur Zeit auf den Straßen Deutschlands fahrenden Kraftfahrzeuge verallgemeinern.

Für die Abschätzung wird der Verbrauch von Kraftstoff benötigt. Da im Kiesbergtunnel keine Differenzierung von Benzin- und Diesel-PKW gemacht werden konnte, muß angenommen werden, daß N₂O von beiden Kraftstoffarten emittiert wird. In Deutschland wurden in Jahr 1998 57,4 Mio. Tonnen Kraftstoff verbraucht, davon waren 30,3 Mio. Tonnen Benzin und 27,1 Mio. Tonnen Diesel [145]. Betrachtet man die ganze Welt, so wurde im Jahr 1999 1508

Mio. Tonnen Kraftstoff verbraucht (935 Mio. Tonnen Benzin und 573 Mio. Tonnen Diesel) [146]. Die gesamten N_2O -Emissionen aus dem Straßenverkehr können damit berechnet werden:

$$E_{N_2O} = EV_{N_2O/CO_2} \times M_{\text{Kraftstoff}} \times f \times M_{N_2O} / M_C$$

mit	EV_{N_2O/CO_2}	bestimmtes Emissionsverhältnis $\Delta N_2O / \Delta CO_2$	
			$= 5,1 \times 10^{-5}$
	$M_{\text{Kraftstoff}}$	verbrauchte Masse Treibstoff für das Jahr 1998	
			$= 57,4 \text{ Tg [145] Deutschland}$
			$= 1508 \text{ Tg [146] Weltweit}$
	f	Kohlenstoffgehalt Treibstoff	$= 0,855 \text{ [147]}$
	M_{N_2O}	Molmasse N_2O	$= 44 \text{ g/mol}$
	M_C	Molmasse Kohlenstoff	$= 12 \text{ g/mol}$

Für Deutschland kann damit eine Gesamtemission von

$$E_D = (9,2 \pm 3,8) \text{ kT } N_2O / \text{Jahr}$$

abgeschätzt werden. Dieser auf das Jahr 1998 bezogene Wert ist deutlich kleiner als der Wert, den die Bundesregierung für das Jahr 1997 angegeben hat. In dem Jahresbericht der Bundesregierung an das Sekretariat der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen [148] sind die N_2O -Emissionen dem Straßenverkehr mit 22 kT für das Jahr 1997 verzeichnet und haben sich seit 1990 verdoppelt. Dieser Trend kann im Vergleich mit anderen Studien durch diese Arbeit nicht bestätigt werden. Durch neuere Untersuchungen sollten die N_2O -Bilanzen in Zukunft nach unten korrigiert werden. Geht man von einer weltweit ähnlichen Verkehrszusammensetzung aus, erhält man:

$$E_G = (0,24 \pm 0,10) \text{ Tg } N_2O / \text{Jahr.}$$

Um einen Anstieg der globalen N_2O -Konzentration von 0,25 % pro Jahr [73] zu erreichen, müssen $(4,7 \pm 0,2) \text{ Tg } N_2O$ pro Jahr emittiert werden [119]. Daran haben die N_2O -Emissionen aus dem Straßenverkehr einen Anteil von $(5,1 \pm 2,1) \%$. Also hat der Straßenverkehr immer

noch eine nur geringe Bedeutung für den globalen N₂O-Kreislauf neben den biogenen Quellen. N₂O hat ein Treibhauspotential, das 300 mal höher ist als das von CO₂ [77], und einen Beitrag von ca. 6 % am anthropogenen Treibhauseffekt. Danach ist der Straßenverkehr bezüglich der N₂O-Emissionen mit nur $(0,3 \pm 0,1)$ % an der globalen Erwärmung beteiligt.

Dieser Anteil ist deutlich geringer, als der von Berges in einer vergleichbaren Studie [119] ermittelte; dort erhält man einen Wert für 1993 von 0,38 Tg N₂O / Jahr mit der Prognose eines deutlichen Anstiegs bei einer größeren Ausstattung mit Katalysatoren. Eine ältere Abschätzung von Khalil und Rasmussen [89] kommt zu einem viel höheren Wert. Hier geht man davon aus, daß die globale N₂O-Emission durch den Kraftfahrzeugverkehr 0,80 Tg N / Jahr beträgt.

Des weiteren muß bei den Überlegungen zur globalen Abschätzung die Zusammensetzung der weltweiten Fahrzeugflotte berücksichtigt werden. So kann man davon ausgehen, daß die Zusammensetzung der Fahrzeugflotte von Deutschland im wesentlichen auch für ganz Westeuropa und Nordamerika repräsentativ ist. Dies gilt allerdings in bezug auf das Alter und die Wartung der Fahrzeuge sowie die verwendeten Treibstoffe nicht für die Entwicklungsländer. Gerade in diesen Ländern ist eine zunehmende Motorisierung ein Zeichen für wirtschaftliches Wachstum. Die Kontrolle von Emissionen dagegen verursacht hohe Kosten und wirkt dem entgegen. Daher befinden sich mehr Fahrzeuge ohne oder mit alten schlecht funktionierenden Katalysatoren im Betrieb und können höhere N₂O-Emissionen hervorrufen. Bei steigendem Verbrauch von Kraftstoffen, in Asien und Afrika hat er sich in den letzten 20 Jahren verdoppelt [149], könnte dies Einfluß auf die globalen Abschätzungen haben.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die N₂O-Emissionen aus dem Straßenverkehr zwar nur einen kleinen Beitrag zum weltweiten N₂O-Budget und damit zum anthropogenen Treibhauseffekt hat, allerdings sollte diese Quelle weiter beobachtet werden.

4.2.5 Einflüsse weiterer N₂O-Quellen

Die signifikanten Erhöhungen der N₂O-Mischungsverhältnisse in den Nachtstunden lassen auf weitere N₂O-Quellen schließen. Dazu zählen biogene N₂O-Quellen und N₂O-Bildungsprozesse. Diese treten in den Vordergrund, sobald nur wenig N₂O aus dem Straßenverkehr emittiert wird und/oder wenn der Luftaustausch im Tunnel sehr gering ist. Beides gilt für die

Nachtstunden. In der Abbildung 4-11 ist der zeitliche Verlauf der Verhältnisse aufgetragen und in den Nachtstunden sind die Emissionsverhältnisse zum Teil deutlich höher.

Sind die möglichen Quellen auch tagsüber vorhanden, müßten sie auch bei der Korrelation von CO_2 zu N_2O zu erkennen sein. Dieser ist aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden tatsächlich zu erkennen, wie die Tabelle 4-2 in Kapitel 4.2.2 zeigt. Der gemessene Achsenabschnitt liegt zwischen 4 – 6 ppbV N_2O . Im folgenden soll versucht werden, diese Quellen zu spezifizieren.

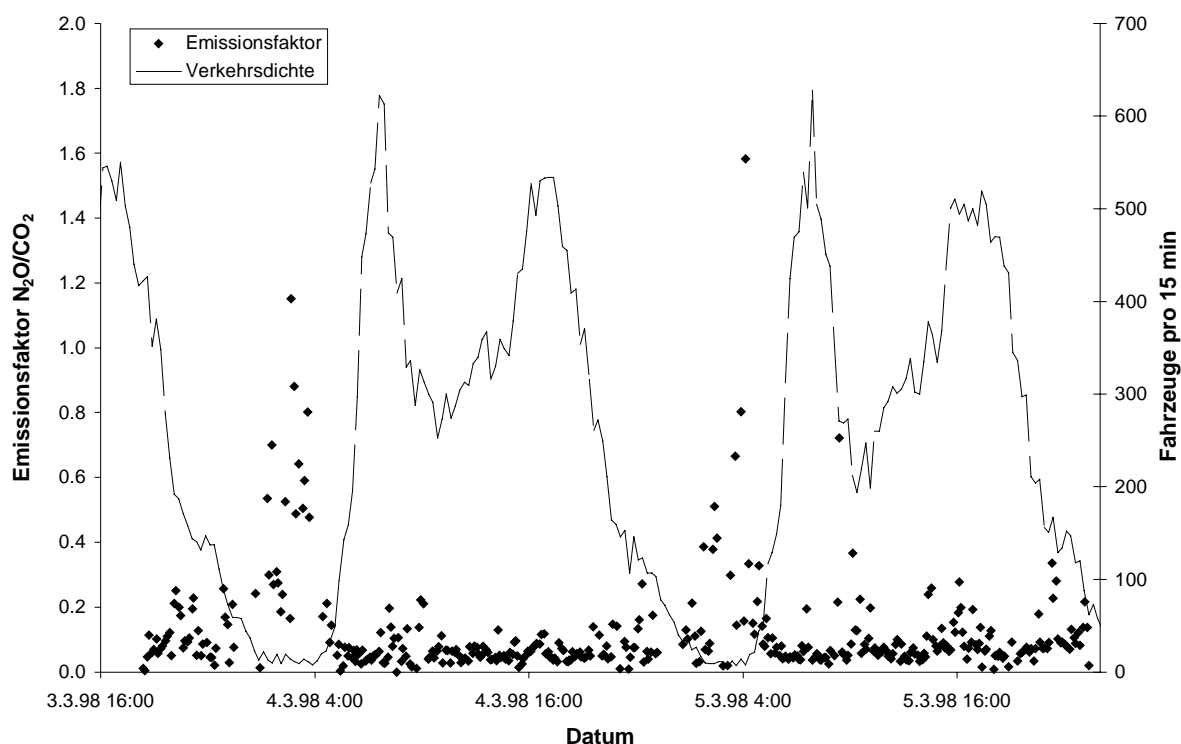


Abbildung 4-11: Zeitlicher Verlauf der Emissionsverhältnisse $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

Im Tunnel herrscht ständig eine hohe Luftfeuchtigkeit und bei Regen können sich durch den Eintrag mit den Fahrzeugen oder durch Öffnungen in der Tunnelwandverkleidung Wasserlachen bilden. Dort und in der vorhandenen Kanalisation können bakterielle Prozesse ablaufen, bei denen durch Nitrifikation oder Denitrifikation N_2O gebildet werden kann. Dieser N_2O -Eintrag in die Atmosphäre ist bereits in Kläranlagen [150], stickstoffangereicherten Flüssen [151] sowie bei der Kompostierung [152] nachgewiesen worden. Da bei den bakteriellen Prozessen große Unsicherheiten in der Quellstärke bestehen, kann dieser Einfluß auf die N_2O -Mischungsverhältnisse im Wuppertaler Kiesbergtunnel allerdings nicht abgeschätzt werden.

Zu den bekannten atmosphärischen Bildungsprozessen zählen homogene Gasphasenreaktionen und heterogene Prozesse. Eine bekannte homogene N₂O-Bildung ist die Reaktion von NH₂-Radikalen mit NO₂ [153]. NH₂-Radikale entstehen in der Atmosphäre beim OH-radikalinitiierten Abbau von Ammoniak. Diese Reaktion läuft allerdings nur zu 20 % zum N₂O [154] und die Konzentration von OH-Radikalen ist im Tunnel sehr gering. Ammoniak dagegen wird in signifikanten Mengen aus Kraftfahrzeugen emittiert [3, 106, 155, 156, 157]. Ob diese N₂O-Quelle einen Einfluß auf die Mischungsverhältnisse in dem hier untersuchten Verkehrstunnel hat, kann aufgrund der unbekanntenen Ammoniakkonzentration im Tunnel nicht abgeschätzt werden

Außerdem können in einem Verkehrstunnel mit stark verschmutzten Tunnelwänden heterogene Reaktionen ablaufen. In Laborstudien ist belegt, daß sich aus NO₂ an sauren Oberflächen N₂O mit salpetriger Säuren (HONO) als Zwischenprodukt bilden kann [158]. Dies wird durch Messungen von HONO im Kiesbergtunnel bestätigt. Mittels der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) konnten ungewöhnlich hohe HONO-Mischungsverhältnisse in der Nacht gemessen werden [132, 159]. Die Abbildung 4-12 zeigt den Verlauf der Mischungsverhältnisse der Stickoxide und HONO im August 1997. Deutlich ist die Korrelation zwischen den Spurenstoffen und der Verkehrsdichte zu sehen. Allerdings sinkt die HONO-Konzentration, ebenso wie die NO₂-Konzentration, nie unter die Nachweisgrenze des DOAS-Vielfachreflexionssystems, obwohl nachts, zwischen 2:00 und 4:00 Uhr, die Verkehrsdichte auf sehr kleine Werte von wenigen Fahrzeugen pro Minute sinkt. Dies legt die Vermutung nahe, daß die salpetrige Säure an der Tunneloberfläche produziert wird, auch wenn kein Verkehr durch den Tunnel fließt, und auch die NO-Konzentration, im Vergleich zu tagsüber, äußerst gering ist. Tagsüber setzt sich die HONO-Konzentration aus der direkten Emission aus Fahrzeugen und der Produktion an der Tunneloberfläche zusammen. Die HONO-Bildung kann mit bekannten kinetischen Parametern nach [160] abgeschätzt werden. Danach können zwar nur 13 % der am Tage gemessenen HONO-Mischungsverhältnisse, aber bis zu 80 % der in der Nacht beobachteten HONO-Konzentration erklärt werden.

Durch die erhöhten HONO-Konzentrationen könnte es auch zu einer heterogenen N₂O-Bildung an den Tunnelwänden kommen, die durchaus die erhöhten Nachtkonzentration erklären könnte.

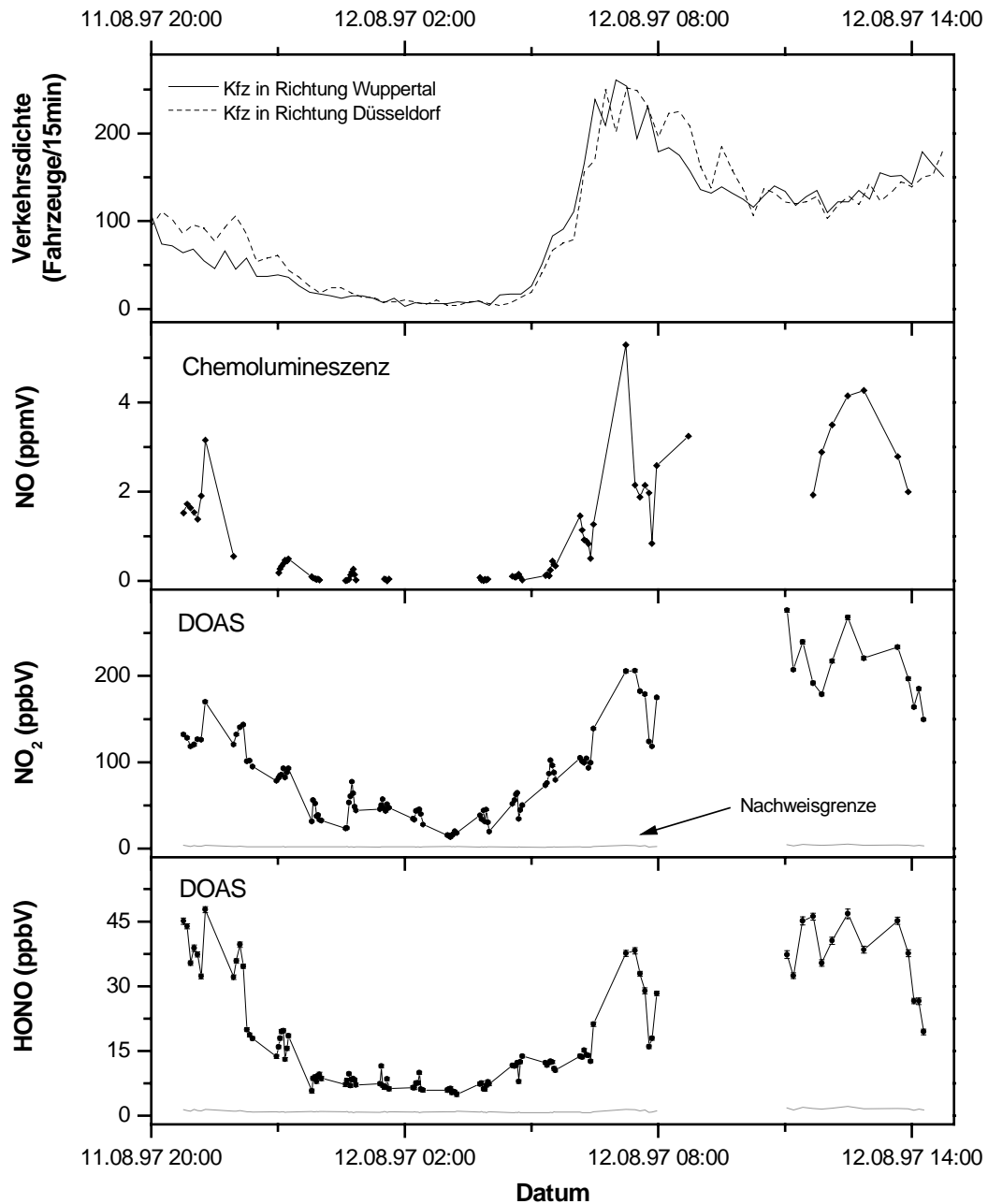


Abbildung 4-12: Verlauf der HONO-Mischungsverhältnisse im August 1997, aus Ackermann, 2000 [132].

4.3 Ergebnisse und Diskussion der NO_x-Messungen

NO_x-Messungen an der Fahrzeugflotte wurden 1997 und 1998 durchgeführt. In der Tabelle 4-5 sind die Meßzeiträume der NO_x-Messungen aufgelistet.

Tabelle 4-5: Übersicht über die NO_x-Meßkampagnen.

	gemessene Komponenten		Verkehrsführung
	BUGH Wuppertal	IFU Garmisch	
Juli 1997	CO ₂ , NO _x		eine Fahrtrichtung
August 1997	CO ₂ , NO _x		Gegenverkehr
November/Dezember 1998	NO _x	CO ₂	Gegenverkehr

4.3.1 Ergebnisse der Flottenstudien

In der Abbildung 4-13 sind die Tagesgänge der verschiedenen Komponenten und der Verkehrsdichte für drei Tage im Juli 1997 bei Verkehrsführung in einer Richtung aufgetragen. Es ist eine gute Korrelation der Mischungsverhältnisse von NO, NO₂ und CO₂ zum Verkehrsaufkommen zu beobachten. Beim Verkehrsfluß in eine Richtung wurden NO-Mischungsverhältnisse bis zu 1 ppmV und NO₂-Mischungsverhältnisse bis zu 0,1 ppmV gemessen, während in der Außenluft nur einige ppbV der beiden Komponenten zu finden waren. Es ist auffällig, daß trotz niedrigem Verkehrsfluß in den Nachtstunden (0:00 – 4:00) die Konzentrationen von NO₂ um ca. 10 ppbV über den Außenwerten von ca. 3 ppbV bleiben.

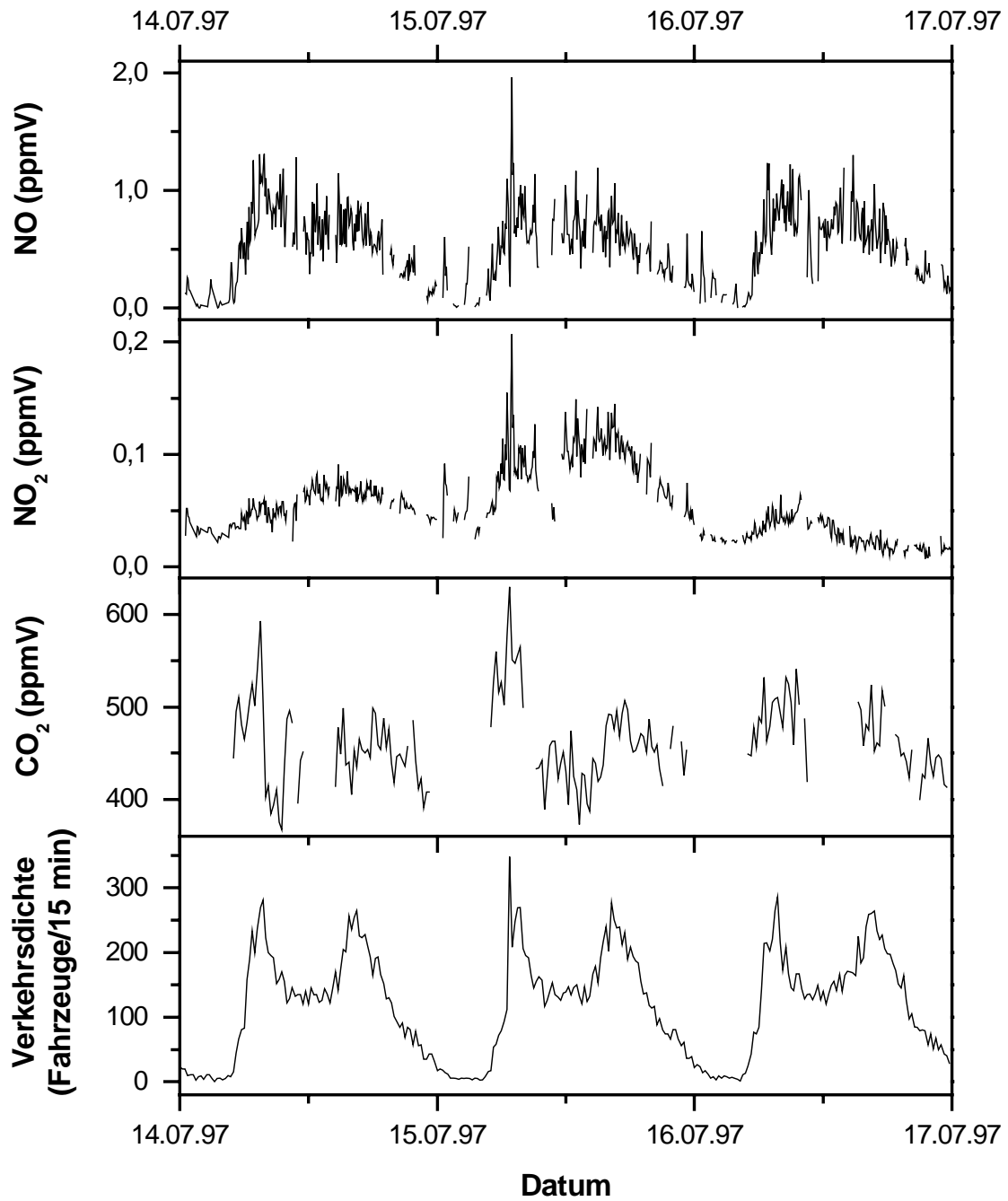


Abbildung 4-13: Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von NO, NO₂ und CO₂ sowie des Verkehrsaufkommens im Juli 1997.

