Photokatalytische Oberflächen zur Minderung von Stickoxidbelastungen an Straßen – TiO₂-Pilotstudie Lärmschutzwand

Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

Verkehrstechnik Heft V 309



Photokatalytische Oberflächen zur Minderung von Stickoxidbelastungen an Straßen – TiO₂-Pilotstudie Lärmschutzwand

von

Anja Baum Sebastian Lipke Udo Löffler Sergej Metzger Jan Sauer

Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) Bergisch Gladbach

Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

Verkehrstechnik Heft V 309



Die Bundesanstalt für Straßenwesen veröffentlicht ihre Arbeits- und Forschungsergebnisse in der Schriftenreihe Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen. Die Reihe besteht aus folgenden Unterreihen:

- A Allgemeines
- B Brücken- und Ingenieurbau
- F Fahrzeugtechnik
- M Mensch und Sicherheit
- S Straßenbau
- V Verkehrstechnik

Es wird darauf hingewiesen, dass die unter dem Namen der Verfasser veröffentlichten Berichte nicht in jedem Fall die Ansicht des Herausgebers wiedergeben.

Nachdruck und photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Die Hefte der Schriftenreihe Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen können direkt bei der Carl Ed. Schünemann KG, Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen, Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53, bezogen werden.

Über die Forschungsergebnisse und ihre Veröffentlichungen wird in der Regel in Kurzform im Informationsdienst Forschung kompakt berichtet. Dieser Dienst wird kostenlos angeboten; Interessenten wenden sich bitte an die Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Ab dem Jahrgang 2003 stehen die Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) zum Teil als kostenfreier Download im elektronischen BASt-Archiv ELBA zur Verfügung. http://bast.opus.hbz-nrw.de

Impressum

Bericht zum Forschungsprojekt: F1100.6311000: TiO2 Pilotstudie A1

Herausgeber

Bundesanstalt für Straßenwesen Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach Telefon: (0 22 04) 43 - 0

Redaktion

Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit

Druck und Verlag

Fachverlag NW in der Carl Ed. Schünemann KG Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen Telefon: (04 21) 3 69 03 – 53 Telefax: (04 21) 3 69 03 – 48 www.schuenemann-verlag.de

ISSN 0943-9331 ISBN 978-3-95606-411-1

Bergisch Gladbach, Oktober 2018

Anhänge

1a) NEUNHÄUSERER; DIEGMANN: Numerische Simulation der Stickoxidminderung durch photokatalytische Oberflächen an Verkehrswegen (FE 89.234/2009/AP)

1b) SCHNEIDER; TURHAN; PELZER; NIEDERAU; RAU; HÜFTLE: Vergleich verschiedener Modellierungsprogramme zur Berechnung von Immissionen von Luftschadstoffen (FE 02.305/2009/ERB)

1c) HÜLSEWIG: Untersuchungen zur Depositionsgeschwindigkeit von NO (FE 89.282/2013)

1d) KÜHNE; NICOLAI: Einsatz von Titandioxid zur Reduzierung der Stickoxidbelastung an Straßen – Erfassung von Nitratgehalten

(FE 02.288/2007/LRB)

1e) SCHEIDT; BLÖß; AMRHEIN: Projekt-begleitende Untersuchung zur Auslagerung von Prüfkörpern und deren Analyse auf die Entwicklung der photokatalytischen Aktivität einer TiO2-Suspension zum AP-Projekt TiO2-PilotstudieA1 (FE 89.0276/2012)

1f) HÜBEN, M.: "Wirksamkeit des photokatalytischen Stickoxid-Abbaus an beschichteten Bauwerks-Prüfkörpern", Schlussbericht zum (FE 07.241/2011/LRB)

1g) RAUPACH; SCHULTE HOLTHAUSEN: Prüfung möglicher Einflüsse von Titandioxidbeschichtungen auf Betonober-

flächen (FE 89.0241/2009/AP

Kurzfassung – Abstract

Photokatalytische Oberflächen zur Minderung von Stickoxidbelastungen an Straßen – TiO₂ Pilotstudie Lärmschutzwand

Innerhalb eines mehrere Projekte umfassenden Pilotprogramms sollte das Stickoxid-Minderungspotential von Titandioxid unter Realbedingungen an verschiedenen Bauwerken hoch frequentierter Verkehrswege untersucht werden. Die vorgelegte Studie beschreibt die durchgeführten Arbeiten an einer Lärmschutzwand, auf deren Oberfläche eine TiO₂-Suspension appliziert wurde.

Die Untersuchungen fanden an der A 1 zwischen den Anschlussstellen Osnabrück-Nord und Osnabrück-Hafen statt. Das betrachtete Untersuchungsgebiet umfasste eine Länge von ca. 2 km. Die 6-streifige Autobahn ist in diesem Abschnitt auf beiden Seiten mit einer Lärmschutzwand eingefasst, auf die im September 2011 auf einer Länge von 1 km beidseitig eine TiO₂-haltige Suspension im Airless-Verfahren aufgetragen wurde. Die beschichtete Fläche beträgt ca. 25.000 m². Ein 1 km langes Teilstück ohne Suspension diente im Zuge der Untersuchung als Referenzfläche.

Vor dem Einsatz der photokatalytischen Materialien mussten zunächst mehrere Voruntersuchungen durchgeführt werden. Hierzu zählten z. B. Modellrechnungen und Schalluntersuchungen, um auszuschließen, dass die für die Lärmschutzwand gewählte TiO₂-Suspension die akustischen Eigenschaften des offenporigen Wandmaterials beeinflusst.

Darüber hinaus fanden verschiedene projektbegleitende Untersuchungen statt, wie z. B. Bodenanalysen, Bewitterungen von Prüfkörpern oder eine Nitratbilanzierung des Abflusswassers an der Lärmschutzwand.

Die Hauptuntersuchungen haben NO₂-Minderungen von einstelligen Prozentzahlen ergeben. Dabei waren die höchsten Minderungsraten auf der Ostseite der Autobahn zu beobachten, auf der sich die Schadstoffe durch die vorherrschende Queranströmung vermutlich über längere Zeiträume an der photoaktiven Wand aufhalten konnten als auf der Westseite. Unterstützt wird diese Beobachtung durch die projektbegleitenden Modellrechnungen. Die Entwicklung der Minderungsraten in Verbindung mit den Bewitterungsuntersuchungen über die Jahre der Messdatenaufnahme hinweg lässt vermuten, dass photokatalytische Suspensionen zum Teil mehrere Monate benötigen, um sich frei zu brennen und die aktiven TiO₂-Partikel an die Oberfläche treten zu lassen. Kontraproduktiv wirken hier in Straßennähe sicher auch die verkehrsbedingten Verunreinigungen auf den photoaktiven Oberflächen.

Messungen mit Passivsammlern in mehreren Entfernungen zur Autobahn zeigten darüber hinaus, dass eine Lärmschutzwand alleine schon eine deutliche Verminderung der NO₂-Konzentration im direkten Hinterland des Bauwerks ergibt. Jedoch handelt es sich hierbei nicht – wie bei der Photokatalyse – um einen Abbau oder eine Umwandlung des NO₂, sondern nur um eine Verfrachtung der Schadstoffe in höhere Luftschichten und dortige Verdünnung in sauberer Luft.

Photocatalytic surfaces for the reduction of nitrogen oxide pollution on roads – TiO_2 pilot study noise barrier

Within a pilot programme comprising several projects, the nitrogen oxide reduction potential of titanium dioxide was to be investigated under real conditions on various structures of highly frequented traffic routes. The presented study describes the work carried out on a barrier on the surface of which a TiO_2 suspension was applied.

The investigations took place on the A1 between the junctions Osnabrück-Nord and Osnabrück-Hafen. The investigated area covered a length of approx. 2 km. In this section, the 6-lane motorway is enclosed on both sides by a noise barrier, to which a suspension containing TiO_2 was applied in an airless process over a length of 1 km on both sides in September 2011. The coated area is approx. 25,000 m². A 1 km long section without suspension was used as a reference area during the investigation.

Before the photocatalytic materials could be used, several preliminary investigations had to be carried out. These included, for example, model calculations and sound investigations to exclude the possibility that the TiO_2 suspension selected for the noise barrier influences the acoustic properties of the open-porey wall material.

In addition, various project-accompanying investigations were carried out, e.g. soil analyses, weathering of test specimens or nitrate balancing of the discharge water on the noise barrier.

The main inspections showed NO_2 reductions in the single-digit percentage range. The highest reduction rates were observed on the eastern side of the motorway, where the pollutants could probably remain on the photoactive wall for longer periods than on the western side due to the prevailing transverse flow. This observation is supported by the model calculations accompanying the project.

The development of the reduction rates in connection with the weathering investigations during the years of measurement data acquisition suggests that photocatalytic suspensions sometimes take several months to burn themselves free and allow the active TiO_2 particles to surface. The traffic-related impurities on the photoactive surfaces certainly also have a counterproductive effect in the vicinity of roads.

Measurements with passive collectors at several distances from the motorway also show that a noise barrier already results in a significant reduction in the NO₂ concentration in the immediate area behind the structure. However, this is not – as with photocatalysis – a degradation or conversion of the NO₂, but only a transport of the pollutants into higher layers of air and dilution in clean air up there.

Inhalt

Danksagung		
1	Einführung	7
1.1	Hintergrund	7
1.2	Stickoxidbelastung an Verkehrswegen	8
1.3	Auswirkungen von Stickoxiden auf die menschliche Gesundheit	9
1.4	Folgen für die Straßen- und Verkehrsplanung sowie den Betrieb	10
1.5	Verkehrliche Maßnahmen zur Minderung der NO ₂ -Belastung	10
1.6	Photokatalytische Oberflächen	15
1.7	Projekt- und Berichtsinhalte	16
2	Titandioxid (TiO ₂)	16
2.1	Allgemein	16
2.2	Photokatalyse	18
2.3	Gesundheitliche Aspekte	19
2.4	Aspekte des Umweltschutzes	23
2.5	Untersuchungen zur Anwendung in Farbanstrichen, im Straßenbau und zur Immissionsminderung	26
3	Voruntersuchungen	29
3.1	Prüfplatten	29
3.2	Impedanzrohrmessungen	29
3.3	Hohlraumbestimmung	33
3.4	Hallraumuntersuchungen	35
4	Hauptuntersuchungen A 1	36
4.1	Standort In-situ-Untersuchungen	36
4.2	TiO ₂ -Suspension	36
4.3	Modellrechnungen	37
4.4	Bewitterung Labor	39
4.5	Freibewitterung	40
4.6	Messungen Luftqualität	41

4.7	Ergebnisse der Luftschadstoff- messungen	42
4.8	Nitratbilanzierung Abflusswasser	47
4.9	Bodenproben	48
5	Zusammenfassung und Ausblick	53
5.1	Zusammenfassung	53
5.2	Folgerungen für die Praxis	54
5.3	Ausblick	56
Begleituntersuchungen		56

Literatur	57
Bilder	66
Tabellen	67

Anlagen

Die Anlagen sind im elektronischen BASt-Archiv ELBA unter http://bast.opus.hbz-nrw.de abrufbar.

Danksagung

Die Pilotstudie zur Anwendung einer photokatalytischen Oberfläche zur Minderung der Stickoxidbelastung an der BAB A 1 wurde von Kolleginnen und Kollegen folgender beteiligter und beauftragter Institutionen begleitet und unterstützt:

- Niedersächsische Landesbehörde für Straßenbau und Verkehr
- KRONOS INTERNATIONAL, Inc.
- Ed. Züblin AG, Fertigteilwerk Gladbeck
- ivu Umwelt GmbH
- Landesanstalt f
 ür Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-W
 ürttemberg
- Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden
- MFPA Leipzig GmbH Gesellschaft f
 ür Materialforschung und Pr
 üfungsanstalt f
 ür das Bauwesen Leipzig mbH
- Remmers Baustofftechnik GmbH
- WB Engineering EOOD
- Urbanski und Versmold Ingenieurbüro für Geotechnik und Baustoffprüfung GmbH
- AVISO GmbH Aachener-Verkehrs-Ingenieur-Sozietät
- Ingenieurbüro Rau
- RWTH Aachen Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen Institut für Bauforschung
- D-Tox Messlabor für Photokatalyse

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Durch die Limitierung verschiedener Luftschadstoffe zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Vegetation rückte die Luftqualität an Verkehrswegen in den letzten Jahren vielerorts in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Die Luftqualitäts-Richtlinie der EU – umgesetzt in der 22. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (22. BlmSchV) [BGBI, 2002] - gab bis Mitte 2010 Grenzwerte für verschiedene Schadstoffe vor. Nachdem in den vergangenen Jahren insbesondere die Einhaltung der Grenzwerte für Feinstaubpartikel PM₁₀ (aerodynamischer Durchmesser < 10 µm) Probleme bereitete und als verkehrspolitisch weitreichendste Maßnahme Umweltzonen eingeführt wurden, werden zukünftig die Stickoxide in Ballungsräumen und in Straßennähe das größere Problem darstellen. Schon in der 22. BImSchV waren für Stickstoffdioxid NO₂ seit Januar 2010 ein Jahresmittelgrenzwert von 40 µg/m³ und ein Stundenmittelgrenzwert von 200 µg/m³ gefordert; letzterer durfte lediglich an 18 Stunden pro Kalenderjahr überschritten werden. Bestätigt wurden diese Grenzwerte in der 39. BImSchV [BGBI, 2010], die mit ihrem Inkrafttreten im August 2010 die 22. BlmSchV ersetzt hat [BGBI, 2010].

Luftverunreinigungen im Allgemeinen entstammen zumeist anthropogenen Quellen, sie können jedoch auch natürlichen Ursprungs sein. Sie beeinflussen zum einen den Strahlungshaushalt der Erde und damit auch das Klima nachhaltig, zeichnen sich aber ebenso durch ihr gesundheitliches Schadenspotenzial aus.

Bei erhöhten Stickoxidbelastungen im Besonderen wurden vermehrt Atemwegserkrankungen festgestellt, sowie eine verstärkte Schadwirkung auf Pflanzen beobachtet. Aus NO₂ und H₂O bildet sich Salpetersäure (HNO₃), die im Boden zu Nährstoffauswaschung und in kalkarmen Gebieten zur Versauerung von Böden und Gewässern führt; zudem greift NO₂ die Schleimhäute und Atemwege an. NO gelangt wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit in den Bereich der Lungenbläschen, wo es bei entsprechend hoher Konzentration zu Zellschädigung, Austritt von Blutflüssigkeit und einer Verminderung des Gasaustausches O2/CO2 kommen kann [HOLZBAUR et al., 1996]. Der Hauptwirkbereich der Stickoxide im menschlichen Atemtrakt liegt dabei im tracheobronchialen und alveolaren Bereich [EIKMANN, 2008].

Die Höhe der Luftschadstoffkonzentrationen hängt neben der Höhe der hierfür verantwortlichen Emissionen stark von meteorologischen Parametern, Tages- oder Jahreszeit sowie dem jeweiligen Wochentag ab.

1.2 Stickoxidbelastung an Verkehrswegen

Zu den Quellen der Stickoxide NO_x in der Umgebungsluft gehören vor allem Verbrennungsprozesse. Aufgrund gesetzlicher Limitierungen konnten die Gesamt-Stickoxidemissionen aller Verursachergruppen von 1990 bis 2014 um 57,6 % reduziert werden. Der Anteil der NO_x-Emissionen, der den straßengebundenen Fahrzeugen zuzurechnen ist, hat sich zwar im Vergleich zu den anderen Emittenten überproportional verringert. Dennoch gilt der Straßenverkehr mit einem prozentualen Anteil von 40 % im Jahr 2014 als Hauptverursacher der Stickoxidbelastungen [UBA, 2016]. Der Einfluss der straßenverkehrsbedingten Schadstoffe kann dabei sogar in mehreren hundert Metern Entfernung von der Fahrbahn nachgewiesen werden [GILBERT et al., 2006].

Durch Weiterentwicklungen der Fahrzeug-Motoren und der Abgasnachbehandlungssysteme in den vergangenen Jahrzehnten und einer Erneuerung der Fahrzeugflotte, die zu einer kontinuierlichen Abnahme der Kfz-NO_x-Gesamt-Emissionen führte, wurden zunächst Annahmen bestätigt, dass auch die Luftschadstoff-Immissionen an Verkehrswegen deutlich zurückgehen. Hierbei wurde jedoch vor allem das Gesamt-NO_x betrachtet, da auf der Emissionsseite - anders als in Bezug auf die Immissionen – keine gesetzlichen Limitierungen für NO₂ bestehen. Seit einiger Zeit haben nun Untersuchungen gezeigt, dass das NO/NO2-Verhältnis ab- und somit der Anteil des NO2 am NOx zugenommen hat [Fachgespräch, 2005; FISCHER et al., 2006; BAUM, 2008]. Quantitativ betrachtet stagniert der NO₂-Gehalt auch im Jahre 2016 noch, an einigen Orten konnte sogar eine Zunahme festgestellt werden. Für diese Entwicklung wurden mehrere Gründe diskutiert [DÜNNEBEIL und LAMBRECHT, 2005; FISCHER et al., 2006; BMU, 2006]:

1. Zunahme der O₃-Hintergrundkonzentration

Bei den fotochemischen Prozessen, an denen die Stickoxide und das Ozon beteiligt sind, finden hauptsächlich zwei gegenläufige Prozesse zur



Bild 1.1: Darstellung des Bildungsmechanismus von bodennahem Ozon durch die Ozonvorläufersubstanz Stickstoffdioxid. NO₂ wird unter Einwirkung kurzwelliger UV-Strahlung (hv) in NO und O zerlegt (I). O verbindet sich unter Mitwirkung eines Stoßpartners mit O₂ zu O₃ (II). Der Stoßpartner ist wichtig, um die Energie abzuführen, da das O₃ andernfalls direkt wieder in O und O₂ zerfallen würde. Das O₃ verbindet sich mit NO und wird umgewandelt zu O2 und NO₂ (III). Der Kreislauf beginnt wieder mit NO₂ und Strahlung

selben Zeit statt (siehe Bild 1.1). Der erste, der durch die Zerlegung des NO_2 durch den kurzwelligen Anteil der Sonnenstrahlung in NO und O und anschließender Verbindung von O und O_2 zu O_3 für die Neubildung des O_3 verantwortlich ist, überwiegt bei starkem Sonnenlicht, sofern ausreichend NO vorhanden ist:

$$NO_2 + hv + O_2 \rightarrow O_3 + NO$$
 (Gl. 1.1)
(Gesamtreaktion)

- Planck´sches Wirkungsquantum = 6,6262 10⁻³⁴ Js
- v Frequenz der Strahlung

Ansonsten setzt sich der zweite Reaktionsprozess durch, der über die Verbindung von O_3 und NO und Umwandlung zu O_2 und NO₂ insbesondere in den Nachtstunden für den Abbau des O_3 sorgt:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
 (GI. 1.2)
(Gesamtreaktion)

Dabei erfolgt der Abbau des O_3 durch die Verbindung mit NO schneller als die O_3 -Neubildung. So wird in der Nähe von stark frequentierten Straßen und Autobahnen, wo reichlich NO vorhanden ist, der O₃-Gehalt der Luft zunächst verringert. Erst in einiger Entfernung steigt er wieder an und übertrifft schließlich die Ozon-Werte in der Umgebung der Emissionsquelle, wenn unter anhaltend starker Sonneneinstrahlung die langsameren fotochemischen Prozesse zum Abschluss gelangen, da die Stickoxidgehalte mit der Entfernung von der Straße abnehmen. Zusätzlich kann eine Abnahme von NO-Konzentrationen starker Emissionsquellen, wie z. B. Verkehrswegen, zu einem Anstieg der O₃-Werte führen, da weniger O₃ mit NO zu NO₂ reagieren kann.

Weiterhin treten Reaktionen mit flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffverbindungen VOC und OH-Radikalen auf. Darüber hinaus kommt es bei einer Abnahme der Wolkenbedeckung zu einer erhöhten Globalstrahlung. Zusammen mit geringeren Windgeschwindigkeiten, die für eine geringere Durchmischung der Atmosphäre sorgen, kann eine erhöhte O₃-Produktion stattfinden. Ist mehr O₃ in der Troposphäre vorhanden, so kann auch mehr NO in NO₂ gemäß Gleichung 1.2 umgewandelt werden, sodass eine Erhöhung der Hintergrundbelastung des O₃ zu einem Anstieg der NO₂-Konzentration führen kann.

 Einführung von Diesel-Oxidations-Katalysatoren (DOC) bei Diesel-Pkw

Um die Grenzwerte für die limitierten Schadstoffe CO und HC einhalten zu können, wurden insbesondere mit Einführung von Euro 3 die Diesel-Pkw mit Oxidationskatalysatoren ausgestattet. Als gewünschte Oxidationsprodukte entstehen aus der Reaktion mit der Beschichtung des Katalysators Kohlendioxid und Wasser. Bei Katalysatoren, die mit Platin beschichtet sind, wird als Nebeneffekt NO zu NO₂ aufoxidiert, sodass sich das Verhältnis NO/ NO₂ verschiebt und mehr direkte NO₂- Emissionen entstehen. Oxidationskatalysatoren der neueren Generation weisen andere Beschichtungen auf.

3. Einführung von CRT-Systemen für schwere Nutzfahrzeuge

Als weiterer Grund für die Zunahme von Stickstoffdioxid-Konzentrationen an Straßen wird der vermehrte Einsatz der kontinuierlich regenerierenden Partikelfilter (CRT: Continuously Regenerating Trap) zur Minderung der Ruß-Emissionen von großen Dieselmotoren insbesondere bei Bussen diskutiert. Die CRT-Systeme bestehen aus einem Partikelfilter zur Abscheidung von Verbrennungsrückständen (Rußpartikeln) und einem Oxidationskatalysator, der dem Filter vorgeschaltet ist.

In den CRT-Systemen wird zunächst im Katalysator NO mit Sauerstoff zu NO₂ oxidiert. Das auf diese Weise aktiv produzierte NO₂ wird anschließend benötigt, um den Partikelfilter zu regenerieren. Bei diesem Vorgang entstehen Stickstoff N₂ und Kohlendioxid CO₂. Insgesamt muss ein NO₂-Überschuss gebildet werden, damit der Filter jederzeit einwandfrei funktioniert, was letztendlich einen erhöhten NO₂-Ausstoß zur Folge hat.

4. Zunahme der Diesel-Pkw in der Gesamtflotte

Von Januar 2000 bis Januar 2016 ist der Anteil der Diesel-Pkw am Pkw-Bestand von 13,5 auf 32,2 Prozent gestiegen [KBA, 2001, KBA, 2016]. Daraus resultiert ein entsprechender Anstieg der Fahrleistungen bei Diesel-Pkw, die aufgrund von höheren Grenzwerten im Allgemeinen mehr Stickoxide emittieren als Benzin-Pkw. Dieser Trend wird sich voraussichtlich in den nächsten Jahren weiter fortsetzen.

Die unter 1. bis 4. beschriebenen Effekte tragen wahrscheinlich alle zu einer Zunahme der NO₂-Konzentrationen in der Außenluft bei und es hat sich in den letzten Jahren deutschlandweit gezeigt, dass die Einhaltung des Jahresmittelgrenzwertes der NO₂-Konzentration gemäß 39. BImSchV seit Inkrafttreten im Jahr 2010 (siehe Kapitel 1.1) insbesondere in der Nähe von stark frequentierten Verkehrswegen große Probleme aufwirft.

Inwieweit die Fahrzeuge, die mit Abschalteinrichtungen ausgestattet wurden, für einen weiteren Anteil an der Zunahme bzw. Stagnation der Stickoxidkonzentrationen beigetragen haben, werden Studien der nächsten Jahre zeigen müssen.

1.3 Auswirkungen von Stickoxiden auf die menschliche Gesundheit

Epidemiologische Studien zeigen einen Zusammenhang zwischen der langfristigen Wirkung erhöhter NO₂-Konzentrationen und der Abnahme der Lungenfunktion sowie der Zunahme der Gefahr von Erkrankungen des Respirationstraktes, also einen Einfluss auf die Morbidität [U.S.EPA, 1998; WHO, 2003]. Langzeitstudien konnten jedoch keinen Hinweis auf eine erhöhte Mortalität durch NO₂- Langzeit-Exposition geben [WHO, 2003]. In einer Abschätzung im Auftrag des Umweltbundesamtes durch Auswertung verschiedener Metaanalysen ergab sich ein relatives Mortalitätsrisiko von 0,6 bis 1,3 % bei Zunahme des Maximums des NO₂-Stundenmittelwertes von 50 μ g/m³. Bei einem Bezug auf die kumulative Belastung der vorangegangenen zwei bis fünf Tage lag das Mortalitätsrisiko bei 2 % [LAMBRECHT et al., 1999].

So konnte die Southern California Children's Study in zwölf Südkalifornischen Städten zeigen, dass die Lungenfunktion bei Kindern zwischen neun und 16 Jahren in Städten mit höherer NO₂-Konzentration geringer war als bei Kindern in Städten mit geringer NO₂-Belastung [PETERS et al., 1999]. Dieser Zusammenhang konnte mit einer höheren Signifikanz bei Mädchen festgestellt werden. In der Schweizer SAPALDIA Studie [ACKERMANN-LIEBRICH et al., 1997] zeigte sich auch bei Erwachsenen eine Korrelation zwischen der Luftschadstoff-Exposition und einer Abnahme der Lungenfunktion. Dabei wurde kein Schadstoff einzeln betrachtet. Vielmehr wurde zusammenfassend festgestellt, dass die Schadstoffe SO₂, NO₂ und PM₁₀ aus der Verbrennung fossiler Kraftstoffe als Hauptverursacher der Lungenfunktionsstörungen betrachtet werden müssen. In einer späteren Studie konnte jedoch auch explizit der Einfluss von NO2 dargestellt werden [SCHINDLER et al., 1998]

Viele Untersuchungen beziehen sich außerdem auf den Zusammenhang von NO₂-Luftschadstoffbelastungen und akuter Bronchitis oder auch chronischen Lungenerkrankungen [BRAUN-FAHRLÄN-DER et al., 1997; SHIMA and ADACHI, 2000; McCONNELL et al., 1999; ZEMP et al., 1999; FORSBERG et al., 1997]. Da in den Studien oft mehrere Schadstoffe miteinander korrelieren, wie z. B. NO₂, PM_x und O₃, ist es jedoch oft auch schwer, die spezifischen Wirkungen allein des NO₂ auf die menschliche Gesundheit herauszuarbeiten [WHO, 2003].

Allein aufgrund epidemiologischer Studien kann kein direkter Zusammenhang zwischen der NO₂-Belastung und beobachteten Effekten bei Morbidität und Mortalität hergestellt werden. Bei einer Betrachtung auch anderer Untersuchungsarten, wie z. B. toxikologischer Studien, scheint es jedoch begründbar, anzunehmen, dass NO₂ zumindest teilweise für negative Gesundheitseffekte durch den städtischen Luftschadstoff-Mix verantwortlich ist [HOLGATE et al., 1999]. Dies zeigt auch eine Meta-Analyse, die insgesamt 72 Publikationen aus den Jahren 1976 bis 2002 ausgewertet und einen systematischen Vergleich der aus dem Jahr 2003 stammenden Bewertungen der World Health Organization (WHO) und der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI (KRdL) zu den Luftqualitätsgrenzwerten für NO₂ durchgeführt hat [BAUR und LATZA, 2008].

Darüber hinaus hängen die gesundheitlichen Effekte oft auch von anderen Charakteristika ab, wie z. B. sozialer Status, Alter, Geschlecht, Ethnizität, anderen Erkrankungen, Raucher-Status etc. [WHO, 2003; GRINESKI et al., 2009].

1.4 Folgen für die Straßen- und Verkehrsplanung sowie den Betrieb

Während eines Planfeststellungsverfahrens müssen die Umwelteinwirkungen durch den geplanten Verkehrsweg abgeschätzt werden. Es muss dabei sichergestellt werden, dass die Einhaltung der Luftschadstoffgrenzwerte möglich ist. Dies kann auch durch den Einsatz geeigneter Maßnahmen der Fall sein. Ein Straßenbauvorhaben ist dabei jedoch nur dann unzulässig, wenn allein durch den Schadstoffbeitrag der Straße die Grenzwerte nicht eingehalten werden können. Eine Zulässigkeit ist gegeben, wenn dargelegt wird, dass mit geeigneten Maßnahmen eine Einhaltung der Grenzwerte erreicht werden kann.

Neben anderen Maßnahmen in industriellen oder anderen Bereichen werden solche an bestehenden Verkehrswegen durch die Immissionsschutzbehörden der Länder in Luftreinhalteplänen festgelegt, die sich gegen alle beitragenden Emittenten richten. Die Maßnahmen müssen dabei dergestalt sein, dass die Grenzwerte überall dort eingehalten werden, wo Menschen längere Zeit den Schadstoffen ausgesetzt sind.

1.5 Verkehrliche Maßnahmen zur Minderung der NO₂-Belastung

Verkehrssperrungen

An Straßen können anlässlich verschiedener Ereignisse Verkehrssperrungen durchgeführt werden. So führte die Route der Tour de France am Freitag, den 8. Juli 2005 durch die Karlsruher Innenstadt, wodurch die Sperrung zahlreicher zentral gelegener Hauptverkehrsstraßen erforderlich wurde. An einem dieser Verkehrswege, der Reinhold-Frank-Straße, befindet sich eine Luftqualitäts-Messstation des Landesmessnetzes Baden-Württemberg, das durch die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg LUBW betrieben wird. So konnten die Daten des normalen Messbetriebes in Bezug auf den Einfluss der Totalsperrung ausgewertet werden [SCHOLZ und HOLST, 2007].

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl die Stickstoffmonoxid (NO)- als auch die Stickstoffdioxid (NO₂)-Konzentrationen durch die Straßensperrung an dem genannten Freitag, der an diesem Standort üblicherweise ein Wochentag mit höchster Schadstoffbelastung ist, auf sonntägliche Konzentrationsniveaus abfallen. An Sonntagen ist auch innerstädtisch im Allgemeinen die geringste Belastung mit Luftschadstoffen zu beobachten.

Der NO-Tagesmittelwert fiel am Tag der Straßensperrung bezogen auf das durchschnittliche Konzentrationsniveau der drei vorangehenden Werktage (5. Juli bis 8. Juli 2005) um 70 %. Bei der NO₂-Belastung konnte bei gleicher Betrachtung eine Abnahme von 45 % festgestellt werden (siehe Bild 1.2 und Bild 1.3).

Ebenfalls im Kalenderjahr 2005 wurde die Bundesstraße B 112 (Leipziger Straße) in Frankfurt/Oder im Zeitraum vom 25. November bis zum 4. Dezember aufgrund von Arbeiten an einer querenden Eisenbahnbrücke einer Vollsperrung unterzogen [FRIEDRICH und SCHLEGEL, 2006].

Da das Landesumweltamt Brandenburg in etwa 200 Metern Entfernung zur Baustelle eine Immissionsmessstation betreibt, konnte die Entwicklung der NO_2 -Belastung vor, während und nach der Sperrung untersucht werden.

