

# Reinigen oder vergiften moderne Dieselmotoren die Stadtluft?

Prof. Dr. Paul Tavan

*Kocheler Straße 22a, D-82418 Murnau, tavan@physik.uni-muenchen.de*

Dr. Robert Denschlag

*Am Wildbädle 21, 70329 Stuttgart, de@ass-nt.de*

Anhand eines Überblicks über den aktuellen Stand wissenschaftlicher Forschung wird gezeigt, dass Kraftfahrzeug-Dieselmotoren neuerer Technologie, die über einen Diesel-Oxidations-Katalysator und einen katalytisch beschichteten Dieselrußpartikel-Filter zur Nachbehandlung der Motorabgase verfügen, die Luft in städtischen Ballungsgebieten reinigen statt sie, wie bei Dieselmotoren älterer Technologie üblich, zu vergiften. Die Abgase älterer Dieselmotoren enthielten große Mengen an krebs-erregenden Substanzen (Dieselrußpartikel, flüchtige Kohlenwasserstoffe) und giftigen Gasen (Kohlenmonoxid), die den Abgasen neuerer Dieselmotoren, dank der katalytischen Systeme zur Nachbehandlung, fast vollständig fehlen. In Langzeit-Tierversuchen, bei denen Ratten ihr Leben in Dieselatmosphären wohldefinierter Konzentrationen verbringen mussten, wurde gezeigt, dass diese technischen Neuerungen alle jene gravierenden Gesundheitsschäden beseitigen konnten, an denen Versuchstiere bei früheren Studien mit Abgasen älterer Dieselmotoren schwer gelitten hatten. Der Hauptfortschritt besteht hier in der vollständigen Verbrennung des vom Motor erzeugten Dieselrußes im katalytischen Dieselrußpartikel-Filter. Deshalb können auch alle in der Ansaugluft eines neueren Dieselmotors schwebenden organischen Schadstoffe (Ruß aus Holzöfen, Kaminen und Pellet-Heizungen, Pollen, Dieselruß aus älteren Motoren, flüchtige Kohlenwasserstoffe) rückstandslos mitverbrannt werden. Das Abgas neuerer Dieselmotoren ist folglich fast ausschließlich aus  $\text{CO}_2$  und Stickoxiden zusammengesetzt. Die emittierten Stickoxide bestehen zu 90-98 % aus ungiftigem Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ), das sich in der Umwelt rasch mit dem dort immer vorhandenen und höchst toxischen Ozongas ( $\text{O}_3$ ) verbindet. In der chemischen Reaktion  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$  werden diese beiden Ausgangsstoffe in Luftsauerstoff  $\text{O}_2$  und das fünfmal weniger toxische Stickstoffdioxidgas  $\text{NO}_2$  verwandelt. Also wird die Luft bei dieser Reaktion unter Verbrauch von  $\text{NO}$  effektiv entgiftet. Die Umwelt-Wirksamkeit dieser Reaktion zur Entgiftung der Luft in verkehrsreichen Gebieten wird durch eine ausführlich zitierte Langzeitstudie der Konzentrationen von  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  an verschiedenen verkehrsreichen Standorten in Nordrhein-Westfalen nachdrücklich bestätigt. Damit entfernen neuere Dieselmotoren insgesamt also die beiden für die menschliche Gesundheit gefährlichsten Schadstoffe  $\text{O}_3$  und Holzruß aus der Stadtluft, wobei eine in  $\text{O}_2$  umgewandelte Menge  $\text{O}_3$  durch eine gleich große Menge  $\text{NO}_2$  ersetzt wird. Die in Städten resultierenden  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen, welche den, im Vergleich zum US-Grenzwert ( $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), viel zu niedrig angesetzten EU-Grenzwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gelegentlich überschreiten, dokumentieren die Wirksamkeit der Entfernung von  $\text{O}_3$  durch Dieselmotoren aus der Luft

von Städten. Konsequenzen für die Regulation der Motorenentwicklung durch den Gesetzgeber werden diskutiert.

## I. EMISSIONEN VON DIESELMOTOREN “NEUERER TECHNOLOGIE”

Es ist allgemein bekannt, dass in den USA und der EU die Abgasnormen für Diesel-Kraftfahrzeuge seit Beginn der 1990'iger Jahre schrittweise in Richtung eines immer geringeren Schadstoffausstoßes verschärft wurden.<sup>1</sup> Um diese Vorgaben einhalten zu können, wurden von Maschinenbauingenieuren stetig verbesserte Systeme zur Abgasreinigung entwickelt, wobei für Dieselmotoren die beiden wichtigsten Errungenschaften der Diesel-Oxidations-Katalysator<sup>2</sup> und der nachgeschaltete, katalytisch beschichtete Dieselrußpartikel-Filter<sup>3</sup> sind.

Dabei oxidiert der Diesel-Oxidations-Katalysator das im Abgas des Dieselmotors noch enthaltene giftige Kohlenmonoxid (CO) und diverse unvollständig verbrannte (krebserregende) Kohlenwasserstoffe des Dieseltreibstoffs zu Kohlendioxidgas (CO<sub>2</sub>) und Wasserdampf (H<sub>2</sub>O).<sup>4</sup> Ferner oxidiert er das vom Dieselmotor hauptsächlich produzierte Stickstoffmonoxid (NO) zum Teil zu Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>).<sup>2,5</sup> Vor dem Durchlauf durch den Diesel-Oxidations-Katalysator bestehen die im Abgas enthaltenen Stickoxide zu mehr als 95 % aus NO.<sup>6</sup> Das war also auch die Zusammensetzung der Stickoxide im Abgas von Dieselmotoren vor der Einführung der beiden genannten Abgas-Reinigungssysteme. Nach dem Durchlauf durch den Diesel-Oxidations-Katalysator aber bestehen die Stickoxide, je nach Beschichtung des Diesel-Oxidations-Katalysators, nur noch zu 70-50 % aus NO. Entsprechend wächst der NO<sub>2</sub>-Anteil an der Gesamtmenge aller Stickoxide im Abgas vor Eintritt in den Dieselrußpartikel-Filter auf 30-50 %.

Der nachgeschaltete Dieselrußpartikel-Filter hat eine Doppelfunktion. Zunächst lagern sich die im Abgas enthaltenen und stark krebserregenden<sup>7</sup> Dieselrußpartikel an seiner großen, porösen Keramikoberfläche ab. Anschließend werden diese Dieselrußpartikel an der katalytisch wirksamen Oberflächenbeschichtung des Dieselrußpartikel-Filters zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert (d.h. “verbrannt”). Der dazu benötigte Sauerstoff stammt dabei zu wesentlichen Teilen aus dem im Abgas enthaltenen NO<sub>2</sub>, das bei der Oxidation der Dieselrußpartikel wieder zu NO reduziert wird.<sup>5</sup> Den hier beschriebenen Vorgang bezeichnet man auch als “passive Regeneration” des Dieselrußpartikel-Filters, weil der Dieselrußpartikel-Filter durch die Umwandlung der Rußpartikel und anhaftenden Kohlenwasserstoffe in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gereinigt wird.<sup>3</sup>

Insgesamt enthält das auf diese Weise gereinigte Abgas eines Dieselmotors neuerer Technologie also neben CO<sub>2</sub> lediglich noch NO in nennenswerten Mengen, aber nur noch vernachlässigbar kleine Mengen an krebserregenden Stoffen (Dieselrußpartikel, unvollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe des Dieseltreibstoffs) sowie kaum noch CO und NO<sub>2</sub>.<sup>7</sup> Wie die US-Umweltbehörde (“Environmental Protection Agency”, EPA) in ihrem jüngsten umfangreichen Bericht<sup>8</sup> vom 14.07.2017 über Standards für Stickoxide in der Atemluft, der im folgenden kurz als “EPA-Bericht” bezeichnet werden soll, festgestellt hat, gilt heutzutage, dass 98-90 % der aus dem Auspuff neuerer Dieselfahrzeuge austretenden Stickoxide aus NO und nur 2-10 % aus NO<sub>2</sub> bestehen (“90% or more of tail-pipe NO<sub>x</sub> emissions are in the form

of NO, with only about 2% to 10% emitted as NO<sub>2</sub>”, EPA-Bericht,<sup>8</sup> S.37 ). Wir werden auf die erfreulichen Konsequenzen dieser wichtigen, aber u.E. in der Dieseldiskussion nicht ausreichend beachteten Tatsache noch genauer eingehen.

Es sei angemerkt, dass die Stickoxid-Abgasnormen<sup>1</sup> für Kraftfahrzeuge nicht zwischen NO und NO<sub>2</sub> unterscheiden, sondern diese beiden, wie wir weiter unten noch sehen werden, sehr unterschiedlichen Gase zu einer neuen “Schadstoffklasse Stickoxide” (NO<sub>x</sub>) zusammenfassen. Verwendet man das Symbol  $[X] \equiv M(X)/m^3$  für die Konzentration eines Spurengases  $X$  der Masse  $M(X)$  in einem Kubikmeter (m<sup>3</sup>) Luft und den Quotienten

$$q(\text{NO}) \equiv \frac{m(\text{NO})}{m(\text{NO}_2)} \approx 30/46 \quad (1)$$

der Massen  $m(X)$  der beiden Stickoxid-Moleküle  $X \in \{\text{NO}, \text{NO}_2\}$ , dann ist

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + q(\text{NO})[\text{NO}_2] \quad (2)$$

eine mögliche Definition für die Gesamtkonzentration der “Stickoxid-Schadstoffe” NO<sub>x</sub>. Dabei dient die Gewichtung der Konzentration [NO<sub>2</sub>] von NO<sub>2</sub> mit dem Massenquotienten  $q(\text{NO})$  dazu, die den Konzentrationen der beiden Gase zugrundeliegenden Stoffmengen, trotz ihrer unterschiedlichen Molekül-Massen  $m(\text{NO})$  und  $m(\text{NO}_2)$ , vergleichbar zu machen. Eine solche Definitionsfreiheit gibt es, weil NO<sub>x</sub> kein Molekül mit einer wohldefinierten Masse sondern eine beliebige Mischung verschiedener Moleküle bezeichnet.

Die Abgasnormen legen also Höchstgrenzen für die Menge an emittiertem NO<sub>x</sub> pro gefahrenem Kilometer fest, wobei wir noch einmal die oben zitierte Aussage des EPA-Berichts<sup>8</sup> betonen möchten, dass dieses von Kraftfahrzeugmotoren und insbesondere von Dieselmotoren in die Umwelt abgegebenen NO<sub>x</sub> fast ausschließlich aus NO besteht.

Eine sorgfältige Langzeituntersuchung<sup>9</sup> der Abgase von Dieselmotoren, welche über die oben skizzierten Abgasreinigungssysteme verfügten und welche die im Jahre 2007 geltenden Abgasnormen der US-Umweltbehörde EPA erfüllten, hat ergeben, dass das gereinigte Abgas die Normen für Dieselruß, unvollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe des Dieseltreibstoffs und CO nicht nur einhielt, sondern sogar um etwa 90 % unterbot.

Die Euro4-Norm, die seit 2005 von allen Neufahrzeugen erfüllt werden musste, entspricht fast der hier angesprochene US-Norm von 2007. Die Euro5-Norm, die seit 2009 gilt, ist etwas schärfer.<sup>1</sup> Insbesondere kann man also davon ausgehen, dass auch der “VW-Skandalmotor” EA189,<sup>10</sup> der sowohl über einen Diesel-Oxidations-Katalysator als auch über einen Dieselrußpartikel-Filter verfügt, die Euro5-Normen für Dieselrußpartikel, Kohlenwasserstoffreste und CO ähnlich spielend unterbietet. Wir werden Motoren des skizzierten Typs von nun an als “Dieselmotoren neuerer Technologie” und Motoren ohne Diesel-Oxidations-Katalysator und Dieselrußpartikel-Filter als “Dieselmotoren älterer Technologie” bezeichnen.