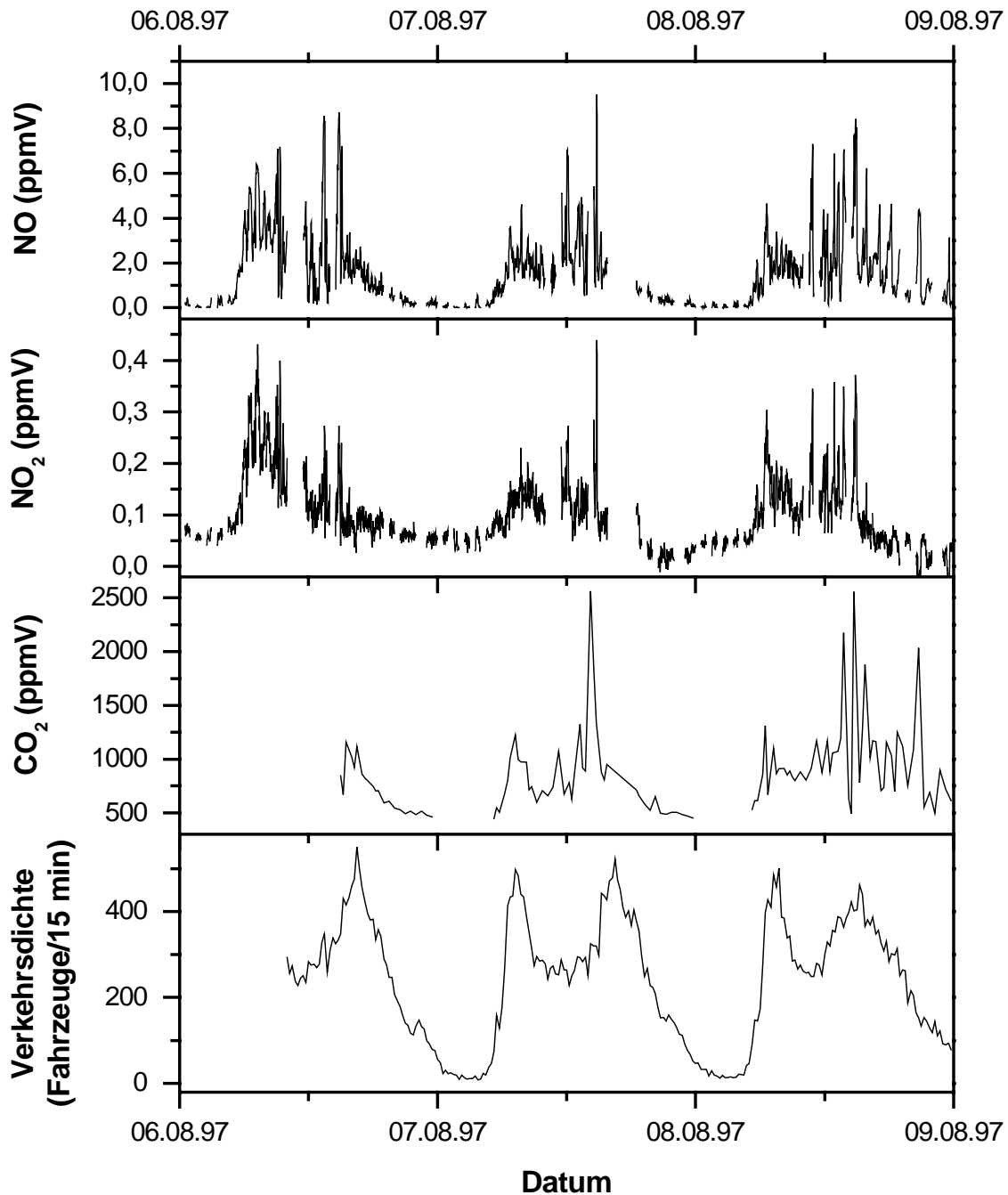


Abbildung 4-14. Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von NO, NO₂ und CO₂ sowie des Verkehrsaufkommens im August 1997.

Die Mischungsverhältnisse von NO, NO₂ und CO₂ bei Gegenverkehr sind in der Abbildung 4-14 für August 1997 und in der Abbildung 4-15 für Dezember 1998 dargestellt. Aufgrund des Gegenverkehrs war der Luftaustausch durch die Fahrzeugflotte („Piston-Effekt“) nicht mehr gegeben, und die Belüftung des Tunnels erfolgte dann durch ein automatisches Lüftungssystem bei Erreichung eines CO-Grenzwertes. Daher korrelieren die Spurenstoffe

NO, NO₂ und CO₂ nicht mehr zur Verkehrsdichte und es ergeben sich für NO und NO₂ höhere Mischungsverhältnisse von bis zu 10 ppmV bzw 0,4 ppmV.

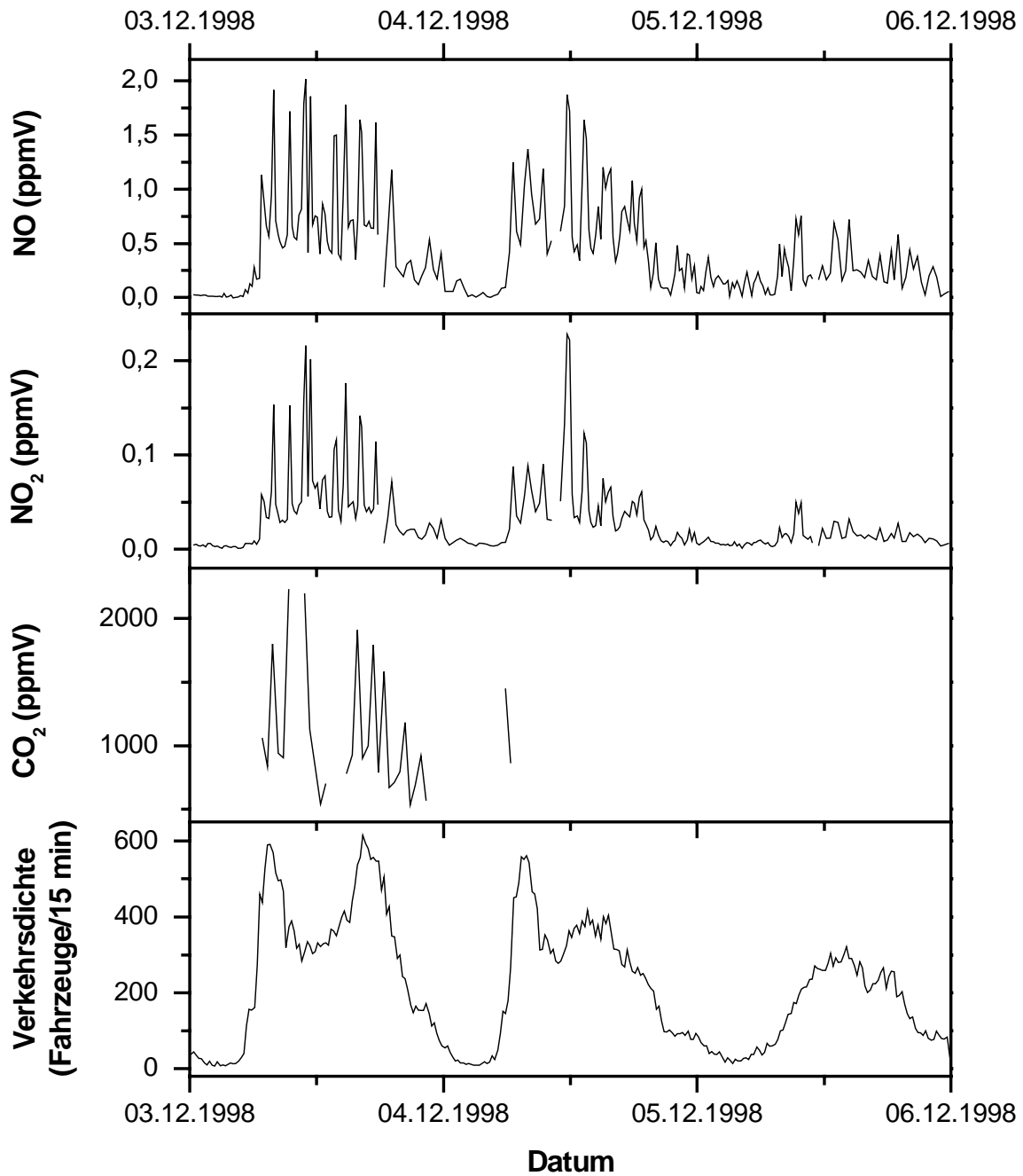


Abbildung 4-15: Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von NO, NO₂ und CO₂ sowie des Verkehrsaufkommens im Winter 1998.

4.3.2 Berechnung des NO₂-Anteils

Das gemessene Volumenverhältnis von NO₂ zu NO_x sollte sich direkt aus den Verkehrsemissionen ergeben, da das Sonnenlicht im Tunnel fehlt und sich ein photostationäres Gleichgewicht nicht einstellen kann. Das Verhältnis NO₂ zu NO_x gibt den emittierten Anteil von NO₂ an den gesamten Stickoxidemissionen an.

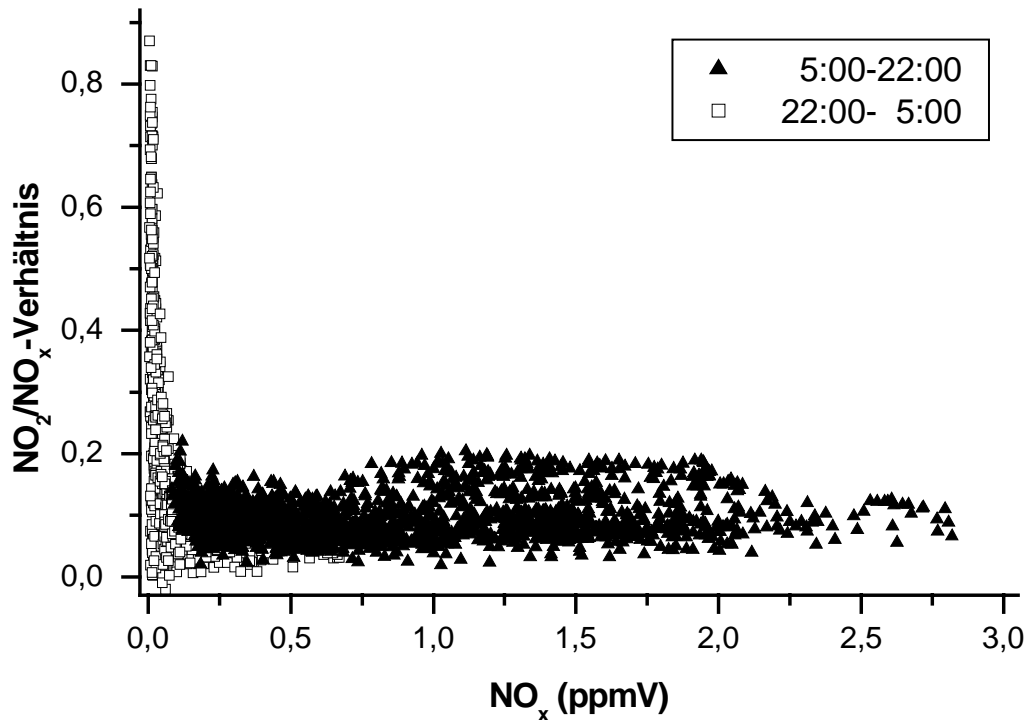


Abbildung 4-16: NO₂/NO_x-Verhältnis in Abhängigkeit der NO_x-Mischungsverhältnisse am 15. Dezember 1998.

Die Abbildung 4-16 zeigt exemplarisch das NO₂/NO_x-Verhältnis in Abhängigkeit des NO_x-Mischungsverhältnisses für den 15. Dezember 1998. Bei NO_x-Konzentrationen < 200 ppbV war kein konstantes NO₂/NO_x-Verhältnis zu beobachten. Dies wird besonders bei geringem Verkehrsaufkommen deutlich, da die Differenz zwischen belasteter Tunnelluft und natürlicher Hintergrundluft klein wird. Während die Hintergrundkonzentration bei NO im Vergleich zur Tunnelkonzentration mit maximal 6 ppbV immer sehr gering ist, kann die Außenluft mit NO₂-Mischungsverhältnissen von bis zu 46 ppbV beim NO₂ einen Anteil von bis zu 90 % an den im Tunnel gemessenen Konzentrationen haben. Erst bei größeren NO_x-Mischungsverhältnissen wurde ein stabiles Verhältnis erreicht, das von der NO_x-Konzentration

unabhängig ist. Daher wurden zur Berechnung des NO_2/NO_x -Verhältnisses nur Meßwerte berücksichtigt, bei denen die NO_x -Konzentration > 200 ppbV betrug und ein hohes Verkehrsaufkommen vorhanden war, somit wurde für die Werktage nur der Zeitraum zwischen 5:00 und 10:00 Uhr verwendet. Am Wochenende ist dies jedoch nicht die verkehrsreichste Tageszeit. In den Morgenstunden sind die Mischungsverhältnisse deutlich niedriger als in den Mittags- und Nachmittagsstunden. So wurde samstags der Zeitraum 10:00-20:00 Uhr und sonntags der Zeitraum 12:00-20:00 Uhr verwendet.

Bei der Berechnung des NO_2/NO_x -Verhältnisses muß weiterhin berücksichtigt werden, daß Ozon von außen in den Tunnel eingetragen werden kann. Dieses reagiert mit NO nach der Gleichung:



Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt:

$$k_{18} (298 \text{ K}) = 1,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} [161]. \quad (27)$$

Da in der Außenluft während der Meßkampagnen keine Ozonkonzentrationen bestimmt wurden, wird für die Abschätzung des Einflusses von Ozon auf das NO_2/NO_x -Verhältnis ein mittleres Mischungsverhältnis von 30 ppbV O_3 angenommen.

Der Abbau des eingetragenen Ozons durch die Reaktion (18), eine Reaktion 2. Ordnung, wurde in einem Boxmodell simuliert. Bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von 2 m/s benötigt die von außen eingetragene Luft 10 Minuten bis zur Meßstelle. Die Emissionen von NO steigen im Modell von einer Außenkonzentration von 6 ppbV linear bis zur Meßstelle im Tunnel, ca. 800 m hinter dem Eingang, an. Bei hohen Verkehrsdichten in den Morgenstunden wurden zum Beispiel im Juli 1997 500 ppbV NO im Mittel gemessen. Das eingetragene Ozon sollte dann nach 300 m vollständig umgesetzt sein. Die Zumischung von Ozon verursacht also bei hohen Mischungsverhältnissen an der Meßstelle keine Änderung der emittierten Stickoxide und erscheint wie ein zusätzlicher NO_2 -Eintrag von außen.

Für das NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis EV_{NO_2/NO_x} sollte also die Differenz der gemessenen und der von außen eingetragenen Mischungsverhältnisse von NO₂ und NO_x verwendet werden:

$$EV_{NO_2/NO_x} = \frac{[NO_2]_{\text{Emission}}}{[NO_x]_{\text{Emission}}} = \frac{[NO_2]_{\text{gemessen}} - [NO_2]_{\text{außen}}}{[NO_x]_{\text{gemessen}} - [NO_x]_{\text{außen}}}. \quad (28)$$

Für Mischungsverhältnisse > 200 ppbV NO_x ist der NO_x-Anteil der Außenluft an den gemessenen NO_x-Mischungsverhältnissen zu vernachlässigen und man kann die Gleichung vereinfachen und nach den gemessenen Größen auflösen:

$$[NO_2]_{\text{gemessen}} = [NO_x]_{\text{gemessen}} \times EV_{NO_2/NO_x} + [NO_2]_{\text{außen}}. \quad (29)$$

Dies ist eine Geradengleichung, in der das eingetragene NO₂ nur in den Achsenabschnitt eingeht.

Aufgrund der geringen Anzahl der Datenpunkte für die einzelnen Werktage im Juli und August 1997 wurden die Werktage zusammengefaßt und eine Korrelation für jeden Monat erstellt. Das Verhältnis der Mischungsverhältnisse von NO₂ zu NO_x im Juli und August 1997 ist in den Abbildungen 4–17 und 4–18 aufgetragen. Man erhält aus der linearen Regression für den Juli 1997 $[NO_2] = (0,044 \pm 0,002) \times [NO_x] + (0,029 \pm 0,021)$, $r = 0,83$ und für den August $[NO_2] = (0,039 \pm 0,001) \times [NO_x] + (0,065 \pm 0,043)$, $r = 0,90$. Somit ergeben sich folgende Verhältnisse:

$$EV_{NO_2/NO_x, \text{ Juli 1997}} = 0,044 \pm 0,004,$$

$$EV_{NO_2/NO_x, \text{ August 1997}} = 0,039 \pm 0,003.$$

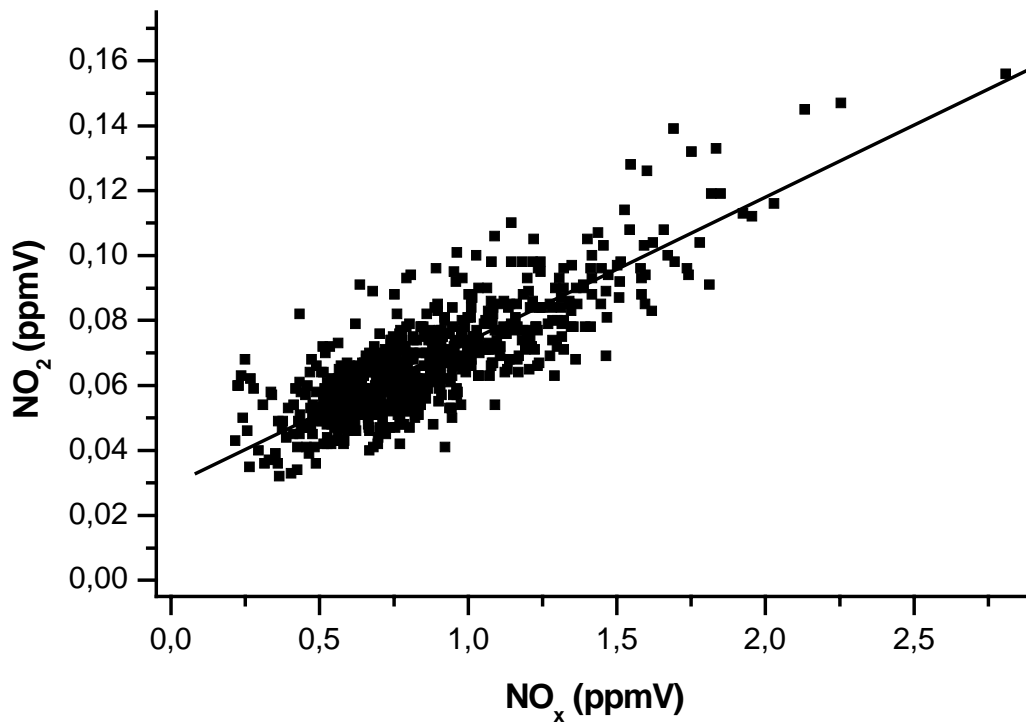


Abbildung 4-17: Korrelation NO_2 zu NO_x im Juli 1997.

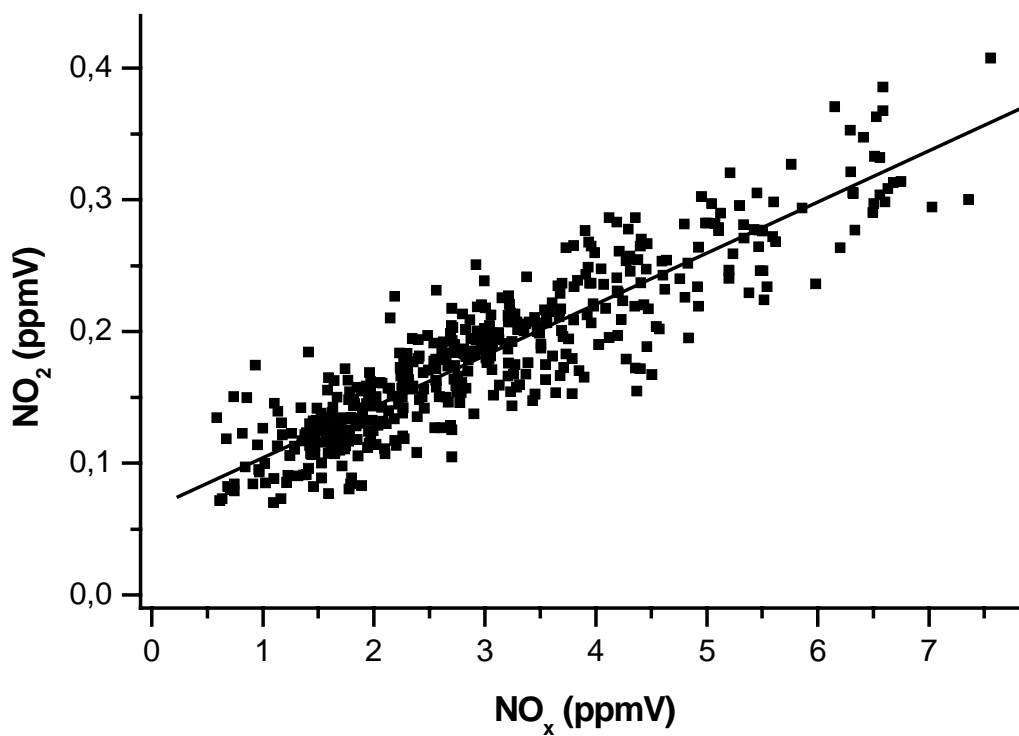


Abbildung 4-18: Korrelation NO_2 zu NO_x im August 1997.

Die Emissionsverhältnisse sind für beide Monate trotz einer unterschiedlichen Verkehrsführung und den daraus resultierenden Unterschieden in den maximalen NO_x-Mischungsverhältnissen im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Dies zeigt, daß keine signifikanten Umwandlungen der Stickoxide bei unterschiedlicher Verdünnung mit Außenluft und unterschiedlicher Verweilzeit der Luft im Tunnel stattfinden.

