

## Originalarbeiten

# Veränderungen des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses in Nordrhein-Westfalen (1984–2004) und mögliche Ursachen

Gerald Fischer, Tina Frohne, Lydia Gerharz, Margit Hildebrandt, Otto Klemm, Katrin Mildenberger, Carsten Nording, Ingo Rehberger, Manuel Schiffer and Christos Stephan Voulkoudis\*

Institut für Landschaftsökologie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Robert-Koch-Str. 26, D-48149 Münster

\* Korrespondenzautor ([Voulkoudis@googlemail.com](mailto:Voulkoudis@googlemail.com))

**DOI:** <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2006.05.118>

### Zusammenfassung

**Ziel und Hintergrund.** In der atmosphärischen Grenzschicht spielen NO und NO<sub>2</sub> und insbesondere deren Verhältnis (NO / NO<sub>2</sub>) wichtige Rollen im Radikalhaushalt. Es gab unterschiedliche Hinweise darauf, dass das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis in Städten in den vergangenen Jahren abgefallen sei. Gerade in dicht besiedelten Gebieten wie dem Bundesland Nordrhein-Westfalen (NRW) kann diese Veränderung somit erhebliche Auswirkungen auf verschiedenste Reaktionen in der Atmosphäre haben. Ziel dieser Untersuchung ist es, eine systematische Veränderung des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses gegebenenfalls nachzuweisen, die Entwicklung des NO<sub>x</sub> in den letzten 1 bis 2 Jahrzehnten an unterschiedlichen Stationen zu beschreiben und die Ursachen für die beobachtete Entwicklung zu ergründen.

**Methoden.** Um Veränderungen im NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis zu bestimmen, wurden die Daten von 11 kontinuierlich arbeitenden Messstationen des Landesumweltamtes NRW mit Zeitreihen, die bis zu 20 Jahre zurückreichen, bearbeitet. Es wurden ländliche Stationen, Stationen im urbanen Hintergrund und stark verkehrsbelastete Stationen untersucht. Unter Berücksichtigung der schnellen Reaktion des Ozons mit NO ließ sich das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis berechnen und bewerten. Es gab klare Hinweise auf das Vorhandensein von Trends, die mit dem nicht-parametrischen Mann-Kendall-Test als statistisch signifikant bestimmt wurden. Die Analyse möglicher Ursachen für Veränderungen des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses konzentrierte sich auf Veränderungen der Globalstrahlung, auf Veränderungen der Formen der atmosphärischen Zirkulation und der Häufigkeiten unterschiedlicher Wetterlagen über Mitteleuropa, auf die Einführung der Katalysatortechnik im Straßenverkehr sowie auf die Entwicklung des atmosphärischen Oxidationspotentials.

**Ergebnisse und Schlussfolgerungen.** Die Testergebnisse zeigen durchgehend eine mit mehr als 95% statistisch signifikante Abnahme des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses bei den verkehrsbelasteten Stationen. Der negative Trend ist auch bei den meisten Tests der städtischen Hintergrundstationen zu erkennen. Die Trendanalyse der ländlichen Hintergrundstation im Eggegebirge erwies sich als problematisch, da die Datengrundlage sehr lückenhaft ist. Regionale Unterschiede in der Entwicklung des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses weisen auf verschiedene Ursachen hin. Für die Verhältnisse in den ländlichen Gebieten sind der Einfluss durch die veränderten Häufigkeiten von Hochdruckwetterlagen sowie die Abnahme der Globalstrahlung entscheidend, während für die

städtischen Stationen der Verkehr eine weitere wichtige Rolle spielt. Der negative Trend der Verkehrsstationen wurde durch die Einführung der Katalysatortechnik verstärkt, die insgesamt zu einer Abnahme der NO<sub>x</sub>-Emissionen geführt hat.

**Empfehlungen und Ausblick.** Die Bedeutung des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses für das Oxidationspotential der Atmosphäre zeigt die Notwendigkeit der Beobachtung dieser Entwicklung. Bisherige Untersuchungen haben eine Abnahme des Gesamt-NO<sub>x</sub> festgestellt, ohne Betrachtung der relativen Entwicklung der beiden Stickoxide zueinander. Durch die Erkenntnisse der lokalen Unterschiede dieses Verhältnisses lässt sich die Quellzuordnung und das Verständnis der in der Atmosphäre ablaufenden Prozesse verbessern.

**Schlagwörter:** Globalstrahlung; Großwetterlage; Katalysator; Lufthygiene; NO / NO<sub>2</sub>; Oxidationspotential; Stickoxide; Stickoxidverhältnis

### Abstract

#### Change of the atmospheric NO / NO<sub>2</sub>-ratio in North Rhine-Westphalia (1984–2004) and possible causes

**Objective and Background.** The nitrogen oxides NO and NO<sub>2</sub> and, in particular, their ratio (NO / NO<sub>2</sub>), play important roles in the radical-system of the atmospheric boundary layer. There were various indications upon a dropping NO / NO<sub>2</sub>-ratio in cities over the last years, however, no proof has been given yet. Especially in densely populated areas such as the federal state of North Rhine-Westphalia (NRW), such a change can have significant influences upon various atmospheric reactions. The objective of this investigation was to prove the existence of a systematic change of the NO / NO<sub>2</sub>-ratio, to describe the development of NO<sub>x</sub> over the past 2 decades at different locations and to determine the causes for this development.

**Methods.** To detect changes of the NO / NO<sub>2</sub>-ratio we processed the data of 11 continuously operating air quality stations of the State Environment Agency (LUA NRW) with time series reaching back up to 20 years. We investigated rural stations, stations in the urban background and heavily traffic influenced locations. It was possible to calculate and assess the NO / NO<sub>2</sub>-ratio under consideration of the fast reaction of ozone with NO. There were clear indications towards existing trends and they could be determined as statistically significant using the non-

parametric Mann-Kendall Test. The analysis of possible causes for the change of the NO / NO<sub>2</sub>-ratio focused upon the change of the global radiation, the change of the patterns of the atmospheric circulation, and the frequency of cyclones and anticyclones meteorological conditions in Central Europe, the introduction of automotive catalytic converters, and the development of the atmospheric oxidation-capacity.

**Results and conclusions.** The results are indicating a decline of the ratio at traffic-influenced stations with a statistical significance over 95%. The negative trend can also be detected at most urban background stations. It was problematic to perform the trend-analysis of the rural background station in the Egge-Mountains because of the fragmentary character of the dataset. Regional differences in the development of the NO / NO<sub>2</sub>-ratio indicate towards various causes. Crucial for the situation at the rural areas are the changed trajectories of cyclones and anticyclones as well as the decline of the atmospheric oxidation-capacity, while the traffic plays another important role at urban stations. The negative trend at the traffic-stations was intensified by the introduction of catalytic converters, which lead to a reduction in emissions of NO<sub>x</sub>.

**Recommendations and prospects.** The significance of the NO / NO<sub>2</sub>-ratio for the oxidation capacity of the atmosphere shows the necessity to further monitor this development. Previous investigations detected a decline in total NO<sub>x</sub> without examining the relative development of the two nitrogen oxides towards each other. Gaining insight into the local differences of this ratio helps to allocate sources and to develop understanding of the atmospheric processes.

