

Endbericht zum Projekt

# Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack

Beteiligte Mitarbeiter der FAL/des vTI:

Dipl.-Ing. (FH) Christoph Pabst

Dipl.-Chem. Yvonne Ruschel

Dipl.-Chem. Jens Schaak

Dipl.-Chem. Lasse Schmidt

Dipl.-Chem. Olaf Schröder

sowie

Prof. Dr. med. Jürgen Bünger

Prof. Dr. Jürgen Krahl

Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

Gefördert vom Verband Deutscher Biodieselhersteller e. V. (VDB)

unter der Projektnummer 5-TA-VDB

Braunschweig und Coburg im März 2011

Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik	Bundesallee 50 38116 Braunschweig	Tel. 0531 · 596-4201 Fax 0531 · 596-4299	www.vti.bund.de ab@vti.bund.de
---	--------------------------------------	---	-----------------------------------

# 0 Inhaltsverzeichnis

0	Inhaltsverzeichnis .....	2
1	Einleitung .....	4
2	Zielstellung .....	4
3	Umweltrelevanz der Schadstoffe .....	5
3.1	Limitierte gasförmige Abgaskomponenten .....	5
3.1.1	Kohlenmonoxid (CO) .....	5
3.1.2	Kohlenwasserstoffe (HC) .....	6
3.1.3	Stickoxide (NO <sub>x</sub> ) .....	7
3.2	Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung .....	8
3.2.1	Entstehungsprozess von Dieselpartikulat .....	8
3.2.2	Bildung von Dieselpartikulat aus seinen Vorläufersubstanzen .....	12
3.2.3	Einflussgrößen auf die Entstehung von Dieselpartikulat .....	13
3.2.4	Zusammensetzung von Dieselpartikulat .....	15
3.3	PAK aus der dieselmotorischen Verbrennung .....	16
3.3.1	Entstehungsprozess von PAK .....	17
3.3.2	Eigenschaften von PAK .....	18
3.4	Exposition durch Dieselmotoremissionen .....	21
3.4.1	Biologische Wirkungen von Dieselmotoremissionen .....	22
3.4.2	Mutagenität von DME .....	24
4	Material und Methoden .....	25
4.1	Motoren und Motortestbedingungen .....	25
4.1.1	Motor OM 906 LA .....	25
4.1.2	Motor D0836 .....	25
4.2	Motortestbedingungen .....	26
4.3	Kraftstoffe .....	28
4.4	Analysemethoden und Messgeräte .....	29
4.4.1	Gesetzlich limitierte Abgasparameter .....	29
4.4.1.1	Kohlenmonoxid (CO) .....	29
4.4.1.2	Kohlenwasserstoffe (HC) .....	29
4.4.1.3	Stickoxide (NO <sub>x</sub> ) .....	30
4.4.1.4	Partikelmassen (PM) .....	30
4.4.2	Messung nicht limitierter Emissionen .....	31
4.4.2.1	Partikelanzahlverteilung .....	31
4.4.2.2	Carbonyle .....	35
4.4.2.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe .....	37
4.4.2.4	Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion .....	40
4.4.2.5	Extraktion der filtergesammelten Partikel und Aufarbeitung der Kondensate .....	40
4.4.2.6	Mutagenitätsuntersuchung (Bakterieller Rückmutationstest, Ames-Test) .....	40
4.4.3	Akzeptanzkriterien und statistische Analyse .....	41
5	Ergebnisse .....	41
5.1	Variation des Fettsäuremusters .....	41
5.1.1	Limitierte Emissionen .....	42
5.1.2	Partikelgrößenverteilung .....	42
5.1.3	PAK .....	44
5.1.4	Mutagenität .....	45

5.2	Blendabstufungen.....	46
5.2.1	Blends aus DK und PME.....	46
5.2.1.1	Limitierte Emissionen .....	46
5.2.1.2	Partikelgrößenverteilung .....	47
5.2.1.3	PAK.....	49
5.2.1.4	Mutagenität.....	50
5.2.2	Blends aus DK und SME.....	51
5.2.2.1	Limitierte Emissionen .....	52
5.2.2.2	Partikelgrößenverteilung .....	53
5.2.2.3	PAK.....	54
5.2.2.4	Mutagenität.....	56
5.2.3	Blends aus DK und RME .....	56
5.2.3.1	Limitierte Emissionen .....	57
5.2.3.2	Partikelgrößenverteilung .....	59
5.2.3.3	PAK.....	61
5.2.3.4	Mutagenität.....	62
5.3	Messungen mit rohem/destilliertem LME.....	63
5.3.1	Limitierte Emissionen .....	64
5.3.2	Partikelgrößenverteilung .....	65
5.3.3	Carbonyle .....	66
5.3.4	PAK.....	66
5.3.5	Mutagenität.....	68
5.4	B7-Blends mit Additiven.....	69
5.4.1	Limitierte Emissionen .....	69
5.4.2	Partikelgrößenverteilung .....	70
5.4.3	Carbonyle .....	72
5.4.4	PAK.....	72
5.4.5	Mutagenität.....	74
5.5	B20-Blends mit Additiven.....	74
5.5.1	Limitierte Emissionen .....	75
5.5.2	Partikelgrößenverteilung .....	77
5.5.3	PAK.....	78
5.5.4	Mutagenität.....	80
5.6	Gealterter RME mit Ethanol und <i>n</i> -Butanol als Additive .....	81
5.6.1	Limitierte Emissionen .....	81
5.6.2	Partikelgrößenverteilung .....	84
5.6.3	Carbonyle .....	85
5.6.4	PAK.....	86
5.6.5	Mutagenität.....	87
5.7	Messungen mit und ohne Kraftstofffilter .....	88
5.7.1	Limitierte Emissionen .....	89
5.7.2	Partikelgrößenverteilung .....	91
5.7.3	PAK.....	92
5.7.4	Mutagenität.....	93
6	Zusammenfassung.....	95
7	Literaturverzeichnis.....	98
8	Anhang .....	110
8.1	Abkürzungsverzeichnis .....	113

# 1 Einleitung

Biodiesel (in Deutschland meist Rapsölmethylester, RME) hat als Reinkraftstoff in Fahrzeugflotten sowie als Beimischung ein erhebliches Substitutionspotenzial für mineralischen Dieselmotorkraftstoff (DK). So wurden im Jahr 2008 in der Bundesrepublik Deutschland insgesamt etwa 2,7 Millionen Tonnen (ca. 3,1 Milliarden Liter) Biodiesel abgesetzt, wovon 41 Prozent als Reinkraftstoff und 59 Prozent als Beimischung genutzt wurden (Bundestag, 2009). Die derzeit zulässige Beimischungsgrenze ist auf 7 Prozent (so genannter B7-Blend) angesetzt. Die Qualitätsanforderungen für B7 beschreibt die DIN 51628.

Wegen der absehbar begrenzten Verfügbarkeit fossiler Ressourcen ist eine Erhöhung des Anteils nachhaltig produzierter biogener Kraftstoffe erwünscht. Die politischen Zielgrößen ergeben mittelfristig eine weitere Erhöhung der Beimischungsgrenze. Bei Betankung mit unterschiedlichen Rein- und Mischkraftstoffen entstehen Blends, deren Emissionen nicht zwangsläufig ein prozentuales Abbild der Emissionen der zugrunde liegenden Reinkraftstoffe bilden. Das Emissionsverhalten kann dabei nicht allein durch die Bestimmung der gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Stickoxide, Partikelmasse, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe beschrieben werden. Messungen gesetzlich nicht limitierter Komponenten sind für eine Abschätzung des Emissionsverhaltens und daraus eventuell resultierender Risiken ebenso notwendig, da sie wie im Fall der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe oder der Mutagenität im Ames-Test Hinweise zur Gesundheitsrelevanz von Dieselmotoremissionen liefern. Diese ist aus den gesetzlich limitierten Komponenten nicht abzuleiten.

Im Rahmen eines 2003 abgeschlossenen Projekts an der damaligen Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) bei Betrieb mit Blends in 25-Prozent-Abstufung zeigte sich ein weitgehend linear mit dem Gemisch einhergehendes Emissionsverhalten hinsichtlich der gesetzlich limitierten Komponenten (Munack et al., 2004). Messungen an einem Euro III- und einem Euro IV-Motor ergaben dagegen eine erhöhte Mutagenität im Ames-Test bei B20 (Krahl et al., 2008). Karavalakis et al. (2010) berichten über den Anstieg einiger niedermolekularer PAK bei Verwendung verschiedener B10-Blends. Diese Ergebnisse sind insofern von besonderer Bedeutung, da in einigen US-amerikanischen Bundesstaaten B20-Blends an den Tankstellen verfügbar sind. Die Gründe für ein nicht lineares Verhalten der Emissionen bei Verbrennung von Blends können vielfältig sein. Zum einen haben Unterschiede in der molekularen Zusammensetzung des Biodiesels wie Kettenlänge, Sättigungsgrad oder Wahl des Alkohols zur Veresterung entscheidenden Einfluss auf das Emissionsverhalten (Schönborn et al., 2008). Zum anderen kann es bei Biodieselblends zur Bildung von Oligomeren aus oxidativen Abbauprodukten kommen (Fang und McCormick, 2006), die zur Trübung des Kraftstoffs und zur Sedimentbildung führen. Das Maximum der Sedimentbildung variiert je nach Ausgangskraftstoff. Die gebildeten Sedimente können durch Zusatz von Alkoholen aufgelöst werden (Munack et al., 2009).

## 2 Zielstellung

Im Mittelpunkt des vorliegenden Berichts steht die Bestimmung gesetzlich nicht limitierter Abgasbestandteile von zwei Nutzfahrzeugmotoren bei Betrieb mit verschiedenen Biodieselblends. Es kamen Blends mit einer Biodieselskonzentration bis 40 Prozent zum Einsatz. Die Abstufung erfolgte in 5- bis 10-Prozent-Schritten. Neben der Partikelgrößenverteilung wurden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Carbonyle untersucht sowie die Mutagenität im Ames-Test bestimmt. Durch die parallele Messung der gesetzlich limitierten Komponenten kann eine umfangreiche Bewertung der Emissionen erfolgen.

Durch die Variation des Fettsäuremusters wurde der Einfluss der Molekülstruktur auf das Emissionsverhalten ermittelt, wobei sich die Kraftstoffmoleküle in ihrer Doppelbindungsanzahl (ermittelt über die Iodzahl) deutlich unterschieden. In Blendreihen mit Sojaölmethylester (SME), Palmölmethylester (PME) sowie RME wurden Untersuchungen hinsichtlich der Änderung der

Emissionswerte bei steigendem Biodieselgehalt durchgeführt. Als Bezug diente mineralischer Referenzdieselmotorkraftstoff sowie der entsprechende reine Fettsäuremethylester (fatty acid methyl ester, FAME).

Eine Blendreihe wurde mit der derzeit zulässigen Beimischungsgrenze gemessen, wobei neben B7 auch zwei B7-Chargen mit Additiven gemessen wurden. Neben dem Einfluss einer Beimischung von hydriertem Pflanzenöl auf die Emissionen wurde die Wirkung einer Alkoholadditivierung untersucht, die in einem vorherigen Projekt eine Homogenisierung des Biodieselanteils durch Sedimentauflösung bewirkte.

Die in früheren Publikationen dargelegte erhöhte Mutagenität von B20-Blends aus DK und RME wurde in verschiedenen Ansätzen beleuchtet. B20-Blends wurden mit zwei marktüblichen Oxidationsstabilisatoren additiviert und neben DK und RME auch mit einem Blend aus 80 Prozent Gas-to-Liquid-Dieselmotorkraftstoff und 20 Prozent RME verglichen.

Weiterhin wurden Kraftstoffe mit künstlich gealtertem Biodieselanteil hergestellt. Ein Emissionsvergleich erfolgte mit den jeweiligen frischen Kraftstoffen. Auch bei dieser Messreihe wurde der Einfluss einer Alkoholadditivierung zur Sedimentauflösung im Biodieselanteil untersucht. Abschließend sollten Messungen mit und ohne Kraftstofffilter die Problematik der Sedimentbildung in Biodiesel von einer anderen Seite beleuchten.

Das zugrunde liegende Projekt „Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends“ wurde vom Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V. (VDB) gefördert. Die Projektbearbeitung erfolgte in Kooperation mit dem Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg.

### **3 Umweltrelevanz der Schadstoffe**

Die Beschreibungen in diesem Kapitel folgen in wesentlichen Teilen der am Institut angefertigten Dissertation von Stein (2008).

#### **3.1 Limitierte gasförmige Abgaskomponenten**

Von Seiten des Gesetzgebers ist der Ausstoß der gasförmigen Abgasbestandteile Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe und Stickoxide gesetzlich reglementiert (Richtlinie 88/77/EWG, 2001). Im Folgenden sollen die human- und ökotoxikologischen Eigenschaften der Verbindungen kurz erläutert werden.

##### **3.1.1 Kohlenmonoxid (CO)**

Bei der dieselmotorischen Verbrennung entsteht CO überwiegend in Brennraumzonen mit einem Luft-Kraftstoff-Verhältnis kleiner eins. Zum überwiegenden Teil wird das Kohlenmonoxid allerdings schon vor Verlassen des Zylinders durch Nachoxidation zu Kohlendioxid umgesetzt (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

CO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das geringfügig leichter als Luft ist. Seine wesentlich toxische Wirkung beruht auf der Blockierung des Hämoglobins im Blutkreislauf, das somit nicht mehr für den Sauerstofftransport zur Verfügung steht. Die Affinität des CO zum Eisen des Hämoglobins ist etwa 250-mal höher als die des Sauerstoffs. Schon 0,3 Vol.-Prozent in der Atemluft können innerhalb weniger Minuten tödlich wirken (Bosch, 2002). Aufgrund der ständigen Eliminierung von Kohlenmonoxid aus der Atmosphäre durch Oxidationsprozesse mit Hydroxylradikalen zu Kohlendioxid und dem bodennahen Abbau durch Bodenbakterien spielt es in der Ökotoxikologie keine Rolle (Marquardt und Schäfer, 1994).

Bezogen auf die durch den Verkehr in Deutschland verursachten CO-Emissionen im Jahre 2002 trugen Diesel-Pkw lediglich zu 2,5 Prozent und Lkw zu 5,0 Prozent zur Gesamtmenge bei

(VDA, 2004). Nach einem vom Verband der Automobilindustrie und des Umweltbundesamtes in Auftrag gegebenem Rechenmodell wird für den Zeitraum von 1990 bis 2020 im Straßenverkehr eine Abnahme von 90 % veranschlagt (VDA, 2010).

### 3.1.2 Kohlenwasserstoffe (HC)

Im Gegensatz zu Kohlenmonoxid verursachen die Kohlenwasserstoffe teilweise erhebliche ökotoxikologische Wirkungen. Diese bestehen vor allem in deren Beitrag zur Fotooxidantienbildung („Sommersmog“). Aufgrund fotochemischer Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit Stickoxiden entstehen unter anderem bodennahes Ozon sowie Aldehyde und Ketone (UBA, 2005; Mollenhauer, 2002). Diese Substanzen können zu akuten und chronischen Beeinträchtigungen des Atemtraktes sowie einer Erhöhung des Risikos zur Erkrankungen des Herz-Kreislaufsystems beitragen. Direkte Vergiftungen mit Kohlenwasserstoffen kommen eigentlich nur bei Unfällen im Haushaltsbereich durch versehentliches Verschlucken, den inhalativen Missbrauch zur Erlangung von Rauschzuständen oder im Falle von Suizidversuchen vor. In diesen Fällen ist die Toxizität der Kohlenwasserstoffe in aller Regel eine Funktion der Viskosität, Flüchtigkeit, Oberflächenspannung und dem chemischen Reaktionsvermögen der Seitenketten. Je geringer die Viskosität der Komponente ist, umso leichter kann sie sich durch Oberflächenspreizung im Organismus verteilen und toxisch wirken (Johnson und Barron, 2005). Vergiftungserscheinungen machen sich vor allem als Atemwegsstörungen, Beeinträchtigungen des zentralen Nervensystems oder Herz-Kreislaufbeschwerden bemerkbar. Da es sich bei den Kohlenwasserstoffen nicht um eine einzelne Verbindung handelt, sondern um eine Vielzahl unterschiedlichster Substanzen, erstreckt sich auch das Wirkungsspektrum auf die menschliche Gesundheit über einen Bereich von unbedenklich harmlos bis hin zu hochgradig toxisch oder krebserregend.

Kohlenwasserstoffe im Dieselausgas entstehen vor allem durch unvollständige Verbrennung. Dies geschieht besonders in Zonen, die nicht von der Verbrennung erfasst werden, in denen Luftmangel herrscht oder in denen es zu Flammenlöschung durch zu niedrige Temperaturen bspw. in Wandnähe kommt (Hackbarth und Merhof, 1998). Die vom Dieselmotor emittierten Kohlenwasserstoffe gelangen entweder gasförmig oder als am Partikulat anhaftende organisch lösliche und unlösliche Verbindungen in die Umwelt. Gesetzliche festgelegte Grenzwerte für HC beziehen sich immer auf die gasförmigen Emissionen und unterscheiden hierbei je nach Testmethode und Grenzwertstufe in totale HC (THC) oder Nicht-Methan HC (NMHC). Bei den NMHC wird Methan aufgrund seiner Unterschiedlichkeit in der Bedeutung für die atmosphärischen Wirkungen gegenüber den übrigen Kohlenwasserstoffen nicht mit berücksichtigt bzw. bewusst ausgeklammert. Der Beitrag des Methans zur Sommersmog-Bildung ist vernachlässigbar. Demgegenüber spielt es eine wesentlich bedeutsamere Rolle als anthropogenes Treibhausgas mit einem 23-fach höheren Treibhauspotenzial als CO<sub>2</sub> (Stroh, 2004a). Dieselmotoren emittieren allerdings insgesamt gesehen sehr wenig Methan. Gemäß EPA (1997) bestehen bspw. die von Nutzfahrzeugdieselmotoren emittierten THC zu 98 Prozent aus NMHC. Wesentlich bedeutsamer ist die Rolle der Landwirtschaft, die für etwa 66 Prozent der Gesamtemissionen verantwortlich ist (Stroh, 2004a). In der Stratosphäre kann Methan darüber hinaus als Vorläufersubstanz zur Bildung freier Radikale dienen und dadurch den Ozonabbau begünstigen (Stroh, 2004b).

Im Jahre 2002 verursachten Diesel-Pkw ca. 4 Prozent und Lkw etwa 31 Prozent aller durch den Verkehr verursachten HC-Emissionen (VDA, 2004). Bezogen auf diese Schadstoffklasse verursachen Ottomotoren insgesamt höhere Emissionen als Dieselmotoren.

### 3.1.3 Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

Bei den Stickoxiden handelt es sich vor allem um die beiden Gase Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), wobei NO in direkteinspritzenden Dieselmotoren für gut 70 bis 90 Prozent der Gesamtstickoxidemissionen verantwortlich ist. Sie werden während der Verbrennung im Dieselmotor bevorzugt unter hohen Temperaturen in sauerstoffreichen Regionen gebildet. Der hierfür zugrundeliegende Reaktionsmechanismus wird in der Literatur als Zeldovich-Reaktion beschrieben (Fernando et al., 2006; Warnatz et al., 2001) und mit den Gleichungen 3.1 bis 3.4 wiedergegeben.



Die Reaktion 3.2 benötigt eine sehr hohe Aktivierungsenergie, woraus verständlich wird, dass die Bildung von „Zeldovich-NO“ bzw. „thermischem NO“ nur bei hohen Temperaturen (> 2000 K) stattfinden kann. Neben diesem Mechanismus existiert ein weiterer, der die Entstehung „prompten NO's“ beschreibt und nach seinem Entdecker auch als „Fenimore-Reaktion“ in der Literatur zu finden ist (Warnatz et al., 2001). Promptes NO spielt in der dieselmotorischen Verbrennung eher eine untergeordnete Rolle. Gleichung 3.5 zeigt die Reaktion eines CH-Radikals mit Luftstickstoff:



Dem gebildeten Stickstoffradikal stehen dann verschiedene Wege der Weiterreaktion offen. Bevorzugte Bildungsprodukte sind das „prompte NO“ gemäß Gleichung 3.3 und die Rückreaktion zum Stickstoffmolekül N<sub>2</sub>. Die Reaktion 3.5 benötigt zur Überwindung der Aktivierungsenergie lediglich Temperaturen um die 1000 K, setzt allerdings die Anwesenheit von CH-Radikalen voraus und damit eine brennstoffreiche Umgebung.

NO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das sich in der Atmosphäre schnell in NO<sub>2</sub> umwandelt. Toxikologisch spielt es aufgrund dieser Reaktion kaum eine Rolle. Bedeutender ist das Stickstoffdioxid. Aufgrund seiner verhältnismäßig schlechten Wasserlöslichkeit dringt es im Atemtrakt bis in den Alveolarbereich vor und wird dort fast vollständig absorbiert. Beim Übergang in die Blutbahn bilden sich dann salpetrige Säure und Salpetersäure, womit es zu Zellschädigungen kommt. NO<sub>2</sub> ist ein rotbraunes, stechend riechendes und giftiges Gas. Schon bei einer Raumluftkonzentration von 100 ppm entwickeln sich nach einer Stunde lebensbedrohliche toxische Symptome. Hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Wirkung gelten die Stickoxide in Verbindung mit Kohlenwasserstoffen bei Sonneneinstrahlung als Smog-Bildner durch die Bildung troposphärischen Ozons. Des Weiteren sorgen sie mit für den Abbau stratosphärischen Ozons und die Entstehung sauren Regens (Marquardt und Schäfer, 1994; Hackbarth und Merhof, 1998; Warnatz et al., 2001; Bosch, 2002; Fernando et al., 2006).

Der gesamte globale Straßenverkehr ist mit einem Anteil von 17,5 Prozent an den anthropogen verursachten NO<sub>x</sub>-Emissionen beteiligt (Mollenhauer, 2002). Bezogen auf den deutschen Verkehrssektor waren Diesel-Pkw für 9 Prozent und Lkw für 53 Prozent des Stickoxidausstoßes des Verkehrs im Jahre 2002 verantwortlich (VDA, 2004). Damit dominieren Dieselaggregate diese Schadstoffgruppe deutlich gegenüber den Ottomotoren.

## 3.2 Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung

Partikel spielen nicht nur im Zusammenhang mit Verbrennungsmotoren und hier insbesondere Dieselmotoren eine wichtige Rolle, sondern entstehen im Zuge vieler natürlicher und technischer Prozesse. Dazu zählen beispielsweise die Pollen- und Sporenbildung bei den Pflanzen, das Auftreten von Staubbelastungen der Luft in der Tierhaltung oder metallurgische Stäube in der Stahl verarbeitenden Industrie. In Bezug auf den Fahrzeugsektor kommen neben den hier untersuchten Verbrennungspartikeln zum Beispiel noch Abriebpartikel von Reifen und Bremsen sowie Korrosionspartikel dazu (Mayer, 2001; van Basshuysen und Schäfer, 2004).

Eine allgemeingültige Definition für Dieselpartikel existiert nicht. Entsprechend der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (EPA) werden unter Partikeln alle Stoffe verstanden, die bei Temperaturen unter 51,7 °C 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 Abgasprobentemperatur soll sichergestellt werden, dass alle höher siedenden, 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 gefilterter Luft in einem Abgasverdünnungssystem erreicht werden. Die Verdünnung soll den Austritt des Abgases in die Umgebung simulieren. Allerdings ist diese Simulation weit von den realen Verhältnissen entfernt, da typische Verdünnungen in Abgasverdünnungstunneln im Bereich von 3:1 bis 20:1 liegen, wohingegen tatsächliche Werte von 500:1 bis 1000:1 und darüber hinaus in der Literatur genannt werden (Majewski, 2002; Mayer, 2002).

### 3.2.1 Entstehungsprozess von Dieselpartikulat

Dieselmotoren haben in den zurückliegenden Jahren eine rasante Weiterentwicklung erfahren. Während früher mit dem Abgas deutlich sichtbares Dieselpartikulat emittiert wurde, ist davon im Zusammenhang mit modernen Motoren keine Rede mehr. Hierfür sind verschiedenste technische Neuerungen verantwortlich. Alte Motoren arbeiteten mit niedrigen Einspritzdrücken, großen Kraftstofftröpfchen und hohen Wandanlagerungsanteilen, die zusammengenommen mit verantwortlich waren für Verkokungsprozesse, an deren Ende große, optisch wahrnehmbare Rußflocken standen. Moderne Motoren zerstäuben den Kraftstoff demgegenüber mit sehr hohem Druck und durch feinere Düsenöffnungen zu sehr viel kleineren Tröpfchen, die kaum in Kontakt mit den Zylinderwandungen kommen und unter hohem Luftüberschuss verbrannt werden. Daraus resultiert für das menschliche Auge unsichtbares Partikulat. Hierbei handelt es sich nicht um das Produkt eines Verkokungsprozesses, sondern um auf molekularer Basis neu entstandene Koagulate bzw. Agglomerate (Mayer, 2001; van Basshuysen und Schäfer, 2004).

#### *Entstehung von Ruß im Brennraum*

Eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von Dieselpartikulat besteht in der im Brennraum eingeleiteten Rußbildung. Generell entsteht Ruß in Brennraumzonen mit hohem Kraftstoffanteil, hohen Temperaturen und geringem Sauerstoffgehalt.

Grundsätzlich können vier unterschiedliche Phasen der Verbrennung im Zylinder des Dieselmotors beobachtet werden (Majewski, 2001; Heywood, 1988). In Phase eins kommt es während bzw. nach der Einspritzung des Kraftstoffes zu einer Zündverzögerung, in der verschiedene physikalische und chemische Prozesse die eigentliche Verbrennung vorbereiten. Hierzu gehören beispielsweise:

- die Zerstäubung des Kraftstoffes,
- die Mischung des Kraftstoffes mit Ansaugluft,

- das Aufheizen des flüssigen Kraftstoffes und seine Verdampfung,
- die Diffusion des Kraftstoffdampfes in Bereiche mit ausreichend Luftsauerstoff zur Bildung entzündlicher Gemische,
- einsetzende Oxidationsprozesse vor der eigentlichen Flammbildung sowie
- lokale Zündungen an den unterschiedlichsten Stellen im Brennraum.

Entscheidend für die Rußbildung in dieser Verbrennungsphase ist die Dauer der Zündverzögerung. Je länger es dauert, bis die eigentliche Verbrennung einsetzt, umso geeignetere Bedingungen zur Rußbildung sind vorhanden. Anders ausgedrückt müssen Brennraumzonen mit hohem Kraftstoffanteil vermieden werden, beispielsweise durch die besonders feine Zerstäubung und eine schnelle Verdampfung des Kraftstoffes sowie die möglichst rasche Vermischung mit Ansaugluft. Neben Optimierungen an der Injektionstechnik können in diesem Zusammenhang auch Veränderungen am Kraftstoff selbst zur Verkürzung der Zündverzögerung beitragen. Darunter fällt zum Beispiel die Anhebung der Zündwilligkeit des verwendeten Dieselmotorkraftstoffes.

In Phase zwei der Verbrennung folgen auf die lokalen Zündungen an verschiedenen Orten im Brennraum Zerfallsreaktionen der schwereren in leichtere Kohlenwasserstoffe und daraus resultierend die Bildung von Verbrennungsradikalen. Daraufhin kommen dann weitere Reaktionen mit dem Luftsauerstoff zustande und münden in einer Art Vorverbrennungsphase, die dadurch gekennzeichnet ist, dass lediglich ein kleiner Teil des bis dahin eingespritzten Dieselmotorkraftstoffes daran beteiligt ist. Der verbleibende Rest ist aufgrund ungenügender Verdampfung bzw. Mischung mit der Ansaugluft noch nicht zur Selbstzündung in der Lage. Dafür verbrennt das gezündete Gemisch mit einer hohen Rate und sorgt dabei für einen schnellen Anstieg von Temperatur und Druck im Zylinder (van Gerpen, 2001). Generell finden diese Reaktionen in einer kraftstoffreichen Umgebung (fette Kraftstoff/Luft-Mischung) statt, so dass während dieser Phase ein Großteil von Rußvorläufersubstanzen, wie zum Beispiel polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe oder kurzkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Acetylen gebildet werden (Sjöberg, 2001). Aus diesen Produkten entwickelt sich schnell eine leuchtende und optisch wahrnehmbare Diffusionsflamme. Abbildung 3-1 zeigt dazu eine Fotografie dieses Vorgangs im Brennraum.



Abbildung 3-1: Start der Vorverbrennungsphase (links) im Übergang zur Hauptverbrennungsphase (rechts); der Pfeil zeigt auf beobachtbare blauschimmernde Chemilumineszenz (entnommen aus Sjöberg, 2001)

Dec hat in seinem 1997 publizierten Modell diese Phase folgendermaßen bildlich dargestellt (Abbildung 3-2), wobei auch die auftretende Chemilumineszenz-Region mit berücksichtigt ist.

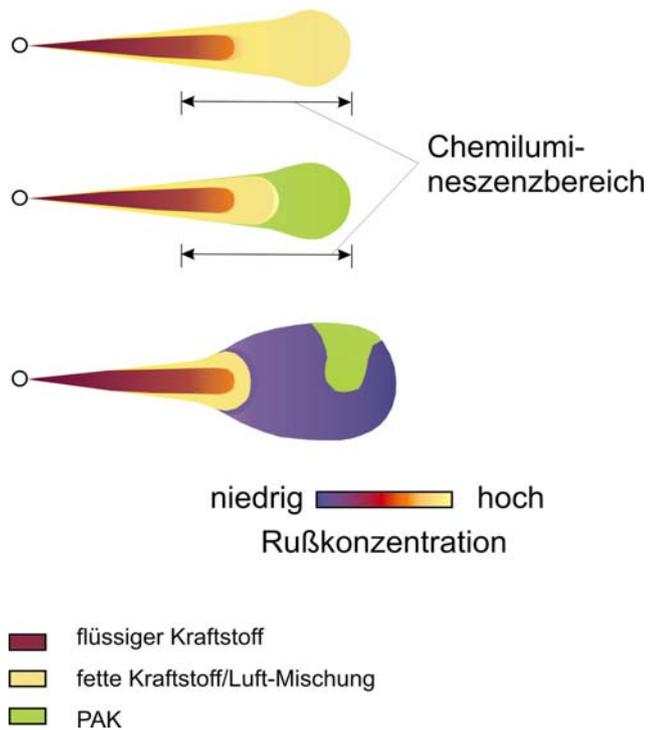


Abbildung 3-2: Vorverbrennungsphase nach Dec (1997)

Generell dauert die Vorverbrennungsphase nur wenige Grad Kurbelwinkel und leitet durch die starke Wärmefreisetzung schnell in die Hauptverbrennungsphase über (Phase drei). Eine anschauliche Grafik ist in Abbildung 3-3 zu sehen.

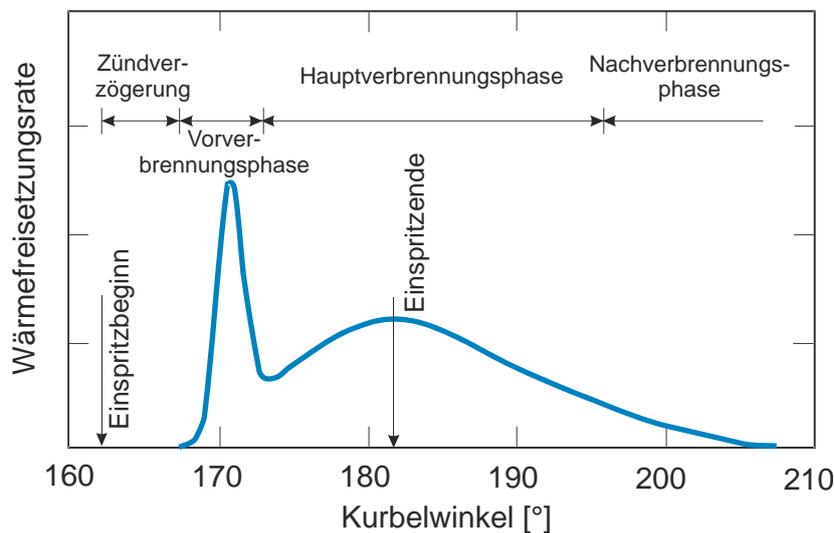


Abbildung 3-3: Phasen der Verbrennung im Dieselmotor (angelehnt an eine Darstellung aus Heywood, 1988)

In der Literatur finden sich für die Hauptverbrennungsphase auch Bezeichnungen wie Diffusionsverbrennung oder mischungskontrollierte Verbrennung (Majewski, 2001; Heywood, 1988). Im Gegensatz zur Vorverbrennungsphase, in der Kraftstoff und Luft bereits vorgemischt sind, verbrennen nun beide Reaktionspartner unter nicht vorgemischten Bedingungen. Dabei entstehen die oben (Abbildung 3-1) gezeigten Diffusionsflammen, die heute üblicherweise als laminar nicht vorgemischte Flammen bezeichnet werden (Warnatz et al., 2001). Anders ausgedrückt

werden Dieselkraftstoff und Ansaugluft erst während der Verbrennung gemischt. Die bei diesem Prozess freigesetzte Wärmemenge erreicht nicht mehr das Niveau der Vorverbrennung. Die Reaktion benötigt diese Energie für Verdampfungs-, Mischungs-, sowie weitere Oxidations- und Crackprozesse. Gegen Ende der Phase nimmt die Wärmefreisetzungsrates deutlich ab (Abbildung 3-3). In Abbildung 3-4 sind die beschriebenen Vorgänge nochmals bildlich dargestellt.

