

Stickstoffdioxid-Grenzwertdiskussion

von Steffen Langenberg

Wir haben in Deutschland - wie auch in der EU - eine Reihe von Grenzwerten für den Umgang mit Stickstoffdioxid (NO₂). Die zulässige Stickstoffdioxidkonzentration an bestimmten Punkten (aus Wikipedia):

Der Arbeitsplatzgrenzwert AGW wird aufgrund wissenschaftlicher Erhebungsmethoden im Tierversuch experimentell ermittelt. Bei Einhaltung des Grenzwertes ist eine akute oder chronische Schädigung der Gesundheit am Arbeitsplatz eines Arbeiters, der aufgrund seines Berufs mit einer erhöhten Belastung des Stoffes zu tun hat, im sogenannten Schichtmittelwert nicht zu erwarten. Der Stickstoffdioxidgrenzwert von 950 µg/m³ gilt für bestimmte Industrie- und Handwerksarbeitsplätze und bezieht sich auf den Mittelwert einer Schicht, die in der Regel 8 Stunden lang ist; er darf kurzzeitig und bis zu 4-mal pro Schicht um das Zweifache (als Mittelwert über 15 Minuten, Überschreitungsfaktor 2) überschritten werden. Der Arbeitsplatzgrenzwert gilt im Sinne der Gefahrstoffverordnung für Beschäftigte, bei denen aufgrund der Tätigkeiten am Arbeitsplatz eine erhöhte Stickstoffdioxid-Belastung zu erwarten ist. Dieser Wert wird als Arbeitsplatz-Richtgrenzwert auch in der Richtlinie 2017/164/EU aufgeführt. Der Wert gilt für gesunde Arbeitende an acht Stunden täglich und für maximal 40 Stunden in der Woche. Die Arbeitnehmerinnen und Arbeitnehmer, die berufsbedingt Schadstoffen ausgesetzt sind, erhalten zusätzlich eine arbeitsmedizinische Betreuung und befinden sich somit unter einer strengeren Beobachtung als die Allgemeinbevölkerung. Falschmeldungen, dass der Grenzwert von 950 µg/m³ für Büros gelte, führten zu Kritik am Grenzwert von 40 µg/m³ für den Jahresmittelwert im Freien.

Der Vorsorgegrenzwert von 80 µg/m³ als 60-Minuten-Mittelwert und der Gefahrengrenzwert von 250 µg/m³ als 60-Minuten-Mittelwert gilt für alle anderen Innenräume, in denen keine entsprechenden Tätigkeiten durchgeführt werden, z. B. Büros und Schulen, sowie für Wohnräume. Diese Werte hat der Ausschuss für Innenraumrichtwerte (AIR, ehemals Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Kommission Innenraumlufthygiene) des Umweltbundesamtes 2018 festgelegt. Der Gefahrenrichtwert, auch Kurzzeitrichtwert II genannt, stellt einen wirkungsbezogenen Wert dar, bei dessen Erreichen bzw. Überschreiten unverzüglich zu handeln ist, da bei einer dauernden Überschreitung dieses Richtwertes insbesondere bei empfindlichen Personen eine gesundheitliche Gefährdung gegeben sein kann.

Den Grenzwert von 40 µg/m³ für den Jahresmittelwert, der für die Außenluft gilt, sehen der AIR und die Arbeitsstättenverordnung auch für die Bewertung der langfristigen Belastung in Innenräumen vor.

Stickstoffoxide NO_x sind starke Atemgifte. Die Hauptverursacher sind der Straßenverkehr und die Energie-Produzenten. Auch im Zigarettenrauch sind Stickoxide in relativ hoher Konzentration enthalten. Die durch Rauchen produzierten Mengen spielen zwar für die Umwelt praktisch keine Rolle, sie wirken aber für den Raucher selbst und dessen direkter Umgebung schädlich.