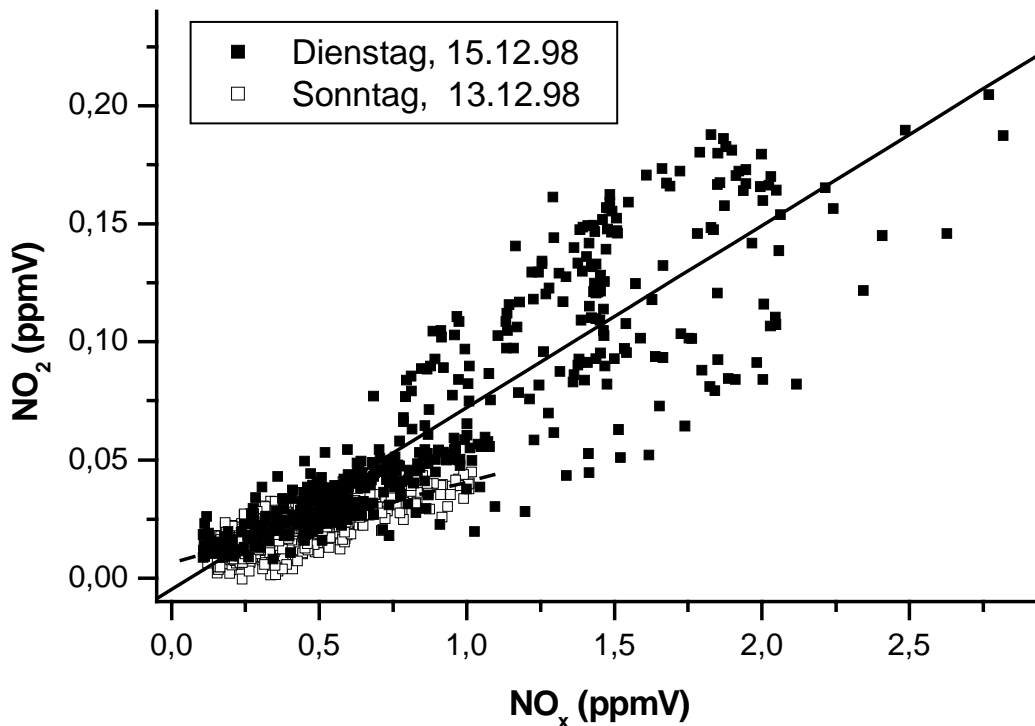


Abbildung 4-19: Korrelation NO₂ zu NO_x an zwei Tagen im Winter 1998.

Durch die kontinuierlichen Messungen über einen Zeitraum von 2 ½ Wochen im Winter 1998 konnte die Abhängigkeit des NO₂/NO_x-Verhältnisses vom Wochentag untersucht werden. In der Abbildung 4-19 sind exemplarisch zwei Tage im Winter 1998 aufgetragen. Die Korrelation der beiden Komponenten zeigt, daß am Wochenende das NO₂/NO_x-Verhältnis kleiner als an den Werktagen ist. In der Tabelle 4-6 sind die Ergebnisse der einzelnen Tage aufgelistet. Als weiteres erkennt man dort, daß an Samstagen das NO₂/NO_x-Verhältnis signifikant höher als an Sonntagen ist.

Tabelle 4-6: Ergebnisse der NO_x-Messungen im Winter 1998.

		Verhältnis	Max. Misch.		Median	
		NO ₂ /NO _x	NO	NO ₂	NO	NO ₂
			ppmV	ppmV	ppmV	PpmV
Donnerstag	26.11.1998	0,063 ± 0,002	3,90	0,39	0,52	0,03
Freitag	27.11.1998	0,052 ± 0,001	2,86	0,29	0,43	0,02
Samstag	28.11.1998	0,033 ± 0,002	1,56	0,08	0,19	0,01
Sonntag	29.11.1998	0,029 ± 0,004	1,31	0,06	0,10	0,01
Montag	30.11.1998	0,065 ± 0,002	2,71	0,24	0,18	0,02
Dienstag	01.12.1998	0,086 ± 0,002	3,36	0,38	0,16	0,02
Mittwoch	02.12.1998	0,082 ± 0,001	3,57	0,44	0,09	0,01
Donnerstag	03.12.1998	0,080 ± 0,005	2,02	0,22	0,41	0,03
Freitag	04.12.1998	0,067 ± 0,005	1,88	0,23	0,44	0,03
Samstag	05.12.1998	0,055 ± 0,004	0,75	0,05	0,17	0,01
Sonntag	06.12.1998	0,028 ± 0,006	0,72	0,04	0,12	0,01
Mittwoch	09.12.1998	0,106 ± 0,002	2,22	0,27	0,66	0,05
Donnerstag	10.12.1998	0,081 ± 0,001	2,93	0,36	0,43	0,03
Freitag	11.12.1998	0,076 ± 0,002	2,57	0,38	0,41	0,03
Samstag	12.12.1998	0,046 ± 0,002	1,24	0,08	0,28	0,02
Sonntag	13.12.1998	0,034 ± 0,005	0,97	0,05	0,13	0,01
Montag	14.12.1998	0,068 ± 0,003	3,41	0,45	0,56	0,04
Dienstag	15.12.1998	0,077 ± 0,003	2,63	0,37	0,36	0,03

Da das Verhältnis für verschiedene Wochentage variiert, wurden für Werkstage, Samstage und Sonntage im Winter 1998 Gesamtmittelwerte berechnet. Alle Ergebnisse der Messungen der NO₂/NO_x-Verhältnisse sind in der Tabelle 4-7 zusammengefaßt. Man erkennt, daß das NO₂/NO_x-Verhältnis stetig von Werktagen zu Samstagen und Sonntagen abnimmt. Dieser Effekt läßt sich durch den Einfluß unterschiedlicher Kraftfahrzeuge (Verkehrszusammensetzung) erklären. Dies wird im folgenden erläutert.

Tabelle 4-7: Ergebnisse der NO_x-Messungen.

		Verkehrsdichte	Verhältnis	Max. Misch.		Median	
				NO	NO ₂	NO	NO ₂
		Fahrzeuge pro Tag	NO ₂ /NO _x	ppmV	ppmV	ppmV	ppmV
Juli 1997	Werktag	13350 ± 430	0,042 ± 0,004	2,81	0,20	0,73	0,06
August 1997	Werktag	22200 ± 410	0,043 ± 0,003	7,15	0,41	2,60	0,17
Nov./Dez. 1998	Werktag	25270 ± 1740	0,071 ± 0,001	3,56	0,38	0,75	0,05
Nov./Dez. 1998	Samstag	15810 ± 2500	0,039 ± 0,009	1,56	0,08	0,36	0,02
Nov./Dez. 1998	Sonntag	12250 ± 1390	0,032 ± 0,009	1,31	0,06	0,29	0,01

Für den Juli 1997 liegen Videoaufzeichnungen während der NO_x-Messungen vor. Der daraus ermittelte LKW-Anteil ist in der Abbildung 4-20 zusammen mit dem NO_x-Mischungsverhältnis und dem NO₂/NO_x-Verhältnis aufgetragen.

Bei einer Zeitauflösung von 3 Minuten ist sowohl beim NO₂/NO_x-Verhältnis als auch bei den NO_x-Mischungsverhältnissen keine Korrelation mit dem LKW-Anteil zu erkennen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß durch wechselnde Luftverwirbelungen der Luftstrom im Tunnel nicht homogen ist, so daß die emittierten Schadstoffe nicht direkt nach ihrer Freisetzung zur Meßstelle gelangen. Daher lassen sich Aussagen über die Emissionen von LKW nur durch die Mittelung über größere Zeiträume machen, in denen bei einer hohen Verkehrsdichte im Mittel eine repräsentative Verkehrszusammensetzung gegeben ist.

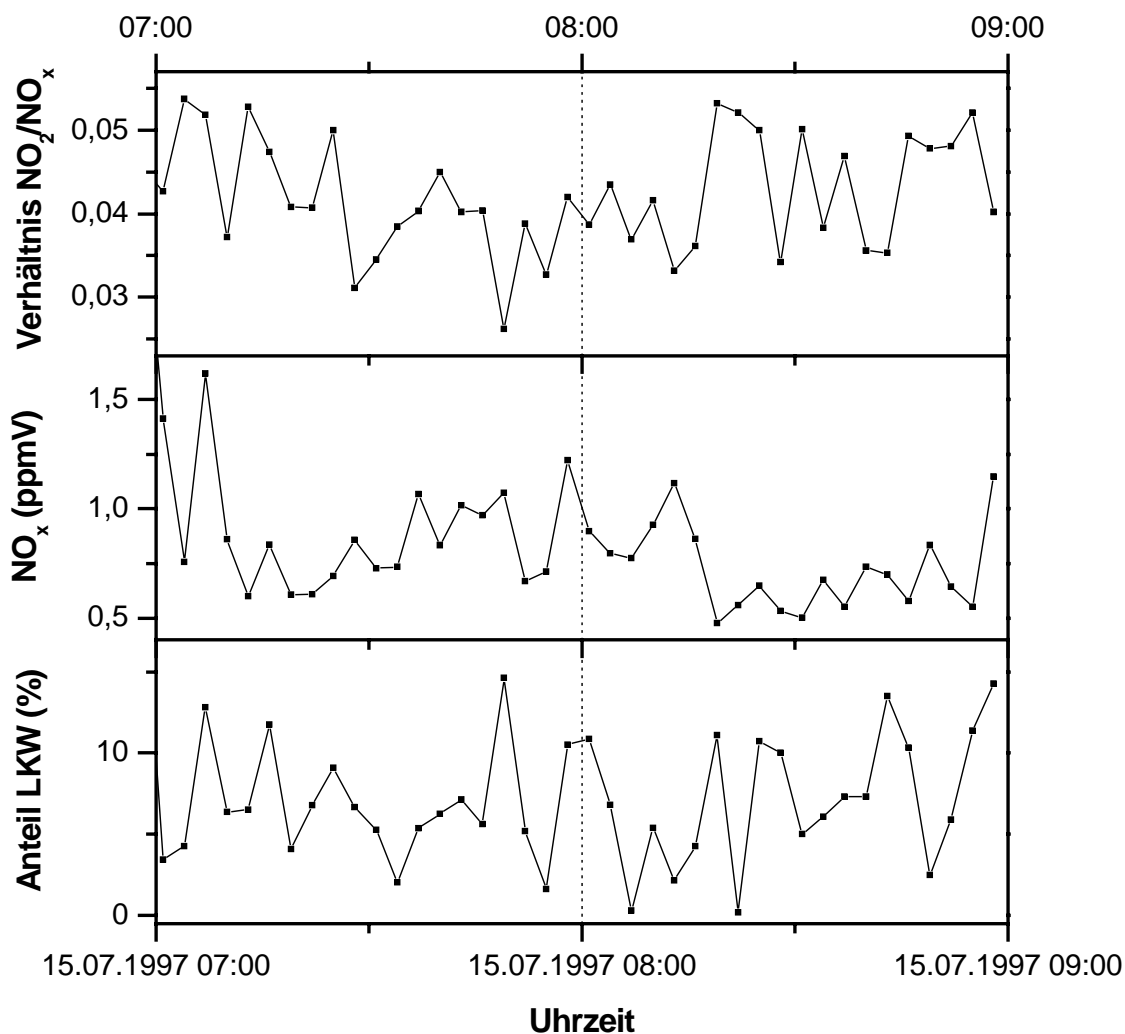


Abbildung 4-20: Verlauf der Mischungsverhältnisse von NO_x , dem NO_2/NO_x -Verhältnis und dem Anteil der LKW am Gesamtverkehr am 15. Juli 1997 zwischen 7:00 und 9:00 Uhr.

Bei den Messungen im Winter 1998 standen keine Videoaufzeichnungen mehr zur Verfügung, aus denen der LKW-Anteil hätte ermittelt werden können. Unter der Annahme, daß sich der Anteil des Lastverkehrs von 1997 bis Ende 1998 nicht verändert hat, kann man die 1998 ermittelten NO_2/NO_x -Verhältnisse zum Lastverkehr in Beziehung setzen. Aus der Verkehrserfassung ergab sich im Mittel für Werktage ein LKW-Anteil von $(6 \pm 2) \%$, für Samstage $(1,5 \pm 1,3) \%$ und für Sonntage $(0,6 \pm 0,4) \%$. In der Abbildung 4-21 sind die NO_2/NO_x -Verhältnisse für die Werktage, Samstage und Sonntage gegen den prozentualen LKW-Anteil aufgetragen. Es ist ein linearer Zusammenhang zu beobachten. Aus der

Regression erhält man einen Achsenabschnitt von $0,029 \pm 0,007$, der das NO₂/NO_x-Verhältnis für die reine PKW-Flotte im Kiesbergtunnel wiedergibt.

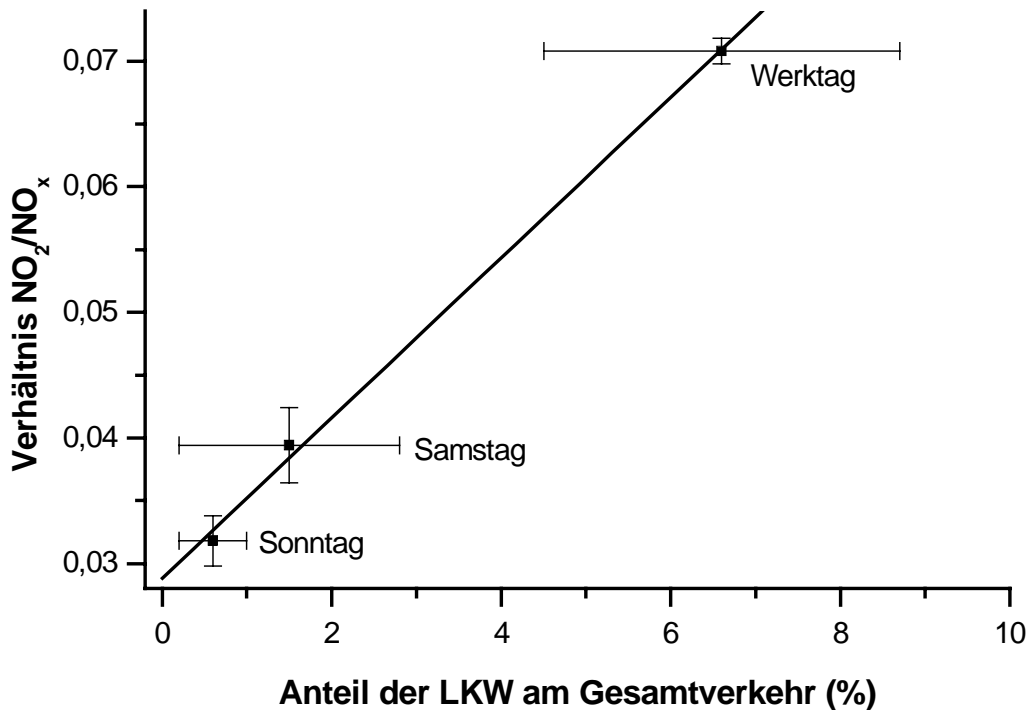


Abbildung 4-21: Verhältnis NO₂ zu NO_x in Abhängigkeit vom LKW-Anteil an Sonntagen, Samstagen und Werktagen im Winter 1998.

Zur Berechnung des NO₂-Emissionsanteils von verschiedenen PKW-Typen, Diesel- und Benzinfahrzeugen muß der Emissionsfaktor in g/km jeder Komponente und Fahrzeugart herangezogen werden. Da sich die in der Literatur angegebenen Emissionsfaktoren von NO₂ und von NO_x beide auf die gleiche Molmasse von 46 g/mol beziehen, ist das NO₂/NO_x-Verhältnis in mol/mol gleich dem Verhältnis in g/g und kann durch die Emissionsfaktoren (EF) von NO₂ und NO_x in g/km angegeben werden. Diese setzen sich aus den Anteilen der verschiedenen Fahrzeugarten nach folgender Gleichung zusammen:

$$EV_{NO_2/NO_x} = \frac{EF_{NO_2}}{EF_{NO_x}} = \frac{EF_{NO_2, \text{Benzin}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{Benzin}} + EF_{NO_2, \text{Diesel}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{Diesel}}}{EF_{NO_x, \text{Benzin}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{Benzin}} + EF_{NO_x, \text{Diesel}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{Diesel}}}. \quad (30)$$

Das Handbuch für Emissionsfaktoren [20] gibt für das Jahr 1998 an, daß PKW mit Ottomotor 0,32 g NO_x/km und PKW mit Dieselmotor 0,40 g NO_x/km emittieren. In der Literatur wird für Benzinfahrzeuge einen NO₂-Anteil an den NO_x-Emissionen zwischen 1 % [162, 163] und 2 % [112] angegeben. Aus der Verkehrserfassung ergibt sich für die PKW-Flotte im Kiesbergtunnel ein Anteil von 13 % Diesel- und 87 % Benzinfahrzeugen. Setzt man diese Werte in die Gleichung (21) ein, so berechnet sich für Diesel-PKW ein NO₂-Emissionsfaktor von (0,042 ± 0,028) g NO₂/km und damit ein NO₂/NO_x-Verhältnis von

$$EV_{NO_2/NO_x, \text{ Diesel-PKW, 1998}} = 0,10 \pm 0,07.$$

Das NO₂/NO_x-Verhältnis der gesamten Flotte an Werktagen setzt sich aus den Emissionen von 82 % Benzin-PKW, 12 % Diesel-PKW und 6 % LKW zusammen. So läßt sich mit Hilfe von Gleichung (23) und der Berücksichtigung eines NO_x-Emissionsfaktors von 4,63 g NO_x/km für LKW [20] der NO₂-Emissionsfaktor für LKW bestimmen:

$$EV_{NO_2/NO_x} = \frac{EI_{NO_2, \text{ Benzin-PKW}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{Benzin-PKW}} + EI_{NO_2, \text{ Diesel-PKW}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{Diesel-PKW}} + EI_{NO_2, \text{ LKW}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{LKW}}}{EI_{NO_x, \text{ Benzin-PKW}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{Benzin-PKW}} + EI_{NO_x, \text{ Diesel-PKW}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{Diesel-PKW}} + EI_{NO_x, \text{ LKW}} \times \% \text{ Anteil}_{\text{LKW}}} \quad (31)$$

Es ergibt sich ein NO₂-Emissionsfaktor von (0,42 ± 0,31) g NO₂/km für das Jahr 1998 bzw ein NO₂/NO_x-Verhältnis von

$$EV_{NO_2/NO_x, \text{ LKW, 1998}} = 0,09 \pm 0,07.$$

In der Tabelle 4-7 ist ein Anstieg des NO₂/NO_x-Verhältnisses der Flotte für Werktage vom Jahr 1997 zum Jahr 1998 zu erkennen. Dieser kann durch fahrzeugtechnische Veränderungen in der PKW-Flotte verursacht worden sein. So wurden zur Schadstoffreduzierung und zur Erfüllung der zukünftigen Abgasgrenzwerte in den letzten zehn Jahren besonders im Bereich von Dieselmotoren neue Technologien entwickelt. Dazu zählt der Einsatz von Oxidationskatalysatoren und die Entwicklung des TDI (Turbo Direct Injection)-Dieselmotors. Beide Techniken führen zu einer starken Reduktion der Kohlenwasserstoff- und Partikelemissionen. Allerdings wurden die Systeme dazu so optimiert, daß der Kraftstoffverbrauch minimal ist. Dies hat aber zur Folge, daß verstärkt Stickoxide, besonders NO₂, emittiert werden [51, 52].

Ein neues Dieselfahrzeug mit einem Oxidationskatalysator hat unter ähnlichen Betriebsbedingungen, wie sie im Kiesbergtunnel vorliegen, einen NO₂-Anteil an den NO_x-Emissionen von ca. 20 % [52]. In der Abbildung 3-7 wurde gezeigt, daß die Neuzulassungen von Dieselfahrzeugen mit modernen Technologien gerade im Zeitraum Sommer 1997 bis Winter 1998 sprunghaft angestiegen sind. In der Gesamtflotte steigt der Anteil langsamer an, da die neuzugelassenen Fahrzeuge nur 12 % der Gesamtflotte ausmachen, die ein Durchschnittsalter von 6,8 Jahren hat [140]. Wurden 1998 nur 1 % der Dieselfahrzeuge nach D3 oder D4 klassifiziert, so stieg dieser Anteil bereits in den Jahren 1999 und 2000 auf 7 bzw 15 % an [164, 165]. Diese Veränderung der Fahrzeugflotte durch die neuen Technologien sollte sich in den nächsten Jahren im Emissionsverhalten bezüglich NO₂ bei einer Fahrzeugflotte mit einem Anteil von 11 % Diesel-PKW durchaus bemerkbar machen. Geht davon aus, das sich das NO₂/NO_x-Verhältnis für Benzin-PKW und LKW nicht verändert hat, kann man aus dem NO₂/NO_x-Verhältnis der Flotte im Jahr 1997 den NO₂-Anteil der Diesel-PKW berechnen. Es ergibt sich ein NO₂/NO_x-Verhältnis von $\leq 0,03$. Dies zeigt, daß die Änderung des gemessenen NO₂/NO_x-Verhältnisses der Fahrzeugflotte allein durch eine Änderung des NO₂/NO_x-Verhältnisses der Dieselfahrzeuge erklärt werden kann.

Nimmt man an, daß bis zum Jahr 2002 der Anteil der Dieselfahrzeuge an der PKW-Flotte um 2 % auf 15 % ansteigt und dann alle Dieselfahrzeuge mit neuen Technologien ausgestattet sind, die ein NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis von ca. 0,20 haben [52], so sollte sich nach Gleichung (21) bei gleicher Flottenzusammensetzung das NO₂/NO_x-Verhältnis für PKW im Kiesbergtunnel von $(0,029 \pm 0,007)$ im Jahr 1998 um 100 % auf $(0,058 \pm 0,036)$ im Jahr 2002 erhöhen.

Durch diese fahrzeugtechnischen Veränderungen kann also der Anstieg des NO₂/NO_x-Verhältnisses erklärt werden und es kann in den nächsten Jahren ein weiterer Anstieg des NO₂-Anteils erwartet werden. In Folge des NO₂-Anstiegs wird in städtischen Ballungsgebieten mit hohem Verkehrsaufkommen eine größeren Menge des Blutgiftes NO₂ freigesetzt. Dies kann dann zu einer stärkeren gesundheitlichen Beeinträchtigung des Menschen durch den Straßenverkehr führen. Die Belastung durch NO₂ wird durch den Gesetzgeber in der Bundes-Immissionsschutzverordnung (23. BImSchV) reglementiert [166]. Bei einem höheren NO₂-Anteil an den Emissionen aus dem Straßenverkehr wird der Grenzwert von $160 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (ca. 88 ppmV) schneller erreicht. Außerdem wird bei der Photolyse des NO₂ zu NO zusätzliches Ozon gebildet, das ebenfalls die Gesundheit des

Menschen schädigen kann. So wird durch neue Technologien zwar der Gesamtausstoß an NO_x erniedrigt, aber die vermutlich Toxizität der Abgase erhöht.