Die Sperrung der Bundesstraße im Bereich der Brücke wirkte sich an der 200 Meter entfernten Messstelle durch eine Absenkung der Verkehrsmenge von 26.000 auf etwa 5.000 Kfz pro Tag aus. Diese Reduzierung der Verkehrsmenge um etwa 80 % zog eine Minderung der verkehrsbedingten Zusatzbelastung der Stickoxide NO_x sowie des NO_2 um ebenfalls 80 % nach sich [FRIEDRICH und SCHLEGEL, 2006].



Bild 1.2: Wochengang der NO-Konzentration im Sommerquartal 2005 (helle Kurve) und in der Tour-Woche 2005 (dunkle Kurve). Der Tag der Straßensperrung ist eingerahmt [aus: SCHOLZ und HOLST, 2007]



Bild 1.3: Wochengang der NO₂-Konzentration im Sommerquartal 2005 (graue Kurve) und in der Tour-Woche 2005 (rote Kurve). Der Tag der Straßensperrung ist eingerahmt [aus: SCHOLZ und HOLST, 2007]

Verkehrsverlagerungen

In einer US-amerikanischen Studie wurden während des Nationalkonvents der Demokraten im Jahr 2004 in und um Boston mehrere Verkehrswege gesperrt. Es wurde untersucht, inwieweit sich diese Sperrungen und dadurch hervorgerufene Verkehrsverlagerungen auf die Luftschadstoffbelastung an den benachbarten Messstationen auswirken [LEVY et al., 2006].

Es wurden leichte Rückgänge bei allen betrachteten Schadstoffen, u. a. auch Stickstoffdioxid NO₂, beobachtet (siehe Bild 1.4). Diese Abnahmen sind jedoch nicht signifikant und können auch mit meteorologischen Effekten erklärt werden. Auch ist in dieser Studie – statistisch problematisch – der Zeitraum des Konvents von einer Woche mit weitaus längeren Zeiträumen vorher und nachher verglichen worden.

In einer Schweizer Studie wurde eine Sperrung des Gotthard-Tunnels aufgrund eines Felssturzes bei Grutnellen (Kanton Uri) im Mai 2006 und die darauf folgende Sperrung der A 2 und Umleitung des Verkehrs über den San Bernardino (A 13) in Bezug auf Änderungen der Luftqualität untersucht [LÖTSCHER et al., 2006].



Bild 1.4: Ab- und Zunahmen der NO₂-Konzentration während des Nationalkonvents im Vergleich zu den Wochen vorher und nachher [aus: LEVY et al., 2006]. (Symbole: siehe Erläuterungskästchen)



Bild 1.5: NO_x-Konzentration und Verkehrsmenge des Schwerverkehrs an der Messstation Mesocco an der A 13 vor, während und nach der Sperrung der A 2 [aus: LÖTSCHER et al., 2006]

Die Verlagerung des Verkehrs führte zu einer deutlichen Abnahme der Luftschadstoffbelastung an der A 2 und zu einer starken Zunahme derselben an der A 13 (siehe Bild 1.5). Die Messstationen an der A 2 zeigten Abnahmen von 64 % bzw. 66 % bei der NO_x-Komponente sowie 60 % bzw. 52 % in der NO₂-Komponente. Gleichzeitig stiegen die NO_x-Konzentrationen an den Stationen an der A 13 um 78 % bzw. 95 % und die NO₂-Konzentrationen um 66 % bzw. 72 %.

Auch in den benachbarten, engen Alpentälern konnten deutliche Veränderungen in den Luftqualitätswerten festgestellt werden [LÖTSCHER et al., 2006].

Geschwindigkeitsbegrenzungen

Neben Sperrungen von Verkehrswegen werden auch häufig Geschwindigkeitsbegrenzungen als geeignete Maßnahme zur Senkung von verkehrsbedingten Luftschadstoffen diskutiert.

Oft werden die zu erwartenden Effekte modelliert, wie z. B. bei einer niederländischen Untersuchung des Einflusses einer Geschwindigkeitsbegrenzung auf Autobahnen auf die Luftqualität, die Lärmbelastung, die Verkehrssicherheit und den Verkehrsfluss [OLDE KALTER et al., 2007].

Es wurde berechnet, welche Reduktionen der Gesamtbelastung bzw. der Zusatzbelastung der

NO₂-Konzentration bei einer Geschwindigkeitsbegrenzung von 100 bzw. 120 km/h auf 80 km/h erreicht werden können.

Je nach untersuchter Autobahn wurde für die Zusatzbelastung der Immissionen ein Minderungspotenzial von 4 bis 7 % (100 auf 80 km/h) und 12 bis 20 % (120 auf 80 km/h festgestellt. Dies wirkte sich für die Gesamtbelastung der Immissionen in einer Abnahme von 0,5 bis 2 % (100 auf 80 km/h) und 4 bis 6 % (120 auf 80 km/h) aus.

In Österreich wurde die Wirkung einer ganztägigen Geschwindigkeitsbegrenzung für Pkw auf 100 km/h berechnet. Darüber hinaus wurden auch die Effekte eines Nachtfahrverbotes von 22:00 bis 8:00 Uhr für Lkw > 7,5 t abgeschätzt. Beide Berechnungen wurden in Bezug auf den Jahresmittelwert der NO₂-Konzentration durchgeführt [ÖTTL, 2004].

In direkter Umgebung der A 14 wurde für die Geschwindigkeitsbegrenzung für Pkw ein Minderungspotenzial von 2 bis 3 % festgestellt. In größeren Entfernungen fällt dieses auf 1 % ab. Im Bereich der Autobahn wird damit eine absolute Minderung von weniger als 2 μ g/m³ erreicht.

Das Nachtfahrverbot für Lkw hingegen zeigt mit max. 7 % Minderung bzw. max. 7 µg/m³ Abnahme zwar grundsätzlich ein höheres Potenzial zur Absenkung der Luftschadstoffbelastung, aber diese gleicht sich an dem betrachteten Standort über den Tag hinweg wieder aus, da sich die Nachtfahrten in die Tagesstunden verschieben und nicht auf andere Strecken verlagert werden. So konnten in den Tagesstunden Verschlechterungen von max. 7 % bzw. Zunahmen von max. 5 μ g/m³ festgestellt werden.

Aber selbst wenn sich der Schwerverkehr verlagern und somit an diesem Standort eine Verbesserung eintreten würde, würde sich voraussichtlich aufgrund der reinen Verlagerung des Verkehrs eine Verschlechterung an einem anderen Standort einstellen.

Neben diesen Modellrechnungen zu Geschwindigkeitsbegrenzungen und Ihren Auswirkungen auf die Luftqualität wurde in den Niederlanden auch eine Untersuchung mit In-situ-Messungen durchgeführt [DIJKEMA et al., 2008].

Im November 2005 wurde eine Geschwindigkeitsbeschränkung von 100 auf 80 km/h auf einigen Abschnitten des innerstädtischen Autobahnrings in Amsterdam erlassen. Für den Schwerverkehr bestand zu diesem Zeitpunkt bereits eine Limitierung der Höchstgeschwindigkeit auf 80 km/h. Aufgrund einer zuvor durchgeführten Modellrechnung wurde ein Minderungspotenzial von 10 bis 15 % für die Emissionen von NO₂ erwartet. Dies sollte in Straßennähe zu einer Abnahme der NO₂-Konzentrationen, also der Immissionen, von 2 bis 4 % führen. Die Auswertungen zeigten jedoch für NO_x keine signifikante Minderung durch die beschriebene Maßnahme.

In Berlin wurde innerhalb des Projektes HEAVEN auf der Beusselstraße schon im Jahr 2002 als Pilotprojekt eine Geschwindigkeitsbeschränkung von 30 km/h sowie ein Lkw-Verbot jeweils während des Zeitraums von drei Wochen untersucht. Darüber hinaus wurden die dauerhafte Geschwindigkeitsbegrenzung von 30 km/h auf der Schildhornstraße sowie ein dreiwöchiges Tempolimit auf der Leipziger Straße innerhalb des Projektes IQMobility im Jahr 2007 analysiert [RAUTERBERG-WULFF, 2008].

Neben Ruß- und PM₁₀-Partikelkonzentrationen wurde auch die Wirkung auf die Stickoxide untersucht. Darüber hinaus wurden die tatsächlichen mittleren Fahrzeuggeschwindigkeiten bestimmt, denn diese stimmen im Allgemeinen nicht ohne Weiteres mit dem vorgeschriebenen Tempolimit überein. Es konnten folgende mittlere Fahrzeuggeschwindigkeiten und NO_2 -Minderungen festgestellt werden:

- Beusselstraße
 - Mittlere Fahrzeuggeschwindigkeit: 41 km/h (-5 km/h ohne Polizeikontrolle; -10 km/h mit Polizeikontrolle),
 - Stickstoffdioxid: Abnahme der NO₂-Konzentration von 3 %.
- Schildhornstraße
 - Mittlere Fahrzeuggeschwindigkeit: 33 km/h (dauerhafte Radarkontrolle),
 - Stickstoffdioxid: Abnahme der NO₂-Konzentration von 10 %.
- Leipziger Straße
 - Mittlere Fahrzeuggeschwindigkeit: 25 km/h (-4 km/h ohne Kontrolle),
 - Stickstoffdioxid: keine signifikante Abnahme der NO₂-Konzentration, aber: Abnahme der NO₂-Emissionen von 4 % (berechnet).

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass verkehrliche Maßnahmen wie Straßensperrungen und Geschwindigkeitsbegrenzungen ein gewisses Wirkungs- bzw. Minderungspotenzial in Bezug auf die Luftschadstoff-Belastung durch Stickoxide aufweisen. Jedoch handelt es sich hierbei um Maßnahmen, die verkehrlich nicht gewollt sind, weil der Betrieb von Straßen und der flüssige Verkehrsablauf durch Beschränkungen und Verlagerungseffekte leiden könnte.

Die wichtigsten quantitativen Merkmale der Güte des Verkehrsablaufes sind dabei [BOLTZE und REUSSWIG, 2005]:

- · mittlere oder maximale Wartezeit,
- · Anzahl der Halte oder der Durchfahrten,
- Auftreten und Länge von Rückstaus,
- mittlere Reisegeschwindigkeit auf Strecken oder im Netz.

Durch Verschlechterung eines oder mehrerer dieser Kriterien kann sich darüber hinaus das Risiko von Unfällen erhöhen. Demgegenüber kann das Risiko von Auffahrunfällen durch die Reduzierung der Anzahl der Halte oder der Häufigkeit und Länge von Staus gesenkt werden. Hierzu leisten koordinierte Lichtsignalsteuerungen, Strecken- und Netzbeeinflussungsanlagen (incl. dWista), temporäre Seitenstreifenfreigaben oder Zuflussregelungsanlagen Beiträge [BRILON et al., 2007; GRAHL und SANDER, 2007; LEMKE, 2007].

1.6 Photokatalytische Oberflächen

Um den Eingriff in den Verkehr durch Verbote und Begrenzungen zu vermeiden, wurden neben anderen passiv wirkenden Maßnahmen in den letzten Jahren viele Baustoffe und Materialien für den Straßenbau und die Straßenausstattung mit photokatalytischen Oberflächen entwickelt und diskutiert. Infrage kommen hierbei folgende Einsatzmöglichkeiten:

- Beschichtung von Oberflächen im Straßenraum mit einer photokatalytisch aktiven Suspension oder Farbe,
- Beimengung von photokatalytisch aktiven Halbleiterpigmenten in Baumaterialien wie z. B. Zement.

Als Substrat für Beschichtungen kommen Oberflächen von Lärm- und Betonschutzwänden sowie Gegenstände der Straßenausstattung infrage. Beimengungen photokatalytisch aktiver Materialien in Bauzement können beim Einbau von Lärm- und Betonschutzwänden sowie von Betonfahrbahnen erfolgen.

Nach der Behandlung einer solchen Oberfläche mit einem Photokatalysator (z. B. Titandioxid (TiO₂)-Suspension auf einer Lärmschutzwand, siehe Bild 1.6, oben) können Schadstoffe, wie in diesem Beispiel die luftgebundenen Stickoxide aus den Emissionen der Fahrzeuge (rote Punkte), unter Einfluss des UV(A)-Anteils des Sonnenlichts zu Nitrat (grüne Punkte) umgewandelt werden (Bild 1.6, zweites Bild v. o.). Das Nitrat, das sich nun auf der Oberfläche der Lärmschutzwand befindet, wird mit dem nächsten Regenschauer abgewaschen und in den unmittelbar benachbarten Straßenseitenraum und ggf. in die Entwässerung verfrachtet (siehe Bild 1.6, drittes und viertes Bild).

Eine ausführliche Beschreibung der Photokatalyse zur Minderung von Luftschadstoffen findet sich in Kapitel 2.



Bild 1.6: Funktionsweise einer photokatalytischen TiO₂-Oberfläche bei der Anwendung an einer Lärmschutzwand (rote Punkte: Stickoxide, grüne Punkte: Nitrat)

1.7 Projekt- und Berichtsinhalte

Nachdem in vielen Studien für den Einsatz von photokatalytischen Oberflächen unter Laborbedingungen sowie bei Simulationen ein hohes Potenzial zur Stickoxidminderung zu erkennen war [BARMPAS et al., 2006; LUBW, 2006; LUBW, 2007; BEELDENS; BOLTE, 2009, HÜSKEN et al., 2008, HÜSKEN et al., 2008 ii], sollten im Rahmen dieses Projektes zunächst Vorversuche klären, unter welchen Bedingungen der Einsatz von Nanopartikeln aus Titandioxid zur Reduzierung der Stickoxidkonzentrationen an hoch belasteten Verkehrswegen beitragen kann. Danach sollte eine In-situ-Anwendung an einer Lärmschutzwand erfolgen, die mit einer Titandioxid TiO2-Suspension beschichtet werden sollte. Durch Messungen der Luftschadstoffsituation an diesem Standort sollten dann Erkenntnisse über das wahre Minderungspotenzial im Freifeld gewonnen werden.

Zur Einordnung der Thematik photokatalytischer Oberflächen wird in Kapitel 2 zunächst ein allgemeiner Überblick gegeben und die Auswertung der Literatur zur Verwendung von Titandioxid vorgestellt.

Vor einem Einsatz in situ mussten insbesondere negative Auswirkungen auf die akustischen Eigenschaften von offenporigen Lärmschutzwänden ausgeschlossen werden. Die im Rahmen des Projektes hierzu durchgeführten Versuche im Impedanzrohr und im Hallraum werden in Kapitel 3 vorgestellt.

In Kapitel 4 werden der Standort, die projektbegleitenden sowie die Hauptuntersuchungen beschrieben.

Numerische Simulationsrechnungen zweier Forschungsnehmer sollten im Vorfeld der In-situ-Messungen das zu erwartende NO₂-Minderungspotenzial abschätzen. Die erste Modellierung wurde an einem theoretischen Standort für einen Autobahnabschnitt u. a. mit herkömmlichen Lärmschutzwänden im Vergleich zu einem mit photoaktiven Lärmschutzwänden durchgeführt. Die zweite Simulationsrechnung hatte den realen Standort als Grundlage, der für die In-situ-Untersuchungen mit einer photokatalytischen Oberfläche ausgestattet wurde (siehe Kapitel 4.3).

Bewitterungen von Beton-Probekörpern und die daran anschließende chemische Analyse verschiedener Parameter zur Klärung etwaiger Einflüsse auf Bauwerkskörper wurden ebenfalls in einem externen FE-Projekt untersucht (siehe Kapitel 4.4).

Mit den Erkenntnissen der Laborversuche wurden ein geeigneter Standort an einer hoch frequentierten Autobahn mit photokatalytischen Oberflächen ausgerüstet und Messungen der Luftqualität über drei Jahre durchgeführt. Gesamtziel war es, eine Aussage zu erhalten, ob und in welchem Umfang die Stickoxidbelastung durch den Einsatz von Titandioxid gemindert werden kann (siehe Kapitel 4.1, 4.2, 4.6 und 4.7).

Bei den In-situ-Versuchen wurde neben der Erhebung der Luftqualitätsdaten auch eine Nitratbilanzierung des an der Lärmschutzwand abfließenden Spritz- und Regenwassers durch einen Forschungsnehmer durchgeführt (siehe Kapitel 4.8). Hierdurch sollte der Einfluss des Endproduktes Nitrat auf die angrenzenden Böden und Gewässer abgeschätzt werden. Darüber hinaus sollten Bewitterungsversuche über mögliche Minderungen der photokatalytischen Aktivität der Oberflächen durch Verschmutzung oder Verwitterung Aufschluss geben (siehe Kapitel 4.5).

Kapitel 5 fasst die Ergebnisse der Untersuchungen zusammen und gibt einen Ausblick auf den weiteren Forschungsbedarf zur Anwendung photokatalytischer Oberflächen.

2 Titandioxid (TiO₂)

2.1 Allgemein

Titandioxid liegt in den Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit vor, wobei Brookit wirtschaftlich unbedeutend ist und daher im Folgenden nicht weiter betrachtet wird. Anatas und Rutil unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften und finden industriell insbesondere als Weißpigment Anwendung. Auf ihren unterschiedlichen Eigenschaften beruht die Entscheidung für die Weiterverarbeitung und Anwendung der verschiedenen TiO₂-Modifikationen. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Unterschiede zwischen Anatas und Rutil dargestellt.

Die höhere absolute Brechzahl des Rutils führt zu besseren Deck- und Aufhellvermögen gegenüber dem Anatas. Dieses wiederum hat die höheren photokatalytischen Eigenschaften. Titandioxid wurde schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts als Weißpigment entdeckt und kommerziell hergestellt. So begann die industrielle Herstellung im Jahr 1916 in Norwegen. 1918 folgten die USA als einer der Hauptproduzenten. Zunächst konnte mit dem Sulfat-Verfahren lediglich die Anatas-Kristall-Modifikation hergestellt werden. Durch eine Variation dieses Prozesses gelang es ab 1939 auch, TiO₂ in der Rutil-Modifikation zu erzeugen. Zwanzig Jahre später konnte dann durch das Chloridverfahren sogar höherwertiges Rutil produziert werden [KOSCHEL, 1994].

Das TiO₂ findet Anwendung in Zahn- und Sonnencremes sowie in Wandfarben. Seine photokatalytischen Eigenschaften werden seit den 1970er Jahren, neben der schon bekannten Absorption von UV-Strahlung unter Bildung geringfügiger Mengen an Radikalen, insbesondere im Hinblick auf die Fähigkeit des Abbaus annähernd aller organischen Moleküle und anorganischer Derivate untersucht [HASHIMOTO, 2007; BLÖß und ELFENTHAL, 2007].

Zunächst fiel auf, dass Häuserfassaden, die mit photoaktivem Titandioxid beschichtet waren, durch den durch die Reaktionen mit UV-Licht hervorgerufenen Abbau verschiedener organischer Verunreinigungen sauber gehalten wurden.

Mitte der 90er Jahre konnte festgestellt werden, dass TiO₂-beschichtete Oberflächen unter UV-Beleuchtung eine hohe Hydrophilie aufweisen. Dabei tritt ein Kontaktwinkel zwischen der beschichteten Oberfläche und einem Wassertropfen von nahezu 0° auf. Seitdem wurde der Einsatz von Titandioxid im Bereich der Selbstreinigung von Bauwerksoberflächen kommerzialisiert. Zusätzlich konnte die hydrophile Eigenschaft bei Beschichtung von Scheiben oder Spiegeln genutzt werden, um

	Anatas	Rutil
Dichte	3,85 g/cm ³	4,20 g/cm ³
optische Eigen- schaften	weniger hell, weniger gelbstichig	heller, brillanter, gelbstichiger
Härte	5½ – 6 Mohs	6 – 6½ Mohs
absolute Brechzahl	2,55	2,7
photokatalytische Eigenschaften	hoch	niedrig
Aufhellvermögen	niedrig	hoch
Deckvermögen	niedrig	hoch

Tab. 2.1: Eigenschaften der Anatas- und der Rutil-Modifikationen von Titandioxid [nach KRONOS, 2005]

einen Antifog-Effekt zu erzielen [HASHIMOTO, 2007]. Die Kondensation wird dabei durch die Herabsetzung des Kontaktwinkels Oberfläche/ Wasser unterbunden, da so die Tröpfchenbildung verhindert wird. Die hier beschriebene hydrophile Eigenschaft darf jedoch nicht mit dem Lotus-Effekt verwechselt werden, der auf den physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Hydrophobie beruht.

Ein Flüssigkeitstropfen nimmt auf einer festen Oberfläche immer die für die Bildung seiner Grenzflächen energetisch günstigste Form an. Ist die Grenzflächenspannung der Kontaktfläche kleiner als die Oberflächenspannung des Feststoffes, wird die Gesamtenergie dadurch verringert, dass der Tropfen die feste Oberfläche benetzt und somit seinen Durchmesser möglichst groß werden lässt. In diesem Fall spricht man von Hydrophilie.

Beschrieben wird dieses Benetzungsvermögen im Kräftegleichgewicht durch den Kontaktwinkel θ (siehe Bild 2.1) zwischen der festen und der flüssigen Oberfläche und der Young'schen Gleichung [GOBRECHT, 1975]:

$$\cos \theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG}$$
 (GI. 2.1)

- θ Kontaktwinkel
- σ_{SG} Oberflächenspannung des Festkörpers (solid/ gaseous)



Bild 2.1: Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Feststoff und aus der Größe des Kontaktwinkels resultierende Eigenschaft der Oberfläche des Feststoffes

- σ_{SL} Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper (solid/liquid)
- σ_{LG} Oberflächenspannung der Flüssigkeit (liquid/ gaseous)

Je nach Größe des Kontaktwinkels kann zwischen verschiedenen Benetzungszuständen unterschieden werden (siehe Bild 2.1 oben):

- θ < 5° der Flüssigkeitstropfen breitet sich fast vollständig auf dem Feststoff aus. Man spricht von Spreitung oder Hydrophilie.
- $\theta \ge 90^{\circ}$ der Flüssigkeitstropfen wird von dem Feststoff abgestoßen. Man spricht von Hydrophobie oder Superhydrophobie.

2.2 Photokatalyse

Titandioxid ist ein Halbleiter, dessen Valenzband vom Leitungsband durch eine energetische Bandlücke von 3,2 eV für die Anatas-Modifikation und 3,0 eV für die Rutil-Modifikation des TiO_2 getrennt ist (siehe Bild 2.2). Hierdurch werden die elektrischen und optischen Eigenschaften des Halbleiters bestimmt.

Elektronen im Valenzband können optisch durch einen Photon-Elektron-Stoß (also im hier beschriebenen Fall durch Absorption von UV- oder dunkelvioletter Strahlung) energetisch angeregt werden und so über die Bandlücke in das Leitungsband gehoben werden. Dadurch entstehen im Valenzband positiv geladene Löcher [GERTHSEN und VOGEL, 1993]. Durch eine Dotierung des Titandioxid mit bestimmten Elementen werden weitere Energieniveaus in der Bandlücke zwischen Valenz-

 Bandlücke:

 3,2 eV für Anatas

 3,0 eV für Rutil

 Licht:

 λ= 388 nm für Anatas (UV (A))

 λ= 413 nm für Rutil (dunkelviolett)

 Valenzband

Bild 2.2: Schematische Darstellung der photokatalytischen Wirkung eines Halbleiters

und Leitungsband erzeugt. Dadurch kann eine Anregung auch mit sichtbarem Licht erfolgen, welches eine langwelligere und dadurch weniger energiereiche Strahlung aufweist. Für die Dotierung kommen z. B. Kohlenstoff oder Übergangsmetalle wie Eisen infrage (bei Kohlenstoffdotierung: $\lambda \le 535$ nm, bläulich-grünliches Licht, Bandlücke: 2,32 eV) [BLÖß, 2008].

Die Elektron-Loch-Paare zeichnen sich durch ein hohes Redoxpotenzial (Maß für die Reduktionsbzw. Oxidationskraft) gegenüber organischen Substanzen aus. Die Reaktionen laufen dabei wie folgt ab:

$$A \Rightarrow A^+ + e^-$$
 (GI. 2.2)

Oxidation: Stoff A gibt ein Elektron ab

$$B + e^{-} \Rightarrow B^{-} \qquad (Gl. 2.3)$$

Reduktion: Elektron wird von Oxidationsmittel B aufgenommen

$$A + B \Rightarrow A^+ + B^- \tag{GI. 2.4}$$

Redoxreaktion: Stoff A gibt ein Elektron an Stoff B ab.

Diese Eigenschaft der Redoxreaktion wird industriell zur Beseitigung von Schadstoffen in der Luft oder in Abwässern sowie zur Herstellung selbstreinigender Oberflächen genutzt [BLÖß und ELFENTHAL, 2007; HASHIMOTO, 2007; BLÖß, 2008; HUNGER et al., 2008; Umweltbundesamt, 2008; NADICO; GPN GmbH, 2008; BOLTE, 2009].

Ein Effekt, der durch die Photokatalyse bei Lackierungen im Allgemeinen nicht erwünscht ist, ist der Abbau des Einbettungsmediums durch die Umsetzung der absorbierten Photonen durch elektrochemische Reaktionen [WINKLER, 2003]. Hierbei treten Schäden wie Glanzreduktion, Vergilbung und Kreidung auf, auch bekannt als Chalking-Effekt [KRONOS, 2005; RENTSCHLER, 2005]. Bekannt ist hierbei, dass TiO₂-Pigmente der Rutil-Modifikation die behandelten Oberflächen wesentlich stabiler gegenüber diesen Einwirkungen des UV-Lichtes halten [WINKLER, 2003].

Ein weiterer negativer Aspekt der Photokatalyse ist die Bildung von z. B. Hydroxyl-Radikalen (OH). Diese können sich zytotoxisch auf bestimmte tierische und menschliche Zelllinien auswirken. Dabei ist die Produktion und auch die Zytotoxizität stark abhängig von der Kristallform (Anatas oder Rutil) und der Kristallgröße des TiO_2 (siehe nächstes Kapitel) [UCHINO et al., 2002].

2.3 Gesundheitliche Aspekte

Die Anwendung von Nanomaterialien gilt als die Technik der Zukunft auf den Gebieten der industriellen Entwicklung sowie des Gesundheits- und Umweltschutzes. Jedoch konnten bisher wenige weitergehende Erkenntnisse über die Auswirkung von Expositionen von Nanomaterialien auf die menschliche Gesundheit und die Vegetation gewonnen werden. Dies liegt zum Einen an den dafür notwendigen, aber aufwändigen Techniken für Messungen in Innenräumen, zum anderen sind Messverfahren für den Außenbereich bisher nicht ausreichend entwickelt worden, um qualitativ hochwertige Aussagen über die Wirkung von Nanomaterialien treffen zu können [UBA, 2009].

Als Gefahrstoff am Arbeitsplatz unterliegt Titandioxid gemäß der aktuellen Gefahrstoffliste 2016 sowie den Technischen Regeln für Gefahrstoffe über Arbeitsplatzgrenzwerte TRGS 900 dem allgemeinen Staubgrenzwert. Dieser wird angewendet für schwerlösliche bzw. unlösliche Stäube, die nicht anderweitig reglementiert sind. In diesen Fällen gilt ein Grenzwert von 1,25 mg/m3 für die alveolengängige Fraktion (A-Staub) und ein Grenzwert von 10 mg/m³ für die einatembare Fraktion (E-Staub), da laut TRGS 900, Nr. 2.5 für Titandioxid bisher keine über die unspezifische Wirkung auf Atem hinausgehenden Gesundheitsgefahren organe bekannt wurden [PFLAUMENBAUM, 2016; GMBI, 2016].

Medizinische Studien zu den direkten Wirkungen von Nanomaterialien auf Zelllinien, Enzyme etc. wurden jedoch in den letzten Jahren vermehrt durchgeführt. Aufgrund der möglichen Risiken wurde von einer Skandinavischen Forschergruppe sogar ein Wissenspapier entwickelt, das Wissenschaftlern und anderen mit Nanomaterialien Umgehenden als Entscheidungshilfe beim Risikomanagement in Bezug auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt dienen soll [SØRENSEN et al., 2009].

Allgemein wird davon ausgegangen, dass Nanomaterialien über die Atemwege, den Mund oder über die Haut in den Organismus gelangen. Es kann auch jeweils eine Kombination dieser Aufnahmemöglichkeiten vorliegen. Die Inkorporation über die Atemwege scheint dabei der bedeutendste Mechanismus zu sein. Die so aufgenommenen Nanomaterialien stehen im Verdacht, Entzündungsprozesse in der Lunge hervorzurufen, von dort in den Blutkreislauf überzugehen und in sekundäre Organe sowie über den Riechnerv sogar bis ins Gehirn transportiert zu werden oder gar die DNS zu schädigen. Es existieren nur wenige Studien zu der oralen Aufnahme von Nanopartikeln. Sie deuten aber darauf hin, dass nur eine geringe Menge dieser Materialien wirklich im Organismus verbleiben und dort einwirken. Die Aufnahme über die Haut kann über zwei Wege erfolgen: über die Zwischenräume der oberen Hautschicht oder über die Haarwurzeln. Eine ungeschädigte Haut kann hier wahrscheinlich eine effektive Barriere darstellen, da Partikel nach der Anwendung auf der Haut noch nicht in tieferen Hautschichten nachgewiesen werden konnten [UBA, 2009].

In Bezug auf die in den vorliegenden Untersuchungen betrachteten Materialien hängt die Wirkung der TiO₂-Nanoteilchen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt sehr stark davon ab, ob die Teilchen in einer Matrix gebunden sind oder ob sie sich von ihren Trägermaterialien lösen und somit vom menschlichen Organismus aufgenommen werden können. Generell wird bei einer Einbindung von Nanomaterialien in Dispersionen oder Beschichtungen derzeit vom Umweltbundesamt (UBA) keine nennenswerte Freisetzung der Partikel erwartet [UBA, 2009].

Dem Titandioxid, das neben Zinkoxid (ZnO) in dermatologischen und kosmetischen Arzneimitteln zur äußerlichen Anwendung bei Hauterkrankungen verwendet wird, wird eine gute Hautverträglichkeit zugeschrieben. Als Entzündungshemmer und zur Linderung von Juckreiz verursachenden Hautveränderungen ist das Zinkoxid schon seit Beginn des 19. Jahrhunderts bekannt [PAETZOLD, 1984].

Diese seit langem bekannte und medizinisch genutzte hemmende Wirkung von TiO_2 gegenüber Pilzen und anderen niederentwickelten Organismen sowie Viren hat ihre Ursache in der Bildung von reaktiven Radikalen unter Absorption von UV-Strahlung durch die photokatalytisch aktiven TiO_2 -Partikel [BLOH et al., 2010].

In den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde nach der vermehrten Anwendung von TiO₂ als Ersatz für ZnO auch deren Wirkung auf Pilzerkrankungen untersucht. Hierbei konnte für ZnO unter Verwendung der Konzentrationen von 1 %, 5 %, 10 % und 20 % ein deutlicher konzentrationsabhängiger Hemmeffekt nachgewiesen werden, wohingegen für TiO₂ auch bei Konzentrationen bis 20 % keine Einschränkung des Pilzwachstums zu beobachten war [PAETZOLD, 1984].

Bei der industriellen Anwendung der photokatalytischen Eigenschaft des TiO₂ (siehe auch Kapitel 2.2) ist jedoch die Betrachtung der möglichen gesundheitlichen Auswirkungen der Nanopartikel und seiner Reaktionsprodukte auf höher entwickelte Organismen wie Menschen (Säugetiere) vernachlässigt worden. Diese Gefahren für Mensch und Umwelt sind erst seit einigen Jahren vermehrt in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt.