Die große blaue Fläche (Abbildung 3-4) markiert hierbei den Bereich, in dem sich vor allem die Produkte der kraftstoffreichen Verbrennung wie CO, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Ruß befinden. Besonders hohe Rußkonzentrationen stellen sich in der gelb und rot hinterlegten kugelförmigen Front der Verbrennungszone ein. Zusätzlich entstehen in den Randbereichen (grün markiert) aufgrund der hohen Temperaturen bevorzugt Stickoxide. Lediglich entlang der gestrichelten Linie kommt es zur stöchiometrischen Umsetzung von verbliebenem Kraftstoff und gebildetem Ruß mit Luftsauerstoff, so dass der Hauptanteil der hier entstehenden Reaktionsprodukte aus Wasser und Kohlendioxid besteht (Flynn et al., 1999).

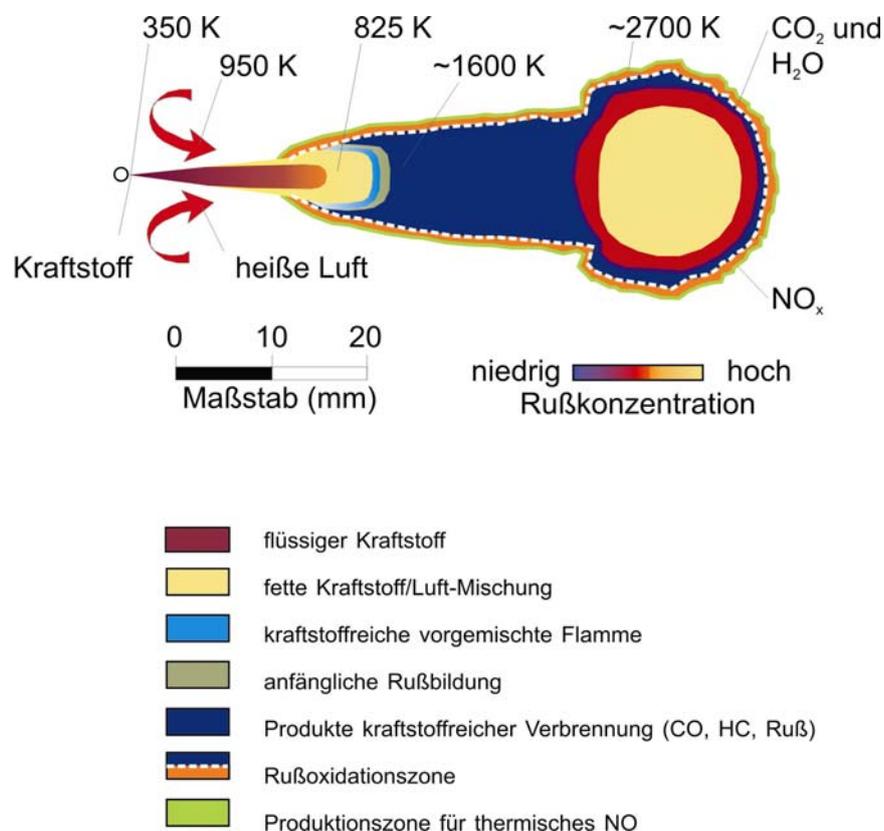


Abbildung 3-4: Modellhafte Darstellung der Hauptverbrennungsphase in Anlehnung an Flynn et al. (1999)

Auf die Hauptverbrennungsphase folgt Phase vier, die Nachverbrennungsphase (Abbildung 3-3). Sie ist durch eine deutliche Absenkung der Wärmefreisetzungsrates geprägt. Zuvor entstandener Ruß oder unvollständig verbrannter bzw. unverbrannter Kraftstoff stehen noch für die Nachverbrennung zur Verfügung (Heywood, 1988). Allerdings schränkt das mangelhafte Sauerstoffangebot die Reaktionen stark ein.

Wie viel Ruß letztlich den Brennraum verlässt, hängt im entscheidenden Maße von der raschen und möglichst vollständigen Kraftstoffumsetzung während der vier hier beschriebenen Phasen ab, die wiederum abhängig vom Lastpunkt des Motors unterschiedlich ausfallen können. Gänzlich vermeiden lässt sich die Bildung aufgrund der örtlich möglichen inhomogenen Gemischbildung beim Dieselmotor aber nicht (Hackbarth und Merhof, 1998).

### 3.2.2 Bildung von Dieselpartikulat aus seinen Vorläufersubstanzen

Nach wie vor sind die Vorgänge, die zur Bildung von Dieselpartikulat führen, nur unvollständig geklärt. Dennoch gelten die im Folgenden vorgestellten Bildungstheorien als gemeinhin anerkannt. Der Ruß spielt bei diesem Prozess nach dem Verlassen des Brennraums eine im wahrsten Sinne des Wortes „tragende“ Rolle, da sich zum Beispiel Kohlenwasserstoffe und Wasser durch Kondensation auf dem Ruß niederschlagen oder Gase daran adsorbieren.

Mineralischer Dieseldieselkraftstoff besteht heute zu etwa 20 Vol.-Prozent aus aromatischen und etwa 80 Vol.-Prozent aliphatischen Verbindungen. Diesen beiden Stoffgruppen stehen unterschiedliche Wege zur Rußbildung zur Verfügung. Amann und Siegla (1982) stellten dazu ein einfaches mechanistisches Modell auf, das in Abbildung 3-5 wiedergegeben ist.

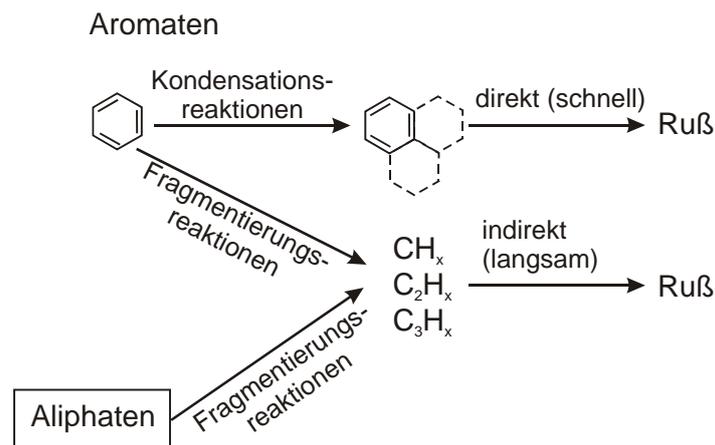


Abbildung 3-5: Schema für die Bildung von Ruß (nach Amann und Siegla, 1982)

Daraus geht hervor, dass den im Dieseldieselkraftstoff enthaltenen Aromaten zwei Wege zur Rußbildung offen stehen. Bei Temperaturen bis etwa 1800 K überwiegt die Kondensationsreaktion der Aromaten zu Polyzyklen, die dann in einer weiteren schnellen Reaktion unter Dehydrierung zu Ruß bzw. grafitähnlichen Molekülen mit einem H/C-Verhältnis kleiner als eins reagieren. Oberhalb dieser Temperatur dominieren Zerfallsreaktionen, die als Produkte kurzkettige Kohlenwasserstoffe und deren Radikale zur Folge haben. Diese reagieren anschließend zusammen mit den aus den Aliphaten gebildeten Fragmenten in einer langsamen Folgereaktion zu Ruß. Durch chemische Kondensation werden aus diesen Fragmenten erste, sehr bewegliche, kettenförmige Aggregate gebildet (Mayer, 2001). Durch Alterung dieser Kerne in der Verbrennungshitze kommt es zur verstärkten Bildung von aromatischen Ringen und schließlich zur Grafitisierung, die durch Oberflächenwachstum mittels Addition von insbesondere Acetylen und durch Koagulation herbeigeführt wird (Warnatz et al., 2001). Abbildung 3-6 zeigt schematisch diesen Reaktionsweg.

Im Zuge der Grafitisierung kommt es parallel zur Synthese von PAK an der Rußpartikeloberfläche, die durch die hohen Temperaturen in die Gasphase desorbieren und später auf der Oberfläche der ausgetragenen Partikel wieder kondensieren können (Siegmann und Siegmann, 1999).

Nach dem abgeschlossenen Oberflächenwachstum durch die beschriebenen Prozesse kommt es durch Aggregation zur Bildung von Partikelketten und -clustern, die in der Größenordnung von einigen hundert Nanometern liegen. Zusätzlich zur Aggregation kondensieren unverbrannte und unvollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche. Durch im Kraftstoff enthaltene Additive und Schwefel bilden sich darüber hinaus Aschen, Schwefelsäure und Sulfate, die ebenfalls an den Rußpartikeloberflächen anhaften können bzw. auf den nach der EPA-Methode belegten Partikelfiltern als Dieselpartikulat mit berücksichtigt werden (Majewski, 2002).

Beim Verlassen des Motors durch den Abgasstrang und beim Austritt aus dem Auspuff in die Umgebung unterliegen die Dieselpartikel grundsätzlich weiteren Prozessen, die vor allem durch Agglomeration und Kondensation geprägt sind (Mayer, 2001).

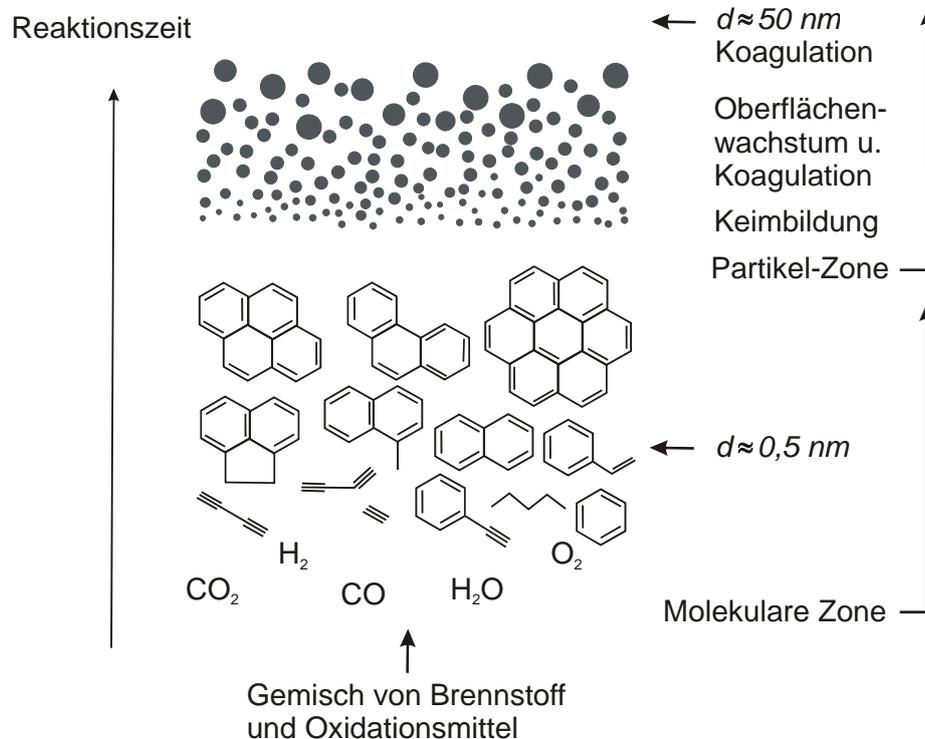


Abbildung 3-6: Schematischer Reaktionsweg der Rußbildung (Bockhorn, 1994)

### 3.2.3 Einflussgrößen auf die Entstehung von Dieselpartikulat

Neben den unter 3.2.1 beschriebenen Verbrennungsphasen nehmen noch verschiedene andere Parameter Einfluss auf die Entstehung von Dieselpartikulat. Dabei kommt den Eigenschaften des Kraftstoffs eine große Bedeutung zu. An erster Stelle steht in diesem Zusammenhang der Schwefelgehalt. Je mehr Schwefel im Kraftstoff vorhanden ist, desto mehr Partikulat wird bei der Verbrennung erzeugt. Dieser Zusammenhang wird von vielen Autoren wie Gairing et al. (1997), Bello et al. (2000), Lapuerta et al. (2000) oder Schindler et al. (2003) bestätigt. Bei der Verbrennung von Schwefel entsteht  $\text{SO}_2$ , das bei Abgastemperaturen oberhalb von 730 K zunehmend in  $\text{SO}_3$  umgewandelt werden kann und damit die Bildung von Schwefelsäurekondensaten bzw. Sulfaten im abgekühlten Abgas ermöglicht. Diese Verbindungen adsorbieren entweder auf der Oberfläche von Rußpartikulat oder treten davon unabhängig als eigenständiges Dieselpartikulat auf. Allein der Schwefel in einem Dieselpartikelfuel mit einem Schwefelgehalt von 10 ppm führt damit - unter der Annahme einer stöchiometrischen Verbrennung und vollständigen Umsetzung zu  $\text{SO}_3$  - zu einer theoretischen Schwefelsäureemission von 7 mg/kWh (Rothe und Jacob, 2004), die damit das Partikelgesamtmasseergebnis erheblich mit beeinflussen kann.

In der für Dieselpartikelfuel geltenden Norm EN 590 wurde unter anderem wegen der oben geschilderten Zusammenhänge schon zum 01.01.2000 eine Reduktion des zulässigen Schwefelgehaltes von 500 ppm auf 350 ppm festgelegt. Darüber hinaus führte die Mineralölindustrie im Vorgriff auf den ab 01.01.2005 geltenden Maximalwert von 50 ppm schon zum 01.11.2001 deutschlandweit diesen schwefelarmen Dieselpartikelfuel ein (Mollenhauer, 2002; van Basshuysen und Schäfer, 2002). Allerdings wurde dieser Schritt durch die zeitgleiche Einführung einer

Schwefelsteuer für Kraftstoffe mit mehr als 50 ppm Schwefel politisch forciert. An den Tankstellen in Deutschland werden laut Mineralölwirtschaftsverband seit dem 01.01.2003 nur noch Dieselmotorkraftstoffe mit Schwefelgehalten unter 10 ppm angeboten (Mineralölwirtschaftsverband, 2007).

Ein weiterer wesentlicher Parameter ist der Sauerstoffgehalt im Kraftstoff. Zahlreiche Veröffentlichungen belegen, dass sauerstoffreiche Komponenten zur Absenkung der Partikelmassemissionen beitragen können (Chapman et al., 2000; Litzinger et al., 2000; Miyamoto et al., 2000; Pungs et al., 2000). Eigene Untersuchungen mit Mischungen von Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel an einem Einzylinderversuchsmotor in den 90er Jahren (Krahl et al., 1997) lieferten entgegen gesetzte Ergebnisse, die sich allerdings in einer Studie (Munack et al., 2003) an einem Dieselmotor OM 904 LA umkehrten und damit mit den in der neueren Literatur gefundenen Partikelmassereduktionen decken.

Zahlreiche Autoren (Curran et al., 2001; Kitamura et al., 2001; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004) kommen zu dem Schluss, dass atomar gebundener Sauerstoff im Kraftstoff dafür sorgt, dass die daran gebundenen Kohlenstoffatome nicht für die Bildung von Rußvorläufersubstanzen zur Verfügung stehen und deshalb zur Absenkung der Partikulatbildung beitragen. Dabei stützen sie sich auf Ergebnisse von kinetischen Modellierungen, die in guter Übereinstimmung mit Verbrennungsdaten stehen (Curran et al., 1998; Fisher et al., 2000). Biodiesel beispielsweise enthält atomar gebundenen Sauerstoff, der auf der Basis dieser Theorie unter anderem für eine Absenkung der Partikelemission im Vergleich zu herkömmlichem mineralischen Dieselmotorkraftstoff mitverantwortlich wäre.

Aufgrund der in Abbildung 3-5 beschriebenen Reaktionswege von aliphatischen und aromatischen Verbindungen während der Verbrennung im Zylinder müsste sich ein hoher Gehalt an aromatischen Verbindungen direkt in einer hohen Partikelemission niederschlagen. Van Basshuysen und Schäfer (2004) und Mi et al. (2000) bestätigen, dass eine Zunahme der PAK-Emission bei gleichzeitiger Erhöhung der Polyaromatenkonzentration im Kraftstoff erfolge. Demgegenüber zeigten sich keine oder kaum statistisch signifikante Unterschiede bei der Korrelation von Monoaromatengehalt und Partikelemission (Lange et al., 1992; Gairing et al., 1997; Mitchell, 2000; Neill et al., 2000), obwohl bei Experimenten und kinetischen Modellierungen für die Verbrennung von Benzol insbesondere Rußvorläufersubstanzen wie Vinylacetylen, Butadiin, Ethen und Ethin entstehen (Glassman, 1987). Kidoguchi et al. (2000) stellten bei einer Untersuchung in diesem Zusammenhang fest, dass eine Erhöhung des Einspritzdruckes von 500 auf 1000 bar zu einer zusätzlichen Abschwächung des von vornherein kaum beobachtbaren Einflusses der Aromaten auf die Partikulatbildung führte. Diese Entdeckung legt die Vermutung nahe, dass bei Motoren wie dem OM 906 LA, mit einem Einspritzdruck von 1600 bar, der Aromatengehalt kaum noch Bedeutung für die Partikelemission hat.

Eine weitere Einflussgröße auf die Entstehung von Dieselpartikulat kann Wasser sein. Die künstliche Anhebung des Wassergehaltes im Dieselmotorkraftstoff durch Emulsionsbildung, wie im Falle von Aquazole™ der Firma Total für Nutzfahrzeugdieselmotoren, kann zur spürbaren Reduktion von Partikelmasse und Stickoxidemission beitragen (Mayer, 2001). Gemäß einer Untersuchung von Lombaert et al. (2001) sind hierfür die Absenkung der Verbrennungstemperatur und der zusätzlich zur Verfügung stehende Sauerstoff verantwortlich. Bislang wird die Dieselmotorkraftstoff/Wasser-Emulsion in Nutzfahrzeugflotten oder bei Stationärmotoren eingesetzt und steht laut Total aufgrund unterschiedlicher technischer Voraussetzungen für den Pkw-Bereich nicht zur Verfügung (Total, 2004). Die Stabilität der Emulsion beträgt etwa drei Monate und dürfte ein Grund für diese Einschränkung sein.

Neben den Eigenschaften des Kraftstoffes, die die Entstehung des Partikulats beeinflussen, gibt es zahlreiche motorische Parameter, die im Folgenden nicht ausführlich besprochen, sondern lediglich in Anlehnung an Majewski (2002) kurz aufgezählt werden. Dazu gehören die durch das Schmieröl verursachten Partikel, die aufgrund von unsauber gearbeiteten Zylinderlaufbuchsen oder ungenügenden bzw. abgenutzten Kolbenringen entstehen. Des Weiteren tragen abrupte

Lastwechsel oder ausgiebiger Motorbetrieb im Leerlauf ebenso zur erhöhten Partikelmission bei, wie eine unzureichende Ladung des Zylinders mit Ansaugluft, wegen des sogenannten „Turbolochs“ in Beschleunigungsphasen. Zusätzlich kann zu kalte Ansaugluft die Verdampfung des Kraftstoffes einschränken und damit eine erhebliche Menge unverbrannter Kohlenwasserstoffe in Form von weißem Abgasrauch freisetzen. Auch undichte oder nachtropfende Injektoren führen zu höherem Partikelaustritt.

### 3.2.4 Zusammensetzung von Dieselpartikulat

Dieselpartikulat ist keine exakt definierbare Substanz und besteht aus einer Vielzahl von Komponenten. Darüber hinaus entscheiden auch der Ort und die Art der Probenahme über die resultierende Zusammensetzung. Dieselruß, der durch die Verbrennung nicht verbraucht worden ist, verlässt den Zylinder über das Auslassventil in Richtung Auspuff und kühlt sich auf dem Weg durch das Abgassystem ab. Dadurch können gasförmige unverbrannte und neu gebildete Kohlenwasserstoffe auf der Rußoberfläche kondensieren. Zusätzlich agglomerieren diese Partikel zu Gebilden mit sehr komplexen morphologischen Strukturen (siehe Abbildung 3-7 und vgl. Abbildung 3-6).

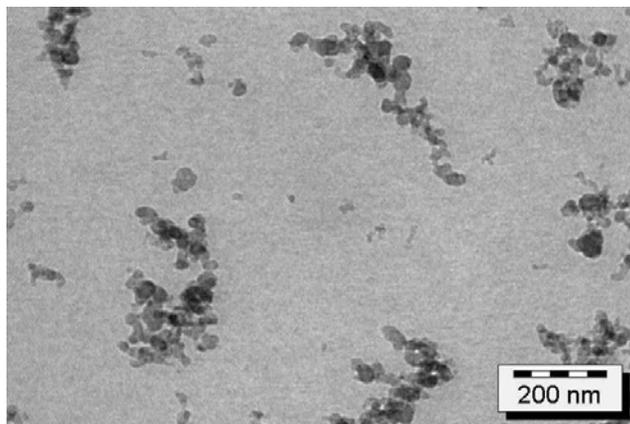


Abbildung 3-7: Morphologische Struktur von Dieselrußpartikulat im unverdünnten Abgas bei Nennleistung eines Nutzfahrzeugmotors (Syassen et al., 2001)

Des Weiteren befinden sich Sulfate bzw. kondensierte Schwefelsäure und Metalloxide entweder anhaftend am Rußpartikulat oder eigenständig im Abgasstrom, sofern es sich nicht um eine schwefelfreie Dieselmotorkraftstoffqualität handelt.

Werden Filter gemäß der zu Beginn von Kapitel 5 erläuterten EPA-Definition mit Abgaspartikeln belegt und auf ihre Zusammensetzung hin untersucht, so lassen sich die vier schon angesprochenen Stoffgruppen analysieren. Hierzu zählen der reine Ruß, organische Verbindungen, Sulfate und Metalloxide. Abhängig vom Motor, dem eingestellten Betriebspunkt, dem verwendeten Kraftstoff, dem üblichen Ölverbrauch und einem eventuell nachgeschalteten Abgasnachbehandlungssystem ergeben sich selbstverständlich unterschiedliche prozentuale Verteilungen (Kittelson et al., 1999; Cartellieri und Cartus, 2002; Majewski, 2002; Mollenhauer, 2002; van Basshuysen und Schäfer, 2004). Beispielhaft zeigt Abbildung 3-8 eine derartige Zusammensetzung als Mittelwertdarstellung nach der Untersuchung mehrerer Diesel-Pkw (Mayer, 2001). Der in der Abbildung 3-8 ausgewiesene Sulfatanteil weist auf nicht schwefelfreie Dieselmotorkraftstoffe hin.

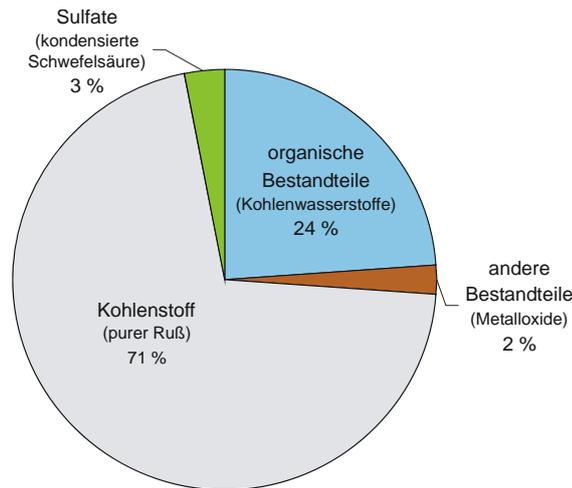


Abbildung 3-8: Stoffliche Zusammensetzung von Dieseldieselrußpartikulat (nach Mayer, 2001)

Der reine Rußanteil dominiert weitestgehend bei allen in der Literatur gefundenen Daten die Partikelzusammensetzung. Als zweitwichtigste Stoffgruppe folgen die Kohlenwasserstoffe, die zum einen aus dem Kraftstoff und zum anderen mit unterschiedlich hohem Anteil aus dem Schmieröl stammen. Danach folgen die Sulfate und Metalloxe in etwa gleichen Größenordnungen, jedoch mit deutlich niedrigerem Beitrag zum Gesamtergebnis. Rothe (2006) differenzierte bspw. bei seinen Untersuchungen der Partikelzusammensetzung in die drei Gruppen unlösliche Bestandteile (Ruß, Ölasche, Sulfate, Sonstige), Kraftstoffanteile und Ölanteile. Dabei konnte er in Abhängigkeit vom gewählten Motortestverfahren und der Probenahmestelle (Rohabgas bzw. nach Partikelfilter) unterschiedliche Verteilungen bestimmen. Trotzdem dominierte in allen Fällen die Fraktion der unlöslichen Bestandteile, mit 80 Prozent und mehr, das Endergebnis. Die verbliebenen Kraftstoffreste variierten zwischen 8 und 17 Prozent und die Ölanteile bewegten sich einem Bereich zwischen 1 und 6 Prozent.

### 3.3 PAK aus der dieselmotorischen Verbrennung

Im Allgemeinen werden Verbindungen, die aus zwei oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen aus Kohlenstoffatomen bestehen, als polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Gemäß der zurzeit gültigen Fassung der Dieseldieselkraftstoffnorm DIN EN 590 dürfen bis zu 11 Gew.-Prozent an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff vorhanden sein. Somit besteht von vornherein die Möglichkeit des PAK-Austrages aus dem Abgassystem von Dieselmotoren durch unverbrannten Kraftstoff. Prinzipiell entstehen PAK aber immer im Zusammenhang mit der unvollständigen Verbrennung organischen Materials. Folglich gibt es eine Vielzahl an PAK-Quellen neben den Dieselmotoren. Hierzu gehören auch Prozesse wie das Rösten von Kaffee oder das Rauchen einer Zigarette (Marquardt und Schäfer, 1994; Schauer et al., 2003). Die Hauptverursacher für PAK sind neben dem Verkehrssektor vor allem Industrieanlagen, in denen Mineralölverarbeitung stattfindet, Stahlbetriebe, Kraftwerke, aber auch Kleinf Feuerungsanlagen, wie sie in Wohnhäusern verwendet werden. Das Umweltbundesamt schätzte die Emission an Benzo[a]pyren, einer sehr gebräuchlichen Leitsubstanz für PAK, für das Jahr 1994 auf 14 t, wobei der Beitrag der Kleinf Feuerungsanlagen auf ca. 66 Prozent geschätzt wurde (Umweltbundesamt, 2001). Larsen und Baker (2003) bestimmten in ihrer Untersuchung für die Umgebungsluft von Baltimore die Anteile verschiedener PAK-Emittenten bezogen auf die Gas- und Partikelphase. Dabei ermittelten sie den Beitrag der Diesel- und Ottomotoren zu jeweils 16 bis 26 Prozent, der Kohleverbrennung zu 28 bis 36 Prozent, der Ölverbrennung zu 15 bis 23 Prozent und der Holzverbrennung bzw. sonstiger Verbrennungsprozesse zu 23 bis

35 Prozent. Glaser et al. (2005) haben PAK-Untersuchungen an verkehrsnahen und -fernen Böden durchgeführt. Dabei haben sie durchschnittliche PAK-Belastungen von 1 bis 10 µg/kg bei verkehrsfernen Gebieten und um zwei Zehnerpotenzen höhere Werte in der Nähe besonders verkehrsreicher Straßen festgestellt.

Im Folgenden werden der Entstehungsprozess und die Eigenschaften der PAK aus der dieselmotorischen Verbrennung näher erläutert.

### 3.3.1 Entstehungsprozess von PAK

Die Bildung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist sehr eng mit der Bildung von Dieselpartikulat verbunden. Schließlich kommen PAK zumindest als Synthesewischenschritt in den in Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6 vorgestellten Modellen vor. Während der Entstehung von Dieselpartikulat entweichen somit Teile der vorhandenen PAK in die Gasphase und verlassen durch spätere Kondensation auf den Partikeln den Abgasstrang. Klingenberg et al. haben 1992 für die Bildung der PAK das in Abbildung 3-9 wiedergegebene, weitgehend akzeptierte Reaktionsschema aufgestellt, welches Acetylen als Ausgangssubstanz berücksichtigt.

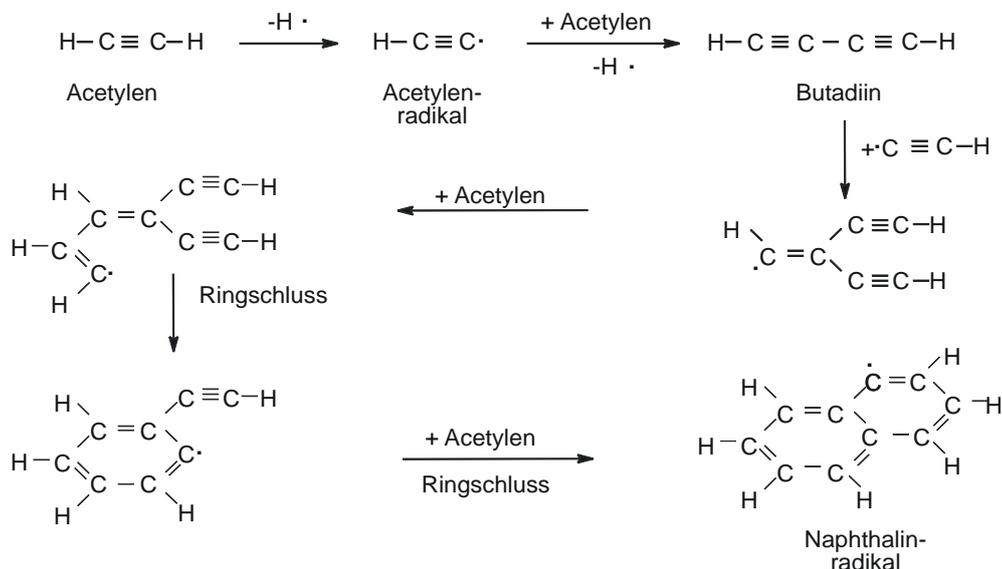


Abbildung 3-9: PAK-Bildungsmechanismus ausgehend von Acetylen (Klingenberg et al., 1992)

Nachdem Acetylen durch Wasserstoffabstraktion zum Acetylenradikal wird, kommt es zur Bildung von Butadiin, das in Reaktionen mit weiteren Acetylenradikalen bzw. Acetylenmolekülen zu zyklischen und polyzyklischen Produkten führt. Diese Produkte stellen Vorstufen zur Partikelbildung durch Koagulation dar. In der Verbrennungshitze kommt es dann zu weiterem Oberflächenwachstum und gleichzeitiger Grafitisierung. Da die PAK-Bildung eine Vorläuferreaktion der Partikelbildung ist, begünstigen Brennraumzonen mit hohem Kraftstoffanteil, hohen Temperaturen und niedrigem Sauerstoffanteil auch die Entstehung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen.