4.3.3 Berechnung des NO_x/CO_2 -Emissionsverhältnisses

Um die Menge der Stickoxidemissionen aus dem Straßenverkehr zu quantifizieren, wird das Verhältnis NO_x zu CO_2 gebildet. Da die CO_2 -Daten nicht in der gleichen hohen Zeitauflösung vorhanden sind wie die NO_x -Daten, mußten die Daten zeitlich interpoliert werden. Es wurden wieder aus den vorher erläuterten Gründen die Daten im Zeitraum 5:00 - 10:00 verwendet. In den Abbildungen 4-22 und 4-23 sind für die Monate Juli und August 1997 die NO_x -Daten gegen die CO_2 -Daten aufgetragen. Man erkennt einen linearen Zusammenhang. Aus der linearen Regression ergibt sich für Juli 1997: $[\text{NO}_x] = (0,0045 \pm 0,0008) \times [\text{CO}_2] + (-1,6 \pm 0,4)$, $r = 0,64$ und somit ein Emissionsverhältnis von

$$\text{EV}_{\text{NO}_x/\text{CO}_2, \text{Juli}} = (4,5 \pm 0,8) \times 10^{-3}.$$

Für August 1997 erhält aus der linearen Regression: $[\text{NO}_x] = (0,0051 \pm 0,0009) \times [\text{CO}_2] + (-2,5 \pm 0,8)$, $r = 0,83$ und ein Emissionsverhältnis von:

$$\text{EV}_{\text{NO}_x/\text{CO}_2, \text{August}} = (5,1 \pm 0,9) \times 10^{-3}.$$

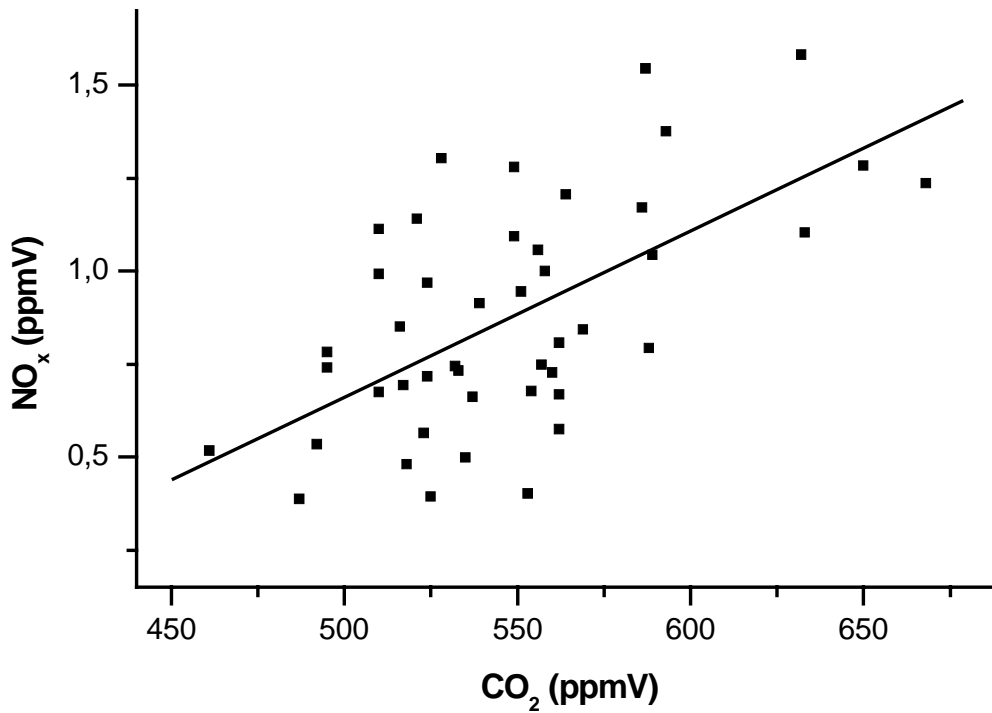


Abbildung 4-22: Korrelation NO_x zu CO₂ im Juli 1997.

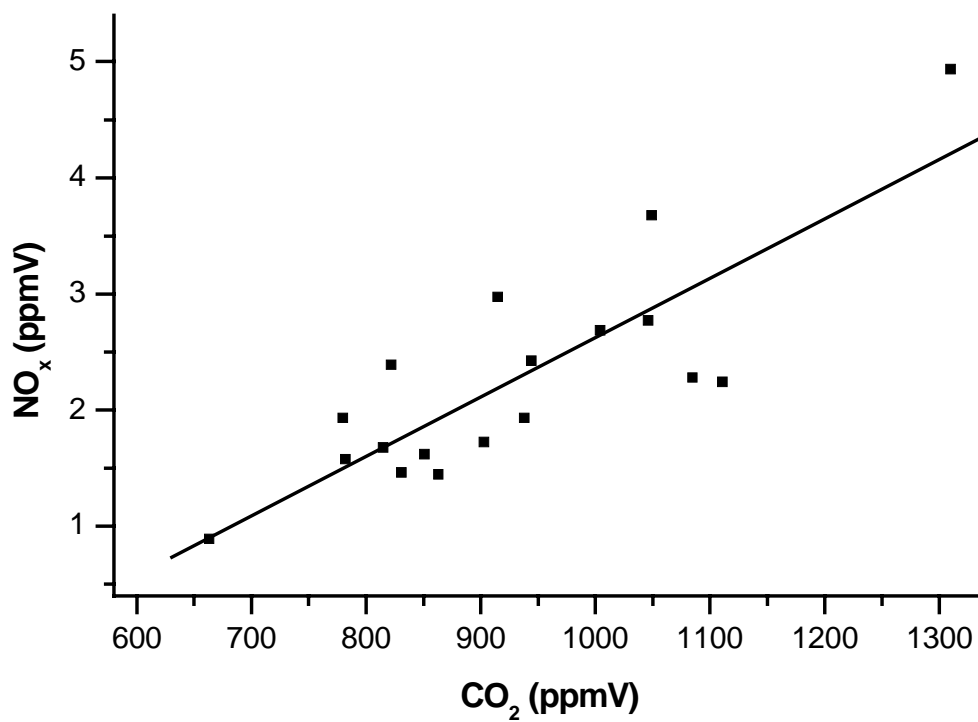


Abbildung 4-23: Korrelation NO_x zu CO₂ im August 1997.

Im Rahmen des Fehlers stimmen die beiden Ergebnisse vom Juli und August 1998 überein, sie sind in der Tabelle 4-8 zusammengefaßt.

Tabelle 4-8: Gemessene Emissionsverhältnisse EV_{NO_x/CO_2} .

		EV_{NO_x/CO_2}
Juli 1997	Werktags	$(4,5 \pm 0,9) \times 10^{-3}$
August 1997	Werktags	$(5,1 \pm 0,9) \times 10^{-3}$
Mittel		$(4,8 \pm 1,2) \times 10^{-3}$

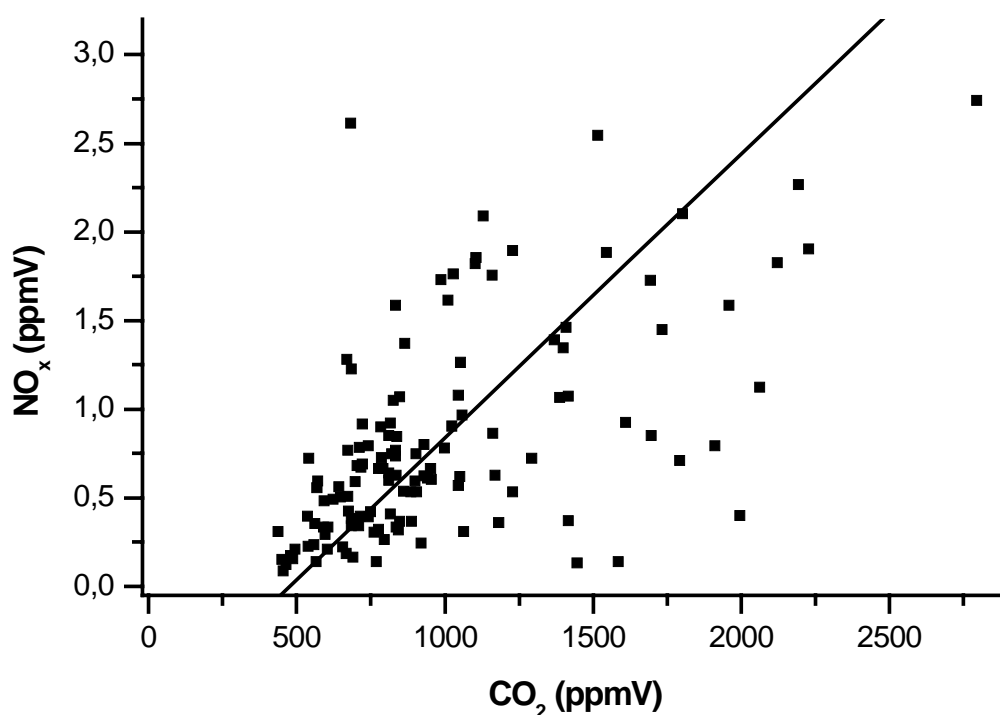


Abbildung 4-24: Korrelation NO_x zu CO_2 im Winter 1998, werktags.

Bei der Meßkampagne im Winter 1998 wurde die Korrelation zu den CO_2 -Daten des FTIR-Spektrometers des IFU [133] durchgeführt. Die Abbildung 4-24 zeigt das Verhältnis der beiden Komponenten an den Werktagen im Jahr 1998. Bei der linearen Regression ergibt sich ein NO_x/CO_2 -Verhältnis von $(1,8 \pm 1,2) \times 10^{-3}$, das um den Faktor 3 kleiner ist als der Wert, der im Vorjahr für Werkstage ermittelt wurde. Da die CO_2 -Emission der Flotte laut dem Handbuch für Emissionsfaktoren [20] für 1997 und 1998 identisch ist, muß die Abnahme des NO_x/CO_2 -Verhältnisses in einem starken Rückgang der NO_x -Emissionen begründet sein. Dieses ist aber nicht in Übereinstimmung mit dem Handbuch für Emissionsfaktoren, wonach

sich für 1997 ein Verhältnis von $(4,3 \pm 1,1) \times 10^{-3}$ und für 1998 ein Wert von $(3,9 \pm 1,1) \times 10^{-3}$ ergibt. Hier ist zwar auch ein Rückgang zu erkennen, allerdings beträgt dieser nur 10 %.

Analog wie beim N₂O erläutert, kann aus dem NO_x/CO₂-Emissionsverhältnis ein Emissionsfaktor für NO_x nach folgender Gleichung

$$EF_{NO_x} = EV_{NO_x/CO_2} \times \text{Molmasse}_{NO_x} / \text{Molmasse}_{CO_2} \times EF_{CO_2}$$

berechnet werden. In der Literatur ist es üblich, für NO_x die Molmasse von NO₂ (46 g/mol) einzusetzen, da in der Atmosphäre NO_x überwiegend als NO₂ vorliegt. Mit dem in Kapitel 4.2.2 berechneten Wert von (152 ± 15) g CO₂ pro Kilometer und einer CO₂-Molmasse von 44 g/mol erhält man

NO _x -Emission pro gefahrener Kilometer ₁₉₉₇ = $(0,76 \pm 0,18)$ g/km.
--

4.3.4 Vergleich mit Literaturdaten

Da bei den Abgasgrenzwerten für Fahrzeugemissionen nur die Größe NO_x definiert ist, wird in den meisten Studien auch nur die Summe der beiden Stickoxide NO und NO₂ bestimmt. Ebenso wurde in den meisten Arbeiten zwar CO bestimmt, aber kein CO₂. Auch hier ist nur die Kohlenmonoxidemission durch den Gesetzgeber reglementiert. Somit steht nur eine begrenzte Anzahl von Literaturdaten zum Vergleich zur Verfügung.

In der Tabelle 4-9 ist der NO₂-Anteil an den NO_x-Emissionen von verschiedenen Emissionsquellen aufgelistet. Die im Kiesbergtunnel ermittelten Werte für die gesamte Verkehrsflotte sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus den neueren Tunnelstudien im Tauerntunnel und im Fort McHenry Tunnel [6, 12], allerdings ist der im Gubristtunnel bestimmte Wert deutlich niedriger [167].

Tabelle 4-9: NO₂/NO_x-Verhältnisse im Vergleich, kursive Werte abgeschätzt.

	Motortyp/ Zusammensetzung	NO ₂ -Anteil am emittierten NO _x		
		Flotte	PKW	LKW
Kiesbergtunnel, 1997	6 % LKW, 11 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	(4,2 ± 0,5) %		
Kiesbergtunnel, 1998	6 % LKW, 11 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	(7,1 ± 0,1) %	(2,9 ± 0,7) %	
Kiesbergtunnel, 1998	Diesel		(10 ± 7) %	(9 ± 7) %
Tauerntunnel, Österreich 1988 [11]	16 % LKW, 11 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	8,0 %		
Fort McHenry Tunnel, USA 1992 [6]	17 % LKW, < 1 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	5 %		
Gubristtunnel, Schweiz 1995 [167]	20 % LKW, 2 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	2,3 %		
Tauerntunnel, Österreich 1997 [12]	16 % LKW, 22 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	6,9 %		
Verkehrsflotte, Schweden 1990 [169]	Ottomotor		6 %	
Verkehrsflotte, Schweden 1990 [169]	Diesel		16 %	
Verkehrsflotte, USA 1999 [48]	Diesel			(7,8 ± 2,2) %
Prüfstand, USA 1979 [170]	Diesel			2 – 30 %
Prüfstand, USA 1993 [162]	Ottomotor		≤ 1 %	
Prüfstand, USA 1997 [171]	Diesel			1,5 – 12,5 %
Prüfstand, USA 1997 [112]	Ottomotor		(2,2 ± 2,1) %	
Prüfstand, USA 1997 [112]	Diesel		(17 ± 17) %	
Prüfstand, Deutschland 2000 [52]	Diesel mit Oxidationskatalysator		20 %	

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß Dieselfahrzeuge deutlich mehr NO₂ emittieren als Ottomotoren. Daher sollte ein unterschiedlicher Dieselanteil an der PKW-Flotte in den NO₂/NO_x-Verhältnissen auch bei anderen Tunnelstudien mit unterschiedlicher Verkehrszusammensetzung zu beobachten sein. In der Abbildung 4-25 sind die NO₂/NO_x-Verhältnisse der verschiedenen europäischen Fahrzeugflotten für die Jahre 1995 bis 1997 in Abhängigkeit des Anteils der Diesel-PKW an der Flotte dargestellt. Man erkennt eine lineare positive Abhängigkeit des NO₂/NO_x-Verhältnisses vom Anteil der Diesel-PKW, wobei eine Abhängigkeit des NO₂/NO_x-Verhältnisses vom LKW-Anteil der Flotte nicht zu beobachten ist.

In der Schweiz wurde ein sehr niedriges NO₂/NO_x-Verhältnis von 2,3 % bestimmt [167], dort betrug 1995 der Anteil der Dieselfahrzeuge nur 3 % an der gesamten PKW-Flotte [168]. In Österreich wurde ein vergleichsweise hohes NO₂/NO_x-Verhältnis von 6,9 % bestimmt [12] bei einem Anteil der Dieselfahrzeuge im Jahr 1997 von 26 % [168].

Bei einem steigenden Anteil der Diesel-PKW an der Gesamtflotte ist also eine Erhöhung der NO₂-Emissionen und damit auch eine erhöhte Toxizität der Fahrzeugabgase zu erwarten.

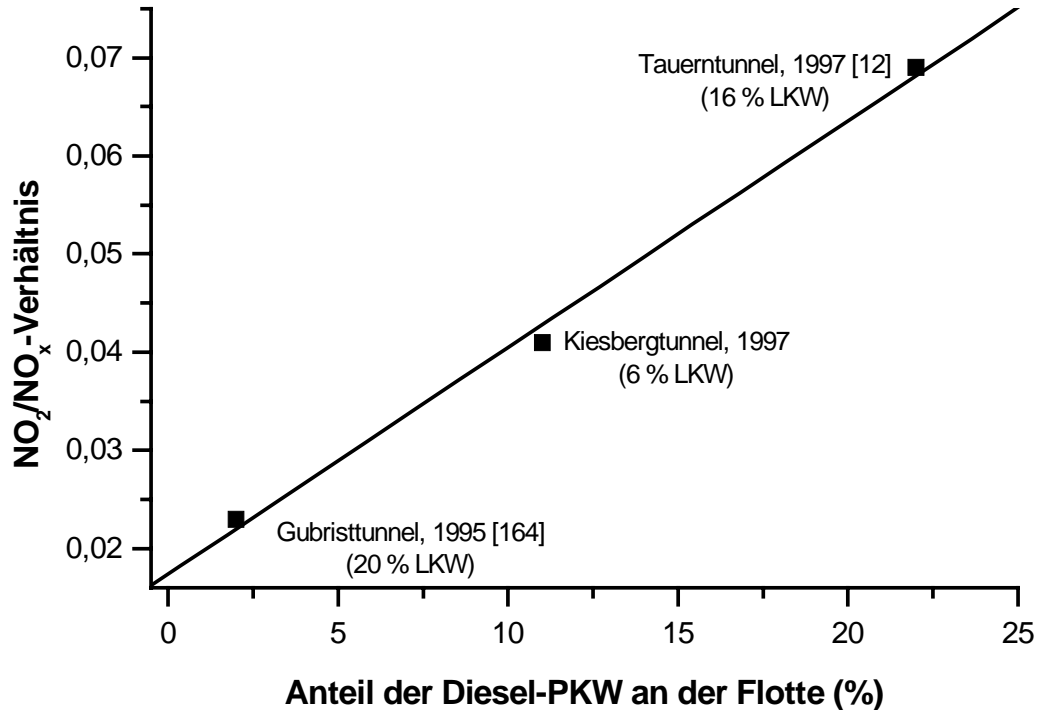


Abbildung 4-25: NO₂/NO_x-Emissionsverhältnis bei verschiedenen europäischen Tunnelstudien in Abhängigkeit vom Anteil der Diesel-PKW an der Fahrzeugflotte.

Das für Diesel-PKW abgeschätzte NO₂/NO_x-Verhältnis von 10 % entspricht Ergebnissen von Flottenstudien [169] und Prüfstandsmessungen [52, 112]. Der für LKW abgeschätzte Wert von (9 ± 7) % liegt im Bereich, der in der Literatur angegeben wurde [48, 170, 171].

Tabelle 4-10: NO_x/CO₂-Emissionsverhältnisse im Vergleich.

		NO _x /CO ₂		
		Flotte	PKW	LKW
Kiesbergtunnel, 1997	6 % LKW, 11 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	$(4,8 \pm 1,1) \times 10^{-3}$		
Fort McHenry Tunnel, USA 1992 [6]	17 % LKW, < 1 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW		$2,8 \times 10^{-3}$	$10,8 \times 10^{-3}$
Tuscaroratunnel, USA 1992 [6]	18 % LKW, < 1 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW		$1,6 \times 10^{-3}$	$11,7 \times 10^{-3}$
Cassiartunnel, Kanada 1995 [7]	5-15 % LKW, < 1 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW		$5,1 \times 10^{-3}$	$14,8 \times 10^{-3}$
Tingstadttunnel, Schweden 1995 [121]	10 % LKW, 2 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	$4,1 \times 10^{-3}$		
Tauerntunnel, Österreich 1997 [12]	16 % LKW, 22 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	$4,8 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$12,7 \times 10^{-3}$
Autobahn, USA 1997 [48]	Ottomotor		$(2,4 \pm 4,0) \times 10^{-3}$	
Autobahn, USA 1997 [48]	Diesel			$(13 \pm 5) \times 10^{-3}$
Prüfstand, USA 1997 [112]	Ottomotor		$(0,4 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	
Prüfstand, USA 1997 [112]	Diesel		$(3,2 \pm 1,4) \times 10^{-3}$	
Handbuch, Deutschland [20]	siehe Kiesbergtunnel	$(4,3 \pm 1,1) \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-3}$

In der Tabelle 4-10 ist das in der vorliegenden Arbeit bestimmte NO_x/CO₂-Emissionsverhältnis mit anderen Literaturdaten verglichen worden. Das NO_x/CO₂-Emissionsverhältnis der Gesamtflotte für den Kiesbergtunnel für das Jahr 1997 von $(4,8 \pm 1,2) \times 10^{-3}$ ist in Übereinstimmung mit den europäischen Tunnelstudien aus dem Tauerntunnel und dem Tingstadttunnel [12, 121] sowie dem Wert, der für die Flottenzusammensetzung des Kiesbergtunnels nach dem Handbuch für Emissionsfaktoren [20] berechnet wurde. Trotz unterschiedlicher Zusammensetzung der Flotte wird in den Tunnelstudien aus dem Tauerntunnel, dem Tingstadttunnel und dem Kiesbergtunnel ein gleich großes NO_x/CO₂-Emissionsverhältnis bestimmt. Eine unterschiedliche Zusammensetzung der Verkehrsflotte hat somit einen geringen Einfluß auf das NO_x/CO₂-Verhältnis.

Das für das Jahr 1998 ermittelte Verhältnis der Gesamtflotte im Kiesbergtunnel von $(1,8 \pm 1,2) \times 10^{-3}$ ist hingegen deutlich kleiner. Laut Handbuch der Emissionsfaktoren [20] berechnet sich für die Flottenzusammensetzung im Kiesbergtunnel für 1998 ein NO_x/CO₂-Verhältnis von $3,9 \times 10^{-3}$. Der Unterschied zwischen den Verhältnissen von 1997 und 1998 nach dem Handbuch beträgt hingegen nur 10 %. Das gemessene NO_x/CO₂-Verhältnis von $(1,8 \pm 1,2) \times 10^{-3}$ für 1998 kann mit Hilfe des Handbuchs somit nicht erklärt werden.

Nach dem Handbuch der Emissionsfaktoren [20] ergibt sich für die PKW-Flotte im Kiesbergtunnel für 1997 ein NO_x/CO₂-Verhältnis von $3,0 \times 10^{-3}$ und für LKW ein Verhältnis von $8,2 \times 10^{-3}$, die ebenfalls in guter Übereinstimmung mit anderen Tunnelstudien sind.

Tabelle 4-11: NO_x-Emissionsfaktoren im Vergleich.