Wirkungen auf Zelllinien

So wurde z. B. die Zytotoxizität von fünf unterschiedlichen TiO_2 -Nanopartikeln auf vier verschiedene Säugerzelllinien untersucht [BLOH et al., 2010]. Darüber hinaus wurde in dieser Studie der Einfluss der photokatalytischen Aktivität durch Verwendung verschiedener UV-Intensitäten berücksichtigt.

Bei den verwendeten TiO₂-Partikeln handelte es sich um etwa 15 nm große Anatas-Primärkristallite, die in den entsprechenden Zellkulturmedien suspendiert wurden. Die Suspensionen wurden direkt auf die Zellen gegeben. Da es Hinweise gab, dass die Aussagekraft für eine Bewertung des Risikopotenzials von Nanopartikeln bei der Betrachtung der Konzentration bezogen auf die (Ober-)Fläche höher ist als bei der Betrachtung der Konzentration bezogen auf das Volumen, wurden die Partikelkonzentrationen in den Untersuchungen flächenbezogen dosiert.

Darüber hinaus hatten Vorversuche gezeigt, dass bis zu einer Partikelkonzentration von 6,25 µg/cm² keine zytotoxischen Effekte auftraten. Daher beschränkte sich die Untersuchung auf höhere Konzentrationen von 6,25, 62,5, 312,5, 625 und 3125 µg/cm². Bei diesen konnte eine Abnahme der Vitalität der Zellen abhängig von der Konzentration der Nanopartikel beobachtet werden. Je nach Zelllinie waren unterschiedliche Mindestkonzentrationen von Partikeln notwendig, um einen signifikanten Effekt zu erhalten. Die niedrigste Konzentration für einen messbaren Effekt betrug 62,5 µg/cm². Bei der in diesen Versuchen höchsten verwendeten Konzentration von $3.125 \ \mu g/cm^2$ wurde eine Abnahme der Vitalität der verschiedenen Zelllinien zwischen 92 % und 33 % festgestellt – je nach Zelllinie und eingesetzten TiO₂-Partikeln.

Bei den beschriebenen Untersuchungen muss jedoch beachtet werden, dass es sich um sehr hohe Partikelkonzentrationen gehandelt hat und somit auch Überladungseffekte aufgetreten sein könnten. Einige Studien bestätigen die Ergebnisse zu der Wirkung von TiO₂ auf die Vitalität der Zelllinien von BLOH et al. [GERHARDT et al., 2007]. Andere Untersuchungen zeigten bei deutlich höheren Partikelkonzentrationen keine oder nur geringe zytotoxische Effekte [WAGNER et al., 2009; LANONE et al., 2009]. Die Mindestkonzentrationen für einen signifikanten Effekt lagen dabei zwischen 625 und 2.063 µg/cm². Hierbei muss auch berücksichtigt werden, dass es sich bei den verschiedenen Studien zum Teil um unterschiedliche TiO₂-Partikel gehandelt hat, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden können.

Zog man die Teilungsrate der Zelle mit in die Betrachtungen ein, konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Teilungsrate die Vitalität bei Inkubation mit Nanopartikeln ebenfalls abnahm. Dies kann bedeuten, dass eine Belastung mit Nanopartikeln zu Problemen bei der Zellteilung führen kann, z. B. indem die angelagerten und in der Zelle eingelagerten Partikel die Teilung der Zelle behindern können.

Bei der Untersuchung der Effekte durch unterschiedlich hohe UV-Bestrahlungsintensitäten konnte kein Unterschied zu den Untersuchungen ohne zusätzliche UV-Bestrahlung festgestellt werden. Somit wird die Abnahme der Vitalität der Zelllinien durch UV-Bestrahlung nicht zusätzlich erhöht. Darüber hinaus konnten diese Effekte nicht auf die photokatalytische Aktivität zurückgeführt werden. Der Vergleich mit anderen Studien zeigte teilweise Übereinstimmung und teilweise widersprachen sich die Ergebnisse auch [WAMER et al., 1997]. Dabei konnte u. a. festgestellt werden, dass die beobachteten toxischen Wirkungen auch stark von der Versuchsanordnung, wie z. B. der Art des verwendeten Lösungsmediums, abhängen können [UCHINO et al., 2002; VEVERS and JHA, 2008; CAI et al., 1992].

Versuche an Zellen, die in der Dermis und der Epidermis der menschlichen Haut vorkommen (Fibroblasten und Keratinozyten), zeigten, dass die

Beschichtung von TiO2-Partikeln die negativen Wirkungen auf menschliche Zellen durch photokatalytische Effekte mindern kann. Eine vollständige Unterbindung konnte jedoch nicht erreicht werden und teilweise wurden Zellen auch bei der Applikation von beschichteten Partikeln letal geschädigt. Es konnte jedoch auch festgestellt werden, dass die TiO₂-Partikel von den Fibroblasten phagozytiert werden können. Da die beschriebenen Untersuchungen an Hautzellen und nicht an gesunder menschlicher Haut durchgeführt wurden, können die Ergebnisse nur auf verwundete oder durch Sonnenbrand geschädigte Haut übertragen werden. Es sollte also bei den genannten Krankheitsbildern auf Sonnenschutz mit Titandioxid verzichtet werden [TRIBIUS, 1999].

NAKAGAWA et al. vermuteten in ihrer Studie über die Schadwirkung von TiO_2 auf die DNA von Hamster- und Mäuse-Zelllinien unter UV-Bestrahlung, dass die unterschiedlichen Herangehensweisen bei der Verwendung von UV-Licht während anderer Studien zu unterschiedlichen Ergebnissen geführt haben [NAKAGAWA et al., 1997]. Dies wiederspricht jedoch den Ergebnissen einiger oben genannter Studien, die auch unter UV-Bestrahlung keine Schadwirkung durch TiO₂ feststellen konnten.

Eine Studie des Umweltbundesamtes konstatiert darüber hinaus, dass Nanopartikel, die kleiner als 30 nm sind, in den Zellkern gelangen können und sich dabei kleinste Partikel (< 2 nm) als Cluster in die DNS einlagern können [UBA, 2009].

Wirkungen auf Lungen-Zellen

Die Untersuchungsergebnisse verschiedener Studien kommen zu unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich der Wirkung von Titandioxid auf Zellen von Rinderlungen. Zum einen konnten Assoziationen zwischen der Aufnahme von Titandioxid und Zelltod bei der Untersuchung von Alveolarmakrophagen-Zellen aus einer Rinderlunge beobachtet werden [FINCH et al., 1987]. Zum anderen wurde bei einer ebenfalls mit Alveolarmakrophagen einer Rinderlunge durchgeführten Untersuchung keine signifikante zytotoxische Reaktion festgestellt, obwohl mehr als 95 % der untersuchten Zellen phagozytisch waren, also die Titandioxid-Partikel eigentlich hätten aufnehmen müssen. Im Gegensatz dazu konnten jedoch toxische Effekte bei sehr viel geringerer Dosierung von Quarzstaub oder anderen toxischen Stäuben beobachtet werden [RICHARDS et al., 1985].

Wirkungen auf Enzyme

XU et al. beobachteten einen negativen Einfluss von TiO₂ auf die Struktur und die Aktivität von Enzymen. Diese Effekte indizieren ebenfalls einen negativen Einfluss auf die natürliche Immunität von Organismen. Die Studie empfiehlt außerdem weitere Untersuchungen zu dem Toxizitätspotenzial von Nanomaterialien auf Biomoleküle [XU et al., 2009].

Wirkungen durch orale Gabe

Nachdem ältere Studien in Tierversuchen keine Toxizität bei oraler oder systemischer Gabe von Titandioxid – auch in sehr hohen Dosen – nachweisen konnten [BERNARD et al., 1990; BISCHOFF and BRYSON, 1982; National Cancer Institute, 1979], wurden Versuche mit oraler Gabe auch direkt am Menschen durchgeführt. Diese zeigten, dass TiO₂, das in Form von Gelatinekapsel-Wandmaterial oder auch in Anatas-Qualität in Pulverform oral eingenommen wurde, aus dem Magen-Darm-Trakt in die Blutbahn gelangen kann [BÖCKMANN et al., 2000]. Inwieweit diese Ergebnisse auf den Titanblutgehalt nach Inkorporation über den Lungen-Trakt übertragbar sind, wurde in der Studie nicht behandelt, da sie sich auf die Verwendung von TiO₂ in der Pharmazie bezog, in der TiO₂ in Tabletten, Dragees und Gelatinekapseln verwendet wird.

In einer neueren Studie wurde Ratten TiO₂ in Lebensmittelqualität und zum Teil in Nanopartikelgröße oral verabreicht. Nach einer Woche konnte eine Verschlechterung der Homöostase des Magen-Darm-Trakts beobachtet werden. Die chronische orale Gabe von TiO₂ hatte Entzündungen der Dickdarm-Schleimhaut zur Folge. Die Autoren betonen aufgrund ihrer Studienergebnisse, dass sich weitere Untersuchungen mit dem Risiko von Autoimmunerkrankungen und dem Entstehen von Darmkrebs beim Menschen beschäftigen müssten [BETTINI et al., 2017].

Wirkungen bei Aufnahme über die Haut

Aufgrund der guten Reflexionseigenschaften und der Fähigkeit zur Strahlungsabsorption findet Titandioxid schon seit vielen Jahrzehnten als Inhaltsstoff in Sonnenschutzmitteln Anwendung. Um beim Auftragen auf die Haut einen weißlichen Schleier zu vermeiden, wird seit Ende der 70er Jahre zunehmend mikronisiertes TiO₂ mit Partikelgrößen zwischen 15 und 20 nm verwendet. Heutzutage werden die Partikel darüber hinaus beschichtet, um ihre Fließeigenschaften zu erhöhen und gleichzeitig die Bildung reaktionsfreudiger Radikale zu vermindern [TRIBIUS, 1999].

Da Titandioxid mittlerweile in den meisten Sonnenschutzmitteln verwendet wird, werden zunehmend auch die Penetration von TiO_2 -Nanopartikeln in die Haut und dadurch möglicherweise induzierte schädigende Wirkungen auf den menschlichen Organismus untersucht.

Die Partikel können dabei auf drei unterschiedlichen Wegen in die Haut eindringen [RICKMEYER, 2002]:

- 1. Über die Hautanhangsgebilde wie Haare oder Schweißdrüsen,
- 2. Transzellulär durch die äußeren Hautzellen (Korneozyten),
- 3. Interzellulär entlang der Korneozyten.

In einer Studie über die Penetrationseigenschaften von Sonnenschutzmittel und den darin enthaltenen beschichteten TiO₂-Partikeln konnte nachgewiesen werden, dass etwa 90 % der mit TiO₂ versetzten Substanz in den oberen 50 % der Hornschicht verbleiben. In den unteren Hautschichten lag die Menge des TiO₂ nahe der Nachweisgrenze. Durch mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen wurden darüber hinaus die Kanäle der Haarfollikel als Penetrationsweg für die TiO₂-Partikel ermittelt. Ein Kontakt mit lebenden Zellen konnte also insgesamt ausgeschlossen werden. Die tiefer eindringenden Partikel traten lediglich in Follikelkanälen auf. Die in die oberen Schichten der Epidermis penetrierten Partikel werden mit dem Vorgang der natürlichen Regeneration der Haut aus dem unteren Bereich der Schicht abgestorbener Zellen an die Hautoberfläche transportiert [RICK-MEYER, 2002].

Die Haut stellt somit eine gute Barriere zum Schutz vor eindringenden Partikeln dar – solange sie nicht verletzt ist und die Partikel in die tiefer liegenden Haut- und Gewebeschichten gelangen können.

Wirkungen bei Inhalation

Klinische Studien, die sich mit den Auswirkungen von Inhalation von TiO₂-Stäuben beim Menschen beschäftigen, zeigten sehr unterschiedliche Ergebnisse. Die Einen konnten keine Beweise für einen Zusammenhang zwischen TiO₂-Exposition und

Tumor-Entwicklung finden [RODE et al., 1981]. Die Anderen fanden bei Langzeit-Expositionen von drei Arbeitern einer Titan-Fabrik fibrotische Veränderungen der Lunge, die jedoch nicht ausschließlich auf die Wirkung von TiO₂-Pigmenten zurückgeführt wurden, sondern auch durch ein ausgeprägtes Raucher-Verhalten oder andere giftige Elemente wie z. B. Siliziumverbindungen hervorgerufen sein könnten [MÄÄTTÄ and ARSTILA, 1975].

In einer Untersuchung über vier Männer und zwei Frauen, die beruflich hohen TiO₂-Konzentrationen ausgesetzt waren, konnten die aufgetretenen gesundheitlichen Probleme wie z. B. Atembeschwerden oder zahlreiche Wunden auf der Haut nicht eindeutig der Exposition durch TiO₂ zugeordnet werden. Vielmehr wurden z. B. ebenso Talkum und Silica gefunden, die eventuell zu einer Potenzierung der Schadwirkung des Titandioxid beigetragen hatten [MORAN et al., 1991]

Durch inhalative Exposition von pulverförmigen Titandioxid konnten leichte Entzündungsreaktionen bei Rattenlungen nachgewiesen werden [RICHARDS, 1985]. Schon sehr viel früher wurde festgestellt, dass dabei die Deposition von TiO₂-Partikeln am stärksten von dem Lungengewicht abhängt – sogar unabhängig von den dabei untersuchten Spezies Mäuse, Hamster, Ratten, Schweine und Hasen [FERIN, 1971]. Darüber hinaus konnte bei Inhalationsversuchen an Ratten festgestellt werden, dass die Rutil-Modifikation des TiO₂ praktisch inert ist, wohingegen die Anatas-Modifikation eine erhebliche hämolytische Aktivität besitzt [ZITTING and SKYTTÄ, 1979].

Bei Vergleichsuntersuchungen von Silica und Titandioxid traten bei der Exposition von Ratten deutlich stärkere Lungenschäden bei Silica-behandelten Ratten-Lungen auf als bei denen, die Titandioxid ausgesetzt waren [SCHAPIRA et al., 1995].

Ebenfalls bei Ratten konnte eine Bildung von Plattenepithelkarzinomen und bronchio-alveolaren Adenomen beobachtet werden, die über die Dauer von zwei Jahren einer TiO₂-Exposition von 250 mg/ m³ ausgesetzt waren. Die an den Ratten nach Exposition beobachteten Karzinome unterschieden sich jedoch von denen bei durchschnittlichen menschlichen Lungen beobachteten Karzinomen deutlich in Typ, anatomischer Lage sowie Entstehung und zeigten auch keine Metastasenbildung. Die Autoren sind daher der Meinung, dass die biologische Bedeutung der an den Ratten beobachteten Tumore für den Menschen vernachlässigbar sei [LEE et al., 1985].

Darüber hinaus ist hier anzumerken, dass die Verwendung einer derartig hohen Konzentration einen Provokations- oder Stresstest darstellt, der nicht mit normalen Schadstoff-Belastungen verglichen werden kann, sei es am exponierten Arbeitsplatz oder auch in der Umgebungsluft durch Freisetzung von TiO₂-Partikeln. Dies ist ein übliches Vorgehen bei vielen Studien, die sich mit dem Einfluss von TiO₂ auf die menschliche Gesundheit beschäftigen. Es werden dabei sehr hohe Dosen verwendet, um die toxischen Effekte zu demonstrieren. Diese Dosen sind jedoch nicht repräsentativ für die Konzentrationen, die üblicherweise in der Umwelt vorkommen. Dies gilt bei der Betrachtung aller Nanopartikel [HANNAH and THOMPSON, 2008].

Positive Eigenschaften

Neben den Risiken können jedoch einige Eigenschaften von Nanomaterialien auch dem Schutz der menschlichen Gesundheit dienen. So werden neben dem schon seit langem bekannten und genutzten Schutz der Haut vor UV-Strahlung durch Verwendung von TiO2- und ZnO-Partikeln in Sonnen-Cremes und Sonnen-Sprays auch andere positive Effekte erzielt. Hierzu zählt der Einsatz von Nanopartikeln, um die Blut-Hirn-Schranke für bestimmte Therapeutika durchlässig zu machen, oder die Verwendung von antimikrobiell wirkenden Nanomaterialien, um die Anzahl von gesundheitsgefährdenden Keimen auf Oberflächen in sensiblen Bereichen zu senken. Auch die Verminderung des Einsatzes oder der Ersatz von gefährlichen Stoffen durch Nanomaterialien kann dem Gesundheitsschutz dienen [UBA, 2009].

Durch die positiven Effekte von Nanoteilchen für den Wirkstofftransport von Therapeutika könnten nicht nur Nebenwirkungen minimiert und die Effizienz gesteigert, sondern auch Möglichkeiten geschaffen werden, um durch multifunktionale Systeme Krankheiten zeitgleich zu erkennen, bildhaft darzustellen, zu diagnostizieren und therapeutische Eingriffe vorzunehmen [JIANG et al., 2007].

2.4 Aspekte des Umweltschutzes

Eine umweltbezogene Bilanzierung der positiven und negativen Effekte eines Produktes kann umfassend nur in einer Lebenszyklus-Analyse (Life Cycle Assessment LCA) erfasst werden. Diese beinhaltet z. B. den Beitrag zum Klimaschutz, zur Energieeinsparung, zum Ressourcenschutz, zur Substitution und zur Reduktion umweltgefährdender Stoffe [UBA, 2009]. Diese Analyse wird jedoch bei der Wirkungsbetrachtung von Produkten im Allgemeinen selten durchgeführt. Dennoch wurde auch in Bezug auf den Herstellungsprozess von TiO₂ in den letzten Jahrzehnten einiges für den Umweltschutz getan.

Abfälle bei TiO₂-Herstellung

Bei der TiO₂-Herstellung entstehen im Sulfatverfahren neben dem Titandioxid-Pigment auch Eisensalze und Dünnsäure, beim Chloridverfahren Eisensalze und Salzsäure [KRONOS, 2005]. Diese wurden noch in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts unter anderem in der Nordsee verklappt - ein damals übliches Vorgehen aller Nordsee-Anrainer beim Umgang mit Abfällen [WEICHART, 1973]. Eine Verdünnung der eingeleiteten Abwässer, die nach damaligem Stand keine Toxizität gegenüber Meeresorganismen mehr bedeutete, war im Schraubenwasser der Verklappungs-Tanker nach etwa 65 Minuten erreicht. Dabei musste jedoch beachtet werden, dass bei geringen Dichteunterschieden der Meerwasserschichten das mit Abwässern belastete Schraubenwasser bis auf den Meeresboden absank und die Bodenfauna schädigte [WEICHART, 1977].

Das Oslo-Übereinkommen von 1972 zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch das Einbringen durch Schiffe und Luftfahrzeuge gilt für die Nordsee und den Atlantik. Das London-Übereinkommen über die Verhütung der Meeresverschmutzung durch Einbringen von Abfällen und anderen Stoffen aus dem Jahr 1972 mit weltweitem Geltungsbereich wurde 1996 überarbeitet und durch das London-Protokoll ergänzt. Es verbietet nunmehr seit seinem Inkrafttreten im Jahr 2007 generell das Einbringen von Stoffen. Ausnahmen sind lediglich für bestimmte Abfallkategorien zulässig, wie z. B. Fischereiabfälle, Klärschlamm, Baggergut, inerte, anorganische, geologische Stoffe oder Schiffe, Plattformen und sonstige auf See errichtete Bauwerke.

Trotz der schon Anfang der 70er Jahre beschlossenen Übereinkommen und des 1977 in Kraft getretenen Hohe-See-Einbringungsgesetzes erfolgte die Verklappung der sauren Rückstände aus der europäischen TiO₂-Produktion noch bis Ende der 80er Jahre auf Hoher See. Erst durch die EG-Richtlinie des Rates über die Modalitäten zur Vereinheitlichung der Programme zur Verringerung und späteren Unterbindung der Verschmutzung durch Abfälle der Titandioxid-Industrie aus dem Jahr 1989 wurde die Verklappung von stark sauren Abfällen in Gewässer seit Ende 1989 untersagt. Zum 7. Januar 2014 wurde diese Richtlinie aufgehoben und durch die Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen ersetzt [KOSCHEL, 1994; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 1998; Amtsblatt der Europäischen Union, 2010].

Diese und andere umweltrechtliche Bestimmungen sowie produktionssteigernde Neuerungen im Herstellungsprozess führten zu Anpassungsmaßnahmen, die das gesamte Verfahren über die Jahre umweltfreundlicher gestaltet haben, wie z. B. die Aufkonzentrierung der Dünnsäure und anschließende Wiederverwendung beim Aufschluss von titandioxidhaltigem Erz. Dennoch fallen noch immer Stoffe bei der TiO₂-Produktion an, deren Entsorgung problematisch ist. Somit nehmen hier im Sinne des Umweltschutzes insbesondere Rohstoffsubstitution, Neutralisation von sauren Rückständen oder Effizienzsteigerung der Produktionsprozesse einen hohen Stellenwert ein [KOSCHEL, 1994].

Wirkungen auf Fische, Daphnien, Pflanzen, Böden und Gewässer

Nanopartikel können sich bei Eintrag in Böden hemmend auf das Pflanzenwachstum auswirken [NAVARRO et al., 2008].

Bei der Untersuchung von Weißfäule-Pilzen, die verschiedenen Lösungen mit unterschiedlich Nanopartikeln ausgesetzt wurden, zeigte sich, dass durch die Partikel die chemische Zusammensetzung des Myzeliums verändert wurde [GALINDO et al., 2013].

Bei Versuchen mit der Grünalge Desmodesmus subspicatus, die Bestandteil des Süßwasserplanktons ist oder aber im feuchten Boden vorkommt, wurde festgestellt, dass die Toxizität von TiO₂ von der spezifischen Oberfläche der Nanopartikel abhängt [NAVARRO et al., 2008].

Untersuchungen an Wasserflöhen der Art Daphnia magna mit kommerziell erhältlichen TiO₂-Partikeln in der Größenordnung von 100 nm zeigten bei Konzentrationen zwischen 0,02 und 2 mg/l, dass schon bei geringen Belastungen die Brut der adulten Tiere derart geschädigt wird, dass ihre Schwimmfähigkeit beeinträchtigt war. Nachdem die Tiere eine längere Zeit der Belastung mit TiO₂ ausgesetzt waren, lagerten sich die Partikel an ihrer Oberfläche an. Bei der ersten Häutung konnten die Daphnien ihr Exoskelett trotz angelagerter Nanopartikel noch unbeschadet abstreifen. Neu angelagerte Nanopartikel verhinderten jedoch bei einem Großteil der adulten Tiere die nach etwa 70 Stunden stattfindende zweite Häutung, sodass 90 % der Tiere abstarben. Diese Beobachtungen wurden über 96 Stunden bei einer Exposition mit 2 mg/l TiO₂ gemacht. Dabei waren 100 nm große TiO2-Partikel ungefähr doppelt so toxisch wie Partikel mit einer Größe von 200 nm [DABRUNZ et al., 2011]. Bisher kann aber noch nicht davon ausgegangen werden, dass der photokatalytische Effekt schädliche Wirkungen auf Daphnia magna hat. Es konnten bisher lediglich rein physikalische Effekte, wie das Anhaften der Partikel an der Oberfläche der Tiere, festgestellt werden. Kleinere Partikel dürften hierbei stärker am Exoskelett der Daphnien und ihrem Filterapparat anhaften und so eine höhere Toxizität hervorrufen [DABRUNZ et al., 2011; JACOBASCH et al., 2014].

Bei den Untersuchungen reagierten Jungtiere von Wasserflöhen aus mit TiO₂ belasteten Wasser zweibis fünfmal sensibler als die Nachkommenschaft unbelasteter adulter Tiere. Derartige Beeinträchtigungen können dazu führen, dass die Jungtiere z. B. vor Fressfeinden nicht schnell genug wegschwimmen können und ihre Überlebensfähigkeit somit beeinträchtigt wird [BUNDSCHUH et al., 2012].

Werden Algen, die Nahrungsgrundlage der Daphnien sind, mit TiO₂-Nanopartikeln behaftet, nehmen die Wasserflöhe die Partikel bei Fütterung in ihren Darm auf. Dies führte zum einen zu einer höheren Sterblichkeit der Daphnien als bei einer Aufnahme oder Anlagerung der Partikel über das Wasser. Zum anderen sind Daphnien aber auch Teil der Nahrungskette und können so die Nanopartikel an ihre Fressfeinde, z. B. Zebrafische weitergeben [VÖLKER, 2011; JACOBASCH et al., 2014].

Eine Studie über das Räuber-Beute-Verhältnis zwischen der Flohkrebsart Gammariden und Eintagsfliegenlarven unter der Wirkung von UV-Strahlung und in Anwesenheit von TiO₂-Nanopartikeln zeigte, dass die Funktionen aquatischer Ökosysteme zerstört werden können [KALČÍKOVÁ et al., 2014].

Der Eintrag von Nanopartikeln in Gewässer ist ebenfalls als problematisch einzuschätzen, da

dabei der gesamte aquatische Lebensraum geschädigt wird. So konnte bei Untersuchungen an Barschen oxidativer Stress durch den Transport von Partikeln in die Gehirne der Tiere nachgewiesen werden [HANNAH and THOMPSON, 2008].

Untersuchungen an TiO₂-exponierten Zebrafisch-Embryos zeigten wiederum, dass deren Entwicklung unter dem Einfluss von Titandioxidbelastungen nur dann durch oxidativen Stress herabgesetzt ist, wenn prooxidative Bedingungen herrschen, wie z. B. bei Einwirkung simulierter Sonnenstrahlung [FARIA et al., 2014].

Neben der Wirkung des TiO₂ selbst treten u. U. auch Effekte durch die Abbauprodukte der photokatalytischen Reaktionen auf. So könnte ein vermehrter Eintrag von Nitrat zu einer Eutrophierung von Gewässern führen. Hier ergeben jedoch Abschätzungen, dass die anfallenden Mengen ein Hundertstel der durch andere anthropogene Nitratbelastungen wie Dünger, Haushaltsabwässer etc. hervorgerufenen Einträge betragen [KLEFFMANN et al., 2008].

Auch bei den vorstehenden Untersuchungen zu den Wirkungen auf die Umwelt muss - wie im vorhergehenden Kapitel – angemerkt werden, dass die Untersuchungen zum Teil als Provokationstests durchgeführt werden. Darüber hinaus muss immer unterschieden werden, ob die untersuchten TiO₂-Partikel in den Größenbereich von Nanomaterialien fallen oder ob es sich um größere Partikel handelt. Die EU-Kommission hat hierzu im Jahr 2011 Empfehlungen gegeben, in der Nanomaterial als "ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben" beschrieben wird [Amtsblatt der Europäischen Union, 2011].

Studien, die TiO₂ im Nanobereich und solches im darüber liegenden Größenbereich getrennt voneinander betrachteten, konnten dementsprechend unterschiedliche Wirkungen feststellen, wie z. B. unterschiedliches Verhalten beim Einlagern der Partikel in Organe von Regebogen-Forellen. Obwohl sich sowohl die Nano- als auch die größeren Partikel in den Nieren anreicherten, tat dies in der Milz lediglich das Nano-TiO₂ [BOYLE et al., 2013]. Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass die Wirkungen von Nanomaterialien im Allgemeinen und TiO₂ im Besonderen noch nicht ganz verstanden sind. Darüber hinaus scheinen derzeit die üblichen Testverfahren (z. B: diverse OECD-Richtlinien zu den ökotoxikologischen Wirkungen auf biologische Systeme in Wasser und Boden) viele Unwägbarkeiten aufzuweisen. Bei Verwendung unterschiedlich langer Zeiträume bestimmter Testverfahren können z. B. Ergebnisse erheblich voneinander abweichen, weil die Nanopartikel agglomerieren und dadurch ihre Toxizität ändern. Oder Test-Organismen zeigen unterschiedliche Reaktionen auf toxische Stoffe je nach ihrer Lebenszeit, wenn sie z. B. erst nach dem Ende der festgelegten Untersuchungszeiträume aufgrund erst dann auftretender Reaktionen auf die Nanomaterialien absterben [HUND-RINKE et al., 2010]. Ein großer Unterschied besteht auch zwischen den Wirkungen, die auf der einen Seite durch nanoskalige Partikel und auf der anderen Seite durch mikroskalige Partikel des gleichen Stoffes hervorgerufen werden. Dabei weisen die nanoskaligen Partikel zumeist eine höhere Toxizität auf als die mikroskaligen [z. B. MANZO et al., 2013].

Positive Eigenschaften

In der Literatur finden sich auch Berichte über positive Eigenschaften von Nanopartikeln. Das englische Departement for Environment, Food, and Rural Affairs in the UK (DEFRA) und die amerikanische Environmental Protection Agency in the US (US-EPA) konstatieren, dass die Nachteile der Partikelbelastung aus Abgasen aufgewogen werden durch Vorteile der auf Nanotechnologie beruhenden Treibstoff-Additive. So könnte durch den Einsatz von Nanotechnologie z. B. die Treibstoff-Effizienz gesteigert und der Ausstoß von schädlichen Abgasemissionen gesenkt werden.

Nano-Generatoren könnten Energie aus mechanischen Vibrationen, Ultraschall oder Blutdruck beziehen und so nanogroße Geräte antreiben. Ähnliche Veredelungen an handelsüblichen Batterien könnte die E-Mobility durch Verbesserung der Effizienz und der Ladezeit von Batterien beschleunigen [HANNAH and THOMPSON, 2008]. Die beschriebenen Wirkungen sind jedoch in Fachkreisen umstritten.

Die Behandlung von industriellen Abgasen und Dämpfen sowie die Filtrierung von Abwässern ist ebenfalls durch Nanotechnologie weiterentwickelt worden. So wurden verschiedene Sonnenreaktoren für die photokatalytische Behandlung von Abwässern entwickelt. In den meisten dieser Reaktoren kommt eine Titandioxid-Suspension zum Einsatz [BAHNEMANN, 2004]. Untersuchungen mit kommunalen Abwässern in kleineren Photoreaktoren zeigten, dass UV-Strahlung – neben der Verminderung der Bakterien-Koloniezahl in unbehandelten Lösungen – auch in TiO₂-haltigen Suspensionen die Photokatalyse anregt und eine Mineralisierung der organischen Schadstoffe hervorruft [DILLERT et al., 1998].

Darüber hinaus finden sich entsprechende Technologien auch immer mehr im privaten Haushalt, wie z. B. Luftfilter in Staubsauger und Klimaanlage sowie Wasserfilter in Küchenutensilien [HANNAH and THOMPSON, 2008].

Neben den oben beschriebenen positiven Eigenschaften von Titandioxid in Kosmetika, wie z. B. Sonnencremes, könnten durch die Verwendung von Nanopartikeln Verbesserungen bei der Herstellung von Kunststoffen, Diamanten, Gewürzen und der Synthese von Silber-Nanopartikeln erzielt werden [HANNAH and THOMPSON, 2008].

TiO₂ weist auch positive Effekte gegenüber Pflanzen auf. So konnte festgestellt werden, dass Titandioxid-Nanopartikel das Keimen von Spinatsamen und das Wachstum von Pflanzen fördert [ZHENG et al., 2005]. Es konnte auch nachgewiesen werden, dass TiO₂ das Trockengewicht, die Chlorophyll-Synthese sowie den Stoffwechsel von photosynthetischen Organismen ansteigen lässt [NAVARRO et al., 2008].