Reines Stickstoffdioxid besitzt eine gelbliche oder braunrote Farbe: Stickstoffdioxid ist ein akut toxischer Stoff der Kategorie 2 (nach manchen Herstellern auch Kategorie 1). Ab einer Konzentration von 1 bis 13 ppm treten je nach Empfindlichkeit der Person Reizungen an den Schleimhäuten der Atemwege auf. Ab 10 ppm werden die Augen gereizt. 100 ppm in der Atemluft wirken nach einer Stunde tödlich. Die akute Vergiftung

durch Einatmen beginnt mit Schwindel und Kopfschmerzen, ein Lungenödem kann auch noch nach Tagen zum Tod führen. Eine chronische Wirkung auf die Atemwege ist ab 1 ppm dokumentiert. Zum Vergleich: Der AGW liegt bei $950 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oder bei $0,5 \text{ ml}/\text{m}^3$ (= 0,5 ppm Volumenanteile). Astmatiker reagieren wahrscheinlich nicht empfindlicher als Gesunde [Quelle: Gestis Stoffdatenbank]. Bei Kindern können Erkrankungen der Atemwege und Infektionen zunehmen, wenn sie sich auf Kinderspielplätzen neben stark befahrenen Straßen aufhalten. Daran sind die Stickoxide zusammen mit anderen Schadstoffen aus den Abgasen beteiligt. Die Stickoxide können auch die Bildung des Atemgiftes Ozon in der Atmosphäre beschleunigen. Aus diesem Grund steigen jedes Jahr im Sommer die Ozonwerte in den Ballungsgebieten.
<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/ILexikon/Auto.htm>

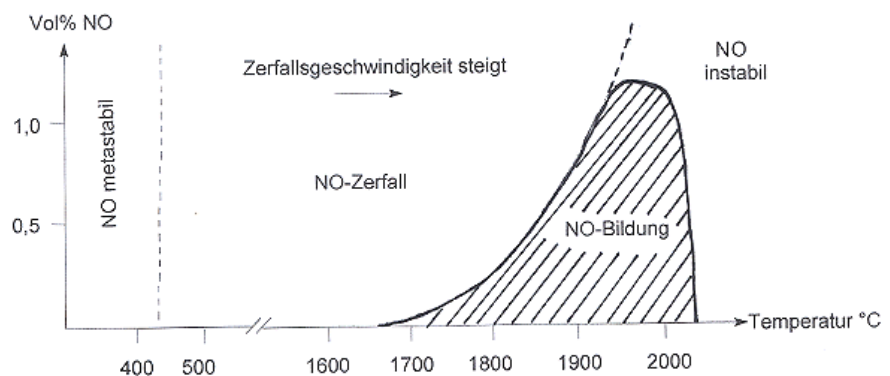
Außenluft

Europaweit ist für Stickstoffdioxid in der Außenluft ein 1-Stunden-Grenzwert von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgelegt worden, der nicht öfter als 18-mal im Kalenderjahr überschritten werden darf. Durch die EU-Richtlinie 2008/50/EG – (in deutschem Recht mit der 39. BImSchV umgesetzt: die Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen) ist ein Jahresgrenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel festgelegt. Bei Inkrafttreten des Grenzwerts (in deutschem Recht mit der Verordnung über Immissionswerte für Schadstoffe in der Luft umgesetzt) im Jahr 2002 galt für diesen Jahresgrenzwert noch eine Toleranzmarge von $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sie verminderte sich ab 1. Januar 2003 bis zum 1. Januar 2010 stufenweise um jährlich $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Seit 2010 ist die Toleranzmarge entfallen und der Jahresgrenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist verbindlich einzuhalten.

Für Pflanzen gilt der Jahresgrenzwert von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

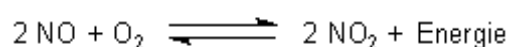
Korrelation Verbrennungstemperatur und Volumenanteil von NO in den Verbrennungsgasen:

t °C	Vol%
200	10^{-7}
700	0,04
1200	0,1
1800	0,5
1900	1



Bildung und Zerfall von Stickstoffmonoxid NO (nach Holleman / Wiberg)

Wenn ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, reagiert das farblose NO rasch weiter zu braunem Stickstoffdioxid NO_2 , diesmal in einer exothermen Reaktion.