		EF NO _x (g/km)		
		Flotte	PKW	LKW
Kiesbergtunnel, 1997	6 % LKW, 11 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	0,76 ± 0,18		
Fort McHenry Tunnel, USA 1992 [6]	17 % LKW, < 1 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	2,05	0,50 ± 0,06	9,0 ± 0,3
Tuscaroratummel, USA 1992 [6]	18 % LKW, < 1 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	3,79	0,24 ± 0,16	12,1 ± 0,5
Tuscaroratummel, USA 1992 [65]	18 % LKW, < 1 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW		0,42 ± 0,07	11,9 ± 1,9
Cassiaratummel, Kanada 1995 [7]	10 % LKW, < 1 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW		0,87 ± 0,26	12,0 ± 4,3
Tingstadatummel, Schweden 1992 [121]	20 % LKW, 2 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	1,1		
Gubristatummel, Schweiz 1993 [167]	10 % LKW, 2 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	2,5 ± 0,2	1,1 ± 0,1	15,0 ± 0,9
Taueratummel, Österreich 1988 [11]	12 % LKW, 11 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	2,26		
Taueratummel, Österreich 1997 [12]	12 % LKW, 22 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	1,97	0,31	13,0
Plabutschatummel, Österreich 1999 [172]	17 % LKW, 25 % Diesel-PKW, Rest Benzin-PKW	2,4 ± 0,3	0,32 ± 0,14	12,7 ± 0,4
Prüfstand, USA 1976-1997 [173]	Diesel			17,0 ± 0,6
Prüfstand, USA 1997 [112]	Ottomotor		0,10 ± 0,06	
Prüfstand, USA 1997 [112]	Diesel		0,55 ± 0,22	
Prüfstand, Deutschland 1994 [174]	Ottomotor		0,322	
Prüfstand, Deutschland 1994 [174]	Diesel		0,921	
Handbuch, Deutschland Bezugsjahr 1997 [20]	siehe Kiesbergtunnel	0,68 ± 0,12	0,39 ± 0,08	4,78 ± 0,78
Handbuch, Deutschland Bezugsjahr 1998 [20]	siehe Kiesbergtunnel	0,62 ± 0,11	0,33 ± 0,08	4,63 ± 0,82

Die meisten Studien geben die Fahrzeugemissionen mit Emissionsfaktoren in g/km an. Diese sind für NO_x in der Tabelle 4-11 aufgelistet. Im Vergleich zu allen anderen Tunnelstudien [6, 12, 121, 167] ist der Emissionsfaktor des Kiesbergtunnels von (0,76 ± 0,18) g NO_x/km niedriger. Nach dem Handbuch für Emissionsfaktoren [20] ergibt sich für die Verkehrszusammensetzung des Kiesbergtunnels für das Jahr 1997 (0,68 ± 0,12) g NO_x/km und für das Jahr 1998 (0,62 ± 0,11) g NO_x/km. Die so berechneten Emissionsfaktoren sind in guter

Übereinstimmung mit dem Wert der vorliegenden Arbeit. Der Emissionsfaktor für die PKW-Flotte laut Handbuch stimmt mit den entsprechenden Werten aus Tunnelstudien oder Prüfstandsmessungen überein. Der Emissionsfaktor für LKW ist jedoch deutlich niedriger.

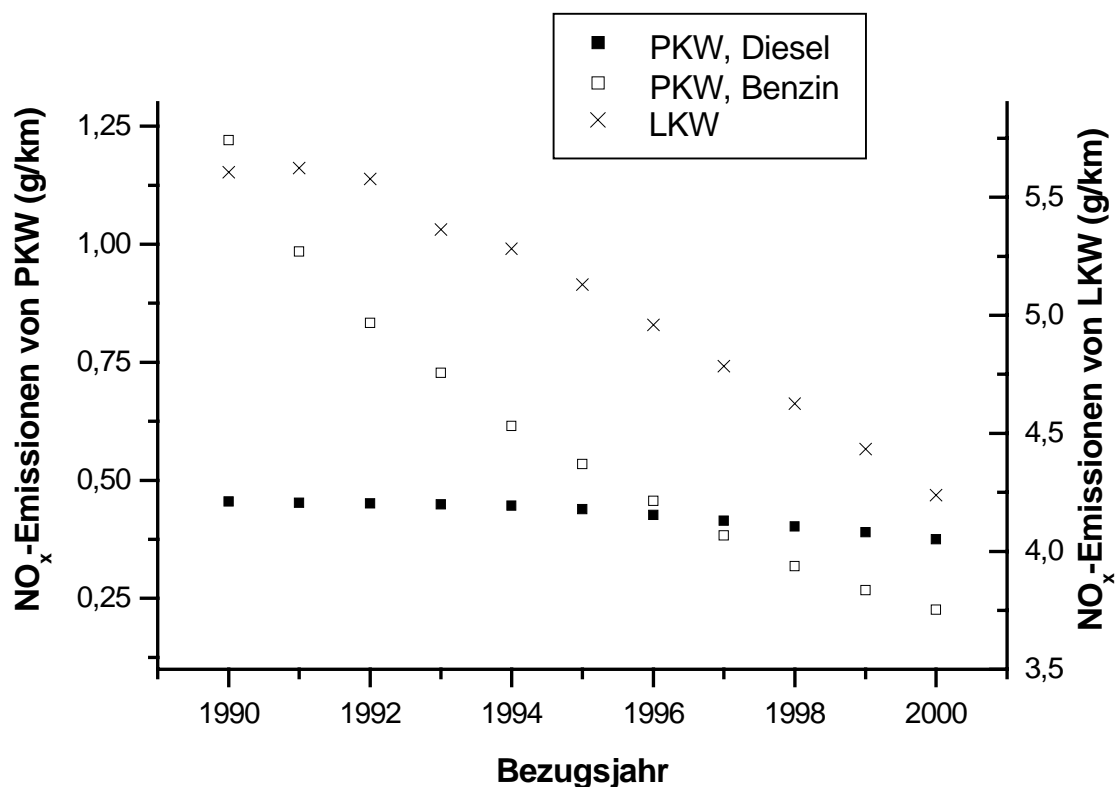


Abbildung 4-26: NO_x-Emissionsfaktoren des Handbuches für Emissionsfaktoren in Abhängigkeit vom Bezugsjahr [20].

Die Abweichung des im Kiesbergtunnels ermittelten Emissionsfaktors der Gesamtfahrzeugflotte zu den entsprechenden Faktoren anderer Tunnelstudien liegt neben einer anderen Zusammensetzung der Fahrzeugflotte vermutlich auch am Jahr der Erhebung.

Betrachtet man die Entwicklung der Emissionsfaktoren, die im Handbuch für Emissionsfaktoren angegeben werden, so ist der Rückgang in den letzten zehn Jahren deutlich zu erkennen. Die Abbildung 4-26 zeigt, daß die NO_x-Emissionen der PKW besonders zu Beginn der neunziger Jahre stark zurückgegangen sind. Dies muß man berücksichtigen, wenn man die verschiedenen Studien vergleicht. So ist der NO_x-Emissionsfaktor für PKW mit Ottomotor für das Bezugsjahr 1992 um ca. 125 % höher als für das Bezugsjahr 1997. Berechnet man für die

Zusammensetzung der Flotte des Kiesbergtunnels die NO_x-Emissionen für die Jahre 1992 und 1997, so ergibt sich ein Rückgang um 62 % von 1,15 g NO_x/km auf 0,68 g/km.

Da der Emissionsfaktor für LKW des Handbuchs deutlich niedriger ist als der in anderen Tunnelstudien ermittelte Wert, ergeben sich nach dem Handbuch niedrigere Emissionsfaktoren für die Gesamtflotte der entsprechenden Tunnel.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in Übereinstimmung mit anderen Studien in der vorliegenden Arbeit ein zeitlicher Rückgang der NO_x-Emissionen beobachtet wurde, wobei die Abnahme in dieser Studie deutlich größer ist als in anderen Studien. Die NO₂-Emissionen aus dem Straßenverkehr werden stark durch den Anteil der Dieselfahrzeuge an der Gesamtflotte und durch deren technische Ausstattung bestimmt. Es ist in Zukunft ein Anstieg des NO₂-Anteils am emittierten NO_x zu erwarten. Dieser Trend sollte in Zukunft durch weitere Messungen an einer großen Fahrzeugflotte mit bekannter Zusammensetzung validiert werden.

4.4 Ergebnisse und Diskussion der Formaldehydmessungen

4.4.1 Ergebnisse der Flottenstudien

Formaldehyd (HCHO) wurde im Sommer 1997 und im März 1998 gemessen. Die Abbildung 4-27 zeigt den Verlauf der Mischungsverhältnisse für drei Tage im Juli 1997. Sie lagen tagsüber bei 5 bis max. 20 ppbV und es ist ein Tagesgang zu erkennen, der vom Verkehrsaufkommen bestimmt wurde.

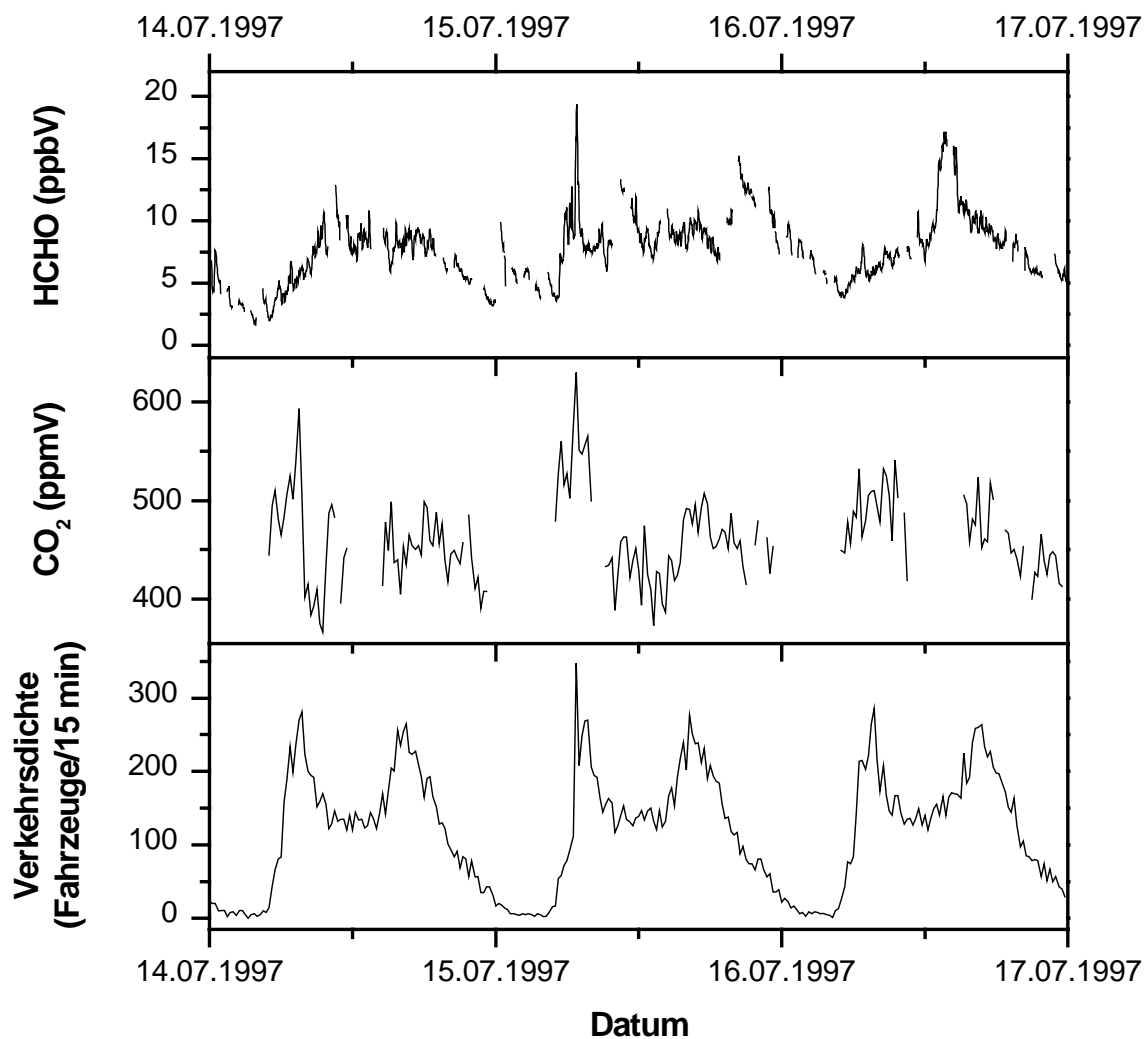


Abbildung 4-27: Tagesgänge von Formaldehyd und CO₂ sowie das Verkehrsaufkommens im Juli 1997.

Bei Gegenverkehr im August 1997 stiegen die Formaldehydkonzentrationen deutlich an und erreichten die obere Grenze des Meßbereiches von 70 ppbV. Es ist möglich, daß höhere Maximalwerte erreicht, aber nicht erfaßt wurden. Dies zeigt die Abbildung 4-28.

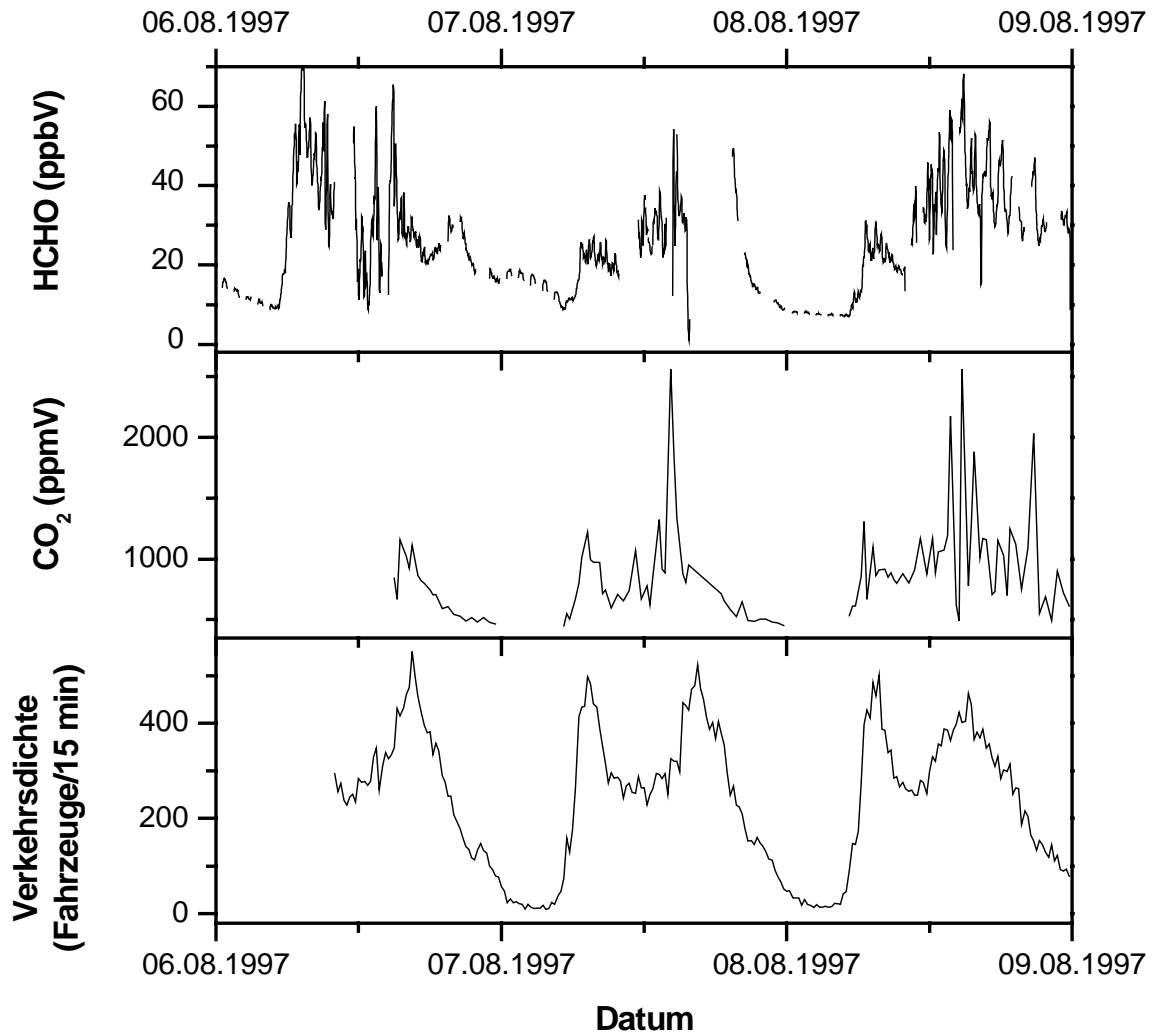


Abbildung 4-28: Tagesgänge von Formaldehyd und CO_2 sowie des Verkehrsaufkommens im August 1997.

Im März 1998 wurden dagegen auch bei hoher Verkehrsdichte kleinere Mischungsverhältnisse bis maximal 30 ppbV bestimmt, wie die Abbildung 4-29 zeigt. Hier sind beim CO_2 die starken Schwankungen zu erkennen, die durch die intervallhafte Lüftung hervorgerufen wurden. Dieses Verhalten zeigte sich allerdings nicht so ausgeprägt in den HCHO-Mischungsverhältnissen. Dies könnte durch eine starke Zumischung von HCHO aus der Außenluft hervorgerufen werden. Da HCHO überwiegend aus dem Abbau von Kohlen-

wasserstoffen in die Atmosphäre gelangt, werden besonders in Städten hohe Formaldehydkonzentrationen gemessen, die dann in den Tunnel gelangen können. Dadurch gehen in den Nachtstunden die Werte für HCHO nie auf Null, sondern nur auf 5 bis 10 ppbV zurück. Um dennoch die HCHO-Emissionen aus dem Straßenverkehr quantifizieren zu können, wurde für die Korrelation gegen CO_2 , wie schon bei den NO_x -Messungen erläutert, nur der morgendliche starke Verkehrsanstieg zwischen 5:00 und 10:00 Uhr berücksichtigt.

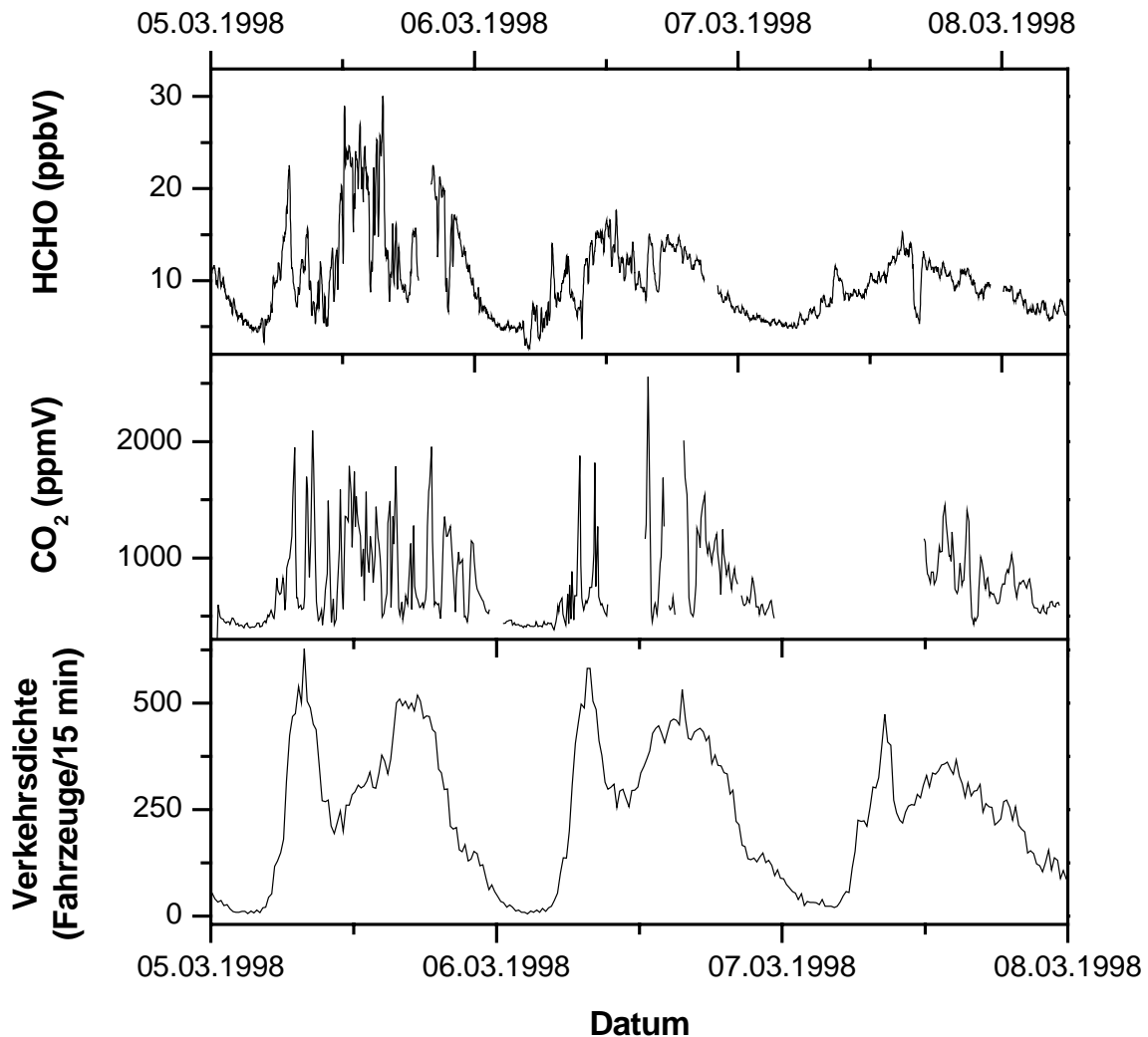


Abbildung 4-29: Tagesgänge von Formaldehyd und CO_2 sowie des Verkehrsaufkommens im März 1998.

4.4.2 Berechnung des HCHO/CO₂-Emissionsverhältnisses

Da der Kraftfahrzeugverkehr im Tunnel auch für Formaldehyd die Hauptemissionsquelle ist, sollte auch hier eine gute Korrelation zwischen Formaldehyd und CO₂ zu erkennen sein. Von den Mischungsverhältnissen im Tunnel wurden die in regelmäßigen Abständen gemessenen Hintergrundkonzentrationen abgezogen. Hier wurden die Hintergrundwerte zeitlich extrapoliert, da diese im Verlauf des verwendeten Meßzeitraumes zwischen 5:00 und 10:00 Uhr von ca. 1 ppbV auf ca. 4 ppbV angestiegen sind. In den Abbildungen 4-30 und 4-31 sind die Mischungsverhältnisse von CO₂ und HCHO für die Meßtage im Juli 1997 und im August 1997 aufgetragen.