Ob auch zusätzliche Abgasrückführungs-(AGR-)Systeme im Hinblick auf die Verbesserung der Atemluftqualität sinnvoll sind, wird noch zu erörtern sein. Solche AGR-Systeme dienen dazu, durch Absenkung der Temperatur bei der Dieselverbrennung im Motor die Stickoxidproduktion zu reduzieren.<sup>6</sup> Das ist möglich weil die Stickoxidproduktion sehr stark

nichtlinear mit der Verbrennungstemperatur ansteigt. Ähnlich fraglich ist der Nutzen der sogenannten “selektiven katalytischen Reduktion” (SCR) von Stickoxiden in ihre Bestandteile d.h. die Komponenten Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) von reiner Luft. Die SCR wird durch Zugabe von Harnstoff zum verbleibenden Dieselabgas möglich. Wir werden auf den allgemein unterstellten Umweltnutzen von AGR-Systemen und SCR-Katalysatoren gegen Ende dieses Übersichtsartikels noch zu sprechen kommen.

## II. DIE ENTDECKUNG EINER TECHNISCHEN REVOLUTION ANHAND VON TIERVERSUCHEN

Zu Beginn des Jahres 2015 hat das renommierte “Health Effects Institute” aus Boston, Massachusetts, USA, zum Abschluss umfangreicher und mehrjähriger Tierversuche, bei denen Ratten und Mäuse Abgasen aus Dieselmotoren neuerer Technologie ausgesetzt worden waren, einen Bericht mit dem Titel “Advanced Collaborative Emissions Study (ACES): Lifetime Cancer and Non-Cancer Assessment in Rats Exposed to New-Technology Diesel Exhaust” veröffentlicht.<sup>7</sup> Bei den in dieser Studie vorgestellten Versuchen wurden 800 Ratten beiderlei Geschlechts über bis zu 2,5 Jahre ihrer Lebenszeit täglich jeweils 16 Stunden Abgasen von Dieselmotoren kontrollierter Verdünnung ausgesetzt. Es wurden eine Vielzahl physiologischer Daten erhoben, wozu ein Teil der Tiere schon vorzeitig im Alter von einem Monat, drei Monaten, einem Jahr und zwei Jahren getötet und eingehend physiologisch untersucht wurde. Als Vergleichsmaterial lagen die Ergebnisse ähnlicher Tierversuche aus den Jahren 1986-1994 vor, bei denen die Versuchstiere den Abgasen von Dieselmotoren älterer Technologie ausgesetzt worden waren.<sup>7</sup>

Die Verdünnung der Dieselabgase wurde in der neuen Studie so eingestellt, dass der  $\text{NO}_2$ -Gehalt des Dieselabgas-Luft-Gemischs  $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1280 \mu\text{g}/\text{m}^3$  oder  $6600 \mu\text{g}/\text{m}^3$  betrug. Zur Einschätzung dieser  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen sei daran erinnert, dass der EU-Grenzwert für die  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Atemluft an Straßenrändern bei einem Jahresmittelwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liegt<sup>11</sup> und dass der Maximalwert der jüngst in deutschen Städten im Jahresmittel gemessenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in München zu  $78 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bestimmt wurde.<sup>12</sup> Die Ratten in der Studie waren also (sieht man von einer Kontrollgruppe ab, die in reiner Luft mit  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{NO}_2$  leben durfte) für ihre Lebensspannen Dieselabgasen mit  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen ausgesetzt, die den EU-Grenzwert um die Faktoren vier, 32 und 165 überschritten.

Das Resultat war eine Überraschung.<sup>7</sup> Der Gesundheitszustand jener Tiere, die in den Abgasatmosphären mit 4- und 32-facher Überschreitung des EU-Grenzwerts gelebt hatten, war vom Zustand der Tiere in der Kontrollgruppe ununterscheidbar. Lediglich bei Tieren, die in der am stärksten durch Dieselabgas verschmutzten Luft gelebt hatten, konnten nach einem Jahr minimale Schädigungen des Lungengewebes festgestellt werden, die sich als “oxidativer Stress und milde Entzündungsreaktionen” charakterisieren ließen. Diese Schädigungen verschlimmerten sich aber im weiteren Verlauf des Lebens der Tiere in der dichtesten Dieselabgas-Atmosphäre nicht. Sie ähnelten sehr stark jenen geringfügigen Schädigungen, die man schon früher bei Tierversuchen mit reinen  $\text{NO}_2$ -Atmosphären ähnlich hoher  $\text{NO}_2$ -Konzentration festgestellt hatte.<sup>7</sup> Darüber hinaus gehende physiologische Veränderungen wurden, trotz sehr ausgedehnter Suche, nicht festgestellt.

Die eigentliche Überraschung waren aber die dramatischen Unterschiede<sup>7</sup> zwischen dem Lungengewebe der Tiere im gegenwärtigen Versuch zu jenem von Tieren, die in früheren, ähnlich aufgebauten Versuchen Abgasen von Dieselmotoren älterer Technologie ausgesetzt gewesen waren. Die bemerkenswertesten Unterschiede waren die Abwesenheit von auf Krebsentstehung hindeutenden (sog. prä-neoplastischen oder neoplastischen) Lungenschädigungen, das Fehlen großer Ansammlungen von mit Dieselruß gefüllten Makrophagen in den Lungenbläschen, und das Fehlen von Entzündungen des Lungengewebes.

Die Autoren haben also insgesamt gefunden, dass Atemluft, welche mit Abgasen von Dieselmotoren neuerer Technologie bei wohldefinierter  $\text{NO}_2$ -Konzentration verunreinigt ist, die selbe physiologische Wirkung hat wie reine Atemluft, die ausschließlich mit dem Reizgas  $\text{NO}_2$  der selben Konzentrationen versetzt ist. Auch hier führen erst  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen deutlich oberhalb von  $1280 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zu messbaren Reizerscheinungen des Lungengewebes.<sup>13</sup> Also waren die Dieselabgas-Luftgemische, bis auf die Beimischung des Reizgases  $\text{NO}_2$ , "sauber".<sup>7</sup> Damit war eine technische Revolution, die durch die ständige Verbesserung der Technologie von Dieselmotoren erzielt worden war, im Tierversuch nachgewiesen.

Zusammenfassend schlossen die Autoren aus ihren Resultaten, dass Fortschritte in der Technik des Maschinenbaus, der Treibstoffzusammensetzung, der Verbrennung und der Abgas-Nachbehandlung potentielle Gesundheitsgefährdungen durch Dieselmotoren substantiell und qualitativ verringert haben. Ferner kamen sie zu dem wichtigen Schluss, dass Risikoabschätzungen für Gesundheitsschädigungen, die auf Laboruntersuchungen und epidemiologischen Studien für ältere Dieselmotoren beruhen, höchstwahrscheinlich weder die Gefahren noch die Risiken widerspiegeln, die von Dieselmotoren neuerer Technologie ausgehen.<sup>7</sup>

Diese Aussage gilt also insbesondere auch für den WHO-Bericht<sup>14</sup> von 2005, mit dem der in der EU geltende Grenzwert für die  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der städtischen Atemluft ursprünglich begründet worden ist. Man setzte damals den maximalen  $\text{NO}_2$  Jahresmittelwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  fest, obwohl man zugeben musste, dass es dafür "noch keine robuste Basis" aufgrund "irgendeines direkten toxischen Effekts" von  $\text{NO}_2$  gibt.<sup>14</sup> Aber da es Hinweise gab, dass  $\text{NO}_2$ -enthaltende Luftverschmutzungsgemische aus dem Straßenverkehr ("outdoor air pollution mixtures that include  $\text{NO}_2$ ") die Gesundheit von Menschen beeinträchtigen können, entschlossen sich die EU-Kommission und das EU-Parlament, den sehr niedrigen  $\text{NO}_2$ -Grenzwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für die städtische Atemluft festzulegen. Im Vergleich dazu ist beispielsweise der entsprechende US-Grenzwert<sup>8</sup> mit  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  deutlich höher. Die US-Umweltbehörde EPA sah auch 2017, nach einer erneuten Überprüfung möglicher Gesundheitsgefahren anhand der Ergebnisse neuester Forschungen, keinen Anlass, diesen Grenzwert zu senken.

2005 war es sicher nicht vollständig unvernünftig von EU und WHO, einen sehr niedrigen  $\text{NO}_2$ -Grenzwert vorzuschlagen, weil damals der Großteil der Stickoxide von Dieselmotoren älterer Technologie zusammen mit krebserregendem und das Lungengewebe stark schädigendem Dieselruß in die Luft geblasen wurde. Deshalb konnte man damals aus der einfacher messbaren  $\text{NO}_2$ -Konzentration auf die Verschmutzung der Luft mit Dieselrußpartikeln schließen. Heute aber emittieren Dieselmotoren neuerer Technologie außer  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$  weder Dieselruß noch andere Schadstoffe in nennenswerten oder gar gesundheits-

gefährdenden Mengen und es bleibt zu sehen, ob Grenzwerte, die anhand der Abgase von Motoren älterer Technologie entwickelt wurden, heute noch vernünftig sind. Jedenfalls verfügt die moderne Dieselmotortechnik seit 2015 hinsichtlich unterstellter Gesundheitsgefährdungen über einen Freispruch erster Klasse durch einige der international besten Experten.<sup>7</sup>

### III. DIE “SCHADSTOFFKLASSE” STICKOXIDE ( $\text{NO}_x$ )

Weiter oben haben wir im Zusammenhang mit der Diskussion von Glg. (1) gesehen, dass sich die Abgasnormen für Kraftfahrzeuge summarisch auf die “Schadstoffklasse”  $\text{NO}_x$  beziehen, also nicht zwischen den physikalisch, chemisch und physiologisch sehr unterschiedlichen Gasen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  unterscheiden. Bei den ebenso unterschiedlichen Gasen  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  käme dagegen wohl niemand auf die Idee, diese beiden Gase unter einen Oberbegriff “Schadstoffklasse Kohlenoxide” ( $\text{CO}_x$ ) zusammenzufassen, weil allgemein bekannt ist, dass  $\text{CO}$  in hohen Konzentrationen ein Atemgift und  $\text{CO}_2$  seit jeher ein ungiftiger und für das Pflanzenwachstum neben Wasser und Licht höchst wichtiger Bestandteil der Atmosphäre ist.

Ähnlich haben auch  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  gänzlich verschiedene physiologische Wirkungen. Während  $\text{NO}_2$  ein oxidierendes Reizgas ist, das, wie wir weiter oben anhand der Versuche an Ratten schon gesehen haben, bei Konzentrationen deutlich oberhalb von  $1280 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Lungengewebe schädigen kann, ist das  $\text{NO}$ , welches mehr als 90 % der von Kraftfahrzeugen emittierten  $\text{NO}_x$  “Schadstoffe” darstellt,<sup>8</sup> bei solchen Konzentrationen ein unschädliches Gas.

Das reduzierende aber stark reaktive Spurengas  $\text{NO}$  wird vielmehr schon lange in der Lungenheilkunde eingesetzt, weil es eine erweiternde Wirkung auf die Atemwege hat.<sup>15,16</sup> Bei zu hohen Konzentrationen entfaltet bekanntlich jedes Heilmittel auch toxische Wirkungen, weshalb das unverdünnte Gas  $\text{NO}$  zu Recht als “giftig” bezeichnet wird. Im Falle von  $\text{NO}$  werden aber Konzentrationen von  $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als völlig unbedenklich und auch noch Konzentrationen bis zu  $100000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als unkritisch angesehen.<sup>17</sup>

Jeder Asthmatiker sollte ferner wissen, dass sein Lungengewebe beim Ausatmen relativ hohe  $\text{NO}$  Konzentrationen, nämlich deutlich mehr als  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  freisetzt.<sup>18</sup> Die Erzeugung von  $\text{NO}$  in den Bronchien von Asthmatikern dient deren Organismen dazu, die erweiternde Wirkung dieses Gases auf die Atemwege auszunutzen. Chemisch ist das  $\text{NO}$ -Molekül ein “reduzierendes Radikal”, während das  $\text{NO}_2$ -Molekül ein Oxidationsmittel ist. Während  $\text{NO}_2$  gut wasserlöslich ist, mit Wasser spontan zu salpetriger Säure und Salpetersäure reagiert und deshalb mit Niederschlägen rasch aus der Atmosphäre entfernt wird, ist  $\text{NO}$  nur schwach wasserlöslich.<sup>19</sup>

Als Begründung für die summarische Identifikation von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  findet man die Aussage, dass sich  $\text{NO}$  an der Luft durch Oxidation schnell in  $\text{NO}_2$  verwandelt, so dass eine Unterscheidung der beiden Stickoxidgase nicht sinnvoll sei (vgl. z.B. S. 37 der PDF-Version des EPA-Berichts,<sup>8</sup> die Arbeit von Weinberger et al.<sup>16</sup> oder die Stellungnahme von Greim<sup>20</sup> vom 26.08.2006 vor dem 5. Untersuchungsausschuss des deutschen Bundestages). Bei dieser Aussage wird aber der Clou dieser Umwandlung unterschlagen, die wir nun hervorheben möchten.