2.5 Untersuchungen zur Anwendung in Farbanstrichen, im Straßenbau und zur Immissionsminderung

Beim Hausbau wurde TiO₂ in den letzten Jahren vielfach auf Dachsteinen und an Häuserfassaden verwendet, um durch einen dauerhaften, selbstreinigenden Effekt die Ansehnlichkeit von Dächern und Sichtfassaden lange zu erhalten [NITSCHE, 2005].

Titandioxid kam in Farbanstrichen ursprünglich in erster Linie als Weißpigment zur Anwendung. Da es im Vergleich zu anderen organischen Stoffen einen sehr hohen Brechungsindex besitzt, kann es das Licht effektiver streuen und es entsteht eine sehr gut deckende weiße Farbe. Verwendet werden hierfür vor allem die Rutil-Pigmente. Erst später wurden für Außenanstriche auch vermehrt Anatas-Pigmente beigemischt, um Hausfassaden durch die photokatalytischen Eigenschaften mit einem Selbstreinigungseffekt auszustatten. In dem von der EU geförderten Projekt NANOHOUSE haben neun Konsortialpartner die Freisetzung von Nanopartikeln sowie ihre Wirkung auf Umwelt und Gesundheit untersucht. Es zeigte sich, dass unter normalen Verhältnissen eine Freisetzung von TiO₂ aus Fassadenanstrichen vernachlässigbar ist. Lediglich bei sehr starkem Abrieb und Verwitterung kann es vereinzelt zu Freisetzung kommen, wobei die Partikel aber noch in der Farbmatrix oder in agglomerierter Form gebunden sind. Neu entwickelte Formulierungen der Binder konnten über den gesamten Lebenszyklus ein Freisetzen verhindern. Die an Zellkulturen und in vivo untersuchte Toxizität zeigte trotz der Einstufung der technisch hergestellten Nanopartikel als toxisch keine signifikanten Auswirkungen [NANOHOUSE-Partners, 2013].

Im Straßenbau begrenzten sich die Anwendung und damit einhergehende Untersuchungen von Titandioxid ursprünglich auf den Einsatz als Weißpigment in Fahrbahnmarkierungen.

Titandioxidbeschichtungen zum Abbau von Luftschadstoffen im Straßenraum wurden in Japan jedoch schon Ende der 1990er Jahre angewendet. Untersuchungen zu ihrer Wirksamkeit in diesen Jahren beschränkten sich aber auf die Bestimmung des Nitratanteils im Abflusswasser von beschichteten Lärmschutzwänden und einer Umrechnung in den Anteil der Emissionen, der abgebaut werden konnte. Hier konnte eine Emissionsreduktion von maximal 2,7 % berechnet werden [MEARASHI und MORIYA, 2003]. Auch nachfolgende Untersuchungen, die aus Japan vorgestellt wurden, weisen eine Wirksamkeit nicht über begleitende Immissionsmessungen nach. Die Wirkung wird zumeist dargestellt als berechnete Anzahl der Fahrzeuge, deren Emissionen komplett eingespart werden könnten [FUJISHIMA et al., 2008].

Erste Untersuchungen in Europa über die Wirksamkeit und den Wirkungsgrad der Photokatalyse zur Schadstoffreduzierung in der Umgebungsluft im Wirkbereich von Verkehrswegen wurden bisher zumeist in Labor- oder Freifeld-Prüfkammern sowie in nachgebauten Straßenschluchten ohne wirklichen Verkehr durchgeführt. In den Prüfkammern wurden dabei Wirkungsgrade von bis zu 88 % bei der Reduktion von NO und bis zu 78 % bei der Reduktion von NO_2 beobachtet [LUBW, 2006; LUBW, 2007; BOLTE, 2009].

So konnte z. B. das EU-Projekt PICADA bei Messungen in einem Straßenschluchtmodell im Maßstab 1:5 Minderungen von 40 bis 80 % der NO_x -Konzentrationen durch TiO₂-Beschichtung nachweisen [PICADA, 2006, BARMPAS et al., 2006].

Photokatalyse zur Schadstoffminderung im Straßenraum wurde nach dem PICADA-Projekt in ersten Versuchen auch in Form von mit TiO₂ versetzten Pflastersteinen eingesetzt. Dabei wurden zum Einen Untersuchungen mit nachgebauten und nicht maßstabsgetreuen Canyon-Anordnungen durchgeführt, bei denen der Verkehr durch Zufuhr von Schadstoffen simuliert wurde. Zum Anderen wurden oben genannte Pflastersteine innerstädtisch als Belag von Straßen, Plätzen oder Fußgängerwegen verlegt.

Bei einer Testfläche zur Nachahmung einer Straßenschlucht wurden etwa 1.500 m² mit photokatalytisch aktiven Pflastersteinen verlegt. Der Canyon-Charakter wurde durch die Begrenzung der Testfläche von drei Mauern mit jeweils 3 m Höhe erzeugt. Durch zusätzliche Oberflächenbehandlung konnten für die Untersuchung vier verschiedene Oberflächen mit unterschiedlichen Aktivitäten erzeugt werden. Als NO_x -Quelle dienten Gasflaschen, deren Ausstoß die Abgase des Verkehrs simulieren sollten. In 3 m Höhe nahm je nach betrachtetem Zeitraum im Mittel NO um 28 % und NO_2 um 18 % ab [TISCHER, 2010; NÜDLING und FRAUNHOFER, 2010].

In Erfurt wurde am Gothaer Platz eine Teilbelegung mit photokatalytisch aktivem Pflaster vorgenommen. Hier konnte im Vergleich zu einer sich in der Nähe befindlichen Straßenschlucht in 3 m Höhe eine Abnahme in der NO-Komponente von 38 %, in der NO₂-Komponente von 20 % und in der NO_x-Komponente von 30 % festgestellt werden [TISCHER, 2010].

Passivsammlermessungen über bis zu 22 Zyklen an den gleichen Pflastersteinen, verlegt auf einem Gehweg in Fulda, zeigten bei Untersuchungen an zwei Messstellen im Bereich mit photokatalytisch ausgestattetem Pflaster im Vergleich zum Referenzstandort mit herkömmlichen Pflaster einen Rückgang der NO₂-Konzentration in einer Höhe von 10 cm über dem Pflaster von 3,5 bzw. 16,9 % und in 3 m Höhe einen Rückgang von 0,3 bzw. 9,2 % [JACOBI, 2012].

Im belgischen Antwerpen wurden 10.000 m² Pflastersteine verlegt. Leider wurden keine begleitenden Immissionsmessungen durchgeführt. Die Labormessungen zeigen jedoch ein gewisses Potenzial zur Minderung der NO_x-Konzentration, wobei die relative Luftfeuchtigkeit ein wichtiger Parameter zu sein scheint. Bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit wird das Wasser auf der Oberfläche adsorbiert und unterbindet die photokatalytische Reaktion mit den Schadstoffen [BEELDENS, 2007].

In Bergamo/Italien wurde die Via Borgo Palazzo während einer Straßensanierung mit einer Fläche von 12.000 m² photokatalytischer Pflastersteine ausgerüstet. Als Referenz wurde ein Straßenabschnitt mit normalen Pflastersteinen gewählt. Während einer Messkampagne zwischen dem 15. und 18. Januar 2007, jeweils zwischen 8:00 und 18:00 Uhr, wurden zwischen den beiden Standorten Differenzen von 20 bzw. 30 % (in 180 bzw. 30 cm Höhe) für die NO_x-Komponente und von 20 bzw. 33 % für die NO-Komponente festgestellt [GUERRINI and PECCATI, 2007]. Ergebnisse der NO₂-Komponente wurden nicht dargestellt.

Ebenfalls in Italien sollen in Rovereto Einzelmessungen an Straßenstandorten gezeigt haben, dass an einer mit einer TiO₂-Beschichtung behandelten bituminösen Oberfläche eine Abnahme des NO₂ um bis zu 50 % zu beobachten war [GIANNATTASIO, 2008].

Die Universität Twente untersuchte im niederländischen Hengelo die Wirksamkeit der photokatalytischen Oberfläche zur Schadstoffminderung durch 1.000 m^2 Pflasterbelag in verschiedenen Höhen zwischen 0,5 und 1,5 Metern. Hierbei konnten Minderungen der NO_x-Konzentration von 25 bis 45 % nachgewiesen werden [Universität Eindhoven, 2010].

Für den Straßenbau werden derzeit auch photokatalytisch aktive Abstreumittel für Asphaltoberflächen untersucht. Der eigentliche Verwendungsgrund von Abstreusplitt ist die Verbesserung der Griffigkeit von bestimmten Asphaltdeckschichten. Hierbei wird normalerweise maschinell auf die noch heiße oberste Deckschicht Edelbrechsand oder Edelsplitt aufgebracht und angedrückt. Diese abstumpfenden Materialien wurden in mehreren Untersuchungen durch hochfeste Betone ersetzt, die einen Photokatalysator enthalten. Die erzielten NO₂-Minderungsraten lagen zwischen 0 und 30 % [BÖHM et al., 2016]. Eine weitere Studie erzielt NO-Abbauraten von etwa 40 %, die aber nach einer fünfstündigen Polierdauer der untersuchten Proben auf 10 bis 15 % absanken [WANG et al., 2014; Bundesanstalt für Straßenwesen, 2014]. Bei beiden genannten Studien konnten die Anforderungen aus den Technischen Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau [FGSV, 2004] auch mit dem künstlich hergestellten Abstreumaterial eingehalten werden.

Darüber hinaus wurden Untersuchungen zu photokatalytischen Straßenoberflächen auch mit anderen bautechnischen Lösungen durchgeführt. Dabei werden z. B. hohlraumreiche Asphaltschichten als Traggerüst mit einem TiO₂-versetzten Mörtel gefüllt, sodass ein gemischtes Asphaltoberbausystem mit photokatalytischen Eigenschaften entsteht. Messungen zeigten hier, dass innerhalb einer Stunde 4 mg Stickoxid pro Quadratmeter abgebaut werden kann [EUROVIA, 2013].

Vorhergehende Versuche wurden mit auf die Straßenoberfläche aufgesprühten wasserbasierten Emulsionen mit enthaltenem TiO₂ realisiert. Es konnten in Labormessungen Minderungsraten bis 70 % festgestellt werden, wobei die eingesetzten Pigmente deutliche Effizienzunterschiede aufwiesen [VENTURINI and BACCHI, 2009].

Der Einsatz von photokatalytischen Oberflächen im Tunnel wurde in Rom und Brüssel untersucht. Im Umberto-I-Tunnel in Rom konnte mit einem 9.000 m² umfassenden Farbanstrich in Vorher/ Nachher-Untersuchungen 19 % Minderung beim NO₂ festgestellt werden [GUERRINI, 2012]. Ob diese Minderung jedoch ggf. auf die unterschiedlichen Jahreszeiten und dadurch bedingte deutlich unterschiedliche Verkehrsmengen in den miteinander verglichenen Messzeiträumen zurückgeführt werden muss, wurde nicht diskutiert.

In dem Life+-Projekt PhotoPAQ wurde der Einsatz photokatalytischer Oberflächen im Leopold-II-Tunnel in Brüssel untersucht. Im Zuge des Projektes wurden wegen wiederholter Probleme diverse Anpassungen, z. B. der verwendeten Leuchtmittel, vorgenommen. Darüber hinaus wurde die aktive Fläche von 2.320 m² über 70 m auf 3.700 m² über 160 m Tunnellänge erhöht. Dennoch konnte kein Effekt festgestellt werden. Das obere Limit der Minderung der NO_x-Konzentration lag bei \leq 2 % für die Untersuchungen mit 160 m Länge photokatalytischer Oberfläche. Größtes Problem bei der Durchführung der Messungen war hier die Passivierung der photokatalytisch aktiven Oberfläche durch die hohe Schadstoffkonzentration in der Tunnelumgebung begleitet von einer zu geringen UV(A)-Strahlungsstärke, um dieser Deaktivierung entgegenwirken zu können. Darüber hinaus wirken eine hohe Windgeschwindigkeit von 3 m/sec sowie eine kaltfeuchte Tunnelatmosphäre mit 70 bis 90 % relativer Luftfeuchte einer hohen Aktivität entgegen. Abschätzungen ergaben unter Idealbedingungen von 10 W/m² UV(A), 1 m/sec Windgeschwindigkeit und 50 % relative Luftfeuchte und vernachlässigter Passivierung der Oberfläche eine mögliche Abbaurate bis zu 20 % [GALLUS et al., 2015; The Photo-PAQ Team and KLEFFMANN, 2015].

Seit 2001 wird über modifiziertes Titandioxid veröffentlicht, welches auch unter sichtbarem Licht photokatalytische Eigenschaften aufweist [ASAHI et al., 2001; IRIE et al., 2003; IRIE et al. ii, 2003; SAKTHIVEL and KISCH, 2003; SAKTHIVEL and KISCH ii, 2003; IRIE et al., 2005]. Dies hat den Vorteil, dass es auch in Innenräumen ohne direkte UV-Einstrahlung durch z. B. die Sonne zum Einsatz kommen kann. In der Anwendung an Verkehrswegen wäre der Einsatz solcher Oberflächen z. B. in Tunneln zu untersuchen.

Die Ansätze der verschiedenen Untersuchungen sind nur selten direkt miteinander vergleichbar. Unterschiede bestehen vor allem in den folgenden Angaben und Anforderungen:

- untersuchte Komponente (NO, NO_x oder NO₂),
- Untersuchungsort I (Labor, Quasi-in situ oder in situ),
- Untersuchungsort II (Höhe der Vor- bzw. Hintergrundbelastung),
- Ort der Probenahme (bei in situ: Höhe der Ansaugung, Aufstellung der Messgeräte, Wahl des Referenzstandortes etc.),
- · Untersuchungsdauer,
- · Größe der untersuchten Oberfläche,
- Art der Materialien und technischen Lösungen.

Es ist bisher keine Untersuchung bekannt, die an einer Autobahn oder einem vergleichbar hoch frequentierten Verkehrsweg durchgeführt wurde. Ergebnisse wurden zumeist nur für die NO- oder NO_x-Komponente, nicht aber für die NO₂-Komponente veröffentlicht.

Darüber hinaus wurde kaum eine der veröffentlichten Messungen über längere Zeit durchgeführt. Hier erscheint eine Dauer von mindestens einem Jahr als notwendig, um alle meteorologischen Einflüsse eines Kalenderjahres untersuchen zu können. Dies ist insbesondere im Hinblick auf den Einfluss der Strahlung auf die chemischen Reaktionen des Titandioxids mit den Stickoxiden oder auch des Niederschlags auf die Reinigung der photokatalytischen Oberflächen wichtig.

3 Voruntersuchungen

3.1 Prüfplatten

Als Testflächen für die Beschichtung mit einer TiO_2 -Suspension kommen im Verkehrsraum sinnvollerweise nur Lärmschutzwände infrage (Bild 3.1). Sie bieten – im Gegensatz etwa zu Verkehrsschildern – ausreichend große Oberflächen, die behandelt werden können. Erste Schätzungen gehen davon aus, dass mindestens 10.000 m²



Bild 3.1: Beschichtung der Lärmschutzwand-Prüfkörper

photoaktive Oberfläche für einen nachweisbaren Effekt vorhanden sein muss. Beschichtungen auf Straßen, die ebenfalls eine ausreichend große Oberfläche bieten würden, würden voraussichtlich nach einiger Zeit von den überrollenden Fahrzeugen abgerieben werden.

Für die Applikation der für die Laborversuche verwendeten Test-Suspensionen wurden der BASt von einem Hersteller von Lärmschutzwandelementen Prüfkörper aus einem offenporigen Beton mit den Maßen 50 cm x 50 cm x 7 cm zur Verfügung gestellt. Je drei dieser Platten wurden zwei Suspensionsherstellern zur Verfügung gestellt, die sie in den Laborräumen der BASt auf beiden Seiten mit je etwa 3-5 maligem Besprühen beschichteten (siehe Bild 3.1). Die Suspensionen enthielten je nach Hersteller 0,85 % bis 2 % TiO₂-Partikel, deren Größe zwischen 8 und 20 nm betrug. Die Trockendauer wurde mit 7 bzw. 14 Tagen angegeben.

Darüber hinaus stellte ein weiterer Hersteller von Lärmschutzwandelementen Prüfkörper zur Verfügung, die bereits beschichtet waren. Bei den Beschichtungen handelte es sich jedoch nicht um Suspensionen, sondern um Wandfarben. Ihre Applikation wurde nicht in den Räumen der BASt durchgeführt.

3.2 Impedanzrohrmessungen

Nach der Beschichtung der Lärmschutzwand-Elemente wurden aus allen Platten Bohrkerne mit einem Durchmesser von 100 mm gezogen, die für die akustischen Untersuchungen der Schallabsorption im Impedanzrohr verwendet wurden. Bei diesem Prüfverfahren wird der Schallabsorptionsgrad α von schallabsorbierenden Materialien bestimmt. Das Impedanzrohr besitzt an seinem einen Ende eine Schallquelle und der Prüfling wird an seinem anderen Ende befestigt.

Der Probehalter (siehe Bild 3.2, links) ist eine getrennte Einheit, die während der Messungen fest an einem Ende des Rohres befestigt wird. Der Einbau der Probe in das Rohr erfolgt so, dass sich kein Luftvolumen zwischen Prüfling und Rohrabschluss befindet. Ein unsachgemäßer Einbau könnte zu unerwünschten und erkennbaren Resonanzen im zu untersuchenden Frequenzbereich führen. Um dies zu verhindern, wird der Prüfling seitlich mit Fett bestrichen. So wird eine optimale Abdichtung zwischen Prüfling und Rohr erreicht. Die bereitgestellten Proben waren exakt senkrecht geschnitten und zeigten an der zu messenden Oberfläche keine Beschädigungen. Die Prüflinge wurden so ins Rohr eingesetzt, dass Vorderkante Prüfling und Vorderkante Prüflingshalter bündig abschlossen. Nach erfolgten Vorarbeiten konnten die aus den Prüfkörpern entnommenen Bohrkerne gemessen werden.

Der zu bestimmende Absorptionsgrad α gibt dabei an, wie groß der absorbierte Anteil des gesamten einfallenden Schalls ist. α = 0 bedeutet, es findet keine Absorption statt, der gesamte einfallende Schall wird reflektiert. Bei α = 0,5 wird 50 % der Schallenergie absorbiert und 50 % reflektiert. Bei α = 1 wird der komplette einfallende Schall absorbiert, das heißt, eine Reflexion findet nicht mehr statt.

Die Messung der Schallabsorption erfolgte in diesem Projekt gemäß dem in der DIN EN ISO 10534-2 beschriebenen Messverfahren. Gemessen wurde zunächst mit dem großen Impedanzrohr, das einen Durchmesser von 100 mm besitzt. Es umfasst zwei Mikrofone vom Typ 4187 sowie zwei Vorverstärker vom Typ 2670, das Messsystem PULSE 13.1.0, Typ 2825 inklusive eines Generators mit 4-Kanal Input/Output Modul vom Typ 3190 und eines Leistungsverstärkers vom Typ 2716. Als Software wurde Material Testing, Typ 7758 der PULSE Version 13.1.0 verwendet.

Der Frequenzbereich des großen Impedanzrohres umfasst 60 Hz bis 1,6 kHz. Vor jeder Versuchsserie wurde eine Kalibrierung der gesamten Messkette nach den Herstellerangaben durchgeführt. Ebenso wurde eine Messung der Temperatur und des Luftdrucks vorgenommen und die jeweiligen Werte ins Auswerteprogramm übernommen. Als Ergebnis der durchgeführten Messungen erhält man den Absorptionsgrad des untersuchten Prüfkörpers.

Der eigentliche Messvorgang wird über eine Steuereinheit gestartet, wobei ein Signalgenerator für ca. 20 Sekunden ein stationäres Signal mit konstanter Spektraldichte erzeugt. Das Signal wird verstärkt und gelangt über einen Lautsprecher zu den aufnehmenden Mikrofonen. Dadurch entsteht eine zum anderen Ende des Rohres hinlaufende und dort eine reflektierte, zurücklaufende Welle, Bei der Überlagerung beider Wellen bilden sich ausgeprägte Maxima und Minima des Schalldruckes aus. Deren Größe und Lage verändert sich in Abhängigkeit von den jeweils eingesetzten Probekörpern. Durch Abtasten des Schallfeldes im Rohr über die festen Mikrophonpositionen und Berechnung der Transferfunktion wird der Schallabsorptionsgrad für den senkrechten Schalleinfall berechnet (siehe Bild 3.2).

Prüfkörper erste Untersuchungseinheit

Aus jedem Lärmschutzwand-Probekörper konnten neun Prüflinge für das Impedanzrohr gewonnen werden. Für alle wurde der Absorptionsgrad im Frequenzbereich zwischen 60 Hz und 1,6 kHz bestimmt. Die Ergebnisse der neun aus einer Platte gewonnenen Prüflinge wurden gemittelt und als



Bild 3.2: Beispiel einer Ausführung für eine Prüfeinrichtung (aus: DIN EN ISO 10534-2:2001)

Absorptionskurven in Bild 3.3 dargestellt. Die Codierungen der Platten bzw. Prüflinge sind in Tabelle 3.1 erläutert.

Codierung	Körper	Beschichtung
LSW-1A-01	offenporig, Hersteller 1	keine (Referenz)
LSW-1A-02	offenporig, Hersteller 1	keine (Referenz)
LSW-1B-01	offenporig, Hersteller 1	Suspension, Hersteller 3
LSW-1B-02	offenporig, Hersteller 1	Suspension, Hersteller 3
LSW-1D-01	offenporig, Hersteller 1	Suspension, Hersteller 4
LSW-3A-01	offenporig, Hersteller 2	keine (Referenz)
LSW-3B-01	offenporig, Hersteller 2	Wandfarbe, Hersteller 5
LSW-3B-02	offenporig, Hersteller 2	Wandfarbe, Hersteller 5
LSW-3C-01	offenporig, Hersteller 2	Wandfarbe, Hersteller 6
LSW-3D-01	offenporig, Hersteller 2	Wandfarbe, Hersteller 7
Null Abs Glatt	absorbierende Oberfläche (Absorber)	-
Null Refl	glatte Oberfläche (Reflektor)	_

Tab. 3.1: Codierung der Prüfkörper, deren Absorptionsgrad im Impedanzrohr bestimmt wurde

Die Unterschiede im grundsätzlichen Verlauf der Absorptionskurven liegen begründet im jeweiligen Herstellungsverfahren und sind abhängig davon, auf welche Frequenzbereiche eine lärmabsorbierende Oberfläche optimiert werden soll. Diese Eigenschaften stehen in diesem Projekt nicht im Vordergrund. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen soll lediglich ein relativer Vergleich von beschichteten und unbeschichteten Oberflächen zeigen, ob die akustischen Eigenschaften unter der Behandlung mit Suspensionen oder Wandfarben leiden.

Die Prüflinge aus den Platten des Herstellers 2 zeigen alle einen sehr ähnlichen Verlauf. Es sind keine Minderungen der Schallabsorption festzustellen. Ganz im Gegenteil weisen sogar die Referenzprüflinge einen geringeren Absorptionsgrad auf als die beschichteten Prüflinge. Bei den Prüflingen des Herstellers 1 weisen drei Kurven einen fast deckungsgleichen Verlauf auf. Zwei jedoch weichen etwas davon ab und verlaufen auf einem niedrigeren Absorptionsniveau. Unplausibel ist dieses Verhalten deswegen, weil es sich bei einer der beiden Platten um eine unbeschichtete Referenz handelt.

Aufgrund dieser Inkohärenz bei den Prüfkörpern der Serie 1A bis 1D sollte durch eine Porenraumbestimmung ermittelt werden, ob die Abweichungen



Bild 3.3: Ergebnisse der Impedanzrohrmessungen der ersten Untersuchungseinheit

der akustischen Eigenschaften ggf. durch den Herstellungsprozess der Platten hervorgerufen wurden. Diese Untersuchungen sind im Kapitel 3.3 beschrieben.

Prüfkörper zweite Untersuchungseinheit

Nachdem ein Standort für eine Pilotuntersuchung festgelegt wurde (siehe Kapitel 4) und mit entsprechenden Prüfkörpern von dort vorhandener Lärmschutzwand Hallraumuntersuchungen durchgeführt worden waren (siehe Kapitel 3.4), wurde in Ergänzung hierzu eine weitere Marge mit Prüflingen im Impedanzrohr untersucht, die aus dem Material der Lärmschutzwand am Untersuchungsstandort hergestellt waren.

Die neun Prüflinge dieser zweiten Untersuchungseinheit wurden nicht aus größeren Prüfkörpern geschnitten, sondern direkt in Schablonen mit einem Durchmesser von 10 cm gegossen und getrocknet. Vor einer Weiterverarbeitung wurden ihre Hohlraumgehalte bestimmt. So konnte bei diesen Prüflingen eine Hohlraumbestimmung bereits vor einer Verschmutzung durch Fett erfolgen. Vier der neun Prüflinge wurden mit der Suspension beschichtet, die an der A 1 zum Einsatz kommen sollte (LSW-1A-03-01 bis LSW-1A-03-04), drei wurden als Referenzkörper so belassen, wie sie nach Ihrer Herstellung übergeben worden waren (LSW-1A-03-05 bis LSW-1A-03-07), zwei wurden mit zwei weiteren Fassadenfarben beschichtet (LSW-1E-01-02 und LSW-1E-01-07). Die ermittelten Absorptionsgrade der ersten sieben Prüflinge sind in Bild 3.4 dargestellt, die der beiden mit Fassadenfarbe beschichteten in Bild 3.5. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mit der Suspension behandelten Prüflinge mit den unbeschichteten Prüflingen eine Kurvenschar bilden, die sich über den gesamten betrachteten Frequenzbereich hinweg nicht voneinander unterscheiden. Dies bedeutet, dass die Suspension die akustischen Eigenschaften der Prüflinge nicht beeinflusst (siehe Bild 3.4).

Die beiden Fassadenfarben hingegen setzen den oberflächennahen Porenraum der Prüflinge so stark zu, dass der Absorptionsgrad so weit absinkt, dass er dem des reflektierenden Referenzmaterials nahe kommt (siehe Bild 3.5).



Bild 3.4: Ergebnisse der Impedanzrohrmessungen der zweiten Untersuchungseinheit, erste Marge (Suspension A 1)



Bild 3.5: Ergebnisse der Impedanzrohrmessungen der zweiten Untersuchungseinheit, zweite Marge (Fassadenfarben)

3.3 Hohlraumbestimmung

Aufgrund der Hinweise, dass während des Herstellungsprozesses der Prüfkörper für das Impedanzrohr unterschiedliches Abtrocknungsverhalten zu Unterschieden im Hohlraumgehalt der Körper führen kann (siehe Kapitel 3.2), wurden die Prüflinge einer Hohlraumbestimmung unterzogen. Dadurch sollte ggf. im Impedanzrohr auftretendes deutlich voneinander abweichendes Verhalten von Prüflingen derselben Marge erklärbar werden.

Für die in einer ersten Untersuchungseinheit vermessenen Prüfkörper konnten die Hohlraumbestimmungen nur noch nach den Impedanzrohrmessungen durchgeführt werden. Dadurch waren die Prüflinge durch Fett verschmutzt, das beim Einbau in das Impedanzrohr verwendet wurde. Dementsprechend vorsichtig mussten die Ergebnisse interpretiert werden.

Für die Hohlraumbestimmung wurden die beiden inkonsistenten Proben LSW-1A-01 (unbeschichtet) und LSW-1B-01 (beschichtet) zwei Proben gegenübergestellt, die jeweils die größten Abweichungen im Absorptionsgrad aufwiesen und ebenfalls einmal unbeschichtet (LSW-1A-02) und einmal beschichtet (LSW-1D-01) waren. Bild 3.6 zeigt die Hohlraumgehalte der ersten Untersuchungseinheit. Man sieht deutliche Abweichungen zwischen den inkonsistenten Proben und den Vergleichskörpern. Die Abweichungen lagen bei 5,2 % (unbeschichtete Körper) bzw. 11,9 % (beschichtete Körper). In Bild 3.7 sind die Ergebnisse der Hohlraumbestimmungen für die Prüfkörper der zweiten Untersuchungseinheit aufgeführt. Die untersuchten Prüflinge weisen ähnliche Hohlraumgehalte auf. Abweichungen liegen im Größenbereich zwischen 0,1 und 5 %. Absolut lagen die Hohlraumgehalte zwischen 31,5 und 32,7 %.

Die Hohlraummessungen wurden durch die Ergebnisse des Impedanzrohres für die Prüflinge beider Untersuchungseinheiten also bestätigt (siehe Kapitel 3.2). Die Prüflinge der ersten Untersuchungseinheit wiesen deutlich voneinander abweichende Hohlraumgehalte auf, was sich scheinbar in den Kurven des Absorptionsgrades bemerkbar machte; die Prüflinge der zweiten Untersuchungseinheit zeigten vergleichbare Hohlraumgehalte und die Kurven ihrer Absorptionsgrade lagen dementsprechend eng aneinander.



Bild 3.6: Hohlraumgehalte der Prüfkörper der ersten Untersuchungseinheit. Diese wurden nach den Impedanzrohrmessungen bestimmt



Bild 3.7: Hohlraumgehalte der Prüfkörper der zweiten Untersuchungseinheit, die für die Impedanzrohrmessungen bestimmt waren

3.4 Hallraumuntersuchungen

Nachdem der Standort für die Pilotstudie festgelegt wurde (siehe Kapitel 4), wurden Prüfkörper hergestellt, die im Hallraum untersucht werden sollten, um sichergehen zu können, dass die Beschichtung keine negativen Auswirkungen auf die akustischen Eigenschaften der Lärmschutzwand hat. Die Prüfkörper wurden aus dem Material gefertigt, das der an dem Untersuchungsstandort bestehenden Lärmschutzwand entsprach. Es wurden zweimal je 40 Betonelemente hergestellt, die im Hallraum zusammengelegt eine Fläche von 10,75 m² ergaben. Die eine Marge von 40 Elementen wurde mit der TiO₂-Suspension beschichtet, deren Einsatz am Untersuchungsort geplant war. Die zweite Marge wurde belassen, wie sie vom Hersteller geliefert worden war. Somit konnten zwei Prüfungen beauftragt werden:

- Prüfung des Schallabsorptionsgrades nach DIN EN ISO 354 und Ermittlung der Einzahlangabe der Schallabsorption DL_a nach DIN EN 1793-1 einer hochabsorbierenden Lärmschutzwand aus haufwerksporigem Beton,
- Prüfung des Schallabsorptionsgrades nach DIN EN ISO 354 und Ermittlung der Einzahlangabe der Schallabsorption DL_a nach DIN EN 1793-1 einer hochabsorbierenden Lärmschutzwand aus haufwerksporigem Beton mit einer Beschichtung einer TiO₂-Suspension.