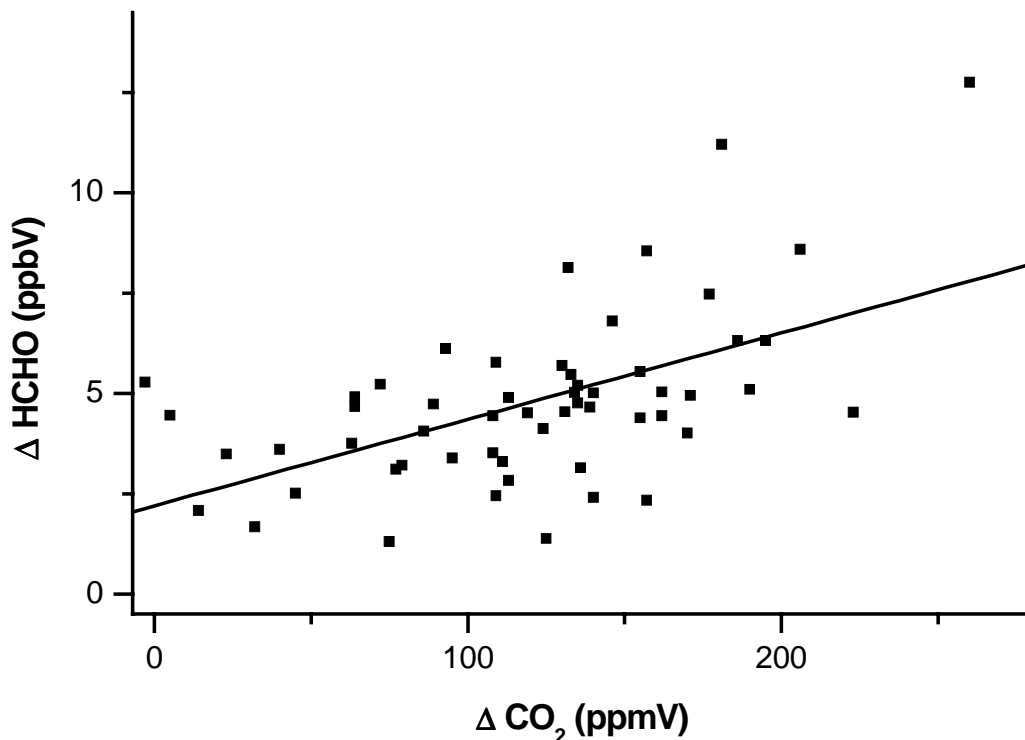


Abbildung 4-30: Korrelation von Formaldehyd zu CO₂ im Juli 1997.

Aus der linearen Regression erhält man für den Juli $[\Delta\text{HCHO}] = (0,022 \pm 0,004) \times [\Delta\text{CO}_2] + (2,19 \pm 0,58)$, $r = 0,55$ und für den August $[\Delta\text{HCHO}] = (0,024 \pm 0,002) \times [\Delta\text{CO}_2] + (6,37 \pm 0,46)$, $r = 0,90$. Daraus ergeben sich die folgenden Verhältnisse von:

$$\text{EV}_{\text{HCHO/CO}_2, \text{Juli } 1997} = (2,2 \pm 0,4) \times 10^{-5},$$

$$\text{EV}_{\text{HCHO/CO}_2, \text{Aug. } 1997} = (2,4 \pm 0,2) \times 10^{-5}.$$

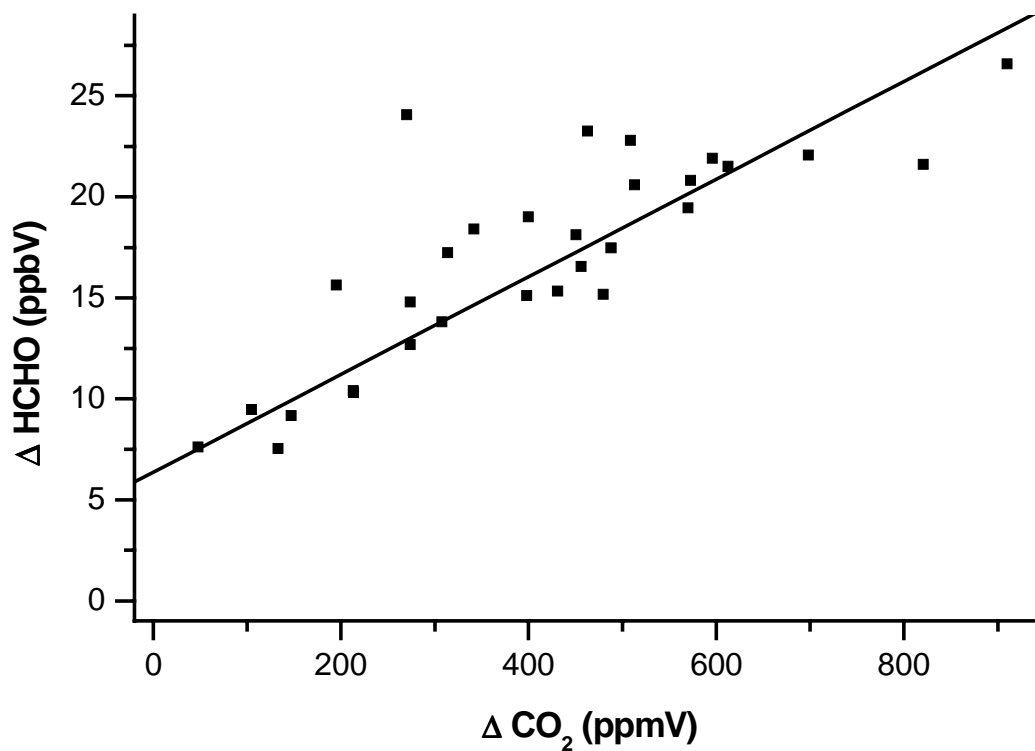


Abbildung 4-31: Korrelation von Formaldehyd zu CO₂ im August 1997.

Trotz der geringen Anzahl der Datenpunkte ist immer noch eine hohe Korrelation zu beobachten. Die Abbildung 4-32 zeigt die HCHO-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit zu CO₂ im März 1998. Auch hier kann nach der linearen Regression aus der Geradengleichung $[\Delta\text{HCHO}] = (0,015 \pm 0,002) \times [\Delta\text{CO}_2] + (3,34 \pm 0,60)$, $r = 0,88$ ein Emissionsverhältnis angegeben werden:

$$\text{EV}_{\text{HCHO/CO}_2, \text{März 1998}} = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-5}.$$

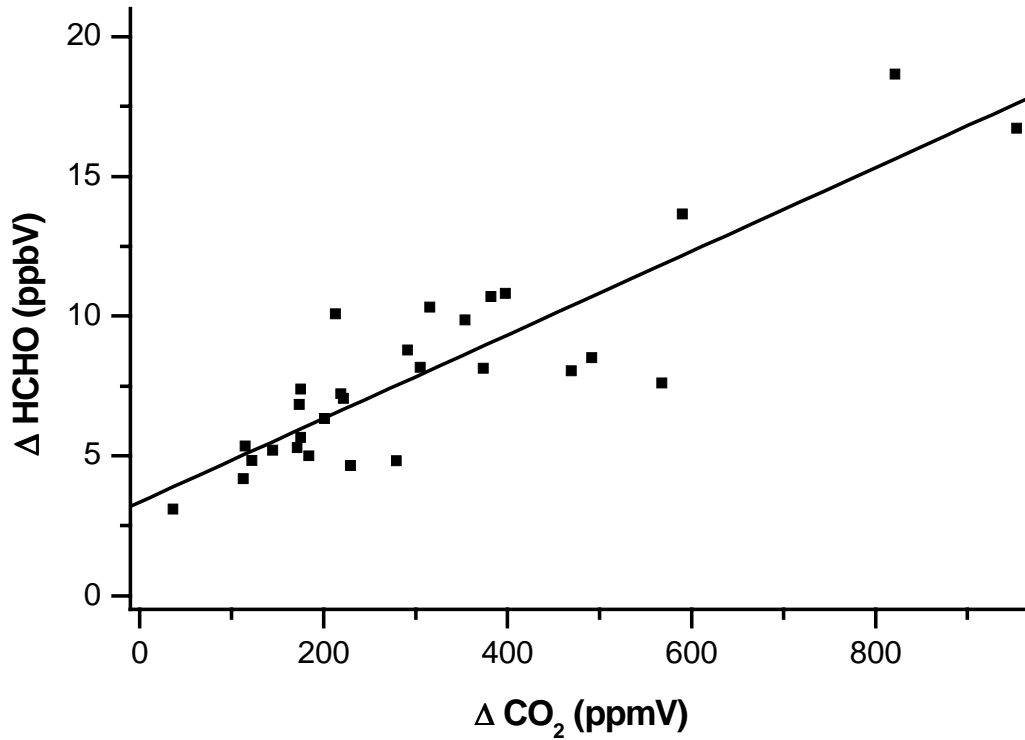


Abbildung 4-32: Korrelation von Formaldehyd zu CO_2 im März 1998.

Aufgrund der extrem schlechten Korrelation bei etwas niedrigerem Fahrzeugaufkommen konnten keine Daten an Wochenendtagen verwertet werden. In der Tabelle 4-12 sind die gemessenen HCHO-Daten zusammengefaßt. Die Werte aus dem Jahre 1997 stimmen im Rahmen des Fehlers gut überein. Dies zeigt, daß das veränderte Verkehrsaufkommen keinen Einfluß auf das HCHO-Emissionsverhältnis hatte.

Tabelle 4-12: Zusammenfassung der gemessenen HCHO-Emissionsverhältnisse.

	$\text{EV}_{\text{HCHO}/\text{CO}_2}$	Achsen- abschnitt	Max. Misch.	Mittelwerte	
				Tunnel	Außenluft
		ppbV	ppbV	ppbV	ppbV
Juli 1997	$(2,2 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,6)$	19,3	7,7	3,0
August 1997	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(6,4 \pm 0,5)$	27,6	18,9	2,0
Mittelwert 1997	$(2,3 \pm 0,4) \times 10^{-5}$				
März 1998	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$(3,3 \pm 0,6)$	28,0	10,7	1,8

Bei den Auftragungen der Korrelation zwischen Formaldehyd und CO_2 ist jeweils ein signifikanter Achsenabschnitt zu beobachten. Die Formaldehydkonzentrationen im Kiesbergtunnel begründen sich daher nicht nur durch das im Abgas der Fahrzeuge befindliche HCHO, sondern es ist ein weiterer Eintrag von HCHO vorhanden. Dies könnte ein größerer Eintrag von Außen sein, wie die Hintergrundwerte vermuten lassen. Um nur die Emissionen der Fahrzeuge quantifizieren zu können, ist es für Tunnelmessungen wichtig, immer einen direkten Bezug zum Kraftstoffverbrauch zu haben. Dieser ist in dieser Arbeit immer durch die Korrelation zum CO_2 gegeben. Berücksichtigt man diesen Bezug nicht, berechnet man zu hohe HCHO-Emissionen aus dem Straßenverkehr.

Die Abbildung 4-33 zeigt die Korrelation von Formaldehyd zu Benzol, einer Hauptkomponente der von Kraftfahrzeugen emittierten Kohlenwasserstoffe. Die gute Korrelation zeigt, daß die gemessenen HCHO-Mischungsverhältnisse durch den Kraftverkehr verursacht werden.

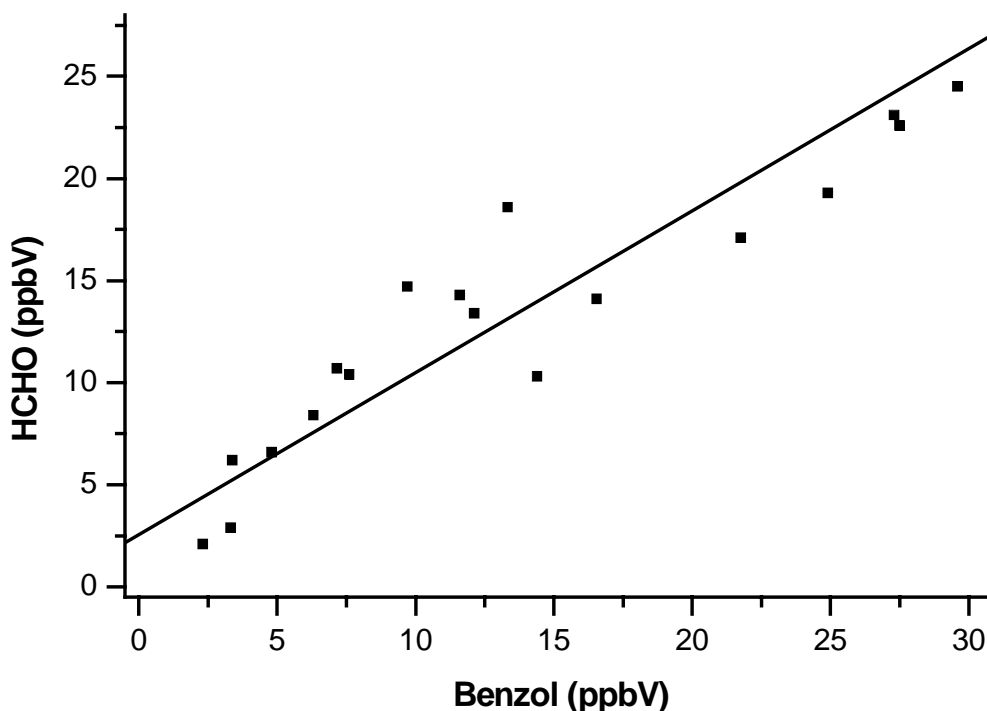


Abbildung 4-33: Korrelation von Formaldehyd zu Benzol im August 1997.

Aus den Daten erhält man für das HCHO/CO₂-Emissionsverhältnis im Kiesbergtunnel folgende Werte:

$$EV_{\text{HCHO/CO}_2, 1997} = (2,3 \pm 0,4) \times 10^{-5},$$

$$EV_{\text{HCHO/CO}_2, 1998} = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-5}.$$

Analog wie in den vorherigen Kapiteln, kann aus dem HCHO/CO₂-Emissionsverhältnis ein Emissionsfaktor für Formaldehyd nach folgender Gleichung

$$EF_{\text{HCHO}} = EV_{\text{HCHO/CO}_2} \times \text{Molmasse}_{\text{HCHO}} / \text{Molmasse}_{\text{CO}_2} \times EF_{\text{CO}_2}$$

berechnet werden. Mit dem in Kapitel 4.2.2 berechneten Wert von (152 ± 15) g CO₂ pro Kilometer und den Molmassen von CO₂ mit 44 g/mol und von Formaldehyd von 30 g/mol erhält man

$$\text{HCHO-Emission}_{1997} \text{ pro gefahrener Kilometer} = (2,5 \pm 0,5) \text{ mg/km,}$$

$$\text{HCHO-Emission}_{1998} \text{ pro gefahrener Kilometer} = (1,6 \pm 0,3) \text{ mg/km.}$$

4.4.3 Vergleich mit Literaturdaten

Vergleicht man die Ergebnisse der Formaldehydmessungen, so fällt auf, daß sowohl das Verhältnis im Jahr 1998 als auch die Emissionen pro Kilometer um 30 % kleiner sind als im Jahr 1997.

Bei dem zeitlichen Vergleich anderer Tunnelstudien in der Tabelle 4-13 ist auch eine Reduzierung der Emissionen zu beobachten. So wurde im österreichischen Tauerntunnel für das Jahr 1988 ein Wert von 24,6 mg/km [11] und für das Jahr 1997 ein Wert von 6,8 mg/km ermittelt [12]. Dieser wird vermutlich durch die veränderte Fahrzeugausstattung hervorgerufen, da Fahrzeuge ohne Katalysator deutlich mehr Aldehyde emittieren als Fahrzeuge, die mit einem Katalysator ausgerüstet sind [59, 60, 106, 174]. Dies wurde auf Prüfständen ermittelt. Wie die Tabelle 4-14 zeigt, sind die Emissionen von Fahrzeugen ohne Katalysator 10mal größer als die von Fahrzeugen mit Katalysator. Daher sollten die HCHO-Emissionen

bei steigender Ausrüstung der Fahrzeugflotte mit Katalysatoren deutlich zurückgehen. Dieser Trend ist auch beim Vergleich der HCHO-Emissionen im Kiesbergtunnel zu erkennen.

Die Emissionsfaktoren der einzelnen Kohlenwasserstoffe haben sich im Rahmen der Fehler zwischen den Jahren 1997 und 1998 jedoch nicht verändert [124]. Der Anteil des Formaldehyds an der Summe der Kohlenwasserstoffe betrug 1997 ($4,4 \pm 2,0$) % und ist auf ($1,1 \pm 0,5$) % im Jahr 1998 zurückgegangen. Für diesen Rückgang können verschiedene Gründe bestehen. Eine Veränderung der Treibstoffzusammensetzung scheint nicht ausschlaggebend zu sein. Bei einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Treibstoff werden die Kohlenwasserstoffemissionen reduziert, allerdings sind Formaldehydemissionen deutlich erhöht [67, 175]. Daher dürfte eher die verbesserte Fahrzeugtechnik für den Rückgang der HCHO-Emissionen verantwortlich sein.

Tabelle 4-13: Formaldehydemissionen von Tunnelmessungen im Vergleich.

	HCHO-Emissionen in mg/km		
	Gesamt	PKW	LKW
Kiesbergtunnel, 1997	$2,5 \pm 0,5$		
Kiesbergtunnel, 1998	$1,6 \pm 0,3$		
Tauerntunnel, Österreich 1988 [11]	24,6		
Fort McHenry Tunnel, USA 1992 [63]		$4,32 \pm 1,11$	$32,8 \pm 5,82$
Tuscarora Tunnel, USA 1992 [63]		$3,89 \pm 1,37$	$26,9 \pm 4,52$
Van Nuys Tunnel, USA 1993 [9]	12,8		
Gubristtunnel, Schweiz 1993 [167]		$11,25 \pm 6,93$	$22,09 \pm 16,38$
Tauerntunnel, Österreich 1997 [12]	6,8		
Tingstadttunnel, Schweden 1998 [121]	20,0		
Tuscarora Tunnel, USA 2001 [65]		$2,58 \pm 1,05$	$6,73 \pm 2,05$

Die berechnete HCHO-Emission für das Jahr 1997 von $2,5 \text{ mg/km}$ ist allerdings immer noch deutlich niedriger als Ergebnisse für die Gesamtflotte aus anderen Tunnelstudien, wie der Vergleich in der Tabelle 4-13 zeigt.

Bei Formaldehydmessungen in Tunneln sollten allerdings die Emissionen immer durch die Korrelation zum CO_2 berechnet werden. So wurden zum Beispiel die HCHO-Emissionen im Tingstadttunnel aufgrund des Luftdurchsatzes mit 20 mg HCHO/km berechnet [121]. Hierbei wird davon ausgegangen, daß keine weiteren Umwandlungen oder Beimischungen vom Emissionsort bis zur Meßstelle stattfinden. Würde man die Berechnung aus dem dort

angegebenen HCHO/CO₂-Verhältnis von $5,1 \times 10^{-5}$ und den berechneten CO₂-Emissionen von 226 g CO₂/km durchführen, so erhält man einen um 42 % kleineren Wert von 11,5 mg HCHO/km. So können zwei sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. Dies zeigt, daß eine kritische Begutachtung der Berechnung nötig ist.

Vergleicht man den im Kiesbergtunnel ermittelten Wert mit Prüfstandsmessungen, so liegen die Werte von 2,5 und 1,6 mg HCHO/km im Bereich der Emissionen von PKW, die mit Katalysator ausgerüstet sind. Die Tabelle 4-14 zeigt, daß die HCHO-Emissionen für PKW mit Katalysator von 11 bis 0,55 mg/km liegen [16, 59, 60, 62, 106, 111, 174], mit einer Ausnahme, die einen deutlich höheren Wert angeben [58]. Für Diesel-PKW wurden Emissionen zwischen 2,4 und 50 mg/km ermittelt [59, 106, 174]. Dies zeigt eine noch relativ große Unsicherheit bei der Quantifizierung von HCHO-Emissionen bei Prüfstandsmessungen. Daher sollten die Messungen an einer großen Fahrzeugflotte, wie bei den Tunnelstudien, verlässlichere Informationen über die HCHO-Emissionen aus dem Straßenverkehr liefern.

Tabelle 4-14: HCHO-Emissionen aus Prüfstandsmessungen im Vergleich.

		HCHO in mg/km			
		PKW			LKW
		ohne Katalysator	mit Katalysator	Diesel	
Smith, USA 1982 [111]			5,04		
Metz, Deutschland 1984 [106]		450	11	50	
Sigsby, USA 1987 [58]			57,9		
Lies, Deutschland 1989 [59]		23,6	2,2	8,1	
Hoekman, USA 1992 [60]	Standardbenzin	45,6	4,5		
	Reformuliertes B.	53,0	4,7		
Schmitz, Deutschland, 1999 [174]		27,67	2,41	2,41	
Schauer, USA 2001 [62]	LKW		5,41		13,87

Der in dieser Arbeit ermittelte Wert paßt gut in den allgemeinen Trend einer Reduzierung der Formaldehydemissionen. Dies könnte sich in naher Zukunft allerdings durch den Einsatz neuformulierter Kraftstoffe ändern. Bei dem Einsatz von oxygenierten Verbindungen, wie z. B. Methyl-*tert*-butylether (MTBE) oder Methanol, werden erhöhte Aldehydemissionen beobachtet [8, 16, 60]. Daher sollten bei weiteren Untersuchungen von Fahrzeugemissionen

die Messungen der Aldehydemissionen nicht vernachlässigt werden, da weitere Veränderungen des Emissionsverhaltens bezüglich dieser Komponenten zu erwarten sind.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind Messungen an Abgaskomponenten vorgestellt worden, die noch nicht ausreichend untersucht worden sind. So sind die Emissionen von Distickstoffoxid (N_2O), Stickstoffdioxid (NO_2) und Formaldehyd (HCHO) einer großen Fahrzeugflotte charakterisiert worden.