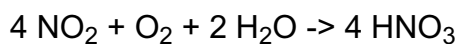
Sogenanntes thermisches NO entsteht aus den in Flammenabgasen allgegenwärtigen O-Atomen durch die Elementarreaktionen $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ mit der schnellen Folgerreaktion $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$. Die typische Konzentration dieses thermischen NO in Abgasen von Motoren oder Feuerungen ist größenordnungsmäßig 0,1 Prozent. Die Stellen

starker NO-Bildung sind an Bereiche hoher Temperatur gekoppelt. Daneben gibt es das sogenannte prompte NO. Es verdankt seine Entstehung dem in Flammenfronten intermediär gebildeten Radikal CH, das mit Luftstickstoff zur Blausäure (HCN) reagiert, welche dann schnell zu NO umgesetzt wird.

NO₂ entsteht bei der Verbrennung. Es entsteht aus Stickstoffmonoxid, wobei die Konzentration von Stickstoffdioxid mit steigender Temperatur abnimmt. Bei Temperaturen von 700 bis 1700 °C liegen bei der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff nur 0,15 bis 1,8 ppm als Stickstoffdioxid vor. Erst unterhalb von 600 °C bildet sich Stickstoffdioxid in nennenswertem Umfang. Bei Verbrennungsmotoren liegt die maximale Stickstoffdioxidbildung im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C. Durch hohen Druck wird die NO₂-Bildung begünstigt.

Da Stickoxide bei allen Verbrennungen mit Luft entstehen, nützt auch ein Umstieg auf Wasserstoff oder synthetische Kraftstoffe bei Verbrennungsmotoren nichts.

In Anwesenheit von Luft wird NO zu NO₂ oxidiert, sodass letztlich das gesamte eingeleitete NO₂ in Salpetersäure überführt wird:



Die Stickoxide sind Atemgifte, die schon in kleinen Konzentrationen zu merklichen Beschwerden führen. Schlimmer jedoch sind indirekte Auswirkungen bei der Bildung des Atemgiftes Ozon (O₃) und des so genannten photochemischen Smogs. Zu deren Bildung kommt es, wenn in einer austauscharmen Lage außer NO_x auch unverbrannte Kohlenwasserstoffe und intensives Sonnenlicht vorhanden sind. Das ist regelmäßig der Fall, wenn starker Autoverkehr oder Emissionen von Haushaltsheizungen in einer Talkessel-Lage bei Sonnenschein zusammentreffen (Los Angeles-Smog; Rheintal).

(nach Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz, https://www.uni-heidelberg.de/uni/presse/RuCa1_99/warnatz.htm, <https://de.wikipedia.org/wiki/Stickstoffdioxid#Sicherheitshinweise>)

Stickstoffdioxid wird auch bewusst in großen Mengen, allerdings über andere Reaktionswege und Verfahren, für Nitrat-Dünger und die Salpetersäureproduktion hergestellt.

Stickstoffdioxid ist in höheren Konzentrationen ein braunes Gas, das stechend riecht und die Schleimhäute reizt. Neben Schwefeldioxid ist es verantwortlich für den sauren Regen, wobei die Schwefeldioxidemissionen in den letzten Jahren stark gesenkt wurden. So ist NO₂ heute der Hauptverursacher des sauren Regens, der immer noch Pflanzen schädigt (siehe Waldschadensbericht) und Bauwerke angreift, was zu erheblichen wirtschaftlichen Schäden führt.

Wie schon dargestellt, wandelt sich NO₂ in Gegenwart von Sauerstoff in Salpetersäure um. Schon NO₂ reizt die Schleimhäute, umso mehr tut dies Salpetersäure. Dies führt zu Atembeschwerden, insbesondere bei empfindlichen Personen. Außerdem ist nachgewiesen, dass Stickoxide mit organischem Material wie Pollen Nitroverbindungen erzeugen, die hoch allergen, also allergieauslösend, sind. Stickoxide sind also stark gesundheitsgefährdend, auch in geringen Konzentrationen. (<https://www.3sat.de/media-thek/?mode=play&obj=79459>, die ersten acht Minuten).