Die Gesellschaft für Materialforschung und Prüfungsanstalt für das Bauwesen Leipzig mbH (MFPA) führte im Auftrag der BASt die Prüfungen des Schallabsorptionsgrades durch (siehe Bild 3.8). Die Prüfkörper entsprachen der offenporigen Lärmschutzwand "Welle 5 + 7 cm – mit Quarz 0,5 bis 1,5 mm" der Fa. ZÜBLIN und wurden aus Elementen der Größe 66,5 cm x 40 cm zu der Prüfanordnung zusammengelegt. Der beschichtete Prüfkörper war mit 250 ml/m² der Historic Lasur HC NO_x der Fa. Remmers behandelt.

Die Messungen im Hallraum ergaben für die beiden Prüfkörper die in Tabelle 3.2 dargestellten Einzahl-

Prüfkörper	Schallabsorption
unbeschichtet	10 dB
beschichtet	9 dB

Tab. 3.2: Einzahl-Angabe der Schallabsorption DLa nach DIN EN 1793-1 für die untersuchten Prüfkörper Angaben der Schallabsorption DL_a nach DIN EN 1793-1.

Der beschichtete Prüfkörper weist zwar eine geringere Schallabsorption auf als der unbeschichtete, aber beide Körper besitzen gemäß DIN EN 1793-1, Anhang A die Schallabsorptionseigenschaften A 3 ($DL_a 8 \dots 11 dB$) und gemäß der Zusätzlichen Technischen Vertragsbedingungen und Richtlinien für die Ausführung von Lärmschutzwänden an Straßen ZTV-Lsw 06 [FGSV, 2006], Kapitel 2.2, Tabelle 1 hoch absorbierende Eigenschaften.

Mit diesen Ergebnissen konnte also im Vorfeld einer Applikation der Historic Lasur HC NO_x auf die Lärmschutzwand an dem gewählten Untersuchungsort nachgewiesen werden, dass die geplante Beschichtung bei einer fachgerechten Anwendung die hoch absorbierenden Eigenschaften der Wand nicht beeinträchtigen würde.

Darüber hinaus wurden durch diese Prüfungen die Ergebnisse der Impedanzrohrmessungen bestätigt.



Bild 3.8: Einer der beiden Prüfkörper der Lärmschutzwand im Hallraum der MFPA Leipzig GmbH

4 Hauptuntersuchungen A 1

4.1 Standort In-situ-Untersuchungen

Als Standort für ein Pilotvorhaben wurde ein 2 km langes Teilstück der Bundesautobahn A 1 zwischen den Anschlussstellen Osnabrück-Nord und Osnabrück-Hafen ausgewählt. Die A 1 ist hier 6-streifig ausgebaut und war kurz vor Projektbeginn zum größten Teil beidseitig mit neuen Lärmschutzwänden ausgestattet worden (siehe Bild 4.1). Die Lärmschutzwand besteht aus einer offenporigen Rippenstruktur aus Beton. Die Autobahn verläuft an diesem Abschnitt von Südwest nach Nordost.

An der Dauerzählstelle Holdorf zwischen den Anschlussstellen Lohne/Dinklage und Holdorf wird die diesem Standort nächstgelegene Dauerzählstelle zur Aufnahme der Verkehrsmenge betrieben. Zwischen ihr und dem Untersuchungsabschnitt treten keine nennenswerten Verkehrsabflüsse auf, sodass von ähnlichen Verkehrsmengen an beiden Standorten ausgegangen werden kann. Für die Bezugsjahre 2011 bis 2014 (Laufzeit der Messungen) wurde hier eine Durchschnittliche Tägliche Verkehrsstärke DTV zwischen 52.378 und 59.413 Kfz/24h mit einem Schwerverkehrs-Anteil (SV-Anteil) zwischen 19,6 und 21,1 % gemessen.

Das für die Untersuchung ausgewählte Autobahnteilstück wurde über einen Kilometer mit einer TiO₂-Suspension im Airless-Verfahren beschichtet. Ein direkt benachbartes, ebenfalls etwa 1 km langes Teilstück, das unbehandelt blieb, diente als Referenz. Die beschichtete Fläche betrug ca. 25.000 m². Vor der Auftragung der Suspension wurden beide Teilstücke (Referenz und Untersuchungsabschnitt) einer Oberflächenreinigung unterzogen.

Die NO_x-Konzentrationen wurden an vier Messstandorten (zwei am beschichteten, zwei am unbeschichteten Abschnitt) beidseits der Fahrbahn zwischen der Betonschutzwand bzw. der Schutzplanke und der Lärmschutzwand mit kontinuierlichen Messgeräten aufgenommen. Durch eine solche Anordnung konnten bei Querwindlagen Luv/ Lee-Vergleiche beider Messstandorte durchgeführt werden. Es kamen kontinuierliche Messgeräte zur Bestimmung der Konzentrationen von Ozon und Stickoxiden sowie diverse Geräte zur Aufnahme der meteorologischen Parameter Windrichtung, Windgeschwindigkeit, UV(A)-Strahlung, Globalstrahlung, Niederschlag, Luftfeuchtigkeit und Temperatur zum Einsatz. Darüber hinaus wurden auf der verkehrszugewandten und der verkehrsab-



Bild 4.1: Standort an der BAB A 1. Blick in Fahrtrichtung Osnabrück

gewandten Seite der Lärmschutzwand in unterschiedlichen Entfernungen zum Straßenbauwerk 22 NO₂-Passivsammler aufgestellt. Zur Bestimmung der Verkehrsstärke wurden Daten der nahegelegenen automatischen Dauerzählstelle Holdorf herangezogen.

Neben den kontinuierlichen NO_x -Geräten wurden Passivsammler installiert, die die Messergebnisse der kontinuierlichen Geräte ergänzen. Da ihr Einsatz kostengünstiger als der Betrieb der kontinuierlichen Geräte durchgeführt werden kann, konnten mehrere Entfernungen hinter der Lärmschutzwand mit Sammlern ausgestattet werden und so eine mögliche Veränderung der Wirkung über ein Transsekt hinweg untersucht werden (siehe Bild 4.2).

4.2 TiO₂-Suspension

Die an der A 1 verwendete TiO_2 -Suspension Historic Lasur HC NO_x wurde von der Fa. Remmers Baustofftechnik GmbH für die Anwendung als photokatalytisch wirksame Beschichtung entwickelt.

Der Modalwert der Partikelgrößenverteilung der in der verwendeten Beschichtung enthaltenen TiO₂-Partikel lag im Bereich von 700 nm. Somit fällt die Suspension nicht unter die Definition für Nanomaterial (siehe auch Kapitel 2.4), die von der EU wie folgt festgelegt wurde [Amtsblatt der Europäischen Union, 2011]: "ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein



Bild 4.2: Anordnung der Messgeräte und Namensgebung der Messstandorte (Karte: BISStra)



Bild 4.3: Beschichtungsarbeiten an der Lärmschuzwand an der A 1

oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben."

Da die Gesundheitsgefahr mit zunehmender Größe der Partikel eher abnimmt (siehe auch Kapitel 2), war bei einer etwaigen Abwitterung des aufgetragenen Materials die Gefahr für die menschliche Gesundheit als gering anzusehen.

Die TiO₂-Suspension wurde im Airless-Verfahren auf die Vorder- und Rückseite der Lärmschutzwand aufgetragen (siehe Bild 4.3) und benötigte einige Zeit, um ihre volle photokatalytische Aktivität zu erreichen. Die aktive Oberfläche betrug etwa 25.000 m². Eine genaue Flächenangabe konnte aufgrund der Wellenform der Wandoberfläche jedoch nicht erfolgen.

Die Aktivierungsphase hätte zwar durch eine Vor-Aktivierung verkürzt werden können, indem die photokatalytische Oberfläche unter Laborbedingungen mit UV(A)-Licht bestrahlt und erst dann den In-situ-Bedingungen ausgesetzt wird. Dieses Vorgehen konnte jedoch an der A 1 nicht verfolgt werden, da die Beschichtung vor Ort auf eine schon bestehende Lärmschutzwand erfolgte und somit nicht vorkonditioniert werden konnten. Die Aktivierung musste also unter Realbedingungen mit dem anfallenden UV(A)-Anteil des Sonnenlichtes stattfinden.

4.3 Modellrechnungen

Erste Modellrechnungen vor Beginn der Untersuchungen sollten das maximal zu erwartende Minderungspotenzial für verschiedene Straßenkonfigurationen abschätzen. Hierzu wurden von ivu Umwelt GmbH Simulationsrechnungen mit dem

ID	Lärmschutzwand	Straße
A	beidseitig, unbehandelt	unbehandelt
В	beidseitig, mit photokatalytischer Oberfläche	unbehandelt
С	ohne	unbehandelt
D	ohne	mit photokatalytischer Oberfläche

Tab. 4.1: Konfigurationen der Simulationsrechnungen

mikroskaligen Modell LASAT durchgeführt. Der Abbau der Stickoxide durch photokatalytische Oberflächen wurde dabei als Depositionsprozess beschrieben. Darüber hinaus wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Konfigurationen eines Autobahnabschnittes betrachtet. Konfiguration B wurde zweimal variiert durch Verwendung unterschiedlicher Zeitreihen der Depositionsgeschwindigkeit. Für Konfiguration D wurde je einmal die Zeitreihe der Depositionsgeschwindigkeit und die photoaktive Oberfläche variiert.

Die verwendeten Depositionsgeschwindigkeiten für die Schadstoffe NO_x, NO und NO₂ wurden aus Herstellerangaben abgeleitet. Verkehrs-, Meteorologie- und Vorbelastungswerte wurden realen Datensätzen entnommen.

Bei der Modellierung wurden u. a. die prozentuale Minderungswirkung sowie die absoluten Belastungen für Einzelsituationen und für Jahresmittelwerte der Gesamtbelastung für NO_x , NO_2 und NO bestimmt.

Die wichtigsten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden [NEUNHÄUSERER und DIEGMANN, 2010]:

- Photoaktive Lärmschutzwände
 - Bis in etwa 30 m Entfernung von der Fahrbahn waren die Lärmschutzwände selber die effektivste Minderungsma
 ßnahme in Bezug auf Stickoxidbelastungen.
 - Unter realistischen Bedingungen insbesondere in Bezug auf die Strahlungsintensität – konnte eine Minderung der Stickoxidbelastung von etwa 2,5 % festgestellt werden.
 - Nimmt man Idealbedingungen an (kontinuierlich 10 W/m² UV(A)-Strahlung und ein idealisierter Aufbau der Lärmschutzwand), konnten bis zu 7 % Minderung erreicht werden.

- Photoaktive Straßenoberfläche
 - Minderungen durch photokatalytisch aktive Straßen lagen um 1 bis 2 %, was etwa der Größenordnung des statistischen Fehlers entspricht.
 - Nur im Nahbereich der Straße konnten überhaupt Minderungen beobachtet werden.

Die detaillierten Ergebnisse sowie weitere Informationen zur Vorgehensweise sind dem Abschlussbericht des begleitenden FE-Projektes 89.234/2009/ AP zu entnehmen [NEUNHÄUSERER und DIEG-MANN, 2010].

Nachdem ein Standort für In-situ-Untersuchungen gefunden wurde, wurde eine weitere Simulation mit den tatsächlich vor Ort herrschenden Umgebungsbedingungen und Abmessungen durchgeführt. Für diese Berechnungen wurden zunächst in einer weiteren projektbegleitenden Untersuchung Depositionsparameter der verwendeten Suspension auf Prüfkörpern bestimmt, die aus dem Material der Lärmschutzwand an der A 1 hergestellt wurden [HÜLSEWIG, 2013].

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die Depositionsgeschwindigkeit

- mit steigender Lichtintensität zunimmt,
- mit steigender Luftfeuchte zunächst zunimmt bis zu einem Maximum bei 50 % rL und bei sehr hohen Feuchten über 80 % rL wieder stark abfällt,
- bei laminarer Strömung mit steigender Gasflussrate zunimmt,
- bei einer turbulenten Strömung im Vergleich zu einer laminaren Strömung deutlich gesteigert wird.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war bei allen Messungen sehr gut. Jedoch konnten Defizite bei der Beschichtung der Prüfkörper festgestellt werden, durch die die photokatalytische Aktivität negativ beeinflusst werden kann. Darüber hinaus wurde die Aktivität der Prüfkörperoberfläche durch die Nitratbildung nicht herabgesetzt. Die ausführliche Darstellung der Ergebnisse ist in dem Bericht des FE-Projektes FE 89.282/2013 enthalten [HÜLSEWIG, 2013].

Bei den mit den so bestimmten Depositionsparametern durchgeführten Simulationsrechnungen zeigte sich eine Minderung der Stickoxidbelastung NO_x



Bild 4.4: Schematische Darstellung einer sich ausbildenden Luftwalze an einem schluchtartig eingefassten Verkehrsweg. Am Standort A 1 wäre hier der Blick in Richtung Südwest. Auf der linken Bildseite würden sich die östlichen Messpunkte befinden, auf der rechten Seite die westlichen

von etwa 1 bis 3,6 % im Nahbereich der Lärmschutzwand [SCHNEIDER et al., 2015]. Die höchsten Minderungen wurden auf der Ostseite der Autobahn beobachtet. Grund hierfür ist die Ausrichtung der Autobahn zur Hauptwindrichtung an diesem Standort. Der Wind kommt hier vermehrt aus südöstlichen Richtungen und bildet daher in der kleinräumigen Schlucht der beidseitigen Lärmschutzwand eine Walze aus, die die schadstoffbelastete Luft an der östlichen Seite anreichert und somit an die photokatalytische Oberfläche heranträgt (siehe Bild 4.4). Auch halten sich die Schadstoffe so länger an der TiO₂-Suspension und haben mehr Zeit für die chemischen Reaktionen, die für den Abbau des NO_x sorgen.

Die Ergebnisse bestätigen die ersten Modellrechnungen, die noch an einem theoretischen Standort durchgeführt wurden (s. o.), und sind in einem eigenen Schlussbericht zu dem FE-Projekt FE 02.305/ 2009/ERB dargestellt.

4.4 Bewitterung Labor

Obwohl die Reaktionsweise prinzipiell bekannt ist, stellen sich im Zusammenhang mit einer Anwendung zur Reduzierung der NO₂-Immission an Bauwerken Fragen nach den Auswirkungen dieser Anwendung auf den Betonuntergrund. Ob und in welchem Umfang sich negative Einflüsse durch End- und Zwischenprodukte dieser Reaktionen oder durch die Radikale selbst ergeben, musste daher vor einem Einsatz im Regelbetrieb untersucht werden.



Bild 4.5: Prinzip des Freibrennens der TiO₂-Partikel aus dem Bindemittel

In dem Projekt FE 89.241/2009/AP wurden daher Prüfkörper aus Beton hergestellt und mit vier handelsüblichen TiO₂-haltigen Beschichtungsvarianten behandelt. Für einen Vergleich wurden unbeschichtete Prüfkörper als Referenz hergestellt.

Die Prüfkörper wurden in einem UV-Schrank über ein Jahr hinweg unter einer künstlichen Atmosphäre mit NO_x-Schadgas und UV-Strahlung bewittert. Die Prüfkörper wurden danach auf etwaige Auswirkungen der oberflächennahen Betonmatrix untersucht (siehe Bild 4.5). Dabei wurden die Abreißfestigkeit gemäß "Zusätzlicher Technischer Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten" ZTV-Ing (Stand 01/03), Teil 1, Abschnitt 3 [BASt, 2003] bestimmt, die Wasserstoffprotonendichten mit Kernspinresonanzverfahren (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) untersucht und Gefügeveränderungen und -schädigungen mit Aufnahmen der Probekörperoberfläche in Auflicht und im Dünnschliffverfahren bestimmt.

Die Messung der Stickoxidkonzentrationen wies darauf hin, dass sowohl eine UV-strahlungsbedingte Umwandlung des eingeleiteten Stickstoffdioxids, als auch eine Absorption eines Teils des Schadgases durch die Beton-Prüfkörper auftraten. Es wurde festgestellt, dass etwa ein Viertel des NO₂ in NO umgewandelt und ebenfalls ein Viertel des eingeleiteten NO₂ absorbiert wird. Ältere Studien führen an, dass eine solche NO₂-Aufnahme bei sehr hohen Konzentrationen zu einer Schädigung der Betonmatrix führen könnte [KNÖFEL und SCHOLL, 1991]. Jüngere Untersuchungen hingegen, bei denen mit Konzentrationen gearbeitet wurde, die etwas geringer lagen und damit von der Labor-Bewitterung besser in die Realität übertragbar waren, haben gezeigt, dass das Schadenspotenzial des NO_x eher als gering zu erachten ist [EXNER, 2000].

Im Rahmen der oben beschriebenen Bewitterungen konnten insbesondere bei den Versuchen zur Abreißfestigkeit keine Schädigungen der Betonmatrix durch Titandioxidbeschichtungen festgestellt werden. Auch durch die Untersuchungen mit NMR oder Dünnschliffverfahren wurden keine Hinweise auf eine Veränderung der Betonoberfläche gefunden. Die Ergebnisse sind dem Schlussbericht zu dem FE-Projekt FE 89.241/2009/AP zu entnehmen [RAUPACH und SCHULTE HOLTHAUSEN, 2014].

4.5 Freibewitterung

Zusätzlich zu den Bewitterungsversuchen im Labor, die eine Bewitterung und somit Alterung im Zeitraffer simulieren können, mussten auch Bewitterungen in situ durchgeführt werden, um das Alterungsverhalten der photokatalytischen Suspension unter realen Bedingungen untersuchen zu können. Insbesondere war es für die Untersuchung wichtig, die genaue Aktivierungsdauer der Beschichtung zu bestimmen, d. h. die Zeit vom Auftragen der Suspension bis zum Erreichen der vollen photokatalytischen Aktivität.

Hierzu wurden Prüfkörper mit den Materialien hergestellt, die auch am Standort an der A 1 verwendet wurden. Als Substrat wurde also das Material der dort errichteten und beschichteten Lärmschutzwand verwendet und mit der zu untersuchenden Suspension im Airless-Verfahren beschichtet. Die Prüfkörper wurden dann an der A 1 auf Bewitterungsgestellen ausgelagert (siehe Bild 4.6). In einer Doppelbeprobung wurden über zwei Jahre hinweg zwölf Probenahmen pro Jahr durchgeführt und die Prüfkörper auf die Entwicklung ihres NO-Abbaus gemäß ISO 22197-1 untersucht.

Laut Herstellerangaben liegt die Aktivierungszeit der Suspension bei etwa drei Monaten. Die Bewitterungsuntersuchungen zeigten jedoch, dass die Aktivierung mit etwa einem Jahr sehr viel länger dauerte. Grund hierfür lag wahrscheinlich im Zeitpunkt der Auftragung der Suspension. Diese fand im Herbst im Zeitraum von Mitte September bis Mitte Oktober 2011 statt. Also hatten die TiO_2 -Partikel über die Wintermonate hinweg nur sehr geringe UV(A)-Strahlungsintensitäten, um das sie umgebende organische Bindemittel durch Photokatalyse abzubauen und so an die Oberfläche der Suspension zu treten (das sog. Freibrennen, siehe auch Bild 4.5). Eine Auftragung im Sommer würde die Aktivierungszeit sehr wahrscheinlich verringern können [SCHEIDT et al., 2015].

Darüber hinaus zeigten die Proben eine geringere Aktivität als Vorversuche vermuten ließen. Vor allem die starke Verschmutzung, die an diesem Standort durch den Verkehr hervorgerufen wird, führte dazu, dass die Oberfläche mit Material belegt war, das unter normaler Aktivität durch das TiO₂ abgebaut werden würde. Durch die späte Aktivierung wurde die Oberfläche wohl vor allem auch über den Winter hinweg so stark verschmutzt, dass die photokatalytische Aktivität also zusammen-



Bild 4.6: Gestelle zur Aufnahme der Prüfkörper für die Freibewitterung (oben) und Aufteilung der verwendeten Prüfkörper in den Gestellen (unten)

gefasst durch zwei Umstände herabgesetzt wurde [SCHEIDT et al., 2015]:

- die Auftragung der Suspension im Spätsommer bis Frühherbst und somit eine Aktivierungsphase innerhalb des strahlungsarmen Winterhalbjahres sowie
- die starke Verschmutzung durch den Verkehr.

Die detaillierten Ergebnisse können dem Schlussbericht zum forschungsbegleitenden FE-Projekt 89.276/2012 entnommen werden.

4.6 Messungen Luftqualität

Kontinuierliche NO_x-Geräte

An allen vier Standorten der Messcontainer wurden NO_x -Messgeräte der Firma API Teledyne verwendet. Der Analysator T200 ermittelte die Konzentrationen der Luftschadstoffe NO_x , NO und NO_2 mit dem Chemilumineszenzverfahren. Bei diesem Verfahren wird durch eine Reaktion zweier oder mehrerer Chemikalien ein angeregtes Teilchen gebildet, das seine Energie durch die Abgabe eines Lichtquants wieder verliert.

Der Bestimmung der NO- bzw. NO₂-Konzentration liegt die Reaktion zwischen dem zu messenden Stickoxid und dem mit einem Ozonisator erzeugten und dem angesaugten Probegas zugesetzten O₃ zugrunde [HOLZBAUR, KOLB, 1996]:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \tag{GI. 4.1}$$

NO₂* NO₂ im angeregten Zustand

Ein konstanter Anteil (etwa 20 %) des bei dieser Oxidation entstehenden Stickstoffdioxids befindet sich nach der Reaktion in einem angeregten Zustand und kehrt unter Abgabe dieser Energiedifferenz als Strahlung mit der Energie hv in seinen Grundzustand zurück:

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + hv$$
 (Gl. 4.2)

- h Plancksches Wirkungsquantum = 6,6262 10⁻³⁴ Js
- v Frequenz der Strahlung

Hierbei wird eine Breitbandstrahlung von 600 bis 3.000 nm abgegeben, wobei das Intensitätsmaximum der Chemilumineszenz bei einer Wellenlänge von etwa 1.200 nm liegt. Wenn das zur Reaktion benötigte Hilfsgas O_3 im Überschuss vorhanden ist, ist die Intensität der Chemilumineszenzreaktion bei konstanten Reaktionsbedingungen der NO-Konzentration im Probegasstrom proportional.

Jedoch wird der größte Teil des NO₂* strahlungslos über Stöße mit anderen Molekülen deaktiviert, weshalb die Reaktion für einen stabilen Messeffekt und eine hohe Lichtausbeute in einer Reaktionskammer mit konstantem tiefen Innendruck stattfindet (Wahrscheinlichkeit, dass die Energie an Stoßpartner abgegeben wird, ist proportional zum Absolutdruck). In diese Kammer strömt Luft, die vorher über einen Ozonisator geleitet wurde. Die teilweise Umwandlung des Luftsauerstoffs in Ozon geschieht durch eine elektrische Entladung (Lichtbogen) oder durch UV-Bestrahlung. Durch eine weitere Öffnung wird dem Reaktionsraum ein konstanter Probegasstrom (Messgut) zugemischt. Am Ausgang der Reaktionskammer befindet sich zur Vermeidung von Umweltbelastungen ein Ozonfilter. Die Chemilumineszenz wird hinter einem Interferenzfilter mit einem Photomultiplier gemessen, der die schwachen Lichtimpulse durch Photoeffekt, Kettenreaktion und dadurch ausgelöste Elektronenlawine in einen elektrischen Ladungsimpuls umwandelt und diesen dann verstärkt.

Zur Bestimmung von Stickstoffdioxid-Konzentrationen wird das Probegas vor der Analyse über einen thermischen Konverter geleitet, der NO₂ zu NO reduziert. Dabei läuft mit dem Reduktionsmittel Molybdän bei etwa 315 °C folgende Reaktion ab:

$$x \text{ NO}_2 + y \text{ Mo} \rightarrow x \text{ NO} + \text{Mo}_v \text{O}_z$$
 (GI. 4.3)

Das NO kann wie oben beschrieben gemessen und die NO₂-Konzentration folgendermaßen bestimmt werden:

- 1. NO-Messung: Betrieb ohne Konverter; NO wird alleine gemessen,
- NO_x-Messung: Betrieb mit Konverter; das NO₂ wird zu NO reduziert und dieses zusammen mit dem anfänglich vorhandenen NO bestimmt,
- NO₂-Berechnung: Differenz aus Gesamtkonzentration NO_x (Betrieb mit Konverter) und Konzentration NO (Betrieb ohne Konverter) ergibt die NO₂-Konzentration.

Indem der Probegasstrom alle sechs bis zehn Sekunden von Betrieb ohne Konverter zu Betrieb mit Konverter und zurück umgeleitet wird, findet eine quasi-kontinuierliche Messung von NO und NO_x statt [TELEDYNE, 2010].

NO₂-Passivsammler

Zur Validierung der NO₂-Messung mit kontinuierlichen Geräten und um Daten kostengünstig auch im Hinterland der Lärmschutzwand aufnehmen zu können, wurden an 22 Standorten NO₂-Passivsammler installiert. Zum Abgleich mit den kontinuierlich erhobenen Daten wurde je ein Passivsammler neben einen Messcontainer aufgestellt (siehe Bild 4.7). Darüber hinaus wurden im Hinterland jedes Containers zusätzlich vier Passivsammler in unterschiedlichen Entfernungen zur Lärmschutzwand installiert. Sowohl nördlich als auch südlich der Autobahn wurde darüber hinaus je ein Passivsammler als Hintergrundmessstelle errichtet. Alle Sammler wurden in Doppelbeprobung betrieben (siehe auch Bild 4.2).

Verwendet wurden die Passivsammler der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg LUBW. Es handelt sich um Sammler des Palmes-Typs. Sie sind aufgebaut aus einem Glasröhrchen einer bestimmten Länge und an einem Ende mit einer Polyethylen (PE-)Kappe verschlossen. In dieser Kappe befindet sich ein beschichteter Glasfaserfilter. Das andere Ende des Röhrchens wird durch eine PE-Fritte mit einem Porendurchmesser von 100 µm gegen Turbulenzerscheinungen im Innern geschützt. Durch die Fritte und die im Röhrchen enthaltene Luft diffundiert das NO₂ und sorbiert schließlich an dem Glasfaserfilter. Die Analyse der Passivsammlerröhrchen wurde nach Elution des am Glasfaserfilter sorbierten NO₂ als Nitrat-Anion von der LUBW durch Ionenchromatografie durchgeführt.



Bild 4.7: Messcontainer (Hintergrund) und Passivsammler (Vordergrund) an dem beschichteten Teil der Lärmschutzwand an der A 1

Die Aufstellung der Passivsammler sowie die Qualitätssicherung beim Austausch der Sammlerröhrchen wurde gemäß DIN EN 13528-3:2003 durchgeführt.

Die Passivsammler-Röhrchen wurden durch ein Gehäuse gegen witterungsbedingte Einflüsse geschützt.

Meteorologie

Die meteorologischen Parameter Temperatur, Luftfeuchte, Niederschlag, Windgeschwindigkeit und Windrichtung wurden mit der Kompaktwetterstation WS600-UMB aufgenommen. Darüber hinaus wurde zusätzlich ein UV(A)-Sensor installiert.

4.7 Ergebnisse der Luftschadstoffmessungen

Die Messungen zur Auswirkung der photokatalytischen Oberfläche auf die Luftqualität wurden von August 2011 bis September 2014 über insgesamt drei Jahre durchgeführt, um Effekte weitestgehend auszuschließen, die aufgrund der jahreszeitlichen Schwankungen der meteorologischen Parameter entstehen können.

Diesen Ausschluss hätte man schon mit der Dauer von einem Jahr erreichen können, jedoch war es darüber hinaus wichtig, ausreichend viele Daten während queranströmender Windverhältnisse aufzunehmen, da sich bei Längsströmung (parallel zur Fahrbahn) die beiden Standorte (mit und ohne Beschichtung) durch Windverschleppung gegenseitig beeinflussen würden. Je öfter die Windrichtung also quer zur Fahrbahn steht, desto mehr Daten erhält man pro Kalenderjahr für einen Vergleich der beiden benachbarten Standorte.

Die Beschichtungsarbeiten wurden vom 14.09. bis 29.10.2011 durchgeführt. Aufgrund der durch die Bewitterungsversuche nachgewiesenen Aktivierungsdauer von ca. einem Jahr wurden die Messdaten für die unten stehende Auswertung in folgende Untersuchungsabschnitte eingeteilt:

Vor Aktivierung: 01.10.2011 - 30.09.2012,

- 1. Jahr nach Aktivierung: 01.10.2012 30.09.2013,
- 2. Jahr nach Aktivierung: 01.10.2013 30.09.2014.

Die vier verschiedenen Standorte NE, NW, SE, SW (siehe Bild 4.2) wiesen über die gesamte Projekt-

laufzeit hinweg systematische Unterschiede auf. Dabei lagen insbesondere die Daten der Station SE zumeist sehr viel höher als die Daten an den anderen drei Stationen. Hinzu kam eine gleichmäßige Zunahme des Durchschnittlichen Täglichen Verkehrs DTV über die betrachteten Jahre 2011 bis 2014 (siehe Bild 4.8). Dies könnte daran gelegen haben, dass der Verkehr, der sich insbesondere durch die Arbeitsstellen des Konjunkturpakets II in den Jahren 2009 und 2010 von der A 1 auf die A 7 verlagert hatte, nach und nach wieder auf die A 1 zurückkehrte.

Für die Auswertungen wurde zunächst eine Delta-Betrachtung durchgeführt, um systematische Unterschiede der vier Standorte der kontinuierlichen Messgeräte heraus rechnen zu können. Dazu wurde für die westlichen Standorte SW und NW berechnet:

$$\Delta_{W,vor} = SW (vor Aktivierung) - NW (vor Aktivierung) (Gl. 4.4)$$
$$\Delta_{W,nach} = SW (nach Aktivierung) - NW (nach Aktivierung) (Gl. 4.5)$$

Untersuchungsabschnittes an der A1

sowie

$$\Delta_{W} = \Delta_{W,vor} - \Delta_{W,nach}$$

$$\Delta_{E,vor} = SE (vor Aktivierung) - NE (vor Aktivierung) (GI. 4.7)$$

$$\Delta_{E,nach} = SE (nach Aktivierung) - NE (nach Aktivierung)$$
(Gl. 4.8)

sowie

$$\Delta_{\mathsf{E}} = \Delta_{\mathsf{E},\mathsf{vor}} - \Delta_{\mathsf{E},\mathsf{nach}} \tag{GI. 4.9}$$

- Minderungswirkung auf der westlichen Sei- Δ_{W} te der Autobahn (Fahrtrichtung Osnabrück)
- Minderungswirkung auf der östlichen Seite $\Delta_{\rm E}$ der Autobahn (Fahrtrichtung Bremen)

Da während der Auswertungen festgestellt wurde, dass sich mit der oben beschrieben Delta-Berechnung auch in den Nachtstunden bzw. den Stunden mit einer UV(A)-Strahlung von < 1 W/m² Minderungen feststellen ließen, musste es sich bei diesen um systematische Änderungen über die Jahre hinweg handeln. Gründe hierfür können in Änderungen der meteorologischen und verkehrlichen Einflussparameter mit der Zeit liegen. Bringt man diese systematischen Unterschiede jedoch über eine

0 2011 2012 2013 2014 Kalenderjahr Bild 4.8: Durchschnittlicher Täglicher Verkehr für die Kalenderjahre 2011 bis 2014 an der Dauerzählstelle Holdorf, nördlich des



Nachtkorrektur zum Abzug, erhält man den reinen Effekt der NO₂-Minderung.