### A. NO als Ozon-Vernichter

Die angesprochene Umwandlung von NO in NO<sub>2</sub> ist die bekannte, in der Atmosphäre schnell<sup>21-23</sup> und spontan ablaufende chemische Reaktion



bei der Ozon (O<sub>3</sub>) durch NO zu Sauerstoffgas (O<sub>2</sub>) reduziert und NO durch O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Da sowohl O<sub>3</sub> als auch NO<sub>2</sub> oxidierende Reizgase sind, wird bei dieser Reaktion also in der Atmosphäre eine gewisse Menge eines Reizgases (O<sub>3</sub>) durch eine gleich große Menge eines anderen Reizgases (NO<sub>2</sub>) ausgetauscht, während gleichzeitig dieselbe Menge an NO aus der Atmosphäre verschwindet. Beim Austausch wird also das sehr starke Oxidationsmittel O<sub>3</sub> unter Verbrauch von NO durch das deutlich schwächere Oxidationsmittel NO<sub>2</sub> ersetzt.

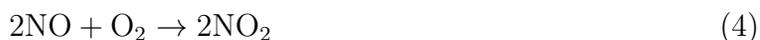
Die Tatsache, dass O<sub>3</sub> die Atemwege sehr viel stärker reizt als NO<sub>2</sub>, lässt sich aus dem Vergleich der Maximalen Arbeitsplatz Konzentrationen<sup>24</sup> (“MAK-Werte”) der beiden Reizgase erschließen, die von der “Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe” in der Deutschen Forschungsgemeinschaft festgelegt wurden. Während für O<sub>3</sub> anhand von Tierversuchen und anderen Studien eine Grenzkonzentration von 200 µg/m<sup>3</sup> festgelegt wurde,<sup>25</sup> schien für NO<sub>2</sub> eine fast fünfmal höhere Maximalkonzentration von 950 µg/m<sup>3</sup> ausreichend.<sup>26</sup> Diesen Befund kann man kurz zur Feststellung zusammenfassen, dass O<sub>3</sub> etwa fünfmal toxischer ist als NO<sub>2</sub>.

Weil die von Diesel-Kraftfahrzeugen emittierten “Schadstoffe” NO<sub>x</sub> zu 90-98 % aus NO bestehen,<sup>8</sup> wird also nach dem Reaktionsschema (3) ein großer Teil dieser “Schadstoffe” unmittelbar nach Abgabe in die Umwelt zur partiellen *Entgiftung* dieser Umwelt genutzt, indem das dort schon vorhandene stark toxische Reizgas O<sub>3</sub> zu einem großen Teil durch das schwach toxische Reizgas NO<sub>2</sub> ersetzt wird. Das NO sollte deshalb nicht als “Schad-” sondern als “Nutzstoff” zur Verringerung der Toxizität der Atemluft angesehen werden, falls die Reaktion (3) in unserer Umwelt tatsächlich den dominanten Prozess darstellt. Weiter unten werden wir anhand der Ergebnisse von Langzeitmessungen aus Nordrhein-Westfalen deutlich erkennen können, dass die “Entgiftungsreaktion” (3) hierzulande tatsächlich dominant ist.

### B. Weitere mögliche Reaktionen von NO in der Atmosphäre

Vorab sei der Leser hier gewarnt, dass wir in den beiden folgenden Abschnitten B und C zunehmend komplexere chemische und photochemische Reaktionsmechanismen noch dazu in einer stark kondensierten Form vorstellen (detailliertere Darstellungen finden sich z.B. in [22] und [27]). Andererseits kann auch Entwarnung gegeben werden, weil kein entscheidender Verständnisverlust entsteht, wenn diese Abschnitte einfach übersprungen werden.

Die neben der *Entgiftungs-Reaktion* (3) ebenfalls mögliche direkte *Vergiftungs-Reaktion* von NO mit O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub> nach dem Schema



ist von “2. Ordnung” in der NO-Konzentration und benötigt zum Ablauf das gleichzeitige Zusammentreffen dreier Moleküle in der Gasphase. Weil die in der Umwelt vorliegenden NO-Konzentrationen sehr klein und molekulare Dreierstöße relativ selten sind, läuft diese Reaktion sehr viel langsamer ab als die *Entgiftungs-Reaktion* (3), welche von 1. Ordnung in der NO-Konzentration ist und lediglich das relativ häufige Zusammentreffen zweier Moleküle voraussetzt. Aus der im MAK-Bericht von 2010 zu Stickstoffmonoxid<sup>19</sup> bei einer NO Konzentration von 80 ml/m<sup>3</sup> für die Reaktion (4) zitierten Halbwertszeit von 2,5 Stunden kann man für typische in Städten vorkommende NO Konzentrationen von 40 µg/m<sup>3</sup> eine Halbwertszeit von etwa einem halben Jahr abschätzen. Deshalb kann man die Wirksamkeit der direkten *Vergiftungs-Reaktion* (4) in der Umwelt sicher vernachlässigen.<sup>8,22</sup>

Neben der spontan ablaufenden *Entgiftungs-Reaktion* (3) wird gelegentlich auch die durch Absorption von UV-Licht der Energie  $h\nu$  getriebene Rückreaktion



diskutiert,<sup>22</sup> die tagsüber ablaufen kann. Da hier O<sub>3</sub> aus NO<sub>2</sub> entsteht, wird NO<sub>2</sub> häufig in der Literatur (z.B. in [28]), und deshalb auch vom Umweltbundesamt,<sup>23,29</sup> als “Vorläufer-substanz” von O<sub>3</sub> bezeichnet.

Das ist aber, wie schon Glasson und Tuesday<sup>22</sup> im Jahre 1963 treffend in einer grundlegenden Arbeit zur Reaktionskinetik von Stickoxiden und O<sub>3</sub> festgestellt haben, für das ursprünglich aus der Entgiftungsreaktion (3) aus NO gebildete NO<sub>2</sub> falsch, weil diese Reaktion hinreichend schnell ist, um das durch die photochemische Rückwärtsreaktion (5) gebildete O<sub>3</sub> durch Rekombination mit NO wieder zu vernichten. Daher kann die photochemische Rückreaktion (5) tagsüber das Gleichgewicht der *Entgiftungs-Reaktion* (3) lediglich ein wenig auf die Seite der Ausgangsstoffe O<sub>3</sub> und NO verschieben, kann aber nichts an der grundlegenden Entgiftungsfunktion von NO ändern.

Das in der Atmosphäre beobachtete NO<sub>2</sub> sollte also zum weitaus größten Teil durch die *Entgiftungs-Reaktion* (3) gebildet werden, bei der das primäre Hochtemperatur-Verbrennungsprodukt NO von Stickstoff, welches 90-98 % des von Motoren emittierten “Schadstoff” NO<sub>x</sub> ausmacht,<sup>8</sup> große Teile des in der Atmosphäre immer vorhandenen O<sub>3</sub> durch NO<sub>2</sub> ersetzt. Diese These wird in dem weiter unten folgende Abschnitt III D anhand von Beobachtungsdaten und ihrer quantitativen Analyse untermauert werden.

### C. Modelle zur Entstehung von O<sub>3</sub> an der Erdoberfläche

Wenn also die von Dieselmotoren emittierten Stickoxide NO<sub>x</sub> aufgrund des dominanten NO-Anteils nicht die Quelle von O<sub>3</sub> sind sondern O<sub>3</sub> vernichten, dann stellt sich die Frage, wie das O<sub>3</sub> in die erdnahe Atmosphäre, die sog. Troposphäre, gelangt. Zu ihrer Beantwortung gibt es seit Jahrzehnten umfangreiche wissenschaftliche Forschungsanstrengungen (siehe z.B. [30, 27, 31] und dort zitierte Arbeiten), in denen versucht wird, die Entstehung von O<sub>3</sub> in der Troposphäre zu erklären.

In der Troposphäre kann die Entstehung von O<sub>3</sub> nämlich nicht direkt durch die photochemische Spaltung von O<sub>2</sub> in zwei Sauerstoffatome und durch deren anschließende

Verbindung mit zwei weiteren  $O_2$ -Molekülen erklärt werden, da die dazu nötige hochenergetische UV-C Strahlung nicht bis zur Erdoberfläche gelangt. Diese wird vielmehr schon in der Stratosphäre absorbiert und dort zur Erzeugung einer Ozonschicht genutzt. Allerdings kann  $O_3$  aus der Stratosphäre durch turbulenten Abwärtstransport immer wieder auch in die Troposphäre gelangen<sup>27</sup> und so dort für Nachschub an  $O_3$  sorgen.

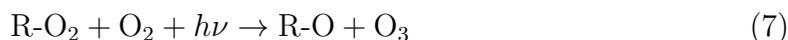
Ferner kann  $O_3$  aber auch im erdnahen Bereich der Atmosphäre durch photochemische Prozesse entstehen, die atomaren Sauerstoff freisetzen. Hier werden Zersetzungsprozesse "volatiler organischer Verbindungen", so genannter "VOCs", diskutiert, bei denen sauerstoffreiche Peroxyl-Radikale ( $R-O_2$ ) entstehen können.<sup>27,30,31</sup>

- (a) Die  $R-O_2$  können in der Reaktion<sup>27</sup>



$NO$  zu  $NO_2$  oxidieren. Aus dem so gebildeten  $NO_2$  kann dann nach Schema (5) photochemisch ein Sauerstoffatom abgespalten werden, das in Verbindung mit dem Luftsauerstoff  $O_2$  zur Bildung von  $O_3$  und zur Rückgewinnung von  $NO$  führen kann. Das  $NO_2$  fungiert dabei also als kurzlebiger Zwischenträger des zur  $O_3$ -Bildung benötigten und aus der Zersetzung von VOCs stammenden Sauerstoffatoms.

Beim Ablauf dieser Prozessen ändert sich die Gesamtmenge an Stickoxiden  $NO_x$  nicht, wohl aber wird zunächst  $NO_2$  gebildet und  $NO$  abgebaut, wenn  $R-O_2$  zur Reaktion mit  $NO$  zur Verfügung steht.<sup>27</sup> Mit zunehmender  $NO_2$  Konzentration sollten dann auch tagsüber vermittels der photochemischen Reaktion (5) die  $O_3$ -Konzentration zunehmen, während  $NO$  wieder auf- und  $NO_2$  wieder abgebaut werden. Also wirken in der photochemischen Netto-Reaktion



das  $NO$  als Katalysator und das  $NO_2$  als dessen aktivierter Zwischenzustand.

- (b) Andererseits kann aber auch die Photolyse von  $O_3$  ein Sauerstoffatom freisetzen, das dann mit Wasserdampf ( $H_2O$ ) zur Bildung zweier Hydroxylradikale ( $HO$ ) und zur gleichzeitigen Vernichtung von  $O_3$  führen kann. In Anschluss-Reaktionen  $HO + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$  und  $HO_2 + 2O_3 \rightarrow HO + 2O_2$ , in denen das Peroxyl-Radikal  $HO_2$  als Zwischenprodukt auftritt, können dann drei weitere  $O_3$ -Moleküle in molekularen Sauerstoff verwandelt werden.
- (c) Schließlich kann das intermediäre Peroxyl-Radikal  $HO_2$  aus (b) über den unter (a) beschriebenen Mechanismus bei hinreichend großer  $NO$ -Konzentration auch wieder zum Aufbau von  $O_3$  verwendet werden.