**Keywords:** Air quality; automotive catalytic converters; general weather situation; global radiation; nitrogen oxide ratio; nitrogen oxides; NO / NO<sub>2</sub>; oxidation capacity of the atmosphere

## Einleitung

Stickoxide (NO<sub>x</sub>) in der Luft bilden eine Schadstofffamilie mit vielfältigen Auswirkungen auf die Lufthygiene. Sie können direkt toxisch wirken, sie spielen eine zentrale Rolle in der Chemie des Photosmogs und sie sind an Bildung und Wachstum von Partikeln beteiligt. Die Quellen für Stickoxide sind vor allem Verbrennungsprozesse, in Deutschland im Jahr 2002 zu 44,4% der Straßenverkehr (Nationaler Inventarbericht 2005, Umweltbundesamt). Emissionsmindeungsmaßnahmen, vor allem die Einführung des Katalysators für Benzinmotoren, haben Wirkung gezeigt. Die Konzentrationen der Stickoxide nehmen in den Ballungsräumen ab (Prüller & Lenz 2001).

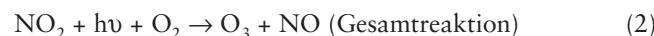
Neben der Betrachtung der Gesamtstickoxidentwicklung ist aber auch das Verhältnis von NO zu NO<sub>2</sub> von Bedeutung. In diesem Verhältnis spiegeln sich wichtige chemische Gleichgewichte und Reaktionen wider, wie z.B. das Verhältnis von OH- zu HO<sub>2</sub>-Radikalen oder die Bildung von Ozon. Eine Veränderung des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses wäre somit ein Indikator für eine Veränderung des chemischen Klimas.

Ziel der durchgeföhrten Untersuchung war es, eine mögliche Veränderung des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses nachzuweisen und mögliche Ursachen für diese Entwicklung vorzustellen und zu diskutieren. Es wurden langjährige Messreihen

von 11 lufthygienischen Messstationen des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen (LUA NRW) untersucht. Das Hauptaugenmerk lag auf der Trendentwicklung des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses innerhalb der letzten 20 Jahre in städtischen Verkehrsgebieten sowie städtischem und ländlichem Hintergrund. Lokale Unterschiede sollen Hinweise auf Ursachen und Auswirkungen der Entwicklung geben.

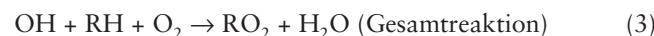
## 1 Hintergrund der Untersuchung

Der NO<sub>x</sub>-Haushalt wird charakterisiert durch verschiedene Reaktionen. Insbesondere sind hier die Reaktionen mit O<sub>3</sub> zu nennen, die in Gl. (1) und (2) dargestellt werden:



hν ist die Strahlungsenergie bei der Frequenz ν, im vorliegenden Fall mit der Wellenlänge λ < 400 nm, so dass Reaktion (2) nur tagsüber ablaufen kann. Die Reaktionen sind schnell, so dass sich in Abhängigkeit vom Strahlungsangebot ein photochemisches Gleichgewicht zwischen NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> einstellt. Gleichzeitig ist die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> die einzige wesentliche Quelle für troposphärische Ozonproduktion (Finlayson-Pitts & Pitts 2000).

Weitere wichtige Reaktionspartner sind flüchtige organische Kohlenwasserstoffverbindungen (volatile organic compounds, VOC, in den Gleichungen als RH bezeichnet). Diese können zusammen mit OH-Radikalen in Gl. (3) Alkylperoxyradikale (RO<sub>2</sub>) bilden, die anschließend gemeinsam mit NO zu NO<sub>2</sub> und Alkyloxyradikalen (RO) reagieren (Gl. (4)).



Da hierbei NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert, ohne dass O<sub>3</sub> verbraucht wird, findet zusammen mit Gl. (2) eine Nettoozonproduktion statt. Des Weiteren bilden OH-Radikale eine wichtige Senke für NO<sub>2</sub> (Gl. (5)).



Die dabei gebildete Salpetersäure ist gut wasserlöslich, adsorbiert an festem Material (z.B. Partikeln) und wird effektiv aus der Atmosphäre ausgewaschen.

Die Konzentrationen von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und VOC sind also eng miteinander verknüpft. Auch OH und HO<sub>2</sub> sind im Reaktionssystem involviert und direkt davon beeinflusst. Wenn sich das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis verändert, ist dies ein klarer Hinweis auf eine Veränderung der gesamten Radikalchemie in der atmosphärischen Grenzschicht.

## 2 Hypothesen

In diesem Kapitel werden vier mögliche Gründe für eine Veränderung des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses vorgestellt.

## 1. Das Oxidationspotential der Atmosphäre hat sich verändert

Die Atmosphäre ist ein oxidierendes Medium. Viele umwelt-relevante Spurengase werden der Atmosphäre durch Oxidationsprozesse entzogen. Änderungen in dieser Oxidationskapazität hätten weitreichende Folgen für die Luftqualität der Troposphäre. OH, NO<sub>3</sub>-Radikale und O<sub>3</sub> sind die weit-aus wichtigsten Oxidationsmittel der Troposphäre (Ebel in Guderian 2000). Für den überwiegenden Teil der nicht-radikalen, gasförmigen Spurenstoffe ist das hochreaktive OH das wichtigste troposphärische Oxidationsmittel (Jacob 2000) und bestimmt damit im Wesentlichen die Oxidationskapazität der Atmosphäre (Berresheim et al. 1999, Prinn 2003). Es trägt somit wesentlich zur Reinigung der Atmosphäre bei. Es wird allerdings erwartet, dass sich seine Konzentrationen in Zukunft verringern (Graedel & Crutzen 1989 in Crutzen 1990). Die Hauptquelle für OH in der Troposphäre ist die Photolyse von O<sub>3</sub> (Jacob 2000, Prinn 2003). Hierbei wird UV-Strahlung mit Wellenlängen  $\lambda < 310$  nm absorbiert, wobei zunächst Sauerstoffatome in einen angeregten Zustand höherer Energie versetzt werden, gefolgt von einer Reaktion mit Wasserdampf (Seinfeld & Pandis 1998). Die zweite signifikante Quelle für OH ist die Reaktion von NO mit HO<sub>2</sub>. Die wichtigsten Senken für OH sind in der Troposphäre Reaktionen mit CO, CH<sub>4</sub>, VOC (s. Gl. (3)) und schließlich NO<sub>2</sub> (s. Gl. (5)).

Die OH-Konzentration der Troposphäre kann herabgesetzt werden durch eine Veränderung der klimatischen Rahmenbedingungen (z.B. Bewölkungszunahme, Verstärkung der stratosphärischen Ozonschicht etc.) oder durch eine Herabsetzung der NO-Emissionen (Prinn 2003). Die resultierenden Auswirkungen auf das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis sind allerdings nicht eindeutig. Einerseits reduziert sich mit abnehmendem OH die NO<sub>2</sub>-Senke (s. Gl. (5)), was zumindest bei hohen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen zu einer Abnahme des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses führen könnte. Andererseits reduziert sich auch die Quelle für RO<sub>2</sub> (s. Gl. (3)) und damit die Produktion von NO<sub>2</sub> (s. Gl. (4)), was zu einem höheren NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis führen würde.

