

Teil des Abschlussberichts zum Projekt

Präliminare Untersuchungen zur Herstellung und Emissionsprüfung regenerativer Fischer-Tropsch-Kraftstoffe

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack

Beteiligte Mitarbeiter der FAL/des vTI:

Dipl.-Chem. Yvonne Ruschel

Dipl.-Chem. Jens Schaak

Dipl.-Chem. Olaf Schröder

sowie

PD Dr. Jürgen Bünger

Berufsgenossenschaftliches Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin
Institut der Ruhr-Universität Bochum

Dr. Thomas Wilharm

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Neusäss

und

Prof. Dr. Jürgen Krahl

Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

Braunschweig, Bochum, Neusäss und Coburg im April 2008

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung	3
2 Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen	4
3 Material und Methoden	15
3.1 Motor und Motortestbedingungen	15
3.2 Kraftstoffe	16
3.3 Analysemethoden.....	21
3.3.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter	21
3.3.2 Gesetzlich nicht limitierte Abgasparameter	23
4 Ergebnisse	30
4.1 Kohlenstoffmonoxidemissionen	30
4.2 Kohlenwasserstoffemissionen	33
4.3 Stickoxidemissionen	35
4.4 Partikelmasseemissionen	38
4.5 Partikelanzahlverteilung	39
4.6 Verbrauch und Leistung	43
4.7 Aldehyde und Ketone	44
4.8 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	45
4.9 Mutagenität	47
5 Zusammenfassung	49
6 Literaturverzeichnis.....	51
Anhang	59

1 Aufgabenstellung

In der Realisierungsstudie „Biomass to Liquid“ aus dem Jahr 2006 kommen verschiedene Bundesministerien und Automobilhersteller zum Ergebnis, dass ca. 20 % des derzeitigen Kraftstoffbedarfs durch Biomasse in Form von Biomass-to-Liquid(BtL)-Kraftstoffen gedeckt werden könnte (dena, 2006). Neben den hohen Herstellungskosten sei die noch fehlende großtechnische Umsetzung als Hauptgrund zu nennen, weshalb Kraftstoffe aus Biomasse bisher nur in unbedeutendem Maß zur Verfügung stehen. Die optimistischen Szenarien für Flächenerträge, Verminderung von Treibhausgasemissionen und CO₂-Minderungskosten, die z.B. auch in der Publikation „Biokraftstoffe – eine vergleichende Analyse“ (FNR, 2006) vorgestellt werden, werden allerdings in anderen Veröffentlichungen in Zweifel gezogen, wobei andererseits die Treibhausgas-effizienz kritisch gesehen wird (Jungbluth et al., 2008) oder die hohen Kosten von zukünftigen Produktionsanlagen für Biokraftstoffe der zweiten Generation ins Feld geführt werden (IEA Bioenergy Task 39, 2007).

Synthetische BtL-Kraftstoffe zeichnen sich insbesondere durch ihren geringen Schwefel- und Aromatengehalt sowie durch ihre vorgebbare chemische Zusammensetzung („Designer-Kraftstoffe“) aus. Dies ermöglicht eine sehr gute Abstimmung von Motor und Kraftstoff und damit eine sehr schadstoffarme Verbrennung. BtL-Kraftstoffe erfüllen daher neben dem von der Bundesregierung geforderten Prinzip einer nachhaltigen Mobilität auch wesentliche Anforderungen des Umweltschutzes. Das Verhalten von reinen Biokraftstoffen der 2. Generation in modernen Dieselmotoren ist jedoch bisher kaum erforscht und sollte daher Fokus dieses Projekts sein. Aufgabenstellung der durchgeführten Versuchsreihe war es, in orientierenden Vorversuchen die Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Biomass-to-Liquid-Kraftstoffen zu bestimmen.

Die zu untersuchenden Kraftstoffe wurden durch die CUTEC-Institut GmbH bereitgestellt. Die Herstellung der Kraftstoffe sollte ursprünglich durch eine im Institut vorhandene Fischer-Tropsch(FT)-Anlage erfolgen. Die für den Prüfstand benötigten Kraftstoffmengen konnten jedoch wegen Verzögerungen beim Anlagenbau nicht bereitgestellt werden. Daher wurde durch Wahl eines Gas-to-Liquid(GtL)-Kraftstoffes eine Alternative gefunden, dessen Siedelinie sich im Bereich bisheriger von der CUTEC-Institut GmbH hergestellter FT-Kraftstoffe befand.

Durch gezieltes Destillieren und Mischen wurden aus dem gewählten GtL-Kraftstoff Fraktionen hergestellt, die durch variierende Siedelinien bzw. Olefingehalte Abweichungen bei der Herstellung der Kraftstoffe durch die Fischer-Tropsch-Synthese simulieren sollten. Vier nachgebildete Kraftstoffe wurden so definiert, dass ihre Siedelinien eine deutlich größere Variation hatten als die bisher von der CUTEC-Institut GmbH hergestellten FT-Produkte. Über die genauen Mischungsverhältnisse wurden von der CUTEC-Institut GmbH keine eindeutigen Aussagen getroffen (Benker, 2008).

Ziel unter den angepassten Voraussetzungen war es somit, die dieselmotorischen Emissionen den simulierten abweichenden Produktionsbedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese zuzuordnen. Vergleichend wurden die Emissionen aus dem motorischen Betrieb mit Rapsölmethylester (RME) und konventionellem mineralischem Dieselkraftstoff (DK) bewertet. Die Versuche wurden mit einem Euro IV-Dieselmotor (MAN D0836 LFL 51) mit Common-Rail-Technologie und PM-Kat[®] durchgeführt. Messungen erfolgten im stationären ESC-Test sowie

im transienten Testverlauf ETC, wobei gesetzlich limitierte und nicht-limitierte Abgaskomponenten gemessen wurden.

Dieser Teil des Abschlussberichts informiert über den Projektteil des Instituts für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL, seit 01.01.2008: Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik; Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei) in Kooperation mit dem Berufsgenossenschaftlichen Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Ruhr-Universität Bochum, der ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Neusäss sowie dem Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik Coburg.

2 Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen

Seit dem 2. Weltkrieg werden Dieselmotoren in vielen Industriezweigen sowie im Bereich Transport und Verkehr eingesetzt. Neben ihrer guten energetischen Effizienz wurde zunächst auch auf die besondere Umweltverträglichkeit der Emissionen verwiesen, die bei Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (HC) vergleichsweise niedrig sind. Mitte der 80er Jahre wurden mit Dieselmotoren betriebene PKW daher steuerlich begünstigt.

In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts gelangte der Dieselmotor jedoch wegen seiner Emissionen in das Kreuzfeuer der Kritik. Im Vordergrund aktueller Diskussionen stehen dabei insbesondere die deutlich erhöhten Stickoxid- und Partikelemissionen im Vergleich zum Ottomotor. Während den gasförmigen Stickoxiden eindeutige Gesundheits- und Umweltwirkungen zugeschrieben werden können, gestaltet sich eine Beurteilung der Rußemissionen weit vielschichtiger.

Neben diesen Komponenten sind noch eine Vielzahl weiterer Substanzen im Abgas vorhanden, die für die Schädlichkeit von Dieselmotorabgasen verantwortlich sind. In diesem Projekt wird neben den gesetzlich limitierten Abgaskomponenten die Konzentration von Aldehyden und Ketonen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und der Partikelgrößenverteilung auch die Mutagenität betrachtet.

2.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

Die Verbrennung von organischem Material verläuft idealerweise unter Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser gemäß der Bruttoreaktionsgleichung



Bei der Verbrennung im Motor wird diese ideale Umsetzung des Kraftstoffs zu Wasser und Kohlenstoffdioxid nicht erreicht. Je nach Motor und Betriebsbedingungen (Lastpunkt, Motortemperatur etc.) können teiloxidierte Verbindungen entstehen oder unverbrannter Kraftstoff emittiert werden. Fast alle dieser Komponenten werden als Summenparameter erfasst.

Kohlenwasserstoffemissionen können toxikologisch wenig relevant sein (z. B. Alkane oder Alkene) oder aber kanzerogen wirken wie z. B. Benzol. Darüber hinaus sind sie in der atmosphärischen Chemie (Sommersmogbildung) von Bedeutung. Eine Korrelation zwischen

einem HC-Gesamtemissionswert und den daraus resultierenden Gesundheits- und Umweltschäden kann aufgrund der komplexen Zusammensetzung dieser Stoffgruppe nicht vorgenommen werden.

2.2 Kohlenstoffmonoxid (CO)

Kohlenstoffmonoxid entsteht ebenfalls durch eine unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs. Neben motorischen Prozessen stellen Verbrennungsprozesse in Haushalt und Industrie, die Oxidation von Methan in der Troposphäre sowie der Abbau von Chlorophyll weitere Hauptemissionsquellen dar. In der Atmosphäre wird CO ständig über die Oxidation mit Hydroxylradikalen zu CO₂ umgesetzt oder aus der Atmosphäre durch Bodenbakterien eliminiert. Die mittlere Verweildauer in der Troposphäre ist kürzer als ein halbes Jahr. Durch den hohen Umsatz von CO in der Atmosphäre liegt die Hauptgefahr weniger im globalen als im lokalen Bereich und besonders in geschlossenen Räumen.

Kohlenstoffmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Es bindet sich um den Faktor 250 stärker an das Hämoglobin als Sauerstoff. Deshalb besteht bei einer erhöhten CO-Konzentration in der Atemluft die Gefahr des Erstickens bis hin zum Tod. Akute Vergiftungen treten ab 2000 ppm, subakute bereits ab 500 ppm CO auf (Marquardt und Schäfer, 1994).

2.3 Stickoxide (NO_x)

Die Stickstoffoxide NO und NO₂ sind Nebenprodukte der vollständigen Verbrennung. Sie können einerseits aus dem Luftstickstoff und andererseits aus dem Stickstoff des Kraftstoffes gebildet werden, wobei letzteres bei der motorischen Verbrennung von Dieselkraftstoff kaum eine Rolle spielt. Stickstoffmonoxid, das einen Anteil von über 90 % an der Gesamtstickoxidemission im Rohabgas hat, entsteht als sogenanntes "thermisches NO" in sauerstoffreichen Gebieten der Flamme bzw. in der Nachreaktionszone (Baumbach, 1993) gemäß



Die Reaktion setzt bei ca. 1300 °C in Folge der beginnenden Sauerstoffdissoziation ein. Im motorischen Bereich wird eine nennenswerte NO_x-Bildung jedoch erst ab ca. 1900 °C festgestellt (Mattes et al., 1999).

Zum anderen entsteht das als "promptes NO" bezeichnete Stickstoffoxid, welches aus der Reaktion von HC-Radikalen mit Luftstickstoff und intermediär gebildeter Blausäure entsteht (Warnatz et al., 2001). Letzteres spielt quantitativ jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Charakteristisch für NO ist sein großes Bestreben, mit Sauerstoff – und besonders schnell mit Ozon – zu NO₂ zu reagieren. Dadurch wirkt NO "ozonzehrend". Reines NO besitzt keine Lungenreizwirkung, bildet aber, sofern keine Umwandlung zu NO₂ stattfindet, nach Resorption über den Atemtrakt Methämoglobin. NO ist ein endogener Modulator des Blutgefäßtonus und deshalb physiologisch-metabolisch eine gut untersuchte Substanz (Lenz et al., 1993).

Stickstoffdioxid ist ein Gas mit stechendem Geruch und rot-brauner Farbe. Es wirkt bereits bei geringen Konzentrationen als Lungenreizgas und ist schleimhautreizend. Als freies Radikal ist NO_2 grundsätzlich in der Lage, Wasserstoffatome von Fettsäuren zu abstrahieren und so die Lipidperoxidation einzuleiten. Diese Peroxidationen führen letztlich zum Funktionsverlust von biologischen Membranen. Die Membranzerstörung gilt als übergeordnetes Toxizitätsprinzip, wobei die Lipidperoxidation eine Initialreaktion darstellt. Diesem Prozess arbeiten in der lebenden Zelle jedoch Schutz- und Reparaturmechanismen entgegen, so dass er erst bei extrem hohen, in der freien Atmosphäre kaum erreichbaren Konzentrationen von NO_2 eintritt. NO_2 disproportioniert in Gegenwart von Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die salpetrige Säure (HNO_2) oder ihre Salze können mit sekundären Aminen zu mutagenen Nitrosaminen reagieren. Nitrit in der Blutbahn kann das Hämoglobin zu Methämoglobin oxidieren, wobei Kapazitäten für den Sauerstofftransport verloren gehen. Ebenso wirkt NO_2 wahrscheinlich durch die entstehende Salpetersäure (HNO_3) als Zellgift im Respirationstrakt. Eine Exposition gegenüber $9 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$ bewirkt eine verminderte Fluidität von Plasmamembranen. Veränderungen der Membranfluidität betreffen eine Reihe fundamentaler zellulärer Funktionen wie den transmembranen Transport, bestimmte Enzymaktivitäten und Rezeptor-Ligand-Interaktionen. Eine Aktivierung antioxidativer Enzyme und Lipidperoxidation werden nach Exposition gegenüber ca. $0,7 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$ festgestellt (Marquart und Schäfer, 1994). Von Bedeutung ist darüber hinaus die Eigenschaft von NO_2 , als Vorläufersubstanz für die Fotooxidantienbildung, insbesondere für Ozon, zu dienen. Der Austrag der Stickoxide aus der Atmosphäre erfolgt über gebildete salpetrige Säure oder Salpetersäure und deren anschließende nasse Deposition als sogenannter saurer Regen.

2.4 Partikel

Eine allgemeine Definition für Dieselpartikel existiert nicht. Entsprechend der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (Environmental Protection Agency, EPA) sollen im Folgenden unter Partikel alle Stoffe verstanden werden, die bei Temperaturen unter $51,7 \text{ }^\circ\text{C}$ (entsprechend $125 \text{ }^\circ\text{F}$) im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorhanden sind und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations). Durch die Begrenzung der Abgasproben temperatur soll sichergestellt werden, dass alle höhersiedenden, eventuell gesundheitlich bedenklichen organischen Verbindungen an die Rußpartikel adsorbiert sind und bei der Analyse erfasst werden. Die Temperaturabsenkung der Abgasprobe soll dabei durch Vermischung mit Luft in einem Abgasverdünnungssystem erreicht werden. Auf diese Weise wird der Austritt der Abgase in die Umgebung simuliert.

Die emittierten Partikelmassen bestehen aus einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen. Die Hauptbestandteile der organischen Substanzen sind Ruß (Kohlenstoff), unverbrannter oder nur unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl (Munack et al., 2003). Zu den anorganischen Substanzen zählen Sulfate, Wasser und Metallverbindungen. Eine generelle quantitative Aussage über die Partikelzusammensetzung in Dieselmotoremis sionen ist nicht möglich, da sie stark vom Motor, Kraftstoff, Betriebspunkt, Abgasnachbe handlungssystem und vom Schmierölverbrauch abhängt. Beim Nutzfahrzeugmotor, der bei höheren Lasten betrieben wird, überwiegt der Elementarkohlenstoff. Die Reaktionen, die zur

Ruß- bzw. Partikelbildung führen, sind quantitativ nur unvollständig geklärt. Als wahrscheinlichste Hypothese gilt die Acetylen-Theorie (Klingenberg et al., 1992).

Die Bildung von Ruß ist eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung der Dieselpartikel. Die hohen Temperaturen im Brennraum bewirken bei extremem Luftmangel ein Zerbrechen (Cracken) der Kraftstoffmoleküle in Radikale sowie Acetylen (C_2H_2) unter Abscheiden von Wasserstoff (H_2) (Vanhaelst, 2003). Durch Anlagerungsprozesse entstehen aus dem Acetylen unter weiterer Wasserstoffabspaltung zyklische und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Weitere Additions- und Dehydrierungsreaktionen führen zu einem Anwachsen des Kohlenstoffanteils in den Molekülen. Auf diese Weise entstehen Primärpartikel mit Durchmessern von 0,01 bis 0,08 μm (Lipkea und Johnson, 1978; Amann und Siegla, 1982; Jing et al., 1996). Es kommt zu einer Anreicherung dieser Partikel im Brennraum, da die Verbrennungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der beteiligten Moleküle sinkt. Im Anschluss wachsen diese Partikel erst durch Oberflächenwachstum und anschließende Koagulation weiter an, bis schließlich Partikel mit Durchmessern von einigen hundert Nanometer vorliegen.

Bei der Betrachtung der Partikelbildung wird grundsätzlich zwischen den Vorgängen im Brennraum, denen im Abgasstrang sowie denen bei der Vermischung von Abgas mit der Umgebungsluft, also beim Austritt ins Freie unterschieden.

Bei der Partikelbildung im Brennraum ist die praktisch gleichzeitig mit der Rußbildung einsetzende Rußoxidation von großer Bedeutung. Die Geschwindigkeiten der die Rußbildung einleitenden Crackreaktionen sowie der Oxidationsreaktionen sind stark von Druck, Temperatur und vom Luftverhältnis abhängig. Bei hohen Temperaturen und geringem Sauerstoffangebot (kleine Luftverhältnisse) ist die Geschwindigkeit der Crackreaktionen höher als die der Oxidationsreaktionen, was zu einer verstärkten Rußbildung führt. Bei hohen Temperaturen und großen Luftverhältnissen ist hingegen die Oxidationsgeschwindigkeit größer, so dass eine nachträgliche Rußverbrennung möglich ist (Meurer, 1966; Hühn, 1970; Houben und Lepperhoff, 1990).

Eine inhomogene Gemischaufbereitung von Kraftstoff und Luft im Brennraum führt bei Dieselmotoren zwangsläufig zur Partikelbildung. Diese sind demnach als Produkte der unvollständigen Verbrennung zu betrachten, die durch hohe Temperaturen – allerdings zu Lasten einer erhöhten NO_x -Emission – vermindert sind. Diese unausweichliche Gegenläufigkeit gilt derzeit als eines der größten Probleme direkt einspritzender Dieselmotoren und wird als sogenanntes "Diesel-Dilemma" bezeichnet. Zur Lösung dieses Problems werden simultan drei voneinander unterschiedliche Wege beschritten: die Feinabstimmung von Motor und Einspritzsystem, die Abgasnachbehandlung und die Optimierung von Kraftstoffen. Dabei sind die drei genannten Parameter jeweils aneinander anzupassen, um die Partikel- und Stickoxidemissionen gleichzeitig zu vermindern.

2.5 Partikelanzahlverteilung

Während die Werte für die Partikelmasse (PM) einer Begrenzung unterliegen, besteht für die Partikelgrößenverteilung keine gesetzliche Limitierung. Im Hinblick auf ihre gesundheitliche Wirkung ist jedoch die Partikelgröße von besonderer Bedeutung. So können die ultrafeinen Partikel von ihrer Anzahl einen bedeutenden Beitrag liefern, obwohl sie kaum einen Einfluss

auf die Partikelmasse haben (Shi et al., 1999). Wird für ein Teilchen die Einheitsdichte 1 g/cm^3 und kugelförmige Geometrie angenommen, so gilt, dass ein Partikel der Größe $1 \text{ }\mu\text{m}$ dieselbe Masse besitzt wie 8000 Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm .

Es werden drei verschiedene Partikelgrößenklassen unterschieden: die ultrafeinen, die feinen und die groben Partikel. Unter dem Begriff der ultrafeinen Partikel werden Partikel zusammengefasst, deren aerodynamischer Durchmesser kleiner als $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ ist. Feine Partikel weisen einen aerodynamischen Durchmesser zwischen $0,1$ und $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ auf. Die groben Partikel besitzen Durchmesser größer $2,5 \text{ }\mu\text{m}$. Während die feinen und ultrafeinen Partikel größtenteils durch Verbrennungsprozesse entstehen oder unverbrannter Kraftstoff sind (Munack et al., 2007), kann die Bildung der groben Partikel auf mechanische Prozesse zurückgeführt werden, die nicht auf Verbrennungen beruhen.

Typischerweise haben die meisten Partikel aus heutigen Dieselmotoren, die mit konventionellem Dieselmotorkraftstoff betrieben werden, einen Durchmesser von 10 bis 300 nm . Die gesundheitliche Wirkung der Partikel hängt stark von deren Durchmesser ab, was die Messung der Partikelverteilung besonders relevant werden lässt.

Aus epidemiologischen Untersuchungen verschiedenster Forschungsinstitutionen geht hervor, dass die Wirkung von Ultrafeinpartikel (UFP) auf den menschlichen Organismus möglicherweise stärker einzustufen ist als die Wirkung größerer Partikel (Penttinen et al., 2001; Voshaar et al., 2005; Wichmann et al., 2000). Grund hierfür ist das mögliche Vordringen dieser Partikel bis in die Bronchiolen und Alveolen der menschlichen Lunge und den anschließenden Eintritt in die Blutbahn. An der Partikeloberfläche sind eine Reihe von Substanzen wie Radikale, Übergangsmetalle, flüchtige organische Verbindungen und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe gebunden, welche alle in Verbindung mit Entzündungsreaktionen, die durch Partikel hervorgerufen werden, gebracht werden (Bond et al., 1988; Health Effects Institute, 1995).

2.6 Aldehyde und Ketone

Aldehyde und Ketone entstehen durch unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs im Motor. Eine vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser wird bei der Entstehung von Aldehyden und Ketonen vorzeitig abgebrochen. Somit bleiben Verbindungen zurück, die nur teilweise oxidiert sind. Der bei Ottokraftstoffen beobachtete eindeutige Zusammenhang zwischen dem Aromatengehalt des Kraftstoffs und der Carbonylmission ist bei Dieselmotorkraftstoff nicht nachweisbar. Aldehyde und Ketone haben zum großen Teil einen stechenden, schleimhautreizenden Geruch. Der bekannteste Vertreter dieser Klasse ist das Formaldehyd, dessen negative Wirkung auf die menschliche Gesundheit als erwiesen gilt (HEI, 2007). Form- und Acetaldehyd zählen neben 1,3-Butadien, Benzol und partikulärem organischem Material gemäß dem U.S.-Clean Air Act zu den relevantesten luftgetragenen toxischen Komponenten (Gorse et al., 1991). 1998 wurden diese sogenannten „airtoxics“ um DME erweitert.

Acrolein, das sich bei einigen Motoren im Betrieb mit Rapsölmethylester (RME) als charakteristisch erwiesen hat (Wurst et al., 1990; Krahl, 1993; Schäfer et al., 1998), gilt ebenfalls als potentiell kanzerogen, da es in *in vitro*-Testsystemen direkt genotoxisch wirkt. *In vivo*-Tests zeigten dagegen keine Genotoxizität (Greim, 1997).

Da generell mit steigender Anzahl der C-Atome die gemessene Aldehydkonzentration im Abgas sinkt, werden im Folgenden die Wirkungen von Formaldehyd als Hauptbestandteil der Aldehydemissionen eines Dieselmotors näher erläutert.

Formaldehyd ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas. Unter atmosphärischen Bedingungen einschließlich Sonnenlicht wird Formaldehyd u.a. in CO₂ umgewandelt. In Gegenwart von NO₂ hat es eine Halbwertszeit von 35 Minuten, ohne NO₂ von 50 Minuten. Am längsten bekannt ist seine Verwendung in Medizin und Naturwissenschaft als Mittel zur Desinfektion, Sterilisation und Konservierung. Die Formaldehydkonzentrationen in der Außenluft liegen zwischen 0,1 µg/m³ (Reinluftgebiet, maritim) und 160 µg/m³ (Ballungszentrum).

Die Wahrnehmungsschwelle des stechenden Geruchs von Formaldehyd liegt je nach Proband im Bereich von 0,06 bis 0,22 mg/m³. Bekannte Effekte durch Formaldehydeinwirkungen sind Schleimhautreizungen am Auge und im Bereich der oberen Atemwege. Die Wirkungsschwelle für Reizungen am Auge liegt bei 0,06 und die der Atemwege bei 0,12 mg/m³. Asthmatiker, aber auch gesunde Menschen können auf Formaldehyd mit Atemwegsbeschwerden reagieren. In diesen Fällen handelt es sich um Konzentrationen, die ohnehin zu Reizerscheinungen der Augen führen. Aufgrund seines sensibilisierenden Effekts kann eine subakute Exposition am Arbeitsplatz sowie im privaten Innenraumbereich zu asthmaartigen Anfällen führen, die bei wiederholter Exposition erneut auftreten können. Bei längerfristiger Exposition gegenüber Formaldehyd in der Innenraumluft kann es zur Beeinträchtigung des Gedächtnisses, der Konzentrationsfähigkeit und des Schlafverhaltens kommen (Marquardt und Schäfer, 1994).

Die bei Arbeitern festgestellte Häufung von Tumoren im Bereich von Nase und Nasenrachenraum wird auf den direkten inhalativen Kontakt mit Formaldehyd zurückgeführt. Diese Häufung zeigte eine direkte Abhängigkeit von der Exposition. Das Auftreten von Nasopharynxkarzinomen wird dabei als unterschiedlich signifikant gedeutet und kontrovers diskutiert (Marsh und Youk, 2005; Tarone und McLaughlin, 2005). Während die International Agency for Research on Cancer (IARC) die kanzerogene Wirkung von Formaldehyd als gesichert einstuft (IARC, 2004), gibt die Umweltbehörde der USA die Wirkung als „möglicherweise humankanzerogen“ an (HEI, 2007). Der Verdacht, dass Formaldehyd auch Leukämie und Tumore des zentralen Nervensystems auslöst, hat sich nicht eindeutig bestätigt. Bei Tieren gilt die Kanzerogenität von Formaldehyd als ausreichend gesichert.

Die direkt gesundheitsbeeinträchtigenden Effekte von Formaldehyd sind jedoch nicht allein ausschlaggebend für die Umweltrelevanz der im Motorabgas emittierten Carbonylverbindungen, die ohnehin nur eine kurze Halbwertszeit in der Atmosphäre aufweisen (Lofti et al., 1990). Wesentlich ist darüber hinaus, dass Aldehyde und Ketone in Gegenwart von NO_x über ein großes Potenzial zur Bildung von Fotooxidantien verfügen (Carter und Bufalini, 1991; Carter, 2000).

2.7 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PAK entstehen neben thermischer Zersetzung organischer Stoffe unter pyrolytischen Bedingungen bei allen unvollständigen Verbrennungen. Wie oben erwähnt, erfolgt die Bildung der PAK als Zwischenstufe der Rußbildung, wobei zur Beschreibung neben der Acetylentheorie die Radikalhypothese als gängigste Hypothese gilt. Bei dieser wird von einer Kombination

kleiner Kohlenwasserstoffradikale zu großen verzweigten Ketten ausgegangen. Nach der umgehenden Kondensation der gebildeten Ketten kommt es zu intramolekularen Ringschlussreaktionen, bei denen Wasserstoff abgeschieden wird (Garbe, 2002). Auch bei dieser Hypothese spielt Acetylen eine entscheidende Rolle als Intermediat (Klingenberg et al., 1992).