Als Definition für Tag und Nacht wurde gewählt:

 $UV(A) > 5 W/m^2$: Tag,

 $UV(A) < 1 W/m^2$: Nacht.

Daraus ergibt sich:

$$\Delta_{W,nachtkorr} = \Delta_{W} (UV(A) > 5 W/m^{2}) - \Delta_{W} (UV(A) < 1 W/m^{2})$$
(GI. 4.10)

$$\Delta_{\text{E,nachtkorr}} = \Delta_{\text{E}} (\text{UV}(\text{A}) > 5 \text{ W/m}^2) - \Delta_{\text{E}} (\text{UV}(\text{A}) < 1 \text{ W/m}^2)$$
(GI. 4.11)

Δ_{W,nachtkorr} reine Minderungswirkung auf der westlichen Seite der Autobahn (Fahrtrichtung Osnabrück)

Δ_{E,nachtkorr} reine Minderungswirkung auf der östlichen Seite der Autobahn (Fahrtrichtung Bremen)

Mit dieser Nachtkorrektur ergeben sich die in Bild 4.9 dargestellten Minderungen. Nach dem ersten Jahr nach Aktivierung ist auf der Westseite eine Minderung von 5-6 % und auf der Ostseite von 1-2 % zu beobachten. Bei dem Vergleich zwischen dem zweiten Jahr nach Aktivierung und dem Jahr vor der Aktivierung stellt sich eine Minderung von 4-5 % auf der Westseite und von 6-7 % auf der Ostseite ein.

Da die Übergänge der Aktivierung fließend sind, ist davon auszugehen, dass der Vergleich zwischen Referenzjahr und zweitem Jahr nach Aktivierung eine höhere Aussagekraft hat als der Vergleich zwischen Referenz und erstem Jahr. Darüber hinaus deckt sich das Minderungsverhalten bei letzterem Vergleich mit den Modellrechnungen, die ein deutlich größeres Minderungspotenzial auf der Ostseite vorhergesagt hatten.

Eine weitere Auswertemöglichkeit neben der Deltawertbildung ist der Vergleich zwischen den Steigungen in Streudiagrammen und ihre prozentuale Änderung zwischen dem Jahr vor der Aktivierung und den Jahren nach der Aktivierung. Auch bei diesen Betrachtungen kann eine Nachtkorrektur durchgeführt werden, indem die prozentuale Änderung der Steigung der Nachtdaten von der prozentualen Änderung der Tagdaten abgezogen wird. Betrachtet man dann die Daten getrennt nach Westanströmung (295°-25°) für die Auswertung auf der Ostseite und nach Ostanströmung (115°-205°)



Bild 4.9: NO₂-Minderung auf den beiden Seiten der Autobahn nach Durchführen der Nachtkorrektur (Deltaberechnung wie oben beschrieben)

für die Auswertung auf der Westseite (Zuordnung siehe Windrose in Bild 4.10), kann man ein Vermischen der verschiedenen Luftpakte der beiden Seiten des Untersuchungsabschnittes (mit und ohne Suspension) ausschließen.

Mit dieser Methode erhält man die in Bild 4.11 dargestellten Minderungen. Dabei zeigt sich wieder auf der Ostseite mit 5-9 % eine deutlich höhere Abnahme der NO₂-Konzentration als auf der Westseite mit etwa 1 %.



Bild 4.10: Windrose der während der gesamten Projektlaufzeit an der A 1 angefallenen Windrichtungen (Karte: BISStra)

Betrachtet man die Passivsammlermessungen im Vergleich zu den kontinuierlich durchgeführten Messungen, zeigt sich ein ähnlicher Trend bei den prozentualen Minderungen der NO₂-Konzentration (siehe Bild 4.12). Nur im ersten Jahr war auf der Westseite eine sehr geringe Zunahme zu beobachten. Im zweiten Jahr lag die Abnahme bei etwa 1 %. Wie auch in den Daten der kontinuierlichen Messgeräte fiel die Minderung mit 2-3,5 % auf der Ostseite höher aus als auf der Westseite.

Die Passivsammlerdaten konnten aufgrund der im Vergleich zu den Kurzzeitwerten der kontinuierlich messenden Geräte langen Zyklendauer der Probenahme von zwei Wochen nicht mit einer Nachtkorrektur versehen oder die Queranströmungen zur Differenzierung betrachtet werden. Jedoch zeigen die Daten an den 22 Messpunkten vor und hinter der Lärmschutzwand deutlich, dass ein solches Bauwerk in den dahinter liegenden verkehrsabgewandten Gebieten selber schon eine Minderung im mittleren zweistelligen Prozentbereich bewirken kann (Bild 4.13). Dargestellt sind hier die Zweiwochen-NO₂-Konzentrationen über die gesamte Laufzeit der Messungen gemittelt. Hierdurch wird deutlich, dass im direkten Hinterland der Wand in etwa 10 Metern Entfernung zum Rand des äußeren Fahrstreifens 60-70 % geringere NO₂-Konzentratio-



Bild 4.11: NO₂-Minderung bei jeweiliger Queranströmung auf den beiden Seiten der Autobahn nach Durchführen der Nachtkorrektur (prozentuale Änderung der Steigungen der Streudiagramme)







Bild 4.13: NO₂-Konzentrationen aus Passivsammlerdaten (Lärmschutzwand steht zwischen den Messpunkten, die sich ca. 5 und 10 Meter entfernt zum äußeren Fahrstreifen befinden)

nen gemessen wurden als auf der verkehrszugewandten Seite in 5 Metern Entfernung.

Je weiter entfernt die restlichen Passivsammler standen, desto geringer fielen die NO₂-Konzentrationen aus. So lagen die Werte an den Hintergrundstationen über die gesamte Laufzeit üblicherweise unter 20 µg/m³. Somit scheint die Lärmschutzwand die Luftschadstoffe wie in einer Straßenschlucht gefangen zu halten, sodass sie sich nicht direkt ins Hinterland ausbreiten können, sondern zunächst die Hürde der Wand überwinden müssen und so schon in die höheren Luftschichten getragen werden, in denen sie sich schnell verdünnen können.

4.8 Nitratbilanzierung Abflusswasser

Um die Beeinträchtigung von Boden und Gewässern durch den Eintrag des durch die Umwandlung der Stickoxide entstehenden Nitrats auszuschließen, wurde die anfallende Nitrat-Menge im Abflusswasser der Lärmschutzwand bestimmt (Bild 4.14).



Bild 4.14: Auffangvorrichtung (oben) und Messcontainer (unten) für die Untersuchungen zur Nitratbilanzierung

Dazu wurden spezielle Auffangvorrichten aus Plexiglas unter der Lärmschutzwand angebracht, in denen das nitrathaltige Niederschlagswasser gesammelt wurde. Diese Konstruktionen wurden an zwei beschichteten sowie an zwei unbeschichteten Wandabschnitten auf beiden Straßenseiten an der zur Straße gewandten Seite angebracht. Sie bestanden aus verschiedenen Einzelteilen wie einer festen Auffangrinne (0,5 Meter lang für die Standorte NE, SW und SE; 2 m lang für den Standort NW) für das an der Wand ablaufende und die poröse Lärmschutzwand passierende Regenwasser sowie einer auswechselbaren Sammelkonstruktion mit einer Durchflusszelle, über welche das Wasser in hintereinandergeschaltete Sammelflaschen floss.

Außerdem wurden zwei Sammler an nahegelegenen Hintergrundmessstellen aufgestellt, an denen dieselben Parameter online bestimmt wurden.

Es wurden Onlinemessungen des Nitratgehaltes, des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur mit in der Durchflusszelle integrierten Sonden durchgeführt. Zusätzlich wurde durch Probenahme von Sammelmischproben im zweiwöchigen Rhythmus der Nitratgehalt über das Jahr 2013 hinweg im Labor bestimmt. Die Messung sowie die Darstellung der Ergebnisse erfolgten im Zuge des externen Projektes FE 02.288/2007/LRB [KÜHNE und NICOLAI, 2014].

Es zeigte sich zunächst, dass das gebildete Nitrat in der offenporigen Lärmschutzwand aufkonzentriert und nur bei Starkregenereignissen ausgespült wurde. Kleinere Regenereignisse führen hingegen gar nicht erst zu einem Ablauf aus den Lärmschutzwandporen.

Im Labor konnten folgende Frachten aus den Sammelmischproben der vier Messstandorte bestimmt werden:

NW (beschichtet Ri. S):	34,8 mg/l,
NE (beschichtet Ri. N):	8,3 mg/l,
SW (unbeschichtet Ri. S):	10,4 mg/l,
SE (unbeschichtet Ri. N):	8,1 mg/l.

Die spezifischen Nitrat-Frachten aus einem laufenden Meter Lärmschutzwand wurden durch Division der Fracht durch die Länge der Trichter berechnet zu:

NW beschichtet Ri. S: 0,63 g/lfdm,

NE beschichtet Ri. N:	0,25 g/lfdm,
SW unbeschichtet Ri. S:	0,36 g/lfdm,
SE unbeschichtet Ri. N:	0,33 g/lfdm.

Der Standort NW weist eine etwa doppelt so hohe Nitratfracht auf wie die drei anderen Standorte. Zum einen fällt also eine gewisse Menge Nitrat auch ohne eine photokatalytische Umwandlung von Stickoxiden an, da ansonsten an den unbeschichteten Standorten SE und SW keine Nitratfracht hätte gemessen werden können. Zum anderen scheint eine deutlich höhere Nitratmenge als die Grundbelastung, die auch an den nicht beschichteten Wänden gemessen wurde, lediglich am Standort NW und nicht am Standort NE anzufallen. Der Standort NW ist den Großteil des Tages einer direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt und erfüllt somit beste Reaktionsbedingungen für die Photokatalyse. Das projektdurchführende Ingenieurbüro vermutete, dass ein photokatalytischer Abbau von Stickoxiden zu einer messbaren Menge Nitrat stattfindet, dies aber wiederum nur dort, wo eine direkte Einstrahlung des Sonnenlichtes erfolgt. Aus diesem Grund wird am zwar ebenfalls beschichteten, aber nur von diffuser Sonneneinstrahlung erreichten Standort NE eine Nitratfracht beobachtet, die lediglich ein Niveau erreicht, das der Grundbelastung gleicht. Da jedoch die höheren NO2-Minderungsraten am Standort NE festgestellt wurden (siehe Kapitel 4.7), und dies auch die Modellierungen bestätigt, hängen die höheren Nitrat-Frachten am Standort NW wahrscheinlich mit der längeren Auffangrinne zusammen.

Vergleicht man die gemessenen Nitratfrachten mit dem für Nitrat festgelegten Grenzwert der Trinkwasserverordnung bzw. der Umweltqualitätsnorm aus der Oberflächengewässerverordnung von 50 mg/l, liegt selbst der höchste gemessene Wert am Standort NW deutlich niedriger.

Die Belastung durch die Einträge dürfte sogar noch geringer sein, da bei Betrachtung des Pfades in das Grundwasser folgende Minderungseffekte auftreten:

- Die linearen Schadstofffrachten (pro laufenden Meter der Lärmschutzwand) breiten sich beim Abfluss auf den Untergrund flächenhaft aus und verteilen sich somit.
- Da das Nitrat nur durch Starkregenereignisse deutlich ausgewaschen wird, tritt hierbei auch gleichzeitig eine starke Verdünnung auf.

- Teilmengen werden mit dem Straßenablauf weiter forttransportiert und werden somit in ebenfalls stark verdünnter Form von dem direkten Einwirkungsort weg geleitet.
- In der belebten Bodenzone wirken darüber hinaus noch weitere Abbauprozesse, z. B. die Aufnahme des Nitrats durch Pflanzen.

Somit ist an einer vertikalen photokatalytisch aktiven Oberfläche mit keinen nennenswerten Stickstoffeinträgen in Boden oder Grundwasser zu rechnen [KÜHNE und NICOLAI, 2014].

Eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Standorte kann jedoch nicht ohne Weiteres stattfinden, da insbesondere durch die offenporige Struktur der Lärmschutzwand ein kontinuierliches Abwaschen des Nitrats nicht gegeben zu sein scheint. Lediglich bei Starkregenereignissen werden aufkonzentrierte Mengen Nitrat ausgewaschen. Dies könnte jedoch auch bedeuten, dass ein Teil des gebildeten Nitrats in den Poren der Lärmschutzwand zurück gehalten wird. Dadurch könnte auf der einen Seite die Aktivität der photokatalytischen Oberfläche mit der Zeit herabgesetzt werden; auf der anderen Seite könnte so aber auch der Anteil des Nitrats, der in die Umgebung abfließt und dort eutrophierend wirken könnte, verringert werden.

4.9 Bodenproben

Um durch eine weitere Untersuchung ausschließen zu können, dass schädliche Stoffe in die Umgebung der Lärmschutzwand einwirken können, wurden neben der Nitratbilanzierung auch Bodenproben auf Höhe aller vier Messstationen entnommen (siehe Bild 4.15). Dies erfolgte sowohl auf der verkehrszugewandten als auch auf der verkehrsabgewandten Seite der Lärmschutzwand. Die Proben wurden in jedem Kalenderjahr während der Projektlaufzeit jeweils im (Früh-)Herbst an folgenden Tagen entnommen:

- 19.10.2011,
- 22.10.2012,
- 29.10.2013,
- 16.09.2014.

Es wurden folgende Komponenten untersucht (Eluatbildung gemäß DIN 36414 S 4):

• Nitrat (DIN EN ISO 10304 - 2 (D 20)),

- Nitrit (DIN EN ISO 10304 2 (D 20)),
- Ammonium (DIN 38406 E5),
- Titan (EN ISO 11885 E 22),
- pH-Wert (DIN 38404 C 5),
- elektrische Leitfähigkeit (DIN EN 27888 (C8)).

In den Bildern 4.16 bis 4.21 werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Bodenproben dargestellt. Die Ergebnisse mit Werten gleich 0 lagen unterhalb der Nachweisgrenze des jeweiligen Untersuchungsverfahrens.

In Bild 4.16 ist der Nitratgehalt der Bodenprobenahmen dargestellt. Auf der verkehrszugewandten Seite der Lärmschutzwand sind keine deutlichen Unterschiede zwischen den Standorten mit (NW und NE) und den Standorten ohne (SW und SE) photokatalytische Oberfläche festzustellen. Eine Ausnahme bildet der Ausreißer im Jahr 2014 am SE-Standort. Da es sich hier jedoch um den Referenzabschnitt der Lärmschutzwand ohne TiO₂-Suspension handelt, kann der gemessene hohe Nitratwert nur auf ein Einzelereignis ggf. im Zusammenhang mit der Boden- oder Nutzungsart zurückgeführt werden.



Bild 4.15: Schematische Darstellung der im Straßenseitenraum befindlichen Probenahme der Bodenproben (rote Kreuze); gelb: Teil der Lärmschutzwand mit TiO₂-Beschichtung, grau: Teil der Lärmschutzwand ohne TiO₂-Beschichtung. Namensgebung der Standorte NW, NE, SW, SE vergleiche mit Bild 4.2



Bild 4.16: Nitratkonzentration im Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)



Bild 4.17: Nitritkonzentration im Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)

Die Nitratgehalte auf der verkehrsabgewandten Seite der Lärmschutzwand zeigen deutliche Unterschiede zwischen den nördlichen, beschichteten (NW und NE) und den südlichen, unbeschichteten (SW und SE) Standorten. Die Werte an den Probenahmestellen SW und SE fallen deutlich geringer aus als an denen von NW und NE. Dies liegt jedoch wahrscheinlich nicht daran, dass die photokatalytische Oberfläche durch Umwandlung von Stickoxiden an den nördlichen Standorten deutliche Menge Nitrat erzeugt, sondern an der erhöhten Lage der Südstandorte im Vergleich zu den Nordstandorten. Die Autobahn liegt im südlichen Teil des Untersuchungsgebietes in Dammlage mehrere Meter über den umgebenden landwirtschaftlichen Nutzflächen, sodass der Einfluss von Düngevorgängen auf den Eintrag von Schadstoffen in den Boden geringer sein dürfte als im nördlichen Untersuchungsabschnitt. Dort liegen die zu bestellenden Felder auf gleicher Ebene mit der A 1 und tragen so zu einem gegenüber dem Wert auf der verkehrszugewandten Seite der Lärmschutzwand höheren Nitratgehalt im Boden bei.

Insgesamt ist anhand der Bodenproben keine Erhöhung des Nitratgehaltes festzustellen, die auf die TiO₂-Beschichtung zurückzuführen ist.

Die gemessenen Nitritgehalte (siehe Bild 4.17) liegen zumeist unterhalb der Nachweisgrenze. Die höchsten Werte traten auf der verkehrsabgewandten Seite der Lärmschutzwand auf, was darauf hinweist, dass das Nitrit eher mit landwirtschaftlichen Düngevorgängen in Zusammenhang steht.

Ammonium bildet sich zu einem großen Teil aus Ammoniak, das wiederum fast gänzlich aus Viehhaltung und landwirtschaftlich ausgebrachten Dünger stammt. Eine weitere Quelle ist die Verbrennung fossiler Brennstoffe, sodass auch der Verkehr zur Ammoniakemission beiträgt; dies jedoch nur zu einem sehr geringen Teil. Die Ammoniumbelastung in den Bodenproben der A1 (siehe Bild 4.18) weisen extreme Werte im Jahr 2011 auf. Dies kann daran liegen, dass kurz vor der Probenahme intensive Düngeaktivitäten auf den umliegenden Feldern stattgefunden haben. Insbesondere wenn der Dünger nach seiner Ausbringung nicht rasch in den Boden eingearbeitet oder durch Regen in den Boden gespült wird, können die Emissionen Maximalwerte erreichen.

In den weiteren Jahren sind keine deutlichen Unterschiede in der Höhe der Ammonium-Belastungen



Bild 4.18: Ammoniumkonzentration im Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)

auf den beiden Seiten der Lärmschutzwand und an beiden Standorten zu beobachten.

Die Titangehalte, die in Bild 4.19 dargestellt sind, zeigen auf der verkehrszugewandten Seite leicht erhöhte Werte im Vergleich zu denen der verkehrsabgewandten Seite. Titan ist als Inhaltsstoff von Bremsen- und auch Reifenabrieb bekannt [GIETL et al., 2010; IIJIMA et al., 2007; ADACHI und TAINOSHO, 2004]. Nähere Details zu den genauen Zusammensetzungen von Reifen oder Bremsen sind jedoch aus patentschutzrechtlichen Gründen nicht zu erhalten. Dennoch können die erhöhten Werte, die bei den auf der verkehrszugewandten Seite der Lärmschutzwand vorgenommenen Bodenproben gemessen wurden, im Vergleich zu denen hinter der Lärmschutzwand, auf einen verkehrsbedingten Beitrag zum Titangehalt im Boden hinweisen.

Titan ist auch Bestandteil von verschiedenen Gesteinen, sodass es auch ohne einen anthropogenen Beitrag in Böden oder im Bodenanteil des Feinstaubs zu finden ist. Aus diesem Grund misst man diesen Parameter auch an den Probenahmestellen auf der verkehrsabgewandten Seite der Lärmschutzwand. Da die beschichteten nördlichen und die unbeschichteten südlichen Standorte im Vergleich untereinander jedoch keine großen Unterschiede aufweisen, gibt es keinen Hinweis auf ein Freisetzen von Titan aus der TiO_2 -Beschichtung.

Die beiden Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Eluat zeigen typische Werte für Straßenrandböden. Insbesondere Streusalzeinträge im Winterhalbjahr beeinflussen die beiden genannten Parameter. Aus diesem Grund wurden in den analysierten Bodenproben deutlich höhere Werte für pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit auf der verkehrszugewandten Seite der Lärmschutzwand festgestellt als auf der verkehrsabgewandten (siehe Bild 4.20 und Bild 4.21). Dass die elektrische Leitfähigkeit der Proben des Jahres 2011 deutlich höher lagen als in den nachfolgend analysierten Proben, kann daran liegen, dass der vorhergehende Winter 2010/2011 extrem kalt und schneereich war. Dadurch wurde vermutlich auch beim Streueinsatz des Winterdienstes mehr Salz auf die Straßen verbracht als in den nachfolgenden Winterhalbjahren. Die dadurch hervorgerufene Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Bodens kann sich so bis in den Herbst 2011 hineingezogen haben.



Bild 4.19: Titankonzentration im Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)



Bild 4.20: pH-Wert des Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)



Bild 4.21: Elektrische Leitfähigkeit des Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)

Darüber hinaus erhöhen in ländlichen Gebieten Nährsalze aus Dünger die elektrische Leitfähigkeit.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In den Voruntersuchungen zum Einsatz photokatalytischer Oberflächen auf Materialien, die im Straßenbau verwendet werden, wurden verschiedene bautechnische Untersuchungen durchgeführt. Hiermit sollte insbesondere geklärt werden, ob bestimmte Beschichtungen negative Einwirkungen auf die verwendeten Prüfkörper ausüben.

Die verwendeten Suspensionen wiesen bei den akustischen Untersuchungen keine Abnahme der Absorptionseigenschaften offenporiger Lärmschutzwand-Materialien auf. Zwei Fassadenfarben hingegen haben den Absorptionsgrad ihres offenporigen Substrates deutlich herabgesetzt.

Die Auswertungen der In-situ-Messungen zur Anwendung photokatalytischer Oberflächen zur

Minderung der Stickoxidbelastung haben NO₂-Minderungen von einstelligen Prozentzahlen ergeben. Dabei waren die höchsten Minderungsraten auf der Ostseite der Autobahn zu beobachten, auf der sich die Schadstoffe durch die vorherrschende Queranströmung vermutlich längere Zeit über an der photoaktiven Wand aufhalten konnten als auf der Westseite. Unterstützt wird diese Beobachtung durch die projektbegleitenden Modellrechnungen.

Die Entwicklung der Minderungsraten in Verbindung mit den Bewitterungsuntersuchungen über die Jahre der Messdatenaufnahme hinweg lässt vermuten, dass photokatalytische Suspensionen zum Teil mehrere Monate benötigen, um sich aus dem sie umgebenden organischen Bindemittel frei zu brennen und die aktiven TiO2-Partikel an die Oberfläche treten zu lassen. Bei einer Verwendung von TiO₂-Partikeln in Bau-Beton sollte dieses Phänomen jedoch nicht auftreten, da hier die Pigmente direkt an der Oberfläche liegen und sich nicht aus ihrem Bindemittel befreien müssen. In beiden Fällen können jedoch in Straßennähe die verkehrsbedingten Verunreinigungen auf den behandelten Oberflächen kontraproduktiv wirken, indem sie die Oberfläche so stark zusetzen, dass eine

photokatalytische Reaktion nicht mehr stattfinden kann.

Die Betrachtung der Passivsammlermessungen zeigte jedoch auch, dass eine Lärmschutzwand alleine schon eine deutliche Minderung der NO₂-Konzentration im direkten Hinterland des Bauwerks ergibt. Jedoch handelt es sich hierbei nicht – wie bei der Photokatalyse – um einen Abbau oder eine Umwandlung des NO₂, sondern – ähnlich einem Abluftkamin in Tunneln – nur um eine Verfrachtung der Schadstoffe in höhere Luftschichten und eine Verdünnung aufgrund der Durchmischung mit weniger belasteten Luftmassen.

Projektbegleitende Untersuchungen zu dem Nitratanfall im Abflusswasser der Lärmschutzwand zeigten keine Hinweise, die darauf schließen ließen, dass an einer offenporigen Lärmschutzwand mit photokatalytischer Beschichtung eine für die Umwelt bedenkliche Menge an Nitrat in das Bankett gelangen könnte. Die Erhöhung der Nitratwerte an einem der Standorte zeigt zwar, dass ein Abbau der Stickoxide zu Nitrat stattgefunden hat, jedoch findet die Auswaschung des Nitrats aus der offenporigen Struktur der Lärmschutzwand lediglich bei Starkregenereignissen statt. Dadurch und durch weitere Verdünnungseffekte konnten keine nennenswerten Einträge festgestellt werden.

Die Bodenprobenahmen wiesen für hoch frequentierte Verkehrswege typische Werte diverser Parameter auf. Diese scheinen jedoch nicht oder kaum durch die photokatalytische Suspension oder die Abbauprodukte der photokatalytischen Reaktion beeinflusst worden zu sein, sondern vielmehr durch landwirtschaftliche Düngevorgänge oder Streusalzeinträge aus dem Winterdienst.

5.2 Folgerungen für die Praxis

Bei der Verwendung von Beschichtungen muss vor einem Einsatz in situ insbesondere auf offenporigen und damit lärmmindernden Strukturen darauf geachtet werden, dass keine Beeinträchtigung der Schall-Absorptionseigenschaften auftreten können.

Darüber hinaus ist in diesem Projekt wie in einigen in Kapitel 2 genannten Untersuchungen klar geworden, dass selbst großflächige Anwendungen von photokatalytischen Oberflächen keine Garantie für Minderungsraten geben, die mit den im Labor bestimmten sehr hohen Minderungsraten vergleichbar wären.

Für seriöse Untersuchungen, in denen nie höhere NO₂-Abbauraten als im einstelligen Prozentbereich festgestellt werden konnten, wurden im Allgemeinen folgende Randbedingungen beachtet:

 Es wurde mindestens ein Jahr lang gemessen, um alle Jahreszeiten in die Betrachtungen mit einzubeziehen.

Für die Bestimmung eines durchschnittlichen Wertes des Minderungspotenziales müssen auch die Monate ohne oder mit geringer UV(A)-Strahlung einbezogen werden. Besser ist eine einjährige Referenzmessung vor der Anwendung des photokatalytischen Materials für alle Messpunkte, um systematische Unterschiede herauszuarbeiten, die auch an kleinräumigen Untersuchungsstandorten innerhalb von einigen Metern auftreten können. Diese müssen dann bei einer Betrachtung der möglichen Minderung ggf. heraus gerechnet werden.

Mit einer mehrjährigen Messkampagne können darüber hinaus auch extreme Werte der meteorologischen Parameter einzelner Jahre gemindert werden, die u. U. zu einer falschen Interpretation von vermeintlichen Effekten führen können.

Es wurden keine reinen Vorher/Nachher-Vergleiche durchgeführt.

Durch unterschiedliche Ausprägungen der meteorologischen Verhältnisse unterscheiden sich die Messdaten in den verschiedenen Jahren zum Teil sehr deutlich. Für die Untersuchung systematischer Unterschiede zwischen Messstandorten hingegen sind Vorher/Nachher-Betrachtungen sehr wertvoll (siehe vorhergehendes Tiret). Die Messungen vor einer Maßnahme sollten dann auch möglichst lang sein – im Idealfall ein ganzes Jahr.

 Alle an einem Verkehrsweg durchgeführten Messungen wiesen über alle betrachteten Abschnitte (Untersuchungs- und Referenzstrecke) dieselben Verkehrsmengen auf.

Es sollte dabei darauf geachtet werden, dass sich Untersuchungs- und Referenzstrecke immer zwischen denselben Anschlussstellen, Kreuzungen oder Einmündungen befinden, sodass kein Zu- oder Abfluss von Fahrzeugen stattfinden kann. Die Umgebungsbedingungen an dem Untersuchungs- und dem Referenzstandort sind vergleichbar.

Unterschiedliche Bebauung kann wie bei unterschiedlichen Verkehrsmengen dazu führen, dass der Effekt der photokatalytischen Oberflächen zur Minderung von Luftschadstoffkonzentrationen über- oder unterschätzt wird.

• Es wurde die NO₂-Komponente gemessen.

Eine hohe Abnahme von NO und NO_x ist nicht gleichbedeutend mit einer hohen Abnahme von NO_2 . Letzteres kann u. U. sogar ansteigen.

Bei Maßnahmen, die im Hinblick auf ihren Einsatz im Immissionsschutz gemäß 39. BImSchV untersucht werden, muss eine Betrachtung der NO₂-Konzentration erfolgen, da eine Limitierung zum Schutz der menschlichen Gesundheit für die NO₂- und nicht für die NO- oder die NO_x-Konzentration besteht.

Bei dem zu wählenden Standort stellen folgende Bedingungen vor Ort gute Voraussetzungen für eine gute Abbaurate dar:

- Je größer die photokatalytische Oberfläche ist, desto höher wird ein nachweisbarer Effekt beobachtet werden können.
- Je höher das Verhältnis von photokatalytischer Oberfläche zu von dieser Oberfläche eingeschlossenem Volumen ist, desto höher ist die mögliche Abbaurate.
- Je höher die Stickoxidkonzentrationen an dem Standort sind, desto höher wird ein photokatalytischer Effekt nachzuweisen sein.

Ein Vergleich unterschiedlicher Messungen und Untersuchungen ist im Allgemeinen nicht möglich. Insbesondere die nachfolgend aufgeführten Bedingungen machen eine Übertragung von Untersuchungsergebnissen der Anwendung einer photokatalytischen Oberfläche an einem bestimmten Standort auf die möglichen Effekte an einem anderen Standort unmöglich:

- Die umliegende Bebauung der Standorte ist nicht vergleichbar.
- Die verwendeten Messverfahren und Mittelungszeiträume unterscheiden sich.
- Die Messzeiträume unterscheiden sich stark. Eine ein- oder mehrtägige Untersuchung kann

nicht mit einer ein- oder mehrjährigen Untersuchung verglichen werden.

- Insbesondere können bei sehr kurzen Untersuchungszeiträumen Messungen, die zu unterschiedlichen Jahreszeiten und damit verbundenen unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen durchgeführt wurden, nicht miteinander verglichen werden.
- Weisen Verkehrswege unterschiedliche Verkehrsmengen auf, fallen im Allgemeinen auch (bei gleichen sonstigen Umgebungsbedingungen) die auftretenden Schadstoffkonzentrationen unterschiedlich aus.
- Die verschiedenen photokatalytischen Materialien unterscheiden sich oft stark in Ihren Depositionsgeschwindigkeiten. Dies führt somit auch zu unterschiedlichen Abbauraten.
- Die verschiedenen lateralen (z. B. Straßen, Hausdächer) und vertikalen (Fassaden) Oberflächen, die mit photokatalytischen Eigenschaften ausgerüstet werden können, können durch Verschattungen unterschiedlich starke Abbauraten aufweisen.

Bei Labor- und Quasi-In-situ-Untersuchungen, also Untersuchungen, die in situ unter Labormaßstab z. B. in abgeschlossenen Reaktionskammern durchgeführt werden, die in situ aufgestellt werden, muss darauf geachtet werden, dass die verwendeten Schadstoffkonzentrationen den realen Konzentrationen in der Umgebungsluft entsprechen. Werden viel höhere Konzentrationen verwendet, als üblicherweise real vorkommen, kann eine höhere Abbaurate beobachtet werden, als sie in normaler Umgebungsluft erreichbar wäre.

Auch kann bei Modelluntersuchungen, die zwar in normaler Umgebungsluft durchgeführt werden, aber deren Modellmaßstab keinen realen Verhältnissen entspricht, durch ein künstlich erhöhtes Oberfläche zu Volumen-Verhältnis eine höhere Abbaurate suggeriert werden.