Wir benutzen heute die Atmosphäre als Müllkippe für Abgase. Stellen wir uns vor, alle Abgase würden durch Wasserfilter geleitet, sodass die Luft hinterher sauber wäre. Würden wir in diesem Wasser baden wollen oder es gar trinken? Genau das tun wir! Wir nehmen die Abgase ständig bis in unser tiefstes Inneres, tief in die Lunge, auf. Von

daher erscheint es sehr erstrebenswert, möglichst wenige Schadstoffe in der Luft zu haben. Bei NO₂ scheint das möglich, da ein Großteil aus dem Kfz-Verkehr stammt. Man muss entweder die Abgase reinigen, und wenn das nicht gelingt bzw. um auch noch CO₂ zu vermeiden, auf Verbrennungsmotoren verzichten. In einem ersten Schritt würde schon der Verzicht auf Schweröl- und Dieselmotoren helfen.

Die Diskussion um den Grenzwert 40 µg/m³ ist völlig überflüssig in der jetzigen Form. Der Wert ist Gesetz, und Gesetze sind zu befolgen, daran kann kein Bürgermeister, Senator oder Minister etwas ändern. Nur eine Initiative auf EU-Ebene könnte etwas bewirken, wenn man das denn wollte. Aber die Anzeichen verdichten sich, dass Stickoxide gefährlicher sind, als bisher vermutet und nachgewiesen, sodass eher eine Verschärfung notwendig erscheint.

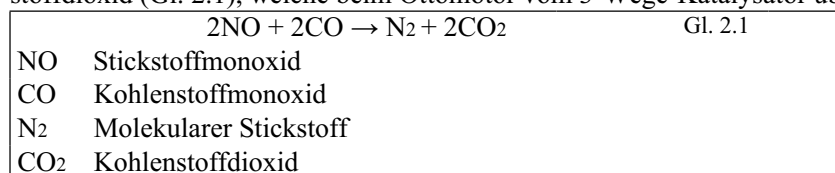
Einzig Art und Ort der Probenahmen und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen könnte man diskutieren, an den einzuhaltenden Werten ändert dies aber nichts.

Anhang:

Für Interessierte die Entstehungswege in Dieselmotoren etwas ausführlicher:

Aufgrund der Inhomogenitäten muss ein Dieselmotor für eine vollkommene Verbrennung stets mit einem global mageren Luftverhältnis betrieben werden: In der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit kann nicht der gesamte im Brennraum vorhandene Sauerstoff mit Kraftstoff in Kontakt kommen und umgesetzt werden, weshalb der Sauerstoffüberschuss notwendig ist. Hierdurch stellt sich im Betrieb für den überwiegenden Teil der Betriebsbedingungen eine magere Abgaszusammensetzung mit überschüssigem Sauerstoff ein. Der Sauerstoff im Abgas verhindert die Nutzung des beim Ottomotor verwendeten Dreiwegekatalysators, da die notwendigen Reduktionsreaktionen in einer Sauerstoffatmosphäre nicht stattfinden können. Entsprechend kann die sehr wirksame Umwandlung von schädlichen Abgaskomponenten mittels gleichzeitiger Oxidation und Reduktion wie sie im Dreiwegekatalysator abläuft nicht verwendet werden. Durch das sauerstoffreiche Abgas ist einzig die Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid durch Verwendung eines Oxidationskatalysators einfach umzusetzen.

Somit fehlt beim Dieselmotor die Umwandlung von Stickstoffmonoxid in molekularen Stickstoff und Kohlenstoffdioxid (Gl. 2.1), welche beim Ottomotor vom 3-Wege-Katalysator übernommen wird.