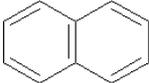
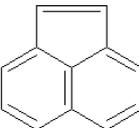
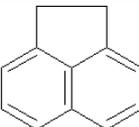
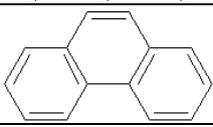
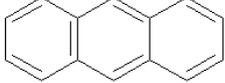
Als weiterer wichtiger Bildungsmechanismus wird der in Abbildung 3-5 vorgestellte Weg über Kondensationsreaktionen schon vorhandener aromatischer Systeme diskutiert. Leider sind die exakten Abläufe bis heute nicht zweifelsfrei geklärt. Vielmehr muss man die Modelle für Aromatisierung und PAK-Wachstum grundlegend weiterentwickeln (Warnatz et al., 2001). Der Kondensationsmechanismus verleitet im Hinblick auf die dieselmotorische Verbrennung zu der einfachen Annahme, dass die Absenkung des Aromatengehaltes im Kraftstoff zur Verminderung

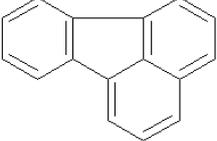
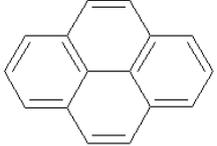
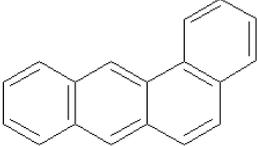
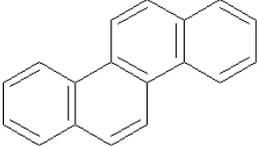
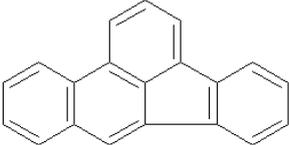
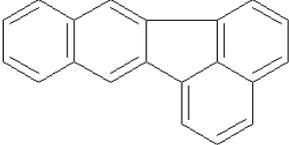
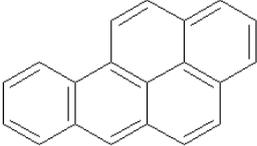
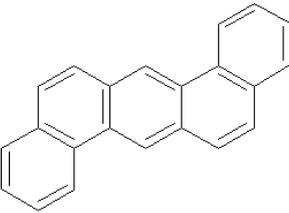
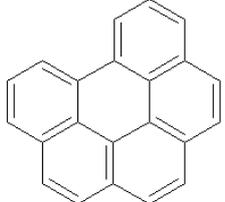
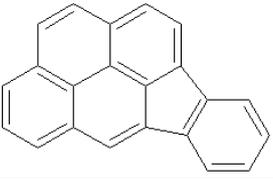
der PAK-Emissionen im Abgas führt (Mi et al., 2000). Wie schon unter 3.2.1.3 dargelegt, herrscht unter den Autoren hierüber Uneinigkeit. Nach Untersuchungsergebnissen von Westerholm et al. (1988) bspw. wurden mehr als die Hälfte der emittierten PAK während des Verbrennungsprozesses vollkommen neu gebildet.

### 3.3.2 Eigenschaften von PAK

Es existiert eine unüberschaubare Bandbreite an unterschiedlichsten PAK-Molekülen. In der Luft konnten bisher schon über 500 PAK nachgewiesen werden (Marquardt und Schäfer, 1994). Schauer et al. (2003) berichten von mehr als 100 partikelgebundenen und mehr als 150 an Zigarettenrauch gebundenen identifizierten PAK. Bezogen auf das Abgas eines Dieselmotors kommen die PAK sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase vor. Die gewählten Probenahmebedingungen entscheiden im Wesentlichen darüber, welche PAK gasförmig bzw. adsorbiert an die Partikelphase des Dieselpartikulats vorliegen. So können bspw. bei der Abgasuntersuchung mittels Niederdruckimpaktor Dreiringverbindungen wie Phenanthren oder Anthracen auf den Impaktorfolien nur bis zu 10 Prozent der Gesamtemission wiedergefunden werden, während die restlichen 90 Prozent in der Gasphase verbleiben (von Borstel, 1993). Von Borstel (1993) bestimmte im Rahmen der gleichen Untersuchungen für die Vierringverbindungen wie Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen und Chrysen Wiederfindungen zwischen 30 und 50 Prozent. Erst die größeren Fünfringverbindungen konnten bis auf einen fehlenden Rest von durchschnittlich 10 Prozent quantitativ auf den Impaktorfolien abgeschieden werden. In der Literatur werden vor allem PAK ab einer Größe von vier Ringen bzw. 16 Kohlenstoffatomen als partikelgebundene PAK angesehen (Kweon, 2003; Larsen und Baker, 2003; Schauer et al., 2003; Zielinska et al., 2004).

Tabelle 3-1: Übersichtstabelle der 16 EPA-PAK nach Methode EPA 610

Name	Summenformel	Strukturformel	Siedetemperatur [°C]
Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		218
Acenaphthylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>		280
Acenaphthen	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		278
Fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>		295
Phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		340
Anthracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		342

Name	Summenformel	Strukturformel	Siedetemperatur [°C]
Fluoranthren	$C_{16}H_{10}$		375
Pyren	$C_{16}H_{10}$		387
Benz[a]anthracen	$C_{18}H_{12}$		438
Chrysen	$C_{18}H_{12}$		488
Benzo[b]fluoranthren	$C_{20}H_{12}$		481
Benzo[k]fluoranthren	$C_{20}H_{12}$		480
Benzo[a]pyren	$C_{20}H_{12}$		496
Dibenz[a,h]anthracen	$C_{22}H_{14}$		524
Benzo[ghi]perylen	$C_{22}H_{12}$		543
Indeno[1,2,3-cd]pyren	$C_{22}H_{12}$		522

In reiner Form und bei Raumtemperatur liegen die Verbindungen häufig als kristalline farblose Körper vor. Detaillierte physikalische Informationen zu den bekanntesten Vertretern dieser Gruppe lassen sich bei Fiedler et al. (1997) nachschlagen. Aufgrund der enormen Fülle an PAK wurden für die praktische chemische Analytik – beispielsweise bei der Erstellung der Trinkwasserverordnung in Deutschland oder von Vorschriften der EPA – schon von vornherein bestimmte Leitsubstanzen festgestellt und dadurch eine gezielte repräsentative Auswahl vorgenommen. Für die Abgasanalytik sind die in Tabelle 3-1 wiedergegebenen 16 PAK weit verbreitete Analyte, die auf eine Festlegung der EPA zurückgehen. Im Rahmen des Berichts wurde das Dieselpartikulat auf diese Substanzen hin analysiert. In Tabelle 3-1 sind neben dem Namen, der Summenformel und der Strukturformel auch die Siedetemperaturen aufgeführt.

Aufgrund der geringen Flüchtigkeit der PAK ist deren Verbreitung an das Vorkommen von Partikeln wie Staub, Ruß oder Pollen geknüpft. Das bedeutet aber auch, dass ihre Verteilung im Wesentlichen luftgetragen stattfindet. Unter arbeitsmedizinischen Gesichtspunkten erfolgt die Hauptaufnahme von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auch dementsprechend über die Atemwege. Abhängig von der Größe des eingeatmeten Staubs oder Partikulats gelangen die daran adsorbierten PAK bis hinein in die Bronchiolen, wo sie bis zu 70 Prozent ins Blut übergehen können (GESTIS-Stoffdatenbank, 2004). Über die Hautresorption von PAK ist nur wenig bekannt und bezogen auf den Verdauungstrakt haben sich mittlere Resorptionsraten von unter 50 Prozent ergeben. Für die orale Aufnahme kommen vor allem geräucherte oder über offenem Feuer gegarte bzw. gegrillte Lebensmittel und blättriges Gemüse wie Salat, Spinat und Kohl in Frage (Larsen und Baker, 2003; Marquardt und Schäfer, 1994).

Die akute Toxizität der PAK wird überwiegend als gering angesehen, und auch die chronische Toxizität, die mit Schädigungen der Atemwege, der Haut oder der Leber beobachtet wird, spielt in der Praxis eigentlich keine Rolle. Durch Tierversuche sind hier fundierte Kenntnisse vorhanden. Anders verhält es sich mit Ergebnissen zu krebserregenden Wirkungen. Das bekannteste Beispiel stellt sicherlich die Verursachung von Lungenkrebs durch das Rauchen dar. Zahlreiche epidemiologische Studien mit Schornsteinfegern zu Beginn des 20. Jahrhunderts ließen sehr schnell die kanzerogene Wirkung von Ruß und Asche hervortreten und gleichzeitig als Verursacher die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe benennen (Marquardt und Schäfer, 1994). Zusätzlich treten bei der Exposition gegenüber von PAK erbgutverändernde Reaktionen auf. Hierzu durchgeführte Gentoxizitätstests für die meisten Drei-, Vier- und Fünf-Ringsysteme führten zu schwachen bis schlüssigen Beweisen auf eindeutig mutagenes Potenzial (GESTIS-Stoffdatenbank, 2004). PAK sind die häufigsten und bekanntesten der in der Umgebungsluft anzutreffenden gentoxischen bzw. karzinogenen chemischen Verbindungen (Savela et al., 2003). Ein Teil der primären PAK reagiert auch mit Bestandteilen der Luft und des Abgases zu substituierten PAK, wie z.B. Nitro-PAK, Oxy-PAK, Alkyl-PAK, Thio-PAK (IARC, 1989; Scheepers und Bos 1992; Winer und Busby, 1995). Ein gut untersuchtes Beispiel für die Erhöhung des mutagenen Potenzials von Dieselmotoremissionen durch Partikel-assoziierte PAK in der Luft ist die Bildung von Nitro-PAK (Atkinson und Arey, 1994).

PAK sind in der Natur oder auch während des analytischen Prozesses an einem Motorenprüfstand den unterschiedlichsten Bedingungen ausgesetzt, die zur Zersetzung oder Artefaktbildung beitragen können. Insbesondere Gase wie Sauerstoff, Ozon, Stickoxide und Schwefeloxide oder auch die Gegenwart von Licht sowie die Einwirkung hoher Temperaturen führen zum Abbau von PAK (Krahl, 1993; DIN ISO 11338-2, 2003). Dennoch wird davon ausgegangen, dass die Halbwertszeiten von PAK im Boden bzw. in Gewässersedimenten Monate bis Jahre oder sogar Jahrzehnte betragen können (Marquardt und Schäfer, 1994; Jacob et al., 2006).

Die messtechnische Charakterisierung von PAK erfolgt je nach Art der Probe zwangsläufig auf die unterschiedlichsten Arten und Weisen. In diesem Zusammenhang spielt die Probenaufbereitung eine besonders wichtige Rolle. Im Falle von dieselmotorisch verursachten PAK-Emissionen fallen sowohl gasförmige als auch partikelgebundene PAK an. Zahlreiche Forschungsgruppen nehmen als Untersuchungsgrundlage die zur Partikelmassebestimmung aus dem definiert ver-

dünnten Abgas generierten Partikelmassefilter, um die Kondensation eines Großteils leichtflüchtiger PAK auf den Filtern sicher zu stellen (Postulka und Lies, 1981; Kraft et al., 1982; von Borstel, 1997; Durbin et al., 2000). Alternativ findet auch die Beprobung des Rohabgases häufige Anwendung (Kraft et al., 1982; Krahl, 1993; von Borstel, 1997; Claußen und Wollmann, 2003; Herbst, 2004).

Für den analytischen Nachweis werden üblicherweise flüssigkeits- und gaschromatographische Messgeräte benutzt. Als Detektoren kommen vor allem Fluoreszenzdetektoren (FLD) und Massenspektrometer (MS) zum Einsatz. Gratz et al. haben 2000 in einem Ringversuch die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit nachgeschaltetem FLD und die Gaschromatographie (GC) in Kombination mit MS gegenüber gestellt und dabei herausgefunden, dass beide Methoden adäquate Auflösungen und Empfindlichkeiten für die Quantifizierung von Spuren an PAK in komplexen Umweltmatrices liefern. Im Rahmen des Projekts wurde eine HPLC/FLD-Methode entwickelt, wenngleich dadurch Acenaphthylen aufgrund mangelnder Fluoreszenzeigenschaften bei den Ergebnissen nicht berücksichtigt werden konnte.

### **3.4 Exposition durch Dieselmotoremissionen**

Seit Anfang der 50er Jahre des vorigen Jahrhunderts wurden in vielen Industriezweigen zunehmend stationäre und mobile Dieselmotoren verwendet. Bereiche mit besonders hohen beruflichen Expositionen von Dieselmotoremissionen (DME) finden sich im untertägigen Bergbau, im Baugewerbe, im Brücken- und Tunnelbau, bei der Eisenbahn, sowie im Transportgewerbe. Betroffen sind insbesondere Berufskraftfahrer, Maschinenführer, Bahnarbeiter, Gabelstaplerfahrer (vor allem bei Fahrten unter Dach) sowie Kfz-Mechaniker und sonstiges Instandsetzungspersonal (Groves und Caine, 2000). Messungen der alveolengängigen Partikelmasse von DME an diesen Arbeitsplätzen ergaben im Median Konzentrationen von 4 bis 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft. Maximalwerte in besonders hoch belasteten Bereichen betragen bis zu 2100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  wie z.B. in Bergwerken, in denen dieselmotorbetriebene Fahrzeuge und/oder stationäre Dieselmotoren benutzt wurden (Watts, 1995). Messungen nach TRGS 554 (gemessen als elementarer Kohlenstoff) an deutschen Arbeitsplätzen ergaben in den Jahren 1985 - 1995 DME-Konzentrationen von 5 bis 130  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft über Tage und Werte bis 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft im Nichtkohlebergbau (Nold und Bochmann, 1999). Die bis 2004 gültigen technischen Richtkonzentrationen (TRK) für DME am Arbeitsplatz betragen allgemein 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft, bzw. 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft bei Arbeiten unter Tage und im Nichtkohlebergbau (DFG, 2002). Diese Grenzwerte wurden außer Kraft gesetzt, da sie ein Gesundheitsrisiko nicht sicher ausschlossen.

Informationen über Umweltbelastungen durch partikuläre Dieselmotoremissionen sind kaum zu erhalten, da sie von anderen Partikelemissionsquellen nur schwer zu differenzieren sind (Health Effects Institute, 1999). Die Angaben schwanken zwischen 1 und 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft. Hohe Expositionen im Umweltbereich finden sich in stark industrialisierten Ballungsräumen mit Spitzen in engen Straßenschluchten bei starkem Schwerlastverkehr (Brunekreef et al., 1997, Health Effects Institute, 1995).

Die nachträgliche Analyse von Messungen im Großraum Los Angeles aus dem Jahr 1982 ergab, dass Dieselmotoremissionen für etwa 7 Prozent der Masse feiner Partikel ( $\text{PM}_{2,5}$ ) in der Atmosphäre verantwortlich waren (Cass und Gray, 1995). Der größte Teil der Partikel bestand aus Straßenstaub. Wurden wegen der größeren gesundheitlichen Relevanz nur die Emissionen aus Verbrennungsprozessen (Gehalt der Partikel an elementarem Kohlenstoff, analog zur TRGS 554) betrachtet, so waren 67 Prozent der  $\text{PM}_{2,5}$ -Emissionen auf Dieselmotoren zurückzuführen, obwohl der Anteil von Diesel am gesamten Kraftstoffverbrauch im Raum Los Angeles nur 6 Prozent betrug.

Insgesamt ist die Expositionsabschätzung durch DME schwierig, da diese ein sehr komplexes Gemisch bilden und außerdem nur einen Teil der gesamten Luftverschmutzung sowohl am Arbeitsplatz als auch besonders in der Umwelt ausmachen. Als Confounder im Arbeitsbereich sind

vor allen Dingen das Rauchen und die Exposition gegenüber Asbest zu nennen. In der Umwelt kommen Expositionen durch andere industrielle Emissionen und Hausfeuerungsanlagen hinzu. In geringerem Umfang tragen auch benzingetriebene Motorfahrzeuge und die Landwirtschaft zur partikulären Luftbelastung bei. Insbesondere der Anteil von feinen und ultrafeinen Partikeln in der Luft ist durch die Verbrennung von Kraftstoffen in Dieselmotoren verursacht.

Grundsätzlich gelangen Dieselpartikel auf dem Weg über den Atemtrakt in den menschlichen Organismus und haben dort die Möglichkeit zur Deposition. Dies geschieht hauptsächlich über Impaktion, Sedimentation oder Diffusion (Hinds, 1982). Im Bereich von Nase und Kehlkopf, der Luftröhre und den Bronchien sowie den Alveolen scheiden sich Partikel je nach Größe unterschiedlich gut ab. Aus arbeitsmedizinischen Untersuchungen geht hervor, dass unter der Betrachtung der Lunge als Filter ein Abscheideminimum zwischen etwa 100 und 300 nm aerodynamischem Durchmesser besteht (Hinds, 1982; Mayer, 2000). Daraus folgt, dass Partikulat dieses Durchmessers besonders tief in den Atemtrakt eindringen und zu gesundheitsrelevanten Wechselwirkungen führen kann. Unter anderem entsteht derart feines Partikulat bei der dieselmotorischen Verbrennung. Laut Wichmann (2002) stellt der Diesel-Pkw-Verkehr sogar die Hauptquelle für ultrafeine Partikel dar.

Um die Expositionen durch Dieselabgase am Arbeitsplatz zu senken, wurde die Technische Regel für Gefahrstoffe 554 (TRGS 554) erlassen, die DME gemäß der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) als krebserzeugenden Gefahrstoff behandelt. Die technische Richtkonzentration (TRK) von DME in Arbeitsbereichen in Höhe von  $0,1 \text{ mg/m}^3$  wurde allerdings durch Novellierung der GefStoffV außer Kraft gesetzt. Seit dem 01.01.2005 dient die TRK nur noch als Orientierungshilfe. Die Einstufung von DME als krebserzeugend erfolgte in der TRGS 906 und hat weiterhin Gültigkeit. Einen Immissionsgrenzwert für die Exposition der Allgemeinbevölkerung durch Partikel, die zum Teil aus DME stammen, hat die EU mit  $50 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  (Tagesmittelwert) aufgestellt, der jedoch zeitweise (bis zu 35 Mal im Jahr) überschritten werden darf. Um eine Einhaltung dieses Wertes zu erreichen, wurden ebenfalls von der EU Emissionsgrenzwerte für Pkw und Lkw aufgestellt.

### **3.4.1 Biologische Wirkungen von Dieselmotoremissionen**

Hohe Konzentrationen von DME verursachen akute Reizungen der Schleimhaut der oberen Atemwege und der Augen. Es handelt sich hier vor allem um eine Wirkung von gasförmigen Komponenten des Abgases (Scheepers und Bos, 1992). Neben Stickoxiden und Schwefeldioxid sind hier vor allem Aldehyde zu nennen. Die höchsten Konzentrationen werden für Acetaldehyd, Formaldehyd und Acrolein gefunden (Nold und Bochmann, 1999). 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; Nightingale et al., 2000; Nordenhall et al., 2000). Diese Effekte sind sicher auch durch die Deposition von Partikeln bedingt. Leider wurde aber in diesen Studien nicht der separate Einfluss von Gas- und Partikelphase (z.B. durch Ausfiltern der partikulären Abgasbestandteile) auf die untersuchten Parameter erfasst.

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 Partikelkonzentrationen in der Außenluft 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; Samet et al., 1995; Katsouyanni et al., 1997).

In großen Kohortenstudien wurde eine signifikante Assoziation der Mortalität mit der Luftverschmutzung durch Partikel mit einem Durchmesser von  $<10 \text{ } \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) beobachtet (Schwartz, 1993; Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995; Samet et al., 2000). Ebenfalls diskutierte Assozia-

tionen mit SO<sub>2</sub> 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, falls die Luftverschmutzung im gleichen Grad wie bisher ansteigen würde. In den letzten Jahren wurde den respiratorischen Effekten von feinen (PM<sub>2,5</sub>) und ultrafeinen (PM<sub>0,1</sub>) Partikeln verstärkt Aufmerksamkeit geschenkt, da diese in einigen Studien eine stärkere Assoziation zu Gesundheitsbeschwerden, insbesondere von Kindern, zeigten als PM<sub>10</sub> (Seaton et al., 1995; Peters et al., 1997; Schwartz und Neas, 2000; Oberdörster, 2001). Das Umweltbundesamt veröffentlichte am 14. November 2003 die Ergebnisse einer Studie von Wichmann und Mitarbeitern, nach der etwa 10.000 bis 19.000 Menschen pro Jahr aufgrund von DME vorzeitig verstürben und dass eine weitere Reduktion des Partikelaustrittes dieses zum Teil verhindern könne (Umweltbundesamt, 2003).

Insgesamt wird in der epidemiologischen Literatur über die Assoziation zwischen der Exposition durch Dieselpartikel und Atemwegsallergien, chronischer Bronchitis, kardiovaskulären Erkrankungen und erhöhter Sterblichkeit berichtet (van Basshuysen und Schäfer, 2004; Hofer et al., 2001). Allerdings ist zu beachten, dass der genaue Anteil von Dieselrußpartikeln an der gesamten Luftverschmutzung durch Fein- und Feinststaub sehr stark schwanken kann und in der Regel nicht bekannt ist.

Eine viel diskutierte chronische Auswirkung der inhalativen Exposition durch Dieselrußpartikel ist der krebserregende Effekt. Während die kanzerogene Wirkung von partikulären Dieselmotoremissionen im Tierversuch 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 Prozent-Konfidenzintervalle (95 Prozent 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 erhebliche Mängel bei der Expositionsabschätzung und der Berücksichtigung von Confoundern (Rauchen, Asbest) auf.

Das amerikanische Health Effects Institute kam 1999 in einer umfassenden Bewertung der bis dahin vorliegenden epidemiologischen Daten zu der Schlussfolgerung, dass vor allem aufgrund der unsicheren Datenlage zur Exposition der Mitarbeiter keine eindeutige Aussage über ein Lungenkrebsrisiko an hoch durch Dieselruß belasteten Arbeitsplätzen getroffen werden könne. Insbesondere wurde moniert, dass die Expositionsabschätzungen nicht auf Gefahrstoffmessungen in der Luft am Arbeitsplatz basierten, sondern in der Regel auf anamnestischen Angaben der Beschäftigten oder deren Angehörigen oder auf Arbeitsplatzbeschreibungen. Durch diese retrospektive Zuordnung zu hohen oder niedrigen Expositionsgruppen seien Fehlklassifikationen in einem Umfang, der zu erheblichen Unsicherheiten bei der statistischen Berechnung führe, nicht auszuschließen. Daher wurde die Durchführung von Kohortenstudien mit tatsächlicher Messung der Luftbelastung am Arbeitsplatz empfohlen.

Eine derartige Studie wurde nach Abschluss der Arbeiten des Expertengremiums des Health Effects Institutes veröffentlicht. In dieser von der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin im thüringischen Kalibergbau durchgeführten Studie fand sich ein erhöhtes relatives Risiko (RR 2,17; 95 Prozent KI 0,79 - 5,99) für Lungenkrebs, das allerdings – bedingt durch eine relativ kleine Kohorte – nicht signifikant war (Säverin et al., 1999). Die Expositionsermittlung basierte auf 255 Messungen an den verschiedenen Arbeitsplätzen unter Tage, so dass die Assozi-

ation zwischen der Expositionshöhe und den Lungenkrebsrisiken der Bergleute als unbeeinflusst von Fehlklassifikationen anzusehen ist.

In einer gleichzeitig publizierten Analyse von zwei deutschen Fall-Kontroll-Studien wurden ebenfalls erhöhte relative Lungenkrebsrisiken für verschiedene andere beruflich gegen DME exponierte Berufsgruppen ermittelt. Insbesondere für Berufskraftfahrer (OR 1,44; 95 Prozent KI 1,18 - 1,76) und Fahrer von schweren dieselbetriebenen Maschinen (OR 2,31; 95 Prozent KI 1,44 - 3,70) wurden signifikant erhöhte Risiken beobachtet (Brüske-Hohlfeld et al., 1999).

Auch bei außerberuflicher Exposition fanden sich Hinweise für ein erhöhtes Lungenkrebsrisiko. In einer prospektiven Kohortenstudie ergab sich eine deutliche Assoziation von PM<sub>10</sub> mit Lungenkrebs (Abbey et al., 1999). Das relative Risiko betrug 2,38 (95 Prozent KI 1,42 - 3,97) bei männlichen Nichtrauchern, die den in kalifornischen Städten herrschenden Luftkonzentrationen von Partikeln ausgesetzt waren. Da Rußpartikel aus Verbrennungsprozessen wie oben ausgeführt (Cass und Gray, 1995) etwa zwei Drittel der Exposition durch Rußpartikel in Kalifornien ausmachen, muss ein Zusammenhang mit Partikeln aus DME vermutet werden.

Dieselmotoremissionen wurden 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 Soziales mit der Aufnahme in die TRGS 906 (Einstufung K2) in nationales Recht überführt.

Eine Reihe von weiteren staatlichen und internationalen Institutionen haben inzwischen Dieseldieselrußemissionen bezüglich ihres kanzerogenen Potenzials beurteilt und sind fast einhellig zu dem Schluss gelangt, dass eine krebsauslösende Wirkung für den Menschen wahrscheinlich ist (u.a. Agency for Research on Cancer, 1989; US Environmental Protection Agency, 1998). Neben epidemiologischen Studien an beruflich exponierten Kohorten beruht diese Einschätzung auch auf tierexperimentellen Studien.

### **3.4.2 Mutagenität von DME**

Die hohe mutagene Potenz von Dieselpartikelextrakten wurde erstmals von Huisinigh et al. 1978 beschrieben und wurde rasch 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).

Mutagenitätsuntersuchungen von Bünger et al. (1998 und 2000) sowie Krahl et al. (2001 und 2003) wiesen in diesem Zusammenhang eindeutig auf ein erhöhtes mutagenes Potenzial von Dieselpartikulat aus mineralischen Dieselkraftstoffen als aus biogenen Kraftstoffen auf Fettsäuremethylesterbasis hin.

Die direkte Mutagenität von Dieseldieselrußpartikeln wird substituierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zugeschrieben, vor allem den Nitro-PAK (Wang et al., 1978; Pederson 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 Dieseldieselabgasen identifiziert (Übersicht in: Rosenkranz und Mermelstein, 1983).

In zahlreichen menschlichen und tierischen Zelllinien wurde ebenfalls eine gentoxische Wirkung von DME-Extrakten unter Verwendung verschiedener Endpunkte (Chromosomenaberrationen, Schwesterchromatidaustausch, Punktmutation, DNA-Strangbruch, DNA-Reparatur) gesichert (Übersichten bei: Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987; Shirnamé-Moré, 1995).

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Motoren und Motortestbedingungen

Die Untersuchungen erfolgten am Emissionsprüfstand des Instituts für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts. Dort wurden Emissionstests hauptsächlich an einem NFZ-Motor OM 906 LA von Daimler im europäischen stationären Zyklus (ESC) durchgeführt. Für Messungen im ESC- und ETC-Test (ETC: Europäischer transienter Zyklus) wurde ein MAN-Motor D0836 eingesetzt.

#### 4.1.1 Motor OM 906 LA

Die technischen Daten des Motors OM 906 LA mit Turbolader und Ladeluftkühlung sind in Tabelle 4-1 aufgeführt.

Tabelle 4-1: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6370 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	205 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1300 min <sup>-1</sup>
Abgasnorm	Euro III

Dieser Sechszylindermotor arbeitet mit einem Pumpe-Leitung-Düse-Einspritzsystem. In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung entspricht der Motor den nach EURO III geltenden Emissionsgrenzwerten. Daimler verbaute diesen Motor unter anderem in der LKW-Reihe ATEGO, in Linienbussen für den Stadtverkehr und im UNIMOG.

Die Motorwelle des Prüfmotors ist mit einer regelbaren Wirbelstrombremse gekoppelt, welche die Motorlast bestimmt und so ein automatisches Anfahren verschiedener Lastpunkte ermöglicht.

#### 4.1.2 Motor D0836

Die technischen Daten des MAN-Motors D0836 LFL 51 mit Turbolader, Ladeluftkühlung sowie Abgasrückführung sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

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<sup>®</sup>, 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 ESC und der ETC automatisch angefahren werden.

Tabelle 4-2: Technische Daten des MAN-Motors D0836 LFL 51

Zylinderhub	125 mm
Zylinderbohrung	108 mm
Anzahl Zylinder	6
Hubvolumen	6871 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	206 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1200 – 1800 min <sup>-1</sup>
Verdichtung	18,0 : 1
Abgasnorm	Euro IV

## 4.2 Motortestbedingungen

Die Motoren werden gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union im europäischen stationären Zyklus (ESC) und im europäischen transienten Zyklus (ETC) automatisch angefahren. Beim ESC-Test werden 13 Punkte im Motorkennfeld nacheinander angefahren. Die Lastpunkte und deren Gewichtung sind in Abbildung 4-1 gezeigt. Die zusätzlich frei wählbaren Prüfpunkte sollen gewährleisten, dass im gesamten Kennfeld die Einstellungen gleichmäßig sind und nicht nur bei den einzustellenden Betriebspunkten eine Optimierung hinsichtlich der Emissionen erfolgt. Diese Kontrolle wurde bei den Versuchen nicht durchgeführt.

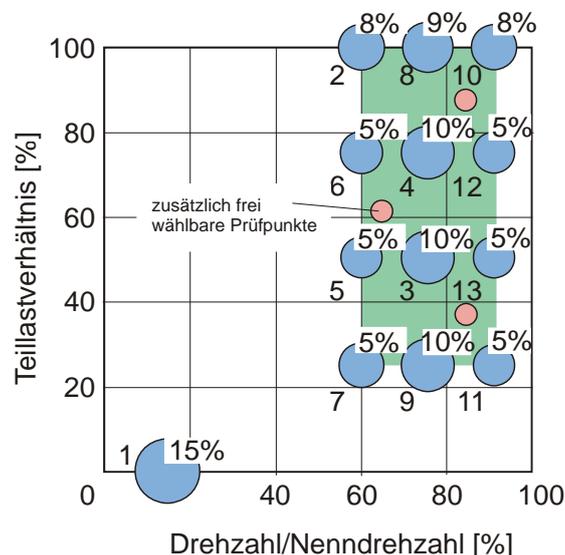


Abbildung 4-1: Motorbetriebspunkte des ESC-Tests

Der reale Testverlauf eines ESC-Tests ist in Abbildung 4-2 für den MAN-Motor dargestellt. Nach einer vierminütigen Leerlaufphase wurden die weiteren Betriebspunkte jeweils für zwei Minuten angefahren. Die Probenahme für die limitierten Komponenten und die Partikelanzahlverteilung erfolgte dabei immer in der letzten Minute des jeweiligen Betriebspunkts. Für die Analyse der PAK-Emissionen und des mutagenen Potenzials erfolgte die Probenahme zwischen der zweiten und der 28. Minute des ESC-Tests kontinuierlich mit einem konstanten Volumenstrom von 25 L/min. Durch diese Art der Probenahme sind transiente Anteile

le in der Probe vorhanden und die Gewichtung der Betriebspunkte verschiebt sich zu Gunsten von Leerlauf und Schwachlastpunkten (Probenahme „ESC“). Davon abweichend wurde für eine Messreihe (Messungen mit und ohne Kraftstofffilter, Kapitel 5.7) die Probenahme wie für die limitierten Komponenten geschaltet (Probenahme „ESC<sub>OT</sub>“, OT = ohne Transiententeil). Unter Vernachlässigung der transienten Anteile ergab sich damit die genaue Halbierung der Probenahmezeit für jeden Betriebspunkt.