Darüber hinaus muss bei der Einordnung von medizinischen Studien zu den Wirkungen auf die menschliche Gesundheit beachtet werden, dass diesen zumeist der Einsatz von sehr hohen Dosen von TiO_2 zugrunde liegt. Dabei handelt es sich um Extremversuche, die die Realität einer Anwendung von photokatalytischen Oberflächen zur Minderung der Schadstoffbelastung in der Umgebungsluft nicht wiedergeben. In den meisten Untersuchungen zu der Wirkung von TiO_2 auf die menschliche Gesundheit werden Nanopartikel verwendet. Dagegen handelt es sich bei den verwendeten Pigmenten in Materialien zur Minderung der Schadstoffbelastung um Partikel höherer Größenordnungen. Inwieweit hier also eine Übertragbarkeit von Laborstudien zu realen Wirkungen möglich ist, muss weiter diskutiert werden.

5.3 Ausblick

Neben den Untersuchungen an dem Lärmschutzwand-Bauwerk an der A 1 werden und wurden weitere Projekte zur Minderung der Stickoxidbelastung durch photoaktive Oberflächen durchgeführt.

An der B 433 in Hamburg wurde z. B. über eine Länge von etwa 200 m in eine hohlraumreiche Asphaltschicht ein Mörtel eingebracht, der TiO₂ enthält.

Darüber hinaus sind Untersuchungen zum Einsatz photokatalytischer Oberflächen im Tunnel geplant. Erste Modellrechnungen und Laboruntersuchungen hierzu haben stattgefunden.

Durch diese drei Projekte soll nach Abschluss aller Messungen und Begleituntersuchungen eine Abschätzung gegeben werden, inwieweit ein Einsatz photokatalytisch aktiver Oberflächen geeignet ist, die Stickoxidbelastung an Verkehrswegen zu mindern. Ein Vergleich der unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten an den verschiedenen Bauwerken Lärmschutzwand, Straße oder Tunnel wird derzeit jedoch noch nicht durchgeführt werden können. Hierzu bedarf es weiterer Entwicklungen der unterschiedlichen Materialien sowie weiterführender Studien über die Wirksamkeit photokatalytischer Oberflächen in ihren zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten.

Begleituntersuchungen

- HÜBEN, M.: Wirksamkeit des photokatalytischen Stickoxid-Abbaus an beschichteten Bauwerks-Prüfkörpern, Schlussbericht zum FE 07.241/ 2011/LRB der Bundesanstalt für Straßenwesen, Schmallenberg, 2017
- HÜLSEWIG, A.: Untersuchungen zur Depositionsgeschwindigkeit von NO, Schlussbericht zum FE 89.282/2013 der Bundesanstalt für Straßenwesen, Hannover, 2013
- KÜHNE, J.-V. und NICOLAI, J.: Einsatz von Titandioxid zur Reduzierung der Stickoxidbelastung an Straßen – Erfassung von Nitratgehalten, Schlussbericht zum FE 02.288/2007/LRB der Bundesanstalt für Straßenwesen, Dresden, 2014
- NEUNHÄUSERER, L. und DIEGMANN, V.: Numerische Simulation der Stickoxidminderung durch photokatalytische Oberflächen an Verkehrswegen, Schlussbericht zum FE 89.234/2009/AP der Bundesanstalt für Straßenwesen, Freiburg, 2010
- RAUPACH, M.; SCHULTE HOLTHAUSEN, R.: Prüfung möglicher Einflüsse von Titandioxidbeschichtungen auf Betonoberflächen, Schlussbericht zum FE 89.241/2009/AP der Bundesanstalt für Straßenwesen, Aachen, 2014
- SCHEIDT, C.; BLÖß, S. P.; AMRHEIN, K.: Projektbegleitende Untersuchungen zur Auslagerung von Prüfkörpern und deren Analyse auf die Entwicklung der photokatalytischen Aktivität einer TiO₂-Suspension zum AP-Projekt "TiO₂-Pilotstudie A 1", Abschlussbericht zum FE 89.276/ 2012 der Bundesanstalt für Straßenwesen, Leverkusen, 2015
- SCHNEIDER, Chr.; TURHAN, S.; PELZER, M.; NIEDERAU, A.; RAU, M.; HÜFTLE, F.: Vergleich verschiedener Modellierungsprogramme zur Berechnung von Immissionen von Luftschadstoffen, Abschlussbericht zum FE 02.305/2009/ ERB der Bundesanstalt für Straßenwesen, Aachen, 2015

Literatur

- ACKERMANN-LIEBRICH, U.; LEUENBERGER, P.; SCHWARTZ, J.; SCHINDLER, C. M.; BOLOG-NINI, G.; BONGARD, J. P.; BRÄNDLI, O.; DOMENIGHETTI, G.; ELSASSER, S.; GRIZE, L.; KARRER, W.; KELLER, R.; KELLER-WOSSIDLO, H.; KÜNZLI, N.; MARTIN, B. W.; MEDICI, T. C.; PERRUCHOUD, A. P.; SCHÖNI, M. H.; TSCHOPP, J. M.; VILLIGER, B.; WÜTH-RICH, B.; ZELLWEGER, J. P.; ZEMP, E. and the Study on Air Pollution and Lung Diseases in Adults (SAPALDIA) Team: Lung Function and Long Term Exposure to Air Pollutants in Switzerland, American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, Vol 155, pp. 122-129, 1997
- ADACHI, K.; TAINOSHO, Y.: Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust, Environment International, 30, pp. 1009-1017, Elsevier, 2004
- Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften: Richtlinie 92/112/EWG des Rates über die Modalitäten zur Vereinheitlichung der Programme zur Verringerung und späteren Unterbindung der Verschmutzung durch Abfälle der Titandioxid-Industrie, Nr. L 409 vom 15.12.1992
- Amtsblatt der europäischen Union: Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24.11.2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung), 2010
- Amtsblatt der europäischen Union: Empfehlungen der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien, 2011/696/EU, 2011
- ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y.: Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, Science, Vol. 293, pp. 269-271, 2001
- BAHNEMANN, D.: Photocatalytic water treatment: solar energy applications, Solar Energy, Vol. 77, pp. 445-459, 2004
- BARMPAS, Ph.; MOUSSIOPOULOS, N.; VLAHO-COSTAS, C.: De-Pollution Tool & Integrated Economic Assessment, Work Package 7 PICADA Project, 2006
- BAUM, A.: Zunahme verkehrsbedingter NO₂-Belastungen an einem Autobahnstandort – Auswer-

tungen einer langjährigen Datenreihe an einem Autobahnstandort, Beitrag in: Neue Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität, VDI-Berichte 2040, Düsseldorf, 2008

- BAUR, X.; LATZA, U.: Bewertender Vergleich der aktuellen Empfehlungen zu den Luftqualitätsgrenzwerten NO₂, im Auftrag der Forschungsvereinigung Automobiltechnik e. V., 2008
- BEELDENS, A.: An environmental friendly solution for air purification and self-cleaning effect: the application of TiO_2 as photocatalyst in concrete, www.brrc.de
- BEELDENS, A.: Air Purification by Road Materials: Results of the Test Project in Antwerp, in: International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials – TDP 2007, RILEM Publications S.A.R.L., Bagneux – Frankreich, 2007
- BERNARD, B. K.; OSHEROFF, M. R.; HOFMANN, A.; MENNEAR, J. H.: Toxicology and Carcinogenesis Studies of Dietary Titanium Dioxide-coated Mica in Male and Female Fischer 344 Rats, Journal of Toxicology and Environmental Health, 29, pp. 417-429, Hemisphere Publishing Corporation, 1990
- BETTINI, S.; BOUTET-ROBINET, E.; CARTIER, C.; COMÉRA, C.; GAULTIER, E.; DUPUY, J.; NAUD, N.; TACHÉ, S.; GRYSAN, P.; REGUER, S.; THIERIET, N.; RÉFRÉGIERS, M.; THIAU-DIÈRE, D.; CRAVEDI, J.-P.; CARRIÈRE, M.; AUDINOT, J.-N.; PERRE, F. H.; GUZYLACK-PIRIOU, L.; HOUDEAU, E.: Food-grade TiO₂ impairs intestinal and systemic immune homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon, Scientific Reports 7, 40373: doi: 10.1038/ srep40373, 2017
- BISCHOFF, F.; BRYSON, G.: Tissue Reaction and Fate of Parenterally Administered Titanium Dioxide, Research Communications in Chemical Pathology and Pharmacology, Vol. 38, No. 2, 1982
- BLOH, J. Z.; WAGNER, S.; BAHNEMANN, D. W.; SCHEPER, T.; KASPER, C.: Untersuchungen zur Zytotoxizität von photokatalytisch aktiven Titandioxid-Nanopartikeln, Chemie Ingenieur Technik, 82, No. 3, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2010

- BLÖß, S.: TiO₂-Fotokatalysatoren und ihre Anwendungsmöglichkeiten – KRONOS vlp 7000, Verbraucherinformationen der Fa. KRONOS INTERNATIONAL, Inc., 2008
- BLÖß, S. P.; ELFENTHAL, L.: Doped Titanium Dioxide as a Photocatalyst for UV and Visible Light, in: International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials – TDP 2007, RILEM Publications S.A.R.L., Bagneux – Frankreich, 2007
- BÖCKMANN, J.; LAHL, H.; ECKERT, Th.; UNTER-HALT, B.: Titan-Blutspiegel vor und nach Belastungsversuchen mit Titandioxid, Pharmazie, 55, S. 140-143, 2000
- BÖHM, S.; BLUMENFELD, T.; ROTT, D.; GÜNTHER-PLÖNES, A.: Photokatalytisch wirkende Asphaltoberflächen, Asphalt, 4/2016, Stein-Verlag, Baden-Baden, 2016
- BOLTE, G.: Innovative building materials Reduction of air pollutants with TioCem®, BFT 01/2009, pp.4-13, 2009
- BOLTZE, M.; REUSSWIG, A.: Qualitätsmanagement für Lichtsignalanlagen, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Heft V128, NW-Verlag, Bremerhaven, 2005
- BOYLE, D.; AL-BAIRUTY, G. A.; HENRY, T. B.; HANDY, R. D.: Critical comparison of intravenous injection of TiO₂ nanoparticles with waterborne and dietary exposures concludes minimal environmentally-relevant toxicity in juvenile rainbow trout Oncorhynchus mykiss, Environmental Pollution 182, pp. 70-79, 2013
- BRAUN-FAHRLÄNDER, C.; VUILLE, J. C.; SENN-HAUSER, F. H.; NEU, U.; KÜNZLE, T.; GRIZE, L.; GASSNER, M.; MINDER, C.; SCHINDLER, C.; VARONIER, H. S.; WÜTHRICH, B. and the SCARPOL Team: Respiratory Health and Long-term Exposure to Air Pollutants in Swiss Schoolchildren, American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, Volume 55, pp. 1042-1049, 1997
- BRILON, W.; WIETHOLT, T.; WU, N.: Kriterien für die Einsatzbereiche von Grünen Wellen und verkehrsabhängigen Steuerungen, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Heft V 163, NW-Verlag, Bremerhaven, 2007
- Bundesanstalt für Straßenwesen: Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für

Ingenieurbauten ZTV-Ing, Stand 01/03, Bergisch Gladbach, 2003

- Bundesanstalt f
 ür Stra
 ßenwesen: Nanotechnologie zur Luftreinhaltung – Umweltfreundlicher Straßenbelag, BASt aktuell, 1/2014, Bergisch Gladbach, 2014
- Bundesgesetzblatt: Zweiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (22. BImSchV) vom 11. September 2002, BGBI, Jahrgang 2002, Teil I, Nr. 66, 2002
- Bundesgesetzblatt: Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen – 39.
 BImSchV) vom 2. August 2010, BGBI, Jahrgang 2010, Teil I. Nr. 40, 2010
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Luftbelastung durch Stickstoffoxide in Deutschland – Eine Zusammenstellung des BMU zu Emissionen, Luftqualität, Ursachen, Hintergrundpapier des BMU, Referat IG I 3 – Gebietsbezogene Luftreinhaltung, Bonn, 2006
- BUNDSCHUH, M.; SEITZ, F.; ROSENFELDT, R. R.; SCHULZ, R.: Titanium Dioxide Nanoparticles Increase Sensitivity in the Next Generation of the Water Flea Daphnia Magna, PLoS ONE 7(11): e48956. Doi: 10.1371/journal.pone.00489 56, 2012
- CAI, R.; KUBOTA, Y.; SHUIN, T.; SAKAI, H.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.: Induction of Cytoxicitity by Photoexcited TiO₂ Particles, Cancer Research, 52, pp. 2346-2348, 1992
- DABRUNZ, A.; DUESTER, L.; PRASSE, C.; SEITZ,
 F.; ROSENFELDT, R.; SCHILDE, C.; SCHAU-MANN, G. E.; SCHULZ, R.: Biological Surface Coating and Molting Inhibition as Mechanisms of TiO₂ Nanoparticle Toxicity in Daphnia magna, PLoS ONE 6(5): e20112. doi: 10.1371/journal. pone.0020112, 2011
- DIJKEMA, M. B. A.; van der ZEE, S. C.; BRUNE-KREEF, B.; van STRIEN, R. T.: Air quality effects of an urban highway speed limit reduction, Atmospheric Environment, 42 (2008), pp. 9098-9105
- DILLERT, R.; SIEMON, U.; BAHNEMANN, D.: Photokatalytische Desinfektion eines kommuna-

len Abwassers, Chemie Ingenieur Technik, Nr. 70, S. 308-310, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998

- DIN EN ISO 10534-2: Bauakustik Bestimmung des Schallabsorptionsgrades und der Impedanz in Impedanzrohren – Teil 2: Verfahren mit Übertragungsfunktion, 2001
- DIN EN 13036-4: Oberflächeneigenschaften von Straßen und Flugplätzen – Prüfverfahren, Teil 4: Verfahren zur Messung der Griffigkeit von Oberflächen: Der Pendeltest, 2003
- DIN EN 1339: Platten aus Beton Anforderungen und Prüfverfahren, 2003
- DIN EN 13528-3: Außenluftqualität Passivsammler zur Bestimmung der Konzentration von Gasen und Dämpfen – Teil 3: Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung, 2003
- DIN EN 1793-1: Lärmschutzeinrichtungen an Straßen-Prüfverfahren zur Bestimmung der akustischen Eigenschaften – Teil 1: Produktspezifische Merkmale der Schallabsorption, 1997
- DIN EN ISO 354:2003-12: Akustik-Messung der Schallabsorption in Hallräumen, 2003
- DÜNNEBEIL, F.; LAMBRECHT, U.: Ursachen hoher verkehrsbedingter Stickstoffoxid-Immissionen – Eine Analyse an einer Autobahn-Messstelle, Kurzstudie im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Heidelberg, 2005
- EIKMANN, T.: Auswirkungen von Schadstoffen auf die menschliche Gesundheit – Feinstaub & Stickoxide, Vortrag anlässlich der Fachtagung "Luftqualität an Straßen" in der Bundesanstalt für Straßenwesen am 5. und 6. März 2008, Bergisch Gladbach, 2008. Vortragsfolien unter: http://www.bast.de/cln_016/nn_42642/DE/Publi kationen/Downloads/unterseiten/luftqualit_C3_ A4t.html
- EUROVIA: Photokatalytische Straßenbeläge: Stickoxide reduzieren mit NOXEPUR®, viafocus, Technische Informationen der EUROVIA, Ausgabe 40/2013, 2013
- EXNER, K.: Bewitterung von Kalk- und Zementmörteln mit CO₂, SO₂ und NO_x, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, 2000

- Fachgespräch: Unerwartet geringe Abnahme bzw. Zunahme der NO₂-Belastung, im Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn, 15.09.2005
- FARIA, M.; NAVAS, J. M.; SOARES, A. M. V. M.; BARATA, C.: Oxidative stress effects of titanium dioxide nanoparticle aggregates in zebrafish embryos, Science of the Total Environment 470-471, pp. 379-389, 2014
- FERIN, J.: Papain-Induced Emphysema and the Elimination of TiO₂ Particulates from the Lungs, American Industrial Hygiene Association Journal, March, 1971.American Industrial Hygiene Association Journal, March, 1971
- Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V. (FGSV): Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB 04), Köln, 2004
- Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V. (FGSV): Technische Prüfvorschriften für Griffigkeitsmessungen im Straßenbau, Teil: Messverfahren SRT (TP Griff-StB (SRT)), Ausgabe 2004, Köln, 2004
- Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V. (FGSV): Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für die Ausführung von Lärmschutzwänden an Straßen ZTV-Lsw 06, Ausgabe 2006, Köln, 2006
- Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V. (FGSV): Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton (ZTV Beton-StB 07), Ausgabe 2007, Köln; 2008
- FINCH, G. L.; McNEILL, K. L.; HAYES, T. L.; FISHER, G. L.: In Vitro Interactions between Pulmonary Macrophages and Respirable Particles, Environmental Research 44, pp. 241-253, 1987
- FISCHER, G.; FROHNE, T.; GERHARZ, L.; HILDE-BRANDT, M.; KLEMM, O.; MILDENBERGER, K.; NORDING, C.; REHBERGER, I.; SCHIF-FER, M.; VOULKOUDIS, C. S.: Veränderungen des NO/NO₂-Verhältnisses in Nordrhein-Westfalen (1984 – 2004) und mögliche Ursachen, in Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, Zeitschrift für Umweltchemie und

Ökotoxikologie UWSF – Z Umweltchem Ökotox, 18 (3), S. 155-163, 2006

- FORSBERG, B.; STJERNBERG, N.; WALL, S.: Prevalence of respiratory and hyperreactivity symptoms in relation to levels of criteria air pollutants in Sweden, European Journal of Public Health, Volume 7, Number 3, pp. 291-296, 1997
- FRIEDRICH, U.; SCHLEGEL, H.: Auswirkung einer Sperrung einer Hauptverkehrsstraße auf die Luftqualitätssituation, Immissionsschutz, Heft 3/2006, Erich-Schmidt-Verlag, S. 108-111, 2006
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A.: TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, Surface Science Reports, 63 (2008), pp. 515-582, 2008
- GALINDO, T. P. S.; PEREIRA, R.; FREITAS, A. C.;
 SANTOS-ROCHA, T. A. P.; RASTEIRO, M. G.;
 ANTUNES, F.; RODRIGUES, D.; SOARES, A. M. V. M.; GONÇALVES, F.; DUARTE, A. C.;
 LOPES, I.: Toxicity of arganic and inorganic nanoparticles to four species of white-rot fungi,
 Science of the Total Environment 458-460, pp. 290-297, 2013
- GALLUS, M.; AKYLAS, V.; BARMPAS, F.; BEELDENS, A.; BOONEN, E.; BORÉAVE, A.; CAZAUNAU, M.; CHEN, H.; DAËLE, V.; DOUSSIN, J. F.; DUPART, Y.; GAIMOZ, C.; GEORGE, C.; GROSSELIN, B.; HERRMANN, H.; IFANG, S.; KURTENBACH, R.; MAILLE, M.; MELLOUKI, A.; MIET, K.; MOTHES, F.; MOUSSIOPOULOS, N.; POULIN, L.; RABE, R.; ZAPF, P.; KLEFFMANN, J.: Photocatalytic depollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results, Building and Environment 84, pp. 125-133, 2015
- GERHARDT, L.-C.; JELL, G. M. R.; BOCCACCINI, A. R.: Titanium dioxide (TiO₂) nanopraticles filled poly(D,L lactid acid) (PDLLA) matrix composites for bone tissue engineering, Journal of Material Science, Mater Med (2007), 18:1287-1298, doi: 10.1007/s10856-006-0062-5, Springer Science+ Business Media, 2007
- GERTHSEN, C.; VOGEL, H.: Physik, 17. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- GIANNATTASIO, A.: A new Antismog Technology to Transform Roads into a Purifier of Polluted Air,

Artikel auf der Webpage des World Highways-Magazins, 2008

- GIETL, J. K.; LAWRENCE, R.; THORPE, A. J.; HARRISON, R. M.: Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road, Atmospheric Environment, 44, pp. 141-146, Elsevier, 2010
- GILBERT, N. L.; GOLDBERG, M. S.; BROOK, J. R.; JERRETT, M.: The influence of highway traffic on ambient nitrogen dioxide concentrations beyond the mimmediate vicinity of highways, Atmospheric Environment 41 (2007), pp. 2670-2673, 2007
- GMBI Gemeinsamen Ministerialblatt, Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS): Technische Regeln für Gefahrstoffe, Arbeitsplatzgrenzwerte, TRGS 900, Ausgabe Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2016 Nr. 45 S. 886-889 (v. 4.11.2016), 2016
- GOBRECHT, H.: Bergmann-Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 1, 9. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1975
- GPN GMBH: GPN-Photokatalysetechnik für Betonpflastersteine und Baustoffprodukte, Verbraucherinformation der Fa. GPN GmbH, 2008
- GRAHL, S.; SANDER, G.: Ausstattung von Anschlussstellen mit dynamischen Wegweisern mit integrierter Stauinformation – dWiSta, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Heft V 162, NW-Verlag, Bremerhaven, 2007
- GRINESKI, S. E.; STANISWALIS, J. G.; PENG, Y.; ATKINSON-PALOMBO, C.: Children's asthma hospitalizations and relative risk due to nitrogen dioxide (NO₂): Effect modification by race, ethnicity, and insurance status, Env. Res. (2009), doi: 10.1016/j.envres.2009.10.012, Elsevier-Verlag, 2009
- GUERRINI, G. L.: PECCATI, E.: Photocatalytic Cementitious Roads for Depollution, in: International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials – TDP 2007, RILEM Publications S.A. R.L., Bagneux – Frankreich, 2007
- GUERRINI, G. L.: Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO_x monitoring results, Construction and Building Materials 27, pp. 165-175, 2012

- HANNAH, W.; THOMPSON, P. B.: Nanotechnology, risk and the environment: a review, Journal of Environmental Monitoring, Vol. 10, pp. 291-300, 2008
- HASHIMOTO, K.: TiO₂ Photocatalysts Towards Novel Building Materials, in: International RILRM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials – TDP 2007, RILEM Publications S.A.R.L., Bagneux – Frankreich, 2007
- HOLGATE, S. T. (Ed.); SAMET, J. M. (Ed.); KOREN, H. S. (Ed.); MAYNARD, R. L. (Ed.): Air Pollution and Health, Academic Press, London, 1999
- HOLZBAUR, U.; KOLB, M.; ROßWAG, H. (Hrsg.): Umwelttechnik und Umweltmanagement, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, 1996
- HÜBEN, M.: Wirksamkeit des photokatalytischen Stickoxid-Abbaus an beschichteten Bauwerks-Prüfkörpern, Schlussbericht zum FE 07.241/ 2011/LRB der Bundesanstalt für Straßenwesen, Schmallenberg, 2017
- HÜLSEWIG, A.: Untersuchungen zur Depositionsgeschwindigkeit von NO, Schlussbericht zum FE 89.282/2013 der Bundesanstalt für Straßenwesen, Hannover, 2013
- HUND-RINKE, K.; SCHLICH, K.; WENZEL, A.: TiO₂ nanoparticles – Relationship between dispersion preparation method and ecotoxicity in the algal growth test, Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 22, pp. 517-528, doi: 10.1007/ s12302-010-0147-0, 2010.
- HUNGER, M.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, J.: Photocatalysis applied to concrete products, ZKG International, No. 10-2008 (Volume 61), 2008
- HÜSKEN, G.; HUNGER, M, BROUWERS, J.: Comparative study on air-purifying concrete products, BFT INTERNATIONAL Betonwerk + Fertigteil-Technik, Heft 04/2008, pp. 12-18, 2008.
- HÜSKEN, G.; HUNGER, M, BROUWERS, J.: Photocatalysis applied to concrete products – Part 2: Influencing factors and products performance, ZKG International Zement Kalk Gips, Heft 10/2008, pp. 76-84, 2008

- IIJIMA, A.; SATO, K.; YANO, K.; TAGO, H.; KATO, M.; KIMURA, H.; FURUTA, N.: Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter, Atmospheric Environment, 41, pp. 4908-4919, 2007
- IRIE, H.; WATANABE, Y.; HASHIMOTO, K.: Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO₂-xNx Powders, Journal of Physical Chemistry, B 2003, 107, pp. 5483-5486, 2003
- IRIE, H.; WATANABE, Y.; HASHIMOTO, K.: Carbon doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst, Chemistry Letters, Vol. 32, No.8, pp. 772-773, 2003 ii
- IRIE, H.; WASHIZUKA, S.; WATANABE, Y.; KAKO, T.; HASHIMOTO, K.: Photoinduced Hydrophilic and Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO₂ Films, Journal of Electrochemical Society, 152 (11), pp. E351-E356, 2005
- ISO 22197-1: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials – Part 1: Removal of nitric oxide, 2007
- JACOBASCH, C.; VÖLKER, C.; GIEBNER, S.; VÖLKER, J.; ALSENZ, H.; POTOURIDIS, T.; HEIDENREICH, H.; KAYSER, G.; OEHLMANN, J.; OETKEN, M.: Long-term effects of nanoscaled titanium dioxide on the cladoceran Daphnia magna over six generations, Environmental Pollution, 186, pp. 180-186, 2014
- JACOBI, S.: NO₂-Reduzierung durch photokatalytisch wirksame Oberflächen? Modellversuch Fulda, Jahresbericht 2012 des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, S. 59-66, 2012
- JIANG, W.; KIM, B.; RUTKA, J. T.; CHAN, W. C. W.: Advances and challenges of nanotechnologybased drug delivery systems, Expert Opinion of Drug Delivery, Vol. 4 (6), pp. 621-633, 2007
- KALČÍKOVÁ, G.; ENGLERT, D.; ROSENFELDT, R. R.; SEITZ, F.; SCHULZ, R.: Combined effect of UV-irradiation and TiO₂-nanoparticles on the predator-prey interaction of gammarids and mayfly nymphs, Environmental Pollution 186, pp. 136-140, 2014

- KLEFFMANN, J.; KURTENBACH, R. und WIESEN, P.: Untersuchung des Abbauverhaltens atmosphärischer Spurenstoffe durch TiO₂-dotierte Gebäudefarben (StoPhotosan NO_x), Kurzfassung des Abschlussberichtes, 2008
- KOSCHEL, H.: Technologischer Wandel in der Titandioxid-Industrie: Eine empirische Untersuchung der Folgewirkungen von Umweltgesetzen, Diskussionsschriften der Universität Heidelberg, Nr. 210, 1994
- Kraftfahrtbundesamt: http://www.kba.de/cln_031/nn _124384/DE/Presse/PressemitteilungenStatisti ken/2001__2005/2001/Bestand__Kfz/Bestand __Kfz__2001__pdf,templateId=raw,property= publicationFile.pdf/Bestand_Kfz_2001_pdf.pdf, 2001
- Kraftfahrtbundesamt: http://www.kba.de/DE/Statis tik/Fahrzeuge/Bestand/b_jahresbilanz.html?nn =644526, 2016
- KRONOS INTERNATIONAL, Inc.: Von Schwarz nach Weiß – der erste Kontakt mit dem weißen Pulver – Allgemeine Informationen zu Titandioxid-Pigmenten, Verbraucherinformation, 2005
- KÜHNE, J.-V. und NICOLAI, J.: Einsatz von Titandioxid zur Reduzierung der Stickoxidbelastung an Straßen – Erfassung von Nitratgehalten, Schlussbericht zum FE 02.288/2007/LRB der Bundesanstalt für Straßenwesen, Dresden, 2014
- LAMBRECHT, U.; HÖPFNER, U.; BORKEN, J.; VOß, J.-U.; BOEHNKE, A.; MANGELSDORF, I.; HEINRICH, U.; SCHNEIDER, K.; ROLLER, M.: Immissionsnaher Risikovergleich von Dieselund Ottoabgasen – Auswirkung zukünftiger Emissionsgrenzwerte auf die Luftqualität und die Gesundheit, UBA-FB 99-033/ANH, Berlin 1999
- LANONE, S.; ROGERIUEX, F.; GEYS, J.; DUPONT, A.; MAILLOT-MARECHAL, E.; BOCZKOWSKI, J.; LACROIX, G.; HOET, P.: Comparative toxicity of 24 manufactured nanoparticles in human alveaolar epithelial and macrophage cell lines, Particle and Fibre Toxicology 2009, 6:14, doi: 10.1186/1743.8977-6-14, 2009
- LEE, K. P.; TROCHIMOWICZ, H. J.; REINHARDT, C. F.: Pulmonary Response of Rats Exposed to Titanium Dioxide (TiO₂) by Inhalation for Two

Years, Toxicology and Applied Pharmacology 79, pp. 179-192, 1985

- LEMKE, K.: Standstreifenfreigabe Sicherheitswirkung von Umnutzungsmaßnahmen, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Heft V 153, NW-Verlag, 2007
- LEVY, J.; BAXTER, L.; CLOUGHERTY, J.: The air quality impacts of road closures associated with the 2004 Democratic National Convention in Boston, Environmental Health: A Global Access Science Source, 5:16, 2006
- LÖTSCHER, H.; BÖHLER, P.; THUDIUM, J.; BRO-DER, B.; SEMMLER, M.: Auswirkungen der Verkehrsverlagerung auf die Luftbelastung entlang den Alpentransitachsen A 2 und A 3/A 13, Kurzbericht der Kantonalen Umweltschutzämter Graubünden, Tirol und Uri sowie OSTLUFT und BAFU, 2006
- LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: Überprüfung der katalytischen Wirksamkeit von speziellen Wandfarben der Fa. Sto zur Reduktion von Stickoxiden, LUBW-Bericht Nr. 143-06/06, 2006
- LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: Überprüfung der photokatalytischen Wirksamkeit von speziellen Dispersionsfarben der Fa. Sto AG zur Reduktion von Stickoxiden, LUBW-Bericht Nr. 143-05/07, 2007
- MÄÄTTÄ, K. and ARSTILA, A. U.: Pulmonary Deposits of Titanium Dioxide in Cytologic and Lung Biopsy Specimens, Laboratory Investigation, Vol. 33, No.3, pp.342-346, 1975
- MANZO, S.; MIGLIETTA, M. L.; RAMETTA, G.; BUONO, S.; di FRANCIA, G.: Toxic effects of ZnO nanoparticles towards marine algae Dunaliella tertiolecta, Science of the Total Environment 445-446, pp. 371-376, 2013
- McCONNELL, R.; BERHANE, K.; GILLILAND, F.; LONDON, S. J.; VORA, H.; AVOL, E.; GAUDER-MANN, W. J.; MARGOLIS, H. G.; LURMANN, F.; THOMAS, D. C.; PETERS, J. M.: Air Pollution and Bronchitic Symptoms in Southern California Children with Asthma, Environmental Health Perspectives, Volume 107, Number 9, pp.757-760, 1999
- MEARASHI, M.; MORIYA S.: Bericht (II) zur Untersuchung der Anwendung von Materialien

zur Verringerung von NO_x, bei denen ein Photokatalysator verwendet wird, Unterlagen des Public Works Research Institute Nr. 3886 (Deutsche Übersetzung, Original in Japanisch), 2003