Bei Absinken der Temperatur nach der Verbrennung, insbesondere in der Abgasanlage oder in der Umgebungsluft, fügen sich die durch Zusammenschluss von Molekülen entstandenen Rußkeime zu Agglomeraten unterschiedlicher Ausformungen wie Kugeln, Trauben oder Flocken zusammen (Garbe, 2002). In diesem Zeitraum kommt es zur Adsorption oder Kondensation gasförmiger Bestandteile an die Partikel, wobei es sich hauptsächlich um Kohlenwasserstoffe handelt. Ermöglicht wird die Adsorption durch die hohe spezifische Oberfläche hochkohlenstoffhaltiger Rußkerne. Den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die entweder aus unverbranntem Kraftstoff bzw. Motoröl stammen oder sich während der Verbrennung bilden, kommt wegen der mutagenen oder kanzerogenen Wirkung einiger PAK besondere Bedeutung zu. Durch Denissenko et al. (1996) wurde erstmals die Tumorentstehung durch an Verbrennungspartikel anhaftende PAK nachgewiesen. Dabei erfolgt die chemische Wechselwirkung der PAK mit der DNA in Form von Addukten, wobei zum Teil erst eine metabolische Aktivierung notwendig ist. Elektrophile Gruppen können diesen Effekt verstärken, weshalb nitrierte und oxidierte PAK ein höheres Gefährdungspotential als unsubstituierte PAK darstellen können (Fröschl, 1999).

Mutagene wie 1-Nitropyren sowie das besonders wirksame 3-Nitrobenzanthron wurden in verschiedenen Untersuchungen von Dieselmotorabgasen detektiert (Beland et al., 1985; Fu und Herrero-Saenz, 1999; Enya et al., 1997). Der Metabolit 1-Hydroxypyren wurde in einigen Studien als Biomarker für PAK-Vorkommen verwendet (Jongeneelen et al., 1987). In neueren Untersuchungen konnten Informationen zum PAK-Metabolismus verschiedener Individuen durch Betrachtung der Phenole und Dihydrodirole des Phenanthrens erhalten werden (Jacob et al., 1999; Seidel et al., 2002).

Für die PAK-Belastung von Luft-, Staub- und Materialproben wird häufig ein Satz von 16 Einzelsubstanzen mit zwei bis sechs anellierten Ringen im Molekulargewichtsbereich 128 bis 278 herangezogen, wie er von der U.S.-amerikanischen Umweltbehörde EPA für verschiedene Messverfahren festgelegt und in der priority pollutant list enthalten ist (EPA, 1984). Diese Substanzen sind mit der jeweiligen Mutagenität, Kanzerogenität und Toxizität und ihrer im Rahmen des Berichts gebräuchlichen Abkürzung in Tabelle 2-1 aufgeführt, wobei wegen der fehlenden Fluoreszenzfähigkeit von Acenaphthylen nur 15 Substanzen untersucht werden konnten.

Tabelle 2-1: Liste der 16 PAK nach EPA-Methode 610 (Mutagenität, Kanzerogenität und Toxizität nach NOP)

Substanz	Abkürzung	Mutagenität	Kanzerogenität	Akute Toxizität LD ₅₀ in mg/kg
Naphthalin	Nap	inaktiv	inaktiv	1780 (Ratte) 350 Maus
Acenaphthylen	nicht fluoreszierend	k. A.	k. A.	k. A.
Acenaphthen	Ace	aktiv	k. A.	10000 (Ratte)
Fluoren	Flu	inaktiv	k. A.	k. A.
Phenanthren	Phe	inaktiv	inaktiv	700 (Ratte)
Anthracen	Ant	inaktiv	aktiv	111 (Amsel)
Fluoranthen	Fla	inaktiv bis schwach aktiv	inaktiv	2000 (Ratte)
Pyren	Pyr	inaktiv	inaktiv	9400 (Maus)
Benzo[a]anthracen	BaA	schwach bis mäßig aktiv	schwach aktiv	k. A.
Chrysen	Chr	mäßig aktiv	schwach aktiv	k. A.
Benzo[b]fluoranthen	BbFla	mäßig aktiv	mäßig bis stark aktiv	k. A.
Benzo[k]fluoranthen	BkFla	mäßig aktiv	schwach aktiv	k. A.
Benzo[a]pyren	BaPyr	sehr stark aktiv	sehr stark aktiv	50 (Ratte)
Dibenzo[a,h]anthracen	DBAnt	mäßig bis stark aktiv	stark bis sehr stark aktiv	k. A.
Benzo[ghi]perylen	BPer	schwach aktiv	inaktiv bis schwach aktiv	k. A.
Indeno[1,2,3-cd]pyren	IPyr	mäßig aktiv	mäßig aktiv	k. A.

k.A. = keine Angaben

2.8 Biologische Wirkungen von Dieselmotoremissionen (DME)

2.8.1 Wirkungen auf den Menschen nach inhalativer Exposition

Hohe Konzentrationen von DME verursachen akute Reizungen der Mukosa der oberen Atemwege und der Augen. Es handelt sich hier vor allem um eine Wirkung von gasförmigen Komponenten des Abgases (Scheepers und Bos, 1992). An den tieferen Atemwegen führen DME bei gesunden menschlichen Freiwilligen akut zu messbaren Anstiegen verschiedener Parameter der systemischen und pulmonalen Inflammation, allerdings nicht zu einer Beeinträchtigung der Lungenfunktion (Salvi et al., 1999).

Aus epidemiologischen Studien geht hervor, dass gesundheitsschädigende Effekte von DME eher mit der Partikelphase assoziiert sind. Bei chronisch kranken Menschen wurden signifikante Assoziationen zwischen Episoden kurzzeitiger starker Erhöhungen der Partikelkonzent-

rationen in der Außenluft von Städten, zu denen Dieselmotoremissionen erheblich beitragen, und Anstiegen der Krankenhauseinweisungen und der täglichen Mortalität gefunden. Diese akuten Effekte wurden vor allem bei Patienten mit chronisch obstruktiven pulmonalen Erkrankungen, chronischer Bronchitis, Asthma und kardiovaskulären Erkrankungen beobachtet (Dockery und Pope, 1994).

In großen Kohortenstudien wurde eine signifikante Assoziation der Mortalität mit der Luftverschmutzung durch Partikel mit einem Durchmesser von $<10\mu\text{m}$ (PM_{10}) beobachtet (Schwartz, 1993; Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995). Ebenfalls diskutierte Assoziationen mit SO_2 bestätigten sich nicht (Schwartz, 2000; Samet et al., 2000). Die Working Group on Public Health and Fossil Fuel Combustion schätzte 1997 etwa 8 Millionen zusätzliche Todesfälle weltweit für den Zeitraum bis 2020 durch Exposition gegenüber partikulären Luftverunreinigungen aus Verbrennungsprozessen, falls die Luftverschmutzung im gleichen Grad wie bisher ansteigen würde. In den letzten Jahren wurde den respiratorischen Effekten von feinen ($\text{PM}_{2,5}$) und ultrafeinen ($\text{PM}_{0,1}$) Partikeln verstärkt Aufmerksamkeit geschenkt, da diese in einigen Studien eine stärkere Assoziation zu Gesundheitsbeschwerden, auch von Kindern, zeigten als PM_{10} (Seaton et al., 1995; Peters et al., 1997; Schwartz und Neas, 2000; Oberdörster, 2001).

Eine viel diskutierte chronische Wirkung der inhalativen Exposition durch Dieselrußpartikel ist die Kanzerogenität. Während die kanzerogene Wirkung von partikulären DME durch die Auslösung von Lungentumoren im Langzeitinhalationsversuch an Ratten eindeutig belegt ist (Heinrich et al., 1986; Heinrich et al., 1995; Nikula et al., 1995), ist die Bedeutung der inhalativen Exposition durch partikuläre Verbrennungsemissionen aus Dieselmotoren für die Induktion von malignen Lungentumoren beim Menschen immer noch umstritten. Epidemiologisch haben eine große Zahl von arbeitsmedizinischen Studien erhöhte relative Risiken von 1,2 bis 1,6 für Lungenkrebs nach langjähriger beruflicher Exposition durch hohe Konzentrationen von Dieselmotoremissionen erbracht, wobei aber die 95 %-Konfidenzintervalle (95 % KI) bei vielen dieser Studien für eine Signifikanz der Ergebnisse zu groß waren (Übersichten bei: Mauderly, 1994; Health Effects Institute, 1995; Bhatia et al., 1998; Health Effects Institute, 1999; Nold und Bochmann, 1999). Neben diesem epidemiologisch nur gering erhöhten Risiko wurde die Kausalität des Zusammenhangs auch aus anderen Gründen angezweifelt (Stöber und Abel, 1996; Muscat, 1996; Crump, 1999). Die meisten der oben genannten Studien wiesen Mängel bei der Expositionsabschätzung und der Berücksichtigung von Confoundern (Rauchen, Asbest) auf. Daher wurden große Anstrengungen unternommen, die großen epidemiologischen Studien unter diesen Gesichtspunkten neu zu bewerten. Die Studie von Garshick und Mitarbeitern wurde wegen ihrer besonderen Bedeutung mehrfach neu interpretiert, wobei sich die erhöhten Lungenkrebsrisiken für die Eisenbahnbeschäftigten in den USA, die durch Diesellokmissionen exponiert waren, insgesamt bestätigten (Garshick et al., 2004 und 2006).

Dieselmotoremissionen wurden bereits 1987 von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (MAK-Kommission) als wahrscheinlich für den Menschen krebserregend eingestuft. Diese Bewertung wurde auch

durch den Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) des Bundesministeriums für Arbeit und Sozialordnung mit der Aufnahme in die TRGS 905 (Einstufung K2) in nationales Recht überführt. Neben epidemiologischen Studien an beruflich exponierten Kohorten beruhte diese Einschätzung auch auf den tierexperimentellen Studien.

2.8.2 Tierexperimentelle Befunde

Erste Hinweise auf die Kanzerogenität von DME ergab eine Studie aus den 50-er Jahren des vorigen Jahrhunderts, bei der Extrakte von Dieselrußpartikeln und Kondensate der Gasphase auf die Haut von Mäusen aufgebracht wurden (Kotin et al., 1955). Endgültige Gewissheit über die kanzerogene Wirkung der DME erbrachten Inhalationsstudien, bei denen verschiedene Spezies (Ratte, Maus, syrischer Goldhamster) über 2 Jahre bzw. lebenslang durch DME exponiert wurden. Die Versuche an Ratten zeigten konsistent, dass die Exposition durch hohe Konzentrationen von DME zu einer dosisabhängigen Inzidenz von Lungentumoren führt (Heinrich et al., 1986; Ishinishi et al., 1986; Iwai et al., 1986; Mauderly et al., 1987). Untersuchungen aus den 90-er Jahren ergaben auch Lungentumoren durch Dieselrußpartikel, denen zuvor der Anteil an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen entzogen worden war (Dasenbrock et al., 1996), sowie durch technischen Ruß (Carbon Black) und Titandioxidpartikel (Heinrich et al., 1995; Nikula et al., 1995).

Im Gegensatz zu diesen eindeutigen Untersuchungen an Ratten waren die Untersuchungen am syrischen Hamster durchweg negativ. Die Inhalationsstudien an Mäusen ergaben uneinheitliche Ergebnisse. In einigen Studien wurden Anstiege von Lungentumoren mit geringer statistischer Signifikanz gefunden, während andere Studien keinen Effekt zeigten (Übersicht bei: Busby und Newberne, 1995).

Die Relevanz dieser Daten für die Abschätzung des humanen Lungenkrebsrisikos durch Dieselmotoremissionen wird sehr kontrovers beurteilt. Auffällig ist beispielsweise, dass die Tumoren in der Rattenlunge meist im Alveolarbereich entstehen, beim Menschen jedoch im Bronchialbaum (Pott und Roller, 1997). Darüber hinaus entstehen Tumoren in der Rattenlunge in der Regel erst durch eine Partikelkonzentration, bei der die Reinigungsfunktion (Clearance) überlastet wird (Health Effect Institute, 1995). Unterhalb einer Dosis von 2 mg Dieselpartikeln/m³ Luft traten in diesen Inhalationsstudien keine statistisch signifikanten Anstiege der Lungentumorraten bei Ratten auf (Heinrich et al., 1995; Nikula et al., 1995).

Mechanistisch scheint es also sowohl einen nicht genotoxischen als auch einen genotoxischen Schädigungsweg durch die in den Atemwegen deponierten Partikel von DME zu geben. Während die unlöslichen Anteile der Partikel über eine Aktivierung von Makrophagen zur Bildung von reaktiven Sauerstoffradikalen und über die Ausschüttung von Zytokinen und anderen Mediatoren zu einer Inflammation mit Zellschädigung und Zellproliferation mit der Folge der Hyperplasie und der Fibrose führen, können die von den Partikeln desorbierten PAK zur Bildung von DNA-Addukten und Punktmutationen führen (Health Effects Institute 1995).

Obwohl insgesamt noch erhebliche Unsicherheiten im Verständnis der Ätiologie von Lungentumoren durch Dieselabgaspartikel bestehen, kann davon ausgegangen werden, dass bei den bisher durchgeführten Tierexperimenten eine beeinträchtigte Lungenclearance und eine Inflammation mit alveolarer Epithelzellproliferation beteiligt sind. Allerdings trifft diese Aussage nur für das Tierexperiment mit der Ratte und nicht auf Experimente mit Mäusen oder Hamstern zu. Auch für niedrige Konzentrationen konnte der Einfluss eines nicht genotoxischen Effekts auf die Auslösung von Lungentumoren nicht gezeigt werden. Bei Exposition durch niedrige Partikelkonzentrationen spielen wahrscheinlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und auch substituierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, hier insbesondere die nitrierten PAK, die zum Teil besonders potente Mutagene sind, eine entscheidende Rolle in der Kanzerogenese von DME (Scheepers und Bos, 1992; Rosenkranz, 1996).

2.8.3 Mutagenität

Die hohe mutagene Potenz von Dieselpartikelextrakten wurde erstmals von Huisingh et al. 1978 beschrieben und wurde mittlerweile von vielen anderen Arbeitsgruppen bestätigt (Clark und Vigil, 1980; Claxton und Barnes, 1981; Lewtas, 1983). Weitere Untersuchungen zeigten, dass auch die Partikel selbst (Brooks et al., 1980; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984) und die Kondensate der Gasphase von DME im Ames-Test mutagen sind (Stump et al., 1982; Rannug et al., 1983; Matsushita et al., 1986).

Die direkte Mutagenität von Dieselpartikeln wird substituierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zugeschrieben, vor allem den Nitro-PAK (Wang et al., 1978; Pedersen und Siak, 1981; Ohe, 1984). Die nativen PAK müssen in aktive Metabolite überführt werden, um mutagen zu wirken. Im Ames-Test wird diese metabolische Aktivierung durch Rattenlebermikrosomen, deren Enzymsystem durch eine Vorbehandlung der Ratten mit Arochlor oder anderen enzyminduzierenden Substanzen behandelt wurden, erreicht (Clark und Vigil, 1980). In einer Reihe von Untersuchungen wurden Nitro-PAK als Hauptverursacher der *in vitro*-Gentoxizität organischer Extrakte aus Dieselmotorabgasen identifiziert (Übersicht in: Rosenkranz und Mermelstein, 1983).

2.8.4 Ziele der toxikologischen Untersuchungen

Neben der Weiterentwicklung der Motortechnologie und der Abgasnachbehandlung wurde in den letzten Jahren auch die Kraftstoffforschung intensiviert, um die neuen EU-Grenzwerte einhalten zu können. In diesem Zusammenhang wurde auch Kraftstoffen aus regenerativen Quellen (Pflanzenölmethylester, Biodiesel) verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet. Aus arbeits- und umweltmedizinischer Sicht ist es geboten, die Änderungen der DME aus der motorischen Verbrennung bei der Neu- und Weiterentwicklung von Motoren, Abgasreinigungssystemen und Kraftstoffen zu erfassen. In dieser Studie wurden die Emissionen eines Dieselmotors bei Verwendung von vier CUTEK-Kraftstoffen im Vergleich zu Dieselpartikeln (DK) und Rapsölmethylester (RME) mit Hilfe des Salmonella-Mutagenitätstests (Ames-Test) untersucht.

3 Material und Methoden

3.1 Motor und Motortestbedingungen

Die Untersuchungen erfolgten an einem MAN-Motor D0836 LFL 51 (206 kW) mit Turbolader und Ladeluftkühlung (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Technische Daten des MAN-Motors D0836 LFL 51

Zylinderhub	125 mm
Zylinderbohrung	108 mm
Anzahl Zylinder	6
Hubvolumen	6871 cm ³
Nenn Drehzahl	2300 min ⁻¹
Nennleistung	206 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1200 – 1800 min ⁻¹
Verdichtung	18,0 : 1

Der Sechszylinder-Reihenmotor arbeitet mit einem Common-Rail-Einspritzsystem. In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung ist der Motor nach den geltenden Emissionsgrenzwerten von Euro IV zertifiziert. Zur Abgasnachbehandlung ist ein kontinuierlich arbeitender Partikelfilter, ein so genannter PM-Kat[®] angeschlossen.

Der Motor ist an eine Asynchron-Vier-Quadrantenbremse DynoRoad 205/3,5 SL der Firma AVL gekoppelt. Damit können gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union der europäische stationäre Zyklus (ESC) und der europäische transiente Zyklus (ETC) automatisch gefahren werden. Die realen Testverläufe sind in den Abbildungen 3-1 und 3-2 dargestellt. Die Lastpunkte des ESC-Tests und deren Gewichtung zeigt Abbildung 3-3.

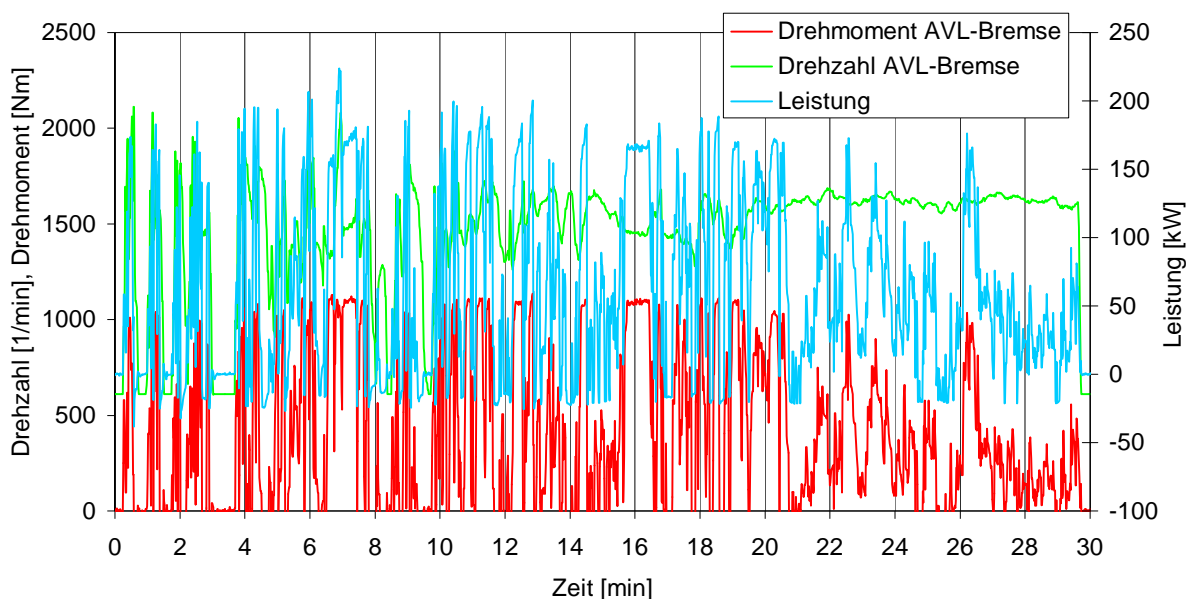


Abbildung 3-1: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ETC-Tests (Kraftstoff: DK)

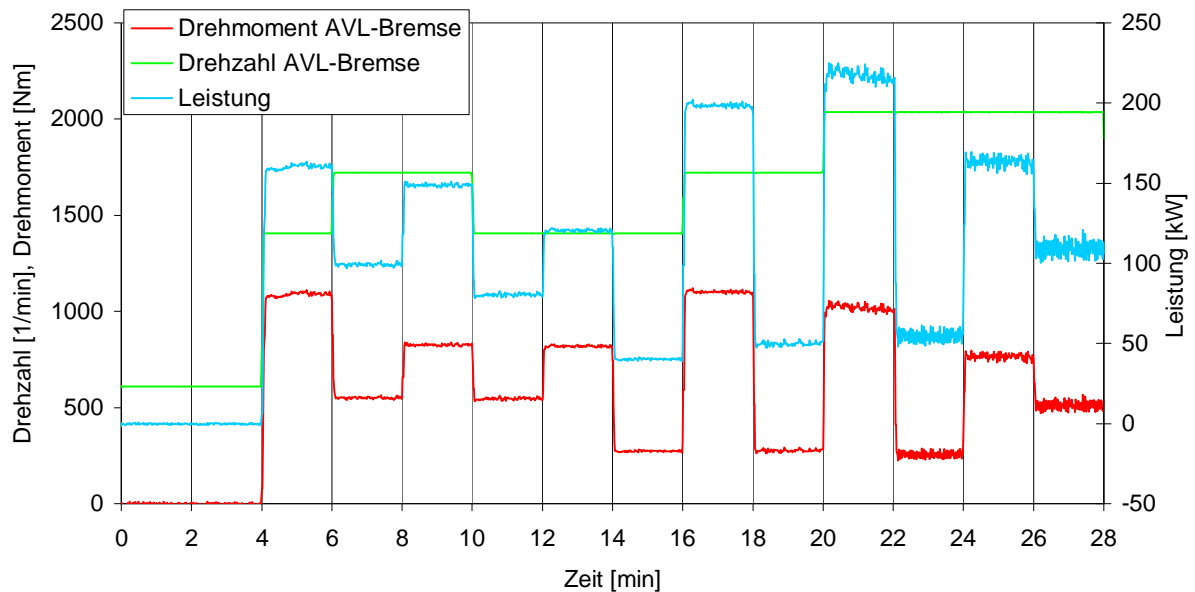


Abbildung 3-2: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ESC-Tests

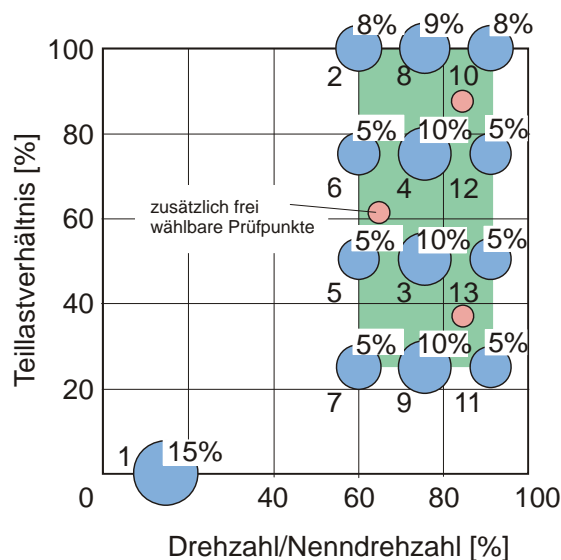


Abbildung 3-3: Motorbetriebspunkte des ESC-Tests

3.2 Kraftstoffe

Tabelle 3-2 zeigt die Analysenwerte der Kraftstoffe DK, RME sowie der vier CUTEC-Kraftstoffe. Mineralischer Dieselmotorkraftstoff gemäß DIN EN 590 (DK) wurde von ADM Silo Rothensee GmbH & Co. KG, Hamburg, geliefert. Rapsölmethylester gemäß DIN EN 14214 (RME) wurde vom Bio-Ölwerk Magdeburg GmbH, Magdeburg, hergestellt. Die mit CUTEC 1 bis CUTEC 4 benannten Kraftstoffe wurden von der CUTEC-Institut GmbH bereitgestellt. Aus einem GtL-Kraftstoff wurden dabei durch Destillieren drei Fraktionen hergestellt und in unterschiedlichen Volumenanteilen wieder gemischt (CUTEC 1, 2 und 3), bei CUTEC 4 erfolgte zudem eine Dotierung der Leichtfraktion CUTEC 1 mit Alkenen von C₁₂ bis C₁₈ mit endständigen Doppelbindungen. Somit unterscheiden sich die CUTEC-Kraftstoffe hinsichtlich ihres Paraffin- und Alkenanteils (Tab. 3-3).

Die Lieferung der Kraftstoffe erfolgte in mehreren Chargen, die durch Umpumpen vermischt wurden. Weiterführende Aussagen über Herstellung und Mischung der im Emissionsprüfstand untersuchten Dieselmotorkraftstoffe können dem Teilbericht der CUTEC-Institut GmbH entnommen werden.

Tabelle 3-2: Eigenschaften der Kraftstoffe laut Analysenberichten (ASG (DK, CUT 1-4), Bio-Ölwerk Magdeburg (RME))

	Grenzwert DIN EN 14214	RME	Grenzwert DIN EN 590:2004	DK	CUT 1	CUT 2	CUT 3	CUT 4
Dichte (15 °C) [kg/m ³]	860-900	883	820-845	832,5	796,0	807,7	814,2	789,3
kin. Viskosität (40 °C) [mm ² /s]	3,5-5,0	4,42	2-4,5	3,04	2,55	3,74	4,72	2,22
Flammpunkt [°C]	min. 120	176	>55	69	92	99	107	90
C.F.P.P. [°C]	max. 0 °C [*])	-21	max. 0 °C [*])	-9	-53	-40	-31	-42
Schwefel [mg/kg]	max. 10,0	1,5	max. 50	6,3	<1	14	2,4	<1
Koksrückstand [% (m/m)]	max. 0,30	0,06	max. 0,20	<0,01	0,03	0,02	<0,01	<0,01
Aschegehalt [% (m/m)]	max. 0,02	<0,001	max. 0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cetanzahl [-]	min. 51	51,3	min. 51	56,5	58,5	61,1	62,0	54,3
Cetanindex [-]			min. 46,0	56,0	65,5	68,8	71,7	67,8
Wassergehalt [mg/kg]	max. 500	146	max. 200	29	17	57	30	25
Gesamtverschmutzung [mg/kg]	max. 24	4	max. 24	2	<1	21	119	6
Kupfer Korrosion [Korr.Grad]	max. 1	bestanden	max. 1	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	max. 0,5	0,04						
Oxidationsstabilität [g/m ³]			max. 25	2	101	Keine Angaben	550	1
H.F.R.R. [µm]			max. 400	264	259	243	229	235
PAK [% (m/m)]			11	1,52	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Destillationsverlauf aufgefangen bei 250 °C [% (V/V)]			max. <65	29,5	63,1	27,0	5,3	67,9
Destillationsverlauf aufgefangen bei 350 °C [% (V/V)]			max. 85	92,5	>97	94,6	93,1	>97
Destillationsverlauf 95 %- Punkt [°C]			max. 360	357,8	327	352,4	359,6	313,1
FAME-Gehalt [% (V/V)]		>99,0	max. 5	2,2	<0,1	0,2	0,2	<0,1
Gehalt an Linolensäure- Methyl-Ester [%]	max. 12	7,7						

	Grenzwert DIN EN 14214	RME	Grenzwert DIN EN 590:2004	DK	CUT 1	CUT 2	CUT 3	CUT 4
Methanolgehalt [%]	max. 0,2	0,03						
Monoglyceride [%]	max. 0,8	0,75						
Diglyceride [%]	max. 0,2	0,13						
Triglyceride [%]	max. 0,2	0,07						
Freies Glycerin [%]	max. 0,01	<0,01						
Gesamtglycerin [%]	max. 0,25	0,22						
Alkaligehalt [mg/kg]	max. 5	<0,5						
Erdalkaligehalt [mg/kg]	max. 5	<0,5						
Phosphorgehalt [mg/kg]	max. 10	<0,5						
Oxidationsstabilität [h]	min. 6	8,7						
Jodzahl [g Iod/100g]	max. 120	114						

*) Anforderungen: 15.04. bis 30.09 max. 0 °C; 01.10. bis 15.11. max. -10 °C; 16.11. bis 28.02. max. -20 °C; 01.03. bis 14.04. max. -10 °C

Durch die so definierten Kraftstoffe mit variierenden Siedelinien bzw. Olefingehalten sollten Abweichungen bei der Herstellung der Kraftstoffe durch die Fischer-Tropsch-Synthese simuliert werden, wobei durch den Kraftstoff CUTEC 4 mit erhöhtem Olefinanteil dem Einfluss eines weniger selektiven Katalysators bzw. von aggressiveren Reaktionsbedingungen bei der Herstellung Rechnung getragen werden sollte. Grund für eine möglichst olefinarme Herstellung ist die Vermutung, dass der Anteil der Alkene entscheidenden Einfluss auf die Zündwilligkeit des Kraftstoffs hat, da die Cetanzahl der reinen Alkene deutlich geringer als die gleichlanger Alkane ist.