Man sieht also, dass es eine Vielzahl komplexer und konkurrierender (photo-)chemischer Reaktionen gibt, die zum Auf- bzw. Abbau von  $O_3$  in der Troposphäre beitragen können (und wir sind keineswegs überzeugt, dass die soeben vorgestellten Varianten alle Möglichkeiten ausschöpfen). Unter welchen Bedingungen daher  $O_3$  in der Troposphäre zu- oder abnimmt ist eine bislang im Detail ungeklärte wissenschaftliche Streitfrage.<sup>27,30-32</sup> Viele der in diese

Debatten involvierten Wissenschaftler versuchten die Entwicklung der troposphärischen  $O_3$ -Konzentration durch rechnergestützte Modellrechnungen als Funktion des durch regulatorische Maßnahmen abnehmenden  $NO_x$ -Eintrags in die Atmosphäre vorherzusagen.<sup>27,30,32</sup>

Sie kamen überwiegend zum Ergebnis, dass diese Maßnahmen zur Abnahme der  $O_3$ -Konzentration führen sollten ("To substantially reduce ozone concentrations in many urban, suburban, and rural areas of the United States, the control of  $NO_x$  emissions will probably be necessary", p. 11 in [32]). Diese Hypothese ist durchaus verständlich, weil der häufig diskutierte Mechanismus zur  $O_3$ -Produktion, der im Zusammenhang mit der Nettoreaktion (7) dargestellt wurde,  $NO$  als Katalysator verwendet. Sie ist auch heute noch im Umweltbundesamt populär (vgl. den letzten Abschnitt in [23]).

Angesichts vieler aber nach wie vor ungeklärter Fragen zur Theorie der  $O_3$ -Entstehung in der Troposphäre ist es gut, dass es inzwischen Langzeitmessungen gibt, anhand derer die Ergebnisse der Computermodelle überprüft werden können.

#### D. Die Entgiftung der Stadtluft durch $NO$

Einen Nachweis für die *Entgiftung* der Umwelt durch die Reaktion (3) von  $NO$ , das heutzutage vornehmlich von Diesel-Kraftfahrzeugen emittiert wird, liefert exemplarisch die Langzeitbeobachtung von  $NO$ -,  $NO_2$ - und  $O_3$ -Konzentrationen an verschiedenen Typen von Standorten in Nordrhein-Westfalen, die von Melkonyan und Kuttler im Jahre 2012 vorgelegt wurde.<sup>33</sup> Messungen aus vielen Teilen der Welt (z.B. aus Stuttgart<sup>34</sup>, Rio de Janeiro<sup>35</sup>, Pune<sup>36</sup> oder São Paulo<sup>37</sup>) bestätigen diese Ergebnisse nachdrücklich. Unsere anschließende, sehr vereinfachte physikalisch-chemische Analyse der Daten aus Nordrhein-Westfalen, die wir im Anschluss an die Skizze der Beobachtungsdaten präsentieren werden, soll zu deren genauerem Verständnis beitragen.

##### 1. Messungen der $NO$ -, $NO_2$ - und $O_3$ -Konzentrationen aus Nordrhein-Westfalen

Die Standorte der Messungen waren unter anderem zwei abgelegene Waldgebiete in der Eifel und bei Detmold sowie ein städtisches Industriegebiet in Duisburg-Walsum. Die Beobachtungen erstreckten sich über den Zeitraum von 1983 bis 2007. Die in Tabelle 2 der Originalarbeit<sup>33</sup> gelisteten und in den zugehörigen Abbildungen 5-8 graphisch dargestellten Messdaten fluktuieren recht stark um dort ebenfalls eingezeichnete Ausgleichsgeraden. Diese Geraden haben wir aus den Graphen abgeschätzt und in die vereinfachte Abbildung 1 übernommen.

Nach Abb. 1 ist die durch eine *blaue Linie* charakterisierte  $O_3$ -Konzentration im Wald (links) zu allen Zeiten viel größer als im Industriegebiet (rechts). In beiden Gebieten nehmen die  $O_3$ -Konzentrationen im Laufe der Jahre zu. Umgekehrt nehmen dort die *grün* gezeichnete  $NO$ -Konzentrationen im Laufe der Jahre ab. Zu allen Zeiten sind sie im Wald (links) viel kleiner als im Industriegebiet (rechts). Ähnliches gilt für die *braun* gezeichneten  $NO_2$ -Konzentrationen in den beiden Gebieten. Auch sie sind im Wald (links) viel kleiner als im Industriegebiet (rechts) und nehmen im Lauf der Jahre ab.

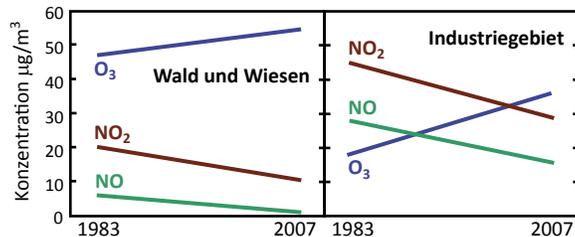


Abb. 1. Zeitliche Entwicklung der Jahresmittelwerte der O<sub>3</sub>- (blau), NO- (grün) und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen (braun) in den Waldgebieten (links) und im Industriegebiet (rechts) (nach Ausgleichsgeraden an Beobachtungsdaten<sup>33</sup>).

Qualitativ bestätigt Abb. 1 die zur *Entgiftungs-Reaktion* (3) gehörige These, dass der NO-Eintrag, welcher vor allem durch die Abgase von Diesel-Kraftfahrzeugen in einem gewissen Gebiet erzeugt wird, die dort im Jahresmittel beobachteten Konzentrationen der Reizgase O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> regelt:

1. In abgelegenen Waldgebieten (links) ist die NO-Konzentration (grün) aufgrund des schwachen Kraftfahrzeug-Verkehrs gering. Also kann die Atmosphäre dort durch NO nur wenig nach dem Mechanismus (3) entgiftet werden und die O<sub>3</sub>-Konzentration (blau) ist hoch. Die NO<sub>2</sub>-Konzentration (braun) ist im Wald ebenfalls klein (links), weil dort nur wenig NO zur Erzeugung des NO<sub>2</sub> zur Verfügung steht.
2. Im Industriegebiet (rechts) ist der Kraftfahrzeugverkehr dagegen stark und damit sind dort auch die NO- (grün) und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen größer als im Wald. In Übereinstimmung mit den Vorhersagen der *Entgiftungs-Reaktion* (3) ist dort die O<sub>3</sub>-Konzentration (blau) viel kleiner als im Wald (links).
3. Auch die durch verbesserte Motor- und Abgasreinigungstechniken über die Jahre verringerten NO<sub>x</sub>-Emissionen werden in beiden Gebieten durch die im Laufe der Jahre abnehmenden NO- (grün) und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen (braun) dokumentiert. Wie von dem *Entgiftungs-Schema* (3) vorhergesagt wird, nimmt die O<sub>3</sub>-Konzentration (blau) überall mit der Zeit zu.
4. Am Ende der Beobachtungsspanne ist aufgrund der Fortschritte der Motoren-Technik die O<sub>3</sub>-Konzentration im Wald auf 55 µg/m<sup>3</sup> und im Industriegebiet auf 36 µg/m<sup>3</sup> angestiegen. Unter der plausiblen Annahme einer im Vergleich zu NO<sub>2</sub> fünf mal höheren Toxizität von O<sub>3</sub> entsprächen diese O<sub>3</sub>-Konzentrationen bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Molekulargewichte NO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 264 µg/m<sup>3</sup> und 173 µg/m<sup>3</sup>.

Man sieht also jetzt, dass die Anstrengungen zur Verbesserung der Motoren-Technologie zwar die Emissionen des gefährlichen Dieselrußes und der Kohlenwasserstoffe weitestgehend beendet, aber durch die gleichzeitig und mit voller regulatorischer Absicht erreichte Reduktion von NO<sub>x</sub> im Abgas die O<sub>3</sub>-Belastung der Luft überall im Land erhöht haben. Daten des

Hessischen Landesamtes für Umwelt und Technologie, die von 2009 bis 2015 in verschiedenen Städten des Landes Hessen erhoben wurden, bestätigen, dass dort auch in diesem Zeitraum  $[O_3]$  weiterhin zu- und  $[NO_x]$  abgenommen hat.<sup>38,39</sup>

Damit ist auch klar, dass die von Experten vorhergesagte<sup>32</sup> Abnahme der  $O_3$ -Belastung durch Abnahme der durch den Straßenverkehr bedingten  $NO_x$ -Emissionen jedenfalls in Nordrhein-Westfalen und Hessen (und damit auch im klimatisch ähnlichen übrigen Deutschland) nicht eingetreten ist. Die zugrundeliegenden Computermodelle haben also offensichtlich einige der für die photochemische  $O_3$ -Bildung entscheidenden Prozesse entweder qualitativ falsch beschrieben oder gänzlich übersehen. Entsprechend haben sich auch die Autoren der betrachteten experimentellen Studie<sup>33</sup> im abschließenden Satz über ihre Ergebnisse gewundert: "... although ozone precursors ( $NO_x$ ) occur at lower levels at the rural stations, ozone forming potential still remains very high in these regions". Bedauerlicherweise haben sie aber nicht die offensichtliche Schlussfolgerung ausgesprochen, dass ihre Ergebnisse und hier insbesondere die über die Jahre zu beobachtende Zunahme der  $O_3$ -Produktion in Waldgebieten bei gleichzeitiger Halbierung der  $NO$ - und  $NO_2$ -Konzentrationen (Abb. 1 links) alle Theorien,<sup>32</sup> die  $NO$  und  $NO_2$  als Vorläufer von  $O_3$  oder als Katalysatoren der  $O_3$ -Produktion ansehen, eindeutig widerlegen.

Mit dem generellen Anstieg der  $O_3$ -Belastung zwischen 1983 und 2007 hat sich überall, trotz der gleichzeitigen Abnahme der  $NO_2$ -Belastung, die gesamte Reizwirkung der Atemluft, die durch die beiden Oxidationsmittel  $O_3$  und  $NO_2$  gemeinsam verursacht wird, deutlich erhöht. Berücksichtigt man die im Vergleich zu  $NO_2$  fünf mal höhere Toxizität von  $O_3$  und die leicht unterschiedlichen Molekulargewichte der beiden Moleküle, dann kann man diese Gesamttoxizität als effektive  $NO_2$ -Konzentration ausdrücken.

Im Wald findet man in der betrachteten Zeitspanne eine Steigerung der über das Jahr gemittelten Gesamttoxizität um 10 % von  $245 \mu\text{g}/\text{m}^3$  auf  $274 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , im städtischen Industriegebiet sogar um 35 % von  $131 \mu\text{g}/\text{m}^3$  auf immerhin auch schon  $202 \mu\text{g}/\text{m}^3$  effektiver  $NO_2$  Konzentration! Die regulatorisch bedingten Reduktionen der  $NO_x$ -Emissionen haben also in Nordrhein-Westfalen nach den diskutierten Daten das glatte Gegenteil der ursprünglich beabsichtigten Wirkungen erzielt. Plakativ ausgedrückt: Sie haben die Luft im Jahresmittel in Bezug auf die Reizgase  $O_3$  und  $NO_2$  vergiftet statt sie zu entgiften.

## 2. Eine einfache physikalisch-chemische Analyse der Messdaten

Wir möchten nun die oben graphisch vorgestellten Messdaten durch den Einsatz üblicher physikalisch-chemischer Argumente etwas genauer analysieren. Wir wollen damit abschätzen, wie viel  $O_3$  im Jahresmittel durch die in Abschnitt III C beschriebenen Prozesse in die Atmosphäre eingebracht werden muss, um die unter der Wirkung der "Entgiftungsreaktion" (3) zustande gekommenen  $NO$ - und  $NO_2$ -Konzentrationen zu erklären. Damit soll insbesondere die Behauptung geprüft werden, dass ein hoher  $NO_x$ -Eintrag die Produktion von  $O_3$  fördert, dass also Stickoxide "Vorläufersubstanzen" von Ozon seien. Wir werden die zur Erklärung der beobachteten  $NO$ - und  $NO_2$ -Konzentrationen benötigte  $O_3$ -Konzentration als  $[O_3]_{\text{ini}}$  bezeichnen.