## 2. Durch den Klimawandel verändern sich die Formen der atmosphärischen Zirkulation und die Häufigkeiten unterschiedlicher Wetterlagen und dadurch die O<sub>3</sub> Konzentration

Sommerliche Hochdruckwetterlagen weisen im Mittel einen geringeren Wolken-Bedeckungsgrad auf und haben deshalb größere Tagessummen der Globalstrahlung als zyklonale Wetterlagen. Eine Zunahme der Häufigkeit von Hochdruckwetterlagen wirkt sich indirekt auf den Ozongehalt in der Troposphäre aus: Bei geringeren Windgeschwindigkeiten findet weniger Durchmischung in der atmosphärischen Grenzschicht statt und es kann regional zu erhöhter Ozonproduktion und -anreicherung kommen. Des Weiteren erhöht sich die photochemische Aktivität in der Grenzschicht durch das höhere Strahlungsangebot und es kann mehr Ozon gebildet werden. Wenn mehr Ozon in der Troposphäre vorhanden ist, wird NO vermehrt zu NO<sub>2</sub> umgewandelt (s. Gl. (1)). Somit wird das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis kleiner. Daraus folgt die Hypothese, dass durch eine Zunahme von Hochdruckwetterlagen das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis abnehmen müsste.

## 3. Die Globalstrahlung nimmt in Nordrhein-Westfalen ab

Die Globalstrahlung wirkt auf den Stickoxidkreislauf ein. Durch die Sonnenstrahlung wird NO<sub>2</sub> photolysiert und NO gebildet (s. Gl. (2)). Nimmt die Globalstrahlung langfristig ab, so muss das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis abnehmen, da weniger NO<sub>2</sub> photolytisch gespalten wird und sich somit das Gleichgewicht zwischen NO und NO<sub>2</sub> zu Gunsten von NO<sub>2</sub> verschiebt.

## 4. Die Kfz-Katalysatoren und ihre Weiterentwicklung beeinflussen auch das Verhältnis von NO zu NO<sub>2</sub>

NO<sub>x</sub> ist ein Nebenprodukt der Verbrennungsprozesse von Benzin und Diesel unter hohen Temperaturen und hohen Drücken. Primär wird NO<sub>x</sub> bei dieser Verbrennung als NO ausgestoßen (Goralski & Schneider 2002). Die Katalysatortechnik für Benzинmotoren wurde eingeführt, um die NO<sub>x</sub>, CO- und VOC-Emissionen zu reduzieren. Da im Katalysator NO zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> umgesetzt wird, wird durch die Einführung des Katalysators zunächst die NO-Emission vermindert. Bei gegebenem Angebot von Strahlung und Ozon aus der Umgebungsluft wird durch den Katalysator folglich nicht nur die Gesamtemission an NO<sub>x</sub> reduziert, sondern auch das photochemische Gleichgewicht (s. Gl. (1) und (2)) verschoben, so dass das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis abnimmt.

"Weitere mögliche Einflussfaktoren wie die Veränderung der Ozondeposition, die sich als Folge der klimatischen Randbedingungen geändert haben könnte, werden nicht verfolgt. Es gibt für derartige Ansätze keine Daten. Wir schätzen diesen Einfluss allerdings als vernachlässigbar ein."

## 3 Methodik

### 3.1 Datengrundlage und -aufbereitung

Vom Landesumweltamt NRW wurden im Februar 2005 Immissionskonzentrationen von 11 Messstationen bereitgestellt. Die Qualitätskontrolle der Daten wurde gemäß VDI-Standards vom Landesumweltamt NRW vorgenommen. Vier dieser Stationen sind an stark verkehrsbelasteten Standorten in Düsseldorf, Hagen und Essen. Sechs weitere Stationen charakterisieren den städtischen Hintergrund, d.h. sie repräsentieren dicht besiedelte, aber nicht von nahe gelegenen Hauptstraßen beeinflusste Standorte in den Städten Düsseldorf, Schwerte, Unna und Essen. Schließlich steht die Station im Eggegebirge für den regionalen Hintergrund ohne direkten Einfluss aus Siedlungen, Industrie oder Verkehr (Abb. 1). Für die Untersuchungen wurde aus jeder Kategorie eine Station ausgewählt. Die Auswahl erfolgte an Hand der Länge der Datenreihen einer Verkehrs- und zugehöriger städtischer Hintergrundstation. Alle Datenreihen wurden bis einschließlich 31.12.2004 ausgewertet.

Repräsentativ für eine stark verkehrsbelastete Station ist VDDF in der Heinrichstraße in Düsseldorf. Die Messreihen reichen bis 1990 zurück und enthalten NO und NO<sub>2</sub>. Die Messstation liegt auf einer Fußgängerinsel in direkter Nähe zu mehreren viel befahrenen Stadt- und Bundesstraßen sowie einer Autobahn.