Als Meßstandort wurde der Wuppertaler Kiesbergtunnel gewählt, um ein für Deutschland repräsentatives Ergebnis zu erhalten. Insbesondere werden dadurch typische Betriebsbedingungen, im vorliegenden Fall für den Autobahnzubringerverkehr, und der Einfluß von sogenannten Extrememittern (10 % der Fahrzeuge emittieren 90 % der Schadstoffe) erfaßt.

Zur Bestimmung der N_2O -Emissionen wurde ein Meßgerät entwickelt, das für die Messungen von Fahrzeugabgasen optimiert ist. Dazu wurde ein Gaschromatograph automatisiert und charakterisiert. Dieser wurde dann erfolgreich in Langzeitmessungen eingesetzt.

Der Bezug zu dem verbrauchten Treibstoff der Fahrzeugflotte wurde durch die parallele Messung von CO_2 ermöglicht. Durch umfassende Untersuchungen wurde die Zusammensetzung der Fahrzeugflotte im Kiesbergtunnel bestimmt.

In frühen Studien wurde ein starker Anstieg der N_2O -Emissionen aus dem Straßenverkehr prognostiziert. Dies begründete sich durch Prüfstandsmessungen, daß Fahrzeuge mit einem 3-Wege-Katalysator mehr N_2O emittieren als andere Fahrzeuge und aus der Extrapolation einer Tunnelstudie. Im Kiesbergtunnel wurde ein Emissionsfaktor von 7,7 mg N_2O pro gefahrener Kilometer ermittelt, bei einem Katalysatoranteil von 77 % an der Flotte. Dieser Wert liegt deutlich unter dem vorhergesagten Wert von 106 mg $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$ für eine Flotte, die zu 100 % mit geregelten 3-Wege-Katalysatoren ausgestattet ist. Die Abschätzung der globalen N_2O -Emissionen aus dem Straßenverkehr von 0,24 Tg N_2O pro Jahr liefert einen Beitrag zur Bilanzierung des N_2O -Kreislaufes in der Atmosphäre.

Daraus ist zu schließen, daß der Betrag der N_2O -Emissionen aus dem Straßenverkehr zum Treibhauseffekt kleiner als bisher vermutet ist.

Bei den Emissionen der Stickoxide zeigten sich Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Jahre 1997 und 1998. Das NO_2/NO_x -Verhältnis ist im untersuchten Zeitraum von 4,1 % auf

7,1 % angestiegen. Dies ist dadurch zu erklären, daß sich durch verschärfte Abgasnormen immer mehr Fahrzeuge mit einer effizienten Abgasnachbehandlung in der gesamten Fahrzeugflotte befinden. Diese Nachbehandlung hat allerdings negative Auswirkungen auf den NO₂-Ausstoß. Durch einen steigenden Dieselanteil an der Flotte wird dieser Trend ebenfalls verstärkt. Die NO_x-Emissionen sind dagegen mit $(0,76 \pm 0,18)$ g NO_x/km erwartungsgemäß sehr niedrig. Der derzeitige Stand der Technik zur Reduzierung von Stickoxiden spiegelt sich also in den Tunnelstudien dieser Arbeit wieder.

Die Formaldehydemissionen im Wuppertaler Kiesbergtunnel betragen im Mittel 2,0 mg HCHO/km. Dieser Wert ist niedriger als Ergebnisse älterer Studien, allerdings ist auch dort die deutliche Abnahme der HCHO-Emissionen im Laufe der Jahre zu erkennen. Der Rückgang der Formaldehydemissionen aus dem Straßenverkehr ist auf eine verbesserte Abgasreinigung zurückzuführen, allerdings deuten Prüfstandsmessungen daraufhin, daß neue Kraftstoffe höhere Emissionen dieser Komponente zur Folge haben können. Daher sollte HCHO auch in den folgenden Jahren zum Umfang von Emissionsmessungen gehören.

Für alle Komponenten sind im Vergleich zu anderen Studien relativ kleine Emissionen berechnet worden. Hier zeigen sich die Auswirkungen der verschärften Abgasnormen auf den Zustand der Verkehrsflotte, in der immer mehr „saubere“ Fahrzeuge vorhanden sind. Die Vergleiche mit der Literatur wurden immer zu älteren Messungen oder Messungen in anderen Ländern gemacht. Dies zeigt die Notwendigkeit von regelmäßigen umfassenden Studien an großen Verkehrsflotten, da sich die Zusammensetzung der Flotte in den letzten Jahren deutlich verändert hat und weiter verändern wird. Um zuverlässige Vorhersagen über die Emissionsbelastung aus dem Straßenverkehr machen zu können, sollten Datenbanken und Modelle die Emissionsfaktoren durch ständige Prüfstandsmessungen aktualisieren und durch Messungen an repräsentativen Fahrzeugflotten validieren.

6 Abkürzungsverzeichnis

CFC-11	Trichlorflourmethan
CRT	continuously regenerating trap
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EF	Emissionsfaktor (g/km)
EI	Emissionsindex (g/kg Treibstoff)
EPA	Environmental Protection Agency, U.S. amerikanische Umweltbehörde
EV	Volumenemissionsverhältnis
FTIR	Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie
GWP	Global warming potential, Treibhauspotential
HC, KW	Kohlenwasserstoffe
HCFC-22	Chlordifluormethan
HONO	salpetrige Säure
IPCC	Intergovernmental Panel of Climate Change
IFU	Institut für atmosphärische Umweltforschung der Fraunhofer Gesellschaft
MTBE	Methyl- <i>tert.</i> -butylether
N ₂ O	Distickstoffoxid (Lachgas)
NECD	New European Driving Cycle
NO _x	Summe von NO (Stickstoffoxid) und NO ₂ (Stickstoffdioxid)
OCED	Organisation for Economic Co-Operation and Development
PAN	Peroxyacetylnitrat
PM	Particular Matter, Rußpartikel
ppbV	parts per billion (10 ⁻⁹)
ppmV	parts per million (10 ⁻⁶)
pptV	parts per trillion (10 ⁻¹²)
SCR	selective catalytic reduction
TDI	Turbo-Direkt-Injektion
TDLAS	Abstimmbare Infrarot Dioden-Laser Absorptionsspektroskopie
VOC	flüchtige organische Kohlenwasserstoffe
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

7 Literatur

- [1] de Haan, P. and M. Keller
Emission Factors for Passenger Cars: Application of Instantaneous Emission Modelling. *Atmos. Environ.* **34**, 4629-4638 (2000)
- [2] Europäische Kommission
EEC Directive 90/C81/01, Brüssel (2001)
- [3] Baronick, J.; Heller, B.; Lach, G. and B. Ramacher
Impact of Sulfur in Gasoline on Nitrous Oxide and other Exhaust Gas Components. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 2000-01-0857* (2000)
- [4] Ingalls, M.N.
On-Road Vehicle Emission Factors from Measurements in a Los Angeles Area Tunnel. Paper 89-137.3, Air and Waste Management Association 82nd National Meeting, Anaheim, California (1989)
- [5] Seinfeld, J.H.
Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. National Academy Press, National Research Council, Washington, DC, USA (1991)
- [6] Pierson, W. R.; Gertler, A.W.; Robinson, N.F.; Sagebiel, J.C.; Zielinska, B.; Bishop, G.A.; Stedman, D.H.; Zweidinger, R.B. and W.D. Ray
Real-world Automotive Emissions - Summary of Studies in the Fort McHenry and Tuscarora Mountain Tunnels. *Atmos. Environ.* **30**, 2233-2256 (1996)
- [7] Rogak, S. N.; Pott, U.; Dann, T. and D. Wang
Gaseous Emissions from Vehicles in a Traffic Tunnel in Vancouver, British Columbia. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **48**, 604-615 (1998)
- [8] Kirchstetter, T. W.; Singer, B. C.; Harley, R. A.; Kendell, G. R. and M. Traverse
Impact of California Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 1. Mass Emission Rates. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 318-328 (1999)
- [9] Fraser, M.P.; Cass, G.R. and B.R.T. Simoneit
Gas-Phase and Particle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2051-2060 (1998)
- [10] Staehelin, J.; Schläpfer, K.; Bürgin, T.; Steinemann, U.; Schneider, S.; Brunner, M.; Meier, M.; Zahner, S.; Stahel, W. and C. Keller
Emission Factors from Road Traffic from a Tunnel Study (Gubrist Tunnel, Switzerland). Part I: Concept and first Results. *Sci. Total Environ.* **169**, 141-147 (1995)

- [11] Gregori, M.; Lanzerstorfer, C.; Oberlinninger, H.; Puxbaum, H.; Biebl, P.; Gläser, O. und J. Villinger
Tauerntunnel-Luftschadstoffuntersuchung 1988, Report, Umweltbundesamt, Salzburg, Österreich (1989)
- [12] Schmid, H.; Puxbaum, H.; Pucher, E.; Biebl, P.; Willau, E. und G. Heimbucher
Tauerntunnel Luftschadstoffuntersuchung 1997. Report, Umweltbundesamt, Salzburg, Österreich (1998)
- [13] Kurtenbach, R.; Ackermann, R.; Becker, K.H.; Geyer, A.; Gomes, J.A.G.; Lörzer, J.C.; Platt, U. and P. Wiesen
Verification of the Contribution of Vehicular Traffic to the total NMVOC Emissions in Germany and the Importance of the NO₃ Chemistry in the City Air. *J. Atmos. Chem.* Submitted (2001)
- [14] Projekt ARTEMIS, Measurement and Validation Protocol for Gaseous Pollutants and Particulate Matters, funded by the European Commission within the 5th Framework Research Programme DG TREN Contract No. 1999-RD.10429
- [15] Lamb, B.K.; McManus, J.B.; Shorter, J.H.; Kolb, C.E.; Mosher, B.; Harriss, R.C.; Allwine, E.; Blaha, D.; Hiward, T.; Guenther, A.; Lott, R.A.; Siverson, R.; Westberg, H. and P. Zimmerman
Development of Atmospheric Tracer Methods to measure Methane Emissions Factors from Natural Gas Facilities and Urban Areas. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 468-479 (1995)
- [16] Westerholm, R.; Christensen, A. and Å Rosén
Regulated and Unregulated Exhaust Emissions from Two Three-Way Catalyst Equipped Gasoline Fuelled Vehicles. *Atmos. Environ.* **30**, 3529-3536 (1996)
- [17] Bishop, G. A. and D.H. Stedman
Measuring the Emissions of Passing Cars. *Acc. Chem. Res.* **29**, 489-495 (1996)
- [18] Zhang, Y.; Stedman, D.H.; Bishop, G.A.; Guenther, P.L. and S.P. Beaton
Worldwide On-Road Vehicle Exhaust Emissions Study by Remote Sensing. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2286-2294 (1995)
- [19] Vogt, R.
private Mitteilung, FORD Forschungszentrum Aachen (2001)
- [20] Keller, M.; Koch, P.; Heldstab, J.; Dähler Straub, B. und P. de Haan
Handbuch der Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs, Version 1.2, Herausg.: Umweltbundesamt Berlin und Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft Bern, INFRAS AG, Bern, Schweiz (1999)

- [21] EMEP Task Force on Emission Inventories
Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook, First Edition.
Edit. Gordon McInnes, European Environment Agency, Copenhagen, Denmark
(1996)
- [22] Staehelin, J.; Keller, C.; Stahel, W. A.; Schläpfer, K.; Steinemann, U.; Bürgin, T. and S. Schneider
Modelling Emission Factors of Road Traffic from a Tunnel Study. *Environmetrics* **8**,
219-239 (1997)
- [23] Kühlwein, J. and R. Friedrich
Uncertainties of Modelling Emissions from Road Transport. *Atmos. Environ.* **34**,
4603-4610 (2000)
- [24] Sturm, P. J.; Almbauer, R.; Sudy, C. and K. Pucher
Application of Computational Methods for the Determination of Traffic Emissions.
J. Air & Waste Manage. Assoc. **47**, 1204-1210 (1997)
- [25] John, C.; Friedrich, R.; Staehelin, J.; Schläpfer, K. and W.A. Stahel
Comparison of Emission Factors for Road Traffic from a Tunnel Study (Gubrist
Tunnel, Switzerland) and from Emission Modeling. *Atmos. Environ.* **33**, 3367-3376
(1999)
- [26] Vogel, B.; Corsmeier, U.; Vogel, H.; Fiedler, F.; Kühlwein, J.; Friedrich, R.; Obermeier,
A.; Weppner, J.; Kalthoff, N.; Bäumer, D.; Bitzer, A. and K. Jay
Comparison of Measured and Calculated Motorway Emission Data. *Atmos. Environ.*
34, 2437-2450 (2000)
- [27] Europäisches Parlament
Richtlinie 98/69/EC des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 13. Okt. 1998
über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von
Kraftfahrzeugen und zu Änderung der Richtlinie 70/220/EWG des Rates, Brüssel
(1998)
- [28] Bendtsen, H. and H. Thorsen
A Survey of the Number of Cold Vehicles on the Roads. *Sci. Total Environ.* **169**, 113-
121 (1995)
- [29] Muraki, H. and G. Zhang
Design of Advanced Automotive Exhaust Catalysts. *Catalysis Today* **63**, 337-345
(2000)
- [30] Weisweiler, W.
Entfernung von Stickstoffoxiden aus Sauerstoff enthaltenden Automobil-Abgasen.
Chemie Ingenieur Technik **72**, 441-449 (2000)
- [31] Ciambelli, P.; Corbo, P. and F. Migliardini
Potentialities and Limitations of Lean De-NO_x Catalysts in Reducing Automotive
Exhaust Emissions. *Catalysis Today* **59**, 279-286 (2000)

- [32] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
SUVAPRO, Geprüfte Partikelfilter-Systeme für Dieselmotoren (Filterliste), Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Dokumentation 01.08.1999, Bern, Schweiz
- [33] Peugeot Deutschland GmbH
Informationen unter <http://www.peugeot.de>
- [34] Umweltbundesamt
Stellungnahme zum CRT-Rußfilter, Umweltbundesamt, Berlin, 21.08.1996
- [35] Lörch, H. und W. Weisweiler
Ein neues Konzept für die Reinigung magerer Pkw- Abgase: Der NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysator. *Chem.-Ing.-Tech.* **70**, 749-753 (1998)
- [36] Walz, C.
NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2000)
- [37] Weisweiler, W. und D. Stieger
Verfahrenstechnische Optimierung eines Ammoniak-Generators zur Bereitstellung von NH₃ für die katalysierte Stickoxid-Minderung in Diesel-Motorabgasen. *Forschungsbericht FZKA-BWPLUS*. Ein Projekt des Europäischen Forschungszentrums für Maßnahmen zur Luftreinhaltung, Förderkennzeichen PEF 3 97 002, Universität Karlsruhe (1999)
- [38] Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis
Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, New York (1998)
- [39] Leighton, P.A.
Photochemistry of Air Pollution. Academic Press, San Diego, USA (1961)
- [40] Jenkin, M.E. and K.C. Clemitshaw
Ozone and Other Secondary Photochemical Pollutants: Chemical Processes governing their Formation in the Planetary Boundary Layer. *Atmos. Environ.* **34**, 2499-2527 (2000)
- [41] Sperling, P.
Lungenzellen reagieren sensibel auf Stickstoffdioxid. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* **56**, 238- (1996)
- [42] Verein Deutscher Ingenieure (VDI)
Handbuch zur Reinhaltung der Luft Band 1, Richtlinie VDI 2310 Blatt 12, Maximale Immissionskonzentrationen für Stickstoffdioxid. Beuth Verlag Köln, Berlin, (1986)
- [43] Umweltbundesamt
Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland – Ausgabe 1997. Erich Schmidt Verlag, Berlin (1997)

- [44] Umweltbundesamt
Hintergrundinformation: Sommersmog, Erich Schmidt Verlag, Berlin (2000)
- [45] Holland, E.A.; Dentener, F.J.; Braswell, B.H. and J.M. Sulzman
Contemporary and Pre-Industrial Global Reactive Nitrogen Budgets. *Biogeochemistry* **46**, 7-43 (1999)
- [46] Lee, D.S.; Köhler, I.; Grobler, E.; Rohrer, F.; Sausen, R.; Gallardo-Klenner, L.; Olivier, J.G.J.; Dentener, F.J. and A.F. Bouwman
Estimations of Global NO_x Emissions and their Uncertainies. *Atmos. Environ.* **31**, 1735-1749 (1997)
- [47] Jimenez, J.L.; Koplow, M.D.; Nelson, D.D.; Zahniser, M.S. and S.E. Schmidt
Characterization of On-Road Vehicle NO Emissions by a TILDAS Remote Sensor. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **49**, 463-470 (1999)
- [48] Jimenez, J.L.; Mcrae, G.J.; Nelson, D.D.; Zahniser, M.S. and C.E. Kolb
Remote Sensing of NO and NO₂ Emissions from Heavy-Duty Diesel Trucks Using Tunable Diode Lasers. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2380-2387 (2000)
- [49] Dreher, D.B. and R.A. Harley
A Fuel-Based Inventory for Heavy-Duty Diesel Truck Emissions. *J. Air Waste & Manage. Assoc.* **48**, 352-358 (1998)
- [50] Kirchstetter, T.W.; Harley, R.A.; Kreisberg, N.M.; Stolzenburg, M.R. and S.V. Hering
On-Road Measurement of Fine Particle and Nitrogen Oxide Emissions from Light- and Heavy-Duty Motor Vehicles. *Atmos. Environ.* **33**, 2955-2668 (1999)
- [51] Mayer, A.
VERT – Verminderung der Deselemission im Tunnelbau. Ein europäisches Verbundprojekt von Suva, AUVA, TBG und BUWAL. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* **58**, 25-32 (1998)
- [52] Scheer, V.
private Mitteilung, Ford Forschungszentrum Aachen (2001)
- [53] Härkönen, J.; Kukkonen, J.; Valkonen, E. and A. Karppinen
The Influence of Vehicle Emission Characteristics and Meteorological Condions on Urban NO₂ Concentrations. *Int. J. Vehicle Design* **20**, 125-131 (1998)
- [54] Johnson, L.; Josefsson, B.; Marsorp, P. and G. Eklund
Determination of Carbonyl Compounds in Automobile Exhausts and Atmospheric Samples. *Intern. J. Enviro. Anal. Chem.* **9**, 7-26 (1981)
- [55] Granby, K. and C.S. Christensen
Urban and Semirural Observations of Carboxylic Acids and Carbonyls. *Atmos. Environ.* **31**, 1403-1415 (1997)

- [56] Viskari, E.-L.; Vartiainen, M. and P. Pasanen
Seasonal and Diurnal Variation in Formaldehyde and Acetaldehyde Concentrations along a Highway in Eastern Finland. *Atmos. Environ.* **34**, 917-923 (2000)
- [57] U.S. Environmental Protection Agency (EPA)
Motor-Vehicle Related Air Toxics Study. *Bericht Nr. EPA-420-D-99-002a*, Office of Mobile Sources, Ann Arbor, Michigan, USA (1993)
- [58] Sigsby, J.E.; Tejada, S. and W. Ray
Volatile Organic Compound Emissions from 46 In-Use Passenger Cars. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 466-475 (1987)
- [59] Lies, K.H.
Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten. Forschungsbericht der Volkswagen AG, Wolfsburg (1988)
- [60] Hoekman, S.K.
Speciated Measurements and Calculated Reactivities of Vehicle Exhaust Emissions from Conventional and Reformulated Gasolines. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1206-1216 (1992)
- [61] Prescher, K.; Stieper, K.; Groth, K.; Stanev, A.; Lange, J. und S. Berndt
Die Aldehydemission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffqualität. *MTZ* **58**, 318-325 (1997)
- [62] Schauer, J.J.; Kleeman, M.J.; Cass, G.R. and B.R.T. Simoneit
Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C₁ through C₃₀ Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1578-1587 (1999)
- [63] Sagebiel, J.C.; Zielinska, B.; Pierson, W.R. and A.W. Gertler
Real-World Emissions and Calculated Reactivities of Organic Species from Motor Vehicles. *Atmos. Environ.* **30**, 2287-2296 (1996)
- [64] Kawamura, K.; Steinberg, S. and I.R. Kaplan
Homologous Series of C₁-C₁₀ Monocarboxylic acids and C₁-C₆ Carbonyl in Los Angeles Air and Motor Vehicle Exhausts. *Atmos. Environ.* **34**, 4175-4191 (2000)
- [65] Grosjean, D.; Grosjean, E. and A.W. Gertler
On-Road Emissions of Carbonyls from Light and Heavy-Duty Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 45-53 (2001)
- [66] Anderson, L.G.; Lanning, J.A.; Barrel, R.; Miyagishima, J.; Jones, R.H. and P. Wolfe
Sources and Sinks of Formaldehyde and Acetaldehyde: an Analysis of Denver's Ambient Concentration Data. *Atmos. Environ.* **30**, 2113-2123 (1996)
- [67] Winebrake, J.J.; Wang, M.Q. and D. He
Toxic Emissions from Mobile Sources: A Total Fuel-Cycle Analysis for Conventional and Alternative Fuel Vehicles. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **51**, 1073-1086 (2001)

- [68] U.S. Environmental Protection Agency (EPA)
Regulatory Announcement. *Bericht Nr. EPA-420-F-99-051*, Office of Mobile Sources, Ann Arbor, Michigan, USA (1999)
- [69] WHO (Weltgesundheitsorganisation)
Air quality guidelines for Europe. WHO European Series No. 23, Kopenhagen, Dänemark (1987)
- [70] Machida, T.; Nakazawa, T.; Fujii, Y.; Aoki, S. and O. Watanabe
Increase in the Atmospheric Nitrous Oxide Concentration during the last 250 Years. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 2921-2924 (1995)
- [71] Schmidt, M.
Messung und Bilanzierung anthropogener Treibhausgase in Deutschland, Dissertation Universität Heidelberg (1999)
- [72] Pipatti, R.; Savolainen, I. and J. Sinisalo
Greenhouse Impacts of Anthropogenic CH₄ and N₂O Emissions in Finland. *Environ. Manag.* **20**, 219-233 (1996)
- [73] Butler, J.H.; Elkins, J.W.; Montzka, S.A., Thompson, T.M.; Swanson, T.H.; Clarke, A.D.; Moore, F.L.; Hurst, D.F.; Romashkin, P.A.; Yvon-Lewis, S.A.; Lobert, J.M.; DiCorleto, M.; Dutton, G.S.; Lock, L.T.; King, D.B.; Dunn, R.E.; Ray, E.A.; Pender, M.; Wamsley, P.R. and C.M. Volk
Nitrous Oxide and Halocompounds. *Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL) Summary Report No. 24*, 91-121 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Boulder, USA (1998)
- [74] Wang, W.-C.; Yung, Y.L.; Lacis, A.A.; Mo, T. and J.E. Hansen
Greenhouse Effects due to Man-Made Perturbations of Trace Gases. *Science* **194**, 685-690 (1976)
- [75] Mitchell, J.F.B.
The "Greenhouse" Effect and Climate Change. *Reviews of Geophysics* **27**, 115-125 (1989)
- [76] Rodhe, H.
A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse Effect. *Science* **248**, 1217-1219 (1990)
- [77] Prather, M.; Ehhalt, D.; Dentener, F.; Derwent, R.; Dlugokencky, E.; Holland, E.; Isaksen, I.; Katima, J.; Kirchhoff, V.; Matson, P.; Midgley, P. and M. Wang
Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases. In: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Eds. Houghton, J.T.; Ding, Y.; Griggs, D.J.; Noguer, M.; van der Linden, P.J.; Dai, X.; Maskell, K. and C.A. Johnson. Cambridge University Press, Cambridge, UK (2001)