Für die intendierte Analyse bemerken wir zunächst, dass sich die sechs in Abb. 1 darge-

stellten Geraden, die zu den drei Gasen  $X \in \{\text{O}_3, \text{NO}, \text{NO}_2\}$  in den beiden Gebieten  $G \in \{\text{Wald}, \text{Industrie}\}$  gehören, durch die Endpunkte dieser Geraden, d.h. die mittleren Konzentrationen  $[X]$  in den Jahren 1983 und 2007, tabellarisch darstellen lassen. Tabelle I enthält Werte für diese mittleren Konzentrationen  $[X]$  zusammen mit weiteren Daten für ein Gebiet aus dem verkehrsreichen Großraum Köln, das Melkonyan und Kuttler<sup>33</sup> als “Vorstadt” bezeichnet haben.

Die mit  $[\text{NO}_x]$  charakterisierte Zeile von Tab. I enthält die Gesamtkonzentrationen an Stickoxiden, die in den jeweiligen Gebieten  $G$  im Mittel des Jahres  $t$  beobachtet und dort durch Verbrennungsprozesse erzeugt wurden. Diese  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen ergeben sich mit Hilfe von Gleichung (2) aus den zugehörigen Messwerten für  $[\text{NO}]$  und  $[\text{NO}_2]$ .

Wir wollen nun jene  $\text{O}_3$ -Konzentration  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  berechnen, die im Mittel des Jahres  $t$  durch Sonneneinstrahlung mittels photochemischer Reaktionen in einem Gebiet  $G$  erzeugt oder dorthin turbulent aus der Stratosphäre herab transportiert werden muss, damit sich nach Ablauf der Reaktion (3) im Jahresmittel die dort beobachteten und in Tab. I angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen  $[\text{O}_3]$ ,  $[\text{NO}]$  und  $[\text{NO}_2]$  einstellen. Zur Berechnung von  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  müssen wir zunächst abschätzen, zu welchen Bruchteil  $f$  die von Kraftfahrzeugen in die Umwelt abgegebenen Stickoxide  $\text{NO}_x$  aus  $\text{NO}_2$  bestehen.

Wir diskutieren zwei Szenarien. Im Szenario “ $f = 0$ ” wird angenommen, dass Kraftfahrzeuge überhaupt kein  $\text{NO}_2$  produzieren, so dass das *gesamte* in das Gebiet  $G$  im Mittel des Jahres  $t$  eingebrachte  $\text{NO}_x$  aus  $\text{NO}$  besteht. Dagegen nimmt das Szenario “ $f = 1/10$ ” an, dass 10 % des eingebrachten  $\text{NO}_x$  aus  $\text{NO}_2$  besteht. Damit werden die beiden Extrem-szenarien zur Aussage des EPA-Berichts<sup>8</sup> abgedeckt, der besagt, dass mehr als 90 % der aus dem Auspuff von Kraftfahrzeugen emittierten Stickoxide  $\text{NO}$ -Moleküle sind.

Im Anhang wird ein Gedankenexperiment eingeführt, dessen physikalisch-chemische Beschreibung es dort ermöglicht, für jedes der beiden Szenarien diejenigen  $\text{O}_3$ -Einträge  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  zu berechnen, aus denen sich die diversen beobachteten  $\text{NO}$ -,  $\text{NO}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Konzentrationen ergeben. Die theoretische Analyse des Gedankenexperiments führt auf Glg. (16), welche  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  als Funktion des Mischungsparameters  $f$  und der beobachteten Konzentrationen  $[\text{O}_3]$ ,  $[\text{NO}_2]$  und  $[\text{NO}_x]$  darstellt. Die in Tab. I aufgeführten Werte für  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  wurden für die beiden oben skizzierten Szenarien  $f$  mit Hilfe von Glg. (16) berechnet.

Nach Tab. I sind die beobachteten  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen  $[\text{NO}_x]$  regional stark unter-

Tabelle I. Gaskonzentrationen<sup>33</sup>  $[X]$  in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$G$	Vorstadt		Industrie		Wald	
	1983	2007	1983	2007	1983	2007
$[\text{O}_3]$	21	31	18	36	47	55
$[\text{NO}]$	57	21	28	16	6	1
$[\text{NO}_2]$	43	34	45	29	20	10
$[\text{NO}_x]$	85	43	57	35	19	8
$[\text{O}_3]_{\text{ini}}(0)$	66	67	65	66	68	65
$[\text{O}_3]_{\text{ini}}(1/10)$	52	60	56	61	65	64

schiedlich (am größten in der Vorstadt und am kleinsten im Wald) und nehmen im Lauf der Jahre stark ab, was als Wirkung der technischen Verbesserungen zur Einsparung von  $\text{NO}_x$  vor allem in der Motoren-Technologie verstanden werden kann.

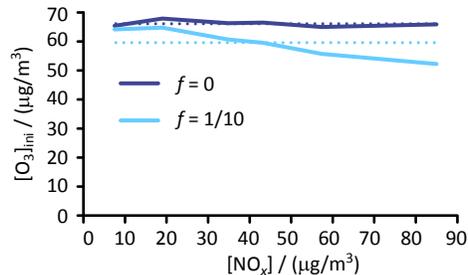


Abb. 2. Korrelationen der in Tabelle I aufgeführten Konzentrationen  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  mit den zugehörigen Werten  $[\text{NO}_x]$  für die beiden Szenarien “ $f = 0$ ” (blau) und “ $f = 1/10$ ” (hellblau); die gepunkteten Geraden markieren die jeweiligen Mittelwerte.

Abbildung 2 korreliert die vermittels Glg. (16) berechneten mittleren Jahreseinträge  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  in ein Gebiet  $G$  mit den zugehörigen Einträgen  $[\text{NO}_x]$  für die Szenarien “ $f = 0$ ” (dunkelblaue Linie) und “ $f = 1/10$ ” (hellblaue Linie). Im Szenario “ $f = 0$ ”, d.h. für hundertprozentige  $\text{NO}$ -Emissionen, schwanken die Werte von  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  mit der Standardabweichung  $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  um den gemeinsamen Mittelwert  $66,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (blaue gepunktete Linie). Die zeitliche und örtliche Konstanz von  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  besagt, dass die  $\text{O}_3$ -Produktion überall im Lande im Jahresmittel mit etwa derselben Effizienz abläuft und insbesondere von den stark örtlich wie zeitlich variierenden  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen unabhängig ist.

Für das Szenario “ $f = 1/10$ ” zeigt die hellblaue Linie in Abb. 2 die von photochemischen Prozessen erzeugte  $\text{O}_3$ -Konzentration  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  als Funktion der vom Verkehr erzeugten  $\text{NO}_x$ -Einträge, von denen aber nun angenommen wird, dass sie nur noch zu 90 % aus  $\text{NO}$  bestehen. Die  $\text{O}_3$ -Einträge (hellblau) sind offensichtlich überall etwas kleiner als im Szenario “ $f = 0$ ” (dunkelblau). Auf dem Lande ( $[\text{NO}_x] < 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sind sie nur wenig kleiner, während sie in städtischen Gebieten ( $[\text{NO}_x] \geq 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) deutlich kleiner werden. Entsprechen liegt die hellblaue Linie bei sehr großen  $\text{NO}_x$ -Einträgen, die nach Tab. I zu städtischen Gebieten und zum Jahr 1983 gehören, deutlich unterhalb der blauen Linie.

Die Abnahme von  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  mit wachsendem  $\text{NO}_x$ -Eintrag (hellblaue Linie) besagt, dass die im gegebenen Szenario zu fordernde  $\text{O}_3$ -Produktion in den jeweiligen Gebieten mit zehnpromutigem  $\text{NO}_2$ -Anteil von großen  $\text{NO}_x$ -Einträgen *gehemmt* wird. Diese Hemmung ergibt sich aus der Tatsache, dass nach Tabelle I die  $\text{O}_3$ -Produktion  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  für das Szenario “ $f = 1/10$ ” in jedem der drei betrachteten Gebiete von 1983 bis 2007 deutlich zugenommen, der  $\text{NO}_x$  Eintrag  $[\text{NO}_x]$  aber stark abgenommen hat, wobei sich die Eigenschaften der Gebiete in diesem Zeitraum nur geringfügig geändert haben.

Zusammenfassend assoziiert also das Szenario “ $f = 1/10$ ” (hellblaue Linie in Abb. 2) zu dem aufgrund des technischen Fortschritts im Laufe der Jahre abnehmenden  $\text{NO}_x$ -Eintrag eine *zunehmende* photochemische  $\text{O}_3$ -Produktion. Das Szenario “ $f = 0$ ” sagt dagegen mit der blauen Linie in Abb. 2 eine von den  $\text{NO}_x$ -Emissionen unabhängige und

insgesamt etwas höhere  $O_3$ -Produktion vorher. Beide Szenarien widersprechen somit der üblichen Vorhersage<sup>23,32</sup> einer, aufgrund der Reduktion von  $NO_x$ -Emissionen, *abnehmenden*  $O_3$ -Produktion.

Damit hat sich gezeigt, dass nach den Messdaten aus Tab. I

- (i)  $NO_x$ -Emissionen, im Gegensatz zu üblichen theoretischen Modellbildungen,<sup>23,32</sup> für die Bildung von  $O_3$  weder verantwortlich noch förderlich sind, so dass Stickoxide keineswegs als "Vorläufer" von  $O_3$  angesehen werden können.
- (ii) die Entgiftungsreaktion (3) der wesentliche Prozess zum Abbau von  $O_3$  ist und
- (iii) die Sonneneinstrahlung im Zusammenspiel mit flüchtigen chemischen Verbindungen aus überall vorkommenden organischen Zerfallsprozessen und aus dem Verbrauch von Lösungsmitteln (vgl. Abschnitt III C) die Hauptverantwortung bei der  $O_3$ -Erzeugung trägt.

### E. Zur Illustration der Entgiftungswirkung von NO

Die nach dem Schema (3) ablaufende Entgiftungswirkung von NO auf die Atemluft lässt sich in städtischen Gebieten ausgezeichnet an den mittleren Tagesverläufen der NO- und  $O_3$ -Konzentrationen ablesen (vieljährige Jahresmittel), die in Abbildung 3 dargestellt sind.

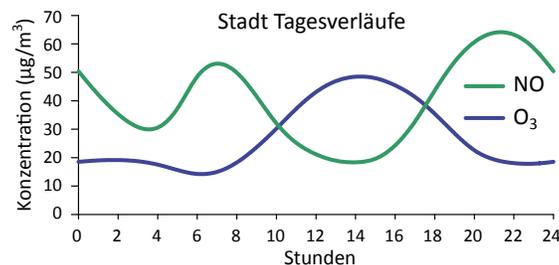


Abb. 3. Tagesverlauf der  $O_3$ - (blau) und NO-Konzentrationen (grün) im vieljährigen Jahresmittel an einem städtischen Standort nach Melkonyan und Kuttler.<sup>33</sup>

Am Morgen wird mit Beginn des Straßenverkehrs NO freigesetzt (grüne Kurve) und erreicht um 7 Uhr eine erste Maximalkonzentration. Das NO beseitigt zunächst einen Teil des über Nacht in der Atmosphäre noch vorhandenen  $O_3$  ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , blaue Kurve). Anschließend steigt die  $O_3$ -Konzentration am Vormittag aus den folgenden Gründen stark auf mehr als  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  an:

Zum einen wird mit der stärker werdenden Sonneneinstrahlung eine zunehmende Menge  $O_3$  durch photochemische Prozesse gebildet und zum anderen wird der  $O_3$ -Abbau mittels der Reaktion (3) kleiner, weil der nach 8 Uhr abflauende Straßenverkehr geringere NO-Emissionen (grün) verursacht und deshalb weniger NO zum  $O_3$ -Abbau zur Verfügung steht. Gleichzeitig nimmt die NO-Konzentration sowohl aufgrund der sinkenden Emissionen als

auch aufgrund seiner ständig weiterlaufenden und, mit steigender  $O_3$ -Konzentration (blau), größer werdenden Umwandlung in  $NO_2$  ab.