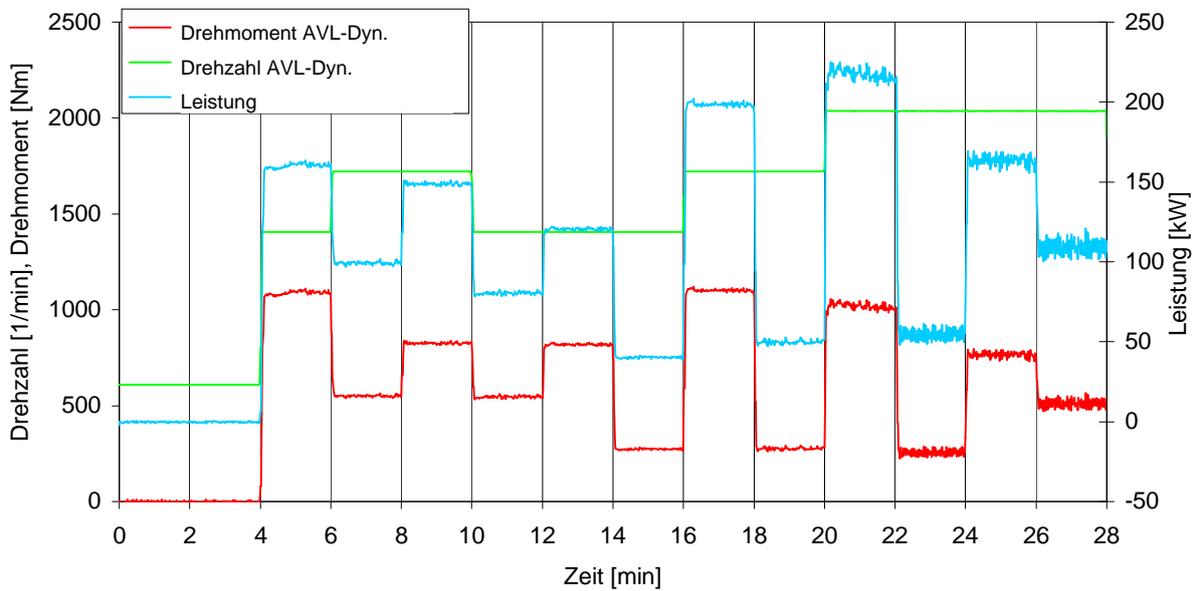


Abbildung 4-2: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ESC-Tests

Der ETC-Test gibt Fahrzyklen aus dem Straßenverkehr wieder. Die ersten zehn Minuten bilden Stadtverkehr ab, der mittlere Bereich Überlandfahrten und die letzten zehn Minuten eine Autobahnfahrt. Der Verlauf des ETC-Tests mit dem MAN-Motor ist in Abbildung 4-3 gezeigt. Die Beprobung für die Bestimmung von PAK und Mutagenität erfolgt über den gesamten Verlauf des Tests.

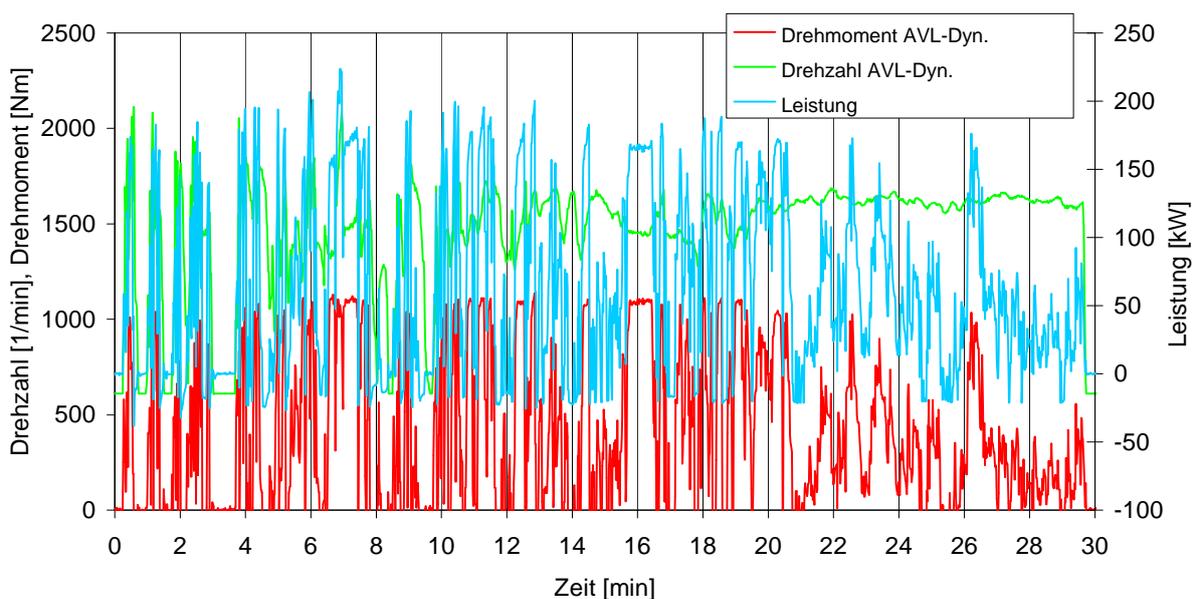


Abbildung 4-3: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ETC-Tests (Kraftstoff: DK)

### 4.3 Kraftstoffe

Im Rahmen des Projekts wurden Emissionen einer Vielzahl verschiedener Dieselmotorkraftstoffe untersucht. Einen Überblick über Bezugsquellen, Durchführung der Mischungen und Alterung sowie Verwendung von Additiven gibt Tabelle 4-3. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Blendkraftstoffe auf Grundlage von mineralischem Dieselmotorkraftstoff (DK) hergestellt. Die Mischung der Blendkraftstoffe erfolgte im Institut. Detaillierte Kraftstoffanalysen sind im Anhang gezeigt. Die Messreihen mit B7- und B20-Blends, mit gealtertem RME und Ethanol als Additiv, mit rohem und destilliertem Leinölmethylester sowie Messungen mit und ohne Kraftstofffilter wurden auf Grundlage erster Ergebnisse im Verlauf des Projekts eingeführt.

Tabelle 4-3: Verwendete Kraftstoffe und Blends

Abkürzung	Kraftstoff	Bezugsquelle	Additivierung
DK*	Mineralischer Dieselmotorkraftstoff	Haltermann Products, Hamburg	
DK Halt*	Mineralischer Dieselmotorkraftstoff	Haltermann Products, Hamburg	
DK oF	Mineralischer Dieselmotorkraftstoff ohne Kraftstofffilter	Haltermann Products, Hamburg	
DK ELF	Mineralischer Dieselmotorkraftstoff	elf/TOTAL, Givors (Frankreich)	
RME*	Rapsölmethylester	Bio-Ölwerk Magdeburg	BHT-Zusatz (Lieferzustand)
RME*	Rapsölmethylester	ADM Hamburg AG, Leer	k.A.
RME5, RME10, RME20, RME30, RME40	Blends mit 5-40 Volumenprozent (Vol.-Prozent) RME		Im RME: BHT-Zusatz (Lieferzustand)
B7	Blend mit 7 Vol.-Prozent RME		
B7HVO	Blend mit 7 Vol.-Prozent RME und HVO-Additivierung	HVO: Volkswagen AG, Wolfsburg	3 Prozent Hydrogenated Vegetable Oil (HVO)
B7E2B2	Blend mit 7 Vol.-Prozent RME und Alkohol-Additivierung	Ethanol, <i>n</i> -Butanol: Carl Roth, Karlsruhe	2 Prozent Ethanol** sowie 2 Prozent <i>n</i> -Butanol***
B20	Blend mit 20 Vol.-Prozent RME		Im RME: BHT-Zusatz (Lieferzustand)
B20BHT	Blend mit 20 Vol.-Prozent RME und einem Oxidationsstabilisator	BHT: Carl Roth, Karlsruhe	BHT-Zusatz im RME (Lieferzustand) sowie Zusatz von 1 Vol.-Prozent BHT <sup>†</sup> zum Blend
B20BSE	Blend mit 20 Vol.-Prozent RME und einem zusätzlichen Oxidationsstabilisator (BSE)	BSE: Innospec Deutschland GmbH, Herne	BHT-Zusatz im RME (Lieferzustand) sowie Zusatz von 1 Vol.-Prozent BioStable™ 403E zum Blend
B20GTL	Blend aus 80 Vol.-Prozent GTL und 20 Vol.-Prozent RME	GTL: Shell AG, Hamburg	Im RME: BHT-Zusatz (Lieferzustand)
B20 oF	Blend mit 20 Vol.-Prozent RME, ohne Kraftstofffilter		
RMEalt	Künstlich gealterter RME <sup>#</sup>		
B20alt	Blend mit 20 Vol.-Prozent künstlich gealtertem RME <sup>#</sup>		
B20alt oF	Blend mit 20 Vol.-Prozent künstlich gealtertem RME <sup>#</sup> , ohne Kraftstofffilter		
B20E2B2	Blend mit 20 Vol.-Prozent RME und Alkoholadditivierung		2 Prozent Ethanol** sowie 2 Prozent <i>n</i> -Butanol***
B20altE2B2	Blend mit 20 Vol.-Prozent künstlich gealtertem RME <sup>#</sup> und		2 Prozent Ethanol** sowie 2 Prozent <i>n</i> -Butanol***

Abkürzung	Kraftstoff	Bezugsquelle	Additivierung
	Alkoholadditivierung		
SME	Sojaölmethylester	ADM Hamburg AG, Leer	
SME10, SME20, SME30	Blends mit 10-30 Vol.-Prozent SME		
PME	Palmölmethylester	ADM Hamburg AG, Leer	
PME10, PME20, PME30	Blends mit 10-30 Vol.-Prozent PME		
KME	Kokosnussölmethylester	Feuth, Mannheim	
LME (roh)	Leinölmethylester (roh)	ASG, Neusäss	
LME (dest)	Leinölmethylester (destilliert)	ASG, Neusäss	

\* Angaben zur Verwendung der Kraftstoffe in den einzelnen Messreihen sind im Anhang zu finden.

\*\* Ethanol  $\geq 99,8$  Prozent, DAB, reinst

\*\*\* *n*-Butanol  $\geq 99,5$  Prozent zur Synthese

† BHT = Butylhydroxytoluol  $\geq 99,8$  Prozent zur Synthese

# Die Alterung erfolgte unter Zufuhr von gereinigter Luft innerhalb von 40 Stunden bei 110 °C

## 4.4 Analysemethoden und Messgeräte

### 4.4.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter

Die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Kohlenmonoxid (CO), Gesamtkohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>) 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.

#### 4.4.1.1 Kohlenmonoxid (CO)

Das Messgerät für CO arbeitet mit nicht-dispersem Infrarotlicht (NDIR-Verfahren). Es handelt sich dabei um einen Gasanalysator BA-5000 (Fa. Bühler-Technologies). 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 Kohlenmonoxids 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 Prozent CO in Stickstoff.

#### 4.4.1.2 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 erfolgte mit Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 91,5 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.

#### 4.4.1.3 Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

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<sub>2</sub> etwa 10 Prozent der NO<sub>2</sub>-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<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub>) wird die heiße und gefilterte Probe zunächst durch einen Konverter geleitet, in dem NO<sub>2</sub> zu NO reduziert wird. NO<sub>2</sub> wird als Differenz aus der Messung von NO<sub>x</sub> und NO errechnet. Der CLD erzeugt mittels eines im Gerät enthaltenen Ozongenerators Ozon (O<sub>3</sub>) für die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub>. Die Kalibrierung erfolgt mit Prüfgas von 795 ppm NO in Stickstoff.

#### 4.4.1.4 Partikelmassen (PM)

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abbildung 4-4), 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<sub>SAM</sub>, 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 ± 7 Prozent eingehalten werden

$$\frac{V_{\text{SAM},i} \cdot \sum_i (v''_{\text{EDF},i} \cdot \text{WF}_i)}{V_{\text{SAM}} \cdot q_i \cdot v''_{\text{EDF},i}} = \text{WF}_i$$

mit

V<sub>SAM</sub>: Gesamtprobevolumen

V<sub>SAM,i</sub>: Probevolumen im Betriebspunkt i

v''<sub>EDF,i</sub>: Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i

WF<sub>i</sub>: Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i

q<sub>i</sub>: Abgasverdünnungsverhältnis im Betriebspunkt i.

Als Filter wurden zu Beginn des Projekts PTFE-beschichtete Glasfaserfilter (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) eingesetzt, wie sie auch für die Bestimmung der PAK-Emissionen und der Mutagenität verwendet werden. Dies galt für die Messreihen in Kapitel 5.1 und 5.2.3. Für alle anderen Messreihen wurden zur Bestimmung der Partikelmasse PTFE-beschichtete Borosilicatfilter (EMFAB TX40HI20-WW) verwendet. Beim Vergleich der Partikelmassen unter Verwendung beider Filtertypen wurde im Rahmen eines anderen Projekts kein signifikanter Unterschied festgestellt. Die gravimetrische Analyse erfolgte per Mikrogrammwaage 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<sub>PF</sub>: Gesamtmasse auf den Partikelfiltern  
 V<sub>SAM</sub>: Gesamtprobevolumen  
 V''<sub>EDF,i</sub>: Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i  
 WF<sub>i</sub>: Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i  
 P<sub>i</sub>: Leistung im Betriebspunkt i.

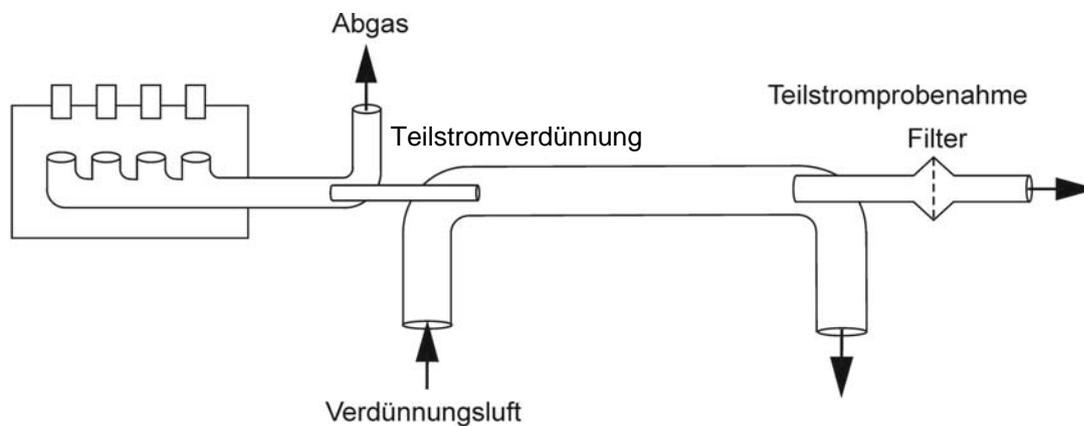


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des Abgasverdünnungstunnels

## 4.4.2 Messung nicht limitierter Emissionen

### 4.4.2.1 Partikelanzahlverteilung

Die Partikelanzahlverteilung wurde mit zwei unterschiedlichen Messsystemen bestimmt. Dabei kam ein elektronischer Niederdruckimpaktor (ELPI) der Firma Dekati Ltd. zum Einsatz, der den aerodynamischen Mobilitätswert bestimmt. Das zweite Gerät ist ein SMPS-System der Firma TSI. Es bestimmt den elektrischen Mobilitätswert. Beide Geräte sind im Folgenden beschrieben.

#### Elektrischer Niederdruckimpaktor (ELPI)

Im Gegensatz zu einem Berner-Impaktor bietet der ELPI die Möglichkeit, ohne zeitaufwändige Wägung der Impaktorfolien das Partikelemissionsverhalten eines Motors sekundlich zu erfassen. Der entscheidende Unterschied zum herkömmlichen Impaktor besteht darin, dass alle Stufen voneinander elektrisch isoliert sind und jeweils mit einem hochpräzisen Elektrometer verbunden sind, welches Ströme im Femto-Amperebereich messen kann. Treffen geladene Partikel auf eine Impaktorstufe, so fließt ein Strom, der detektiert werden kann. Durch die ELPI-Software werden diese Ströme zum Beispiel in Partikelanzahlverteilungen umgerechnet.

Generell können mit dem hier verwendeten ELPI Partikel im Größenbereich von 0,03 bis 10 µm detektiert werden. Die Klassierung der Partikel erfolgt wie beim Berner-Impaktor nach dem

Prinzip der Trägheitsabscheidung und somit nach deren aerodynamischen Durchmessern in dreizehn Größenklassen. Von den dreizehn Impaktorstufen werden nur zwölf elektrisch ausgewertet. Die oberste Stufe mit der Nummer 13 hat die Funktion eines Vorabscheiders und wird deshalb nicht mit berücksichtigt. Abbildung 4-5 gibt den schematischen Aufbau des ELPI wieder.

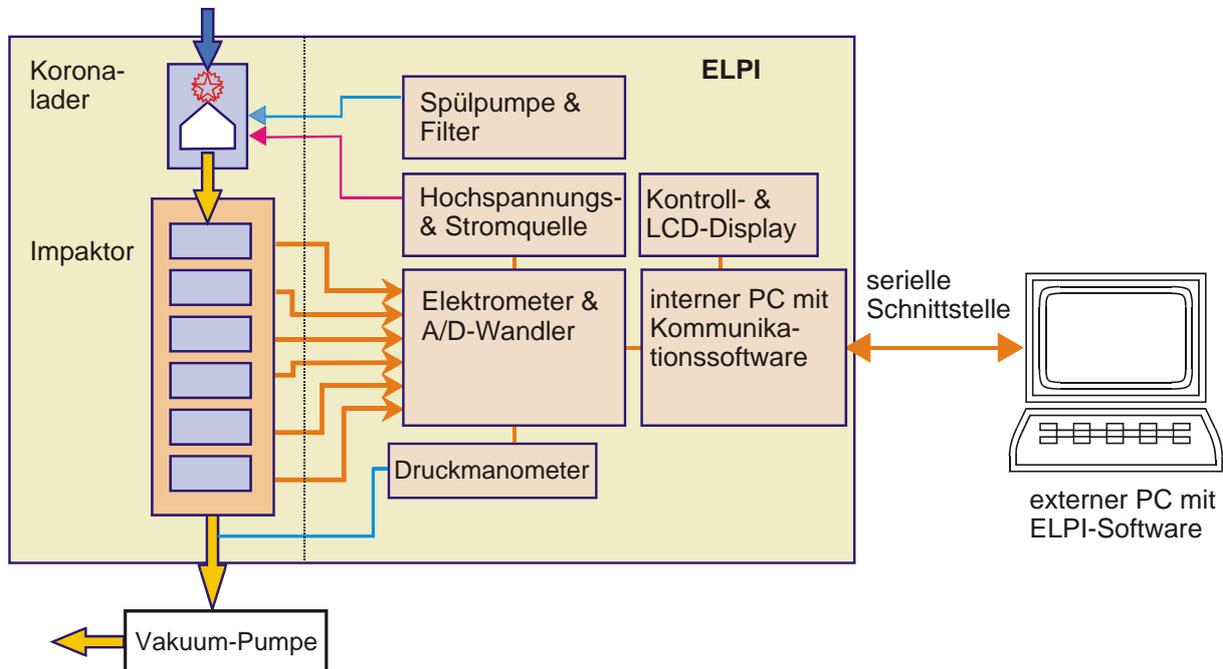


Abbildung 4-5: ELPI-Schema (Dekati Ltd., 2001)

Tabelle 4-4: Technische Daten des ELPI-Impaktors

Stufe	Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser $d_{ae}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Anzahl der Düsenbohrungen	Druck [kPa]
Einlass	-	-	101,33
13	$\geq 10,0$	1	101,32
12	6,8 – 10,0	1	101,29
11	4,4 – 6,8	3	101,24
10	2,5 – 4,4	14	101,18
9	1,6 – 2,5	17	101,01
8	1,0 – 1,6	20	100,51
7	0,65 – 1,00	48	99,66
6	0,40 – 0,65	50	97,08
5	0,26 – 0,40	27	88,80
4	0,17 – 0,26	19	67,96
3	0,108 – 0,170	21	38,53
2	0,060 – 0,108	58	21,70
1	0,030 – 0,060	69	10,00

Angezogen durch eine Vakuumpumpe gelangt die partikelbeladene Luft zuerst in einen Koronalader. Im Zentrum ist eine Koronanadel aus Wolfram (0,1 mm Durchmesser, 10 mm

Länge) installiert. Sie wird mit einer Hochspannung von 5 kV versorgt und dadurch werden positiv geladene Ionen erzeugt. Diese Ionen werden mit einer durchschnittlichen Feldstärke von 1 kV/cm in Richtung Laderwand bewegt. Das so entstandene Koronafeld tritt in Wechselwirkung mit der einströmenden Probe. Partikel kleiner als ungefähr 2  $\mu\text{m}$  kollidieren aufgrund der Brownschen Molekularbewegung mit Ionen und werden unipolar aufgeladen (Diffusionsladung). Größere Partikel werden demgegenüber durch Feldladungsprozesse in den geladenen Zustand versetzt (Moisio, 1999). Um zu verhindern, dass Partikel mit einem aerodynamischen Äquivalentdurchmesser kleiner als 30 nm in den Impaktorbereich des ELPI eindringen und damit durch Diffusion für Missweisungen auf anderen Impaktorstufen sorgen, schließt sich eine Ionenfalle an, deren Spannung mit 400 V auf diese Partikelgrößenklasse abgestimmt ist. Die übrigen geladenen Partikel dringen in den Impaktor ein und werden gemäß ihrem Trägheitsverhalten klassiert. Jede der dreizehn Impaktorstufen besteht aus einer Düsen- und einer Prallplatte. Innerhalb des ELPI-Impaktors wird eine Beschleunigung des Probenahmestroms durch eine Druckabsenkung bis auf 10,00 kPa bewirkt.

Tabelle 4-4 zeigt die Trenndurchmesser der einzelnen Impaktorstufen sowie die Düsenbohrungen und die herrschenden Druckverhältnisse.

### Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Zum besseren Verständnis der Arbeitsweise des SMPS-Systems soll Abbildung 4-6 beitragen, die alle wichtigen Komponenten wiedergibt.

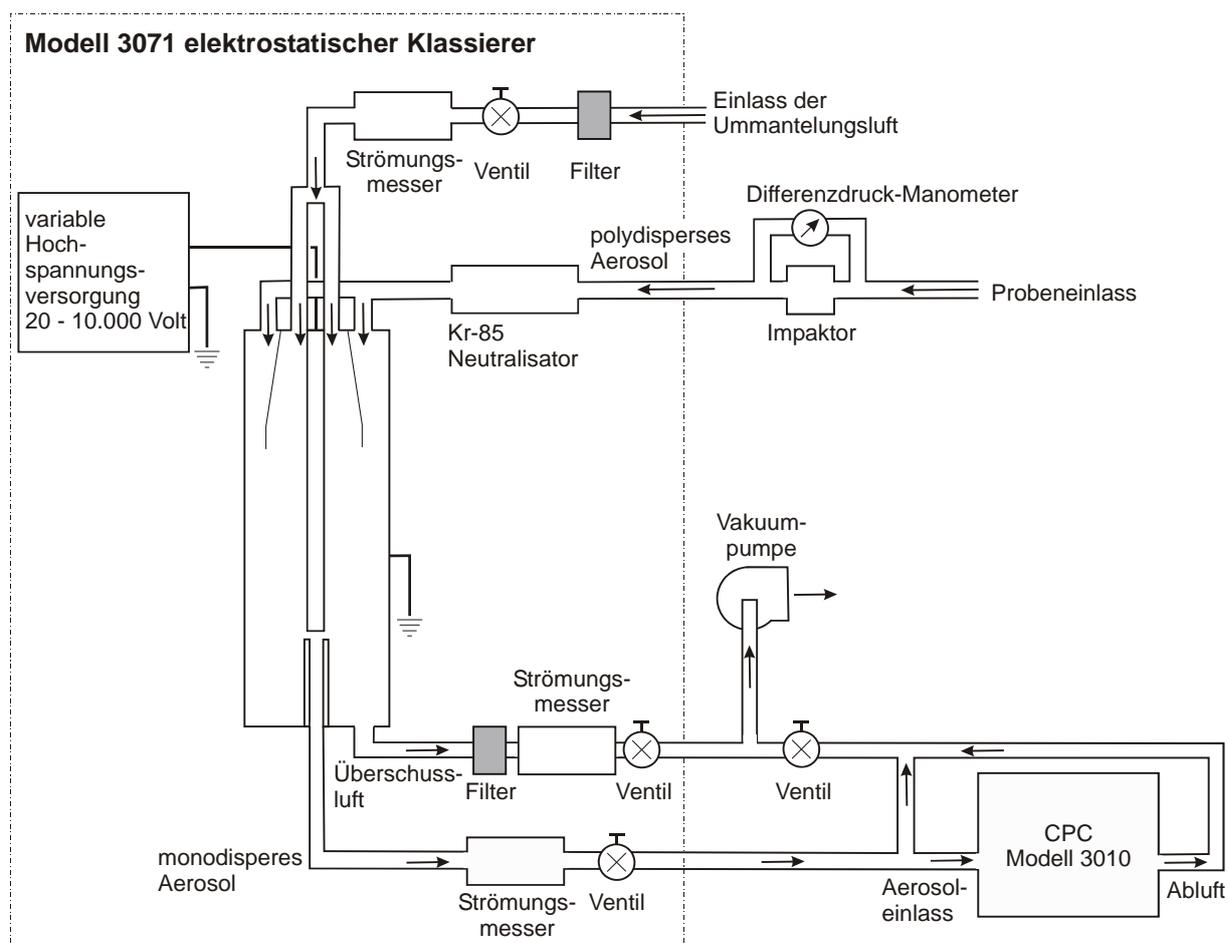


Abbildung 4-6: Schematischer Aufbau des SMPS-Systems (TSI, 2002)

Der partikelbeladene Probegasstrom (1 L/min), das sogenannte polydisperse Aerosol, gelangt über einen Vorimpaktor in den mit Krypton 85 bestückten Neutralisator. Der Vorimpaktor dient zur Abscheidung von für die Messung irrelevanten Partikelgrößenklassen. Die Abscheidung ist durch Veränderung des Düsendurchmessers und des Probenahmefflusses in bestimmten Grenzen variabel. Im Zuge der hier vorgestellten Untersuchungen wurden auf diese Weise Partikel größer als 410 nm aus dem polydispersen Aerosol entfernt. Das radioaktive Krypton dient im Neutralisator zur künstlichen Aufladung des Partikulats und damit zur möglichst raschen Erzeugung eines Gleichgewichtsverteilungszustandes an Ladungen bezüglich der unterschiedlichen Partikelgrößenklassen. Das polydisperse Aerosol verlässt den Neutralisator danach in Richtung des eigentlichen Klassierers. Dieser besteht aus zwei konzentrisch angeordneten, elektropolierten Edelstahlrohren. Neben dem Probenaaerosol strömt partikelfreie Luft mit in den Klassierer ein, die um das innere Rohr einen Luftschleier legt. Durch die laminaren Strömungsverhältnisse durchmischen sich das Aerosol und die Schleierluft nicht.

Das äußere Rohr ist geerdet und das innere kann mit einer definierten Hochspannung versorgt werden. Folglich bildet sich zwischen beiden ein elektrisches Feld aus, das in der Lage ist, positiv geladenes Partikulat aus dem Probenstrom in Richtung der inneren negativen Elektrode zu beschleunigen. Abhängig von der elektrischen Mobilität, den eingestellten Flussraten und den geometrischen Gegebenheiten erreichen bei einer bestimmten angelegten Spannung nur Partikel mit einem bestimmten elektrischen Mobilitätsdurchmesser den am unteren Ende des inneren Rohres befindlichen Ringspalt. Von dort aus gelangt das nun monodisperse Aerosol in den Kondensationspartikelzähler (CPC), der in Abbildung 4-7 detaillierter dargestellt ist.

Das monodisperse Aerosol gelangt in eine mit n-Butanol gesättigte Atmosphäre und verlässt anschließend zusammen mit dem Alkohol den Gasraumsättiger in Richtung einer Kondensatoreinheit. Die Partikel wirken hier als Kondensationskeime für das n-Butanol, und es kommt aufgrund des Mechanismus' der heterogenen Kondensation zur Tröpfchenbildung. Die Tröpfchen nehmen eine Größe zwischen zwei und drei Mikrometer an und können somit leicht optisch detektiert werden. Die Detektions- bzw. Zähleinheit des CPC besteht aus einer Laserdiode und einem Photodetektor. Durch die Synchronisation von Klassierer und CPC und der in der Software hinterlegten Übertragungszeit zwischen den beiden Geräteeinheiten ist es möglich, die Partikelanzahlverteilung für einen eingestellten Partikelgrößenbereich innerhalb kurzer Zeit (bspw. 90 s) zu erfassen.

In früheren Untersuchungen deutete ein Anstieg der Partikel unter 20 nm auf die Emission von unverbrannten Kraftstoffbestandteilen hin. Versuche mit Biodiesel zeigten, dass diese Fraktion durch einen höheren Verdünnungsfaktor oder eine stärker beheizte Verdünnung in die Gasphase überführt werden kann (Munack et al., 2007). Daher wurde eine beheizte Verdünnung für das SMPS genutzt. Der Abgasschlauch zum SMPS wurde mit einer Heizmanschette auf 200 °C erhitzt. Bei der grundsätzlich anderen Probenahme für den ELPI kam keine beheizte Verdünnung zum Einsatz.

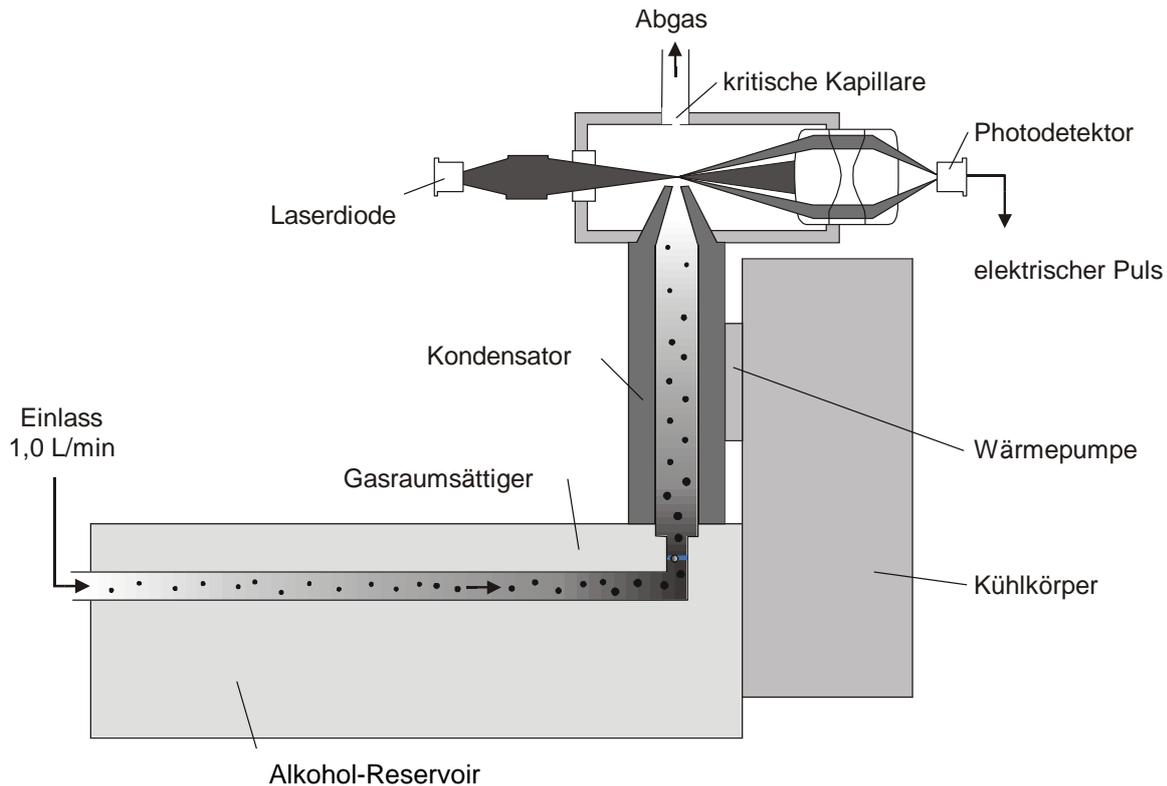


Abbildung 4-7: Schematischer Aufbau des CPC

#### 4.4.2.2 Carbonyle

Die Emissionen von Aldehyden und Ketonen 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:

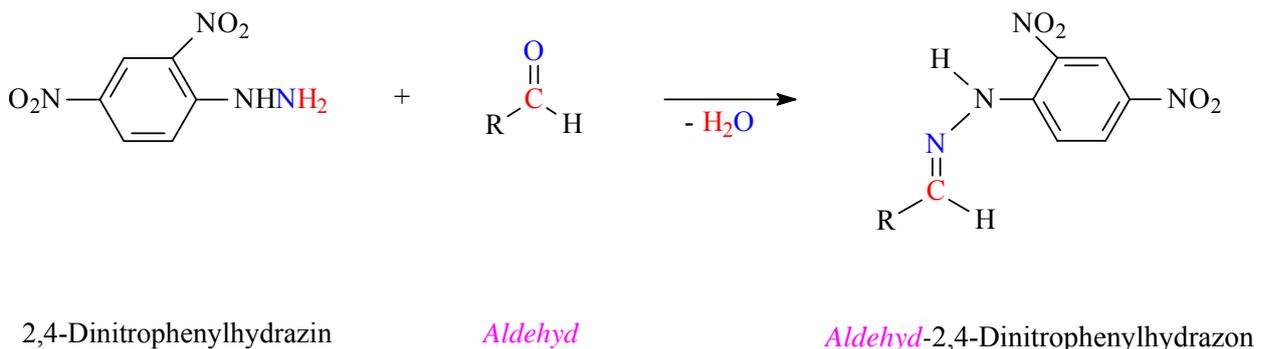


Abbildung 4-8: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazon

Die Probenahme erfolgte aus dem gefilterten Rohabgas. Das Abgas wurde bis zur Kartusche beheizt, damit keine Kondensation auftrat. Die Flussgeschwindigkeit durch die Kartuschen betrug unabhängig vom Abgasvolumenstrom konstant 0,5 L/min.