Alternative Systeme zur Umwandlung von Stickstoffoxiden wie der NO_x-Speicher-Katalysator oder die selektive katalytische Reduktion (SCR) ermöglichen zwar auch beim Dieselmotor eine Umwandlung dieses Schadstoffes, jedoch verbunden mit deutlichen Nachteilen. Nicht nur sind zusätzliche Komponenten zur Abgasnachbehandlung notwendig, es müssen für den NO_x-Speicher-Katalysator auch fette Betriebsphasen gefahren werden bzw. unverbrannte Kohlenwasserstoffe in den Abgasstrang gebracht werden. Ein SCR-Katalysator braucht mit der für seinen Betrieb notwendigen Harnstofflösung, welche als Ammoniakquelle für die SCR-Reaktion dient, einen weiteren Verbrauchsstoff. Da Ammoniak gesundheitsschädlich ist und sein Geruch außerdem bereits in sehr geringen Konzentrationen von 5 ppm vom Menschen wahrgenommen werden kann, ist zusätzlich ein nachgeschalteter Sperrkatalysator oder eine sehr gute Regelung der Harnstoffzumischung notwendig.

2.2 Bildungsmechanismen von Stickstoffoxiden

Unter dem Begriff Stickstoffoxide, oft auch verkürzt Stickoxide, werden verschiedene chemische Verbindungen aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengefasst. Im Zusammenhang mit Verbrennungsmotoren sind praktisch nur die beiden Verbindungen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), welche umgangssprachlich auch unter dem Begriff nitrose Gase (NO_x) zusammengefasst werden, von Bedeutung. Im Brennraum entsteht während der Verbrennung zunächst Stickstoffmonoxid, welches bereits dort zu einem geringen Anteil in Stickstoffdioxid aufoxidiert wird. Nach dem Verlassen des Brennraums und insbesondere in der Atmosphäre wird Stickstoffmonoxid, aufgrund des bei niedrigen Temperaturen deutlich bei Stickstoffdioxid liegenden Gleichgewichts, mit einer Halbwertszeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur, in Stickstoffdioxid aufoxidiert. NO₂ kann bei höheren Konzentrationen in der Atemluft zu Schleimhautreizungen führen. Außer-

dem reagiert Stickstoffdioxid mit Wasser zu Salpetersäure (HNO₃) und ist somit eine der Ursachen für die Bildung von saurem Regen mit entsprechenden Auswirkungen auf die Umwelt. Zusammen mit Kohlenwasserstoffen (z. B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe aus motorischen Verbrennungen) ist NO₂ an der Bildung von photochemischem Smog beteiligt.

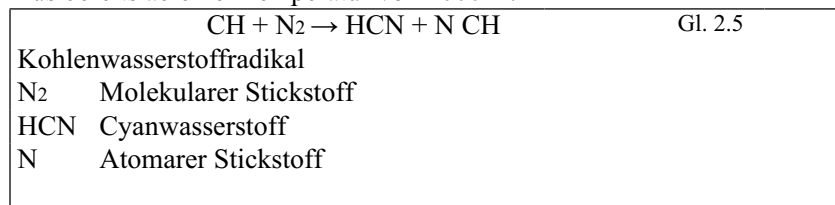
Je nach Entstehungsmechanismus kann das während einer Verbrennung entstandene Stickoxid dabei in eine von vier Kategorien eingeteilt werden:

- Thermisches NO
- Promptes NO
- NO über Lachgas
- NO aus im Kraftstoff gebundenem Stickstoff

Bei der motorischen Verbrennung im Dieselmotor liefert das thermische NO hierbei, mit je nach Betriebsbedingungen 90-95%, den mit Abstand größten Anteil der insgesamt emittierten Stickoxide. **2.2.2 Promptes Stickstoffmonoxid**

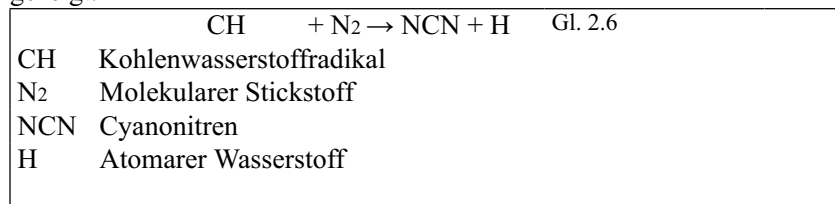
Mit dem prompten Stickstoffmonoxid wurde von Fenimore 1971 ein weiterer Bildungsweg von NO beschrieben. Das auf diesem Wege gebildete Stickstoffmonoxid wird deshalb auch als Fenimore-NO bezeichnet. Dieser Bildungsweg beruht auf der Reaktion von Luftstickstoff mit CH-Radikalen unter der Bildung von Blausäure (HCN) gemäß Gl. 2.5.