Die Auflistung in Tabelle 3-2 verdeutlicht, dass RME und DK (bei letzterem mit Ausnahme des Destillationsverlaufs aufgefangen bei 350 °C) die genannten DIN EN-Grenzwerte einhalten. Werden für die CUTEC-Kraftstoffe die Grenzwerte nach DIN EN 590:2004 vergleichend herangezogen, erlaubt dies eine Abschätzung der Abweichungen der Kraftstoffeigenschaften von denen des konventionellen mineralischen Dieselkraftstoffes. So werden für 13 von 19 getesteten Parametern bei sämtlichen CUTEC-Kraftstoffen die für mineralischen Dieselkraftstoff definierten Grenzwerte eingehalten, wobei sich CUTEC 3 (höherer Paraffinanteil) mit fünf Abweichungen am deutlichsten von den Vorgaben unterscheidet. CUTEC 2 und 4 weichen lediglich hinsichtlich ihrer Dichte und des Destillationsverlaufs aufgefangen bei 350 °C von der Norm ab. Die Dichten aller vier CUTEC-Kraftstoffe sind geringer als im Grenzwert festgelegt, wobei sich die Werte für den getesteten DK und CUTEC 4 (mit der geringsten Dichte) um lediglich 5 % unterscheiden. Der Flammpunkt sowie der Cetanindex aller CUTEC-Kraftstoffe sind gegenüber DK erhöht, der C.F.P.P. ist abgesenkt.

Die behaupteten günstigeren Werte von Designer-Kraftstoffen hinsichtlich umweltrelevanter Parameter wie PAK- und Schwefelgehalt können laut Analysenbericht für die CUTEC-Proben nicht durchweg bestätigt werden. So liegt der Schwefelgehalt für CUTEC 2 zwar unterhalb des Grenzwerts, ist aber gegenüber dem mineralischen Dieselkraftstoff erhöht. Wegen der Vergleichbarkeit der Messmethode, der guten Reproduzierbarkeit der Schwefelbestimmung und einem Schwefelgehalt des Ausgangskraftstoffs unter 1 mg/kg (siehe Teilbe-

reich der CUTEC-Institut GmbH) können die erhöhten Werte nicht erklärt werden. Deutlich oberhalb des Grenzwertes liegen auch die Werte für Gesamtverschmutzung (CUTEC 3) sowie für die Oxidationsstabilität (CUTEC 1, CUTEC 3). Eine Erklärung für letzteres könnte die Lagerzeit vor der analytischen Bestimmung sein, da wegen Unklarheiten über die Kraftstoffeigenschaften zunächst die Emissionsmessungen abgeschlossen und bewertet wurden. Geringer ist dagegen der PAK-Massenanteil der CUTEC-Kraftstoffe.

Tabelle 3-3: Beschreibung der CUTEC-Kraftstoffe

Bezeichnung	Beschreibung
CUTEC 1	Synthetischer Kraftstoff, höherer Paraffinanteil im Bereich C ₁₁ bis C ₁₅
CUTEC 2	Synthetischer Kraftstoff, ausgeglichener Paraffinanteil im Bereich C ₁₁ bis C ₁₅ sowie im Bereich C ₁₆ bis C ₂₂
CUTEC 3	Synthetischer Kraftstoff, höherer Paraffinanteil im Bereich C ₁₆ bis C ₂₂
CUTEC 4	Synthetischer Kraftstoff mit niedrigem Paraffinanteil (Leichtfraktion) und höherem Olefinanteil

In Abbildung 3-4 sind die Siedelinien für die CUTEC-Kraftstoffe sowie für DK dargestellt. Für CUTEC 3 wurde zur Absicherung der Ergebnisse zusätzlich eine simulierte Destillation (SIMDIST) durchgeführt (Fa. ASG).

Die Kraftstoffe CUTEC 1 und CUTEC 4 zeigen wegen des höheren Anteils leichtsiedender Komponenten Siedeverläufe im Bereich von 213 °C bis 347 °C. Da sich die Siedepunkte von längererkettigen *n*-Alkenen und *n*-Alkanen kaum unterscheiden, wird für die beiden genannten Kraftstoffe ein ähnlicher Siedelinienverlauf erhalten, dessen Abweichung sich jedoch mit zunehmendem abdestilliertem Anteil erhöht.

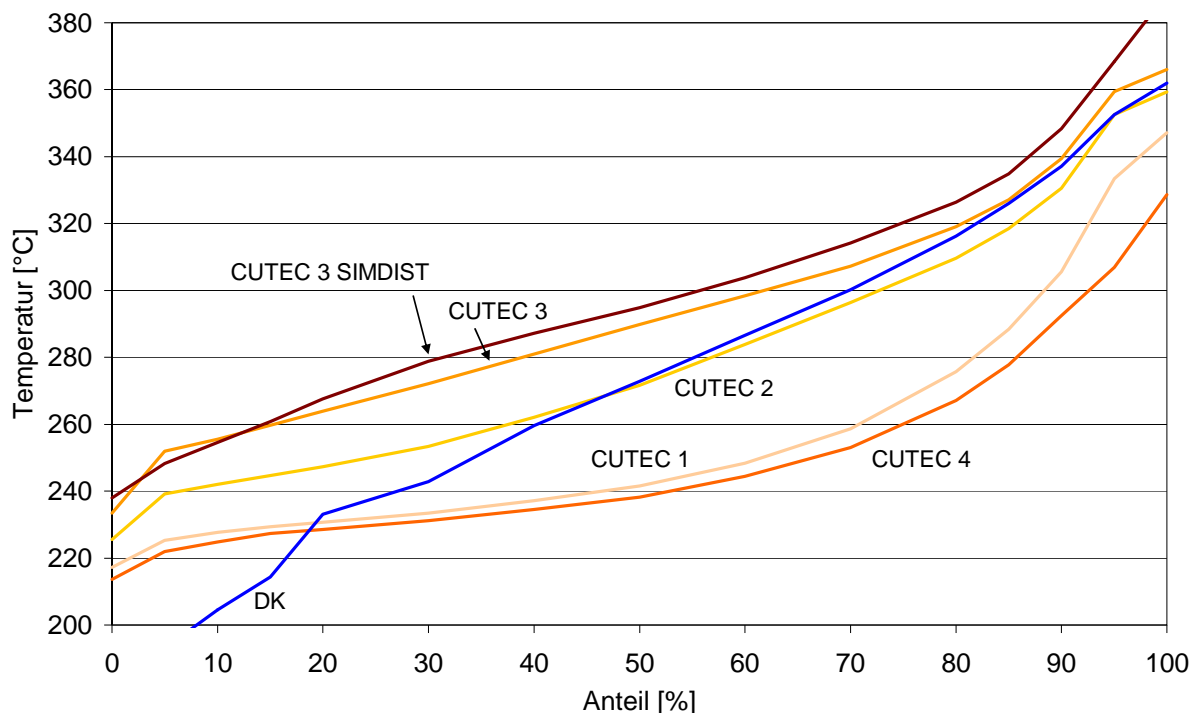


Abbildung 3-4: Siedelinien der CUTEC-Kraftstoffe (Daten: ASG)

Entsprechend werden für CUTEC 2 und CUTEC 3 mit höherem Paraffinanteil im Bereich C_{16} bis C_{22} relativ hohe Temperaturen für die jeweils abdestillierten Anteile erhalten. Wie zu erwarten, liegt der Siedeverlauf des Kraftstoffs CUTEC 3 oberhalb der Siedelinie von CUTEC 2 (vgl. Tabelle 3-3).

Der Vergleich mit der in Abbildung 3-4 blau eingezeichneten DK-Siedelinie lässt auf einen geringeren Anteil leichtsiedender Paraffine in den CUTEC-Kraftstoffen schließen, was durch GC-Messungen der FAL/des vTI bestätigt werden konnte (Abbildung 3-5). Mit zunehmendem abdestilliertem Anteil nähern sich die Siedelinien von DK und CUTEC 2 bzw. CUTEC 3 an. Der deutlichste Unterschied zu DK ergibt sich bei Berücksichtigung des gesamten Siedeverlaufs durch den Kraftstoff CUTEC 4.

Die Gaschromatogramme der vier CUTEC-Kraftstoffe sowie von DK zeigt Abbildung 3-5. Dabei verdeutlichen sich die in Tabelle 3-3 angegebenen Eigenschaften. Die Kraftstoffe CUTEC 1 bis CUTEC 3 unterscheiden sich danach weniger in ihrer stofflichen Zusammensetzung (Peakmuster) als vielmehr in der Konzentration der einzelnen Komponenten. CUTEC 4 erhält durch den Zusatz von geradzahligen Alkenen von C_{12} bis C_{18} eine Sonderstellung, die sich auch im Peakmuster deutlich zeigt. Dabei nimmt das Verhältnis von Olefinen zu Paraffinen mit zunehmender Kettenlänge ab. Für C_{12} (Retentionszeit: 7,6 Minuten, in Abbildung 3-5 rot markiert) wird eine Signalthöhe von 600.000 Einheiten erreicht, was aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist.

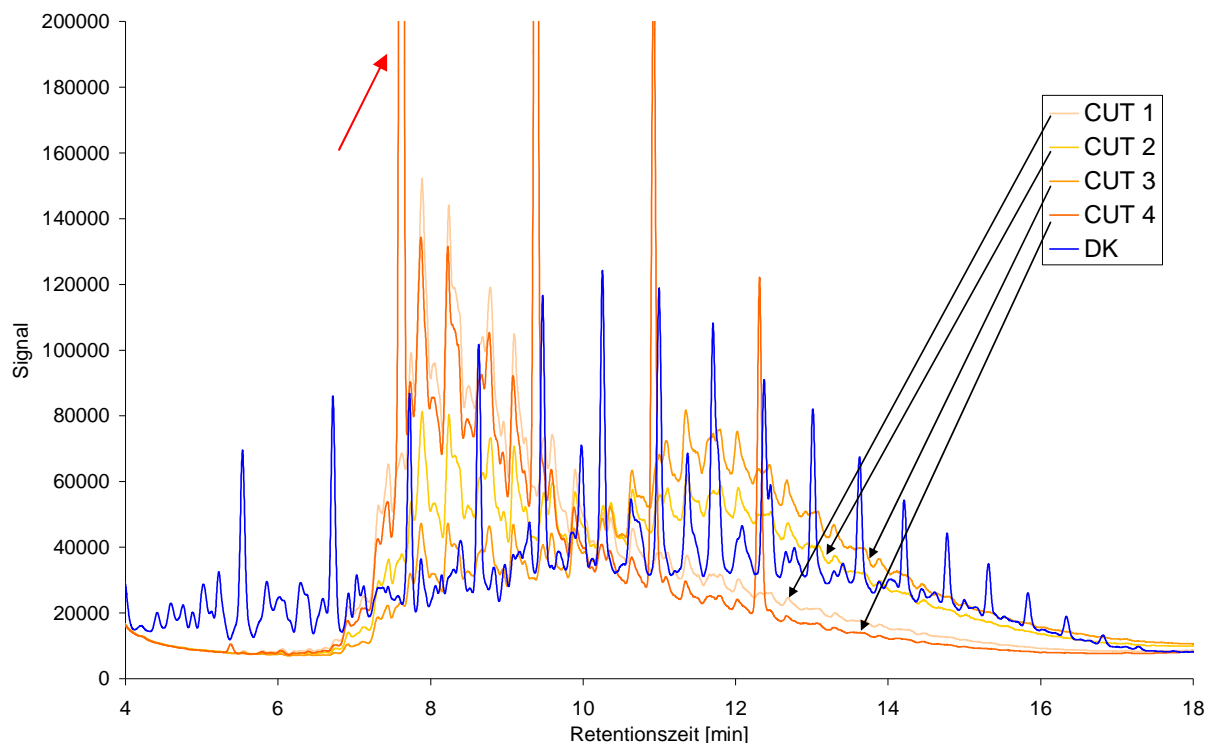


Abbildung 3-5: Ausschnitt der Gaschromatogramme der CUTEC-Proben sowie DK (FAL/vTI)

3.3 Analysemethoden

3.3.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter

Die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Kohlenstoffmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe und Stickoxide wurden durch herkömmliche Gasanalysatoren bestimmt und ihre Werte sekundlich aufgezeichnet. Eine Auswertung erfolgte im ESC-Test aus den Mittelwerten der in der letzten Minute eines Betriebspunktes aufgezeichneten Analysedaten.

Kohlenstoffmonoxid (CO)

Das Messgerät für CO arbeitet mit nicht-disperssem Infrarotlicht (NDIR-Verfahren). Es handelt sich dabei um einen Gasanalysator Multor 710 (Fa. Maihak). Der gefilterte und unter seine Taupunkttemperatur abgekühlte Probegasstrom wird in zwei gleiche, jeweils durch eine Küvette fließende Teilströme geteilt. Eine dieser Küvetten wird mit infrarotem Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge auf charakteristische Absorptionen des Kohlenstoffmonoxids abgestimmt ist. Dadurch erwärmt sich dieser Teilstrom, und es kommt in einem Verbindungskanal der beiden Küvetten zu einer Ausgleichsströmung, die durch einen Mikroströmungsfühler gemessen wird und ein kalibrierfähiges Maß für den Gehalt der Messkomponente CO ist. Kalibriert wird der Analysator mittels Prüfgas von 0,198 % CO in Stickstoff.

Kohlenwasserstoffe (HC)

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wurde als Messgerät der Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Er arbeitet mit einem Flammenionisations-Detektor (FID), wobei das Probegas in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert wird, die in einem elektrischen Feld brennt. Durch Messung der Feldänderung wird der Kohlenwasserstoffgehalt ermittelt. Die Kalibrierung erfolgt mit Propan (C_3H_8 , 276 ppm) als Einpunktkalibrierung. Dabei führt eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190 °C beheizte Leitung das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höhersiedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden.

Stickoxide (NO_x)

Die Stickoxide wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Grundlage des CLD-Messverfahrens ist die Tatsache, dass bei der Oxidation von NO zu NO_2 etwa 10 % der NO_2 -Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand gelangen, aus dem sie sofort in den nicht angeregten Zustand zurückkehren, wobei Photonen ausgesendet werden (Lumineszenz). Diese werden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO_x ($NO + NO_2 = NO_x$) wird die heiße und gefilterte Probe zunächst durch einen Konverter geleitet, in dem NO_2 zu NO reduziert wird. NO_2 wird als Differenz aus der Messung von NO_x und NO errechnet. Der CLD erzeugt mittels eines im Gerät enthaltenen Ozongenerators Ozon (O_3) für die Oxidation von NO zu NO_2 . Die Kalibrierung erfolgt mit Prüfgas von 805 ppm NO in Stickstoff.

Partikelmassen (PM)

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgt an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abbildung 3-6), der nach den europäischen Richtlinien ECE-R 49 (1992) und EWG 88/77 (1992) ausgelegt wurde.

Das Abgas wird verdünnt und auf unter 51,7 °C abkühlt. Die Partikel werden auf einem zweistufigen PTFE-Filter gesammelt, indem ein Teilstrom aus dem verdünnten Abgas entnommen und durch die Filter geführt wird. Mit Hilfe eines Massendurchflussreglers wird hierbei ein definierter Volumenstrom eingestellt. Das Gesamtvolumen V_{SAM} , das durch den Filter gesogen wird, ergibt sich aus der Vorgabe, dass die Filterbelegung je Prüfphase mindestens vier Sekunden je 0,01 Wichtungsfaktor dauern muss. Dies muss außerdem so spät wie möglich erfolgen und darf nicht früher als fünf Sekunden vor dem Phasenende abgeschlossen sein. Für die Probenahme wird für jeden Betriebspunkt die Verdünnung errechnet und der Massendurchflussregler so eingestellt, wie es der Wichtung im ESC-Test entspricht. Die Probenahme erfolgt dann jeweils 60 Sekunden lang und endet drei Sekunden vor Ende des Betriebspunktes. Dabei wird das Verdünnungsverhältnis ständig überwacht, so dass das Abgasprobevolumen gegebenenfalls durch Verlängern bzw. Verkürzen der Probenahmezeit korrigiert werden kann. Der Wichtungsfaktor, der sich aus folgender Gleichung ergibt, muss dabei mit $\pm 7\%$ eingehalten werden

$$\frac{V_{SAM,i} \cdot \sum_i (V''_{EDF,i} \cdot WF_i)}{V_{SAM} \cdot q_i \cdot V''_{EDF,i}} = WF_i$$

mit

V_{SAM} : Gesamtprobevolumen

$V_{SAM,i}$: Probevolumen im Betriebspunkt i

$V''_{EDF,i}$: Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i

WF_i : Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i

q_i : Abgasverdünnungsverhältnis im Betriebspunkt i.

Bei den Filtern handelt es sich um PTFE-beschichtete Glasfaserfilter (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall), deren gravimetrische Analyse per Mikrogrammwaage erfolgt (Sartorius M5P).

Die Partikelemission berechnet sich nach

$$PT = \frac{M_{PF} \cdot \sum_i (V''_{EDF,i} \cdot WF_i)}{V_{SAM} \cdot \sum_i (P_i \cdot WF_i)}$$

mit

PT: spezifische Partikelemission

M_{PF} : Gesamtmasse auf den Partikelfiltern

V_{SAM} : Gesamtprobevolumen

$V''_{EDF,i}$: Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i

WF_i : Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i

P_i : Leistung im Betriebspunkt i.

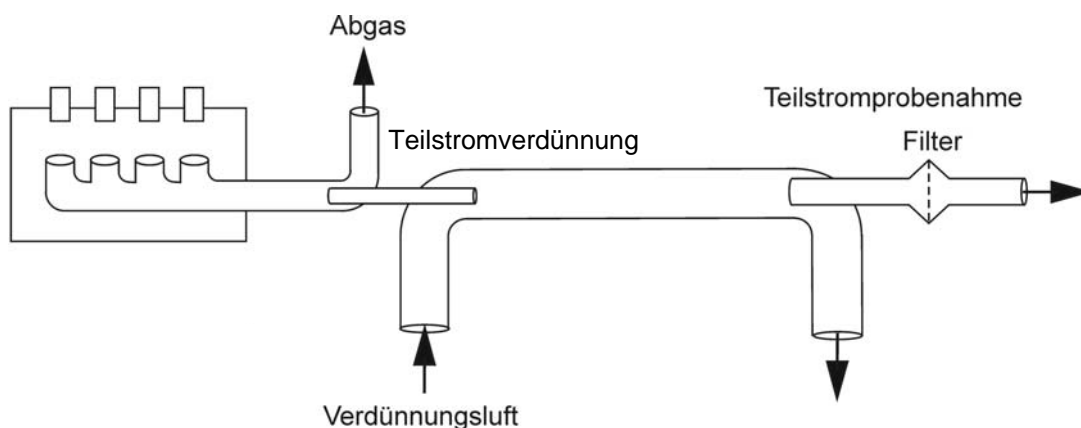


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des Abgasverdünnungstunnels

3.2.2 Gesetzlich nicht limitierte Abgasparameter

Partikelanzahlverteilung (ELPI)

Die Probenahme für den Electronical Low Pressure Impactor (ELPI) der Firma Dekati Ltd. erfolgte im verdünnten Abgas. Mit Hilfe einer Entnahmeleitung aus Edelstahl ist der ELPI mit dem Ende des Teilstromverdünnungstunnels verbunden. Die für diese Arbeit verwendete Fünflochsonde besteht aus einem 3/8" Edelstahlrohr, das senkrecht zur Strömungsrichtung mittig im Abgasrohr eingebaut ist.

Beim ELPI handelt es sich um ein Echtzeit-Partikelmessgerät, das den Größenbereich von 30 nm bis 10 µm abdeckt. Zur Partikelabscheidung verwendet der ELPI einen Kaskadenimpaktor. Dieser ist aus 13 Stufen aufgebaut, von denen die erste Stufe als Vorabscheider fungiert und die zwölf weiteren Stufen elektronisch ausgewertet werden.

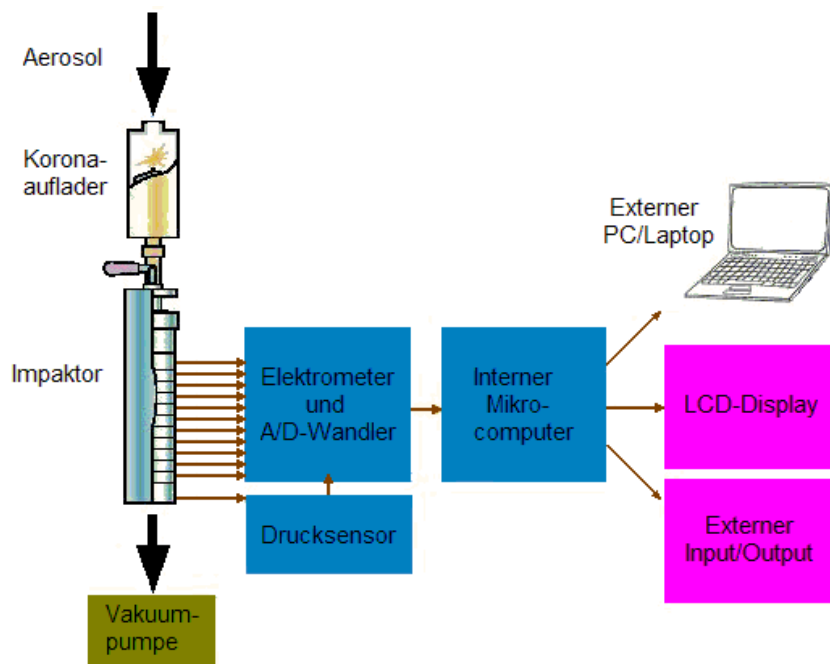


Abbildung 3-7: Funktionsprinzip des ELPI (Dekati, 2002)

Abbildung 3-7 veranschaulicht das Messprinzip des ELPI. Die zu untersuchende Aerosolprobe wird zunächst durch eine Vorkammer geleitet. Dort werden die Partikel durch die von einer Koronaentladung produzierten Ionen unipolar aufgeladen. Bei der anschließenden Klassierung im Impaktor geben die Teilchen dann die Ladung auf der entsprechenden Impaktorstufe wieder ab; der daraus resultierende Stromfluss ist zur Partikelanzahl proportional und wird von einem Elektrometer aufgenommen. Mit Kenntnis der Aufladeeffizienz, die eine Funktion der Partikelgröße ist, und der Abscheidecharakteristik des Kaskadenimpaktors kann die Stromstärke jeder einzelnen Stufe in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden. Diese Größenverteilung ist dabei stets auf den aerodynamischen Durchmesser der Partikel bezogen (Dekati, 2001).

Partikelanzahlverteilung (SMPS)

Die Probenahme für das Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) der Firma TSI erfolgt genau wie beim ELPI aus dem verdünnten Abgas. Hier wird ebenfalls eine Fünflochsonde verwendet, die jedoch aus einem 1/4" Edelstahlrohr besteht. Die Lage der Messstelle im Abgassystem entspricht der des ELPI.

Prinzipiell besteht das SMPS-System aus einem Klassierer (Differential Mobility Analyzer, DMA) und einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC). Die Abbildungen 3-8 und 3-9 zeigen den schematischen Aufbau des Systems.

Durch einen Vorimpaktor werden zunächst Partikel abgeschieden, die oberhalb der Messgrenze des SMPS liegen. Das Abgas mit den verbleibenden Partikeln wird dann in einen Neutralisator geleitet. Durch eine radioaktive Quelle (Kr-85) im DMA erhalten die Partikel eine definierte bipolare Ladungsverteilung. Der Klassierer selbst besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Metallzylindern, von denen der äußere geerdet ist. Der innere Zylinder wird ständig mit gefilterter Luft laminar umströmt (Hüllgas) und wirkt als Zentralelektrode,

an die eine zeitlich variierende negative Spannung (20 bis 10.000 Volt) angelegt wird. Das Aerosol strömt ebenfalls laminar in den Klassierer ein. Im elektrischen Feld der beiden Metallelektroden werden die positiv geladenen Partikel dann entsprechend ihrer elektrischen Mobilität, die nur durch ihre Ladung und Größe bestimmt ist, zur Zentralelektrode hin beschleunigt. Durch einen engen waagerechten Schlitz in der Innenelektrode wird eine schmale Beweglichkeitsklasse der Partikel separiert und dem CPC zugeleitet. Die so erzeugten Partikelgrößenklassen haben einen elektrischen Mobilitätswert von 10 bis 300 nm. Dieser elektrische Mobilitätswert wird durch Dichte, Form und elektrische Eigenschaften bestimmt und muss nicht mit dem physikalischen Durchmesser identisch sein. Die abschließende Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Zählung von Streulichtpulsen (bei niedriger Konzentration) oder durch Messung der Streulichtintensität. Um eine hohe Zähleffizienz auch für kleine Partikel zu erreichen, dienen die Partikel in einem übersättigten Alkoholdampf als Kondensationskerne, wodurch sie in ihrer Größe auf mehrere Mikrometer anwachsen und damit einen größeren Streuquerschnitt erhalten (BUWAL, 2000). Eine Unterscheidung zwischen festen und flüchtigen Abgasbestandteilen respektive Abgasteilchen und Tröpfchen ist mit dieser Messanordnung des SMPS nicht möglich.