Da DNPH mit Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) aus dem Abgas reagiert, wurde vor die DNPH-Kartuschen noch eine Kartusche mit Kaliumiodid geschaltet. Sie fängt das NO<sub>2</sub> ab, ohne die Aldehyd- und

Ketonprobenahme zu stören. Die gebildeten Hydrazone wurden mit Acetonitril aus den Kartuschen in einen 2 mL-Maßkolben ausgewaschen. Diese Lösung wurde mittels HPLC analysiert. Als HPLC-System wurde eine Anlage der Firma VWR verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarraydetektor der Firma VWR. Das DAD-Spektrum diente zur Identifizierung der Substanzen. Zur Auswertung wurde das Chromatogramm bei der Wellenlänge 370 nm herangezogen. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit einem Carbonylstandard mit 13 Einzelsubstanzen (Fa. Cerilliant), die in Tabelle 4-5 angegeben sind. Aceton wurde wegen der möglichen Verwendung als Lösemittel im Labor nicht angegeben. Die technischen Daten für die verwendete Säule sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst.

Tabelle 4-5: Einzelsubstanzen des Carbonylstandards

Elutionsreihenfolge	Analyt
1	Formaldehyd-DNPH
2	Acetaldehyd-DNPH
3	Acrolein-DNPH
4	Aceton-DNPH
5	Propionaldehyd-DNPH
6	Crotonaldehyd-DNPH
7	Methacrolein-DNPH
8 + 9	2-Butanon-DNPH und n-Butyraldehyd-DNPH
10	Benzaldehyd-DNPH
11	Valeraldehyd-DNPH
12	m-Tolualdehyd-DNPH
13	Hexaldehyd-DNPH

Tabelle 4-6: Technische Daten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18

Hersteller	Merck
Säulenlänge	250 mm
Innendurchmesser	4,6 mm
Korngröße	5 µm
Säulentemperatur	36 °C
Injektionsvolumen	10 µl
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril (Gradient)
Fluss	0,5 mL/min

#### 4.4.2.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Probenahmereinrichtung 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 durchgeführten Tests. Gasförmige Komponenten wurden durch Verwendung eines Intensivkühlers bei -18 °C als Kondensat gesammelt und in einem 250-mL-Kolben abgeschieden. 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 Prozent in der Gasphase vor, während schwerflüchtige PAK wie BaPyr 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 (Fluoranthren) 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).

Filterextraktion: Nach 24-stündiger Konditionierung in der Klimakammer (relative Luftfeuchtigkeit 45 Prozent  $\pm$  8 Prozent, Temperatur 22 °C  $\pm$  1 °C) und Rückwiegen des belegten Haupt- und „Back up“-Filters wurden diese bis zur Extraktion bei -18 °C gelagert. Die Extraktion erfolgte paarweise mit einem Serienextraktor feXIKA 50 (Fa. IKA) für vier Stunden. Als Extraktionsmittel wurde Toluol (HPLC-Qualität) verwendet. Zur Kontrolle der Arbeitsschritte wurde in frühen Messungen Anthanthren (Anthanth) in Toluol, später para-Quaterphenyl (pQ) in Toluol als interner Standard (IS) zugesetzt. Der Empfindlichkeit der PAK gegenüber UV-Licht wurde durch Lagerung der Proben in Aluminiumfolie sowie durch Extraktion und Aufarbeitung in einem abgedunkelten Labor mit fensterseitiger UV-Schutzfolie Rechnung getragen.

Nach Abschluss der Extraktion wurde mit einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck auf ca. 0,5 mL eingeengt, in einen 10-mL-Kolben umgefüllt 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 Fluoranthren und Pyren unbedingt zu vermeiden (VDI, 1989). Der eingeengte Extrakt wurde mit einer Spritze aufgenommen, durch einen PTFE-Filter (Porendurchmesser 0,2  $\mu$ m) 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.

Für die Aufarbeitung der Kondensatproben wurde die Probenahme direkt nach Laufende mit 100 mL Methanol (HPLC-Qualität) gespült. Nach dem Abtropfen des Methanols von den Kühlerwandungen wurde der Kolben entfernt, umgehend verschlossen, in Aluminiumfolie gewickelt und bis zur weiteren Aufarbeitung bei -18 °C gelagert.

Zur Extraktion wurde das Kondensat zunächst in einen Scheidetrichter überführt und der interne Standard para-Quaterphenyl zugesetzt. Je nach Polarität und Volumen des Kondensats wurden 10-30 mL einer 1:1-Mischung Toluol:Dichlormethan oder Toluol zugeben (jeweils HPLC-Qualität). Gegebenenfalls wurde so viel Toluol zugesetzt, wie zur Phasentrennung nötig war. Es wurde fünf Minuten bei Raumtemperatur in einem Ultraschallbad extrahiert und danach ausgeschüttelt. Der Vorgang Lösemittelzugabe, Extraktion im Ultraschallbad sowie Ausschütteln wurde insgesamt dreimal durchgeführt und der Extrakt nach Ausschütteln in einen Rundkolben überführt. Der gesammelte Extrakt wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren für die Extraktion der Filterproben behandelt, wobei die Probe vor dem Abblasen mit Stickstoff am Rotationsverdampfer auf ca. 2 mL eingeengt und zusätzlich durch einen PTFE-Filter (Porendurchmesser 0,2  $\mu$ m) gegeben wurde.

Für die PAK-Belastung einer Probe wird häufig der Satz von 16 Einzelsubstanzen mit zwei bis sechs anellierten Ringen im Molekulargewichtsbereich 128 bis 278 herangezogen, wie er von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA für verschiedene Messverfahren festgelegt und in der *priority pollutant list* enthalten ist. Die 16 Einzelsubstanzen sind mit ihrer im Bericht gebräuchlichen Abkürzung in Tabelle 4-7 aufgeführt. Wegen der fehlenden Fluoreszenzfähigkeit von Acenaphthylen konnten mit dem Fluoreszenzdetektor nur 15 Substanzen untersucht werden.

Tabelle 4-7: Liste der 16 PAK nach EPA-Methode 610

<b>Name</b>	<b>Anzahl der Ringe</b>	<b>Verwendete Abkürzung</b>
Naphthalin	2	Nap
Acenaphthylen	3	nicht fluoreszierend
Acenaphthen	3	Ace
Fluoren	3	Flu
Phenanthren	3	Phe
Anthracen	3	Ant
Fluoranthen	4	Fla
Pyren	4	Pyr
Benz[a]anthracen	4	BaA
Chrysen	4	Chr
Benzo[b]fluoranthen	5	BbFla
Benzo[k]fluoranthen	5	BkFla
Benzo[a]pyren	5	BaPyr
Dibenz[a,h]anthracen	5	DBAnt
Benzo[ghi]perylen	6	BPer
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	IPyr

Als HPLC-System wurde eine Anlage der Firma VWR/Hitachi verwendet. Die entsprechenden Geräteparameter sind in Tabelle 4-8 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. Der Nachweis erfolgte mit einem Fluoreszenzdetektor. Als Referenz (Urstandard) wurde ein EPA-16-PAK-Standard der Firma LGC Promochem verwendet sowie Anthanthren (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg) beziehungsweise para-Quaterphenyl (Fluka) jeweils in Toluol angesetzt. Aus den Urstandards wurden Kalibrierstandards zur Bestimmung der Probenmassen erstellt.

Für jede Substanz wurden im Detektor die empirisch ermittelten optimalen Werte für die Anregungs- und Emissionswellenlänge angesteuert, d.h. diejenigen Wellenlängenpaarungen, bei denen die größte Fluoreszenzausbeute erreicht wurde. Über einen Sekundärelektronenvervielfacher (*photo multiplier tube*, PMT) wurde die zu einem Fluoreszenzsignal gehörige Peakfläche

bzw. -höhe angepasst. Da es systembedingt zu leichten Schwankungen der Retentionszeit kommen konnte, musste gegebenenfalls eine Anpassung der Schaltzeiten durch Messungen des EPA-16-PAK-Standards erfolgen. Unter Berücksichtigung der vorgeschalteten fünfminütigen Anreicherung ergab der Schaltzeitenplan des FLD die in Tabelle 4-9 beispielhaft angegebene Form.

Tabelle 4-8: Geräteparameter zur Bestimmung der PAK

System	VWR Hitachi Elite LaChrom
Autosampler	Hitachi L-2200, Spritzenvolumen: 0,1 mL
Pumpe	Hitachi L-2130, Fließgeschwindigkeit: 1,5 mL/min
Ofen	Hitachi L-2350, Temperatur: 24 °C
FL-Detektor	Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12 µL
DACC	ChromSpher Pi, 20,0 mm · 3,0 mm, Fa. Varian
Säule	Supelcosil LC-PAH, 250 mm · 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

Tabelle 4-9: Anregungs( $\lambda_{ex}$ )/Emissionswellenlängen ( $\lambda_{em}$ ) zur FL-Detektion der PAK und zugehörige Zeitfenster

Retentionszeitbereich	$\lambda_{ex} / \lambda_{em}$	Für Substanz(-en)	PMT-Verstärkung
Start bis 13,6 min.	219 / 335 nm	<b>Nap</b>	Low
13,6 bis 16,6 min.	220 / 313 nm	<b>Ace, Flu</b>	Low
16,6 bis 18,7 min.	247 / 364 nm	<b>Phe</b>	Medium
18,7 bis 20,6 min.	247 / 394 nm	<b>Ant</b>	Low
20,6 bis 22,4 min.	280 / 460 nm	<b>Fla</b>	Medium
22,4 bis 24,1 min.	235 / 387 nm	<b>Pyr</b>	Medium
24,1 bis 26,6 min.	270 / 390 nm	<b>BaA, Chr</b>	Medium
26,6 bis 34,7 min.	295 / 420 nm	<b>BbFla, BkFla, BaPyr, DBAnt, BPer</b>	High
34,7 bis 36,2 min.	296 / 500 nm	<b>IPyr</b>	High
36,2 bis 51,0 min.	285 / 409 nm	<b>pQ (IS)</b>	High
alternativ	296 / 441 nm	<b>Anthanth (IS)</b>	High
51,0 min.	219 / 335 nm	---	Low

Generell musste auf die Darstellung der Ergebnisse von BPer bei den Filterproben verzichtet werden, weil bei den parallel durchgeführten Extraktionen von Blindfiltern zum Teil bedeutende BPer-Konzentrationen festgestellt wurden. Die Blindfilter zeigten für die anderen PAK meist Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze oder darunter. Gleiches galt für die Bestimmung aller 15 PAK in den Kondensatblindproben. Die Angabe der Ergebnisse erfolgte in Elutionsreihenfolge von der analytischen Säule, beginnend mit Nap und endend mit IPyr. Falls keine Standardabweichung angegeben ist, sind wegen Peaküberlagerungen oder Werten unterhalb der Nachweisgrenze weniger als drei Analysenwerte vorhanden.

#### 4.4.2.4 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 als Kondensat bei -18 °C abgeschieden. Die Ablösung von an der Glaswand adsorbierten Komponenten erfolgte durch Spülen mit 100 mL Methanol.

#### 4.4.2.5 Extraktion der filtergesammelten Partikel und Aufarbeitung der Kondensate

Die filtergesammelten Partikulate wurden einer Soxhlet-Extraktion mit 150 mL 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).

#### 4.4.2.6 Mutagenitätsuntersuchung (Bakterieller Rückmutationstest, 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 und seit 1997 von der OECD als Guideline 471 "Bacterial Reverse Mutation Test" anerkannt. 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 Lebern von jungen Sprague-Dawley-Ratten erfolgte entsprechend der Anleitung von Maron und Ames (1983). Für die Induktion der Leberenzyme wurden Phenobarbital und  $\beta$ -Naphthoflavon anstatt des polychlorierten Biphenyls Arochlor-1254 benutzt (Matsushima et al., 1976). Ab Mitte 2009 wurde mit Phenobarbital und Benzoflavon induziertes S9 (Matsushima et al., 1976) von der Firma TRINOVA Biochem, Gießen, LOT No 2427, Herstellung 01.06.2009, benutzt. Die Herstellung des S9-Mix erfolgte ebenfalls nach der Anleitung von Maron und Ames (1983). Die Mutagene Methylmethansulfonat (MMS), 2-Aminofluoren (2-AF) und 3-Nitrobenzanthron (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  $\mu$ g/mL) und 3-NBA (10 ng/mL) wurden ebenfalls in DMSO gelöst. MMS wurde mit destilliertem Wasser (10  $\mu$ g/mL) verdünnt.

Flüssiger Top-Agar (2,5 mL), der 0,05 mMol Histidin und 0,05 mMol Biotin enthielt, wurde mit 100  $\mu$ l einer Testkonzentration der Extrakte und 100  $\mu$ 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 Testkonzentration wurde mit beiden Teststämmen und mit und ohne Zusatz von 4-prozentigem 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 Prozent der Platten handgezählt.

#### 4.4.3 Akzeptanzkriterien und statistische Analyse

Die mutagenen Effekte wurden als positiv klassifiziert, wenn der Anstieg der Revertanten eine dosisabhängige, reproduzierbare Dosis-Wirkungsbeziehung aufwies (Krewski et al., 1992; Mortelmans and Zeiger, 2000). Die Revertanzahlen der positiven Proben (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung) wurden aus dem initialen linearen Teil der Dosis-Wirkungskurven mittels linearer Regression ermittelt. Signifikanzen der Differenz zwischen den getesteten Kraftstoffen wurden mit Students t-Test für unabhängige Variablen zweiseitig berechnet.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Variation des Fettsäuremusters

In dieser Versuchsreihe wurden verschiedene Fettsäuremethylester eingesetzt, um den Einfluss des Fettsäuremusters zu beschreiben. Damit unterschieden sich die Kraftstoffe auf molekularer Ebene hinsichtlich Kettenlänge und Anzahl der Doppelbindungen (Nachweis über die Iodzahl, vgl. Tabelle 8-1). Als Vergleich diente die Bestimmung der Emissionen von mineralischem Referenzdieselmotorkraftstoff. Die Bestimmungen wurden wegen fehlender Messdatenerfassung von gesetzlich limitierten Abgaskomponenten bei einigen Läufen in zwei separaten Messreihen durchgeführt, wobei ein Mittelwert aus allen pro Kraftstoff verfügbaren Werten gebildet wurde. Abbildung 5-1 zeigt die mittlere Leistung im ESC-Test. Die Werte der FAME waren um etwa 2 kW, für KME um 6 kW geringer als für DK. Diese Abnahme war auf die geringere Leistung in den Betriebspunkten mit maximalem Drehmoment zurückzuführen. So wurde im Betriebspunkt 10 die Nennleistung von 205 kW nur mit DK erreicht. Bei Betrieb mit KME wurde die Nennleistung dagegen mit 183 kW deutlich unterschritten.

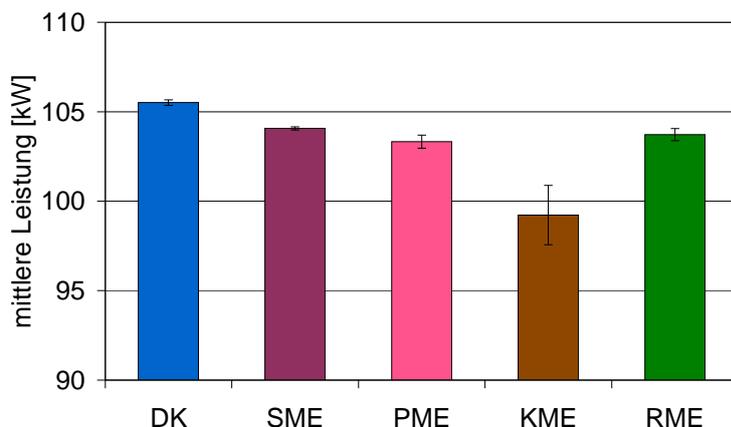


Abbildung 5-1: Mittlere Leistung bei verschiedenen FAME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.1.1 Limitierte Emissionen

Die limitierten Emissionen bei Betrieb des Motors OM 906 LA zeigt Abbildung 5-2. Die Stickoxidemissionen blieben neben DK auch bei Verwendung von KME unter dem Grenzwert von 5 g/kWh. Die Partikelmasseemissionen der FAME zeigten ähnliche Trends wie die Stickoxidemissionen. So wurden für KME die geringsten, für SME die höchsten Werte ermittelt. Die Unterschiede waren jedoch nur für SME im Vergleich zu KME signifikant. Bei den HC-Emissionen zeigte KME dagegen die signifikant höchsten Emissionen. Alle getesteten FAME unterschritten den Mittelwert von DK deutlich. Das gleiche Ergebnis ergab sich bei den CO-Emissionen. Die HC- sowie die CO-Emissionen blieben dabei für alle Kraftstoffe deutlich unterhalb des jeweiligen Grenzwertes von Euro III.

Mit Ausnahme der Stickoxidemissionen waren die FAME-Kraftstoffe damit hinsichtlich ihrer limitierten Abgaskomponenten als emissionsärmer zu bewerten.

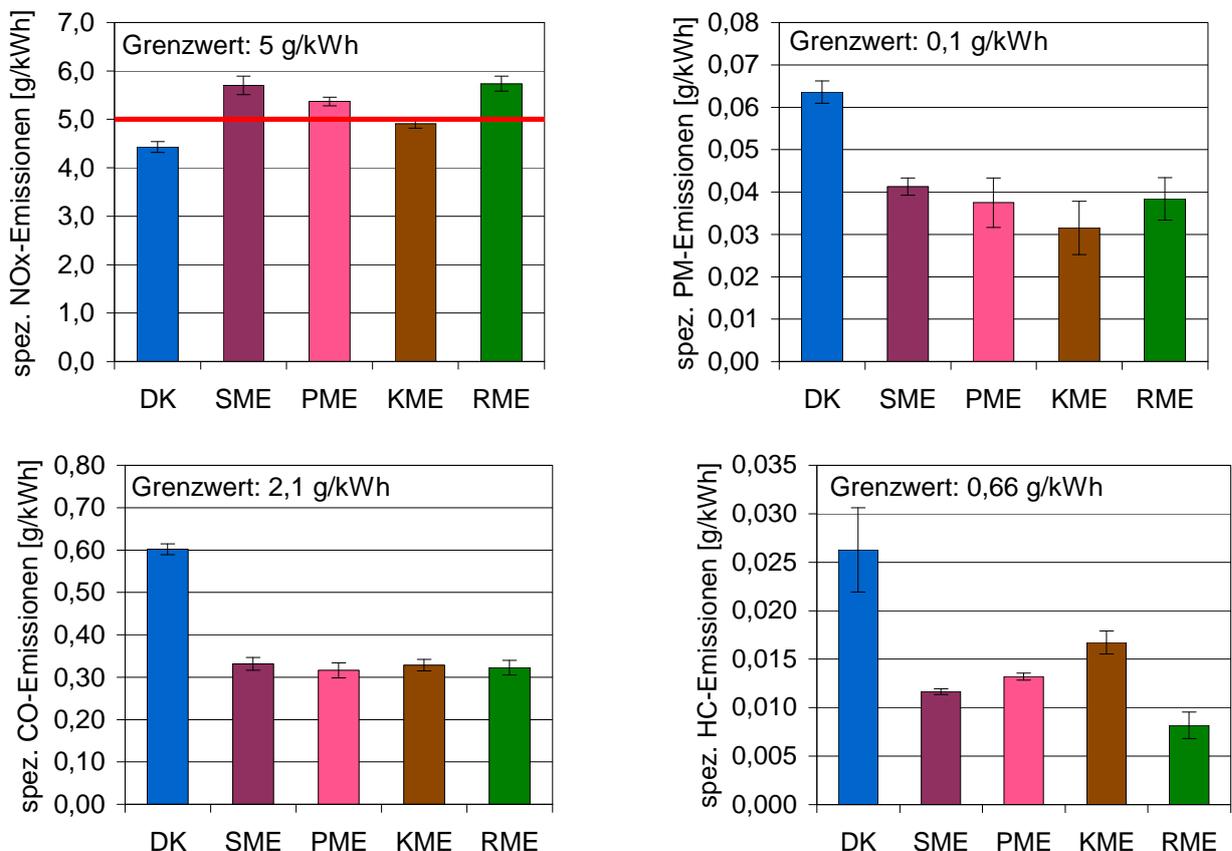


Abbildung 5-2: Emissionen limitierter Komponenten bei verschiedenen FAME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.1.2 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wurde mit zwei unterschiedlichen Systemen gemessen. In Abbildung 5-3 sind die Ergebnisse für das SMPS-System, in Abbildung 5-4 die Ergebnisse für den ELPI dargestellt. Die Werte zeigen in beiden Abbildungen eine Verringerung der spezifischen Partikelanzahl bei Verwendung von FAME. Lediglich für Ultrafeinpartikel mit einem Durchmesser um 10 nm ergaben sich für KME und PME Werte im DK-Bereich. Mit zunehmendem Mobilitätsdurchmesser wurden beim SMPS Vorteile für KME erhalten.

Die geringsten Partikelanzahlen wurden auch für den ELPI in nahezu allen ermittelten Größenklassen durch KME gebildet. Bei der Impaktorstufe 28-55 nm lagen dagegen alle FAME auf ähnlichem Niveau.

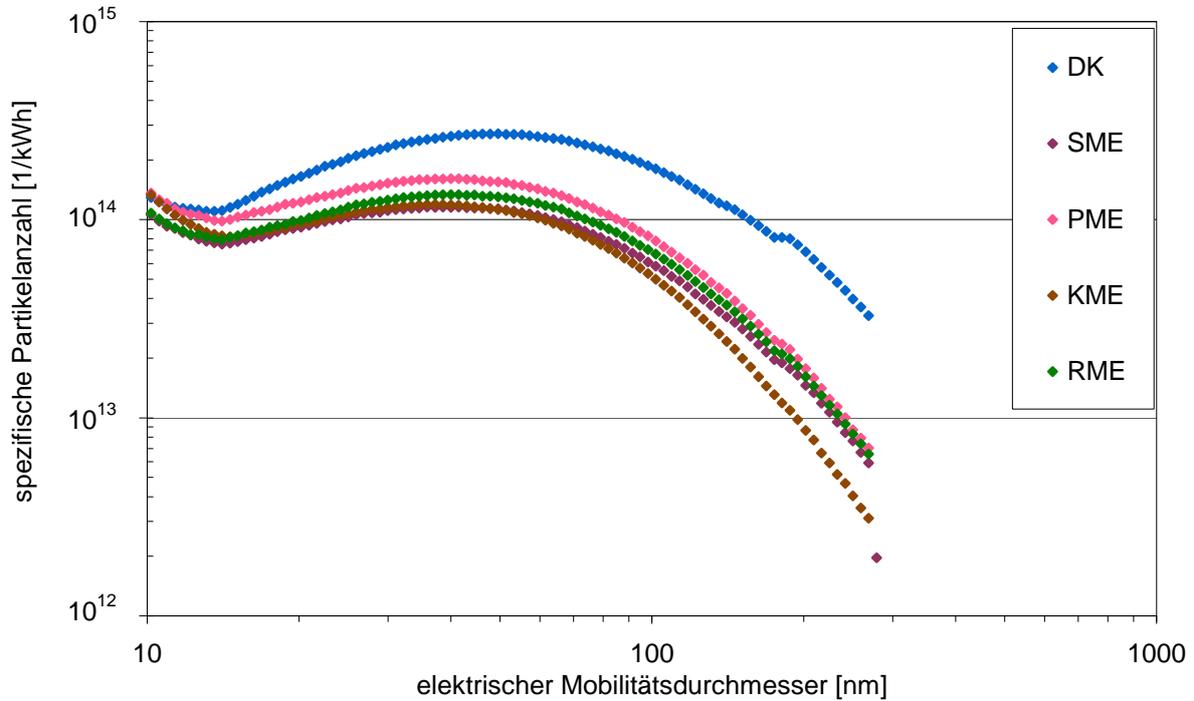


Abbildung 5-3: Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen FAME sowie DK (SMPS, OM 906 LA, ESC-Test)

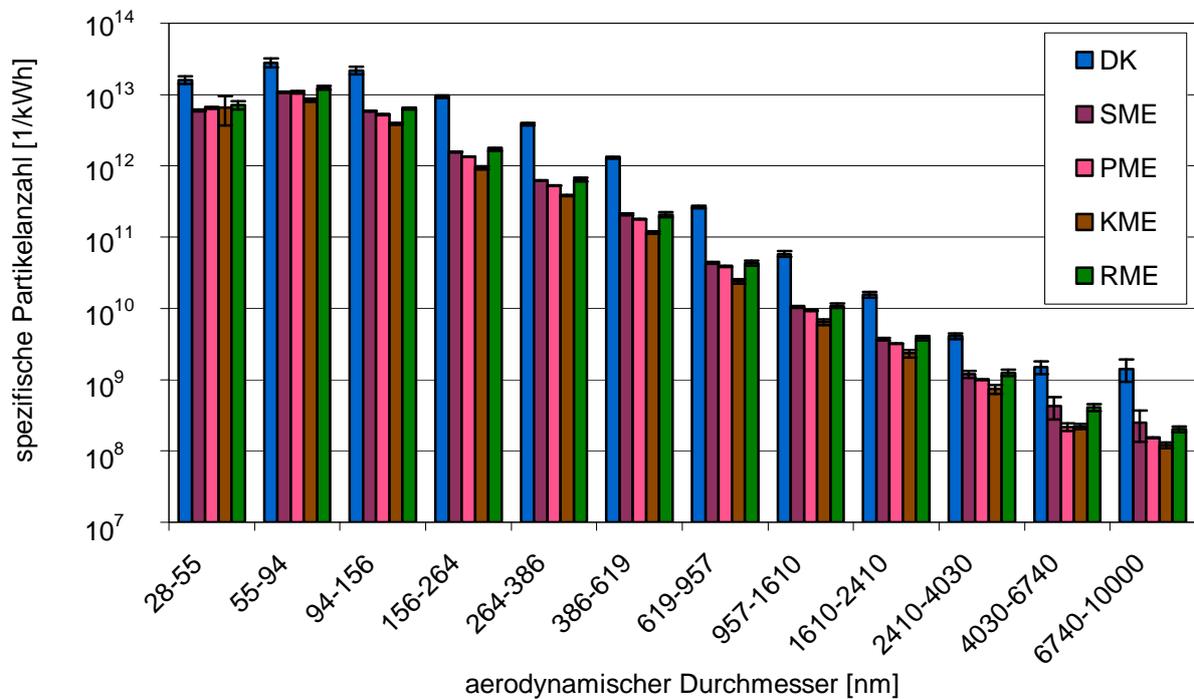


Abbildung 5-4: Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen FAME sowie DK (ELPI, OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.1.3 PAK

Die Ergebnisse der PAK-Emissionen zeigen Abbildung 5-5 sowie Abbildung 5-6. Für die Filterproben (Abbildung 5-5) wurden in der Summe die höchsten Emissionen für DK nachgewiesen mit Maxima bei Phenanthren (Phe), Pyren (Pyr) sowie Benz[a]anthracen (BaA). Die größten Unterschiede zwischen DK und den FAME ergaben sich für die Drei- und Vierring-PAK von Fluoren (Flu) bis BaA. Deutlich geringer fielen die Unterschiede im Retentionsbereich nach BaA aus, wobei dieser Bereich wegen der niedrigen Emissionswerte um den Faktor 20 vergrößert dargestellt wurde. Neben KME emittierte PME die geringsten PAK-Mengen, die zum Teil signifikant unter den RME-Werten lagen. Die Reihenfolge gab tendenziell den Verlauf der PM-Emissionen in Abbildung 5-2 wieder.

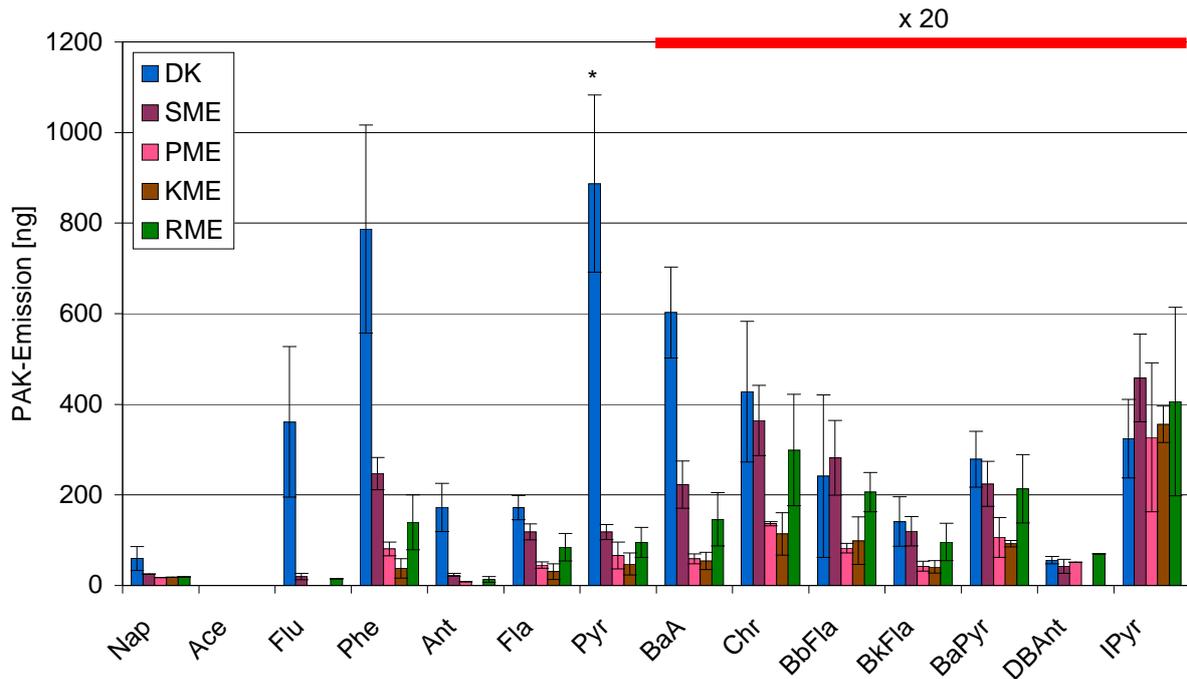


Abbildung 5-5: PAK-Emissionen bei verschiedenen FAME sowie DK (Filterproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

Für die Summe der PAK in den Kondensatproben (Abbildung 5-6) ergaben sich ebenfalls die höchsten Emissionen durch mineralischen Dieselkraftstoff. Den größten Einfluss hatten Naphthalin (Nap) sowie Fluoren, wobei die Mittelwerte für DK eine große Standardabweichung aufwiesen. Nach Chrysen eluierte PAK wurden in geringen Mengen detektiert. Die FAME zeigten PAK-Emissionen über den gesamten Messbereich, während für DK im Retentionsbereich ab BaA zum Teil kein Wert angegeben werden konnte, da die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

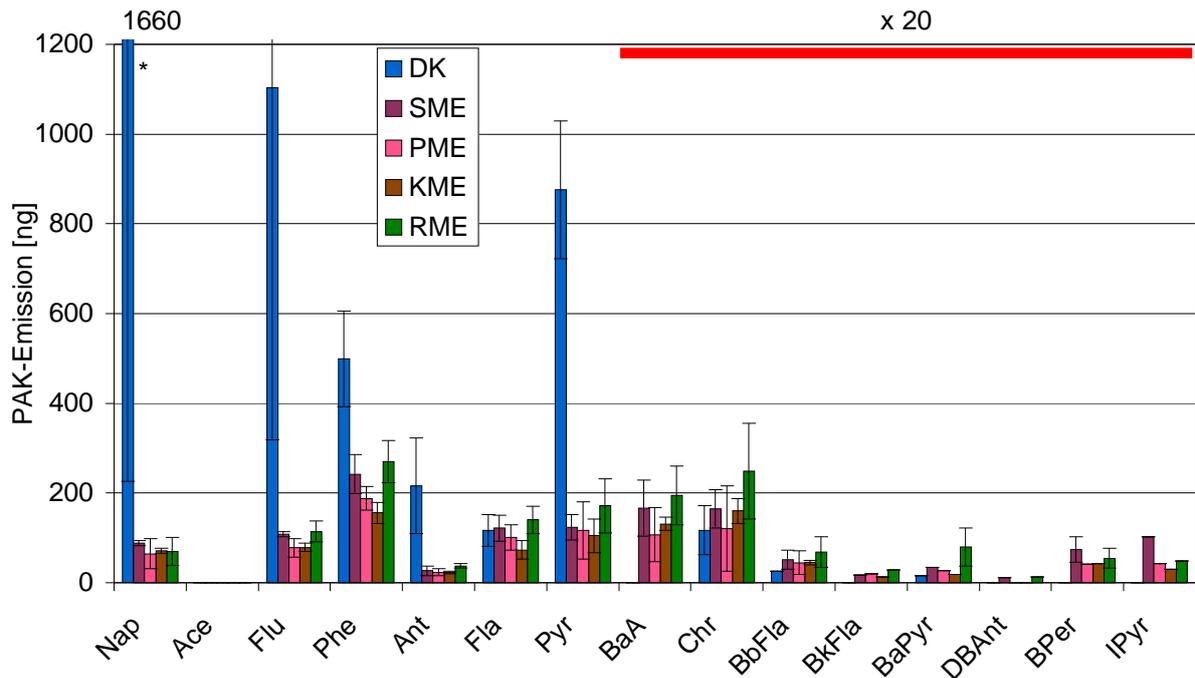


Abbildung 5-6: PAK-Emissionen bei verschiedenen FAME sowie DK (Kondensatproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

#### 5.1.4 Mutagenität

Die Mutagenität wurde für die Stämme TA 98 und TA 100 bestimmt. In Abbildung 5-7 sind nur die Werte für den TA 98-Stamm dargestellt, da für TA 100 aufgrund der geringeren Sensitivität dieses Stammes weder für die Partikelextrakte noch für die Kondensate signifikant erhöhte Ergebnisse ermittelt wurden. Im Partikulat ergaben alle FAME geringere Mutationsraten als DK, die geringsten Werte wurden bei KME gemessen. Damit stimmte die Tendenz mit der Abfolge der PAK-Ergebnisse in Abbildung 5-5 überein. Bei den Kondensatproben wurden (zum Teil signifikant) mehr Mutationen pro Platte für PME und SME erhalten. Nur KME lag im Bereich der DK-Werte. Insgesamt ist das Niveau der mutagenen Effekte auch im sensitiveren Stamm TA 98 niedrig. Er übersteigt die Spontanmutationsrate bei den FAME nur um das Doppelte bis Dreifache.