Diese Reaktion läuft unmittelbar in der Flamme und wesentlich schneller ab, als die turbulente Vermischung, welche die dieselmotorische Verbrennung bestimmt, woraus sich auch die Benennung als promptes NO ableitet. Die für die Reaktion gemäß Gl. 2.5 benötigten CH-Radikale werden hauptsächlich bei einer fetten Verbrennung aus Ethin (C₂H₂, auch unter dem Trivialnamen Acetylen bekannt) gebildet. Entsprechend spielt dieser Stickoxidbildungsmechanismus nur bei (lokal) fetten Bedingungen, bei denen zusätzlich die thermische Stickoxidbildung nach dem Zeldovich-Mechanismus kaum stattfindet, eine relevante Rolle. Dafür ermöglicht die geringe Aktivierungsenergie für die Reaktion nach Gl. 2.5 eine NO-Bildung nach dem Fenimore-Mechanismus bereits ab einer Temperatur von 1000 K.



Die Bildung der notwendigen CH-Radikale ist direkt an den Verbrennungsprozess mit seinem äußerst komplexen chemischen Reaktionssystem mit mehreren Hundert Spezies und Tausenden Reaktionsgleichungen gekoppelt. Hierdurch ergeben sich nicht nur eine Vielzahl an möglichen Bildungswegen für die CH-Radikale sondern auch eine hohe Anzahl an Reaktionen, welche mit Gl. 2.5 um die entstandenen Radikale konkurrieren. Da die beteiligten Prozesse und chemischen Abläufe noch nicht vollständig verstanden sind, ist eine Modellierung der Stickoxidbildung nach dem Fenimore-Mechanismus nur eingeschränkt möglich.

Neuere Untersuchungen haben sogar die zentrale Stellung von Gl. 2.5 als Reaktion von Luftstickstoff mit CH-Radikalen in Frage gestellt. Ein alternativer Reaktionspfad über die Bildung von NCN gemäß Gl. 2.6 hat bei simulativen und experimentellen Untersuchungen eine bessere Übereinstimmung mit den realen Vorgängen gezeigt.



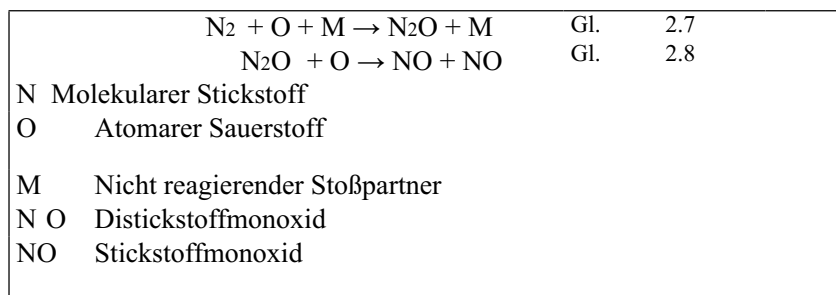
Es zeigt sich, dass die beteiligten Prozesse bei der Bildung von Stickstoffmonoxid nach dem Fenimore-Mechanismus sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden sind. Wird zusätzlich der geringe Anteil von 5...10% dieses Bildungsweges an den insgesamt im Dieselmotor entstehenden NO – und dies nur bei fetten Bedingungen – berücksichtigt, scheint eine Integration des Fenimore-NO bei der Modellierung der Stickoxidbildung nicht notwendig und auch nicht sinnvoll.