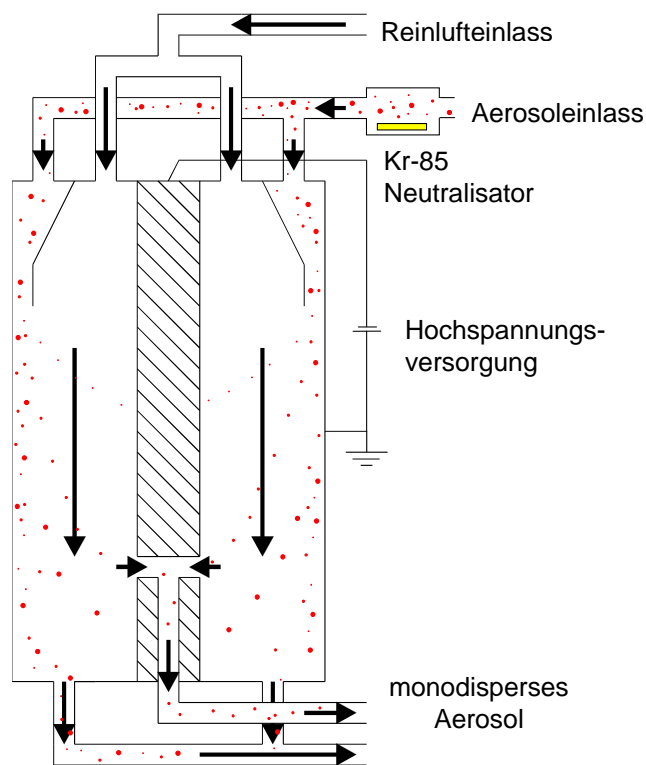


Abbildung 3-8: Vereinfachte Darstellung des DMA

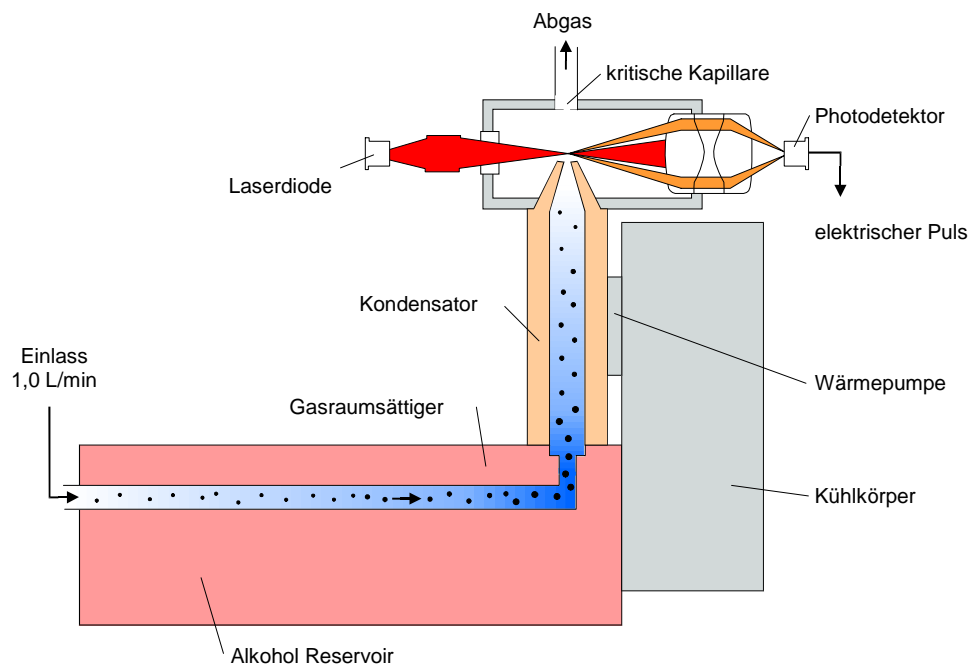
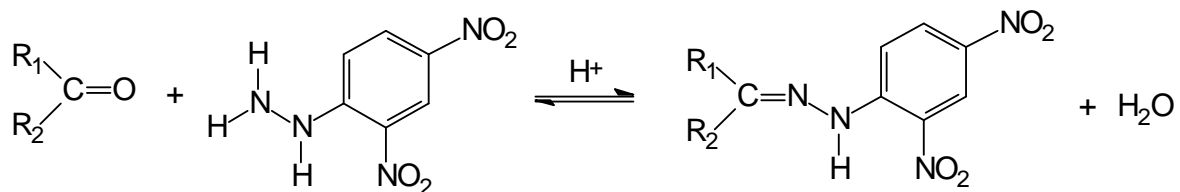


Abbildung 3-9: Vereinfachte Darstellung des CPC

Aldehyde und Ketone

Die Aldehyde und Ketone wurden mit DNPH-Kartuschen bestimmt. Diese Kartuschen enthalten Silikagel, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtet ist. Werden Aldehyde oder Ketone über das DNPH geleitet, entstehen die analogen Hydrazone nach folgender Reaktion:



R₁ und R₂ = H oder Kohlenwasserstoffrest

Die Probenahme erfolgte aus dem gefiltertem Rohabgas. Das Abgas wurde bis zur Kartusche beheizt, damit keine Kondensation auftrat. Da DNPH auch mit Stickstoffdioxid (NO₂) aus dem Abgas reagiert, wurde vor die DNPH-Kartuschen noch eine Kartusche mit Kaliumiodid geschaltet. Sie fängt das NO₂ ab, ohne die Aldehyd- und Ketonprobenahme zu stören.

Die Flussgeschwindigkeit durch die Kartuschen betrug unabhängig von Abgasvolumenstrom konstant 0,5 L/min. Damit wurden während der Probenahme aus dem ETC-Test 15 Liter Rohabgas über die Kartusche geleitet .

Die gebildeten Hydrazone wurden mit Acetonitril aus den Kartuschen in einen 2 mL-Messkolben ausgewaschen. Ein Aliquot dieser Lösung wurde mit einem Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (HPLC) analysiert.

Als HPLC-System wurde eine Anlage der Firma VWR/Hitachi verwendet. Eine Chromatographiesäule der Firma Merck (LiChrospher RP18, Länge 250 mm, Innendurchmesser 4,6

mm, Partikeldurchmesser der stationären Phase 5 µm) diente zur Auftrennung der Substanzen. Als mobile Phase diente ein Gemisch aus Acetonitril, Tetrahydrofuran und Wasser. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarraydetektor der Firma VWR/Hitachi.

Die Kalibrierung des HPLC-Systems erfolgte mit einem Carbonylstandard von Supelco als Einpunktkalibrierung, wobei die Linearität zuvor durch Messung von Standard-Verdünnungsreihen sichergestellt wurde.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Probenahmeeinrichtung für die Bestimmung partikelgebundener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 aufgebaut. Die Sammlung der Partikel erfolgte auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) aus dem unverdünnten Rohabgas im Verlauf des ETC-Tests. Gasförmige Komponenten wurden durch Verwendung eines Intensivkühlers bei -20 °C als Kondensat abgeschieden, wobei auf eine Auswertung der PAK-Gehalte in den Kondensaten im Rahmen dieses Projektes verzichtet wurde. Im Hinblick auf die Probenahme in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 muss damit gerechnet werden, dass die Substanzen Naphthalin bis Anthracen nicht quantitativ erfasst werden. Diese Verbindungen liegen bei 25 °C zu mehr als 50 % in der Gasphase vor, während schwerflüchtige PAK wie BaP überwiegend partikelgebunden vorliegen (Müller, 2004). Das zugrunde liegende Verfahren ist generell für an Partikel gebundene PAK mit 4 bis 7 Ringen im Siedebereich von 385 °C (Fluoranthen) bis über 500 °C (Coronen, Dibenzopyrene) geeignet. Dabei sind Reaktionen der PAK (z.B. die Oxidation oder Nitrierung) und auch Abblaseeffekte vom Filter minimiert, so dass die Zusammensetzung des PAK-Gemisches erhalten bleibt (Invarianz des PAK-Profiles; VDI, 1989).

Die Filter wurden paarweise mit einem Serienextraktor fexIKA 50 (Fa. IKA) für vier Stunden extrahiert. Als Extraktionsmittel wurde Toluol (HPLC-Qualität, Fa. Roth) verwendet. Zur Kontrolle der Arbeitsschritte wurde Anthanthren (C₂₂H₁₂, c = 0,25 µL/L) in Acetonitril als interner Standard (IS) zugesetzt, außerdem erfolgte die Extraktion von Blindproben. Der Empfindlichkeit der PAK gegenüber UV-Licht wurde durch Lagerung der Proben in Aluminiumfolie sowie durch Extraktion und Aufarbeitung in einem Labor mit fensterseitiger UV-Schutzfolie Rechnung getragen.

Nach Abschluss der Extraktion wurde mit einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck auf ca. 0,5 mL eingengt und unter gelindem Stickstoffstrom in Acetonitril umgelöst. Ein restloses Eindampfen der Probe war im Hinblick auf die Bestimmung von PAK mit drei bzw. vier Ringen wie Fluoranthen und Pyren unbedingt zu vermeiden (VDI, 1989). Der eingengte Extrakt wurde mit einer Spritze aufgenommen, durch einen PTFE-Filter (Porendurchmesser 0,2 µm) in einen 2 mL-Kolben gegeben und mit Acetonitril aufgefüllt. Ein Aliquot dieser Lösung wurde in eine silanisierte Kurzgewindeflasche überführt, mit einem UltraClean®-Septum verschlossen und mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektor untersucht.

Als HPLC-System wurde eine Anlage der Firma VWR/Hitachi verwendet. Die entsprechenden Geräteparameter sind in Tabelle 3-4 angegeben. Nach der Anreicherung der PAK auf eine Vorsäule (ChromSpher Pi, Fa. Varian) durch Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie (DACC) erfolgte die Ablösung der Substanzen mittels Gradientenelution durch ein Acetonitril/Wasser-Gemisch. Zur Auftrennung der Analyten diente eine Chromatographiesäule der

Firma Supelco. Die Detektion erfolgte mit einem Fluoreszenzdetektor der Firma VWR/Hitachi. Als Referenz (Urstandard) wurde ein EPA-16-PAK-Standard der Firma LGC Promochem verwendet.

Tabelle 3-4: Geräteparameter für die PAK-Bestimmung

System	VWR Hitachi Elite LaChrom
Autosampler	Hitachi L-2200, Spritzenvolumen: 0,1 mL
Pumpe	Hitachi L-2130, Fließgeschwindigkeit: 1-1,7 mL/min
Ofen	Hitachi L-2350, Temperatur: 20 °C
FL-Detektor	Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12 µL
DACC	ChromSpher Pi, 20,0 x 3,0 mm, Fa. Varian
Säule	Supelcosil LC-PAH, 25 cm x 4,6 mm, Porendurchmesser 5 µm, Fa. Supelco
Verwendete Lösemittel	Acetonitril und Wasser (jeweils HPLC-Qualität); Mischung aus Acetonitril und Wasser im Verhältnis 1:3 zur Anreicherung der DACC

Für jede Substanz wurden im Detektor die empirisch ermittelten optimalen Werte für die Anregungs- und Emissionswellenlänge angesteuert, d.h. diejenige Wellenlängenpaarung, bei welcher die größte Fluoreszenzausbeute erreicht wurde. Über einen Sekundärelektronenvervielfacher (photo multiplier tube, PMT) wurde die zu einem Fluoreszenzsignal gehörige Peakfläche bzw. -höhe angepasst. Unter Berücksichtigung der vorgeschalteten fünfminütigen Anreicherung ergab der Schaltzeitenplan des FLD die in Tabelle 3-5 angegebene Form.

Tabelle 3-5: Anregungs(λ_{ex})/Emissionswellenlängen (λ_{em}) zur FL-Detektion der PAK und zugehörige Zeitfenster

Retentionszeitbereich	$\lambda_{ex} / \lambda_{em}$	Für Substanz(-en)	PMT-Verstärkung
Start bis 19,0 min	219 / 335 nm	Nap	Low
19,0 bis 23,0 min	220 / 313 nm	Ace, Flu	Low
23,0 bis 25,4 min	247 / 364 nm	Phe	Medium
25,4 bis 26,6 min	247 / 394 nm	Ant	Low
26,6 bis 27,5 min	280 / 460 nm	Fla	Medium
27,5 bis 29,4 min	235 / 387 nm	Pyr	Medium
29,4 bis 32,0 min	270 / 390 nm	BaA, Chr	Medium
32,0 bis 41,8 min	295 / 420 nm	BbFla, BkFla, BaPyr, DBAnt, BPer	High
41,8 bis 43,9 min	296 / 500 nm	IPyr	High
43,9 bis 65,0 min	296 / 441 nm	Anthanth (IS)	High
65,0 min	219 / 335 nm	---	Low

Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Für die Untersuchung der Partikel auf ihre Mutagenität wurde analog zur Probenahme der PAK verfahren. Gasförmige Komponenten wurden durch Verwendung eines Intensivkühlers bei -20 °C als Kondensat abgeschieden. Die Ablösung von an der Glaswand adsorbierten Komponenten erfolgte durch Spülen mit 100 mL Methanol.

Die Extraktion und Aufarbeitung der Proben wurde am Berufsgenossenschaftlichen Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Extraktion der filtergesammelten Partikel und Aufarbeitung der Kondensate

Die filtergesammelten Partikulate wurden einer Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan im Dunkeln unterzogen (Claxton, 1983). Dieses Verfahren ermöglicht die effektivste Gewinnung von Mutagenen aus Dieselabgaspartikulat (Siak et al., 1981). Die gewonnenen Extrakte sowie die Kondensate wurden im Rotationsverdampfer reduziert und unter einem Stickstoffstrom weiter eingetrocknet. Für den Ames-Test wurde der eingetrocknete Extrakt in 4 mL DMSO aufgelöst (Bünger et al., 1998).

Mutagenitätsuntersuchung (Ames-Test)

Der sogenannte Ames-Test (Ames et al., 1973 und 1975) deckt die mutagenen Eigenschaften eines weiten Spektrums von chemischen Substanzen und Gemischen durch die Rückmutation einer Serie von verschiedenen Teststämmen auf. Diese tragen Mutationen im Histidin-Operon. Die Mutationen bedingen eine Histidin-Auxotrophie der Teststämmen im Gegensatz zu den Wildtypen von *Salmonella typhimurium*, die Histidin-prototroph sind. Der Ames-Test ist das weltweit am häufigsten eingesetzte in-vitro-Testverfahren, um die Mutagenität komplexer Gemische, wie z.B. von Verbrennungsprodukten, zu untersuchen. Die hier vorliegende Studie benutzte das revidierte Standardtestprotokoll von Maron und Ames aus dem Jahr 1983 mit den Teststämmen TA 98 und TA 100. TA 98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA 100 Basenpaar-Substitutionen auf. Die Teststämmen wurden freundlicherweise von Prof. B.N. Ames zur Verfügung gestellt.

Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) durchgeführt. Die Präparation der S9-Fraktion aus jungen Lebern von Sprague-Dawley-Ratten wurde entsprechend der Anleitung von Maron und Ames (1983) durchgeführt. Für die Induktion der Leberenzyme wurden Phenobarbital und β -Naphthoflavon anstatt des polychlorierten Biphenyls Arochlor-1254 benutzt (Matsushima et al., 1976). Die Mutagene Methylmethansulfonat (MMS), 2-Aminofluoren (2-AF) und 3-Nitrobenzantron (3-NBA) wurden als Positivkontrollen verwandt.

Direkt vor dem Testverfahren wurden die Extrakte in 4 mL DMSO gelöst. Ebenfalls unter Verwendung von DMSO wurde eine absteigende Verdünnungsreihe hergestellt, die für die Tests eingesetzt wurde. 2-AF (100 μ g/mL) und 3-NBA (1 ng/mL) wurden ebenfalls in DMSO gelöst. MMS wurde mit destilliertem Wasser (10 μ g/mL) verdünnt.

Flüssiger Top-Agar (2,5 mL), der 0,05 mMol Histidin und 0,05 mMol Biotin enthielt, wurde mit 100 μ l einer Testkonzentration der Extrakte und 100 μ L einer Übernachtskultur eines Teststammes gemischt. Nach kurzem Schütteln auf einem Vortex wurde das Gemisch direkt auf eine Minimal-Agarplatte, die Vogel-Bonner-E-Medium enthielt, verteilt. Jede Testkon-

zentration wurde mit beiden Teststämmen und mit und ohne Zusatz von 4 %-igem S9 untersucht. Jeder Extrakt wurde vierfach getestet.

Die Kolonienzahl der Rückmutanten auf den Petrischalen wurde nach 48 Stunden Inkubation bei 37 °C im Dunkeln gezählt. Das Hintergrundwachstum der Bakterien wurde regelmäßig mittels Lichtmikroskopie überprüft, da hohe Konzentrationen der Extrakte toxisch auf die Teststämme wirkten und zu einer Ausdünnung des Hintergrundes sowie zu einem Rückgang der Mutationen führten. Die Auszählung der Platten wurde mit Hilfe eines elektronischen Kolonienzählgerätes (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Großbritannien) durchgeführt. Routinemäßig wurden zur Kontrolle 10 % der Platten handgezählt.

Entsprechend den Kriterien von Ames et al. (1975) wurden die Ergebnisse als positiv gewertet, wenn die Kolonienzahl der Rückmutationen auf den Petrischalen eine Verdopplung der spontanen Mutationsrate und eine dosisabhängige, reproduzierbare Dosis-Wirkungs-Beziehung aufwies.

4 Ergebnisse

Im Verlauf der Versuchsreihe wurden für jeden der Kraftstoffe mindestens je drei ESC- und drei ETC-Tests gefahren. Aus dem ESC-Test wurden die Emissionen der gasförmigen limitierten Abgaskomponenten, der Partikelmasse und der Partikelanzahlverteilung bestimmt. Der ETC-Test diente zur Probenahme von gasförmigen limitierten Komponenten (Konzentrationen), Aldehyden und PAK sowie Filtern und Kondensat für die Bestimmung der Mutagenität aus dem unverdünnten Abgas. Außerdem wurde eine vergleichende Partikelgrößenverteilung aus dem verdünnten Abgas durchgeführt. Eine Berechnung der (limitierten) Abgasemissionen war im ETC-Test nicht möglich, da ein Vollstromverdünnungstunnel oder ein gleichwertiges System (z.B. AVL Smartsampler) nicht zur Verfügung stand.

Während der Tests wurden zahlreiche weitere Motorparameter (z.B. Öldruck, Ansaugvolumenstrom, Abgastemperatur), Abgasbestandteile (z.B. Sauerstoffgehalt, Kohlenstoffdioxidgehalt) und Umgebungsparameter (z.B. Temperatur und relative Feuchte der Ansaugluft) aufgezeichnet.

4.1 Kohlenstoffmonoxidemissionen

Abbildung 4-1 zeigt beispielhaft die Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen im Verlauf des ESC-Tests. Zumeist ergeben sich nur im Leerlauf bei niedrigen Abgastemperaturen messbare CO-Konzentrationen zur Berechnung der Emissionen. Die relativ hohen CO-Werte nach dem Drehmoment- und Drehzahlanstieg bei vier Minuten gehen nicht in die Wichtung des ESC-Tests ein. Die einzelnen Kraftstoffe unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Emissionen zwar deutlich, es ergeben sich jedoch für alle Kraftstoffe sehr geringe CO-Gesamtemissionen (Abbildung 4-2), die selbst für den höchsten Durchschnittswert (DK) etwa dreißigfach unter dem Grenzwert von Euro IV (1,5 g/kWh) liegen.

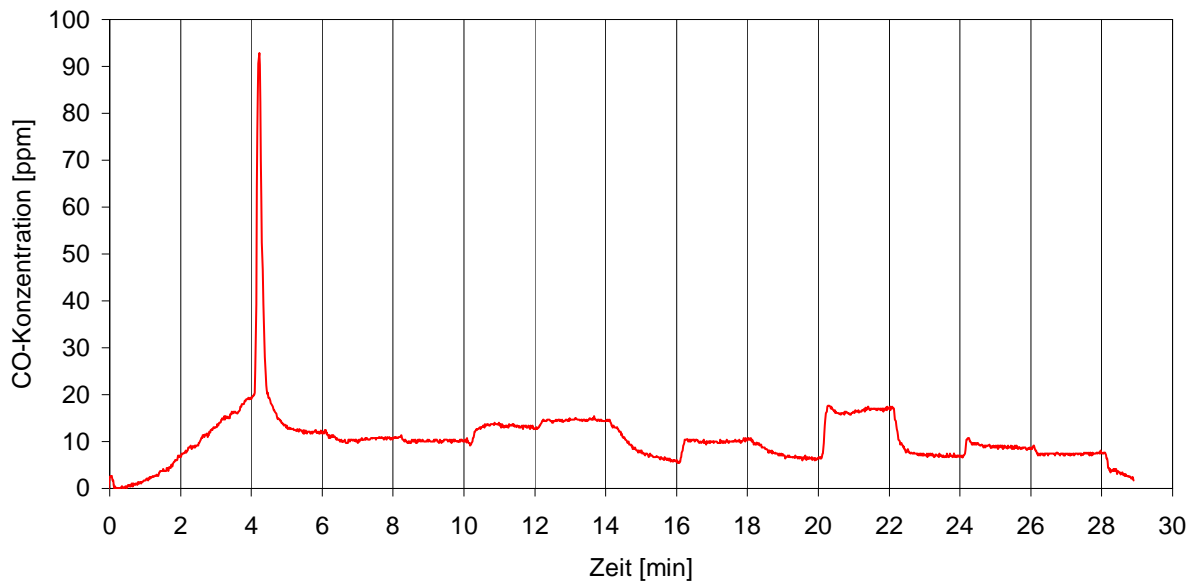


Abbildung 4-1: Exemplarischer Verlauf der Kohlenstoffmonoxidkonzentration im Abgas im Verlauf des ESC-Tests (Kraftstoff: DK)

Durch die relativ großen Standardabweichungen für die Kraftstoffe CUTEC 1, 2 und 3 sind die Unterschiede zwischen diesen Kraftstoffen nicht signifikant. Es ergeben sich im ESC-Test Vorteile für die CO-Emissionen mit steigendem Anteil höherer Paraffine im Bereich C₁₆ bis C₂₂, wohingegen der Einsatz von leichtsiedenden Paraffinen zu höheren CO-Emissionen im Größenbereich von mineralischem Dieselkraftstoff führt. Durch den Zusatz von Olefinen zur leichtsiedenden Fraktion werden im Mittel höhere CO-Konzentrationen erhalten als ohne Olefin-Zusatz (Vergleich von CUTEC 4 mit CUTEC 1).

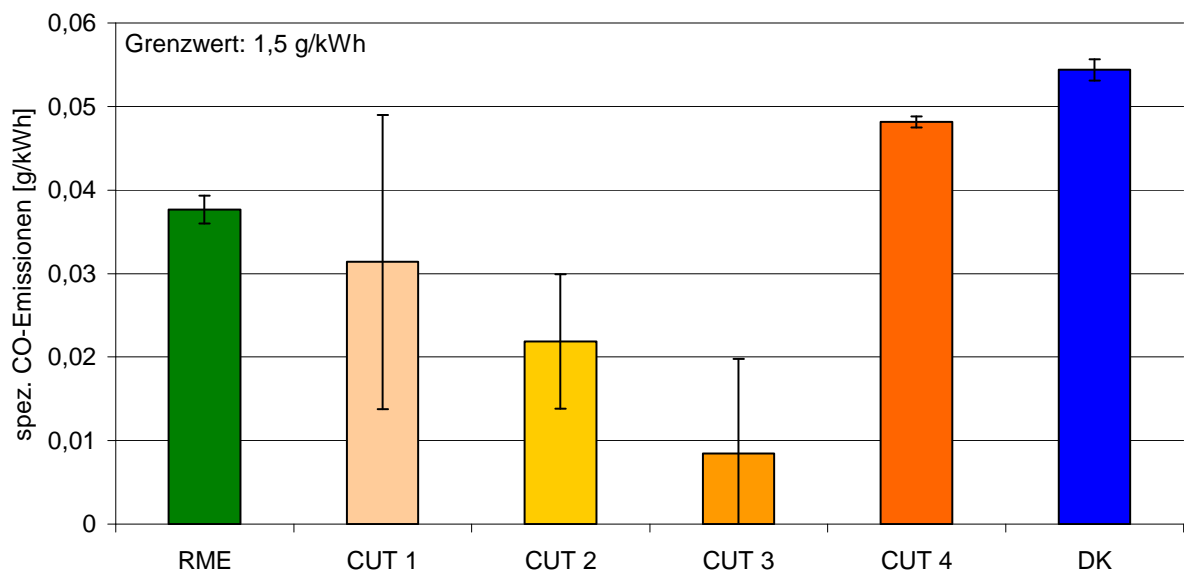


Abbildung 4-2: Spezifische CO-Emissionsmassenströme von verschiedenen Kraftstoffen im ESC-Test

Im ETC-Test treten bei allen Kraftstoffen ebenfalls sehr geringe durchschnittliche CO-Konzentrationen auf. Der Verlauf der Konzentration im ETC-Test ist exemplarisch in Abbildung 4-3 dargestellt. Lediglich im Bereich 0-6 Minuten kommt es durch die Nachbildung von abrupten Beschleunigungs- und Bremsvorgängen durch Drehmoment- und Drehzahlwechsel (Stadtverkehr) zu deutlichen Konzentrationsspitzen (vgl. Abbildung 3-1).