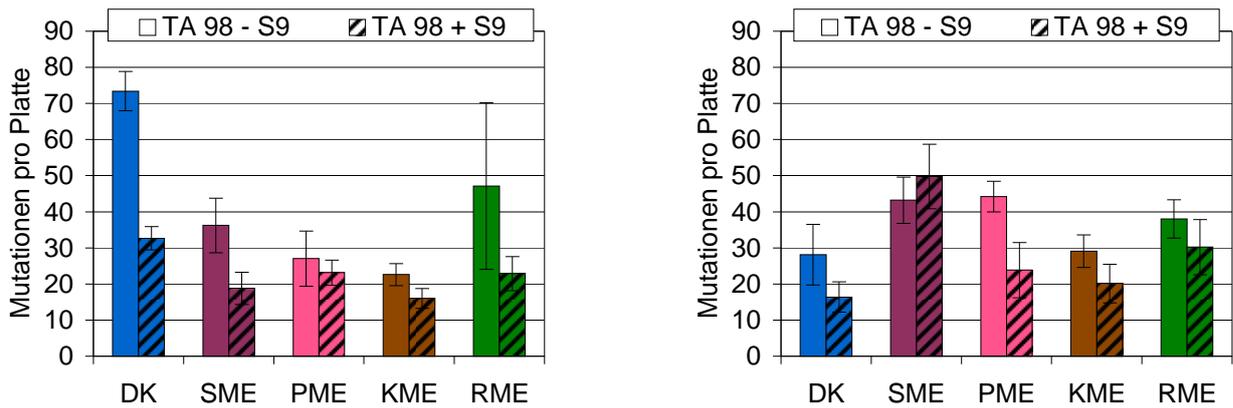


Abbildung 5-7: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) verschiedener FAME sowie DK beim Teststamm TA 98 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder. Die Ergebnisse der TA 100-Messungen waren nicht signifikant erhöht und wurden daher nicht abgebildet.

## 5.2 Blendabstufungen

### 5.2.1 Blends aus DK und PME

Drei Blendabstufungen (Volumenprozent) bis PME30 wurden gemischt und das Emissionsverhalten mit DK und Palmölmethylester verglichen. Die Leistung ergab nach Abbildung 5-8 den erwarteten linearen Leistungsabfall mit steigendem PME-Gehalt, wobei die Leistungsminderung bis PME30 mit 0,7 kW ermittelt wurde. Der Unterschied zwischen PME und DK betrug hinsichtlich der mittleren Leistung 2,6 kW.

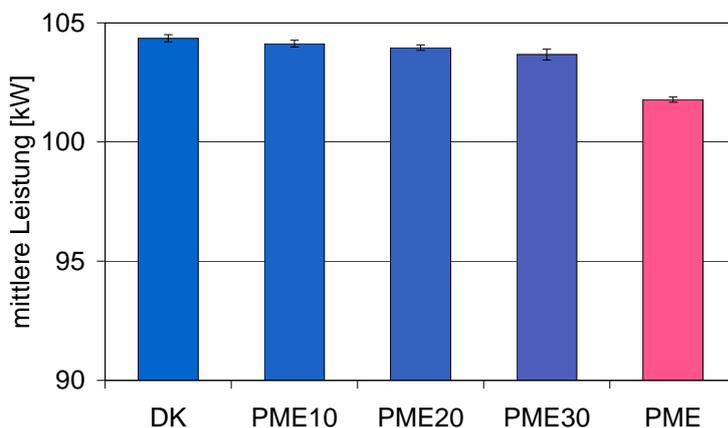


Abbildung 5-8: Mittlere Leistung von PME-Blends, PME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

#### 5.2.1.1 Limitierte Emissionen

Die Emissionen der limitierten Abgaskomponenten zeigt Abbildung 5-9. Die Stickoxidemissionen ergaben einen nicht linearen Anstieg mit höherem PME-Anteil. Während der Einsatz von PME und des PME10-Blends die Stickoxidemissionen über den Grenzwert von 5 g/kWh steigen ließ, lagen die Werte für die Blends PME20 und PME30 knapp darunter. Die PM-, CO- sowie

HC-Emissionen nahmen dagegen mit steigendem PME-Anteil durchgängig ab. Dabei wurden die DK-Werte bei Verwendung von PME jeweils nahezu halbiert.

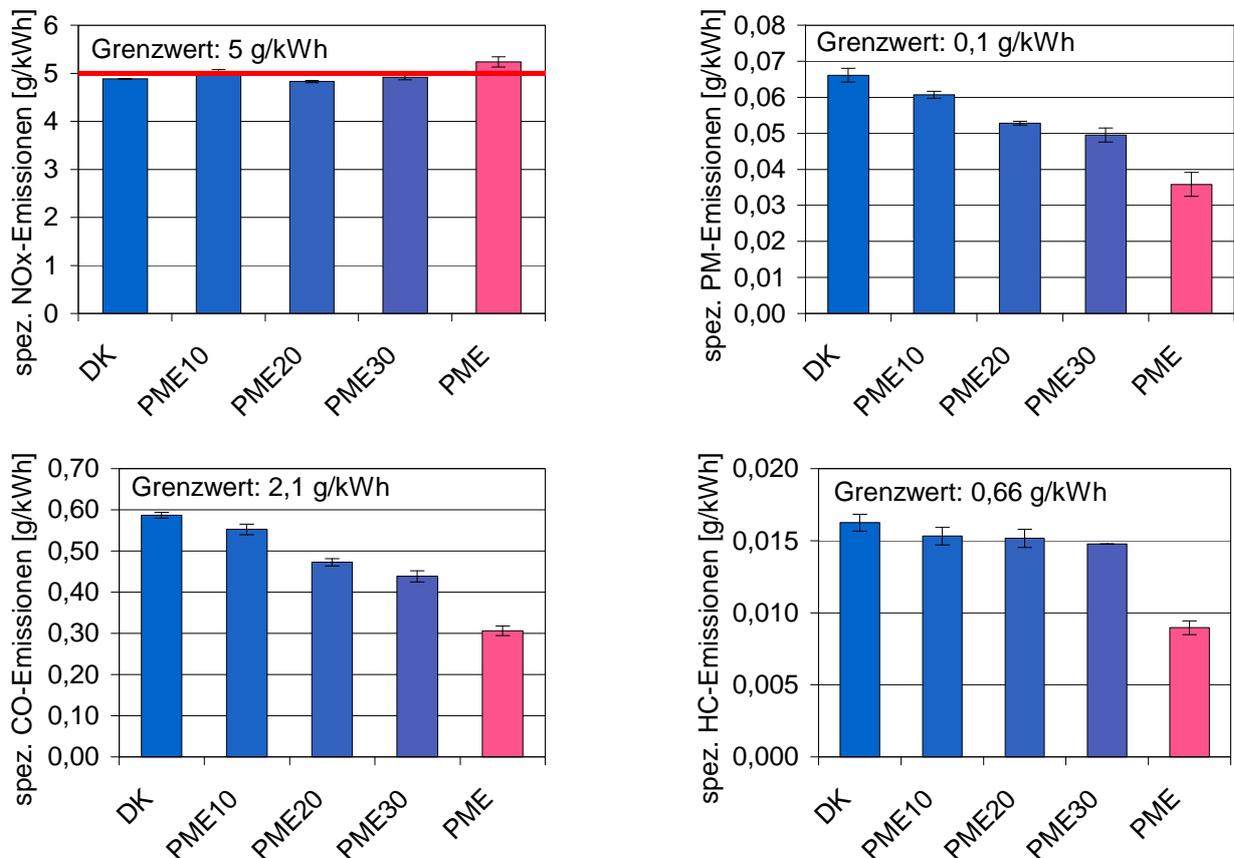


Abbildung 5-9: Emissionen limitierter Komponenten von PME-Blends, PME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.2.1.2 Partikelgrößenverteilung

Aus Abbildung 5-10 sind die Partikelgrößenverteilungen der SMPS-Messungen zu erkennen. Wegen Störungen des Messgerätes standen für den PME10-Blend keine Daten zur Verfügung. Mit Ausnahme des Bereichs unter 20 nm wurden die höchsten spezifischen Partikelanzahlen für DK bestimmt, wobei sich mit zunehmendem PME-Anteil Vorteile hinsichtlich einer Verringerung der spezifischen Partikelanzahl ergaben. Der Unterschied zu PME variierte zwischen Faktor 2 und Faktor 8. Im Bereich um 10 nm (PME30) sowie unter 20 nm (PME20) zeigten die Blends geringfügig erhöhte Partikelanzahlen gegenüber DK. Der Verlauf der PME30-Kurve näherte sich im Bereich von 20-40 nm der PME-Kurve an, folgte mit zunehmendem Mobilitätsdurchmesser jedoch dem Verlauf der DK-Messungen.

Die Messungen mit dem ELPI (Abbildung 5-11) ergaben im genannten Bereich ein leicht abweichendes Bild. Die Emissionen aller Blends lagen im geringsten gemessenen Größenbereich von 28-55 nm auf gleichem Niveau mit den DK-Werten, lediglich PME hob sich deutlich hiervon ab. Während ab 55 nm die Unterschiede zu DK für die Blends zunächst eindeutiger wurden, waren die Ergebnisse für die drei Impaktorstufen mit den größten Partikeldurchmessern nicht mehr signifikant. Wegen der relativ hohen Standardabweichung der PME10-Messungen konnte nur tendenziell von einer durchgängigen Verringerung der Partikelanzahlkonzentration mit steigendem PME-Gehalt ausgegangen werden.

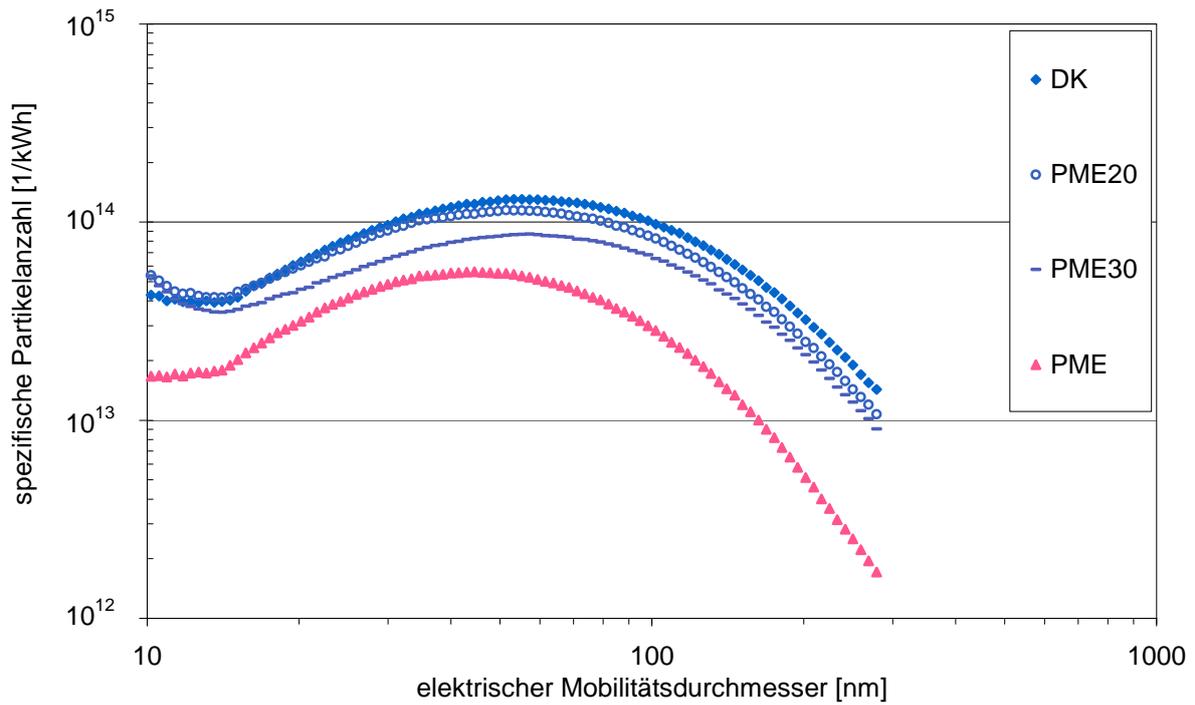


Abbildung 5-10: Partikelgrößenverteilung von PME-Blends, PME sowie DK (SMPS, OM 906 LA, ESC-Test)

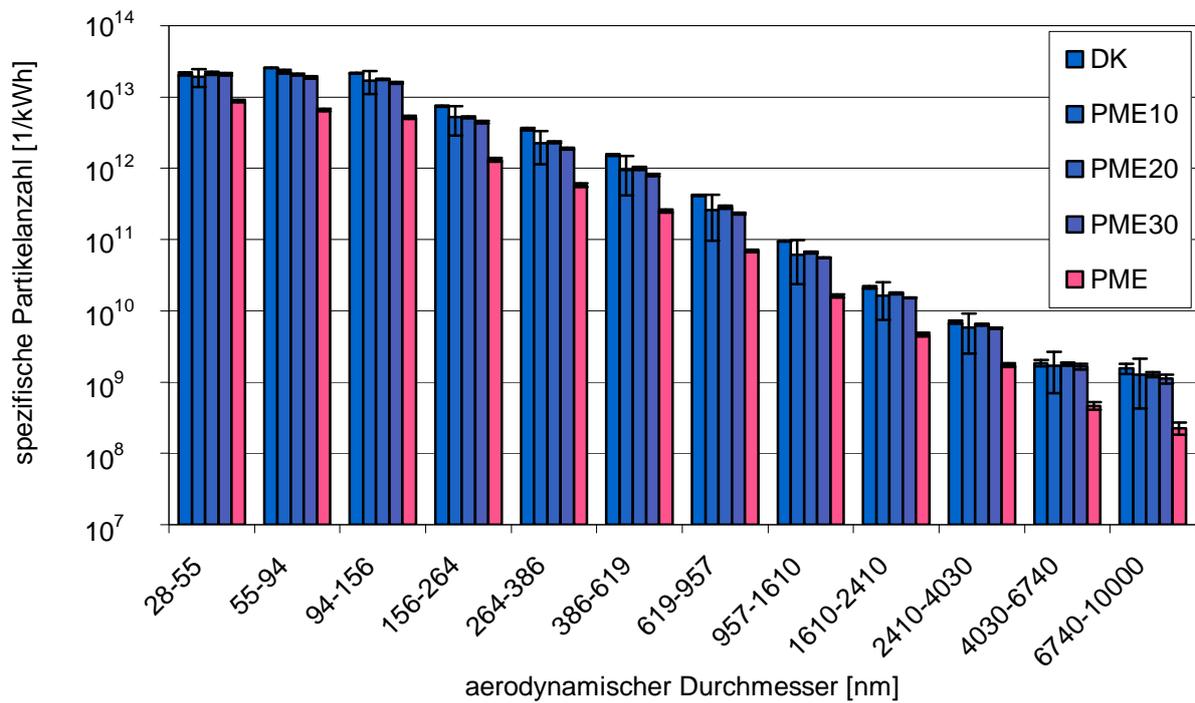


Abbildung 5-11: Partikelgrößenverteilung von PME-Blends, PME sowie DK (ELPI, OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.2.1.3 PAK

Die Ergebnisse der PAK-Emissionen nach Extraktion der Filterproben für die Blendreihe mit PME zeigt Abbildung 5-12. Es wurde tendenziell eine Abnahme der PAK-Emissionen mit steigendem PME-Gehalt erhalten. Zum Teil lagen die Werte für PME10 und PME20 auf ähnlichem Niveau mit DK. Die Emissionen von PME30 waren gegenüber DK deutlich verringert, für die meisten PAK signifikant. In Übereinstimmung mit Kapitel 5.1.3 ergaben sich die geringsten Werte bei Einsatz von PME.

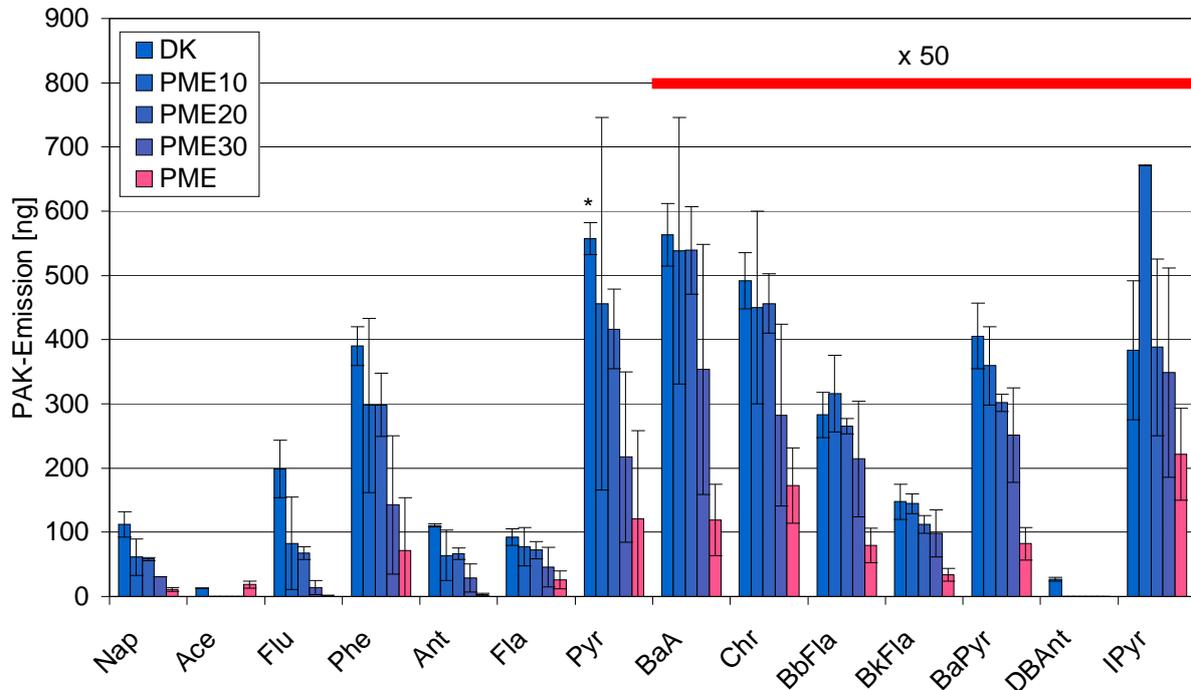


Abbildung 5-12: PAK-Emissionen von PME-Blends, PME sowie DK (Filterproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

Die PAK-Emissionen im Kondensat sind in Abbildung 5-13 aufgeführt. Sie lagen im Retentionszeitbereich von Nap bis BbFla über den Emissionen der Partikulatfraktion, im für die Bewertung der mutagenen Wirkung bedeutsameren Restbereich jedoch signifikant darunter. Im Retentionsbereich ab BkFla wurden mit Ausnahme von geringen Massen bei Betrieb mit PME keine PAK-Emissionen detektiert.

Bestimmend zeigten sich für die Kraftstoffe mit DK-Anteil die Naphthalin-, Fluoren- und Pyren-Emissionen, bei PME dominierten Naphthalin und Phenanthren. Für die Blends wurden in der Kondensatphase für einige Drei- und Vierring-PAK höhere PAK-Emissionen nachgewiesen als für DK. Da sich die Emissionen der Blends weder untereinander noch von DK deutlich unterschieden, war eine Tendenz wie im Fall der Partikulatproben nicht zu erkennen.

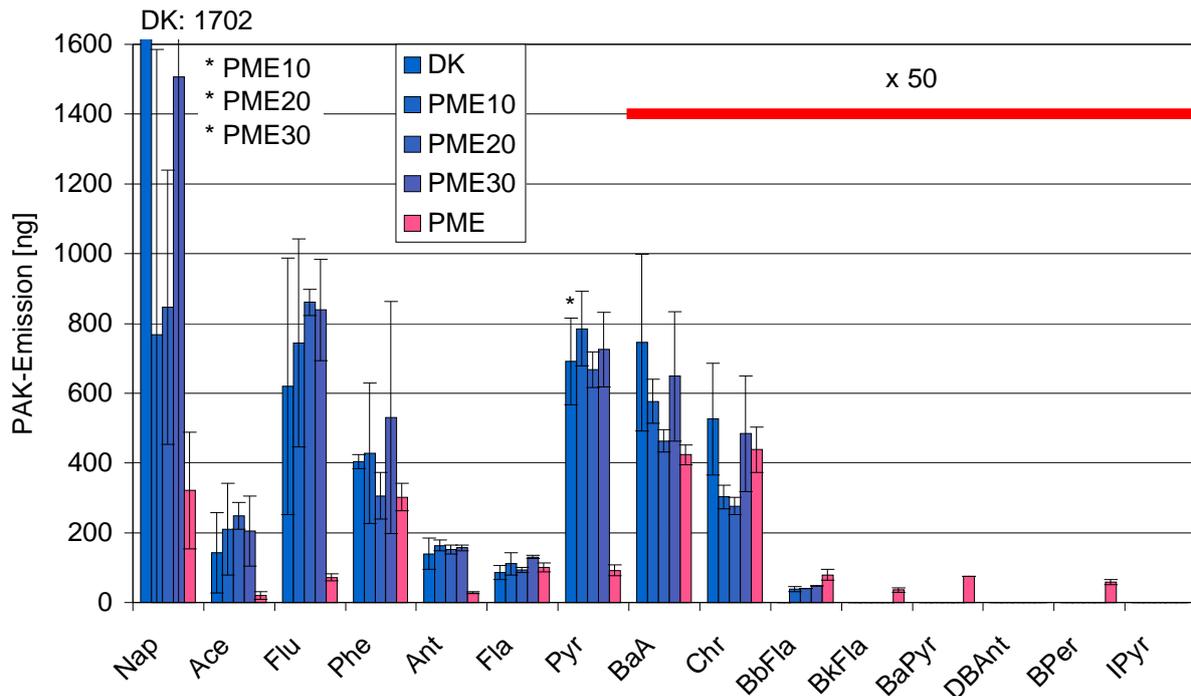


Abbildung 5-13: PAK-Emissionen von PME-Blends, PME sowie DK (Kondensatproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

#### 5.2.1.4 Mutagenität

Die Mutationen der Teststämme TA 98 und TA 100 mit und ohne metabolische Aktivierung zeigt Abbildung 5-14.

Beim Partikulat wurden für den Stamm TA 98 die meisten Mutationen pro Platte ohne metabolische Aktivierung (- S9) bei PME10 erhalten. Mit weiter zunehmendem PME-Gehalt sank die Zahl der Mutationen, während die Anzahl bei Betrachtung der Mutationen mit metabolischer Aktivierung (+ S9) ihr Minimum bei PME20 erreichte und mit weiter ansteigendem PME-Gehalt über den Wert von DK stieg. Für den Teststamm TA 100 wurde ebenfalls ein Maximum für PME10 erhalten (- S9). Für PME ergaben sich die geringsten Mutationen für - S9 und + S9. Somit wird die Beobachtung früherer Studien bestätigt, nach der Blends im Bereich von 10 % bis 30 % FAME-Anteil zu einer leichten Erhöhung der Mutagenität der Partikelextrakte führen können.

Die Aufarbeitungen der Kondensatphase ergaben geringere Mutationen als die der Partikulatphase. Dabei zeigten die Werte für den Teststamm TA 98 nur für PME einen schwach signifikanten Unterschied (Erhöhung) im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen. Beim Teststamm TA 100 wurden für PME30 bzw. PME die höchsten Zahlen von Mutationen ermittelt. Diese Unterschiede waren aber nicht signifikant. Damit war weder aus der Bestimmung der Mutagenität noch der PAK hinsichtlich einer Auswirkung von Kondensaten der PME-Blends eine eindeutige Aussage abzuleiten.

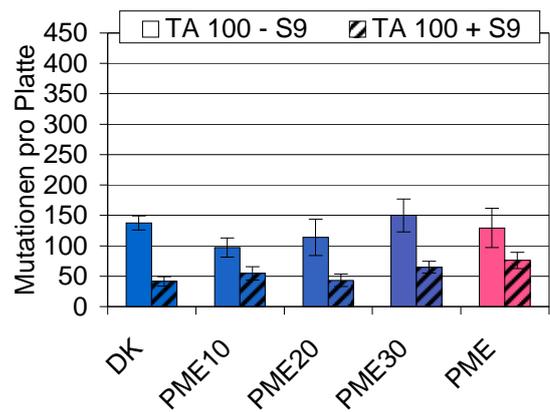
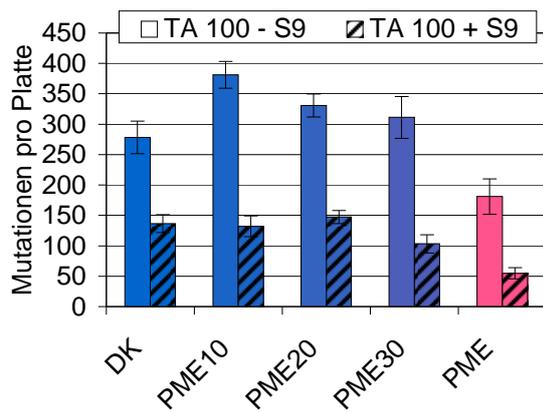
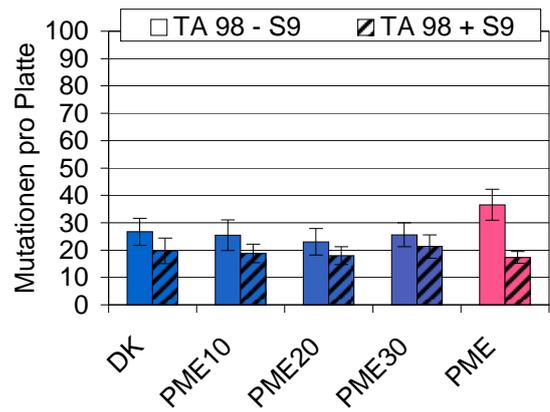
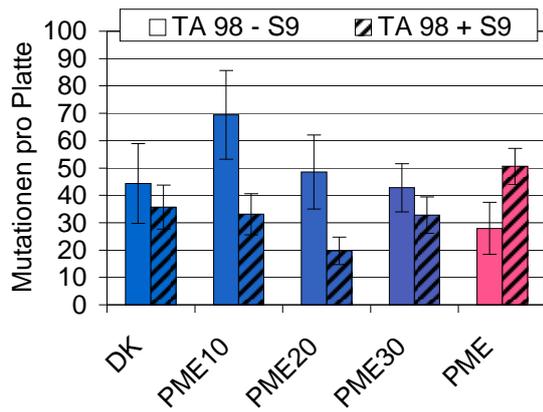


Abbildung 5-14: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) bei PME-Blends, PME sowie DK bei den Teststämmen TA 98 und TA 100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

### 5.2.2 Blends aus DK und SME

Analog zu den PME-Blends wurden mit SME drei Abstufungen bis SME30 (Volumenprozent) gemischt und hinsichtlich des Emissionsverhaltens mit DK und Sojaölmethylester verglichen. Die Leistungsmessung ergab nach Abbildung 5-15 eine Abnahme der mittleren Leistung mit steigendem SME-Gehalt, wobei die Verringerung der mittleren Leistung von DK bis SME30 mit 0,6 kW und im Vergleich DK zu SME mit 1,9 kW geringer ausfiel als bei Betrieb mit dem entsprechenden PME-Kraftstoff (vgl. Abbildung 5-8).

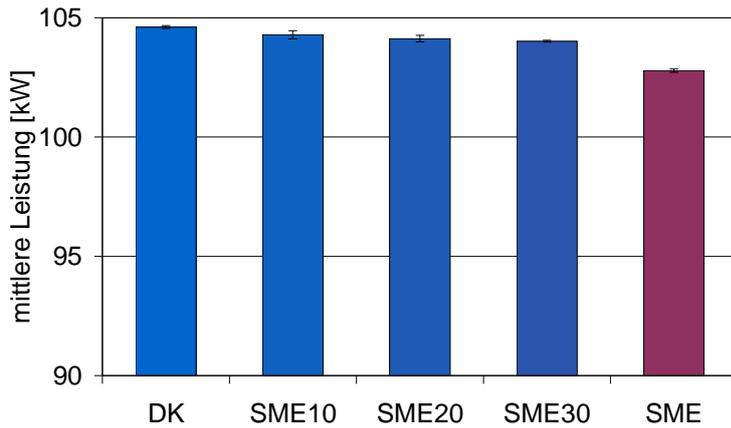


Abbildung 5-15: Mittlere Leistung von SME-Blends, SME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.2.2.1 Limitierte Emissionen

Abbildung 5-16 zeigt die limitierten Emissionen aus Betrieb mit den SME-Blends sowie der Reinkraftstoffe. So stiegen die Stickoxidemissionen erwartungsgemäß mit steigendem SME-Gehalt an, im Unterschied zu den PME-Blends (Abbildung 5-9) blieben alle SME-Blends jedoch unterhalb des Grenzwertes von 5 g/kWh. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Ausgangswert von DK in der PME-Messreihe 0,14 g/kWh höher lag. Der Gehalt von bis zu 30 Prozent SME hatte unter den gewählten Motorbedingungen keinen bedeutenden Einfluss auf die Stickoxidemissionen, während bei Betrieb mit SME der Grenzwert um fast 1 g/kWh überschritten wurde.