Am späten Nachmittag und abends nehmen die  $NO$ -Emissionen mit steigendem Verkehrsaufkommen wieder zu, so dass die  $NO$ -Konzentration (grün) abends um 21 Uhr ein zweites Maximum erreicht. Das wieder reichlich vorhandene  $NO$  kann nun das tagsüber produzierte  $O_3$  (blau) erneut abbauen bis die Nachtkonzentration von  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  erreicht ist. Der hier illustrierte gegenläufigen Tagesverlauf der  $NO$ - und  $O_3$ -Konzentrationen in einem städtischen Gebiet<sup>33</sup> belegt die Wirksamkeit der Entgiftungsreaktion (3) recht eindrucksvoll.

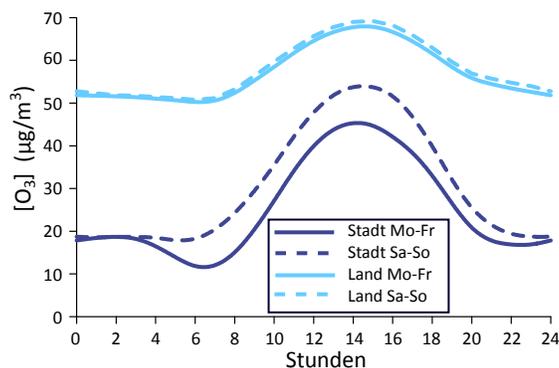


Abb. 4. Vergleich der Tagesverläufe der  $O_3$ -Konzentrationen in Stadt (blau) und auf dem Land (hellblau) im vieljährigen Jahresmittel aufgeschlüsselt nach Werktagen (durchgezogene Linien) und Wochenenden (gestrichelte Linien) nach Melkonyan und Kuttler.<sup>33</sup>

Die folgende Abbildung 4 schlüsselt mit den blau gezeichneten Kurven den in Abb. 3 schon gezeigten Tagesverlauf der städtischen  $O_3$ -Konzentration (blaue Linie) noch einmal nach Werktagen (durchgezogen) und Wochenende (gestrichelt) auf. Man sieht dass der morgendliche Abfall der  $O_3$ -Konzentration (blaue durchgezogen) an Werktagen aufgrund des starken Berufsverkehrs und der damit verbundenen  $NO$ -Emissionen sehr stark ist und dass dieser Effekt am Wochenende entfällt. Am Wochenende entfällt aber nicht nur der Effekt der Verkehrsstoßzeiten, sondern der Verkehr ist allgemein geringer und die  $O_3$ -Konzentration (blau gestrichelt) steigt tagsüber auf mehr als  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , während sie an Werktagen (blau durchgezogen) deutlich unter dieser Marke verbleibt. Im Wald (hellblaue Kurven) bleibt die  $O_3$ -Konzentration dagegen auch Nachts noch oberhalb von  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und steigt mit der Sonneneinstrahlung auf bis zu  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  an. Der Wochenendeffekt ist hier sehr klein.

Der ausgeprägter Anstieg der Ozonkonzentration an Wochenenden wurde selbstverständlich weltweit in vielen Städten (z.B. in Stuttgart,<sup>34</sup> Pune<sup>36</sup> oder Rio de Janeiro<sup>35</sup>) beobachtet und, wie oben, mit dem geringeren Verkehrsaufkommen sowie dem dadurch reduzierten  $NO$ -Eintrag erklärt.<sup>40</sup>

#### IV. DIESELMOTOREN NEUERER TECHNOLOGIE ENTGIFTEN DIE STADTLUFT

Der vorangegangene Abschnitt III hat gezeigt, dass die Stadtluft, im Hinblick auf das Reizgas O<sub>3</sub>, aufgrund der NO-Emissionen von Dieselmotoren weniger toxisch ist als Landluft. Andererseits ist Stadtluft aber heutzutage im Winter vor allem durch Holzruß aus den beliebten Holzöfen, -kaminen und Pelletheizungen belastet, die in Städten 25 % des gesamten Feinstaubetrags verursachen.<sup>41</sup>

Nach neueren epidemiologischen Studien<sup>42-44</sup> sind Feinstaub aus Verbrennungsprozessen und O<sub>3</sub> weltweit die Hauptquellen von Gesundheitsschäden, die durch Luftverschmutzung zum vorzeitigen Ableben von Menschen führen. Dieser Feinstaubruß wird von Dieselmotoren älterer Technologie, von Waldbränden und von Holzfeuerstellen mit in der Regel fehlenden katalytischen Filtern für Holzruß erzeugt. NO<sub>2</sub> wird in den zitierten Studien<sup>42-44</sup> bemerkenswerterweise nicht als mögliche Quelle von Gesundheitsschäden erwähnt.

Eine dänische Untersuchung<sup>45</sup> von Ruß aus Holzöfen hat gezeigt, dass die Rußpartikel ultra-fein waren und starke Beimischungen diverser krebserregender Kohlenwasserstoffe aufwiesen. In Zellkulturen verursachte der Holzruß sowohl Schädigungen des Erbmaterials als auch reaktiven oxidativen Stress. Diese Wirkungen traten insbesondere auch dann auf, wenn die Umgebungsluft von Häusern mit Holzöfen in den Versuchen verwendet wurde. Die kleinen Durchmesser<sup>45</sup> der Holzrußpartikel lassen erwarten, dass sie über die Lunge in den gesamten Kreislauf der Menschen, die entsprechend verunreinigte Luft einatmen, eindringen können und entsprechend auch z.B. Herz-Kreislauf-Erkrankungen auslösen können. Die vergleichsweise großen Dieselrußpartikel aus Motoren älterer Technologie schädigen dagegen, aufgrund ihrer geringeren Eindringtiefe, hauptsächlich die Bronchien. Hinsichtlich der Toxizität unterscheiden sich aber Diesel- und Holzruß ansonsten nicht.

Da Dieselmotoren neuerer Technologie außer NO und CO<sub>2</sub> keine anderen Stoffe mehr in nennenswertem Umfang emittieren, insbesondere also *de facto* keinen Dieselruß abgeben, wirken sie auf in der Luft schon schwebende Rußpartikel und Kohlenwasserstoff-Moleküle aus anderen Quellen effektiv als mobile Filter. Ruß und Kohlenwasserstoffe werden mit der Ansaugluft in die Motoren transportiert und dort, dank der nachgeschalteten Katalysatoren und Partikelfilter, rückstandslos verbrannt (in der Fußnote 46 wird die Effektivität dieser Filterfunktion exemplarisch abgeschätzt). Auf diese Weise entfernen Dieselmotoren neuerer Technologie schwebende Rußpartikel und flüchtige Kohlenwasserstoffe aus der Luft von Städten, wobei diese krebserregenden Schadstoffe sowohl aus Dieselmotoren älterer Technologie als auch aus Holzfeuerungen stammen, die zumeist nicht über katalytische Filtersysteme verfügen.

#### V. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Die wesentlichen und für uns zum Teil sehr überraschenden Einsichten, die unser Studium verfügbarer Literatur zur Entwicklung der Dieselmotoren-Technik, der damit einhergehenden Änderungen der von ihnen emittierten Abgase sowie der daraus folgenden Wirkung auf menschliche Gesundheit geliefert hat, sind:

- /1/ Dieselmotoren neuerer Technologie emittieren außer  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$  fast nichts, insbesondere *de facto* nicht mehr den menschliche Gesundheit gefährdenden Dieselruß.
- /2/ Das durch den Auspuff abgegebene  $\text{NO}$  ist ein nützliches Gas, weil es durch Vernichtung von  $\text{O}_3$  die Gesamtoxizität der Atemluft verringert, wie Langzeitmessungen aus Nordrhein-Westfalen eindeutig bestätigt haben.
- /3/ Der Grund für diese positive Wirkung ist die *Entgiftungsreaktion* (3). Insbesondere wirken  $\text{NO}_x$ -Emissionen (bei kleinen Beimischungen von  $\text{NO}_2$ ) nach den Daten eher schwach hemmend als, wie häufig behauptet, fördernd auf die photochemische  $\text{O}_3$ -Produktion in verkehrsreichen Gebieten.
- /4/ Dieselmotoren neuerer Technologie können den in der Stadtluft schwebenden Holzruß, der von den immer verbreiteteren Holzöfen stammt, und den dort ebenfalls schwebenden Dieselruß, der von immer noch vorhandenen Motoren älterer Technologie erzeugt wird, ansaugen und rückstandslos verbrennen.
- /5/ Die Regulierungsbemühungen der Behörden zur Luftreinhaltung hatten großen Erfolg in Bezug auf die Befreiung der Luft von Dieselruß, haben aber bei oxidierenden Gasen wie  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  das Gegenteil dessen bewirkt, was beabsichtigt war: Die Toxizität der Luft ist im Jahresmittel beträchtlich größer statt kleiner geworden.

Der Grund für den partiellen Fehlschlag der in Punkt /5/ angesprochenen behördlichen Regulierungsbemühungen ist augenscheinlich eine wissenschaftlich falsche Theorie, die (nach Popper) deshalb falsch ist, weil sie durch die Beobachtungen aus Nordrhein-Westfalen für jedermann offensichtlich widerlegt wurde. Diese weit verbreitete falsche Theorie<sup>23,32</sup> suggeriert,  $\text{NO}_x$ -Emissionen förderten die Ozonproduktion, die Stickoxide seien "Vorläufer" von  $\text{O}_3$ , weshalb zur Verringerung der Belastung durch toxische Gase wie  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  die Emission von  $\text{NO}_x$  durch Verbrennungsmotoren möglichst zu reduzieren sei.

Falls die Umgebungsluft frei von  $\text{O}_3$  wäre, dann könnte  $\text{NO}$  die Luft nicht durch den Mechanismus (3) von  $\text{O}_3$  befreien. Dann könnte aber  $\text{NO}_2$  in der Reaktion (6) aus  $\text{NO}$  intermediär entstehen und anschließend in der photochemischen Reaktion (5) wieder vernichtet werden, wodurch  $\text{O}_3$  entstünde und  $\text{NO}$  zurückgewonnen würde. Letzteren Vorgang hatten wir in Abschnitt IIIB als "Katalyse" der  $\text{O}_3$ -Bildung durch  $\text{NO}$  bezeichnet. Wäre dieser Mechanismus hierzulande in der Umwelt aktiv, so könnte man  $\text{NO}$  berechtigterweise als "Vorläufer" von  $\text{O}_3$  ansehen. Dann müsste aber auch die  $\text{O}_3$ -Produktion  $\text{O}_{3\text{ini}}$  in Abb. 2 mit wachsendem  $\text{NO}_x$  *steigen* statt zu fallen (oder konstant zu bleiben). Deshalb ist  $\text{NO}_x$  hierzulande *kein* "Vorläufer" von  $\text{O}_3$ .

Das Ignorieren des Unterschieds der Toxizität der beiden Reizgase  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  sowie der Tatsache, dass das Hauptemissionsprodukt  $\text{NO}$  moderner Dieselmotoren in der Reaktion (3) das hoch toxische  $\text{O}_3$  durch das schwächer toxische  $\text{NO}_2$  ersetzt, hat dazu geführt, Außenluft-Grenzwerte für jedes der beiden Reizgase individuell statt für eine geeignet gewichtete Summe der beiden zu formulieren. Das Ignorieren neuerer Forschung<sup>8</sup> zur Toxizität von Dieselabgasen hat dazu geführt, EU-weit am wissenschaftlich unbegründeten Außenluft-Grenzwert für  $\text{NO}_2$  festzuhalten ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), statt ihn an den wissenschaftlich

besser begründeten und durch jüngste Forschungen im Jahre 2017 erneut bestätigten US-Grenzwert ( $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) anzupassen. Diesel-Fahrverbote wären dann schon heute überall überflüssig.