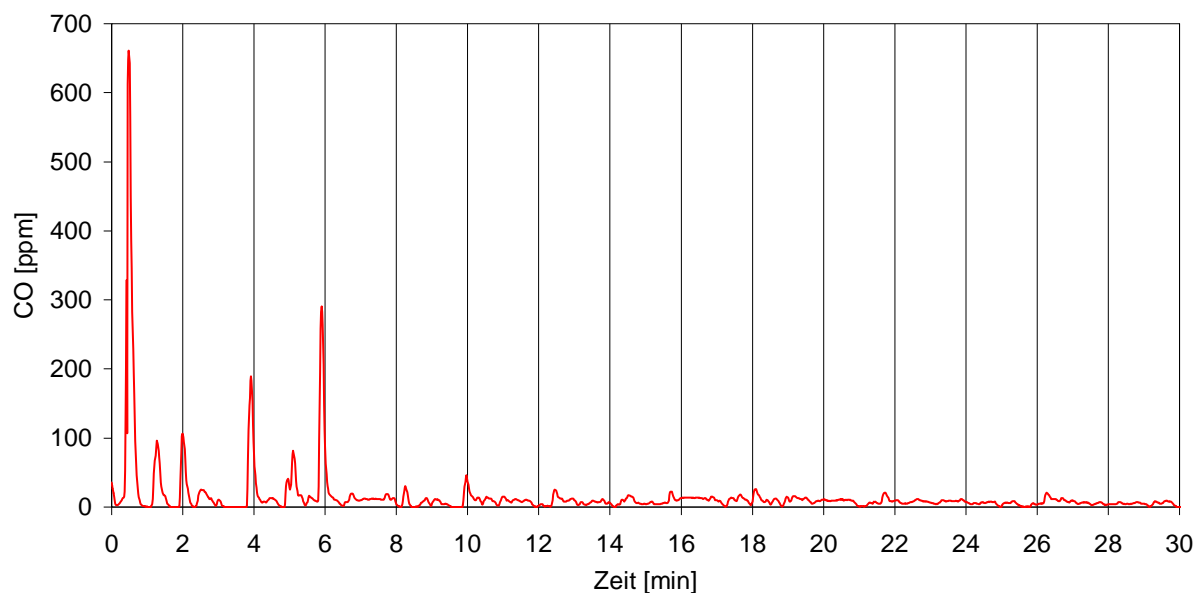


Abbildung 4-3: Exemplarischer Verlauf der Kohlenstoffmonoxidkonzentration im Abgas im Verlauf des ETC-Tests (Kraftstoff: DK)

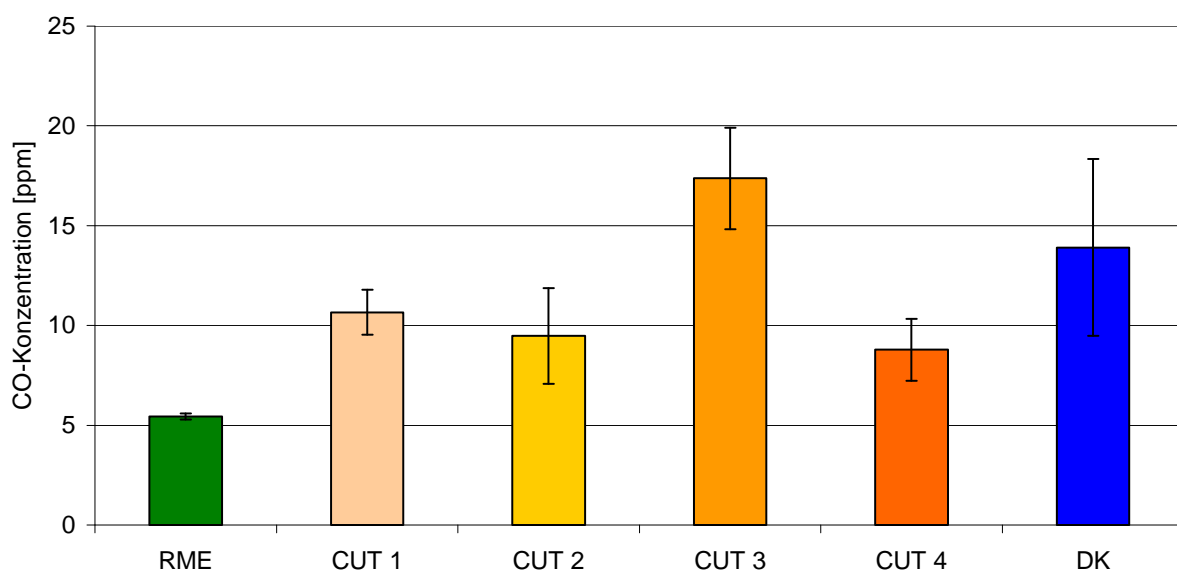


Abbildung 4-4: CO-Konzentration von verschiedenen Kraftstoffen im ETC-Test

Abbildung 4-4 zeigt die einzelnen Durchschnittskonzentrationen. Mit maximal 19 ppm pro Testlauf (CUTEC 3) liegen sie am unteren Ende des Messbereichs des CO-Analysators. Es fällt auf, dass CUTEC 3 im Gegensatz zu den ESC-Messungen die höchsten CO-Emissionen aufweist. Eine Proportionalität der Werte zu steigendem Anteil höherer Paraffine im Bereich C₁₆ bis C₂₂ ist allerdings nicht zu erkennen. Die Unterschiede zwischen CUTEC 1, 2 und 4 sind nicht signifikant. RME zeigt deutlich die geringsten CO-Emissionen im ETC-Test. Die Tendenzen der CO-Emissionen im ETC- und ESC-Test sind damit zum Teil als gegenläufig zu bezeichnen.

4.2 Kohlenwasserstoffemissionen

Für die HC-Emissionen werden die Anforderung des Euro IV-Grenzwertes (0,46 g/kWh) durch alle Kraftstoffe deutlich erfüllt (Abbildung 4-6). Erneut ist ein Anstieg der Konzentration beim Wechsel von Leerlauf auf maximales Drehmoment nach vier Minuten im ESC-Test zu beobachten (Abbildung 4-5). In diesem Test werden für drei der vier CUTEC-Kraftstoffe höhere Mittelwerte als für mineralischen Dieselmotorkraftstoff erhalten. Tendenziell ergibt sich wie für die CO-Emissionen im ESC-Test eine Abnahme der Emissionen mit steigendem Anteil von Paraffinen im Bereich C₁₆ bis C₂₂. Durch den Zusatz von Olefinen kann die CO-Konzentration der leichtsiedenden Fraktion signifikant gesenkt werden.

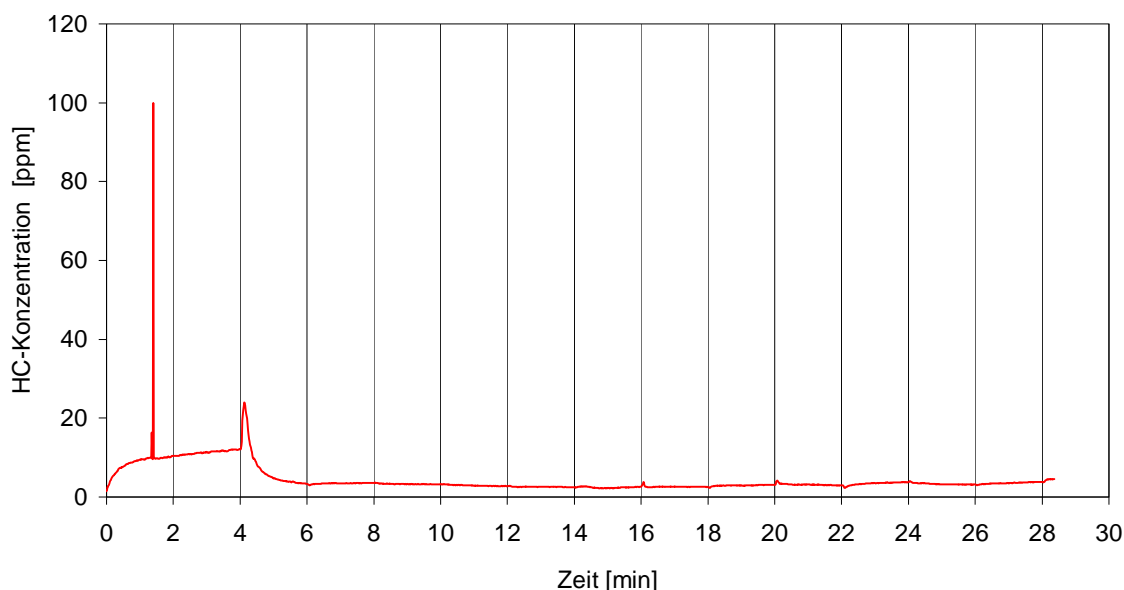


Abbildung 4-5: Exemplarischer Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas im Verlauf des ESC-Tests (Kraftstoff: DK)

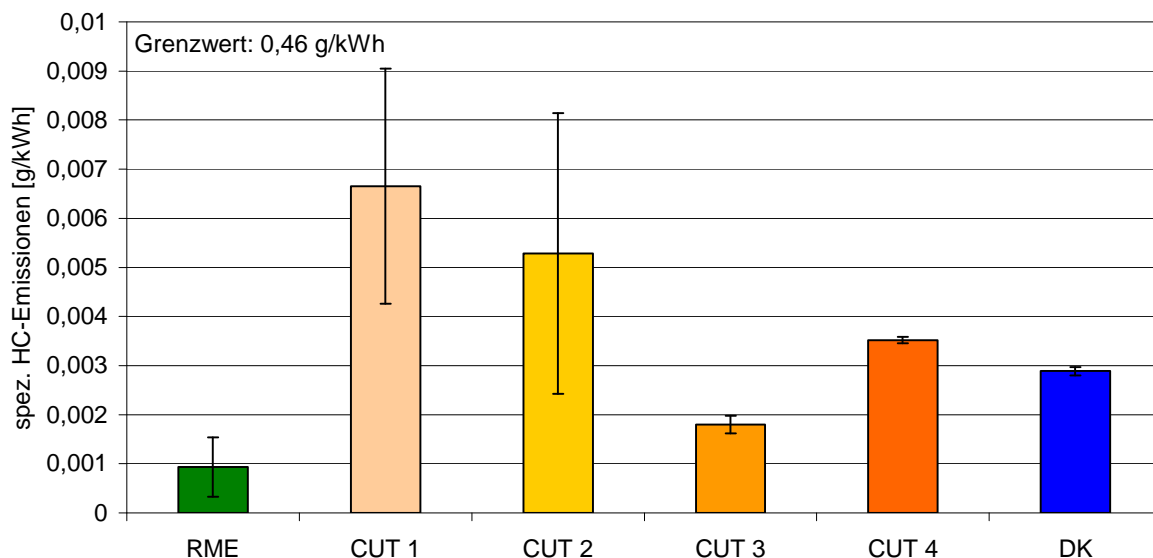


Abbildung 4-6: Spezifische HC-Emissionsmassenströme im ESC-Test

Im Verlauf des ETC-Tests zeigt sich keine bedeutende Änderung der Kohlenwasserstoffkonzentration (exemplarisch in Abbildung 4-7). Lediglich im Bereich 0-4 Minuten kommt es ähnlich wie im Verlauf der CO-Konzentration zu deutlichen Konzentrationsspitzen, die jedoch weniger ausgeprägt sind (vgl. Abbildung 4-3). Die Durchschnittskonzentrationen in Abbildung 4-8 sind mit Werten zwischen 1,9 ppm (RME) und 3,0 ppm (CUTEC 3) für alle Kraftstoffe sehr gering. Für CUTEC 1 wurde wegen Problemen bei der Datenerfassung kein Durchschnittswert ermittelt. Hinsichtlich der drei gewerteten CUTEC-Kraftstoffe kann keine Fraktion bevorzugt werden, die simulierten unterschiedlichen Produktionsbedingungen haben damit keinen differenten Einfluss auf die HC-Emissionen im ETC-Test.

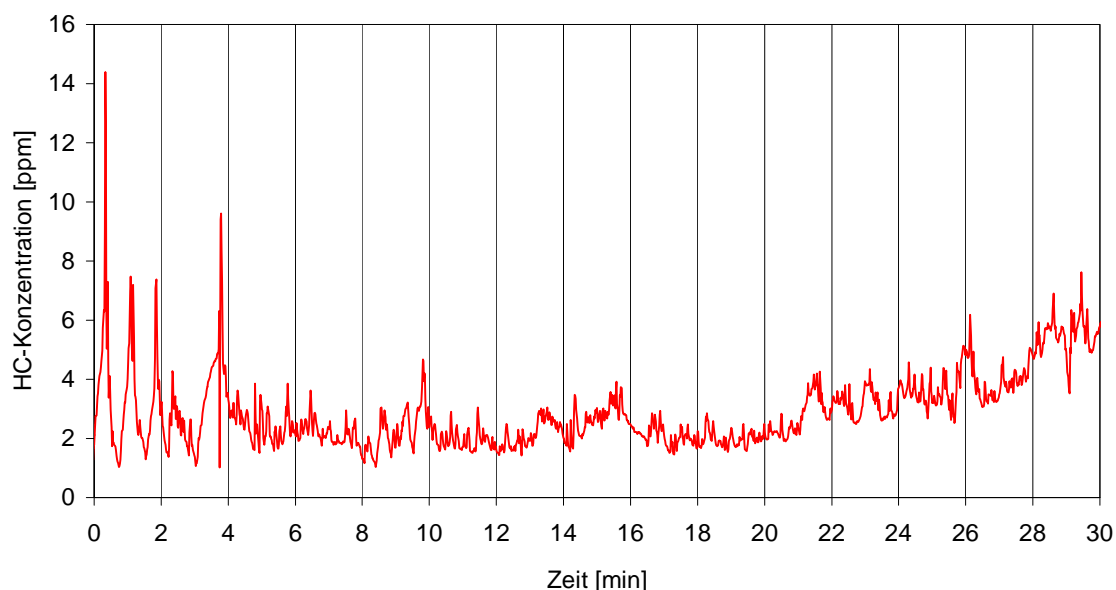


Abbildung 4-7: Exemplarischer Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas im Verlauf des ETC-Tests (Kraftstoff: DK)

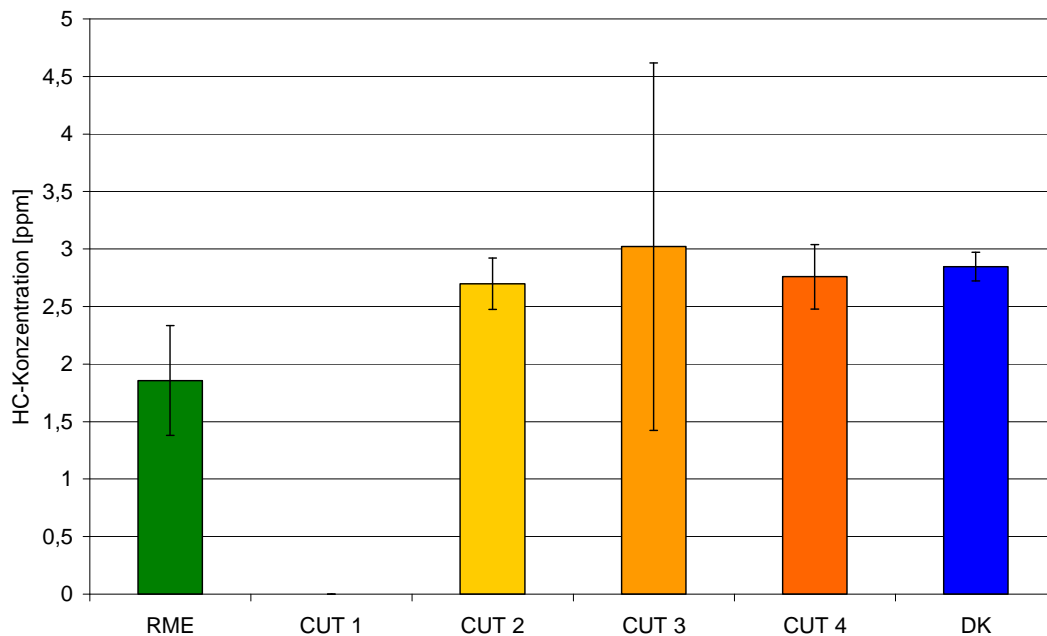


Abbildung 4-8: HC-Konzentration von verschiedenen Kraftstoffen im ETC-Test

4.3 Stickoxidemissionen

Bei den Stickoxidemissionen unterschreiten die ermittelten Emissionsmassenströme aller CUTEK-Kraftstoffe sowie von mineralischem Dieselkraftstoff den vorgeschriebenen Grenzwert (Euro IV) von 3,5 g/kWh. Der Wert für RME liegt mit 3,6 g/kWh nur leicht darüber (Abbildung 4-9). RME zeigt damit gegenüber DK eine um 18 % höhere Emission. Die CUTEK-Kraftstoffe unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Stickoxidemissionen nur geringfügig, diese liegen im Durchschnitt knapp unter 3,0 g/kWh.

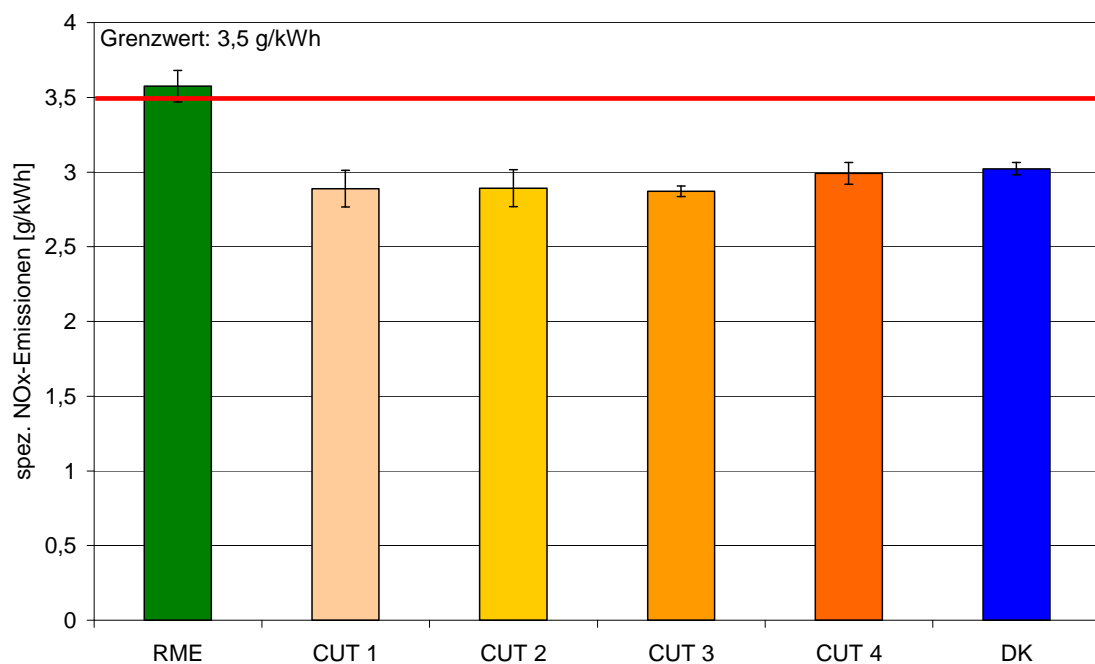


Abbildung 4-9: Spezifische Stickoxidmassenströme im ESC-Test

Abbildung 4-10 zeigt am Beispiel von DK, dass im Leerlauf geringe NO_x -Konzentrationen vorliegen, da hier die notwendige hohe Verbrennungstemperatur für die Entstehung von thermischem NO_x nicht erreicht wird. Zudem ist erkennbar, dass im Leerlauf bei kaltem Katalysator die Stickoxide zu über 95 % als NO emittiert werden. Mit steigender Katalysator-temperatur nimmt der Anteil von NO_2 zu und macht bis zu 1/3 der Emissionen aus. Nach Beendigung des Testlaufs nach 28 Minuten erkennt man, dass sich der NO_2 -Anteil im Leerlauf mit warmem Katalysator auf etwa die Hälfte erhöht.

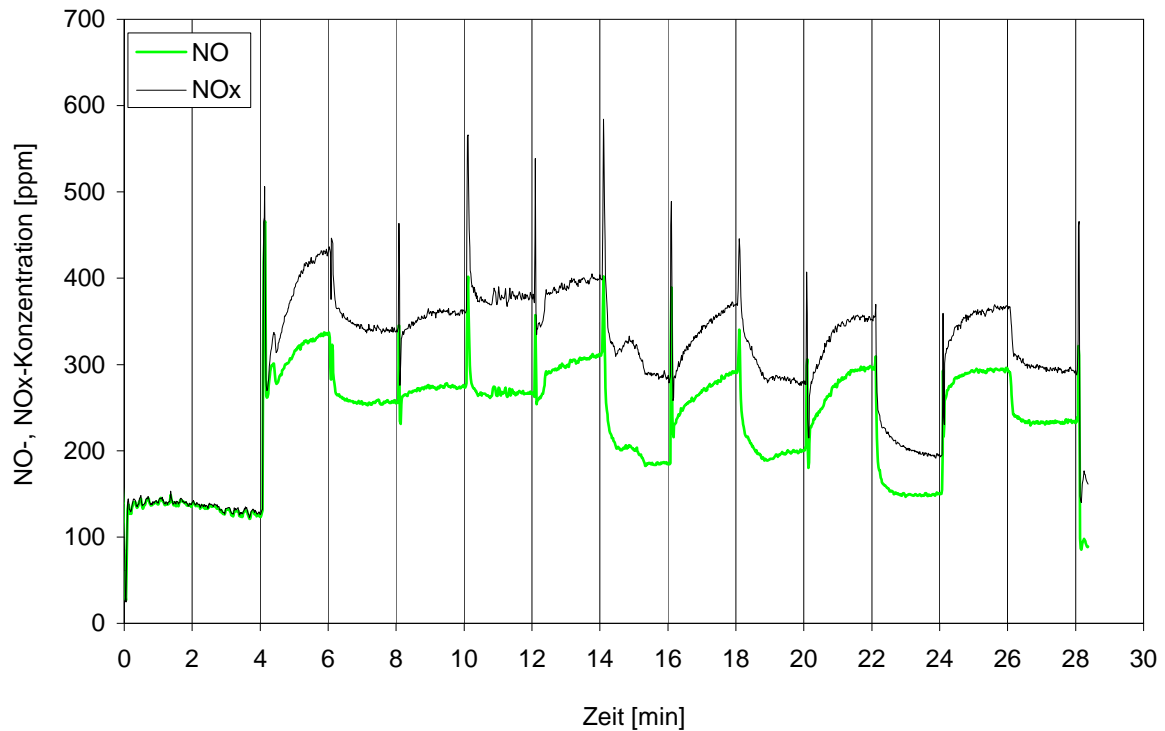


Abbildung 4-10: Exemplarischer Verlauf der Stickoxidkonzentration im Abgas im Verlauf des ESC-Tests (Kraftstoff: DK)

Bei der Messung der Stickoxidkonzentrationen im ETC-Test (Abbildung 4-11) variieren die Werte in einem größeren ppm-Bereich. Durch abrupte Drehmoment- und Drehzahlwechsel bedingte Konzentrationsspitzen zu Beginn des Laufes sind auch für die Stickoxidemissionen erkennbar, wobei deutliche Schwankungen über den gesamten ETC-Test erkennbar sind. Der NO_2 -Anteil nimmt im Verlauf des Tests auf ca. 1/3 zu, nachdem in den ersten Minuten ca. 90 % der Stickoxidemissionen aus NO zusammengesetzt sind.

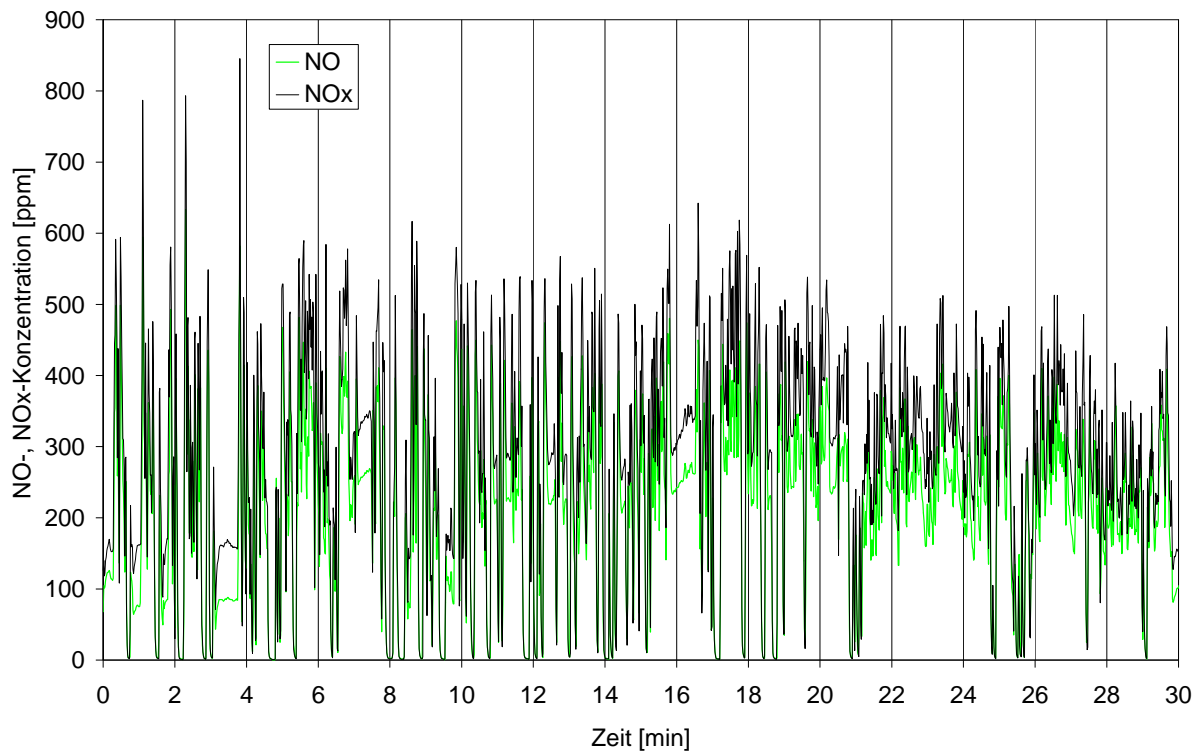


Abbildung 4-11: Exemplarischer Verlauf der Stickoxidkonzentration im Abgas im ETC-Test (Kraftstoff: DK)

Für die Durchschnittswerte (Abbildung 4-12) zeigt sich der gleiche Trend wie beim ESC-Test. Sowohl die NO- als auch die NO_x-Konzentrationen unterscheiden sich für die CUTEC-Kraftstoffe nur geringfügig und liegen für beide Komponenten unterhalb der Werte für DK und RME. Der relative Anteil von NO₂ an der Stickoxidkonzentration ist für die letztgenannten Kraftstoffe um 3 bis 5 Prozentpunkte geringer als bei den CUTEC-Kraftstoffen.

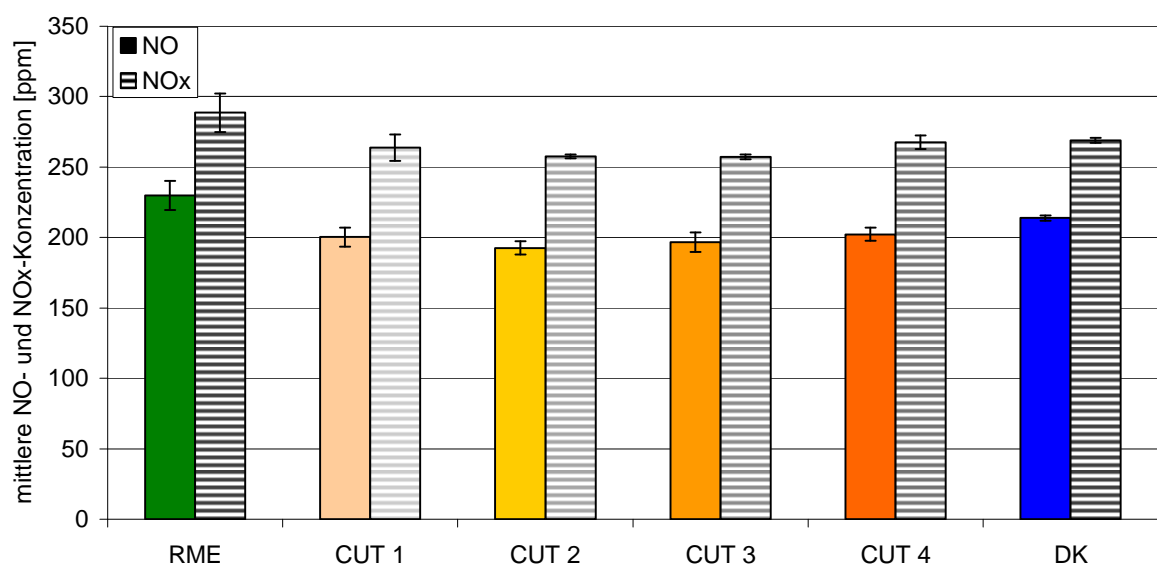


Abbildung 4-12: Konzentration von NO und NO_x im Abgas im ETC-Test

Damit kann festgestellt werden, dass sich für den Betrieb mit den vier stark unterschiedlich zusammengesetzten GtL-Fractionen sowohl im ETC- als auch im ESC-Test keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich der Stickoxidemissionen ergeben. In beiden Tests sind die Emissionen von CUTEC 4 mit Olefinzusatz im Vergleich zu den anderen CUTEC-Kraftstoffen am höchsten, dieser Unterschied ist jedoch nur gegenüber CUTEC 3 im ESC-Test signifikant. Deutlicher sind dagegen die Emissionsvorteile gegenüber DK im ETC-Test sowie gegenüber RME in beiden Tests.