- [78] IPCC
Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Eds. Houghton, J.T.; Meira Filho, L.G.; Callander, B.A.; Harris, N.; Kattenberg, A. and K. Maskell. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1996)
- [79] Rosswall, T.
Greenhouse Gases and Global Change: International Collaboration. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 567-573 (1991)
- [80] Graedel, T.E. and P.J. Crutzen
Atmospheric Change: An Earth System Perspective. W.H. Freeman and Company, New York, USA (1993)
- [81] Güllük, T.; Slemr, F. and B. Stauffer
Simultaneous Measurements of CO₂, CH₄ and N₂O in Air Extraced by Sublimation from Antarctica Ice Cores: Confirmation of the Data Obtained using other Extration Techniques. *J. Geophys. Res.* **103**, 15971-15978 (1998)
- [82] Elkins, J.W.; Butler, J.H.; Thompson, T.M.; Montzka, S.A.; Myers, R.C.; Lobert, J.M.; Yvon, P.R.; Wamsley, P.R.; Moore, F.L.; Gilligan, J.M.; Hurst, D.F.; Clarke, A.D.; Swanson, T.H.; Volk, C.M.; Lock, L.T.; Geller, L.S.; Dutton, G.S.; Dunn, R.E.; DiCorleto, M.F.; Baring, T.J. and A.H. Hayden
Nitrous Oxide and Halocompounds. *Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL) Summary Report No. 23*, 84-111 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Boulder, USA (1996)
- [83] Prinn, R.G.; Cunnold, D.; Rasmussen, R.; Simmonds, P.; Alyea, F.; Crawford, A.; Fraser, P. and R. Rosen
Atmospheric Emissions and Trends of Nitrous Oxide Deduced From 10 Years of ALE-GAGE Data. *J. Geophys. Res.* **95**, 18369-18385 (1990)
- [84] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)
Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios. Eds. Houghton, J.T.; Meira Filho, L.G.; Bruce, J.; Lee, H.; Callander, B.A.; Haites, E.; Harris, N. and K. Maskell. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1994)
- [85] McElroy, M.B. and J.C. McConnell
Nitrous Oxide: A Natural Source of Stratospheric NO. *J. Atmos. Sci.* **28**, 1095-1098 (1971)
- [86] Prather, M. J.
Time Scales in Atmospheric Chemistry: Coupled Perturbations to N₂O, NO_y, and O₃. *Science* **279**, 1339-1341 (1998)
- [87] Levine, J.S.
The Global Atmospheric Budget of Nitrous Oxide. 5th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions [Proc.], Tsukuba, Japan, 1-9 (1992)

- [88] Kroeze, C.; Mosier, A. and L. Bouwman
Closing the Global N₂O Budget: A Retrospective Analysis 1500 – 1994. *Global Biogeochem. Cycles* **13**, 1-8 (1999)
- [89] Khalil, M.A.K. and R.A. Rasmussen
The Global Sources of Nitrous Oxide. *J. Geophys. Res.* **97**, 14651-14660 (1992)
- [90] Bouwman, A.F.; Van der Hoek, K.W. and J.G.J. Olivier
Uncertainties in the Global Source Distribution of Nitrous Oxide. *J. Geophys. Res.* **100**, 2785-2800 (1995)
- [91] Prasad, S.S. and E.C. Zipf
Atmospheric Production of Nitrous Oxide from Excited Ozone and its Significance. *Chemosphere – Global Change* **2**, 233-245 (2000)
- [92] Estupiñán, E.G.; Stickel, R.E. and P.H. Wine
Is Quenching of Electronically Excited NO₂ by N₂ an Important Atmospheric Source of N₂O? *Chemosphere – Global Change* **2**, 247-253 (2000)
- [93] United Nations
Kyoto-Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. FCCC/CP/1997/7/Add. 1, Decision 1/CP.3, Annex 7, Kyoto, Japan (1997)
- [94] Robertson, G.P.; Paul, E.A. and R.R. Harwood
Greenhouse Gases in Intensive Agriculture: Contributions of Individual Gases to the Radiative Forcing of the Atmosphere. *Science* **289**, 1922-1925 (2000)
- [95] Bouwman, A.F.
Direct Emission of Nitrous Oxide from Agricultural Soils. *Nutri. Cycl. Agroecosyst.* **46**, 53-70 (1996)
- [96] Naqvi, S.W.A.; Jayakumar, D.A.; Narvekar, P.V.; Naik, H.; Sarma, V.V.S.S.; D'Souza, W.; Joseph, S. and M.D. George
Increased Marine Production of N₂O due to Intensifying Anoxia on the Indian Continental Shelf. *Nature* **408**, 346-349 (2000)
- [97] Shimizu, A.; Tanaka, K. and M. Fujimori
Abatement Technologies for N₂O Emissions in the Adipic Acid Industry. *Chemosphere – Global Change Sci.* **2**, 425-434 (2000)
- [98] Thiemens, M.H.
Nylon Production: An Unknown Source of Atmospheric Nitrous Oxide. *Science* **248**, 932-934 (1991)
- [99] Pierotti, D. and R.A. Rasmussen
Combustion as a Source of Nitrous Oxide in the Atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* **3**, 265-267 (1976)

- [100] Hao, W.M.; Wofsey, S.C.; McElroy, M.B.; Beer, J.M. and M.A. Togan
Sources of Atmospheric Nitrous Oxide from Combustion. *J. Geophys. Res.* **92**, 3098-3104 (1987)
- [101] Muzio, L.J. and J.C. Kramlich
An Artifact in the Measurement of N₂O from Combustion Sources. *Geophys. Res. Lett.* **15**, 1369-1372 (1988)
- [102] Arai, N.
Emissions of Nitrous Oxide from Stationary Combustion Sources. *J. Inst. Energy* **67**, 61-69 (1994)
- [103] Schön, M.; Walz, R.; Angerer, G.; Bätcher, K.; Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Hiessl, H.; Reichert, J.; Paoli, M.; Bingemer, H.; Heinemeyer, O.; Kaier, E.A.; Lobert, J. und D. Scharffe
Emissionen der Treibhausgase Distickstoffoxid und Methan in Deutschland.
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Luftreinhaltung – Umweltbundesamt, Karlsruhe (1993)
- [104] Moritomi, H. [Ed.]
5th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions [Proc.], Tsukuba, Japan (1992)
- [105] Wiesen, P. [Ed.]
7th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions [Proc.], Bericht 41, BUGH Wuppertal (1997)
- [106] Metz, N.
Personenwagen-Abgasemissionen im Spurenbereich. *ATZ* **86**, 425-430 (1984)
- [107] Dasch, J. M.
Nitrous Oxide Emissions from Vehicles. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **42**, 63-67 (1992)
- [108] Prigent, M. and G. de Soete
Nitrous Oxide in Engines Exhaust Gases - A First Appraisal of Catalyst Impact. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 890492* (1989)
- [109] Jobson, E.; Smedler, G.; Malmberg, P.; Bernler, H.; Hjortsberg, O.; Gottberg, I. and A. Rosén
Nitrous Oxide Formation over Three-Way Catalyst. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 940926* (1994)
- [110] Laurikko, J. and P. Aakko
The Effect of Ambient Temperature on the Emissions of Some Nitrogen Compounds: A Comparative Study on Low-, Medium- and High-Mileage Three-Way Catalyst Vehicles. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 950933* (1995)

- [111] Smith, L.R. and P.M. Carey
Characterisation of Exhaust Emissions from High Mileage Catalyst-Equipped Automobiles. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 820783* (1982)
- [112] Becker, K.H.; Lörzer, J.C.; Kurtenbach, R.; Wiesen, P.; Jensen, T.E. and T.J. Wallington
Nitrous Oxide (N₂O) Emissions from Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 4134-4139 (1999)
- [113] Sasaki, S.
5th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions [Proc.], Tsukuba, Japan (1992)
- [114] Journard, R.; Vidon, R.; Paturel, L. and G. de Soete
Changes in Pollutant Emissions from Passenger Cars under Cold Start Conditions. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 961133* (1996)
- [115] Centi, G.; Perathoner, S.; Vazzana, F.; Marella, M.; Tomaselli, M. and M. Mantegazza
Novel Catalysts and Catalytic Technologies for N₂O Removal from Industrial Emissions Containing O₂, H₂O and SO₂. *Adv. Environ. Res.* **4**, 325-338 (2000)
- [116] Odaka, M.; Koike, N. and H. Suzuki
Influence of Catalyst Deactivation on N₂O Emissions from Automobiles. *Chemosphere – Global Change Science* **2**, 413-423 (2000)
- [117] Hitzler, G. und M. Barendse
Schadstoffemissionen von Pkw mit reformulierten Kraftstoffen unter realen Fahrbedingungen. Abschlußbericht PEF 397006, Projektträgerschaft Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BW-PLUS) (2000)
Verfügbar unter: <http://bwplus.fzk.de>
- [118] Michaels, H.
Emissions of Nitrous Oxide from Highway Mobile Sources; Comments on: Draft Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks, 1990-1996. EPA420-R-98 (1998)
- [119] Berges, M.G.M.; Hofmann, R.M.; Scharffe, D. and P.J. Crutzen
Nitrous Oxide Emissions from Motor Vehicles in Tunnels and their Global Extrapolation. *J. Geophys. Res.* **98**, 18527-18531 (1993)
- [120] Sjödin, A.; Cooper, D. A. and K. Anréasson
Estimations of Real-World N₂O Emissions from Road Vehicles by Means of Measurements in a Traffic Tunnel. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **45**, 186-190 (1995)
- [121] Sjödin, A.; Perrson, K.; Andréasson, K.I.; Arlander, B. and B. Galle
On-Road Emission Factors derived from Measurements in a Traffic Tunnel. *Int. J. of Vehicle Design* **20**, Nos. 1-4 (Special Issue) (1998)

- [122] Bradley, K.S.; Brooks, K.B.; Hubbard, L.K.; Popp, P.J. and D.H. Stedman
Motor Vehicle Fleet Emissions by OP-FTIR. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 897-899 (2000)
- [123] Jimenez, J.L.; McManus, J.B.; Shorter, J.H.; Nelson, D.D.; Zahniser, M.S.; Koplow, M.; McRae, G.J. and C.E. Kolb
Cross Road and Mobile Tunable Infrared Laser Measurements of Nitrous Oxide Emissions from Motor Vehicles. *Chemosphere – Global Change Science* **2**, 397-412 (2000)
- [124] Gomes, J.A.G.
Impact of Road Traffic Emissions on the Ozone Formation in Germany. Dissertation, Bergische Universität GH Wuppertal (2002)
- [125] Kley, D. and M. McFarland
Chemiluminescence Detector for NO and NO₂. *Atmos. Technol.* **12**, 63-69 (1980)
- [126] Cadle, S.; Nebel, G.J. and R.L. Williams
Measurements of Unregulated Emissions from General Motors` Light-Duty Vehicles. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 790694* (1979)
- [127] Winer, A.M.; Peters, J.W.; Smith, J.P. and J.N. Pitts
Response of Commercial Chemiluminescent NO-NO₂ Analyzers to other Nitrogen-Containing Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 1118-1121 (1974)
- [128] Wieprecht, W.; Möller, D.; Kalaß, D.; Acker, K.; Slemr, F.; Lörzer, J.; Kurtenbach, R.; Rappenglück, B.; Lohrmann, B.; Dubois, R. and G. Lammel
NO_{what} - A Problem for the BERLIOZ Modelling? (Comparison of NO_x and NO_y Measurements by Photolytic Gold and Molybdenum Converters). Posterbeitrag auf dem Loop / BERLIOZ – Workshop, Varese, Italien, 13. – 16. 12. 1999
- [129] Fan, Q. and P.K. Dasgupta
Continuous Automated Determination of Atmospheric Formaldehyde at the Parts Per Trillion Level. *Anal. Chem.* **66**, 551-556 (1994)
- [130] Stutz, J. and U. Platt
Improving Long Path Differential Optical Absorption Spectroscopy with a Quartz-Fibre Mode Mixer. *Appl. Opt.* **36**, 1105-1115 (1997)
- [131] White, J.U.
Long Optical Paths of Large Apertures. *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285-288 (1942)
- [132] Ackermann, R.
Auswirkungen von Kraftfahrzeugemissionen in der urbanen Atmosphäre. Dissertation, Universität Heidelberg, 2000

- [133] Sedlmaier, A.; Schäfer, K.; Becker, K.H.; Brockmann, K.; Heland, J.; Kurtenbach, R.; Lörzer, J. and P. Wiesen
Determination of VOCs in Traffic Exhaust by FTIR Absorption Spectrometry. In: *Environmental Sensing and Applications*. SPIE Proceedings, Vol. 3821 Carleer, M.; Hilton, M.; Lamp, T.; Reuter, R.; Russwurm, G.M.; Schaefer, K.; Weber, K.; Weitkamp, K.; Wolf, J.P. and L. Woppowa (eds.) p. 176-183 (1999)
- [134] U.S. Environmental Protection Agency (EPA)
Recommended Opperting Procedure No. 45: Analysis of Nitrous Oxide from Combustion Sources, Report No. EPA-600/8-90-053 (1990)
- [135] Gram, F.
Time Variations in Traffic and Traffic Emissions. *Sci. Total Environ.* **189/190**, 115-118 (1996)
- [136] Kraftfahrt-Bundesamt
Statistische Mitteilungen des Kraftfahrbundesamtes, Reihe 1, Heft 1, Flensburg (1997)
- [137] Kraftfahrt-Bundesamt
Statistische Mitteilungen des Kraftfahrbundesamtes: Bestand an Personenkraftwagen sowie Kraftomnibussen nach Antriebsarten 1970, 1975, 1980 bis 2000 in Deutschland. Flensburg (2001)
- [138] Kraftfahrt-Bundesamt
Zulassungen von fabrikneuen Personenkraftwagen nach Antriebsarten sowie Kombinationskraftwagen, Allradfahrzeuge und Cabriolets 1960 bis 1999 in den alten Bundesländern und in Deutschland. Flensburg (2001)
- [139] Volkswagen AG
Umweltbericht 2000, Volkswagen AG, Wolfsburg (2001)
- [140] Kraftfahrt-Bundesamt
Pressebericht 2000, Kraftfahrt-Bundesamt, Flensburg (2000)
- [141] OECD (Organisation for Economic Co-Operation and Development)
Estimation of Greenhouse Gas Emissions and Sinks (Final Report). OECD Experts Meeting 18.-21.2.1991, prepared for the IPCC (1991)
- [142] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)
Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Paris: Intergovernmental Panel on Climate Change, United Nations Environment Programme, Organization for Economic Co-Operation and Development, International Energy Agency. (1997)
- [143] Dietzmann, H.E.; Parness, M.A. and R.L. Bradow
Emissions from Trucks by Chassis Version of 1983 Transient Procedure. *Society of Automotive Engineers* (SAE) Paper 801371 (1980)

- [144] Esso GmbH
Energieprognose 1997. Esso Deutschland GmbH, Hamburg (1997), verfügbar unter <http://www.esso.de>
- [145] Deutsche Shell Aktiengesellschaft
Fakten und Argumente, Daten aus der Mineralölwirtschaft. Ausgabe Dez. 1999
- [146] EIA (Energy Information Administration)
International Energy Annual 1999. DOE/EIA-0219(99), Washington, DC, USA (2001)
- [147] Marland, G. and R.M. Rotty
Carbon Dioxide Emissions from Fossil Fuels: A Procedure for Estimation and Results for 1950 – 1982. *Tellus* **36B**, 232-261 (1984)
- [148] Bundesregierung Deutschland
Jahresbericht der Bundesregierung 1999 an das Sekretariat der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen: Treibhausgasinventare für die Bundesrepublik Deutschland für die Jahre 1990 bis 1998. Bonn (1999)
- [149] BP Amoco
BP Amoco Statistical Review of World Energy (2000), verfügbar unter <http://www.bpamoco.com/worldenergy>
- [150] Czepiel, P.; Crill, P. and R. Harriss
Nitrous Oxide Emissions from Municipal Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2352-2356 (1995)
- [151] McMahon, P.B. and K.F. Dennehy
N₂O Emissions from a Nitrogen-Enriched River. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 21-25 (1999)
- [152] Hellebrand, H. J.
Emission of Nitrous Oxide and Other Trace Gases during Composting of Grass and Green Waste. *J. Agri. Eng. Res.* **69**, 365-375 (1998)
- [153] Dentener, F.J. and P.J. Crutzen
A Three-Dimensional Model of the Global Ammonia Cycle. *J. Atmos. Chem.* **19**, 331-369 (1994)
- [154] Park, J. and M.C. Lin
Mass-Spectrometric Determination of Product Branching Probabilities for the NH₂ + NO₂ Reaction at Temperatures between 300 and 990 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 879-883 (1996)
- [155] Moeckli, M. A.; Fierz, M. and M.W. Sigrist
Emission Factors for Ethene and Ammonia from a Tunnel Study with a Photoacoustic Trace Gas Detection System. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2864-2867 (1996)

- [156] Fraser, M.P. and G.R. Cass
Detection of Excess Ammonia Emissions from In-Use Vehicles and the Implications for Fine Particle Control. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1053-1057 (1998)
- [157] Kirchner, M.; Braetigam, S.; Römmelt, H.; Feicht, E. und A. Kettrup
Ammoniakimmissionen aus dem Verkehrsbereich. *Gefahrstoffe* **60**, 383-388 (2000)
- [158] Wiesen, P.; Kleffmann, J.; Kurtenbach, R. and K.H. Becker
Mechanistic Study of the Heterogeneous Conversion of NO₂ into HONO and N₂O on Acid Surfaces. *Faraday Disk.* **100**, 121-127 (1995)
- [159] Kurtenbach, R.; Becker, K.H.; Gomes, J.A.G.; Kleffmann, J.; Lörzer, J.C.; Spittler, M. and P. Wiesen
Investigations of Emissions and Heterogeneous Formation of HONO in a Road Traffic Tunnel. *Atmos. Environ.* **35**, 3385-3394 (2001)
- [160] Kleffmann, J.; Becker, K.H. and P. Wiesen
Heterogeneous NO₂ Conversion Processes on Acid Surfaces: Possible Atmospheric Implications. *Atmos. Environ.* **32**, 2721–2729 (1998)
- [161] DeMore, W.; Sander, S.; Golden, D.; Hampson, R.; Kurylo, M.; Howard, C.; Ravishankara, A.; Kolb, A. and M. Molina
Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratosphere Modelling. *JPL Publication Nr. 12*, 1-278 (1997)
- [162] Siegl, W.O.; Zinbo, M.; Korniski, T.J.; Richert, J.F.O.; Chladek, E.; Paputa Peck, M.C.; Weir, J.E.; Schuetzle, D. and T.E. Jensen
Air Toxics: A Comparison of the Gas- and Particle-Phase Emissions from a High-Emitter Vehicle. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 940581* (1994)
- [163] Heywood, J.B.
Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw-Hill, New York, USA (1988)
- [164] Kraftfahrt-Bundesamt
Statistische Mitteilungen des Kraftfahrbundesamtes, Reihe 1, Heft 1, Flensburg (1999)
- [165] Kraftfahrt-Bundesamt
Statistische Mitteilungen des Kraftfahrbundesamtes, Reihe 1, Heft 1, Flensburg (2000)
- [166] Dreiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Festlegung von Konzentrationswertes - 23. BImSchV) vom 16.12.1996 Bundesgesetzblatt (1996)
- [167] Staehelin, J. und K. Schläpfer
Schlußbericht des Forschungsprojektes: *Erfassung von Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs mittels Messungen im Gubristtunnel*. Bundesamt für Bildung und Wissenschaft, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern, Schweiz (1994)

- [168] Österreichisches Statistisches Zentralamt
Östat 2000, Kraftwagen zur Personenbeförderung in EU-Klassifikation nach Schadstoffausstoßklassen Ende 1999. Österreichisches Statistisches Zentralamt, Wien, Österreich (2000)
- [169] Sjödin, Å.; Loman, G. and G. Omstedt
Long-Term Continuous Measurements of Air Pollutant Concentrations, Meteorology and Traffic on a Rural Motorway and a Model Validation. *Sci. Total Environ.* **146/147**, 365-375 (1994)
- [170] Hilliard, J.C. and R.W. Wheeler
Nitrogen Dioxide in Engine Exhaust. *Society of Automotive Engineers (SAE) Paper* 790691 (1979)
- [171] Clark, N.N.; Nine, R.D.; Daley, J.J.; Atkinson, C.M.; Peerenboom, W.H. and V.A. Suski
Heavy-Duty Truck Emissions: Vehicle Activity, Driving Routes, and NO₂/NO Ratios. In: *Eighth CRC On-Road Vehicle Emissions Workshop*, San Diego, USA, Coordinating Research Council, Atlanta, GA, USA (1998)
- [172] Rodler, J.
Luftschadstoffuntersuchungen mit unterschiedlichen Meßsystemen zur Validierung von Emissions- und Ausbreitungsmodellen. Dissertation Technische Universität Graz (2000)
- [173] Yanowitz, J.; McCormick, R.L. and M.S. Graboski
In-Use Emissions from Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 729-739 (2000)
- [174] Schmitz, T.; Hassel, D. und F.-J. Weber
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Abgas unterschiedlicher Fahrzeugkonzepte. Bericht des Forschungszentrums Jülich Nr. 3646, Jülich (1999)
- [175] Kirchstetter, T.W.; Singer, B.C.; Harley, R.A.; Kendall, G.R. and W. Chan
Impact of Oxygenated Gasoline Use on California Light-Duty Vehicle Emissions. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 661-670 (1996)