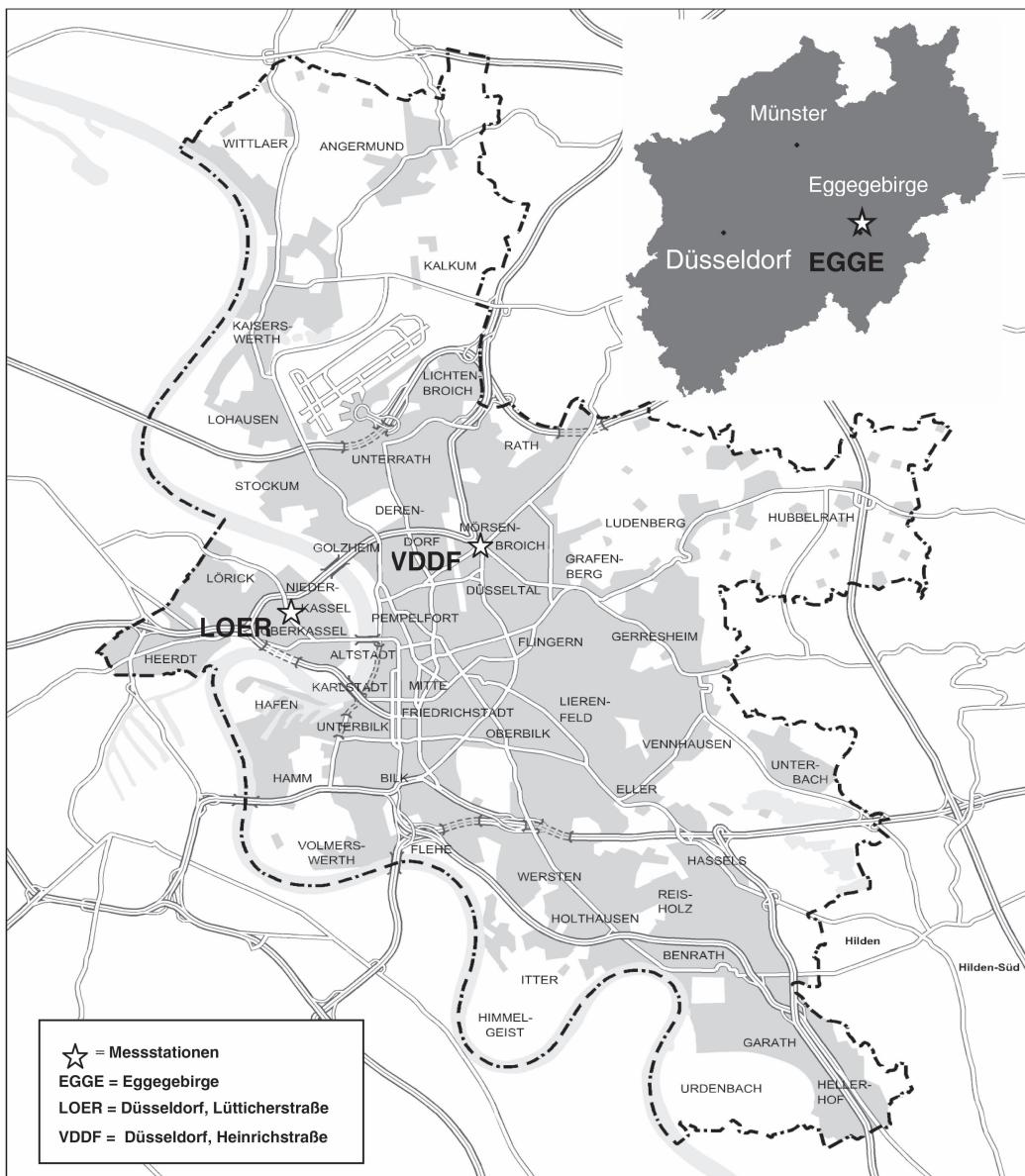


Abb. 1: Darstellung der Messstationen in NRW und Düsseldorf

Die Werte des städtischen Hintergrunds in Düsseldorf liefert die Station LOER im Stadtteil Lörick. Seit 1984 liegen durchgängige Messreihen zu NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> vor. Im Umkreis von 3 km finden sich Industrieanlagen und Start- bzw. Landebahnen des Flughafens Düsseldorf.

Die Station EGGE im Eggegebirge ist eine ländliche Hintergrundstation. Sie liegt an einem abgeholtzen Hang und enthält unter anderem NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und Strahlungswerte seit 1984.

Für jede Station wurden unter der Nachweisgrenze der Messgeräte liegende Messwerte gekennzeichnet und aus der weiteren Betrachtung herausgenommen. Die Berechnung des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses erfolgte zunächst für die vorliegenden Halbstundenwerte. Zusätzlich wurde je eine weitere Datenreihe produziert, in der alle diejenigen NO / NO<sub>2</sub>-Werte entfernt wurden, bei denen gleichzeitig O<sub>3</sub> unter der Nachweisgrenze war. Wenn sehr wenig O<sub>3</sub> in der Luft vor-

handen war, wird dies in der Regel auf Grund seiner Reaktion mit NO geschehen sein (s. Gl. 1). Wenn in einer solchen Situation weiteres NO in die entsprechende Luftmasse emittiert wird, wird NO unverhältnismäßig hoch ansteigen. So mit wäre das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis nicht mehr im Sinne des photochemischen Gleichgewichts interpretierbar. Diese über geringe O<sub>3</sub>-Werte gefilterten Messreihen werden im Folgenden mit 'O<sub>3</sub>-gefiltert' bezeichnet. Für das Verhältnis wurden Tages-, Monats- und Jahresquantile gebildet, jeweils für 50% (Median) und 95%.

### 3.2 Statistik und Hypothesentests

Für die Ermittlung der Trends, wurde der parameterfreie Mann-Kendall-Test ausgewählt, da keine Normalverteilung für das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis vorliegt und der Test darüber hinaus Fehlwerte zulässt. Es werden nacheinander die Wer-

te mit jedem folgenden verglichen und anschließend die Anzahl der positiven, negativen und gleichen Wertevergleiche zur Mann-Kendall-Zahl S addiert. Mit Hilfe von S und der Varianz von S lässt sich die Testgröße Z berechnen, die anschließend gegen eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% geprüft wird. Der Mann-Kendall-Test erlaubt keine Regression zur Trendstärkenberechnung, da er für nicht normal verteilte Daten gilt.

Um zu testen, ob die Globalstrahlung von 1984 bis 2004 in Nordrhein-Westfalen abgenommen oder zugenommen hat, wurde mit den Daten der Station im Eggegebirge des Landesumweltamtes NRW eine Trendanalyse der Globalstrahlung durchgeführt. Hierzu wurde ebenfalls der Mann-Kendall-Test verwendet. Zunächst wurde die Globalstrahlung normiert ( $G/G_0$ ), um die Tages- und Jahrestrends und die Abhängigkeit vom Sonnenstand zu eliminieren. Es wurden nur Sonnenstände  $> 10^\circ$  betrachtet und die gemessene Strahlung wurde durch die Strahlung einer reinen Rayleigh-Atmosphäre, errechnet mit Gl. (6) (VDI 3789, 1994), geteilt.

$$G_0 = 0,84 \cdot I_0 \cdot \sin \gamma \cdot e^{-0,027 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{T_L} / \sin \gamma} \quad (6)$$

wobei

$I_0$  = Solarkonstante, 1376 W/m<sup>2</sup>

$\gamma$  = Sonnenhöhe

p = aktueller Luftdruck

$p_0$  = Luftdruck unter Standartnormalbedingungen, 1013.25 hPa

$T_L$  = Linke Trübefaktor (VDI 3789, 1994)

Anschließend wurden die Monatsmittelwerte der normierten Globalstrahlung getestet.

Um die Entwicklung der Konzentration der OH-Radikale und damit das Oxidationspotential der Atmosphäre zu untersuchen, wurde zunächst aus den Daten der Globalstrahlung der Messstation EGGE und einer einfachen Regressionsannahme (nach Klör 2002) die Photolyserate des O<sub>3</sub> abge-

schätzt. Aus dieser und den O<sub>3</sub>-Werten wurde mit den Gl. (7) und (8) die Produktion der OH-Radikale abgeschätzt.



Darin sind die Parameter Temperatur, Luftdruck und Ozonkonzentration sowie die kinetischen Parameter nach Stockwell (1997) eingeflossen. Das Ergebnis war eine Schätzung der Produktionsrate für OH-Radikale, die anschließend ebenfalls einer Trendanalyse mit Hilfe des Mann-Kendall-Testes unterworfen wurde.

Zur weitergehenden Untersuchung wurden auch für die Gesamtstickoxide (NO<sub>x</sub>) und O<sub>3</sub> Trendanalysen durchgeführt. Für die Monats- und Jahres- 50%- und 95%-Quantile wurde der Trend mit Hilfe des Mann-Kendall-Tests ermittelt. Da für diese Werte eine Normalverteilung zu erwarten ist, wurde mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test (Literaturwerte aus Lilliefors 1967, Madansky 1988, Zöfel 1992) daraufhin getestet und anschließend, bei vorliegender Normalverteilung, eine Trendstärkenberechnung mit Hilfe einer Regression durchgeführt. Auf Grund unterschiedlich weit zurückreichender Messreihen wurde, um Vergleichbarkeit zu erreichen, die Trendstärkenberechnung auf die letzten 10 Jahre (1995–2004) beschränkt.