- MORAN, C. A.; MULLICK, F. G.; ISHAK, K. G.; JOHNSON, F. B.; HUMMER, W. B.: Identification of Titanium in Human Tissues: Probable Role in Pathologic Processes, Human Pathology, Volume 22, Number 5, pp.450-454, 1991
- NADICO, Ltd.: Die Kraft von Licht & Sauerstoff, Verbraucherinformation der Fa. NADICO
- NAKAGAWA, Y.; WAKURI, S.; SAKAMOTO, K.; TANAKA, N.: The photogenotoxicity of Titanium Dioxide Particles, Mutation Research, Vol. 394, pp. 125-132, 1997
- NANOHOUSE-Partners (Projectcoordination: Luana Golanski, Alternative Energies and Atomic Energy Commission CEA): NanoHOUSE – Cycle of Nanoparticle-based Products used in House Coatings, Project Final Report – Final publishable summary, downloadbar unter: http:// cordis.europa.eu/result/rcn/89950_de.html, 2013
- National Cancer Institute: Bioassay of Titanium Dioxide for Possible Carcinogenicity, Carcinogenesis Technical Report Series, No. 97, 1979
- NAVARRO, E.; BAUN, A.; BEHRA, R.; HARTMANN, N. B.; FILSER, J.; MIAO, A.-J.; QUIGG, A.; SANTSCHI, P. H.; SIGG, L.: Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi, Ecotoxicology, Vol. 17, pp. 372-386, 2008
- NEUNHÄUSERER, L.; DIEGMANN, V.: Numerische Simulation der Stickoxidminderung durch photokatalytische Oberflächen an Verkehrswegen, Schlussbericht zum FE 89.234/2009/AP der Bundesanstalt für Straßenwesen, Freiburg, 2010
- NITSCHE, R.: Etablierung eines Systems zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Titandioxid und der damit verbundenen antimikrobiellen Wirkung, Baccalaureatarbeit an der TU Dresden, 2005
- NÜDLING; FRAUNHOFER (F.C. Nüdling Betonelemente GmbH + Co. KG und des Fraunhofer Instituts für Molekularbiologie und Angewandte

Oekologie): Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytische Pflaster, Abschlussbericht, Förderkennzeichen AZ 25306-31, gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), Januar 2010

- OLDE KALTER, M. J. P.; van BEEK, P.; STEMER-DING, P. T.: Reducing Speed Limits on Highways: Dutch Experiences and Impact on Air Pollution, Noise-Level, Traffic Safety and Traffic Flow, Paper bei der European Transport Conference 2007, ETC Proceedings, 2007
- ÖTTL, D.: Berechnung der Auswirkungen einer Geschwindigkeitsbeschränkung für Pkw bzw. eines Nachtfahrverbots für Lkw auf der A 10 auf die lokale Luftgüte, Bericht für das Amt der Salzburger Landesregierung, Abteilung Umweltschutz, 2004
- PAETZOLD, O.-H.: In-vitro-Untersuchungen über die Wirkung von Zinkoxid und Titandioxid auf Dermatophyten, mykosen 27 (6), pp. 284-289, Grosse Verlage, Berlin, 1984
- PETERS, J. M.; AVOL, E.; GAUDERMANN, J.;
 LINN, W. S.; NAVIDI, W.; LONDON, S. J.;
 MARGOLIS, H.; RAPPAPORT, E.; VORA, H.;
 GONG, Jr. H.; THOMAS, D. C.: A Study of
 Twelve Southern California Communities with
 Differing Levels and Types of Air Pollution II.
 Effects on Pulmonary Function, American
 Journal of Respiratory and Critical Care
 Medicine, Vol. 159, pp. 768-775, 1999
- PFLAUMENBAUM, W., Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. DGUV (Hrsg.): Gefahrstoffliste 2016 – Gefahrstoffe am Arbeitsplatz, IFA-Report 1/2016, Berlin, 2016
- PICADA: Innovative Facade Coatings with Desoiling and De-polluting properties, Official presentation of the PICADA-Project, 2006
- RAUPACH, M.; SCHULTE HOLTHAUSEN, R.: Prüfung möglicher Einflüsse von Titandioxidbeschichtungen auf Betonoberflächen, Schlussbericht zum FE 89.241/2009/AP der Bundesanstalt für Straßenwesen, Aachen, 2014
- RAUTERBERG-WULFF, A.: Advantages of an Integrated Air Quality and Noise Abatement Plan and its Implementation – Experiences from Berlin, Presentation at PRONET – Pollution Reduction Options Network, Workshop 2, Stockholm, 16th & 17th June 2008

- RENTSCHLER, T.: Schützende Schichten, 10. DAfP Symposium "Farbstoffe und Licht im täglichen Leben", 1. & 2. Juli 2005
- RICHARDS, R. J.; WHITE, L. R.; EIKNES, K. B.: Biological reactivity of different crystalline forms of titanium dioxide in vitro and in vivo, Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, Vol. 11, pp. 317-320, 1985
- RICKMEYER, C.: Penetrationseigenschaften von beschichtetem mikrofeinem Titandioxid, Dissertation, vorgelegt der Medizinischen Fakultät Charité der Humboldt-Universität zu Berlin, 2002
- RODE, L. E.; OPHUS, E. M.; GYLSETH, B.: Massive Pulmonary Deposition of Rutile after Titanium Dioxide Exposure, Acta Pathologica et Microbiologica Scandinavia Section A, Vol. 89, pp.455-461, 1981
- SAKTHIVEL, S.; KISCH, H.: Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide, ChemPhysChem 2003, 4, pp.487-490, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003
- SAKTHIVEL, S.; KISCH, H.: Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide, Angewandte Chemie Int. Ed. 2003, 42, pp. 4908-4911, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003 ii
- SCHAPIRA, R. M.; GHIO, A. J.; EFFROS, R. M.; MORRISEY, J.; ALMAGRO, U. A.; DAWSON, C. A.; HACKER, A. D.: Hydroxyl Radical Production and Lung Injury in the Rat following Silica or Titanium Dioxide Instillation In Vivo, American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology, Vol. 12, pp. 220-226, 1995
- SCHEIDT, C.; BLÖß, S. P.; AMRHEIN, K.: Projektbegleitende Untersuchungen zur Auslagerung von Prüfkörpern und deren Analyse auf die Entwicklung der photokatalytischen Aktivität einer TiO₂-Suspension zum AP-Projekt "TiO₂-Pilotstudie A 1", Abschlussbericht zum FE 89.276/2012 der Bundesanstalt für Straßenwesen, Leverkusen, 2015
- SCHINDLER, C.; ACKERMANN-LIEBRICH, U.; LEUENBERGER, P.; MONN, C.; RAPP, R.; BOLOGNINI, G.; BONGARD, J. P.; BRÄNDLI, O.; DOMENIGHETTI, G.; KARRER, W.; KELLER, R.; MEDICI, T. G.; PERRUCHOUD, A. P.; SCHÖNI, M. H.; TSCHOPP, J.-M.; VILLIGER,

B.; ZELLWEGER, J.-P. and the SAPALDIA-Team: Associations between Lung Function and Estimated Average Exposure to NO_2 in Eight Areas of Switzerland, Epidemiology, Volume 9, Number 4, pp. 405-411, 1998

- SCHNEIDER, Chr.; TURHAN, S.; PELZER, M.; NIEDERAU, A.; RAU, M.; HÜFTLE, F.: Vergleich verschiedener Modellierungsprogramme zur Berechnung von Immissionen von Luftschadstoffen, Abschlussbericht zum FE 02.305/2009/ ERB der Bundesanstalt für Straßenwesen, Aachen, 2015
- SCHOLZ, W.; HOLST, J.: Wirkung einer ganztägigen Straßensperrung anlässlich der Tour de France auf die Konzentrationen von PM₁₀, NO/ NO₂ und CO an der Verkehrsmessstation Karlsruhe, Immissionsschutz, Heft 4/2007, Erich-Schmidt-Verlag, pp. 165-168, 2007
- SHIMA, M.; ADACHI, M.: Effect of outdoor and indoor nitrogen dioxide on respiratory symptoms in schoolchildren, International Journal of Epidemiology, Vol. 29, pp. 862-870, 2000
- SØRENSEN, P. B.; THOMSEN, M.; ASSMUTH, T.; GRIEGER, K. D.; BAUN, A.: Conscious worst case definition for risk assessment, part I: A knowledge mapping approach for defining most critical risk factors in integrative risk management of chemicals and nanomaterials, Science oft he Total Environment (2009), doi: 10.1016/j.sito tenv.2009.11.010, Elsevier-Verlag, 2009
- TELEDYNE Advanced Pollution Instrumentation: Operation Manual Model T200 Nitrogen Oxide Analyzer, Teledyne Advanced Pollution Instrumentation, San Diego, CA, USA, 2010
- The photopaq team and KLEFFMANN, J.: Can photocatalysis help to improve urban air quality? Results from the LIFE+-Project PhotoPAQ, Tagungsband "Kolloquium Luftqualität an Straßen 2015", 04.+05. März 2015, Bergisch Gladbach, 2015
- TISCHER, W.: AirClean® Beton-Pflasterstein zur Unterstützung des Abbaus von Luftschadstoffen, Präsentation vom 17.03.2010
- TP Griff-StB (SKM): Seitenkraftmessverfahren; Technische Prüfvorschriften für Griffigkeitsmessungen im Straßenbau, Teil: Seitenkraftmessverfahren

- TRIBIUS, S.: Die photokatalytische Wirkung von Titandioxid (TiO₂) auf menschliche Fibroblasten und Keratinozyten in vitro, Dissertation an der Medizinischen Fakultät der Humboldt-Universität, Berlin, 1999
- UCHINO, T.; TOKUNAGA, H.; ANDO, M.; UTSUMI, H.: Quantitative determination of OH radical generation and its cytotoxicity induced by TiO₂-UVA treatment, Toxicology in Vitro 16 (2002), pp. 629-635, Pergamon-Verlag, 2002
- Umweltbundesamt: Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen 1990 – 2006, 2008
- Umweltbundesamt: Nanotechnik für Mensch und Umwelt – Chancen fördern und Risiken mindern, 2009
- Umweltbundesamt: Emissionen versauernder und eutrophierender Stoffe, online unter: https:// www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/ luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/emis sionen-versauernder-eutrophierender-stoffe# textpart-1, eingestellt am 20.06.2016
- Universität Eindhoven: Road surface purifies air by removing nitrogen oxides (NO_x), Pressemitteilung vom 05. Juli 2010
- U.S.EPA: NO_x How nitrogen oxides affect the way we live and breathe, Verbraucherinformation der U.S. Environmental Protection Agency, EPA-456/F-98-005, 1998
- VENTURINI, L. and BACCHI, M.: Research, Design and Development of a Photocatalytic Asphalt Pavement, Proceedings of 2nd International Conference on Environmentally Friendly Roads: Enviroad 2009, Warschau, Polen, 2009
- VEVERS, W. F. and JHA, A. N.: Genotoxic and cytotoxic potenzial of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on fish cells in vitro, Ecotoxicology, 17, pp. 410-420, doi: 10.1007/s10646-008-0226-9, Springer Verlag, 2008
- VÖLKER, C.: Giftige Zwerge in der Umwelt? Über Wirkungen von Nanomaterialien in aquatischen Ökosystemen, Forschung Frankfurt 1/2011, pp. 50-52, 2011
- WAGNER, S.; MÜNZER, S.; BEHRENS, P.; SCHEPER, T.; BAHNEMANN, D.; KASPER, C.: Cytotoxicity of Titanium and Silicon Dioxide Nanoparticles, Journal of Physics: Conference

Series 170 (2009) 012022, dor: 10.1088/1742-6596/170/1/012022, IOP Publishing, 2009

- WANG, D.; HÜBEN, M.; OESER, M.; STEINAUER,
 B.: Umweltfreundlicher Straßenbelag mit photokatalytischem Stickstoffdioxidabbau, Bautechnik, 91 (2014), Heft 10, S. 720-727, Ernts & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH & Co. KG, Berlin, 2014
- WAMER, W. G.; YIN, J.-J.; WEI, R. R.: Oxidative Damage ti Nucleic Acids Photosensitized by Titanium Dioxide, Free, Radical Biology & Medicine, Vo. 23, No. 6, pp. 851-858, 1997
- WEICHART, G.: Verschmutzung der Nordsee, Naturwissenschaften 60, S. 469-472, Springer-Verlag, 1973
- WEICHART, G.: Untersuchungen über die Verdünnung von Abwässern aus der Titandioxid-Produktion bei Einleitung in das Schraubenwasser eines Schiffes, Deutsche Hydrografische Zeitschrift, Jg. 30, Heft 2, S. 37-50, 1977
- WHO: Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Report on a WHO Working Group, Bonn, 2003
- WINKLER, J.: Titandioxid, Vincentz Network, Hannover, 2003
- XU, Z.; LIN, X.-W.; MA, Y.-S.; GAO, H.-W.: Interaction of nano-TiO₂ with lysozyme: insights into the enzyme toyicity of nanosized particles, Environmental Science Pollution Research (2010), 17, pp. 798-806, doi: 10.1007/s11356-009-0153-1, Springer-Verlag, 2009
- ZEMP, E.; ELSASSER, S.; SCHINDLER, C.; KÜNZLI, N.; PERRUCHOUD, A. P.; DOMENI-GHETTI, G.; MEDICI, T.; ACKERMANN-LIEBRICH, U.; LEUENBERGER, P.; MONN, C.; BOLOGNINI, G.; BONGARD, J.-P.; BRÄNDLI, O.; KARRER, W.; KELLER, R.; SCHÖNI, M. H.; TSCHOPP, J.-M.; VILLIGER, B.; ZELLWEGER, J.-P. and the SAPALDIA-Team: Long-Term Ambient Air Pollution and Respiratory Symptoms in Adults (SPALDIA Study), American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, Vol. 159, pp. 1257-1266, 1999
- ZHENG, L.; HONG, F. S.; LU, S. P.; LIU, C.: Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally and growth aged seeds of spinach, Biological Trace Elements Research, Vol. 104, pp. 83-91, 2005

ZITTING, A.; SKYTTÄ, E.: Biological Activity if Titanium Dioxide, International Archives of Occupational and Environmental Health, Vol. 43, pp. 93-97, 1979

Bilder

- Bild 1.1: Darstellung des Bildungsmechanismus von bodennahem Ozon durch die Ozon-vorläufersubstanz Stickstoffdioxid. NO₂ wird unter Einwirkung kurzwelliger UV-Strahlung (hv) in NO und O zerlegt (I). O verbindet sich unter Mitwirkung eines Stoßpartners mit O₂ zu O₃ (II). Der Stoßpartner ist wichtig, um die Energie abzuführen, da das O₃ andernfalls direkt wieder in O und O₂ zerfallen würde. Das O₃ verbindet sich mit NO und wird umgewandelt zu O₂ und NO₂ (III). Der Kreislauf beginnt wieder mit NO₂ und Strahlung
- Bild 1.2: Wochengang der NO-Konzentration im Sommerquartal 2005 (graue Kurve) und in der Tour-Woche 2005 (rote Kurve). Der Tag der Straßensperrung ist eingerahmt [aus: SCHOLZ und HOLST, 2007]
- Bild 1.3: Wochengang der NO₂-Konzentration im Sommerquartal 2005 (helle Kurve) und in der Tour-Woche 2005 (dunkle Kurve).
 Der Tag der Straßensperrung ist eingerahmt [aus: SCHOLZ und HOLST, 2007]
- Bild 1.4: Ab- und Zunahmen der NO₂-Konzentration während des Nationalkonvents im Vergleich zu den Wochen vorher und nachher [aus: Levy et al., 2006]. (Symbole: siehe Erläuterungskästchen)
- Bild 1.5: NO_x-Konzentration und Verkehrsmenge des Schwerverkehrs an der Messstation Mesocco an der A 13 vor, während und nach der Sperrung der A 2 [aus: LÖT-SCHER et al., 2006]
- Bild 1.6: Funktionsweise einer photokatalytischen TiO₂-Oberfläche bei der Anwendung an einer Lärmschutzwand (rote Punkte: Stickoxide, grüne Punkte: Nitrat)
- Bild 2.1: Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Feststoff und aus der Größe des Kontaktwinkels resultierende Eigenschaft der Oberfläche des Feststoffes

- Bild 2.2: Schematische Darstellung der photokatalytischen Wirkung eines Halbleiters
- Bild 3.1: Beschichtung der Lärmschutzwand-Prüfkörper
- Bild 3.2: Beispiel einer Ausführung für eine Prüfeinrichtung (aus: DIN EN ISO 10534-2:2001)
- Bild 3.3: Ergebnisse der Impedanzrohrmessungen der ersten Untersuchungseinheit
- Bild 3.4: Ergebnisse der Impedanzrohrmessungen der zweiten Untersuchungseinheit, erste Marge (Suspension A 1)
- Bild 3.5: Ergebnisse der Impedanzrohrmessungen der zweiten Untersuchungseinheit, zweite Marge (Fassadenfarben)
- Bild 3.6: Hohlraumgehalte der Prüfkörper der ersten Untersuchungseinheit. Diese wurden nach den Impedanzrohrmessungen bestimmt
- Bild 3.7: Hohlraumgehalte der Prüfkörper der zweiten Untersuchungseinheit, die für die Impedanzrohrmessungen bestimmt waren
- Bild 3.8: Einer der beiden Prüfkörper der Lärmschutzwand im Hallraum der MFPA Leipzig GmbH
- Bild 4.1: Standort an der BAB A 1. Blick in Fahrtrichtung Osnabrück
- Bild 4.2: Anordnung der Messgeräte und Namensgebung der Messstandorte (Karte: BISStra)
- Bild 4.3: Beschichtungsarbeiten an der Lärmschuzwand an der A 1
- Bild 4.4: Schematische Darstellung einer sich ausbildenden Luftwalze an einem schluchtartig eingefassten Verkehrsweg. Am Standort A 1 wäre hier der Blick in Richtung Südwest. Auf der linken Bildseite würden sich die östlichen Messpunkte befinden, auf der rechten Seite die westlichen
- Bild 4.5: Prinzip des Freibrennens der TiO₂-Partikel aus dem Bindemittel
- Bild 4.6: Gestelle zur Aufnahme der Prüfkörper für die Freibewitterung (oben) und Aufteilung

der verwendeten Prüfkörper in den Gestellen (unten)

- Bild 4.7: Messcontainer (Hintergrund) und Passivsammler (Vordergrund) an dem beschichteten Teil der Lärmschutzwand an der A 1
- Bild 4.8: Durchschnittlicher Täglicher Verkehr für die Kalenderjahre 2011 bis 2014 an der Dauerzählstelle Holdorf, nördlich des Untersuchungsabschnittes an der A 1
- Bild 4.9: NO₂-Minderung auf den beiden Seiten der Autobahn nach Durchführen der Nachtkorrektur (Deltaberechnung wie oben beschrieben)
- Bild 4.10: Windrose der während der gesamten Projektlaufzeit an der A 1 angefallenen Windrichtungen (Karte: BISStra)
- Bild 4.11: NO₂-Minderung bei jeweiliger Queranströmung auf den beiden Seiten der Autobahn nach Durchführen der Nachtkorrektur (prozentuale Änderung der Steigungen der Streudiagramme)
- Bild 4.12: Berechnete NO₂-Minderung aus den Passivsammlerdaten auf beiden Seiten der Autobahn (Deltaberechnung wie oben beschrieben ohne weitere Korrekturen)
- Bild 4.13: NO₂-Konzentrationen aus Passivsammlerdaten (Lärmschutzwand steht zwischen den Messpunkten, die sich ca. 5 und 10 Meter entfernt zum äußeren Fahrstreifen befinden)
- Bild 4.14: Auffangvorrichtung (oben) und Messcontainer (unten) für die Untersuchungen zur Nitratbilanzierung
- Bild 4.15: Schematische Darstellung der im Straßenseitenraum befindlichen Probenahme der Bodenproben (rote Kreuze); gelb: Teil der Lärmschutzwand mit TiO₂-Beschichtung, grau: Teil der Lärmschutzwand ohne TiO₂-Beschichtung. Namensgebung der Standorte NW, NE, SW, SE vergleiche mit Bild 4.2
- Bild 4.16: Nitratkonzentration im Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand;

Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)

- Bild 4.17: Nitritkonzentration im Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)
- Bild 4.18: Ammoniumkonzentration im Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)
- Bild 4.19: Titankonzentration im Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)
- Bild 4.20: pH-Wert des Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A 1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)
- Bild 4.21: Elektrische Leitfähigkeit des Eluat der Bodenproben in der Nähe der vier Messcontainer an der A1 (Fahrbahn: verkehrszugewandte Seite der Lärmschutzwand; Rückseite: verkehrsabgewandte Seite der Lärmschutzwand)

Tabellen

- Tab. 2.1: Eigenschaften der Anatas- und der Rutil-Modifikationen von Titandioxid [nach KRONOS, 2005]
- Tab. 3.1: Codierung der Prüfkörper, deren Absorptionsgrad im Impedanzrohr bestimmt wurde
- Tab. 3.2: Einzahl-Angabe der Schallabsorption DL_a nach DIN EN 1793-1 für die untersuchten Prüfkörper
- Tab. 4.1: Konfigurationen der Simulationsrechnungen

Schriftenreihe

Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

Unterreihe "Verkehrstechnik"

2015

V 257: Führung des Radverkehrs im Mischverkehr auf innerö	örtli- G
Ohm, Fiedler, Zimmermann, Kraxenberger, Maier Hantschel, Otto € 18	V 8,00 Ki
V 258: Regionalisierte Erfassung von Straßenwetter-Daten Holldorb, Streich, Uhlig, Schäufele € 18	V 8,00
V 259: Berücksichtigung des Schwerverkehrs bei der Mode rung des Verkehrsablaufs an planfreien Knotenpunkten Geistefeldt, Sievers Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter ht	ellie- Bu Gi Di
bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	vp.// ba
V 260: Berechnung der optimalen Streudichte im Straßenwir dienst	nter- ke
Hausmann € 15	5,50 V
V 261: Nutzung von Radwegen in Gegenrichtung – Sicherhe	eits- Ka
Alrutz, Bohle, Busek € 16	6,50 ba
V 262: Verkehrstechnische Optimierung des Linksabbieg vom nachgeordneten Straßennetz auf die Autobahn zur Verr dung von Falschfahrten	i <mark>ens</mark> V mei- Fi
Maier, Pohle, Schmotz, Nirschl, Erbsmehl € 16	6,00 G
V 263: Verkehrstechnische Bemessung von Landstraßen – V terentwicklung der Verfahren	Wei- Vo
Weiser, Jäger, Riedl, Weiser, Lohoff € 16	^{6,50} 2
v 264: Qualitätsstufenkonzepte zur anlagenübergreifenden wertung des Verkehrsablaufs auf Außerortsstraßen Weiser, Jäger, Riedl, Weiser, Lohoff € 13	Be- — 7,00 se
V 265: Entwurfstechnische Empfehlungen für Autobahntun	nel- st
strecken Bark, Kutschera, Resnikow, Baier, Schuckließ Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter ht bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werde	V tp:// le M
V 266: Verfahren zur Bewertung der Verkehrs- und Angebotso lität von Hauptverkehrsstraßen	qua-V Li
∇ 267: Analyse der Einflüsse von zusätzlichen Textanzeiger	^{4,50} V
Bereich von Streckenbeeinflussungsanlagen Hartz, Saighani, Eng, Deml, Barby	Ba So
Dieser Bericht lieget nur in digitaler Form vor und kann unter ht bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	tp:// V
V 268: Motorradunfälle – Einflussfaktoren der Verkehrsir struktur	nfra- G
Hegewald, Fürneisen, Tautz Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter h bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	ba http: V
2016	Ka Di ba

V 269: Identifikation von unfallauffälligen Stellen motorisierter Zweiradfahrer innerhalb geschlossener Ortschaften Pohle, Maier $@{\odot}16,50$

	V 270: Analyse der Auswirkungen des Klimawandels Straßenbetriebsdienst (KliBet) Holldorb, Rumpel, Biberach, Gerstengarbe, Österle. Hoffmann	auf € 1	den 7.50
	V 271: Verfahren zur Berücksichtigung von Nachhaltig terien bei der Ausschreibung von Elementen der Straf struktur	jkeit: 3enir	skri- nfra-
	Offergeld, Funke, Eschenbruch, Fandrey, Röwekamp Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unt bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	er ht	tp://
	V 272: Einsatzkriterien für Baubetriebsformen Göttgens, Kemper, Volkenhoff, Oeser, Geistefeldt, Hohmann	€ 1	6,00
	V 273: Autobahnverzeichnis 2016 Kühnen	€ 2	5,50
	V 274: Liegedauer von Tausalzen auf Landstraßen Schulz, Zimmermann, Roos	€1	8,00
	V 275: Modellversuch für ein effizientes Störfallmanager Bundesautobahnen Grahl, Skottke	nent	tauf
	bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	ern	.up://
	V 276: Psychologische Wirkung von Arbeitsstellen auf kehrsteilnehmer Petzoldt, Mair, Krems, Roßner, Bullinger	die € 3	Ver- 0,50
	V 277: Verkehrssicherheit in Einfahrten auf Autobahnen Kathmann, Roggendorf, Scotti Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unt bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	er ht	tp://
	V 278: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2014 Fitschen, Nordmann	1 €3	0,50
V 279: HBS-konforme Simulation des Verkehrsablaufs a Geistefeldt, Giuliani, Busch, Schendzielorz, Haug		obah	nen
	Vortisch, Leyn, Trapp	€ 2	3,00
	2017		
	V 280: Demografischer Wandel im Straßenbetriebsdienst se der möglichen Auswirkungen und Entwicklung von L strategien	– Ar Ösul	naly- ngs-
	Pollack, Schulz-Ruckriegel	€1	5,50
	V 281: Entwicklung von Maßnahmen gegen Unfallhäufun Ien – Weiterentwicklung der Verfahren	ings	stel-
	V 282: Aktualisierung des Überholmodells auf Landstraß Lippold, Vetters, Steinert	€ 1 len € 1	7,50 9,50
	V 283: Bewertungsmodelle für die Verkehrssicherheit vo bahnen und von Landstraßenknotenpunkten Bark, Krähling, Kutschera, Baier, Baier, Klemps-Kohnen.	on A	uto-

sark, Kraning, Kutschera, Baler, Baler, Klemps-Konnen, Schuckließ, Maier, Berger € 19,50

V 284: Berücksichtigung des Schwerverkehrs bei der Modellierung des Verkehrsablaufs an planfreien Knotenpunkten Geistefeldt, Sievers

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http:// bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.

V 285: Praxisgerechte Anforderungen an Tausalz Kamptner, Thümmler, Ohmann

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http:// bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.

V 286: Telematisch gesteuertes Kompaktparken – Grundlagen und Entwicklung Kleine, Lehmann $\qquad \in 16{,}50$

V 287: Werkzeuge zur Durchführung des Bestandsaudits und ei- ner erweiterten Streckenkontrolle Bark, Kutschera, Resnikow, Follmann, Biederbick € 21,50	V 301: Sicherheitsbewertung von Arbeitsstellen mit Gegenver- kehrstrennung Kemper, Sümmermann, Baier, Klemps-Kohnen Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http://
V 288: Überholungen von Lang-Lkw - Auswirkungen auf die Ver- kehrssicherheit und den Verkehrsablauf	bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.
Roos, Zimmermann, Köhler Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http:// bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	V 302: Entwicklung einer Fahrstreifenreduktionsbeeinflussungs- anlage für Baustellen auf BAB Heinrich, Maier, Papageorgiou, Papamichail, Schober, Stamatakis Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http://
v 289: verkenrsqualität an verkenrsabnangig gesteuerten und	bast.opus.nbz-nrw.de/ neruntergeladen werden.
Geistefeldt, Giuliani, Vieten, Dias Pais € 20,00	V 303: Psychologische Wirkungen von Arbeitsstellenlängen, -staffelung und -gestaltung auf die Verkehrsteilnehmer
V 290: Fahrleistungserhebung 2014 – Inländerfahrleistung Bäumer, Hautzinger, Pfeiffer, Stock, Lenz,	Scotti, Kemper, Oeser, Haberstroh, Welter, Jeschke, Skottke € 19,50
Kuhnimhof, Köhler € 19,00	V 304: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2015
V 291: Fahrleistungserhebung 2014 – Inlandsfahrleistung und Unfallrisiko	Fitschen, Nordmann \in 31,00 Die Ergebnisdateien können als kostenpflichtiger Download unter: www.schuenemann-verlag.de heruntergeladen werden. \in 15,00
Kuhnimhof, Köhler € 18,50	V 305: Pilotversuche zur Behandlung der Abwässer von PWC-
V 292: Verkehrsnachfragewirkungen von Lang-Lkw	Anlagen Hartmann, Londong € 16,00
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http:// bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	V 306: Anpassung des bestehenden Straßennetzes an das Ent- wurfskonzept der standardisierten Straßen – Pilotprojekt zur An-
V 293: Ermittlung der geeigneten Verkehrsnachfrage als Bemes- sungsgrundlage von Straßen	wendung des MEKLBest Lippold, Wittig Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http://
Geistefeldt, Hohmann, Estel	bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.
Unterauπragnenmer: Manz € 17,50	V 307: Evaluation des Sicherheitsaudits von Straßen in der Pla-
V 294: Wirtschaftlichkeitsbewertung besonderer Parkverfahren zur Lkw-Parkkapazitätserhöhung an BAB	nung Baier, Baier, Klemps-Kohnen, Bark, Beaulieu, Theis € 17,50
Maibach, Tacke, Kießig € 15,50	V 308: Überarbeitung und Aktualisierung des Merkblattes für die
V 295: Konzentrationen und Frachten organischer Schadstoffe im Straßenabfluss	Ausstattung von Verkehrsrechner- und Unterzentralen (MARZ 1999)
Grotehusmann, Lambert, Fuchs, Graf € 16,50	Gerstenberger, Hösch, Listl, Schwietering Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http://
V 296: Parken auf Rastanlagen mit Fahrzeugen und Fahrzeug- kombinationen mit Übergröße	bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.
Lippold, Schemmel, Kathmann, Schroeder Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http:// bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	oxidbelastungen an Straßen – TiO2-Pilotstudie Lärmschutzwand Baum, Lipke, Löffler, Metzger, Sauer € 16,50
V 297: Sicherheitstechnische Überprüfung von Elementen plan- gleicher Knotenpunkte an Landstraßen Zimmermann, Beeh, Schulz, Roos Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http://	
bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	
V 298: Verfahren zur Zusammenführung von Informationen unter- schiedlicher Netzanalysesysteme Balck, Schüller, Balmberger, Rossol Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http:// bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden.	
V 299: Einfluss von Fehlern auf die Qualität von Streckenbeein- flussungsanlagen	
Schwietering, Neumann, Volkenhoff, Fazekas, Jakobs, Oeser Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http://	Fordern Sie auch unser kostenloses Gesamtverzeichnis aller
basi.opus.nbz-niw.de/ neruntergeladen werden.	lieferbaren Titel an! Dieses sowie alle Titel der Schriftenreihe können Sie unter der folgenden Adresse bestellen:
2018	Fachverlag NW in der Carl Ed. Schünemann KG Zweite Schlachtpforte 7 · 28195 Bremen Tel. + (0)421/3 69 03-53 · Fax. + (0)421/3 69 03-63
v 300: Untersuchungen zur Optimierung von Schadstoffrückhalt und Standfestigkeit von Banketten	Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer

Werkenthin, Kluge, Wessolek

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter http:// bast.opus.hbz-nrw.de/ heruntergeladen werden. Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer Website finden und bestellen.

www.schuenemann-verlag.de