Die falsche Theorie geht mit falschen Begrifflichkeiten einher, wie dem Gerede von der "Schadstoffklasse"  $\text{NO}_x$ , welches nicht zwischen dem oxidierenden  $\text{NO}_2$  und dem reaktiv-reduzierenden  $\text{NO}$  unterscheidet, sondern stattdessen Motoren unterschiedslos nach der Emission von  $\text{NO}_x$  beurteilt. Daher kann die Vorstellung gar nicht aufkommen, Motoren zu bauen, die möglichst ausschließlich  $\text{NO}$  in relativ großen Mengen emittieren, um so die  $\text{O}_3$ -Belastung hierzulande zu verringern.

Es sei hier angemerkt, dass zwischen 2009 und 2011 in São Paulo durch Zufall ein "Experiment" durchgeführt wurde, bei dem die  $\text{O}_3$ -Konzentration durch erhöhten  $\text{NO}$ -Eintrag reduziert wurde. Zu Beginn des Experiments verwendeten viele PKW Äthanol als Treibstoff. Die Äthanol-Verbrennung produziert relativ geringe  $\text{NO}$ -Mengen. Aufgrund eines starken Preisanstiegs stiegen anschließend sehr viele Kraftfahrer auf Benzin oder Diesel um und "verschmutzten" so die Umwelt mit signifikant größeren Mengen an  $\text{NO}$ . Das hatte die erfreuliche Konsequenz, dass die  $\text{O}_3$ -Konzentration um 20 % fiel.<sup>37</sup>

Die regulatorische Konzentration auf die Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emissionen hat zur Konstruktion von AGR-Systemen geführt, welche die Verbrennungstemperaturen und damit die Menge an gebildeten Stickoxiden verkleinern. Eine für die Luftreinhaltung zielführende Regulierung hätte dagegen vielleicht darauf gesetzt, bei hohen Verbrennungstemperaturen möglichst viele Stickoxide zu bilden und die nachfolgende Abgasbehandlung im Diesel-Oxidations-Katalysator und katalytischen Dieselpartikel-Filter darauf zu orientieren, dass ausschließlich das Nutzgas  $\text{NO}$  emittiert wird. Damit wäre es wohl gleichzeitig möglich gewesen, die Leistung der Dieselmotoren zu vergrößern sowie den Verbrauch und die  $\text{CO}_2$ -Emissionen zu verkleinern.

Die Konzentration auf die Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emissionen hat ferner die Konstruktion von SCR-Katalysatoren inspiriert, welche die  $\text{NO}_x$  in die Bestandteile  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  der Atemluft zerlegen. Damit verhindern die SCR-Katalysatoren durch die Unterdrückung der  $\text{NO}$ -Emissionen die relative Entgiftung der Luft vermittelt des Austauschs von  $\text{O}_3$  durch  $\text{NO}_2$ . Immerhin können aber solche Dieselmotoren immer noch Holz und Dieselruß (sowie andere organische Schwebeteilchen wie Pollen) durch rückstandsfreie Verbrennung aus der Luft filtern.

Elektromotoren dagegen entgiften die Luft nicht. Sie lassen Rußpartikel auf dem Niveau, auf dem sie sind, und vernichten kein Ozon. Ob Elektro-Kraftfahrzeuge über ihre Lebensdauer eine bessere  $\text{CO}_2$ -Bilanz haben als Diesel-Kraftfahrzeuge, darüber wird in der Presse derzeit heftig gestritten. In jedem Fall wirbeln sie genau soviel Feinstaub auf wie Diesel-Kraftfahrzeuge und erzeugen genau so viel Abrieb von Bremsen und Gummireifen. Die Ökobilanz von E-Mobilität ist also gerade im Stadtverkehr schon heute deutlich schlechter als jene von Dieselmotoren. Mit der Änderung der technischen Vorschriften im Hinblick auf Vergrößerung der  $\text{NO}$ -Emissionen ließe sich dieser Vorteil der Dieselfahrzeuge noch deutlich vergrößern.

## VI. PERSÖNLICHES FAZIT

Wenn man, wie einer der Autoren (PT), einen VW-Tiguan aus dem BJ 2014 fährt, in dem der EA189-Motor mit der bekannten Betrugssoftware eingebaut ist, dann ist ein persönliches Interesse an der Dieseldebatte garantiert.<sup>47</sup> Ferner ließ uns die allgemeine Aufregung in der Dieseldebatte vermuten, dass hier weniger Sachargumente ausgetauscht werden sondern dass vielmehr stark unterschiedliche Ideologien und Weltanschauungen aufeinander prallen.

Um zur Versachlichung beizutragen wollten wir daher unter Nutzung unserer allgemeinen naturwissenschaftlichen Kompetenz tiefer in den Sachverhalt eindringen, wobei zusammenfassende Arbeiten<sup>7,8</sup> aus den USA sehr hilfreich waren. Dabei haben wir in der Fachliteratur Phänomene und Zusammenhänge gefunden, von denen wir als interessierte Zeitgenossen weder in der Werbung der Automobil-Industrie noch in der Tages- oder Wochenpresse etwas gelesen oder gehört haben. Stattdessen reden seltsamerweise auch manche Manager aus den oberen Etagen der Automobilindustrie von der E-Mobilität als Zukunftstechnologie und beteiligen sich am Versuch, das Ende des Verbrennungsmotors einzuläuten. Von den oben dargestellten Vorteilen der Dieseltechnik (und zwar vor allem schon auf Euro5-Niveau) redet aber niemand.

Wir fragen uns daher: Warum reden diejenigen Zeitgenossen, die doch ein großes Interesse daran haben sollten, nicht über die skizzierten Fakten? Wissen sie das nicht? Oder wissen sie es nicht in der hier gegebenen Gesamtschau — gewisse Aspekte, wie der Anstieg der O<sub>3</sub>-Belastung aufgrund der durch den technischen Fortschritt bedingten Reduktion von NO Emissionen, wurden ja inzwischen sogar von “Experten” des Umweltbundesamtes diskutiert,<sup>23</sup> wobei allerdings unerwähnt blieb, dass O<sub>3</sub> fünfmal toxischer ist als das Produkt NO<sub>2</sub> der “Entgiftungsreaktion” (3)? Oder unterwerfen sich die angesprochenen Zeitgenossen der in der Öffentlichkeit anscheinend vorherrschenden Anti-Diesel-Stimmung.

Aber auch in den wissenschaftlichen Fachartikeln haben wir gefunden, dass es im Gebiet der Umweltchemie immer noch eine Reihe mangelhaft fundierter Konzepte gibt, die sich von einstigen Vorurteilen im Laufe der Zeit zu vorgeblichen Gewissheiten verfestigt haben. Zwei Beispiele haben wir angeführt und widerlegt (vgl. die angebliche Förderung der Ozonproduktion durch Stickoxide<sup>32</sup> und unsere Fußnote<sup>40</sup> im Zusammenhang mit dem “Wochenendeffekt”). Bei derart komplexen Phänomenen, wie der hier behandelten Atmosphären-Chemie, sind unvollständiges Wissen und Vorurteile allerdings wohl unvermeidlich.

Oder haben wir etwa bei unserem fächerübergreifenden Studium von Fachliteratur etwas Entscheidendes übersehen? Sind die von uns zitierten und aus unserer Sicht eindeutigen Befunde gar nur “alternative Fakten”?

Als erfahrene Wissenschaftler halten wir es selbstverständlich für möglich, dass wir etwas Entscheidendes übersehen haben könnten. “Der Mensch irrt so lang er strebt”, hat uns schon Goethe seinerzeit mitgeteilt und der alte Cicero wusste darüber hinaus mit seinem Satz “Errare humanum est, sed in errarea perseverare diabolicum”, dass man nicht auf Irrtümern bestehen sollte. Weil wir auf keinem der behandelten Wissenschaftsgebiete durch langjährige eigene Forschungen ausgewiesene Experte sind, sondern nur nach bestem Wissen und Gewissen versucht haben, uns den Stand der Forschung durch Lektüre anzueignen, halten wir es umso mehr für möglich, dass sich Irrtümer in unsere Argumentation eingeschlichen

haben könnten.

Andererseits haben wir zu diversen Gebieten naturwissenschaftlicher Forschung (Biophysik, Biochemie, Physiologie, Physikalische Chemie, Theoretische Chemie, Theoretische Physik der Kondensierten Materie, Neuroinformatik, Künstliche Intelligenz, etc.) über Jahrzehnte diverse international stark beachtete Beiträge publiziert. Diese Erfahrungen befähigen uns, wissenschaftliche Arbeiten zum gegebenen Thema auch aus sehr unterschiedlichen Fachgebieten zu lesen und zu verstehen. Deshalb halten wir unseren Beitrag für wahr und stelle ihn hiermit zur Diskussion.

## ANHANG

Wir diskutieren ein Gedankenexperiment, bei dem ein Atmosphärenbehälter mit Konzentrationen  $[\text{NO}]_{\text{ini}}$ ,  $[\text{NO}_2]_{\text{ini}}$  und  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}$  von NO,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  im gehemmten Gleichgewicht präpariert wird. Nach Aufhebung der Hemmung wird erwartet, bis sich durch den Ablauf der Reaktion (3) die messbaren Gleichgewichtskonzentrationen  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{NO}_2]$  und  $[\text{O}_3]$  einstellen. Unter dem Reaktionsschema (3) ist die durch die Glg. (2) definierte Gesamtkonzentration  $[\text{NO}_x]$  der beiden Stickoxide offensichtlich invariant, weil sich bei der Reaktion die Gesamtzahl der Stickoxid-Moleküle nicht ändert.

Wir nehmen nun an, dass vor Beginn des Ablaufs der Reaktion (3) ein gewisser (kleiner) Bruchteil  $f$

$$0 \leq f \leq \frac{q(\text{NO})[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_x]} \quad (8)$$

der gesamten  $\text{NO}_x$ -Menge als  $\text{NO}_2$  vorliege. Mit der Definition (2) der  $\text{NO}_x$ -Konzentration ist die anfängliche  $\text{NO}_2$ -Konzentration also

$$q(\text{NO})[\text{NO}_2]_{\text{ini}}(f) = f[\text{NO}_x], \quad (9)$$

so dass anfänglich der gesamte große Rest der Stickoxide  $\text{NO}_x$  gemäß

$$[\text{NO}]_{\text{ini}}(f) = (1 - f)[\text{NO}_x] \quad (10)$$

aus NO-Molekülen besteht.

Das hier skizzierte Szenario  $f$  nimmt also für  $0 \leq f \leq 0.1$  in Übereinstimmung mit dem EPA-Bericht<sup>8</sup> an, dass Motoren zu mehr als 90 % NO-Moleküle in die Umwelt emittieren und dass nach Glg. (9) nur ein kleiner Teil  $f[\text{NO}_x]$  der in ein Gebiet eingetragenen Stickoxide  $\text{NO}_x$  aus  $\text{NO}_2$ -Emissionen von Kraftfahrzeugen oder aus anderen  $\text{NO}_2$ -Quellen (siehe z.B. Abschnitt C) stammen.