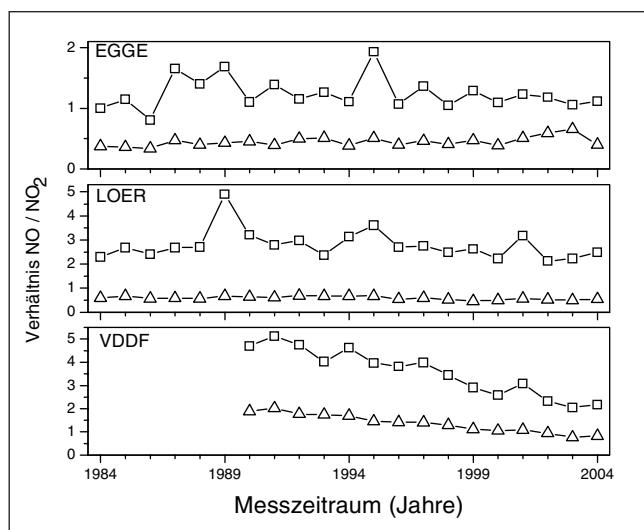
#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse des Mann-Kendall-Tests sind in Tab. 1 dargestellt. Die meisten Testergebnisse zeigen einen Trend mit hoher statistischer Wahrscheinlichkeit. Es fällt auf, dass die Tagesquantile durchgängig signifikant getestet wurden. Bei der Untersuchung lässt sich vermuten, dass der Mann-Kendall-Test bei höherer Datenmenge eher zur Akzeptanz der Nullhypothese und einer hohen statistischen Wahrscheinlichkeit neigt. Aus diesem Grund werden nachfolgend auch die Jahres- und Monatsquantile betrachtet.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Trendanalyse des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses an den Stationen EGGE (Egge-Gebirge), LOER (Düsseldorf – Lörick) und VDFF (Düsseldorf Heinrichstraße) mit Hilfe des Mann-Kendall-Tests

Untersuchungszeitraum	Station	ohne O <sub>3</sub> -Korrektur <sup>a</sup>									
		Jahresquantile				Monatsquantile				Tagesquantile	
		95%		50%		95%		50%		95%	
1984–2004	EGGE	kein Trend	positiv	0.99	kein Trend	positiv	>0.99	positiv	>0.99	Positiv	>0.99
1984–2004	LOER	kein Trend	negativ	0.99	negativ	>0.99	negativ	>0.99	negativ	>0.99	Negativ
1990–2004	VDFF	negativ	>0.99	negativ	>0.99	negativ	>0.99	negativ	>0.99	Negativ	>0.99
Untersuchungszeitraum	Station	mit O <sub>3</sub> -Korrektur <sup>a</sup>									
		Jahresquantile				Monatsquantile				Tagesquantile	
		95%		50%		95%		50%		95%	
1984–2004	EGGE	kein Trend	positiv	>0.99	kein Trend	positiv	>0.99	positiv	>0.99	positiv	>0.99
1984–2004	LOER	kein Trend	kein Trend	negativ	>0.99	negativ	0.99	negativ	>0.99	negativ	>0.99
1990–2004	VDFF	negativ	>0.99	negativ	>0.99	negativ	>0.99	negativ	>0.99	negativ	>0.99

<sup>a</sup> bei der O<sub>3</sub>-Korrektur wurden das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis nicht berechnet, wenn O<sub>3</sub>-Werte nicht vorliegen oder unter der Nachweisgrenze liegen



**Abb. 2:** Jahresquantile des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses der Stationen EGGE, LOER und VDDF (ohne O<sub>3</sub>-Korrektur), 4-Eck-Symbole stehen für das 95% - Quantil, Dreiecke für das 50% - Quantil (Median)

Die O<sub>3</sub>-gefilterten Datenreihen, die für den städtischen Hintergrund LOER und den ländlichen Hintergrund in EGGE vorliegen, zeigen keine deutliche Abweichung zu den NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnissen ohne O<sub>3</sub> Korrektur. Da außerdem für VDDF keine Ozondaten vorliegen, wird im Folgenden nur noch auf die ungefilterten Ergebnisse eingegangen, da die Vermutung eines großen Einflusses durch niedrige O<sub>3</sub> Werte nicht bestätigt wurde.

**Abb. 2** verdeutlicht die Ergebnisse des Mann-Kendall-Tests aus Tab. 1. Die Verkehrsstation VDDF zeigt einen sehr markanten negativen Trend, der in allen Quantilen gegen eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% statistisch signifikant ist. Der städtische Hintergrund (LOER) zeigt ebenfalls einen negativen Trend, der allerdings in den Jahresquantilen nicht immer signifikant ist. Im Vergleich zu VDDF ist der Trend nicht so stark ausgeprägt, aber auch negativ.

Beim ländlichen Hintergrund in EGGE dagegen zeigt sich bis auf die 95% Monats- und Jahresquantile ein statistisch signifikanter, positiver Trend des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses. In der Grafik lässt sich dieser für die Jahresmedianen erkennen. Hier muss erwähnt werden, dass die NO Werte in dieser ländlichen Umgebung erwartungsgemäß sehr niedrig sind und somit oft unter der Nachweisgrenze liegen. Etwa 90% der NO Messwerte und dementsprechend des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses lagen nicht vor. Obwohl die Datenvollständig-

keit die Aussagekraft der Trends in EGGE deutlich einschränkt, zeigt sich doch insgesamt ein klares Bild für die NO / NO<sub>2</sub>-Trends. Sie sind am stärksten ausgeprägt in der Verkehrsstation, gefolgt vom städtischen Hintergrund. Schließlich zeigt die ländliche Station EGGE einen positiven bzw. nicht signifikanten Trend. Der Vergleich der Trends von verkehrsgeprägt über städtischen Hintergrund zu ländlichem Hintergrund lässt einen kontinuierlich nachlassenden Einfluss durch den Verkehr erkennen.