4.4 Partikelmasseemissionen

Die Partikel wurden im Verlauf des ESC-Tests aus dem verdünnten Abgas gesammelt. Bei den relativ geringen Emissionen von Euro IV zeigt sich eine unzureichende Verdünnungsluftaufbereitung. Aus Abbildung 4-13 wird deutlich, dass der Grenzwert von 0,02 g/kWh für DK nicht eingehalten wird. Dieser Befund wurde bereits in vorangegangenen Messungen eines internen Projektes erhalten. Die Einzelwerte liegen dabei reproduzierbar oberhalb des Grenzwertes. Dagegen wird für die CUTEC-Kraftstoffe der Grenzwert knapp unterschritten, wobei sich mit Ausnahme von CUTEC 1 sehr geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen ergeben. Für RME wird der Grenzwert durch einen Messwert von 0,012 g/kWh durchschnittlich knapp unterschritten, zwei weitere Messwerte liegen mit jeweils 0,022 g/kWh oberhalb des Grenzwertes.

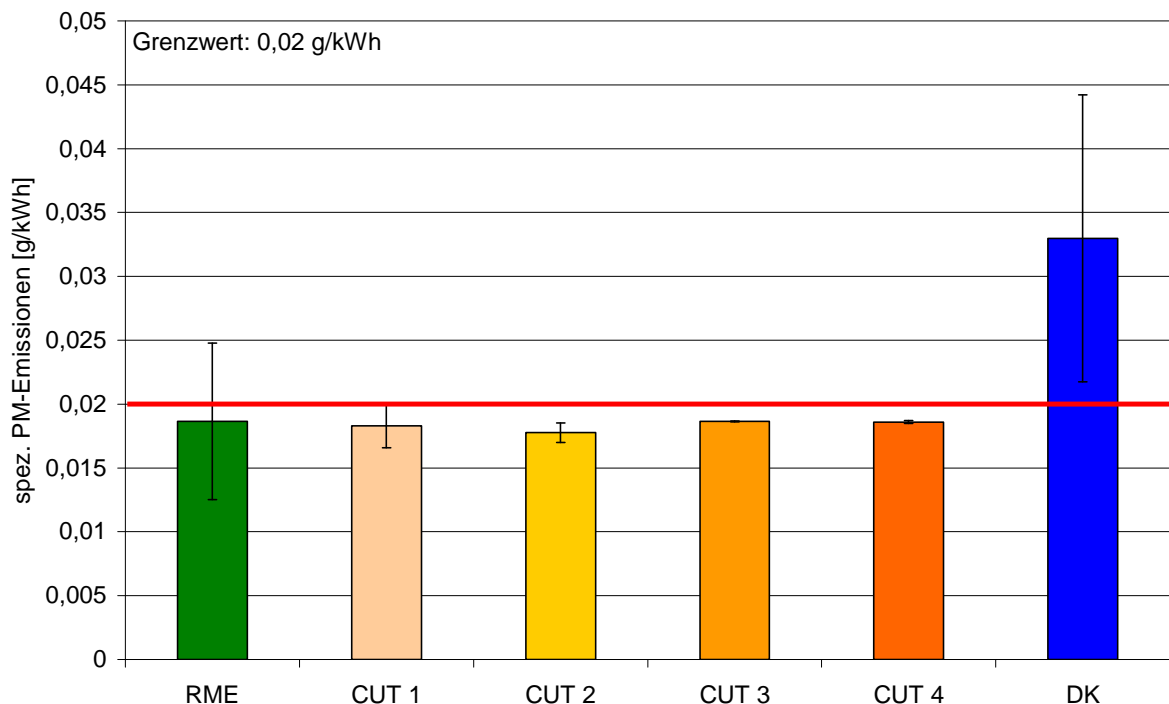


Abbildung 4-13: Spezifische PM-Emissionsmassenströme im ESC-Test

Somit kann von einer geringeren PM-Emission durch Betrieb mit den CUTEC-Kraftstoffen ausgegangen werden, die im Gegensatz zu DK und RME den Euro IV-Grenzwert unterschreiten. Die geringsten PM-Emissionen werden für CUTEC 2 erhalten, dessen Durchschnittswert sich um ca. 5 % von den Werten für CUTEC 3 und 4 unterscheidet. Damit sind erneut

geringere Abweichungen festzustellen, als sie hinsichtlich der stark abweichenden Kraftstoffzusammensetzungen zu erwarten wären.

4.5 Partikelanzahlverteilung

Die Messungen der Partikelanzahlverteilung erfolgten aus dem verdünnten Abgas mit dem ELPI- sowie mit dem SMPS-System. Sie wurde sowohl im ESC- als auch im ETC-Test untersucht. Für den ETC-Test waren lediglich Messungen mit dem ELPI möglich, da das SMPS-System dem schnellen Lastwechsel im ETC-Test nicht folgen kann.

Ergebnisse der ELPI-Messungen (ESC-Test)

In Abbildung 4-14 sind die Verläufe für die Partikelanzahlkonzentrationen dargestellt. Über den gesamten Messbereich ergeben sich Vorteile für RME gegenüber den anderen untersuchten Kraftstoffen.

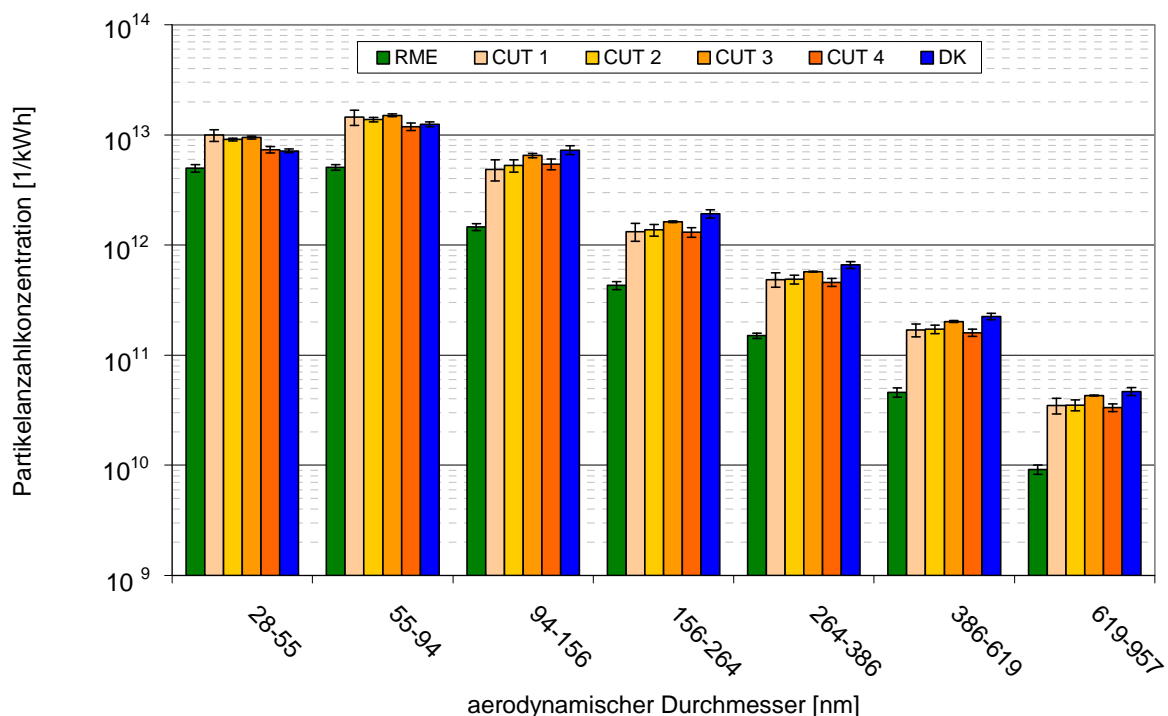


Abbildung 4-14: Partikelanzahlverteilung im ESC-Test (ELPI)

Während die Partikelanzahl für RME in allen betrachteten Größenbereichen deutlich am geringsten ist, ergibt sich für die anderen Kraftstoffe keine eindeutige Reihenfolge. Im Bereich 28 bis 94 nm sind mit Ausnahme von CUTEC 4 im Bereich 55-94 nm die Partikelkonzentrationen der CUTEC-Kraftstoffe im Durchschnitt höher als bei mineralischem Dieselmotorkraftstoff. Mit steigendem aerodynamischem Durchmesser (Größenklassen ab 94 nm) ergeben sich Vorteile der CUTEC-Kraftstoffe gegenüber mineralischem Dieselmotorkraftstoff. Trotz bedeutend verschiedener Kraftstoffzusammensetzung der CUTEC-Kraftstoffe werden nur relativ geringe Unterschiede hinsichtlich der Partikelanzahlkonzentration erhalten. Im Größenbereich 28-94 nm sticht CUTEC 4 mit leicht geringeren Emissionen heraus. In den Bereichen ab 94 nm zeigt dieser Kraftstoff mit CUTEC 1 und 2 Emissionen auf gleichem

Niveau, während CUTEC 3 die höchsten Partikelanzahlkonzentrationen der vier CUTEC-Kraftstoffe aufweist.

Damit ergeben sich einige Unterschiede zu den Ergebnissen der PM-Emissionsmassenströme (Abbildung 4-13). Auffällig ist zunächst, dass RME deutlich die geringste Partikelanzahlkonzentration zeigt. Im Gegensatz zu den PM-Ergebnissen ist die Erhöhung der Anzahlkonzentration für CUTEC 3 ab dem Größenbereich 94-156 nm signifikant gegenüber den anderen CUTEC-Kraftstoffen. Ab dem genannten Größenbereich stimmen die PM-Werte mit Ausnahme von RME tendenziell mit der Anzahlverteilung überein, was hinsichtlich der geringer werdenden Masse von Partikeln mit abnehmendem aerodynamischem Durchmesser verständlich ist.

Somit kann der in Abbildung 4-13 eingezeichnete Wert für RME als deutlich zu hoch gewertet werden. Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, setzt sich der PM-Mittelwert für RME aus zwei oberhalb des Grenzwerts liegenden Messungen und einem Wert von 0,012 g/kWh zusammen, wobei dieser Wert der Größenordnung nach die Ergebnisse der Partikelanzahlkonzentration deutlich besser abbildet.

Ergebnisse der ELPI-Messungen (ETC-Test)

In Abbildung 4-15 ist die Partikelanzahlverteilung für die im ETC-Test untersuchten sechs Kraftstoffe dargestellt. Dabei wurden mit dem ELPI Ergebnisse mit gleichen Tendenzen erhalten wie für den ESC-Test beschrieben, wobei die Werte näherungsweise um eine Zehnerpotenz vergrößert auftreten.

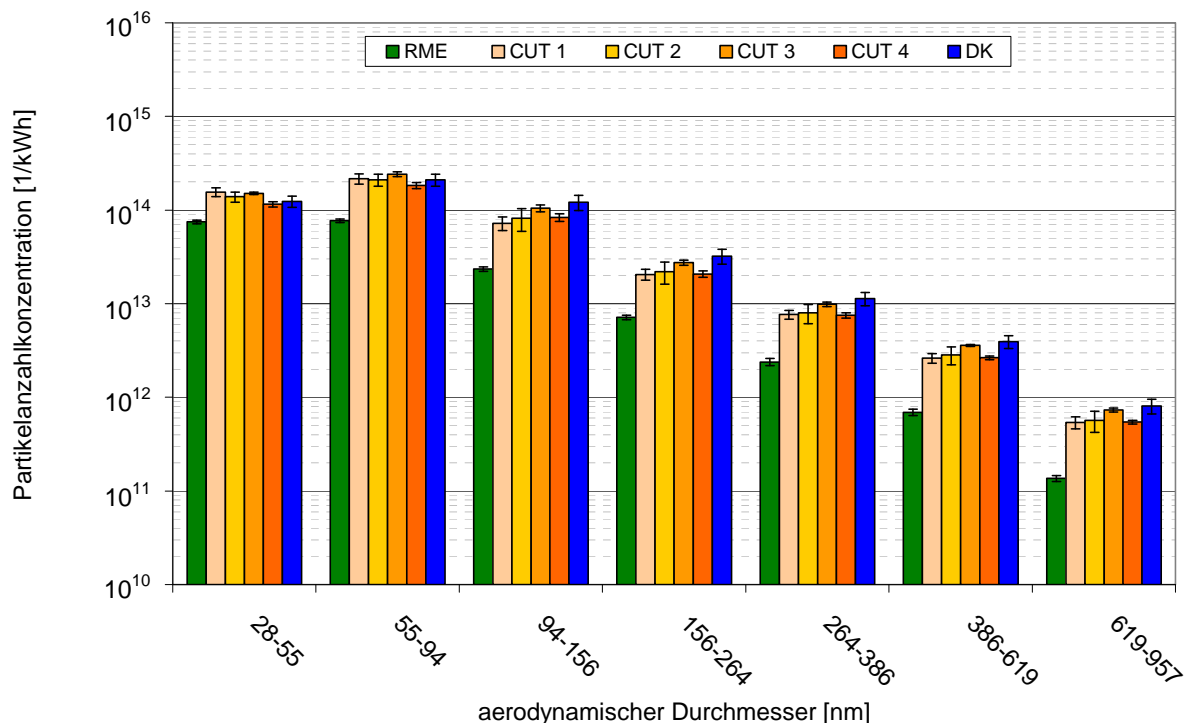


Abbildung 4-15: Partikelanzahlverteilung im ETC-Test (ELPI)

So wird auch beim ETC-Test die größte Anzahlverteilung für DK beziehungsweise CUTEC 3 erhalten. Lediglich im Bereich unterhalb von 55 nm wird die höchste Partikelkonzentration

aus Betrieb mit CUTEC 1 gemessen. In beiden Tests liegt der prozentuale Anteil von RME am DK-Wert im kleinsten gemessenen Durchmesserbereich bei ca. 65 %, im Bereich bis 957 nm bei ca. 25 %. Erneut sticht CUTEC 4 bei Berücksichtigung aller Größenklassen durchschnittlich mit den geringsten Konzentrationen heraus, wobei sich die Vorteile insbesondere im niedrigen Durchmesserbereich ergeben. Im Vergleich zu CUTEC 1 wird die Partikelkonzentration durch den Zusatz von Olefinen im Bereich 28-55 nm in beiden Tests um ca. 25 % verringert.

Ergebnisse der SMPS-Messungen (ESC-Test)

In den SMPS-Messungen sind gleiche Tendenzen wie in den ELPI-Untersuchungen festzustellen. Abbildung 4-16 zeigt den Verlauf für die untersuchten Kraftstoffe im ESC-Test.

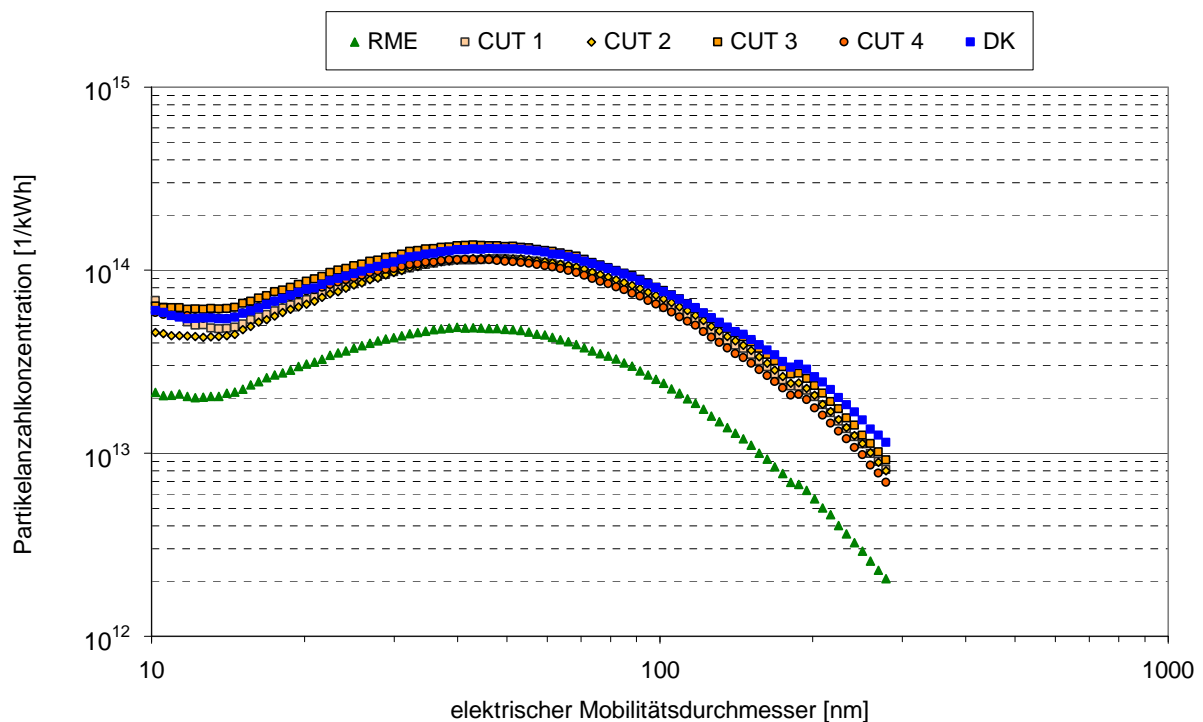


Abbildung 4-16: Partikelanzahlverteilung im ESC-Test (SMPS)

Im Größenbereich um 10 nm werden aus Betrieb mit den Kraftstoffen CUTEC 1 und CUTEC 3 höhere Partikelanzahlkonzentrationen als für DK erhalten (vgl. Abbildung 4-17), was die ELPI-Messungen für die geringste Größenklasse bestätigt (Abbildung 4-14).

Mit zunehmendem Mobilitätsdurchmesser verringern sich die Werte gegenüber DK, so dass ab einem Durchmesser von 120 nm für DK die höchsten Partikelanzahlkonzentrationen gemessen werden. Diese sind für RME gegenüber den DK-Werten um Faktor 2,5 bis 5,5 verringert, womit der Vorteil von RME größer ist als bei den ELPI-Messungen.

Hinsichtlich ihrer Form unterscheiden sich die Kurven nur unwesentlich. Die höchsten Anzahlkonzentrationen werden somit für alle Kraftstoffe bei 40 bis 50 nm erhalten. Da mit dem ELPI mehrere aerodynamische Durchmesser als Klassen zusammengefasst werden, ist die in Abbildung 4-14 erhaltene maximale Konzentration im Bereich zwischen 55 und 94 nm verständlich.

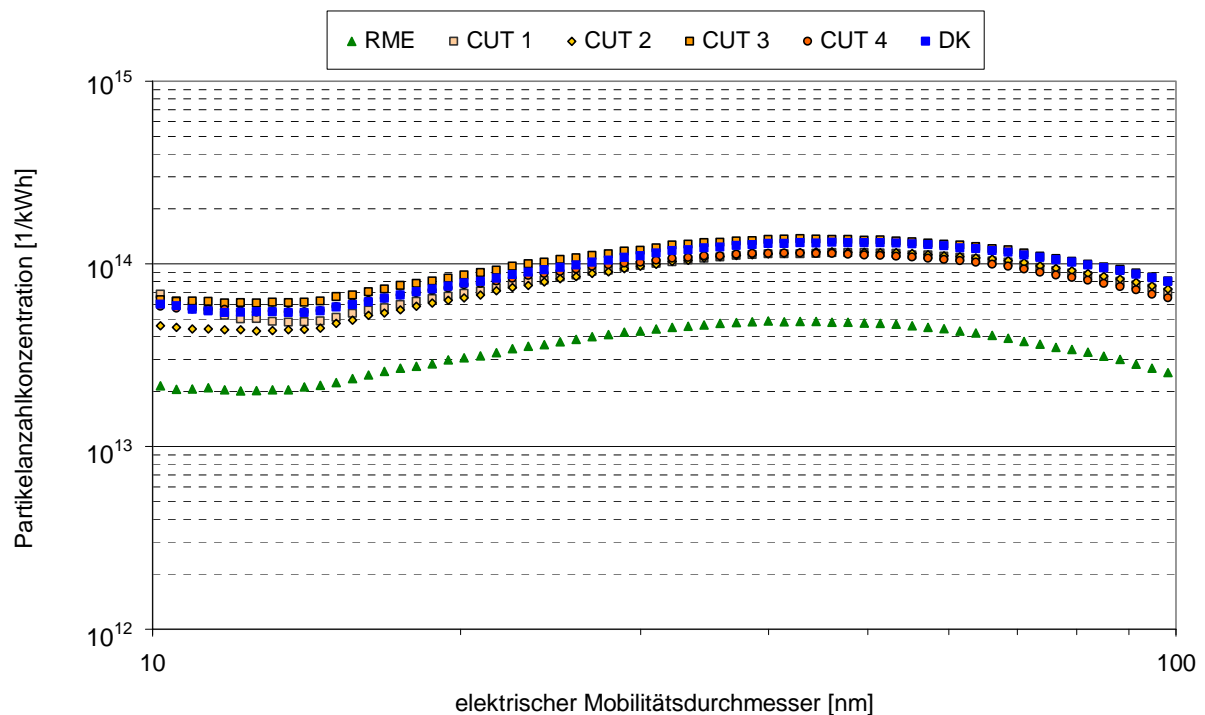


Abbildung 4-17: Partikelanzahlverteilung im ESC-Test (SMPS, Ausschnitt Abbildung 4-16)

Im Bereich der größten gemessenen elektrischen Mobilitätsdurchmesser ergibt sich die gleiche Reihenfolge wie in der entsprechenden Größenklasse des aerodynamischen Durchmessers beim ELPI (264-386 nm). Während CUTEC 1 und 2 kaum unterscheidbar sind, zeigen CUTEC 3 die höchsten und CUTEC 4 die niedrigsten Anzahlkonzentrationen der CUTEC-Kraftstoffe. Für einen Vergleich der Partikelanzahlkonzentration mit der Partikelmasse sind ELPI-Messungen besser geeignet, da in die SMPS-Auswertung nur Partikelgrößen bis 278 nm einfließen.

Zusammenfassung der Partikelgrößenverteilung

Es kann festgestellt werden, dass RME die niedrigsten Partikelanzahlkonzentrationen der getesteten Kraftstoffe aufweist. Diese sind gegenüber DK um den Faktor 2 bis 6 verringert. Sowohl in ELPI- als auch in SMPS-Messungen ergeben die CUTEC-Kraftstoffe trotz stark abweichender Zusammensetzung relativ ähnliche Ergebnisse. Dabei liegen die Partikelanzahlkonzentrationen für CUTEC 3 in ELPI- und SMPS-Messungen tendenziell etwas höher als für die anderen drei CUTEC-Kraftstoffe. Durch Olefinzusatz zur leichtsiedenden Fraktion ergibt sich eine um etwa 25 % abgesenkte Anzahlkonzentration im Bereich um 10 nm (SMPS, elektrischer Mobilitätsdurchmesser) bzw. 28-55 nm (ELPI; aerodynamischer Durchmesser). Die deutliche Abweichung zwischen den PM-Emissionsmassenströmen und den Messungen der Größenverteilungen für RME lassen vermuten, dass der durchschnittlich gemessene PM-Wert zu hoch ist.

4.6 Verbrauch und Leistung

Im Verlauf der ESC-Tests wurde der jeweilige Verbrauch aufgezeichnet (Abbildung 4-18). Er ist für die CUTEC-Kraftstoffe gegenüber mineralischem Dieseldieselkraftstoff minimal verringert. Ein Mittelwert für RME kann aus Gründen fehlerhafter Datenerfassung nicht angegeben werden. Tendenziell sollte es zu einem Mehrverbrauch von ca. 10 % gegenüber DK kommen. Dies lässt sich aus der geringeren Energiedichte von RME erklären.

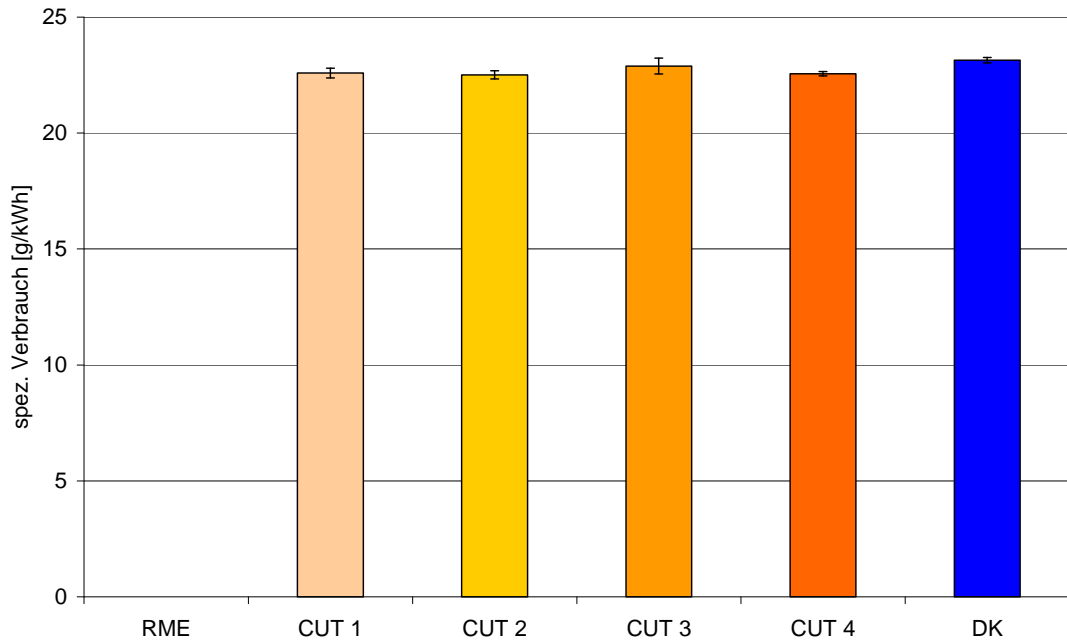


Abbildung 4-18: Spezifischer Verbrauch im ESC-Test

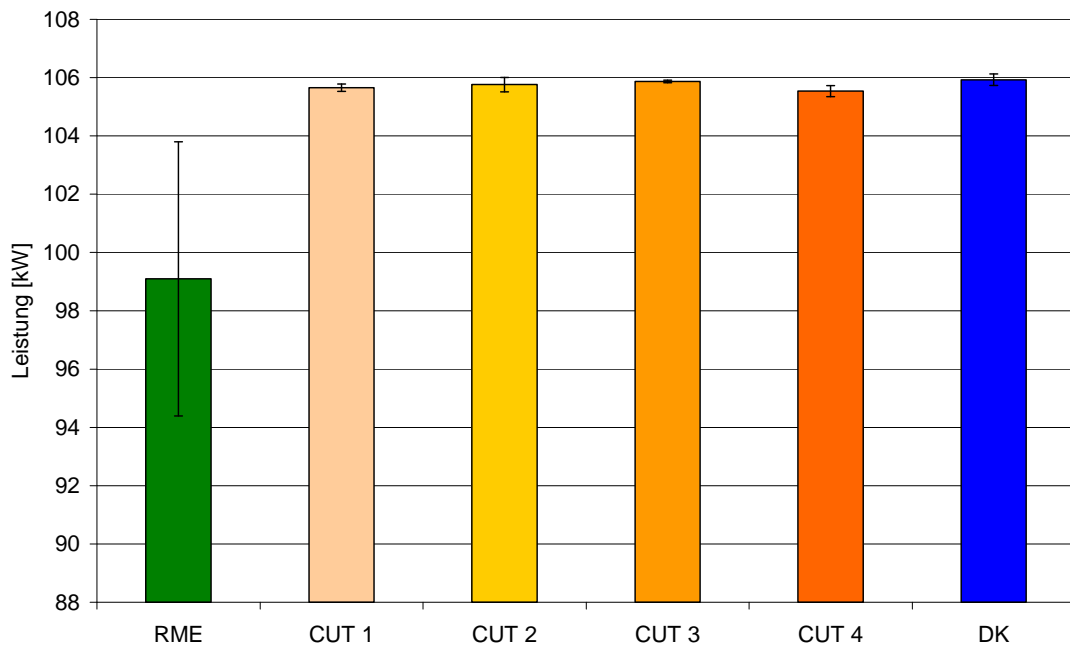


Abbildung 4-19: Mittlere Leistung im ESC-Test

Die mittlere Leistung für den ESC-Test ist in Abbildung 4-19 angegeben. Wie für einige andere untersuchte Parameter auch, werden für die CUTEC-Kraftstoffe sowohl untereinander als im Vergleich zu mineralischem Dieselmotorkraftstoff nur geringe Unterschiede erhalten. Die Leistung aus Betrieb mit RME ist deutlich geringer, was im wesentlichen auf die verminderte Leistung in den Vollastpunkten 2, 8 und 10 des ESC-Tests zurückzuführen ist (Abbildung 3-3). Diese werden zusammen mit 25 % gewichtet.