2.2.3 Stickstoffmonoxid über Distickstoffmonoxid

Für die Bildung von Stickstoffmonoxid über Distickstoffmonoxid (N₂O, besser bekannt unter dem Trivialnamen Lachgas) ist die Dreikörperreaktion gemäß Gl. 2.7 verantwortlich. Obwohl bei dieser Reaktion die gleichen Reaktionspartner miteinander reagieren wie bei der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion des Zeldovich-Mechanismus, ist dank der Anwesenheit eines nicht reagierenden Stoßpartners die Bildung von Distickstoffmonoxid möglich. Das so entstandene Distickstoffmonoxid wird anschließend gemäß Gl. 2.8 durch ein

Sauerstoffatom zu zwei Molekülen Stickstoffmonoxid oxidiert.

Die Anwesenheit eines zusätzlichen Stoßpartners in der Reaktion gemäß Gl. 2.7 hat jedoch nicht nur Auswirkungen auf die in der Reaktion gebildeten Verbindungen, sondern beeinflusst auch deren Kinetik maßgeblich. Im Gegensatz zur Zeldovich-Reaktion ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Dreikörperreaktion hauptsächlich vom Druck und nur unwesentlich von der Temperatur abhängig. Hierbei handelt es sich um eine grundsätzliche Eigenschaft von Dreikörperreaktionen.



Da die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen von drei Edukten äußerst gering ist, wirkt ein höherer Druck und damit im Prinzip eine höhere Konzentration der Edukte wesentlich stärker auf die Reaktionswahrscheinlichkeit als eine erhöhte Energie aufgrund einer höheren Temperatur. Zusätzlich kann durch den nicht reagierenden Stoßpartner Energie in einer gewissen Bandbreite aufgenommen werden, so dass sich in weiteren Temperaturgrenzen ein vorteilhaftes Energieniveau für die eigentliche Reaktion einstellen kann. Durch die starke Druckabhängigkeit und die niedrige Aktivierungsenergie ist die Stickstoffmonoxidbildung über Lachgas vor allem für Gasturbinen relevant. Bei der motorischen Verbrennung wird dieser Bildungsmechanismus für den Großteil der Stickoxidbildung bei der HCCI-Verbrennung verantwortlich gemacht. Durch die Entwicklung hin zu höheren Spitzendrücken kann dieser Mechanismus jedoch auch für konventionelle Dieselmotoren relevanter werden.

2.2.4 Stickstoffmonoxid aus Brennstoff-Stickstoff

Heutige Dieselkraftstoffe enthalten praktisch keinen Stickstoff mehr, weshalb die Konversion von im Brennstoff gebundenem Stickstoff zu Stickstoffmonoxid bei der motorischen Verbrennung im Straßenverkehr so gut wie keine Rolle spielt. Dieser Bildungsweg von Stickstoffmonoxid ist dementsprechend nur für Kraftstoffe niedriger Qualität wie z. B. Schweröl und die entsprechenden Einsatzgebiete sowie für Kohleverbrennung z. B. in Kraftwerken relevant.

Grundsätzlich wird der größte Teil des im Kraftstoff gebundenen Stickstoffs bei diesem Bildungsweg in Stickstoffmonoxid umgewandelt. Für stöchiometrische oder magere Bedingungen erfolgt die Bildung von Stickstoffmonoxid über Ammoniak (NH_3) und Cyanwasserstoff (HCN, Trivialname Blausäure) direkt bei der Verbrennung. Für fette Bedingungen kann dies aufgrund von Luftmangel nicht mehr geschehen. Allerdings werden bei der Verbrennung trotzdem Ammoniak und Blausäure gebildet, welche anschließend in der Atmosphäre zu Stickstoffmonoxid weiter reagieren.

<http://www.springer.com/978-3-658-18489-6>

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2017

B. Kaal, *Phänomenologische Modellierung der stationären und transienten Stickoxidemissionen am Dieselmotor*, Wissenschaftliche Reihe Fahrzeugtechnik Universität Stuttgart, DOI 10.1007/978-3-658-18490-2_2 gekürzt