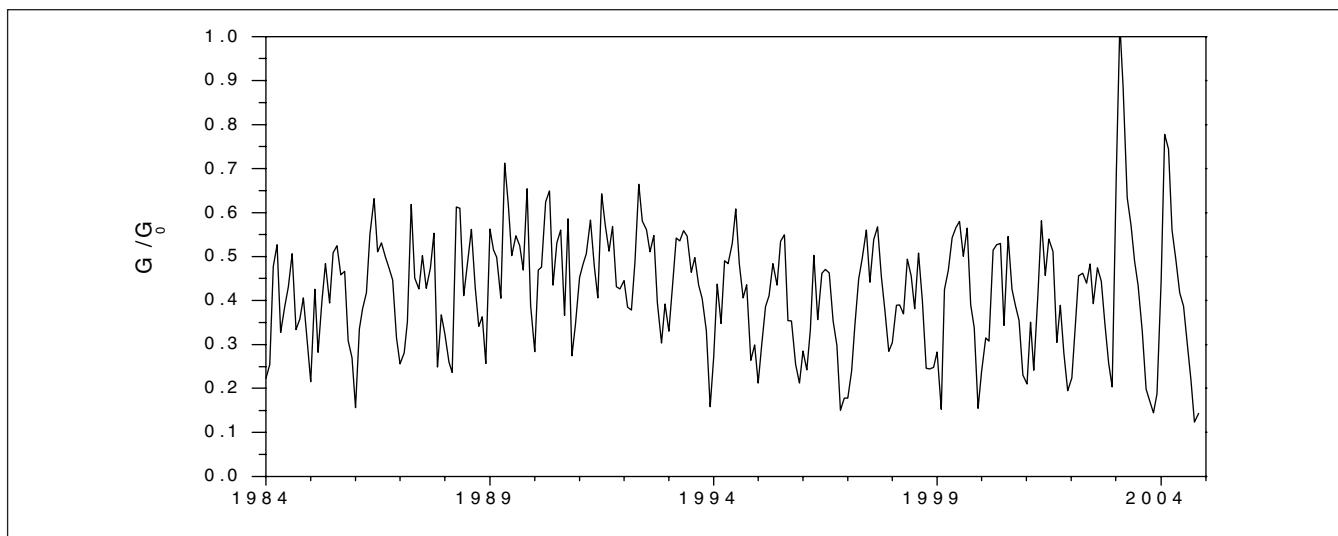
Dies wird unterstützt durch die Ergebnisse der NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub>-Untersuchung in Tab. 2. Die Abnahme des NO<sub>x</sub> ist bei VDDF am stärksten und hauptsächlich auf den Verkehr und die Katalysatorverbreitung zurückzuführen.

Ein möglicher Grund für das Abnehmen des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses ist die Veränderung der Formen der atmosphärischen Zirkulation und die Häufigkeiten unterschiedlicher Wetterlagen. Von 1975 bis 2000 wurde eine Zunahme von Westwetterlagen beobachtet (Bissolli 1999). Analysen des Deutschen Wetterdienstes ([www.dwd.de](http://www.dwd.de) 2006) zeigen eine Zunahme südöstlicher und nordöstlicher Anströmung in Deutschland für die Monate Juli und August, was zu einer Zunahme von Hochdruckwetterlagen führt. Auch der North Atlantic Oscillation Index (Malberg 2002) wird immer stärker positiv. Durch die damit verbundene Zunahme von Hochdruckwetterlagen wird der Ozongehalt der Troposphäre indirekt beeinflusst (Kap.2).

Durch erhöhten Ozongehalt in der Troposphäre wird mehr NO zu NO<sub>2</sub> umgewandelt, so dass mehr NO<sub>2</sub> vorhanden ist und das Verhältnis von NO zu NO<sub>2</sub> kleiner wird. Dieser Argumentation folgend sollte auch für das Eggegebirge ein positiver Trend für O<sub>3</sub> und ein entsprechend negativer für das Verhältnis NO / NO<sub>2</sub> zu finden sein. Beide Erwartungen können nicht eindeutig bestätigt werden, da die Testergebnisse des Ozontrends im Eggegebirge keinen Trend bei den Jahresmedianen und -95%-Quantilen zeigen und das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis einen positiven Trend aufweist. Somit bleibt zumindest für das Eggegebirge die Situation uneindeutig. Es wurde aber an anderen vergleichbaren Mittelgebirgsstationen wie im Fichtelgebirge eine Zunahme des Ozons beobachtet (Klemm 2004). Bei der städtischen Hintergrundstation in Düsseldorf ist in Tab. 2 ein positiver Trend des Ozons zu beobachten und entspricht den Erwartungen aus der Veränderung der Formen der atmosphärischen Zirkulation. Von 1995 bis 2004 nimmt der Ozongehalt (Median) um 0,11 µg m<sup>-3</sup>a<sup>-1</sup> zu. Überregionale Ereignisse, wie die Veränderung der Häufigkeit von Hoch- und Tiefdruckwetter-

**Tabelle 2:** Ergebnisse des Mann-Kendall-Test und der Trendstärkenberechnung für NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub>

Jahres-Quantile	EGGE		LOER		VDDF	
	statistische Sicherheit des Trends	Trendstärke [µg m <sup>-3</sup> a <sup>-1</sup> ] (1995–2004)	statistische Sicherheit des Trends	Trendstärke [µg m <sup>-3</sup> a <sup>-1</sup> ] (1995–2004)	statistische Sicherheit des Trends	Trendstärke [µg m <sup>-3</sup> a <sup>-1</sup> ] (1995–2004)
NO <sub>x</sub> 50%	kein Trend		negativ >0.99	-0,52	negativ >0.99	-5,64
NO <sub>x</sub> 95%	negativ >0.99	-4,03	negativ >0.99	-2,48	negativ >0.99	-11,21
O <sub>3</sub> 50%	kein Trend		positiv >0.99	0,11	-	-
O <sub>3</sub> 95%	kein Trend		kein Trend		-	-



**Abb. 3:** Monatsmittelwerte der normierten Globalstrahlung im Eggegebirge von 1984–2004

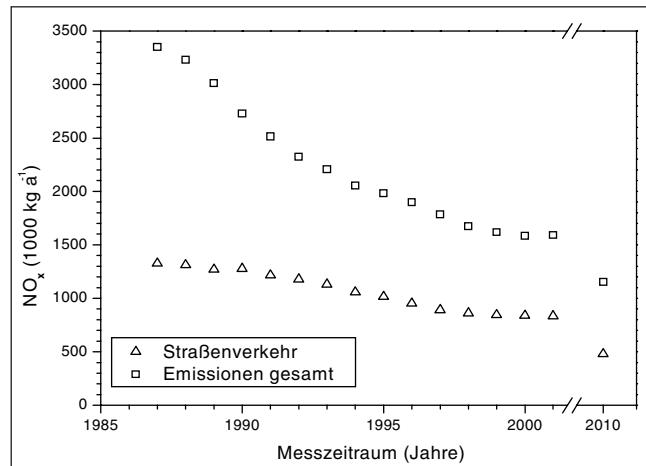
lagen, können also nicht alleine für die Abnahme des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses herangezogen werden. Es ist deutlich erkennbar, dass lokale Effekte, wie der Verkehrseinfluss, die Abnahme des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses bestimmen.

Die Monatsmittelwerte der normierten Globalstrahlung haben im Eggegebirge von 1984 bis 2004 mit einer statistischen Sicherheit von 96% abgenommen. In Abb. 3 sind die Monatsmittelwerte graphisch dargestellt. Da NO<sub>2</sub> durch Strahlung gespalten wird, ist durch die langfristige Abnahme der Globalstrahlung auch eine Abnahme des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses zu erwarten.