Für die mittlere Leistungen im ETC-Test (Abbildung 4-20) werden deutlichere Differenzen erhalten. Hierbei unterscheiden sich die Leistungen zwischen RME und CUTEC 1 (geringster und höchster Wert) um über 11 %. Ein Vergleich der Einzelwerte von CUTEC 1 und 4 zeigt jedoch, dass sich beide Kraftstoffe nur in einem Messwert unterscheiden, was zu der relativ hohen Standardabweichung führt, die in der Abbildung deutlich wird.

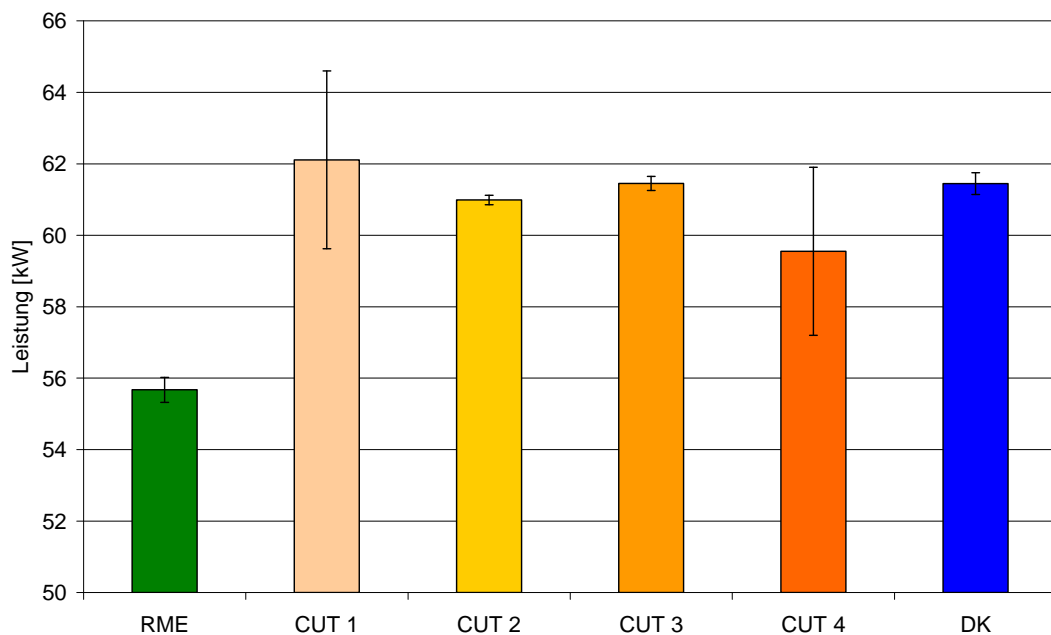


Abbildung 4-20: Mittlere Leistung im ETC-Test

Insgesamt fallen die Leistungsunterschiede trotz bedeutender Unterschiede in der Cetanzahl zwischen den vier CUTEC-Kraftstoffen unwesentlich aus. CUTEC 4 zeigt durch den relativ hohen Olefinanteil die geringste Cetanzahl, die sogar noch unter der von DK liegt. Dem gegenüber liegen die Cetanindizes der CUTEC-Kraftstoffe deutlich oberhalb von DK. Entscheidende Leistungseinbußen durch einen höheren Olefingehalt bei CUTEC 4 sind demnach nicht festzustellen, zumal die mittleren Leistungen deutlich oberhalb denen aus Betrieb mit RME liegen.

4.7 Aldehyde und Ketone

Es wurden Proben auf 13 verschiedene Aldehyde und Ketone untersucht. Neben den in Abbildung 4-21 aufgeführten Analyten waren dies Crotonaldehyd, 2-Butanon, Methacrolein, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Valeraldehyd, p-Tolualdehyd sowie Hexanal. Die nicht in Abbildung 4-21 aufgeführten Substanzen konnten für alle Kraftstoffe außer RME wegen zu geringer Flächen im Chromatogramm nicht eindeutig zugeordnet beziehungsweise quantifi-

ziert werden. Eine Darstellung dieser Ergebnisse muss daher unterbleiben. Für RME ergaben sich deutlich integrierbare Flächen im Bereich der sieben nicht dargestellten Substanzen, wobei eine direkte Zuordnung wegen der Breite der Peaks nicht zuverlässig erfolgen konnte. Die Größenordnung für diese Substanzen kann für RME mit jeweils etwa 0,2 µg/kWh angegeben werden.

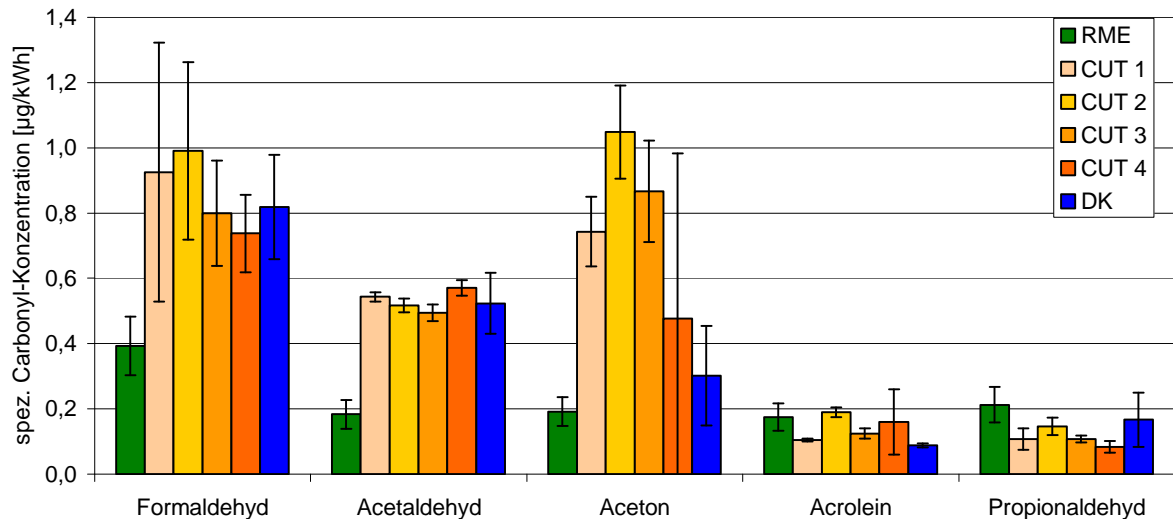


Abbildung 4-21: Vergleich einzelner Aldehyd- und Ketonemissionen im ETC-Test

Aus Abbildung 4-21 ist ersichtlich, dass Formaldehyd und Aceton als Hauptkomponenten für diese Substanzklassen erhalten werden (vgl. Kapitel 2, Aldehyde und Ketone). Für die CUTEC-Kraftstoffe und DK ist eine Abnahme der Emissionen mit zunehmender Zahl der C-Atome der Carbonyle festzustellen, während für RME eine relativ gleichmäßige Verteilung zu erkennen ist. Dabei fallen für Aceton relativ hohe Konzentrationen für die Kraftstoffe CUTEC 1 bis 3 auf. Im direkten Vergleich der CUTEC-Kraftstoffe werden leicht erhöhte Konzentrationen für CUTEC 2 erhalten. Das für den Betrieb mit RME in einigen Motoren charakteristische Acrolein (Propenal) wird im Betrieb mit anderen Kraftstoffen in vergleichbarer Konzentration gefunden. Dabei ist für den Kraftstoff CUTEC 4, der endständige Doppelbindungen enthält, keine erhöhte Acrolein-Konzentration festzustellen. Unter Berücksichtigung des U.S.-Clean Air Acts, der Formaldehyd und Acetaldehyd zu den relevanten luftgetragenen toxischen Komponenten zählt, ergeben sich damit deutliche Vorteile für den Betrieb mit RME. Aus dem Vergleich mit den Emissionen der Kohlenwasserstoffe, die als Vorläufer für die Bildung der Aldehyde dienen, ergeben sich im ETC-Test (Abbildung 4-8) keine eindeutigen Ergebnisse. Dies ist allein schon darin begründet, dass in den Vergleich nur Aldehyde mit maximal drei Kohlenstoffatomen einfließen (Acrolein, Propionaldehyd), was der Verteilung der Kohlenwasserstoffe bei der HC-Bestimmung nicht gerecht wird.

4.8 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Für die Bestimmung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus ETC-Tests wurden die Peakflächen der Einzelsubstanzen über den internen Standard Anthanthren korrigiert, dessen Peakfläche auf 100 % gesetzt wurde. Die Berechnung der Massen erfolgte

relativ zu den Emissionen aus Betrieb mit DK (Abbildung 4-22). Diese Art der Darstellung wurde an Stelle einer Auflistung der extrahierten PAK-Massen gewählt, da insbesondere für die Substanzen Nap-Ant nicht zwingend von einer quantitativen Erfassung ausgegangen werden kann. Das für die Probenahme angewendete Verfahren in Anlehnung an VDI 3872 Blatt 1 ist für PAK mit vier Ringen ausgelegt, wobei das Verfahren durch entsprechende Anpassungen wie die Vermeidung des restlosen Eindampfens bis zur Trockne auch für PAK mit drei Ringen verwendet werden kann (VDI, 1989). Insbesondere bei der Bestimmung von Nap ist mit Verlusten zu rechnen, die sich durch die Flüchtigkeit von Nap und die Verwendung von Toluol als relativ hochsiedendes Lösemittel ergeben (Siedetemperatur: 111 °C). Die Werte für mineralischen Dieseldieselkraftstoff sind mit jeweils 100 % angegeben. Acenaphthen (Ace) wurde in keiner Probe nachgewiesen, wobei eine Überlagerung von geringen Peakflächen dieser Substanz im Chromatogramm durch benachbarte Peaks möglich ist. Für BPer sowie IPyr kann kein Wert angegeben werden, da in den Blindproben höhere Werte als in den Proben gemessen wurden.

Für die CUTEC-Kraftstoffe sowie RME ergaben sich bis auf zwei Ausnahmen (BbFla und DBAnt bei CUTEC 1) geringere durchschnittliche Emissionen der Einzel-PAK gegenüber dem untersuchten mineralischen Dieseldieselkraftstoff. Dieser Vorteil ist neben RME besonders deutlich für CUTEC 4 (durchschnittlicher relativer Anteil 28 % bzw. 32 %). Für zwei Drittel der in Abbildung 4-21 gezeigten Analyten wurde eine durchschnittliche Abnahme der PAK-Emissionen mit zunehmendem Anteil leichtsiedender Paraffine im Kraftstoff erhalten, unter anderem auch für das hinsichtlich seines mutagenen und kanzerogenen Potenzials als Leitsubstanz dienende BaPyr. Es ergaben sich tendenziell gleiche Ergebnisse wie bei den ELPI- und SMPS-Messungen im ETC-Test, wenn die Größenklassen unter 94 nm vernachlässigt werden. Neben deutlichen Vorteilen für den Kraftstoff RME sind der Partikelanzahlverteilung und den PAK-Ergebnissen die höheren Emissionen mit steigendem Anteil höhersiedender Paraffine gemeinsam, wobei sich der höhere Alkenanteil in der Leichtfraktion sogar positiv auf das Emissionsverhalten auswirkt.

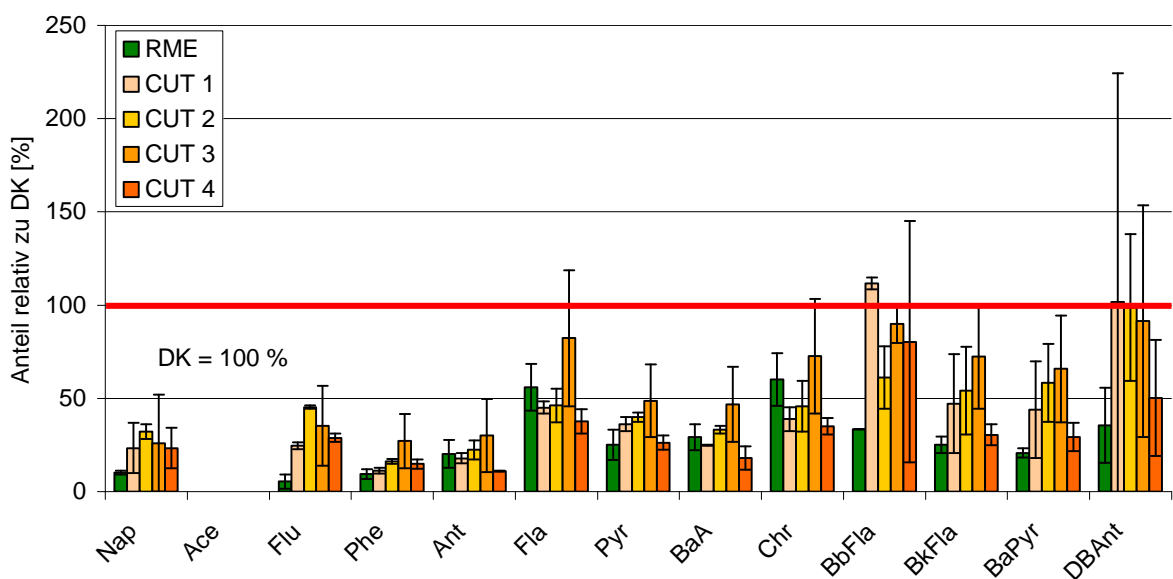


Abbildung 4-22: Relative Anteile der PAK im Verlauf des ETC-Tests im Vergleich zu DK

Aus Tabelle 3-2 ist ersichtlich, dass der verwendete DK einen um mindestens Faktor 15 höheren PAK-Gehalt aufweist als die CUTEC-Kraftstoffe. Da die bei der Verbrennung entstehenden Rußpartikel unzersetzte Kohlenwasserstoffe aus dem Kraftstoff oder Motoröl adsorbieren (vgl. Kapitel 2-7), ist damit von einem höheren PAK-Gehalt von Proben aus dem Betrieb mit DK auszugehen. Die ermittelten Ergebnisse liegen dabei im Bereich anderer Publikationen. So berichten Kuronen et al. (2007) von einem leichten Rückgang der Emissionen zweier Stadtbusse bezüglich 14 ausgewählter PAK beim Betrieb mit NExBTL, einem auf der Basis von Pflanzenölen und Tierfett hergestellten Kraftstoff mit einem zu GtL-Kraftstoffen sehr ähnlichen Paraffinmuster. Der Vergleich erfolgte gegenüber mineralischem Diesel der EN 590-Norm im Braunschweig-Zyklus. Deutlich geringere PAK-Emissionen von NExBTL im Vergleich zu EN 590-DK sind durch Rantanen et al. (2005) publiziert. Bei der Bestimmung von sieben PAK, die durch die U.S.-EPA als „Mobile Source Air Toxics“ (MSAT) definiert sind, konnte in einem PKW mit Direkteinspritzung im europäischen Testzyklus 70/220/EEC bei Verwendung von 85 Volumen-% NExBTL in Diesel der Norm EN 590 ein Rückgang von 70-80 % gemessen werden. Unter Verwendung eines Oxidationskatalysators betrug der Rückgang der PAK-Emissionen 40 %.

4.9 Mutagenität

Das Partikulat wurde auf seine Mutagenität sowohl mit (TA98 +S9) als auch ohne (TA98 -S9) metabolische Aktivierung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-23 zusammengefasst.

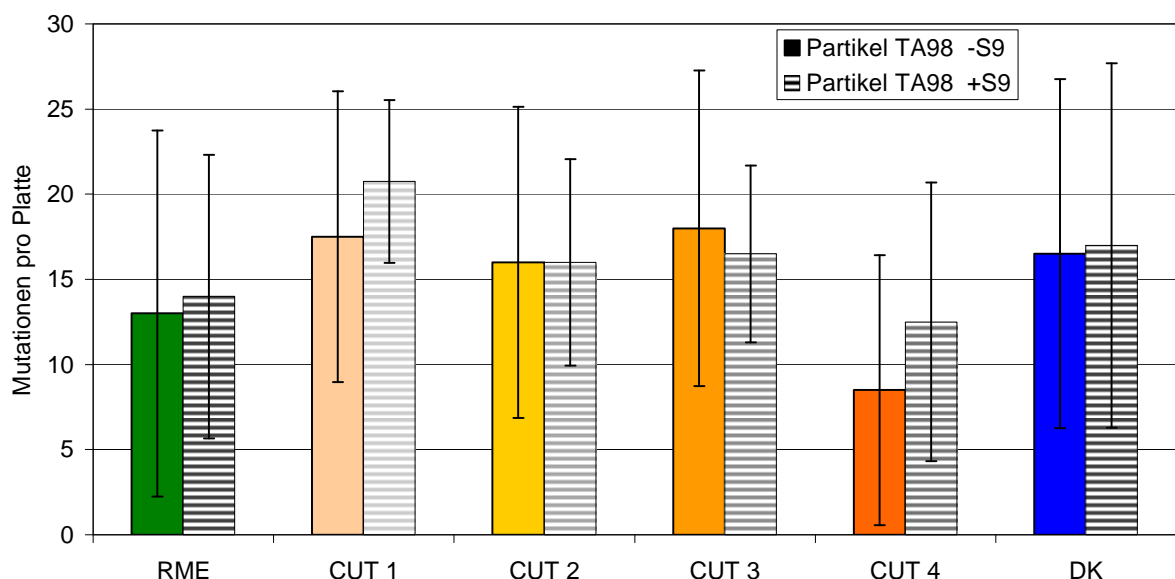


Abbildung 4-23: Mutagenität des Partikulats im Verlauf des ETC-Tests

Die geringste durchschnittliche Mutagenität aus dem Partikulat wurde für CUTEC 4 ermittelt, während CUTEC 3 (TA98 -S9) sowie CUTEC 1 (TA98 +S9) die höchste Mutationszahl pro Platte aufwiesen. Durch die relativ großen Standardabweichungen ist jedoch eine Einstufung der Kraftstoffe hinsichtlich ihrer partikularen Mutagenität nicht eindeutig möglich.

In Abbildung 4-24 ist die Mutagenität der untersuchten Kondensate dargestellt.

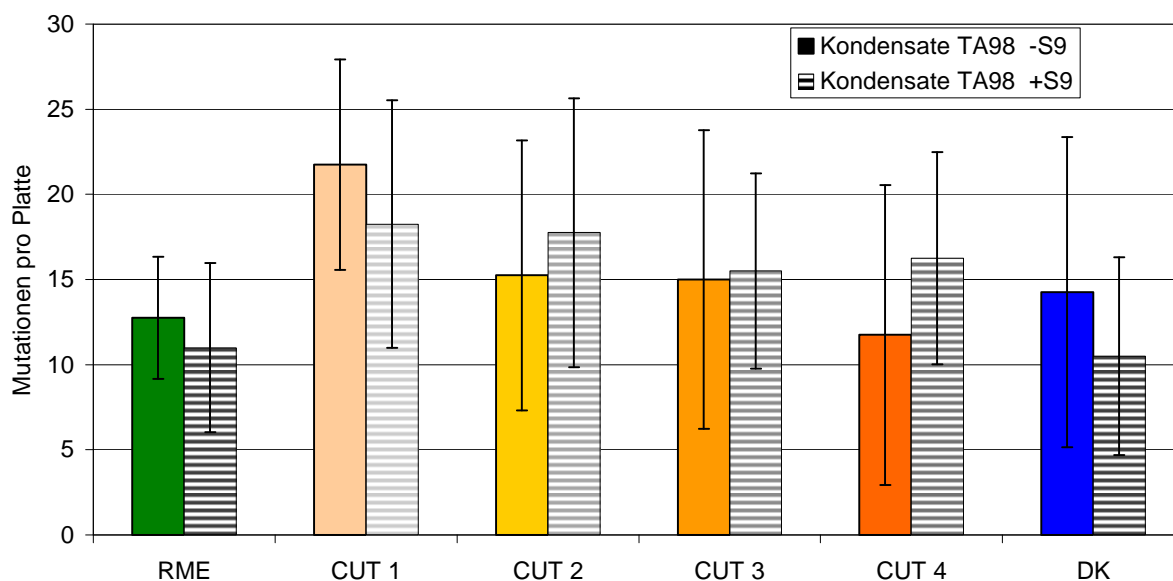


Abbildung 4-24: Mutagenität des Kondensats im Verlauf des ETC-Tests

Für das Kondensat werden ähnliche Tendenzen wie für das Partikulat erhalten. So zeigt CUTEC 4 zumindest für die Mutagenität ohne metabolische Aktivierung den geringsten Durchschnittswert. Bei Betrachtung der Ergebnisse mit metabolischer Aktivierung fällt auf, dass alle vier CUTEC-Kraftstoffe eine höhere Mutagenität aufweisen als RME und DK. CUTEC 1 sticht in beiden Aktivierungskategorien mit den Höchstwerten heraus.

Erneut sind durch hohe Standardabweichungen keine Aussagen über signifikante Unterschiede möglich. Kuronen et al. (2007) kommen bei der Verwendung des GtL-ähnlichen NExBTL im Vergleich zu DK nach EN 590 zu ähnlichen Ergebnissen. Bei der Untersuchung nach Ames mit Teststamm TA98 -S9 wurden entweder Messungen unterhalb des Detektionslimits oder ohne signifikante Unterschiede erhalten.

Insgesamt ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen PAK- und Mutagenitätsergebnissen. Die aus den PAK-Werten zu erwartende höhere Mutagenität von DK kann nicht bestätigt werden. Ein Grund hierfür ist die in Kapitel 2.8.3 erwähnte Bedeutung der Nitro-PAK für die *in vitro*-Gentoxizität organischer Extrakte aus Dieselmotorabgasen. Diese Substanzklasse wurde im Rahmen dieses Projekts nicht untersucht.

Nach Untersuchungen an einem Euro III-Motor kann die Mutagenität von Partikulat und Kondensat aus Betrieb mit einem GtL-Kraftstoff deutlich unterhalb der Emissionen von DK und RME liegen (Krahl et al., 2007a). Deutlich positive Auswirkungen eines BtL-Kraftstoffs berichten im Gegensatz zu Kuronen et al. (2007) auch Rantanen et al. (2005). So wurde für die Mutagenität nach Ames (Teststamm TA98 -S9) in einem 85 Volumen-% NExBTL-Blend gegenüber DK eine Absenkung um 78 % ermittelt.

5 Zusammenfassung

Das ursprüngliche Ziel dieses Projektes war die Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation sowie die Bewertung des Emissionsverhaltens dieser Kraftstoffe im Betrieb mit einem modernen Dieselmotor. Da die benötigten Kraftstoffmengen nicht geliefert werden konnten, wurden durch Mischung von drei unterschiedlichen Siedefractionen eines käuflichen GtL-Kraftstoffs vier verschiedene Prüfstandsproben definiert, die sich hinsichtlich Paraffinzusammensetzung und Olefingehalt unterschieden. Damit können aus den im Rahmen des Projekts erhaltenen Ergebnissen keine direkten Aussagen über das Emissionsverhalten von BtL-Kraftstoffen bei der dieselmotorischen Verbrennung getroffen werden. Da sich GtL und BtL jedoch im Wesentlichen durch die Herkunft des Ausgangsproduktes Synthesegas unterscheiden, wurde durch die Untersuchung von Proben auf Grundlage eines GtL-Kraftstoffs eine möglichst sinnvolle Alternative gefunden, um Unterschiede im Emissionsverhalten von Designerkraftstoffen auf eine variierte Kraftstoffzusammensetzung zu erforschen.

Referenzdieselmotorkraftstoff (DK), Biodiesel (RME) und vier verschiedene Fischer-Tropsch-Kraftstoffe der CUTEC-Institut GmbH wurden an einem 6-Zylinder-MAN-Motor D08 hinsichtlich ihrer Emissionen getestet. Im stationären ESC-Test wurden die limitierten Abgaskomponenten und die Partikelgrößenverteilung bestimmt, im transienten Testverlauf (ETC) limitierte gasförmige Komponenten, Aldehyde, Mutagenität und PAK sowie vergleichend die Partikelgrößenverteilung. Außerdem erfolgte eine Auswertung von Verbrauch und Leistung.