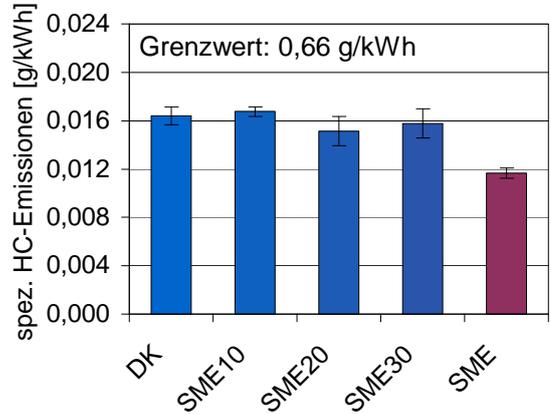
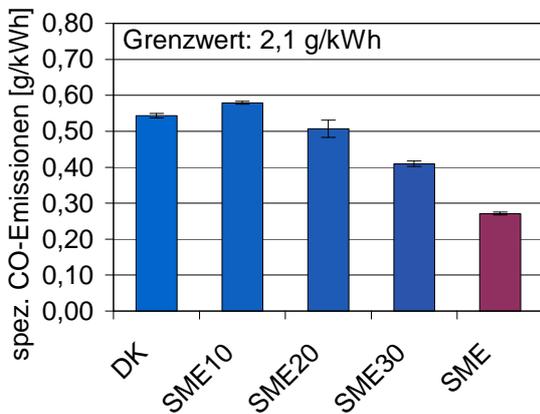
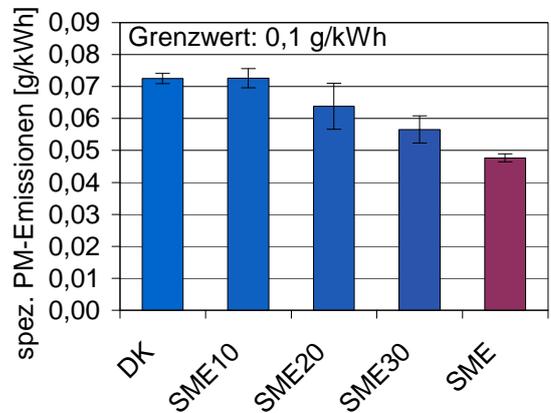
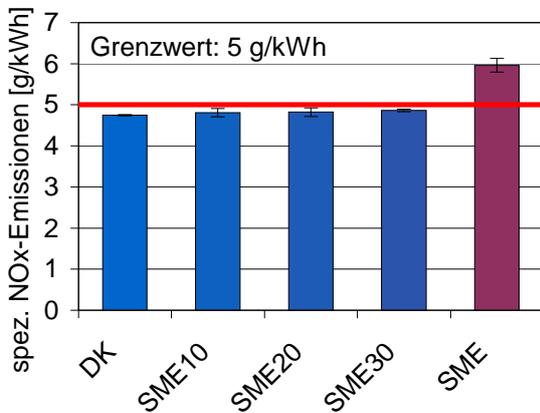


Abbildung 5-16: Emissionen limitierter Komponenten von SME-Blends, SME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Die Partikelmasseemissionen blieben für alle Kraftstoffe deutlich unterhalb des Grenzwertes von 0,1 g/kWh. Eine signifikante Verringerung im Vergleich zu DK wurde mit SME30 sowie SME erhalten. Die PM-Emissionen sanken prozentual gegenüber DK bei SME in geringerem Maß als für PME (Abbildung 5-9).

Die Mittelwerte für die PM-, CO- sowie HC-Emissionen ergaben Maxima jeweils für SME10. Es wurde eine deutliche Verringerung der Emissionen bei Betrieb mit SME festgestellt, wobei in diesem Fall nicht lineare Effekte mit zunehmendem SME-Gehalt erhalten wurden.

### 5.2.2.2 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung mit dem SMPS (Abbildung 5-17) zeigte tendenziell verringerte Emissionen mit steigendem SME-Gehalt. Davon ausgenommen waren neben dem Blend SME10 im Bereich bis 100 nm auch der Ultrafeinbereich bei 10 nm für alle Kraftstoffe mit SME-Anteil. Die Ergebnisse deckten sich mit den Tendenzen in Abbildung 5-16, wonach für eine Absenkung der Partikelmasse bzw. Partikelanzahl erst eine zwanzigprozentige Beimischung ausreichend war. Es ergaben sich Parallelen zur Messreihe mit PME (Abbildung 5-10), wobei für PME über den gesamten gemessenen Partikelgrößenbereich die geringsten Werte ermittelt wurden.

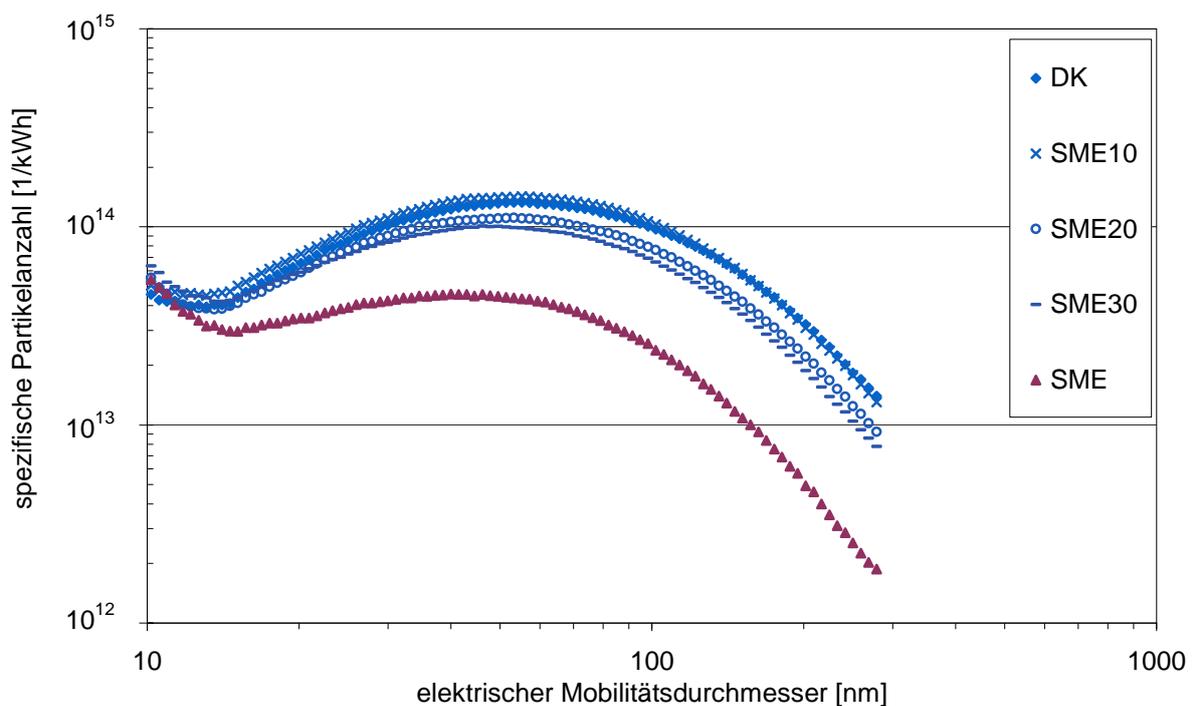


Abbildung 5-17: Partikelgrößenverteilung von SME-Blends, SME sowie DK (SMPS, OM 906 LA, ESC-Test)

Die Bestimmungen mit dem ELPI (Abbildung 5-18) zeigte mit Ausnahme einiger Größenklassen bei SME10 eine stetige Abnahme der Partikelanzahlen mit steigendem SME-Gehalt der Kraftstoffe und korrelierte damit mit den Ergebnissen der Partikelmasse (Abbildung 5-16).

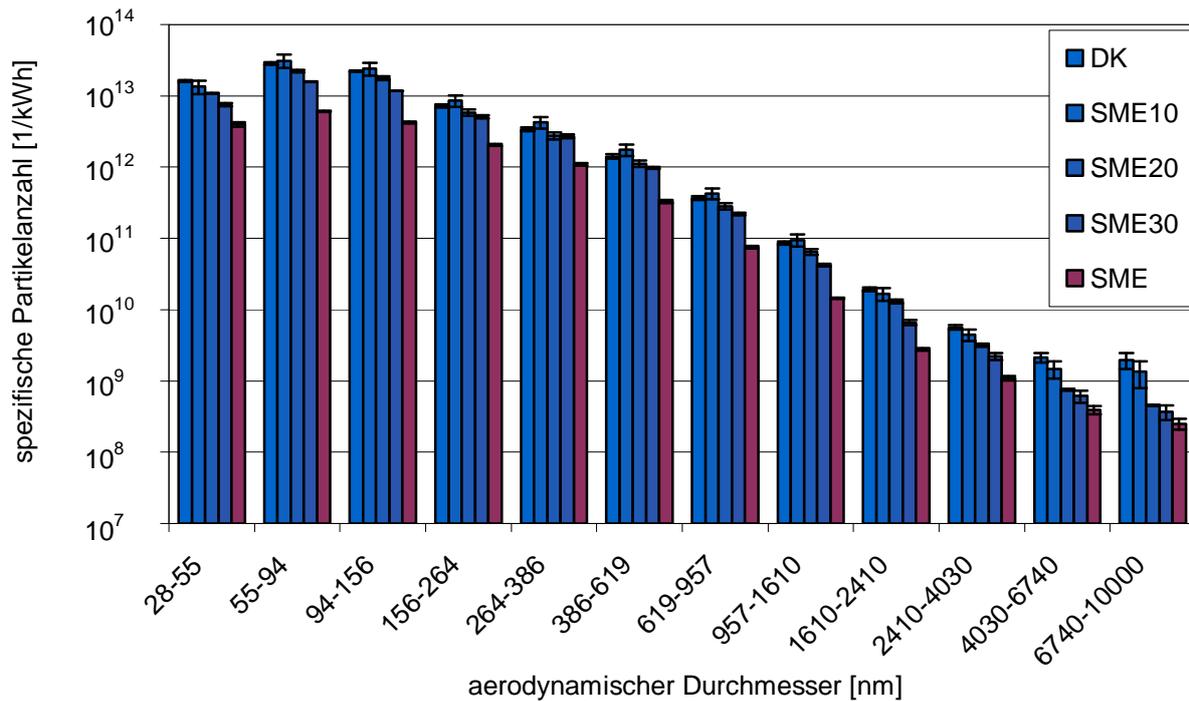


Abbildung 5-18: Partikelgrößenverteilung von SME-Blends, SME sowie DK (ELPI, OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.2.2.3 PAK

Die PAK-Emissionen für das Partikulat sind in Abbildung 5-19 dargestellt. Für SME30 konnte wegen Störungen am Serienextraktor kein Wert ermittelt werden. Eine Nachmessung hätte auf der Grundlage vergleichender Messungen eine nochmalige Bestimmung der PAK-Emission aller Kraftstoffe bedeutet und war im Rahmen des Projekts nicht möglich. Das Diagramm zeigt eine deutliche Abnahme der Emissionen mit steigendem SME-Anteil, wenn auch nicht für alle Einzel-PAK. So lagen die SME-Werte für Chr, BbFla und BkFla oberhalb des SME10-Wertes, für Ace und IPyr ergaben sich Emissionen oberhalb des DK-Wertes. Geringe Mengen DBAnt wurden ebenfalls nur in den SME-Filterproben detektiert. Im Gegensatz zu den PME-Blends (Abbildung 5-12) wurde für SME bereits durch eine zehnpromtente Beimischung eine deutliche, meist signifikante Abnahme der PAK-Emissionen ermittelt.

Für die Kondensatproben (Abbildung 5-20) ergaben sich andere Verläufe. Für Ace, Flu und Pyr stiegen die Emissionen bei SME10 an und sanken mit höherem SME-Gehalt. Für Phe, Ant, Fla BaA und Chr waren die Tendenzen mit steigendem SME-Gehalt nicht eindeutig zu ermitteln. Für Nap wurde kein Wert angegeben, da das Signal bei den Messungen der Blends das Detektorlimit überschritt. Zwischen DK (5407 ng) und PME (36 ng) bestanden für diesen Analyten deutliche Unterschiede. Im Bereich der 5- bis 6-Ring-PAK waren geringe Mengen zu verzeichnen, wobei wie im Fall der PME-Blendreihe (Abbildung 5-13) meist nur für den reinen FAME-Kraftstoff PAK in diesem Bereich detektiert wurden.

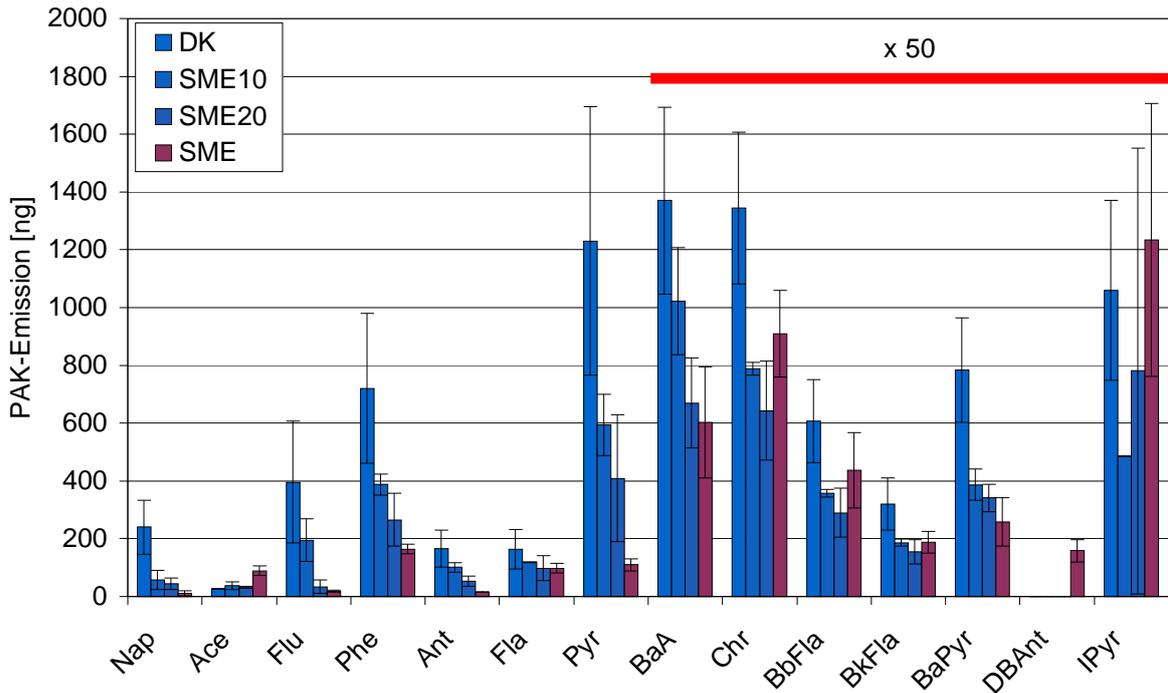


Abbildung 5-19: PAK-Emissionen von SME-Blends, SME sowie DK (Filterproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen.

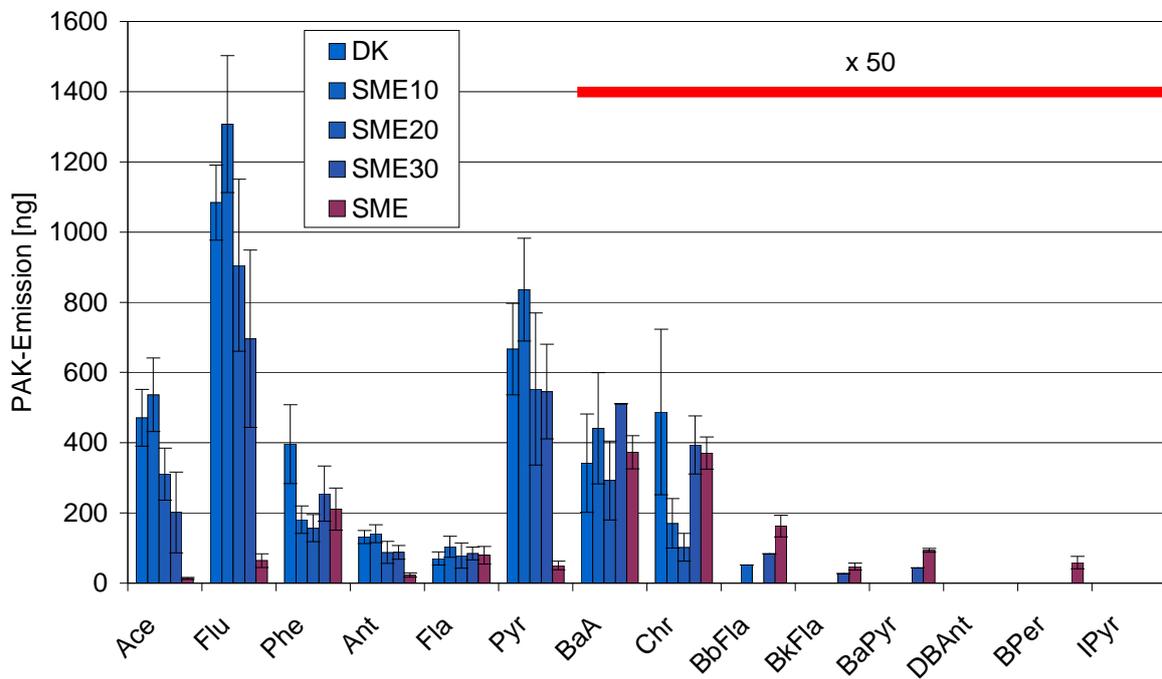


Abbildung 5-20: PAK-Emissionen von SME-Blends, SME sowie DK (Kondensatproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze oder Peaküberlagerungen zurückzuführen.

### 5.2.2.4 Mutagenität

In Abbildung 5-21 sind die Ergebnisse der Teststämme TA 98 sowie TA 100 für Partikulat und Kondensat zusammengefasst. Mit Ausnahme der Werte TA 100 + S9 im Partikulat waren jeweils für SME die höchsten Mutationen pro Platte festzustellen. Die Mutationsergebnisse folgten der Tendenz einer höheren Mutationsrate mit steigendem SME-Gehalt in einigen Fällen in linearem Zusammenhang, in den meisten Fällen waren die Effekte jedoch nicht linear. So ergab sich im Partikulat für beide Teststämme mit und ohne metabolische Aktivierung ein Maximum bei SME20, wobei diese Werte mit der oben genannten Ausnahme noch von SME übertroffen wurden. Bei TA 100 im Kondensat wurde dagegen ein linearer Zusammenhang beobachtet. Damit waren aus den Untersuchungen der SME-Messreihe eindeutigere Tendenzen abzuleiten als aus der entsprechenden PME-Reihe (Abbildung 5-14).

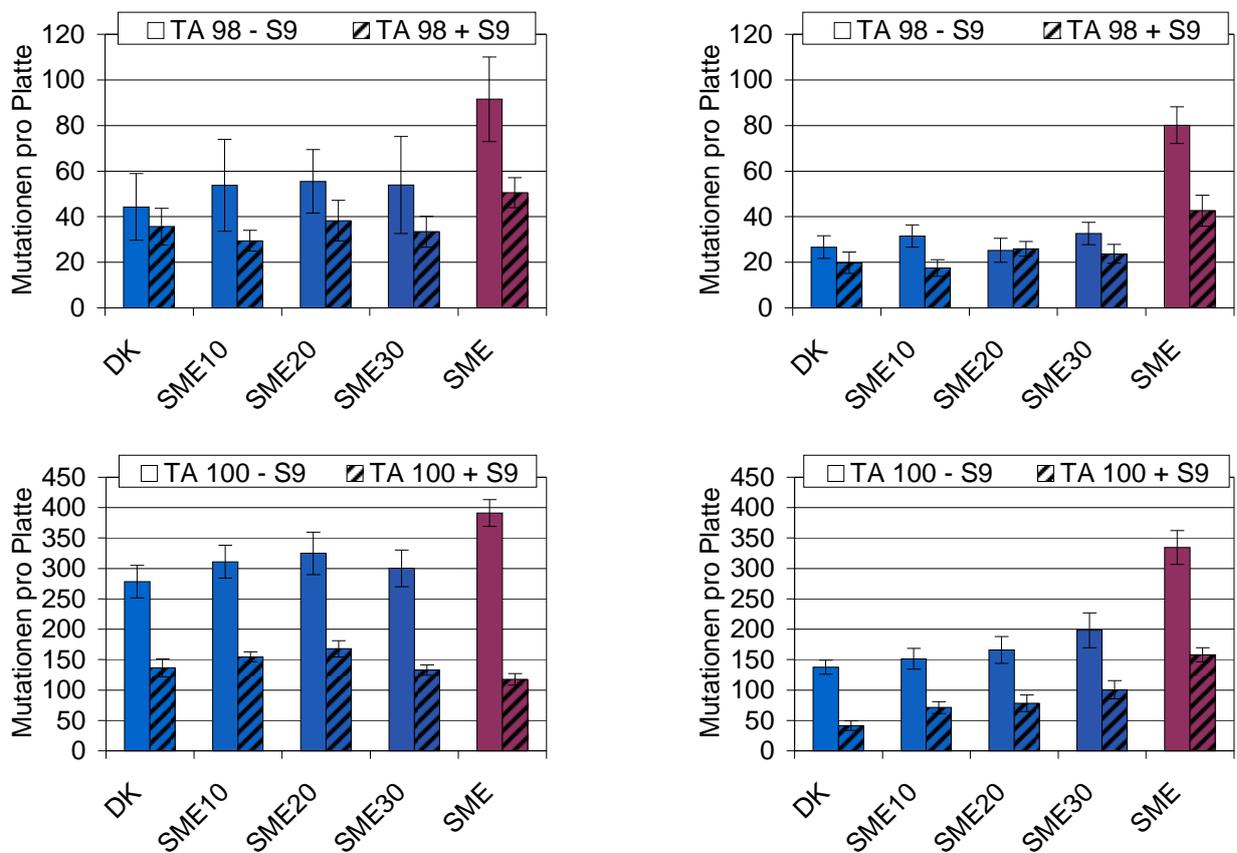


Abbildung 5-21: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) bei SME-Blends, SME sowie DK bei den Teststämmen TA 98 und TA 100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

### 5.2.3 Blends aus DK und RME

Die Blendreihe mit RME wurde ebenso wie die Reihen von PME und SME in Volumenprozent angesetzt. Hierfür kam der Referenzkraftstoff DK Halt zum Einsatz, DK ELF diente zum direkten Vergleich der beiden Referenzkraftstoffe. Die Emissionsmessungen erfolgten am MAN-Motor D0836 LFL 51 im ESC- und ETC-Test. Für die Leistung (Abbildung 5-22) ergab sich mit steigendem RME-Anteil eine Abnahme, die im Vergleich von DK Halt zu RME unter 5 Prozent lag. DK Halt und DK ELF unterschieden sich nicht signifikant.

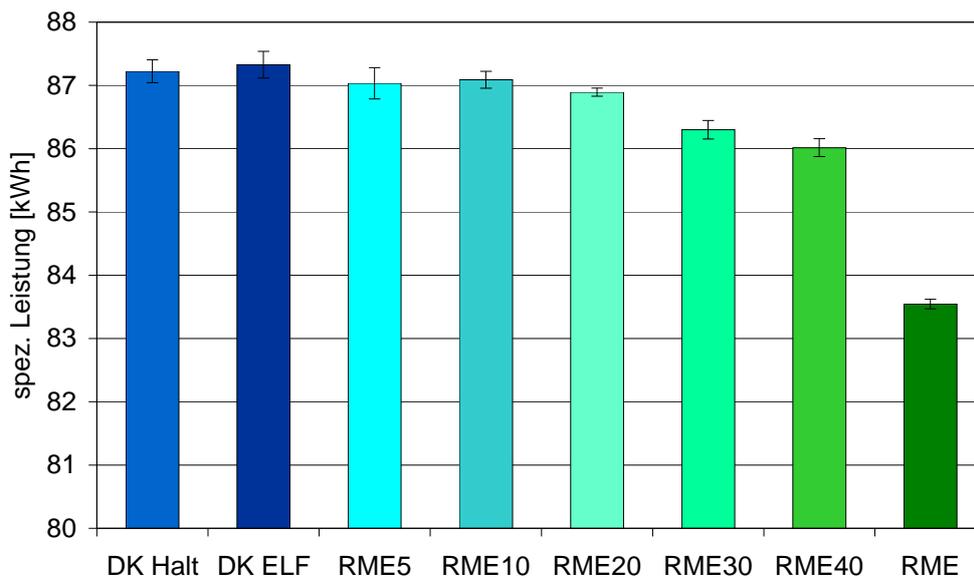


Abbildung 5-22: Spezifische Leistung von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836, ESC-Test)

### 5.2.3.1 Limitierte Emissionen

Die Auswertung der limitierten Abgasparameter wurde nur für die Messungen im ESC-Test durchgeführt. Eine Berechnung der analogen Werte im ETC-Test war nicht möglich, da ein Vollstromverdünnungstunnel oder ein gleichwertiges System (z.B. AVL Smartsampler) nicht zur Verfügung stand.

Die Stickoxidemissionen im ESC-Test lagen für alle getesteten Kraftstoffe unterhalb der Euro-IV-Norm von 3,5 g/kWh (Abbildung 5-23). Signifikante Unterschiede zu den Referenzkraftstoffen ergaben sich ab B30. Der Anstieg der Emissionen mit Erhöhung des RME-Anteils verlief nicht linear, der geringste Mittelwert wurde für RME10 erhalten. Erst ab RME20 erfolgte der zu erwartende lineare Anstieg. Die beiden fossilen Referenzkraftstoffe unterschieden sich nicht signifikant.

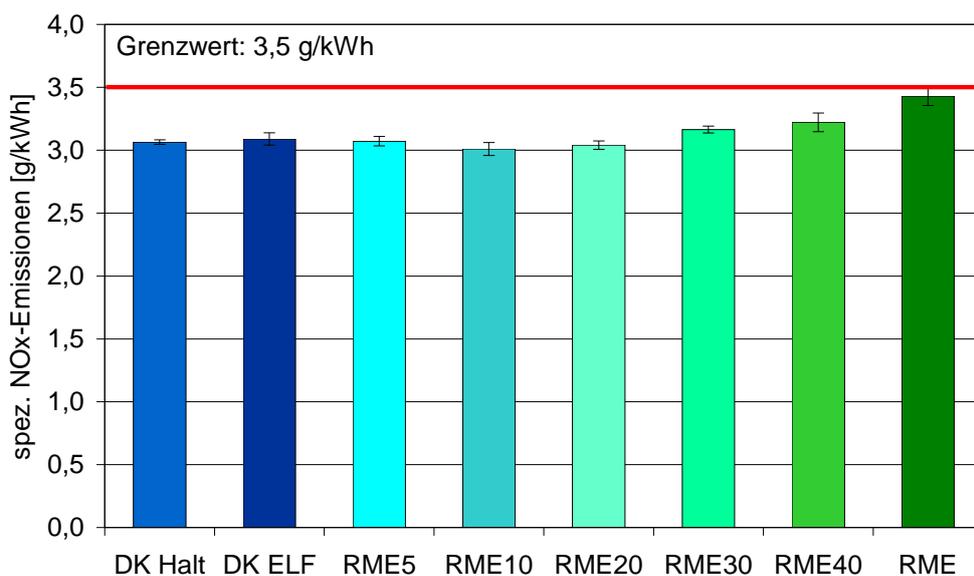


Abbildung 5-23: Spezifische Stickoxidemissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836, ESC-Test)

Die Partikelmasse (Abbildung 5-24) wurde im Verlauf des ESC-Tests aus dem verdünnten Abgas gewonnen. Der Verdünnungstunnel wurde nach den europäischen Richtlinien ECE-R 49 (1992) und EWG 88/77 (1992) ausgelegt. Bei den relativ geringen Emissionen von Euro IV zeigte sich eine unzureichende Verdünnungsluftaufbereitung. Besonders bei den Kraftstoffen RME, DK, B40 und B30 ergaben sich stark erhöhte Emissionsmassenströme, so dass der Grenzwert für den ESC-Test von 0,02 g/kWh zum Teil deutlich überschritten wurde. Diese Ergebnisse könnten durch Bauarbeiten am Nachbargebäude verursacht worden sein. Eine Wiederholungsmessung bei RME ergab abweichende Werte, so dass die in Abbildung 5-24 dargestellten Ergebnisse für die genannten Kraftstoffe Höchstwerte darstellen. Damit war aus den Partikelmasseemissionen dieser Messreihe kein Vorteil oder Nachteil für einzelne Kraftstoffe abzuleiten. Ein besserer Vergleich für die einzelnen Kraftstoffe zeigte sich jedoch bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (Kap. 5.2.3.2), da die Partikelgrößenklassen, die der Dieselmotor emittiert, in der Hintergrundluft nur in vergleichsweise geringem Maß vorkommen.

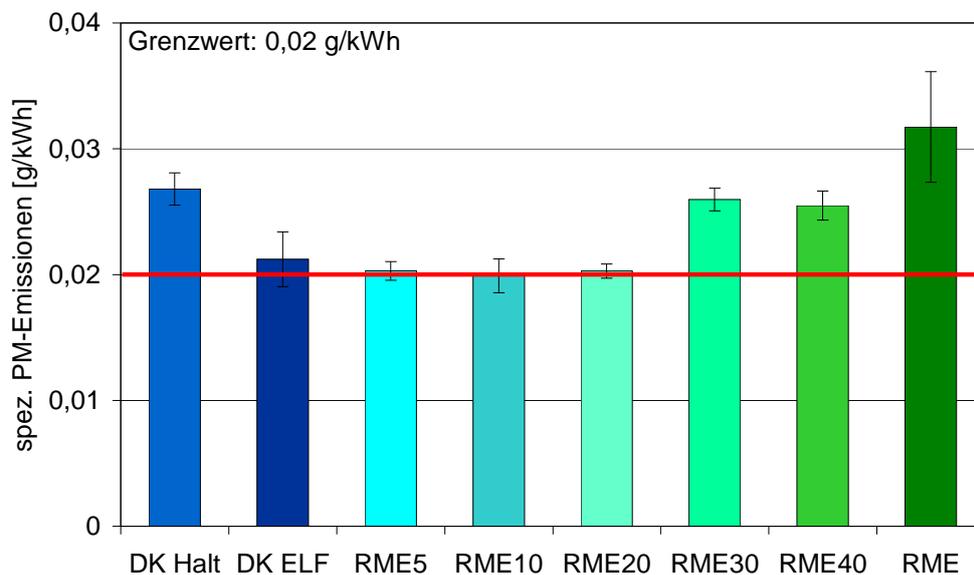


Abbildung 5-24: Spezifische PM-Emissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836, ESC-Test)

In Abbildung 5-25 sind die Kohlenmonoxidemissionen im Verlauf des ESC-Tests aufgetragen. Nur im Leerlauf bei niedrigen Abgastemperaturen ergaben sich messbare CO-Konzentrationen, die zur Berechnung beitrugen. Somit lieferten alle Kraftstoffe sehr geringe CO-Emissionen, die etwa hundertfach unter dem Grenzwert von Euro IV lagen. Eine etwa hundertfache Unterschreitung des Grenzwertes wurde auch für die HC-Emissionen erhalten (Abbildung 5-26). Die Emissionen nahmen mit steigendem RME-Gehalt in linearem Zusammenhang ab, für RME auf 10 % der Werte der fossilen Referenzkraftstoffe.