Läuft die Reaktion (3) nun ab und erreicht das Gleichgewicht, dann lässt sich die dabei umgesetzte  $\text{NO}_2$ -Konzentration

$$[\text{NO}_2]_{\text{u}}(f) \equiv [\text{NO}_2] - [\text{NO}_2]_{\text{ini}}(f) \geq 0 \quad (11)$$

aus der Differenz zwischen der im Gleichgewicht gemessenen Konzentration  $[\text{NO}_2]$  und der schon anfänglich vorhandenen Konzentration  $[\text{NO}_2]_{\text{ini}}(f)$  berechnen. Da die umgesetzten

NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen unter Berücksichtigung der Molekulargewichte dem Betrage nach gleich sind, d.h.  $[\text{NO}]_{\text{u}}(f) = -q(\text{NO})[\text{NO}_2]_{\text{u}}(f)$ , findet man durch Einsetzen von Glg. (9) in Glg. (11), für die umgesetzte NO-Konzentration den Ausdruck

$$[\text{NO}]_{\text{u}}(f) = f[\text{NO}_x] - q(\text{NO})[\text{NO}_2] \leq 0. \quad (12)$$

Da für jedes nach dem Schema (3) reagierende NO-Molekül ein O<sub>3</sub>-Molekül verschwindet, lässt sich unter Verwendung des Molekulargewichtsquotienten

$$q(\text{O}_3) \equiv \frac{m(\text{O}_3)}{m(\text{NO}_2)} \approx 48/46 \quad (13)$$

die vernichtete O<sub>3</sub>-Konzentration

$$[\text{O}_3]_{\text{u}}(f) = \frac{q(\text{O}_3)}{q(\text{NO})}[\text{NO}]_{\text{u}}(f) \leq 0 \quad (14)$$

aus der verschwundenen NO-Konzentration  $[\text{NO}]_{\text{u}}(f) \leq 0$  berechnen. Subtrahiert man nun die vernichtete Konzentration  $[\text{O}_3]_{\text{u}}(f) \leq 0$  von der beobachteten Gleichgewichtskonzentration  $[\text{O}_3]$ , dann erhält man schließlich die vor Ablauf der Reaktion (3) vorhandene O<sub>3</sub>-Konzentration

$$[\text{O}_3]_{\text{ini}}(f) \equiv [\text{O}_3] - [\text{O}_3]_{\text{u}}(f). \quad (15)$$

Durch Einsetzen der Glgen. (14) und (12) in Glg. (15) findet man schließlich die anfängliche O<sub>3</sub>-Konzentration

$$[\text{O}_3]_{\text{ini}} = [\text{O}_3] + q(\text{O}_3) \left\{ [\text{NO}_2] - f \frac{[\text{NO}_x]}{q(\text{NO})} \right\} \quad (16)$$

als Funktion des durch Glg. (9) definierten Anteils  $f$  von NO<sub>2</sub>-Molekülen im anfänglichen Stickoxide-Gemisch.  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}(f)$  kann man für jedes vorgegebene  $f$  aus den beobachteten Gleichgewichtskonzentrationen  $[\text{O}_3]$ ,  $[\text{NO}_2]$  und  $[\text{NO}_x]$  berechnen. Dabei ist  $[\text{NO}_x]$  nach Glg. (2) die gewichtete Summe der beobachteten Gleichgewichtskonzentrationen  $[\text{NO}]$  und  $[\text{NO}_2]$ .  $[\text{O}_3]_{\text{ini}}(f)$  ist jene O<sub>3</sub>-Konzentration, die im Jahresmittel in einem Gebiet  $G$  durch photochemische oder andere Prozesse erzeugt werden muss, damit sich dort nach Ablauf der Reaktion (3) das beobachtete Gleichgewicht einstellt.

<sup>1</sup> <https://de.wikipedia.org/wiki/Abgasnorm>.

<sup>2</sup> <https://de.wikipedia.org/Fahrzeugkatalysator>.

<sup>3</sup> <https://de.wikipedia.org/wiki/Dieselfußpartikelfilter>.

<sup>4</sup> Die Diesel-Technologie: Fragen und Antworten (Stand: 6. September 2016), VDA Verband der Automobilindustrie.

<sup>5</sup> Y. Xie, E. Rodrigues, N. Furtado, A. Matynia, T. Arlt, P. Rodatz, and P. D. Costa, *Topics in Catalysis* **59**, 1039 (2016).

<sup>6</sup> M. Rößler *et al.*, *MTZ Motortechnische Zeitschrift* **78**, 72 (2017).

- <sup>7</sup> Advanced Collaborative Emissions Study (ACES). 2015. Advanced Collaborative Emissions Study (ACES): “Lifetime Cancer and Non-Cancer Assessment in Rats Exposed to New-Technology Diesel Exhaust,” Research Report 184. Boston, MA: Health Effects Institute.
- <sup>8</sup> Primary National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) for Nitrogen Dioxide, United States, Environmental Protection Agency (EPA), 2017, (<https://www.epa.gov/naaqs/review-national-ambient-air-quality-standards-oxides-nitrogen-proposed-decision>).
- <sup>9</sup> I. A. Khalek *et al.*, *J. Air and Waste Manage. Assoc.* **61**, 427 (2011).
- <sup>10</sup> J. Hadler *et al.*, *MTZ Motortechnische Zeitschrift* **68**, 914 (2007).
- <sup>11</sup> A. Stohl *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 10529 (2015).
- <sup>12</sup> <https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/luftqualitaet-2017-rueckgang-der>.
- <sup>13</sup> Der in Deutschland gültige Grenzwert für die maximale Konzentration des Reizgases NO<sub>2</sub> am Arbeitsplatz, der so genannte MAK-Wert,<sup>24</sup> stimmt mit 950 µg/m<sup>3</sup> recht gut mit dem hier angegebenen Wert von 1280 µg/m<sup>3</sup> überein.
- <sup>14</sup> WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment.
- <sup>15</sup> A. R. Butler and D. L. H. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **22**, 233 (1993).
- <sup>16</sup> B. Weinberger *et al.*, *Toxicological Sciences* **59**, 5 (2001).
- <sup>17</sup> [https://www.openanesthesia.org/nitric\\_oxide\\_toxicity/](https://www.openanesthesia.org/nitric_oxide_toxicity/).
- <sup>18</sup> L. M. van den Toorn *et al.*, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **164**, 2107 (2001).
- <sup>19</sup> Stickstoffmonoxid [MAK Value Documentation in German language, 2010], [onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb1010243d0049/pdf](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb1010243d0049/pdf).
- <sup>20</sup> H. Greim, Deutscher Bundestag, 5. Untersuchungsausschuss der 18. Wahlperiode, Ausschussdrucksache 18(31)43, 26.08.2016.
- <sup>21</sup> “Ambient concentrations of NO<sub>2</sub> are influenced by both direct NO<sub>2</sub> emissions and by emissions of nitric oxide (NO), with the subsequent conversion of NO to NO<sub>2</sub> primarily through reaction with ozone (O<sub>3</sub>). The initial reaction between NO and O<sub>3</sub> to form NO<sub>2</sub> occurs fairly quickly during the daytime, with reaction times on the order of minutes.”, Zitat aus dem EPA-Bericht,<sup>8</sup> S. 36.
- <sup>22</sup> W. A. Glasson and C. S. Tuesday, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2901 (1963).
- <sup>23</sup> <https://www.vdi-nachrichten.com/Technik/Weniger-Stickoxide-Ozon>.
- <sup>24</sup> [https://de.wikipedia.org/wiki/Maximale\\_Arbeitsplatz-Konzentration#cite\\_note-20](https://de.wikipedia.org/wiki/Maximale_Arbeitsplatz-Konzentration#cite_note-20).
- <sup>25</sup> <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb1002815e0010/pdf>.
- <sup>26</sup> <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb1010244d0049/pdf>.
- <sup>27</sup> R. Atkinson, *Atmospheric Environment* **34**, 2063 (2000).
- <sup>28</sup> S. C. Anenberg *et al.*, *Nature* **545**, 467 (2017).
- <sup>29</sup> <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/ozon>.
- <sup>30</sup> S. Sillman, *Atmospheric Environment* **33**, 1821 (1999).
- <sup>31</sup> J. Coates *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.* **16**, 11601 (2016).
- <sup>32</sup> “Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution”, National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C. 1991.
- <sup>33</sup> A. Melkonyan and W. Kuttler, *Atmospheric Environment* **60**, 316 (2012).

- <sup>34</sup> H. Mayer, *Atmospheric Environment* **33**, 4029 (1999).
- <sup>35</sup> E. M. Martins *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* **26**, 1967 (2015).
- <sup>36</sup> S. B. Debaje and A. D. Kakade, *Aerosol and Air Quality Research* **6**, 322 (2006).
- <sup>37</sup> A. Salvo and F. M. Geiger, *Nature Geoscience* **7**, 450 (2014).
- <sup>38</sup> [https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/luft/jahresberichte/2015/LJB2015\\_v1\\_FINAL\\_DRUCK.pdf](https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/luft/jahresberichte/2015/LJB2015_v1_FINAL_DRUCK.pdf).
- <sup>39</sup> [https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/das\\_hlug/jahresbericht/2014/jb2014.077\\_I2\\_Broll\\_final.pdf](https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/das_hlug/jahresbericht/2014/jb2014.077_I2_Broll_final.pdf).
- <sup>40</sup> Bei der Lektüre von Arbeiten zur Luftverschmutzung fällt eine gelegentlich mangelnde logische Stringenz auf. So wird z.B. von Melkonyan und Kuttler<sup>33</sup> zum “Wochenend-Effekt” einer in städtischen Gebieten erhöhten O<sub>3</sub>-Konzentration (Abb. 4) als “Beleg” eine Arbeit<sup>48</sup> aus dem Jahre 1973 zitiert, welche das glatte Gegenteil behauptet (O<sub>3</sub>-Konzentration an Wochenenden *nicht* erhöht) und diese Behauptung dann auch noch durch Modellrechnungen “beweist”. Zwischenzeitlich wurde der Wochenend-Effekt aber in vielen Studien<sup>33–36</sup> eindeutig bestätigt. Auch der Spezialfall des geschlossenen Stadtkessels von Mexiko-Stadt in 2000 m Höhe, in dem die O<sub>3</sub>-Belastung jene von Frankfurt-Höchst<sup>39</sup> um das 3,5-fache überschreitet und in dem der Wochenend-Effekt für O<sub>3</sub> relativ schwach ausgeprägt ist, widerspricht dieser Aussage nicht<sup>49</sup>.
- <sup>41</sup> <https://www.spektrum.de/wissen/risiken-und-nebenwirkungen-von-holzheizungen/1322617>.
- <sup>42</sup> S. S. Lim *et al.*, *Lancet* **380**, 2224 (2012).
- <sup>43</sup> J. Lelieveld *et al.*, *Nature* **525**, 367 (2015).
- <sup>44</sup> R. A. Silva *et al.*, *Environ. Health Persp.* **124**, 1776 (2016).
- <sup>45</sup> P. H. Danielsen *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.* **24**, 168 (2011).
- <sup>46</sup> Für Zweiliter-Viertaktmotoren und eine durchschnittliche Drehzahl von 1500 Umdrehungen pro Minute ergibt sich ein Luftdurchsatz von 3 m<sup>3</sup> pro Minute. Nimmt man an, dass jedes der etwa 360000 Diesel-KFZ (PKWs, Taxis, LKWs, Lieferwagen, Busse etc.) in München einen Hubraum von nur zwei Litern hat und eine Stunde pro Tag durch die Stadt fährt, dann werden in 10 Tagen etwa 2 % einer Luftsäule von 100 m Höhe über der Stadtfläche von 310 km<sup>2</sup> durch die Dieselmotoren umgewälzt und von Holzruß befreit. Bei LKW-Motoren mit einem Hubraum von 15 Litern wären dazu nur 1,3 Tage nötig.
- <sup>47</sup> VW hat PT durch die Abschaltung der Abgasrückführung außerhalb des Mess-Stands nicht betrogen. Schließlich hat er seinen VW-Tiguan mit dem EA189 “Skandalmotor” nicht wegen der angeblich geringen NO<sub>x</sub>-Emissionen sondern wegen des tatsächlich geringen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes gekauft. Auch die Umwelt hat VW nicht geschädigt. Es wurden lediglich Gesetze verletzt, die von Brüsseler Bürokraten aus damals schon unplausiblen Gründen erlassen und nach dem Vorliegen neuerer Forschungsergebnisse nicht revidiert wurden. Vom Standpunkt des Rechtsstaats aus gesehen geht das Handeln von VW natürlich gar nicht. Aber andererseits steht der Rechtsstaat auch in der Pflicht, vernünftige Gesetze zu erlassen. Gerade im Moment ist dieser Rechtsstaat sogar dabei, Dieselfahrer unter Verweis auf herbeiphantasierte Gesundheitsgefahren durch Fahrverbote zu schädigen. Früher hat man mit ähnlich gut begründeten Argumenten Hexen verbrannt.
- <sup>48</sup> T. E. Graedel *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **11**, 690 (1973).
- <sup>49</sup> S. Stephens *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 5313 (2008).