Des Weiteren ergibt die Trend-Analyse der OH-Produktionsrate an der ländlichen Station EGGE mit dem Mann-Kendall-Test für alle Quantile einen positiven Trend, der jedoch statistisch nicht signifikant ist. Somit kann der Einfluss der Photolyserate auf das Oxidationspotential nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

Da sich durch die bisherigen Hypothesen nur regionale Änderungen des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses erklären lassen, ist für die Erklärung der lokalen Unterschiede, zwischen Verkehrsstation und ländlichem Hintergrund, vor allem der Straßenverkehr heranzuziehen. Der Straßenverkehr emittiert 44,4% der NO<sub>x</sub>-Emissionen in Deutschland (Jahr 2002, Nationaler Inventarbericht 2005, Umweltbundesamt) und steht somit mit deutlichem Abstand im Vordergrund. Seit den 1980er Jahren ist ein signifikanter Rückgang der NO<sub>x</sub>-Emissionen trotz stetig steigendem Verkehrsaufkommen zu verzeichnen (Abb. 4). Für NRW gab es für NO<sub>x</sub> eine Abnahme der Kraftfahrzeugemissionen um 9,9% (1996/1997–1999/2000, Landesumweltamt NRW 2005). Dies ist auf die Einführung der Katalysatorenrentechnik sowie die verbesserten Wirkungsgrade der Kfz-Motoren zurückzuführen. Abb. 5 zeigt den anhaltenden Anstieg der Kraftfahrzeuge mit eingebautem Katalysator.

Daraus lässt sich erkennen, dass die Einflussnahme der Katalysatorenrentechnik auf die Verkehrsemissionen stetig steigend verlief und somit zu einer kontinuierlichen Abnahme der NO-Emissionen aus dem Straßenverkehr geführt hat.



**Abb. 4:** Entwicklung der NO<sub>x</sub>-Emissionen in Deutschland für die NO<sub>x</sub>-Gesamtemissionen und den Straßenverkehr (Daten für 2010 sind Prognosen der Europäischen Kommission)

Es wird außerdem deutlich, dass bald ein Maximum in der Verbreitung von Katalysatoren erreicht ist. Eine weitere Reduzierung der Emissionen ist somit hauptsächlich durch eine Verbesserung der Effizienz der NO<sub>x</sub>-Reduktion sowie einer allgemeinen Verkehrs-Reduktion möglich. Der Rückgang der Emissionen bildet sich durch die resultierende Abnahme der gemessenen NO<sub>x</sub>-Immissionskonzentrationen ab (s. Tab. 2).

Durch reduzierte NO-Emissionen wird auch das photochemische Gleichgewicht verschoben, so dass das NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnis abnimmt.

Die Verkehrsstation VDDF in Düsseldorf beginnt mit seinem Messzeitraum zum Zeitpunkt der flächendeckenden Einführung von Katalysatoren, deshalb kann hier leider kein Vergleich mit dem Zeitraum davor erfolgen. Es ist jedoch eindeutig ein Trend zur Abnahme des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses zu erkennen, der nicht oder zumindest nicht in solcher Stärke an anderen Stationen zu erkennen ist. Dieser

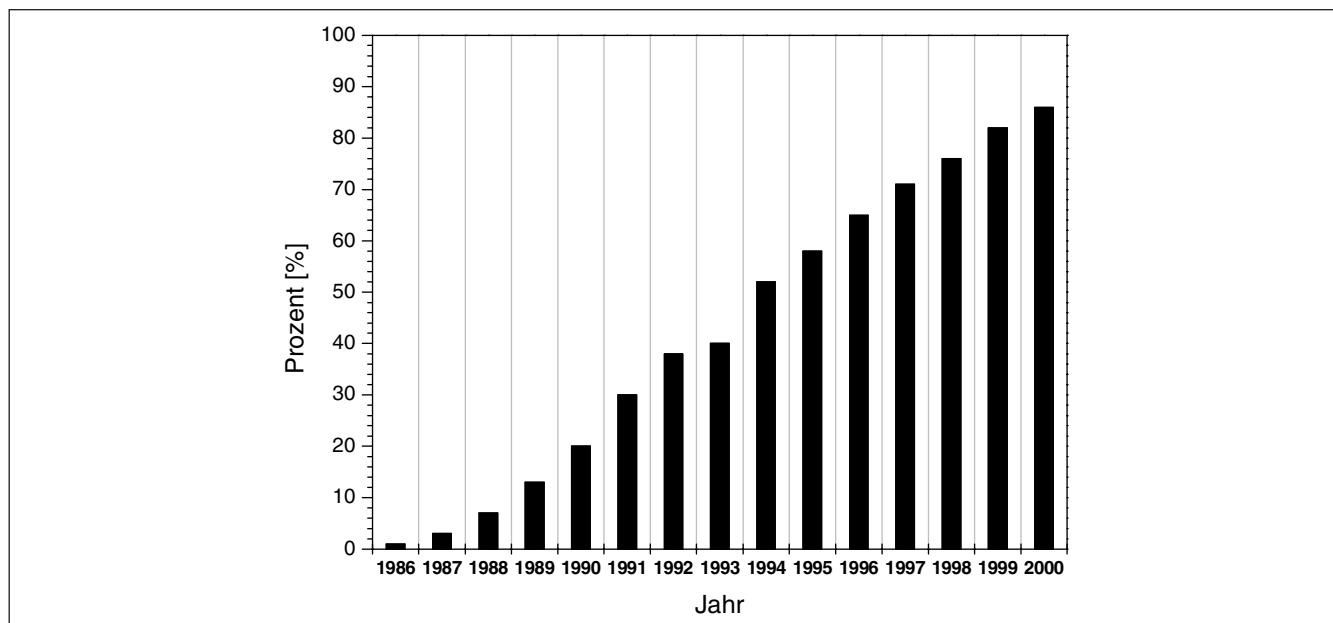


Abb. 5: Bestandsentwicklung des Katalysatorausstattungsgrades der Kraftfahrzeuge in Deutschland (Koller 2004)

Trend kann zurückgeführt werden auf die geänderten Emissionsbedingungen, die mit der Einführung emissionsreduzierender Technologien einhergingen.

Es ist zu erwarten, dass sich die Emissionen dieser wichtigsten Emittentengruppe auch in Zukunft weiter verringern wird. Nach gesetzlicher Vorgabe (Richtlinie 98/69/EG und 1999/96/EG des Europäischen Parlaments und des Rates) muss eine Emissionsreduzierung von 31% im Zeitraum 2000–2010 erfolgen, wovon ein großer Teil durch Reduktion im Straßenverkehr zu erzielen ist.

## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die signifikante Abnahme des NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses und die Änderung der lufthygienischen Situation in NRW kann in erster Linie auf eine starke Abhängigkeit vom Verkehr zurückgeführt werden. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen des Straßenverkehrs wurden nachweislich durch Katalysatoren und die oben genannten weitergehenden Richtlinien innerhalb des betrachteten Zeitraums von 15 bis 20 Jahren reduziert. Dagegen nehmen beim Ozon die Spitzenwerte ab und die Hintergrundbelastung zu, was durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt wird (vgl. Klemm 2004).

Neben dem Verkehr sind Einflüsse des Klimawandels auf das Oxidationspotential der Atmosphäre, der Häufigkeit von Hochdruckwetterlagen und der abnehmenden Globalstrahlung erkennbar.