Trotz erheblicher Unterschiede in der Kraftstoffzusammensetzung hinsichtlich Paraffin- und Olefinanteil wurden zum Teil nur geringe Unterschiede im Emissionsverhalten festgestellt. Deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen CUTEC-Kraftstoffen ergaben sich für die CO- und HC-Emissionen (für den ESC-Test), in einigen Fällen für die PAK und Mutagenität sowie die Partikelanzahlverteilung. Für die beiden ersten Parameter liegen die Ergebnisse jedoch für alle Kraftstoffe deutlich unterhalb des Grenzwerts und sind zudem für Kohlenstoffmonoxid nicht konsistent bei Vergleich von ETC- und ESC-Test. Werden die CO- und HC-Emissionen hinsichtlich einer Beurteilung der vier CUTEC-Kraftstoffe nicht mit einbezogen, so sticht am ehesten der Kraftstoff CUTEC 4 heraus. Für die Mutagenität (Ausnahme TA98 +S9/Kondensat, vgl. Abbildung 4-24), die Partikelanzahlverteilung sowie die Komponenten Formaldehyd, Aceton und Propionaldehyd ergeben sich Vorteile für CUTEC 4. Durchschnittlich geringer ist auch der Anteil polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dagegen sind für diesen Kraftstoff die Stickoxidemissionen (ESC-Test) und -Konzentrationen (ETC-Test) sowie die Acetaldehydkonzentration erhöht. Zudem ist die geringste Leistung im ETC-Test zu verzeichnen. Bereits aus dem GC-Chromatogramm (Abbildung 3-5) ist ersichtlich, dass sich CUTEC 4 bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung am deutlichsten von den anderen untersuchten CUTEC-Kraftstoffen unterscheidet. Damit hatte der Zusatz von Olefinen anscheinend einen größeren Einfluss auf die Emissionen als die alleinige Variation des Paraffinanteils, wobei der höhere Olefinanteil überraschenderweise keine bedeutenden Leistungseinbußen zur Folge hatte (Kapitel 4.6). Da der Olefinanteil in CUTEC 4 um den Faktor 10 gegenüber normalen Herstellungsbedingungen erhöht wurde,

sind für unter realen Bedingungen hergestellte FT-Kraftstoffe Abgaswerte im Bereich der Kraftstoffe CUTEK 1, 2 und 3 wahrscheinlicher.

In einigen gemessenen Parametern zeigte CUTEK 2 Emissionen, die zwischen denen der Ausgangskraftstoffe CUTEK 1 und 3 lagen. Meist wurde dieser Effekt jedoch nicht beobachtet, so dass kein eindeutiger (linearer) Zusammenhang zwischen Paraffinanteil und gemessener Emission festzustellen ist.

Emissionen aus Betrieb mit CUTEK 1, 2, und 3 erzielten Höchstwerte hinsichtlich der Partikelanzahlkonzentration (ELPI) im Größenbereich unter 94 nm (aerodynamischer Durchmesser) sowie für die Acetonkonzentration. Darüber hinaus wurden für diese drei Kraftstoffe Mutagenitätswerte erhalten, die stets über denen aus Betrieb mit RME und zumeist auch über denen aus Betrieb mit DK lagen (vgl. Abbildungen 4-23 und 4-24). Im Gegensatz zu DK und RME wurden jedoch alle gesetzlich limitierten Abgasparameter durch die CUTEK-Kraftstoffe eingehalten. Damit weisen sie bedeutende Vorteile bei der Umgehung des Diesel-Dilemmas auf, das die Verminderung der PM-Emissionen durch eine Temperaturerhöhung im Brennraum bei gleichzeitiger Erhöhung der Stickoxidemissionen erkauft. Die im Gegensatz zur Verwendung von RME gleichzeitig zu erreichende Absenkung von PM- und Stickoxidemissionen von GtL-Kraftstoffen ist literaturbekannt (Krahl et al. 2007a,b); sie kann wegen des ähnlichen Herstellungsprozesses über eine Fischer-Tropsch-Synthese auch für BtL-Kraftstoffe vermutet werden. Entsprechende Ergebnisse sind bereits publiziert (Rantanen et al. (2005), Kuronen et al. (2007)), wobei sich Vorteile von BtL-Kraftstoffen gegenüber mineralischem Dieseldieselkraftstoff auch für die gesetzlich limitierten Parameter Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid ergeben können. Die in der angegebenen Literatur publizierten Ergebnisse lassen zur Zeit eine Verbesserung der Emissionen gesetzlich limitierter Komponenten mit steigendem BtL-Gehalt erkennen. Allerdings sind die Ergebnisse nicht zu verallgemeinern; so konnten Rantanen et al. (2005) die deutlichen Verbesserungen der Stickoxidemissionen bei Schwerlastmotoren für PKW nicht bestätigen.

Deutliche Vorteile von BtL-Kraftstoffen bieten die für Designerkraftstoffe generell niedrigen Schwefel-, Stickstoff- und PAK-Konzentrationen. In weiteren Projekten sollte daher untersucht werden, wie sich unterschiedliche Grundstoffe und Herstellungsbedingungen von Synthesegas auf die Emissionen von BtL-Kraftstoffen auswirken und ob die in diesem Projekt erhaltenen Emissionstendenzen für unterschiedliche Paraffinschnitte bestätigt werden. Dabei könnten Unterschiede in der chemischen Struktur (Olefine, *n*-Alkane, *iso*-Alkane) entscheidend sein. Es gilt weiterhin zu klären, ob und wie sich die Beimischung von BtL zu mineralischem Dieseldieselkraftstoff sowie zu Kraftstoffen der ersten Generation in technisch realisierbaren Konzentrationen auf die Emissionen auswirkt. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auch auf (noch) nicht gesetzlich limitierte Komponenten wie Aldehyde und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe gerichtet werden. Aus medizinischer Sicht ist neben den PAK auch die im Rahmen dieses Projekts gemessene erhöhte Mutagenität und Partikelanzahlkonzentration im Ultrafeinbereich unter 100 nm von besonderer Bedeutung. Dies zeigt, dass neben technischen und wirtschaftlichen Überlegungen eine ausgiebige umweltrelevante und medizinische Überprüfung von Kraftstoffen der zweiten Generation erfolgen muss.

6 Literaturverzeichnis

- Amann, C., Siegl, D. (1982). Diesel particulates – what they are and why. *Journal of Aerosol Science and Technology* 1, 73–101
- Ames, B.N., Lee, F.D., Durston, W.E. (1973). An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 70, 782–786
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat. Res.* 31, 347-363
- Baumbach, G. (1993). *Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen – Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Beland, F., Heflich, R.H., Howard, P.C., Fu, P.P. (1985). The in vitro metabolic activation of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Polycyclic aromatic hydrocarbons and carcinogenesis* (R.G. Harvey, ed.), 371-396, ACS Symposium series No. 283, American Chem. Soc., Washington DC
- Belisario, M.A., Buonocore, V., De Marinis, E., De Lorenzo, F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutat. Res.* 135, 1–9
- Benker, B. (2008). E-Mail vom 03.04.2008
- Bhatia, R., Lopipero, P., Smith, A.H. (1998). Diesel exhaust exposure and lung cancer, *Epidemiology* 9, 84 - 91
- Bond, J.A., Wolff, R.K. Harkema, J.R., Mauderly, J.L., Henderson, R.F., Griffith, W.C., McClellan, R.O. (1988). Distribution of DNA adducts in the respiratory tract of rats exposed to diesel exhaust. *Toxicology and Applied Pharmacology* 96, 336-346
- Brooks, A.L., Wolff, R.K., Royer, R.E., Clark, C.R., Sanchez, A., McClellan, R.O. (1980). Biological availability of mutagenic chemicals associated with diesel exhaust particles; in *Health Effects of Diesel Engine Emissions*. EPA/600/9-80/57a, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA
- Bünger, J., Krahl, J., Franke, H.U., Munack, A., Hallier, E. (1998). Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutat. Res.* 415, 13–23
- Busby, W.F.Jr., Newberne, P.M. (1995). Diesel emissions and other substances associated with animal carcinogenicity; in: *Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects*; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 187 - 220
- BUWAL-Bericht (Februar 2000). *Partikelaustritt von benzinbetriebenen Personenwagen – Untersuchungen zur Partikelanzahl und -masse sowie den Messverfahren*.
- Carter, W.P.L., Bufalini, J.J. (1991). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. EPA-Bericht 600/3-91/050

- Carter, W.P.L. (2000). [online] <http://www.cert.ucr.edu/~carter/absts.htm>
- Clark, C.R., Vigil, C.L. (1980). Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 56, 100–115
- Claxton, L.D., Barnes, H.M. (1981). The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the *Salmonella typhimurium* test system. *Mutat. Res.* 88, 255–272
- Claxton, L.D. (1983). Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ. Mutagen.* 5, 609–631
- Crump, K.S. (1999). Lung cancer mortality and diesel exhaust: Reanalysis of a retrospective cohort study of U.S. Railroad workers, *Inhal. Toxicol.*, 11, 1 - 17
- Dasenbrock, C., Peters, L., Creutzenberg, O., Heinrich, U. (1996). The carcinogenic potency of carbon particles with and without PAH after repeated intratracheal administration in the rat, *Toxicol. Lett.*, 88, 15 - 21
- Dekati Ltd. (2001). ELPI – User Manual. Version 3.13, Dekati Ltd., Tampere
- Dena (Deutsche Energie-Agentur GmbH, 2006). Biomass to Liquid- BtL Realisierungsstudie. [online] http://www.dena.de/fileadmin/user_upload/Download/Dokumente/Publikationen/mobilitaet/BtL_Realisierungsstudie.pdf
- Denissenko, M., Pao, A., Tang, M.-S., Pfeifer, G.P. (1996). Preferential Formation of Benzo[a]pyrene Adducts at Lung Cancer Mutational Hotspots in P53, *Science*, 274, 430-432
- Dockery, D.W., Pope, C.A.III (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Annu. Rev. Public Health*, 15, 107 - 132
- Dockery, D.W., Pope, C.A.III, Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *N. Engl. J. Med.*, 329, 1753 - 1759
- ECE-R 49 (1992). Europäische Regelung Nr. 49: Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung von Motoren mit Selbstzündung und der mit einem Motor mit Selbstzündung ausgerüsteten Fahrzeuge hinsichtlich der Emissionen von Schadstoffen aus dem Motor
- Enya, T., Kawanishi, M., Suzuki, H., Matsui, S., Hisamatsu, Y. (1997). 3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2772-2776
- EPA (1998). Health assessment document for diesel emissions: SAB Review draft. EPA/8-90/057C. Office of Research and Development, Washington, DC, USA
- EWG 88/77 (1992). Richtlinie des Rates der Europäischen Union 88/77 EWG
- FNR (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., 2006). Biokraftstoffe- eine vergleichende Analyse. [online] http://www.fnr-server.de/cms35/Aktuelle_Nachricht.984+M584522e057a.0.html
- Fröschl, B. (1999). Bildung und Nachweis von nitrierten polyzyklischen aromatischen

- Kohlenwasserstoffen in realer und simulierter Atmosphäre. Dissertation, München
- Fu, P.P., Herrero-Saenz, D. (1999). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons: a class of genotoxic environmental pollutants. *Environ. Carcino. & Ecotox. Revs.* C17, 1-43
- Garbe, T. (2002). Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten. Dissertation, Hannover
- Garshick, E., Laden, F., Hart, J.E., Rosner, B., Smith, T.J., Dockery, D.W., Speizer, F.E. (2004). Lung cancer in railroad workers exposed to diesel exhaust. *Environ Health Perspect*, 112, 1539-1543
- Garshick, E., Laden, F., Hart, J.E., Smith, T.J., Rosner, B. (2006). Smoking imputation and lung cancer in railroad workers exposed to diesel exhaust, *Am. J. Ind. Med.*, 49, 709-718
- Gorse, R.A., Benson, J.D., Burns, K.R., Hochhauser, A.M., Koehl, W.J., Painter, L.J., Reuter, R.M., Rippon, B.H. (1991). Toxic air pollutant vehicle exhaust emissions with reformulated gasolines. SAE-Paper 912324
- Greim, H. (Hrsg., 1997). *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten: 2-Propenal.* Wiley-VCH, Weinheim.
- Health Effects Institute (1995). Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. A special report of the institute's diesel working group, Cambridge, USA 1995
- Health Effects Institute (1999). Diesel exhaust and lung cancer: Epidemiology and quantitative risk assessment. A special report of the institute's diesel epidemiology expert panel. Cambridge, USA 1999
- HEI (Health Effects Institute, 2007). HEI Air Toxics Review Panel. Mobile-Source Air Toxics: A Critical Review of the Literature on Exposure and Health Effects. HEI Special Report 16. Health Effects Institute, Boston, MA.
- Heinrich, U., Muhle, H., Takenaka, S., Ernst, H., Fuhst, R., Mohr, U., Pott, F., Stöber, W. (1986). Chronic effects on the respiratory tract of hamsters, mice and rat after long-term inhalation of high concentrations of filtered and unfiltered diesel engine emissions, *J. Appl. Toxicol.*, 6, 383 - 395
- Heinrich, U., Fuhst, R., Rittinghausen, S., Creutzenberg, O., Bellmann, B., Koch, W., Levsen, K. (1995). Chronic inhalation exposure of Wistar rats and two different strains of mice to diesel engine exhaust, carbon black, and titanium dioxide, *Inhal. Toxicol.*, 7, 533 - 556
- Henschler, D. (1994). Persönliche Mitteilung. Universität Würzburg
- Houben, L., Lepperhoff, G. (1990). Untersuchungen zur Rußbildung während der dieselmotorischen Verbrennung. Supplement Motortechn. Zeitschrift 51, Anhang im Jahresband S. XI - XVI
- Hühn, W. (1970). Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten

ihrer Verminderung. Motortechnische Zeitschrift 31(3), 109

- Huisingh, J., Bradow, R., Jungers, R., Claxton, L., Zweidinger, R., Tejada, S., Bumgarner, J., Duffield, F., Waters, M. (1978). Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions, in: Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures. Plenum Press, New York, 382-418
- IARC (1989). Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline exhausts and some nitroarenes. IARC Monographs, Vol. 46
- IARC (2004). Formaldehyde. Vol. 88. [online]
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/Listagentsalphorder.pdf>
- IEA Bioenergy, Task 39 (2007). A review and update of biomass to biofuel options. Liquid biofuels from biomass, prepared by (S&T)² Consultants Inc., Delta, BC, Canada
- Ishinishi, N., Kuwabara, N., Nagase, S., Suzuki, T., Ishiwata, S., Kohno, T. (1986). Long-term inhalation studies on effects of exhaust from heavy and light duty diesel engines on F344 rats. in: Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust. hrsg. v. Ishinishi, N., Koizumi, A., McClellan, R.O., Stöber, W., Elsevier Science Publishing, New York 1986, 329 - 348
- Iwai, K., Udagawa, T., Yamagishi, M., Yanada, H. (1986). Long-term inhalation studies of diesel exhaust on 344 SPF rats; in: Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust. hrsg. v. Ishinishi, N., Koizumi, A., McClellan, R.O., Stöber, W., Elsevier Science Publishing, New York 1986, 349 - 360
- Jacob, J., Grimmer, G., Dettbarn, G. (1999). Profile of urinary phenanthrene metabolites in smokers and non-smokers. Biomarkers 4, 319-327
- Jing, C., Forss, A.M., Bach, C., Graf, R., Eggenberger, U. (1996). Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Diesellabgasen. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 56, 139–145
- Jongeneelen, F.J., Anzion, R.B.M., Henderson, P.T. (1987). Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine. J. Chromatogr., 413, 227-232
- Jungbluth, N., Büsser, S., Frischknecht, R., Tuchschild, M. (2008). Ökobilanzen von Energieprodukten: Life cycle assessment of biomass-to-liquid fuels. ESU-services Ltd., Uster
- Klingenberg, H., Lies, K.-H., Winneke, H. (1992). Diesellabgas – Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. VDI-Fortschrittberichte Reihe 12, Nr. 172, 1 - 21
- Kotin, P., Falk, H.L., Thomas, M. (1955). Aromatic hydrocarbons: III. Presence in the particulate phase of diesel-engine exhausts and the carcinogenicity of exhaust extracts. Arch Ind Health, 11, 113 - 120
- Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsöl im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff. VDI-Fortschrittberichte, Reihe 15, Nr. 110, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O. (2007a). Comparison of Emissions and Mutagenicity from Biodiesel, Vegetable Oil, GTL and Diesel Fuel. SAE-Paper 2007-

- Krahl, J., Munack, A., Grope, N., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger, J. (2007b). Biodiesel, Rapeseed Oil, Gas-To-Liquid, and a Premium Diesel Fuel in Heavy Duty Diesel Engines: Endurance, Emissions and Health Effects. *Clean*, 35 (5), 417-426
- Kuronen, M., Mikkonen, S., Aakko, P., Murtonen, T. (2007). Hydrotreated Vegetable Oil as Fuel for Heavy Duty Diesel Engines. SAE-Paper 2007-01-4031
- Lenz, H. P., Pucher, E., Kohoutex, P., Rennenberg, H., Hahn, J., Elstner, E.F., Hippels S (1993). Emissionen, Immissionen und Wirkungen von Abgaskomponenten. VDI-Fortschrittbericht, Reihe 12, Nr. 183
- Lewtas, J. (1983). Evaluation of the mutagenicity and carcinogenicity of motor vehicle emissions in short-term bioassays. *Environ. Health Perspect* 47, 141-152
- Lipkea, W, Johnson, J (1978). The physical and chemical character of diesel particulate emissions – measurement techniques and fundamental considerations. SAE-Paper 780108
- Lofti, C.F.P., Brentani, M.M., Böhm, G.M. (1990). Assessment of the mutagenic potential of ethanol auto engine exhaust gases by the Salmonella typhimurium microsomal mutagenesis assay, using a direct exposure method. *Environ. Research* 52, 225–230
- Maron, D.M., Ames, B.N. (1983). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutat. Res.* 113, 173-215
- Marquardt, H., Schäfer, S.G. (1994). Lehrbuch der Toxikologie, Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- Marsh, G.G., Youk, A.O. (2005). Reevaluation of mortality risks from nasopharyngeal cancer in the formaldehyde cohort study of the National Cancer Institute. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 42(3), 275-283
- Matsushima, T., Sawamura, M., Hara, K., Sugimura, T. (1976). A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system, in: *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*. Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 85–88
- Matsushita, H., Goto, S., Endo, O., Lee, J., Kawai, A. (1986). Mutagenicity of diesel exhaust and related chemicals, in: *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust*. Elsevier Science Publishing, New York, 103-118
- Mattes, P., Rimmels, W., Sudmanns, H. (1999). Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor. *Motortechnische Zeitschrift* 60(4), 234 - 243
- Mauderly, J.L. (1994). Toxicological and epidemiological evidence for health risks from inhaled diesel engine emissions. *Environ. Health Perspect*, 102 Suppl 4, 165 - 171
- Mauderly, J.L., Jones, R.K., Griffith, W.C., Henderson, R.F., McClellan, R. (1987). Diesel exhaust is a pulmonary carcinogen in rats exposed chronically by inhalation. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 9, 208 - 221
- Meurer, S. (1966). Der Wandel in der Vorstellung vom Ablauf der Gemischbildung und Verbrennung im Dieselmotor. *Motortechnische Zeitschrift* 27(4), 131–139
- Müller, J. (2004). Messung von PAH-Verbindungen in der Gas-, Teilchen- und Regenphase.

- IN: 39. Messtechnisches Kolloquium in Hamburg (Berichte c/o LUA, Essen) 17. bis 19. Mai 2004, S. 1-5. [online] http://www.umweltbundesamt.de/luft/infos/publikationen/aufsaeetze-pdf/mueller_messung_pah.pdf
- Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Krahl, J., Bünger, J. (2003). Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 252
- Munack, A., Grope, N., Ruschel, Y., Schröder, O., Krahl, J. (2007). Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 'Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel'. Braunschweig, FAL
- Muscat, J.E. (1996). Carcinogenic effects of diesel emissions and lung cancer: The epidemiologic evidence is not causal. *Journal of Clinical Epidemiology*, 49 (8), 891-892
- Nikula, K.J., Snipes, M.B., Barr, E.B., Griffith, W.C., Henderson, R.F., Mauderly, J.L. (1995). Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in F344 rats. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 25, 80 - 94
- Nold, A., Bochmann, F. (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, 59, 289 - 298
- NOP [online]: http://www.oc-praktikum.de/de/articles/pdf/PAH_de.pdf
- Oberdörster, G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 74, 1 - 8
- Office of Health and Environmental Assessment (1990). Health assessment document for acrolein. EPA/600/8-86/014F
- Ohe, T. (1984). Mutagenicity of photochemical reaction products of polycyclic aromatic hydrocarbons with nitrite. *Sci. Total. Environ.* 39, 161-175
- Pederson, T.C., Siak, J.S. (1981). The role of nitroaromatic compounds in the direct-acting mutagenicity of diesel particle extracts. *J. Appl. Toxicol.* 1, 54-60
- Penttinen, P., Timonen, K.L., Tittanen, P., Mirme, A., Ruuskanen, J., Pekkanen, J. (2001). Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. *European Respiratory Journal* 17, 428-435
- Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J., Heyder, J. (1997). Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 155, 1376 - 1383
- Pope, C.A.III, Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., Heath, C.W. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 151, 669 - 674
- Pott, F., Roller, M. (1997). Current data and questions of interest on the carcinogenicity of solid particles of diesel engine exhaust and other sources. *Zentralbl. Hyg. Umweltmed.*, 200, 223 - 280
- Prescher, K., Stieper, K., Groth, K., Stanev, A., Lange, J., Berndt, S. (1997). Die Aldehydemission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffqualität. *Motortechnische Zeitschrift* 58(6), 318-325

- Rannug, U., Sundvall, A., Westerholm, R., Alsberg, T., Stenberg, U. (1983). Some aspects of mutagenicity testing of the particulate phase and the gas phase of diluted and undiluted automobile exhaust. *Environ. Sci. Res.* 27, 3–16
- Rantanen, L., Linnaila, R., Aakko, P., Harju, T. (2005). NExBTL – Biodiesel Fuel of the Second Generation. SAE-Paper 2005-01-3771
- Rosenkranz, H.S. (1996). Mutagenic nitroarenes, diesel emissions, particulate-induced mutations and cancer: An essay on cancer-causation by a moving target. *Mutat. Res.*, 367, 65 - 72
- Rosenkranz, H.S., Mermelstein, R. (1983). Mutagenicity and genotoxicity of nitroarenes. All nitro-containing chemicals were not created equal. *Mutat. Res.* 114, 217–267
- Salvi, S., Blomberg, A., Rudell, B., Kelly, F., Sandström, T., Holgate, S.T., Frew, A. (1999). Acute inflammatory response in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 159, 702 - 709
- Samet, J.M., Dominici, F., Curriero, F.C., Coursac, I., Zeger, S.L. (2000). Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987-1994. *N. Engl. J. Med.*, 343, 1742 -1749
- Schäfer, A., Naber, D., Gairing, M. (1998). Biodiesel als alternativer Kraftstoff für Mercedes-Benz-Dieselmotoren. *Mineralöltechnik* 43
- Scheepers, P.T.J., Bos, R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, II. Toxicity. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 64, 163 - 177
- Schwartz, J. (1993). Particulate air pollution and chronic respiratory disease. *Environ. Res.*, 62, 7 - 13
- Schwartz, J. (2000). Daily deaths are associated with combustion particles rather than SO₂ in Philadelphia. *Occup. Environ. Med.*, 57, 692 - 697
- Schwartz, J., Neas, L.M. (2000). Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology*, 11, 6 - 10
- Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K., Godden, D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet*, 345 (8943), 176 - 178
- Seidel, A., Dahmann, D., Krekeler, H., Jacob, J. (2002). Biomonitoring of polycyclic aromatic compounds in the urine of mining workers occupationally exposed to diesel exhaust. *Int. J. Hyg. Envir. Health*, 204, 333-338.
- Shi, J.P., Harrison, R.M. (1999). Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Journal of the Environmental Science and Technology* 33(21), 3730-3736
- Siak, J.S., Chan, J.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ. Int.* 5, 243-248
- Stöber, W., Abel, U.R. (1996). Lung cancer due to diesel soot particles in ambient air? A critical appraisal of epidemiological studies addressing this question. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 68, Suppl., 3 - 61

- Stump, F., Bradow, R., Ray, W., Dropkin, D., Zwedinger, R., Sigsby, J., Snow, R. (1982). Trapping gaseous hydrocarbons for mutagenic testing. Paper No. 820776; Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA
- Tarone, R.E., McLaughlin, J.K. (2005). Re: "Mortality from Solid Cancers among Workers in Formaldehyde Industries". *Am. J. Epidemiol.*,161(11), 1089-1090, author reply 1090-1091
- Vanhaelst, R. (2003). Optische und Thermodynamische Methoden zur Untersuchung der teilhomogenen Dieselerbrennung. Dissertation Universität Magdeburg
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure, 1989). Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)/Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren/Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3872, Blatt 1. Beuth-Verlag, Berlin.
- Voshaar, T.H., Heyder, J., Köhler, D., Krug, N., Nowak, D., Scheuch, G., Schulz, H., Witt, C. (2005). Partikuläre Luftverunreinigung und ihre Folgen für die menschliche Gesundheit. *Pneumologie* 59, 470-476
- Wang, Y.Y., Rappaport, S.M., Sawyer, R.F., Talcott, R.E., Wei, E.T. (1978). Direct-acting mutagens in automobile exhaust. *Cancer Lett.* 5, 39-47
- Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W. (2001). Verbrennung – Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstofferkennung. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- Wichmann, H.E., Peters, A. (2000). Epidemiological evidence of ultrafine particle exposure. *Philosophic Transactions of the Royal Society London A* 358, 2751-2769
- Wurst, F., Boos, R., Prey, R., Scheidl, K., Wörgetter, M. (1990). Emissionen beim Einsatz von Rapsölmethylester an einem Prüfstandsmotor. Forschungsberichte der Bundesforschungsanstalt für Landtechnik, Heft 22, Wieselburg

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

2-AF	2-Aminofluoren
3-NBA	3-Nitrobenzanthron
Ace	Acenaphthen
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
Ant	Anthracen
Anthanth	Anthanthren
BaA	Benzo[a]anthracen
BaPyr	Benzo[a]pyren
BbFla	Benzo[b]fluoranthren
BkFla	Benzo[k]fluoranthren
BPer	Benzo[ghi]perylen
BtL	Biomass-to-Liquid
C.F.P.P.	Cold Filter Plugging Point
Chr	Chrysen
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CO, CO ₂	Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid
CPC	Condensation Particle Counter
CUT	CUTEC
DACC	Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie
DBAnt	Dibenzo[a,h]anthracen
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DK	Mineralischer Dieselmotorkraftstoff
DMA	Differential Mobility Analyzer
DME	Dieselmotoremissionen
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
ECE	Economic Commission for Europe
ELPI	Electronical Low Pressure Impactor
EN	Europäische Norm
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
ETC	European Transient Cycle
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
Fa.	Firma
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FID	Flammenionisationsdetektor
FL	Fluoreszenz
Fla	Fluoranthren
Flu	Fluoren
FT	Fischer-Tropsch
GtL	Gas-to-Liquid

HC	Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons)
HEI	Health Effects Institute
HFRR	high frequency reciprocating rig (Messwert für Schmierfähigkeit von Dieselkraftstoffen)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
IARC	International Agency for Research on Cancer
IPyr	Indeno[1,2,3-cd]pyren
IS	Interner Standard
k.A.	Keine Angaben
KI	Konfidenzintervall
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
mMol	Millimol
MMS	Methylmethansulfonat
Nap	Naphthalin
NDIR	Nicht-dispersives Infrarot
NO _x , NO, NO ₂	Stickoxide, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Phe	Phenanthren
PMT	Sekundärelektronenvervielfacher (photomultiplier tube)
PM	Partikelmasse
PTFE	Polytetrafluorethylen
Pyr	Pyren
RME	Rapsölmethylester
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
UFP	Ultrafeinpartikel
VDI	Verein Deutscher Ingenieure