Die Auswirkungen des kleiner werdenden NO / NO<sub>2</sub>-Verhältnisses auf das photochemische System sind durch die Komplexität des Systems schwer vorherzusagen. Es sind starke Einwirkungen auf die Radikalchemie und auf die Konzentration sowie Reaktivität der Komponenten zu erwarten. Hierbei ist der Einfluss des Verkehrs besonders wichtig und sollte weiter betrachtet werden. Es zeigt sich wie vielfältig die Zusammenhänge in der Lufthygiene sind und wie

wichtig die Untersuchung der Auswirkungen durch anthropogene Einflüsse ist.

Für den abnehmenden Trend des Verhältnisses von NO zu NO<sub>2</sub> ist des Weiteren keine Wende in Sicht und es bleibt auf Grund seiner weitreichenden Bedeutung im atmosphärischen Radikalhaushalt eine wichtige Einflussgröße. Demnach ist umfassendes Monitoring in Zukunft weiterhin unerlässlich, um die Auswirkungen dieser Änderungen auf die Reaktivität der Luftmassen in der atmosphärischen Grenzschicht zu erfassen und besser zu verstehen.

**Danksagung.** Wir bedanken uns sehr herzlich beim Landesumweltamt NRW für die Bereitstellung der Messdaten.

## Literatur

- Berresheim H, Elste T, Plass-Dülmer C, Eisele FL, Tanner DJ (1999): Chemical ionization mass spectrometer for long term measurements of atmospheric OH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. International Journal of Mass Spectrometry 202 (2000) 91–109
- Bissolli P (1999): Kommen Westwetterlagen häufiger vor als früher? Deutscher Wetterdienst (1999): Klimastatusbericht 1999. Deutscher Wetterdienst, Offenbach, 42–47
- Crutzen PJ (Hrsg) (1990): Atmosphäre, Klima, Umwelt. Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg
- Deutscher Wetterdienst (2006): Langzeitrends der Anströmrichtungen der objektiven Wetterlagenklassifikation des Deutschen Wetterdienstes 1979–2005. <[http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/prod\\_monitoring/wlk/abfrage\\_wlkgrafik.htm](http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/prod_monitoring/wlk/abfrage_wlkgrafik.htm)>
- Europäisches Parlament und Rat (1998): Richtlinie 98/69/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen und zu Änderung der Richtlinie 70/220/EWG des Rates
- Europäisches Parlament und Rat (1999): Richtlinie 1999/96/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Dezember 1999 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luft-

- verunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Erdgas oder Flüssiggas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 88/77/EWG des Rates
- Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN Jr (2000): Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, San Diego, London
- Gilbert RO (1987): Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring. Van Nostrand Reinhold, New York
- Goralski CT Jr, Schneider WF (2002): Analysis of the thermodynamic feasibility of NO<sub>x</sub> decomposition catalysis to meet next generation vehicle NO<sub>x</sub> emission standards. Applied Catalysis B: Environmental 37, 263–277
- Guderian R (Hrsg) (2000): Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie. Bd. 1A: Atmosphäre: Anthropogene und biogene Emissionen, Photochemie der Troposphäre, Chemie der Stratosphäre und Ozonabbau. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Klemm O (2004): Trace Gases and Particles in the Atmospheric Boundary Layer at the Waldstein Site: Present State and Historic Trends. In: Matzner E (Hrsg), Biogeochemistry of Forested Catchments in a Changing Environment. Springer-Verlag, Heidelberg, Kap. 3
- Klörl C (2002): Spektral- und Filterradiometrie zur Analyse von Photolysefrequenzen atmosphärischer Spurengase am Standort 'Waldstein' im Fichtelgebirge. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth
- Koller U (2004): Katalysatoren in Kraftfahrzeugen – Freund oder Feind für Umwelt und Gesundheit? GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
- Jacob DJ (2000): The oxidizing power of the atmosphere. In: Potter T, Coleman B, Fishman J (Hrsg) (2003), Handbook of Weather, Climate and Water. John Wiley & Sons, New Jersey, pp 29–46
- Landesumweltamt NRW (2005): Emissionskataster Luft 1996–2000. <<http://www.gis.nrw.de/ims/ekatsmall/viewer.htm>>
- Lilliefors H (1967): On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. Am Statist Assoc J 2, 399–402
- Madansky A (1988): Prescriptions for Working Statisticians (Springer Texts in Statistics). Springer-Verlag, New York
- Malberg H (2002): Meteorologie und Klimatologie. Eine Einführung. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Prinn RG (2003): The Cleansing Capacity of the Atmosphere. Annual Review of Environment and Resources 28, 29–57
- Prüller S, Lenz HP (2001): Der Einfluss von Euro 4 + 5 (NFZ) auf die Emissionsentwicklung des Straßenverkehrs in Deutschland – Realistische Möglichkeiten und staatliche Forderungen. 10. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorenmechanik
- Seinfeld JH, Pandis SN (1998): Atmospheric Chemistry and Physics – From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, New York
- Stockwell WR (1997): A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. Journal of geophysical Research 102 (NO.D22) 25, 847–25, 879
- Umweltbundesamt (2005): Deutsches Treibhausgasinventar 1990–2003. Nationaler Inventarbericht 2005 – Berichterstattung unter der Klimarahmenkonventionen der Vereinten Nationen
- VDI-Richtlinie 3789 (1994): Blatt 2. Umweltmeteorologie. Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre und Oberfläche Berechnung der kurz- und langwelligen Strahlung. VDI Düsseldorf
- Zöfel P (1992): Statistik in der Praxis. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena

### Weiterführende Literatur

- Helmers E (2006): Die Kosten des Dieselbooms – Eine Übersicht. UWSF – Z Umweltchem Ökotox 18 (1) 30–36, Online unter <DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2006.01.115>>
- Senger S, Werner DJG (1999): NO<sub>x</sub>- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen. Korrelationen zu Straßenverkehrsdaten und Raumordnungsparametern. UWSF – Z Umweltchem Ökotox 11 (6) 329–334
- Senger S, Werner DJG (1999): Verteilung und Abnahme von bodennahem Ozon in städtischen und ländlichen Regionen. UWSF – Z Umweltchem Ökotox 11 (5) 253–259
- Senger S (2000): Abschätzung der Reduzierung der Luftschatstoffkonzentrationen bis zum Jahre 2010 nach Vorgaben des UN ECE Protokolls von Göteborg vom 1. Dezember 1999. UWSF – Z Umweltchem Ökotox 12 (3) 152–156, Online unter <DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2000.05.014>>
- Richter K (1996): Bodennahes Ozon – Trends in Bayern. UWSF – Z Umweltchem Ökotox 8 (2) 65–72
- Finnveden G (2005): Site-dependent Life-Cycle Impact Assessment in Sweden. Int J LCA 10 (4) 235–239, Online unter <DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/lca2005.05.209>>
- Bárzaga-Castellanos L (1999): Life Cycle Assessment of the Selective Catalytic Reduction Process for Power Plants. Int J LCA 4 (6) 329–339

Eingegangen: 08. Dezember 2005

Akzeptiert: 17. Mai 2006

OnlineFirst: 18. Mai 2006



**Die Autoren:** Hinten: Gerald Fischer, Carsten Nording, Lydia Gerharz, Christos Stephan Voulkoudis. Vorne: Tina Frohne, Margit Hildebrandt, Katrin Mildenberger