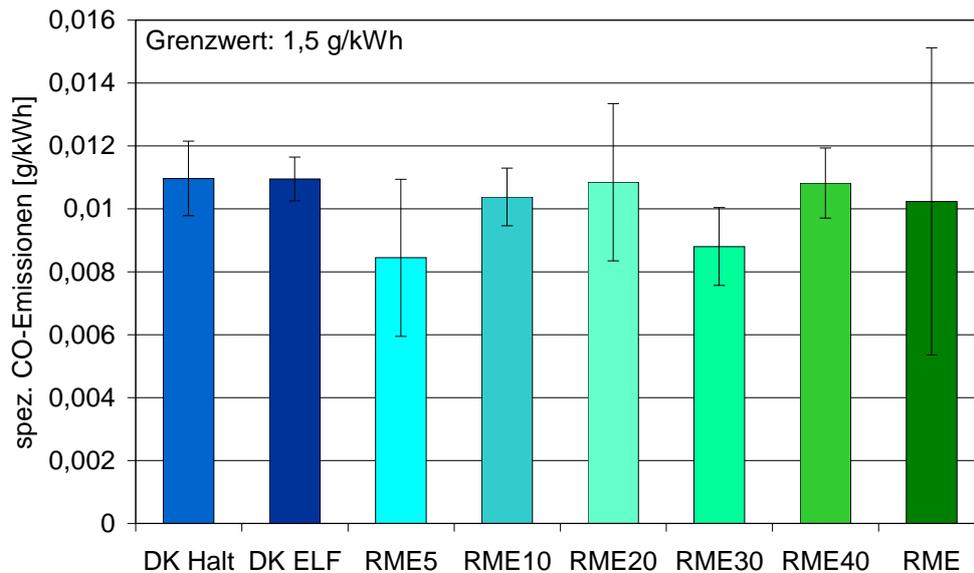


Abbildung 5-25: Spezifische CO-Emissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836, ESC-Test)

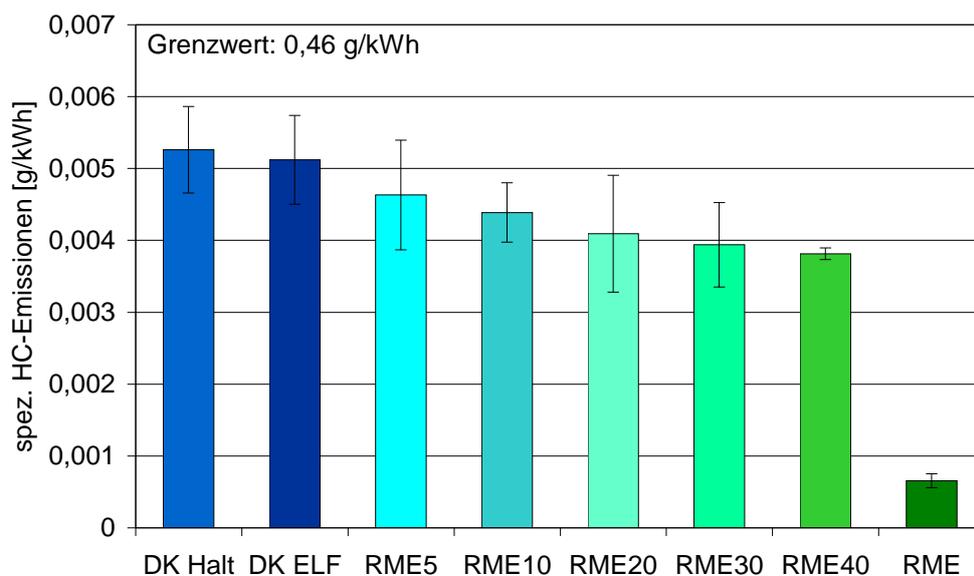


Abbildung 5-26: Spezifische HC-Emissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836, ESC-Test)

### 5.2.3.2 Partikelgrößenverteilung

Die mit dem SMPS-System gemessenen spezifischen Partikelanzahlen zeigt Abbildung 5-27. Tendenziell ergaben sich sinkende Emissionen mit steigendem RME-Anteil. Im Ultrafeinpartikelbereich um 10 nm waren neben DK ELF jedoch für RME20 die höchsten Emissionen zu verzeichnen, so dass es für diesen Kraftstoff zu Abweichungen von der linearen Tendenz kam. Außerdem lagen die Werte für RME5 meist oberhalb der Werte für DK Halt, der für die Mischung der Blends verwendet wurde.

Abbildung 5-28 zeigt die Ergebnisse der ELPI-Partikelgrößenverteilung für den ESC-Test. Die Zumischung von RME zu DK Halt führte für Blends mit geringerem RME-Anteil zum Teil zu signifikant erhöhten Emissionen gegenüber DK, während die Werte für RME stets am geringsten waren. Die Erhöhung der Emissionen war für die Mischungen B5 bis B20 insbesondere ab dem

Größenbereich von 94 bis 156 nm zu beobachten. Im Partikelgrößenbereich von 28 bis 94 nm waren Minderungen in den Emissionen durch die Beimischung von RME zu erkennen.

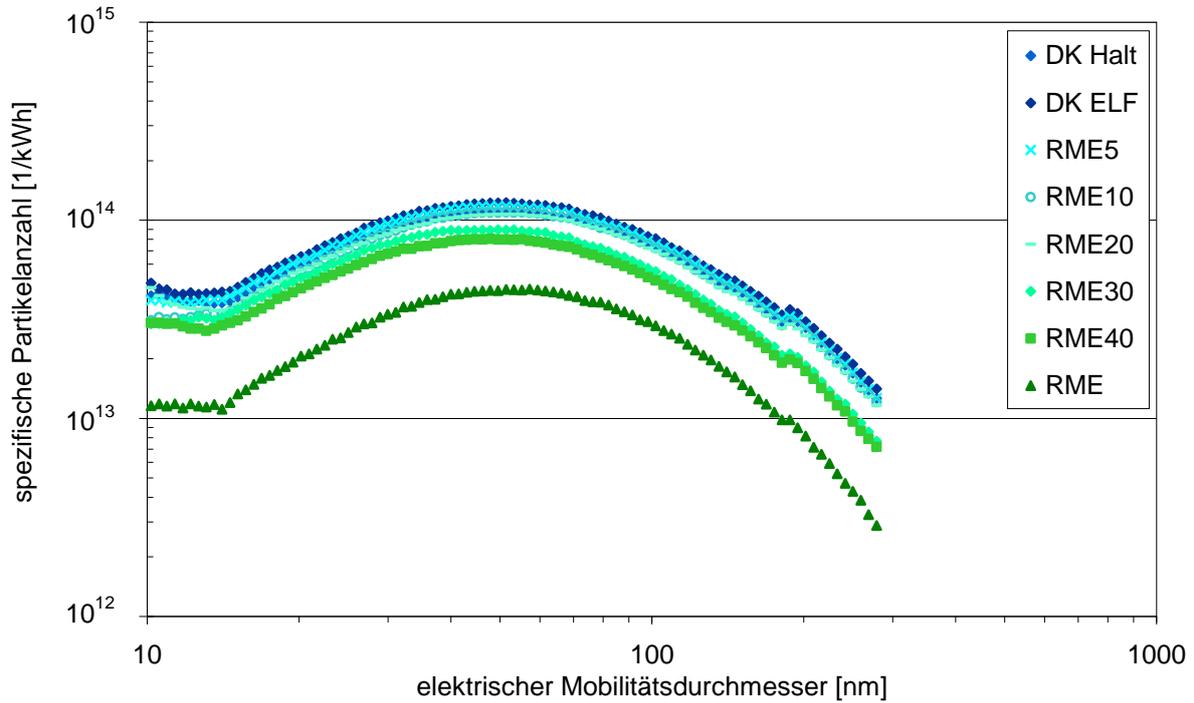


Abbildung 5-27: Partikelgrößenverteilung von RME-Blends, RME sowie zweier DK (SMPS, D0836, ESC-Test)

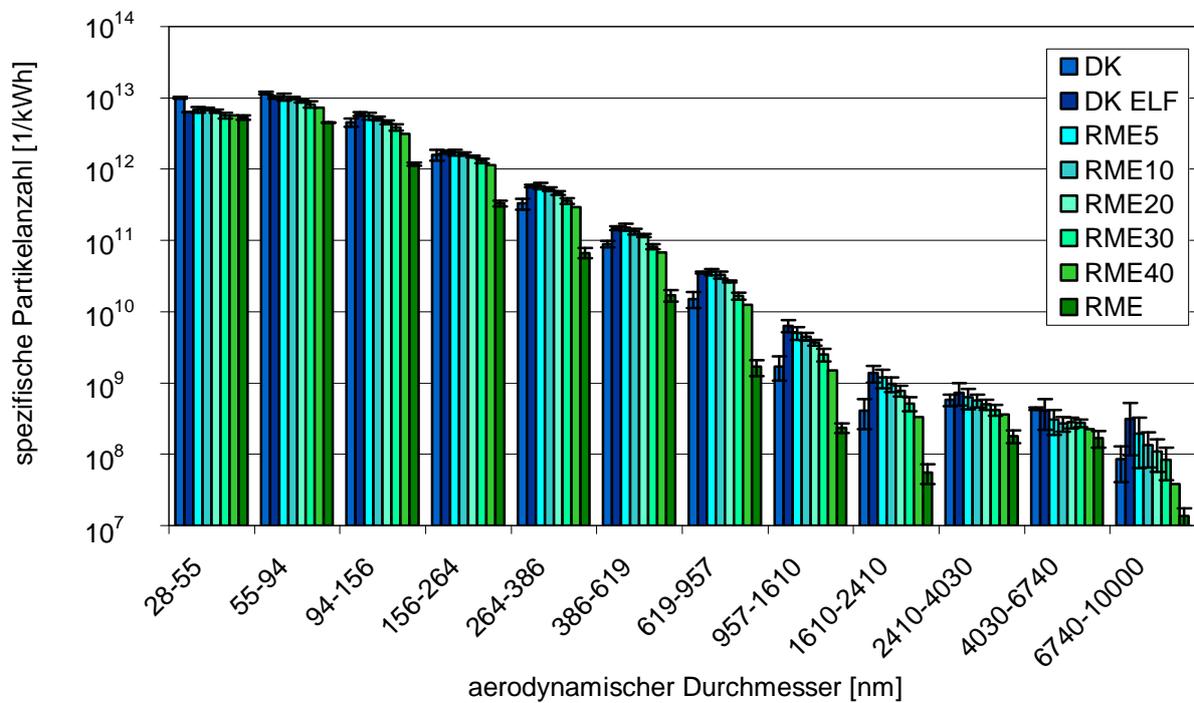


Abbildung 5-28: Partikelgrößenverteilung von RME-Blends, RME sowie zweier DK (ELPI, D0836, ESC-Test). Für RME40 wurden zwei Messwerte berücksichtigt.

Im ETC-Test ergaben sich für RME ebenfalls über den gesamten Partikelgrößenbereich Vorteile gegenüber den fossilen Dieselkraftstoffen sowie den untersuchten Mischungen (Abbildung 5-29). Die spezifischen Partikelanzahlen lagen um Faktor 10 über den Messungen im ESC-Test (Abbildung 5-28). Für die fünf Mischungen zeigten sich ähnliche Tendenzen wie im ESC-Test, mit für Blends mit geringerem RME-Anteil zum Teil erhöhten Emissionen im Vergleich zu den Reinkraftstoffen ab der Größenklasse 94 bis 156 nm. Bei DK ELF wurden im Partikelgrößenbereich von 28 bis 94 nm niedrigere Emissionen im Vergleich zum Haltermann-Kraftstoff erhalten, sonst lagen die Emissionen darüber.

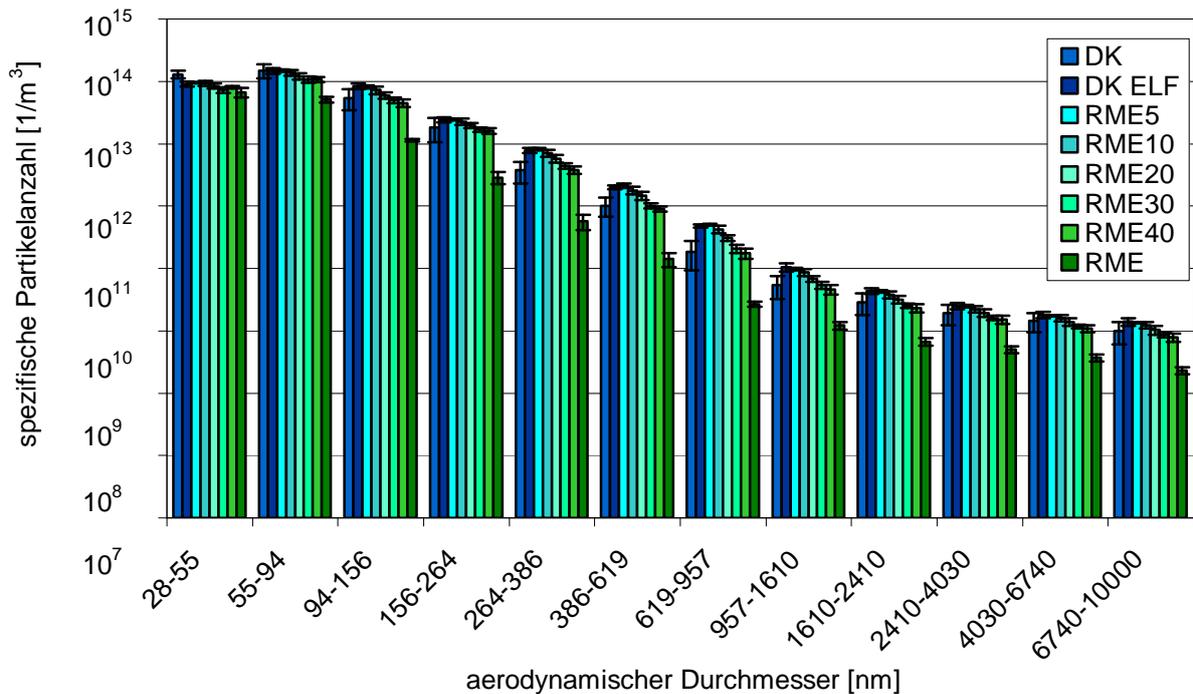


Abbildung 5-29: Partikelgrößenverteilung von RME-Blends, RME sowie zweier DK (ELPI, D0836, ETC-Test)

### 5.2.3.3 PAK

Die PAK-Messungen mussten aus Projektgründen in zwei Teilen erfolgen. Da die der zweiten Messreihe zugrunde liegende Kalibrierreihe relativ große Werte für die untere Bestimmungsgrenze vorgab, konnten nur die PAK im Retentionszeitbereich Flu bis Pyr diskutiert werden (Abbildung 5-30). Angegeben sind die Werte ohne Berücksichtigung der internen Standardisierung.

Aus den Ergebnissen waren zwischen den Blendkraftstoffen keine eindeutigen Unterschiede abzuleiten. Maxima ergaben sich bei RME10 (Flu), RME20 (Phe, Ant) oder bei RME40 (Fla, Pyr). Signifikant war dagegen die Abnahme der Emissionen bei Einsatz von RME. Eine Bearbeitung der Kondensatproben wurde in dieser Messreihe nicht durchgeführt.

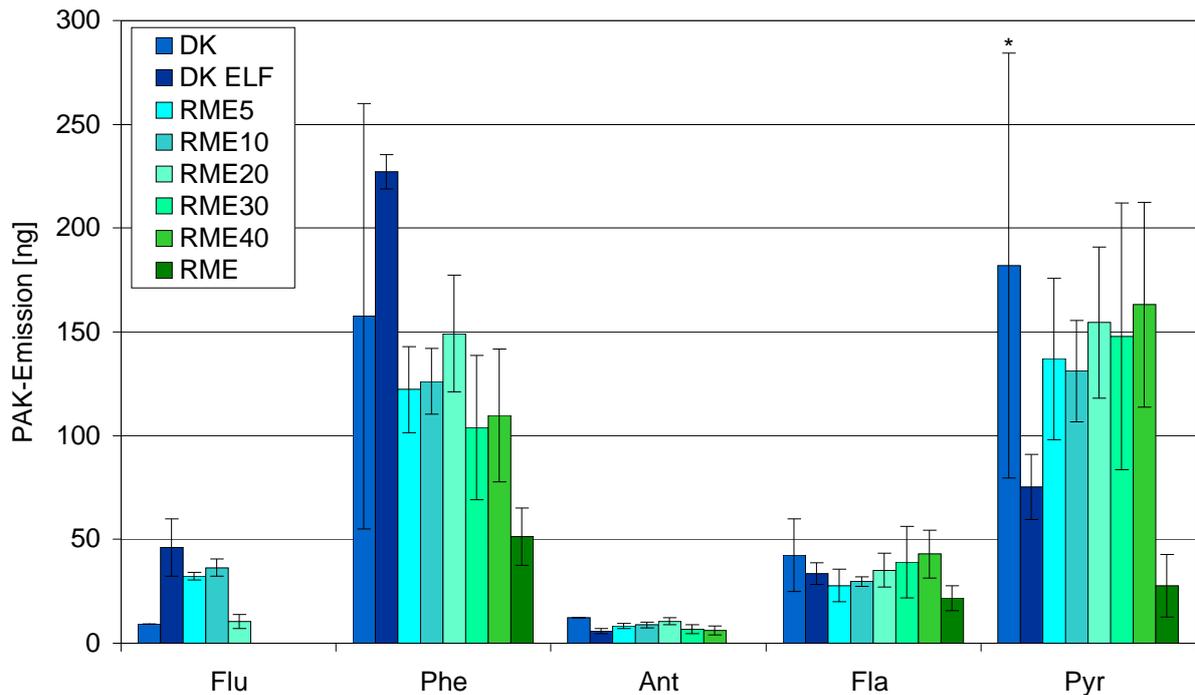


Abbildung 5-30: PAK-Emissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (Filterproben, D0836, ETC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

#### 5.2.3.4 Mutagenität

Eine Bestimmung der erbgutverändernden Wirkung wurde in dieser Messreihen nur für die Partikulatphase mit dem Stamm TA 98 durchgeführt (Abbildung 5-31), wobei als Test wie bei den PAK-Messungen der ETC verwendet wurde. Es ergab sich ein nicht linearer Effekt mit Maxima bei RME20 und RME mit gleicher Tendenz wie aus Messungen mit SME (Abbildung 5-21). Die Werte mit und ohne metabolische Aktivierung von RME20 stiegen signifikant gegenüber den DK-Kraftstoffen sowie RME5 und RME40. Für RME10 als Blend-Kraftstoff mit einem mittelfristig angestrebten Biogenitätsanteil wurde dagegen kein signifikanter Anstieg des mutagenen Potenzials im Vergleich zu DK bestimmt. Die niedrigsten Werte wurden bei Verwendung von DK ELF erhalten. Die für RME untypisch erhöhte Mutagenität könnte durch Bauarbeiten am Nachbargebäude verursacht worden sein. Bei der Bestimmung der PM-Emissionen (siehe Abbildung 5-24) war eine sonst für RME nicht beobachtete stark erhöhte Partikelmasse gemessen worden.

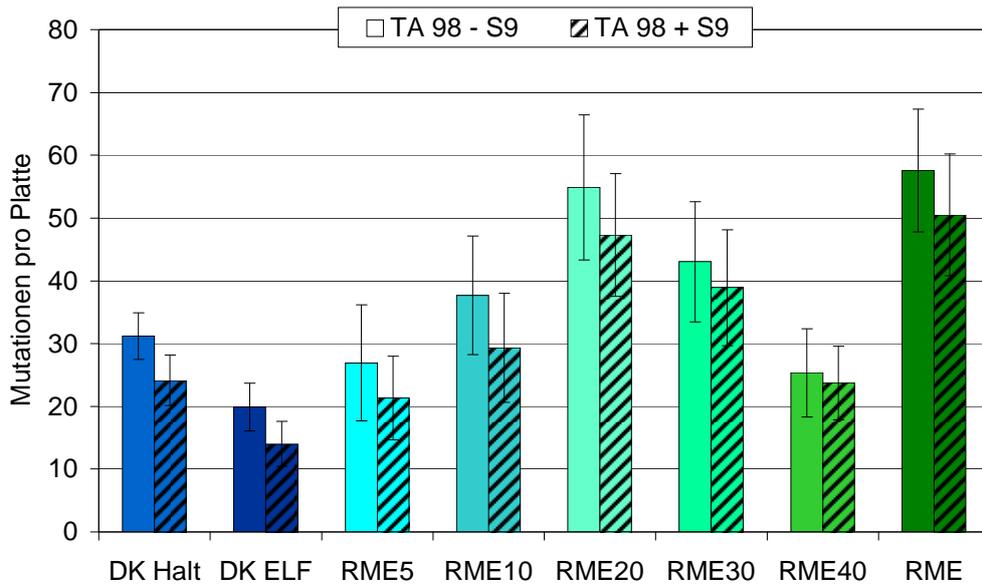


Abbildung 5-31: Mutagenität des Partikulats von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836, ETC-Test). Bestimmungen der Kondensatproben sowie für den Stamm TA 100 wurden im Rahmen dieser Messreihe nicht durchgeführt. Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

### 5.3 Messungen mit rohem/destilliertem LME

Leinölmethylester (LME) besteht im Bereich C12 bis C24 aus einem Fettsäuremuster mit etwa 90 Prozent ungesättigten Kohlenwasserstoffen, darunter zu etwa 47 Prozent (vgl. Anhang, Tabelle 8-1) aus Linolensäuremethylester (18:3). Die Reaktivität mehrfach ungesättigter Fettsäureester liegt insbesondere auf bis-allylischen Positionen begründet, an denen ein oxidativer Angriff energetisch bevorzugt durch Spaltung einer C-H-Bindung erfolgt. LME eignet sich daher als Modellkraftstoff, um den Einfluss ungesättigter Verbindungen auf das dieselmotorische Verbrennungsverhalten zu charakterisieren.

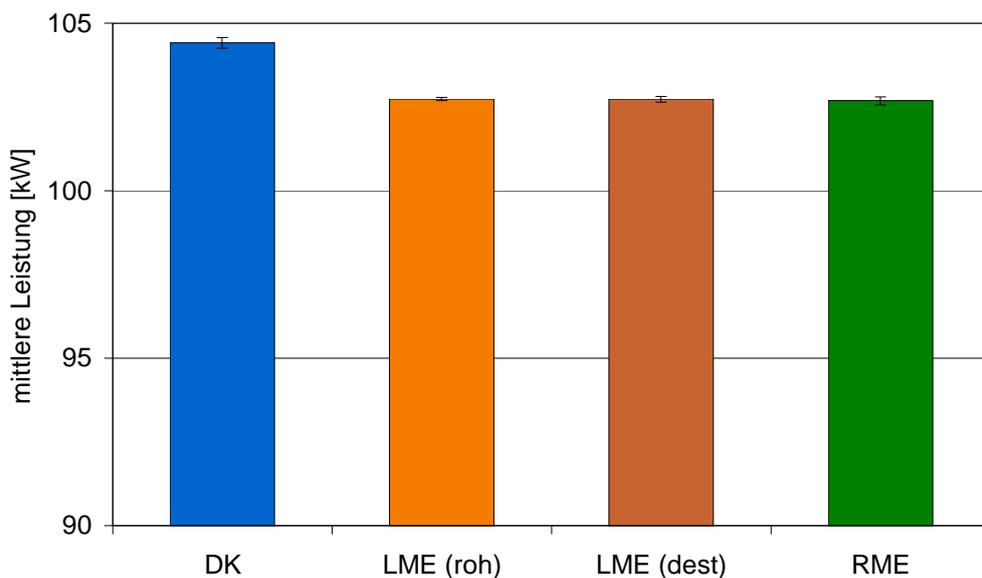


Abbildung 5-32: Mittlere Leistung von LME-Chargen, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Der in dieser Messreihe verwendete LME wurde in zwei verschiedenen Modifikationen untersucht, die von der Firma ASG hergestellt wurden. LME (roh) bezeichnet einen Kraftstoff, der direkt der Produktion entnommen wurde, während LME (dest) nach der Produktion destillativ aufgereinigt wurde. Wesentliche Unterschiede zwischen den beiden LME-Kraftstoffen ergaben sich nach der Destillation durch eine Verringerung der kinematischen Viskosität (3,378 vs. 3,898 mm<sup>2</sup>/s), des Schwefelgehalts (1,1 vs. 4,9 mg/kg), der Oxidationsstabilität (< 0,5 Stunden vs. 1,5 Stunden) sowie der Entfernung von Produkten des Umesterungsprozesses (vgl. Anhang, Tabelle 8-1). Dies führte zu einer Erhöhung des Flammpunktes (186,5 vs. 162,5 °C). Die Iodzahl wurde für beide Kraftstoffe mit 175 g Iod/100 g angegeben und lag damit deutlich über dem Wert von RME (113 g Iod/100 g).

Hinsichtlich der Leistung (Abbildung 5-32) ergaben sich nur minimale Unterschiede sowohl der LME-Kraftstoffe untereinander als auch im Vergleich zu RME. Deutlich waren die Leistungsverluste gegenüber DK. Im Betriebspunkt 10 mit maximalem Drehmoment lagen die Einbußen der drei FAME-Kraftstoffe bei 6 kW.

### 5.3.1 Limitierte Emissionen

Die limitierten Emissionen (Abbildung 5-33) zeigten mit Ausnahme der spezifischen HC-Emissionen eine signifikante Verschlechterung bei Einsatz der LME-Chargen im Vergleich zu RME. Der NO<sub>x</sub>-Grenzwert wurde nur durch DK eingehalten. Die anderen Grenzwerte wurden dagegen von allen Kraftstoffen deutlich unterschritten. Bei den CO- und HC-Emissionen zeigten sich Vorteile für die FAME-Kraftstoffe, der DK-Wert wurde in etwa halbiert.

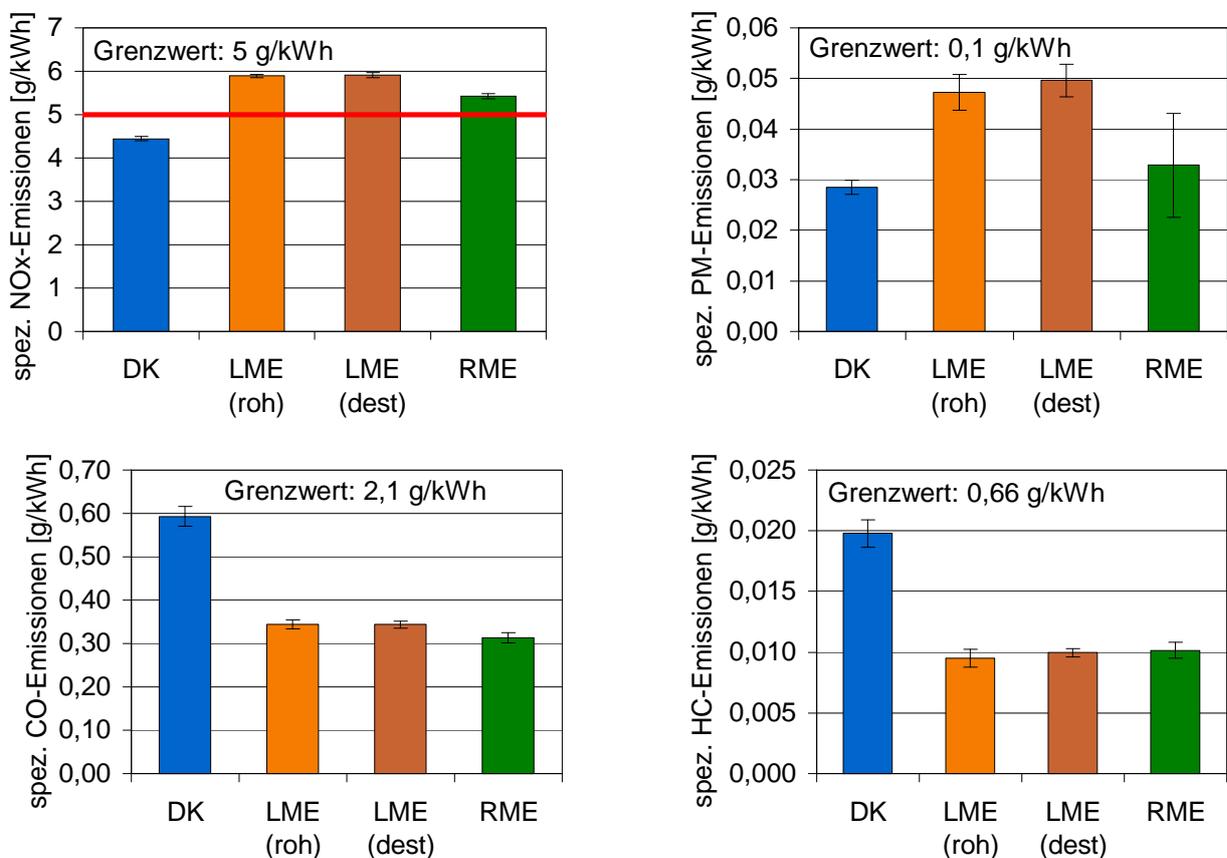


Abbildung 5-33: Emissionen limitierter Komponenten von LME-Chargen, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.3.2 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS-System, zeigt Abbildung 5-34. Während für LME (dest) mit Ausnahme des Bereichs unter 20 nm eine große Ähnlichkeit zur RME-Kurve ermittelt wurde, zeigte sich für LME (roh) ein deutlich abweichender Verlauf. Im Bereich um 10 nm war die Partikelanzahl für LME (roh) gegenüber RME um den Faktor 100 erhöht, während sie ab 25 nm deutlich unterhalb des RME-Verlaufs lag und sich bei Partikeldurchmessern oberhalb von 100 nm kaum von RME und LME (dest) unterschied.

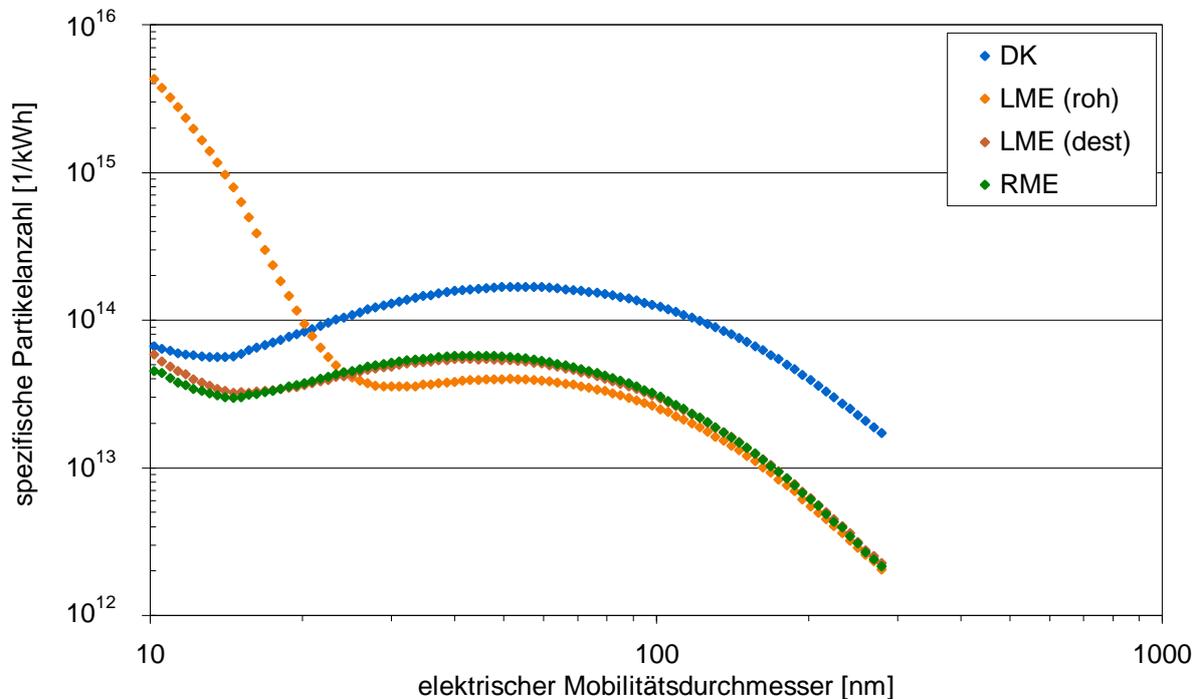


Abbildung 5-34: Partikelgrößenverteilung von LME-Chargen, RME sowie DK (SMPS, OM 906 LA, ESC-Test)

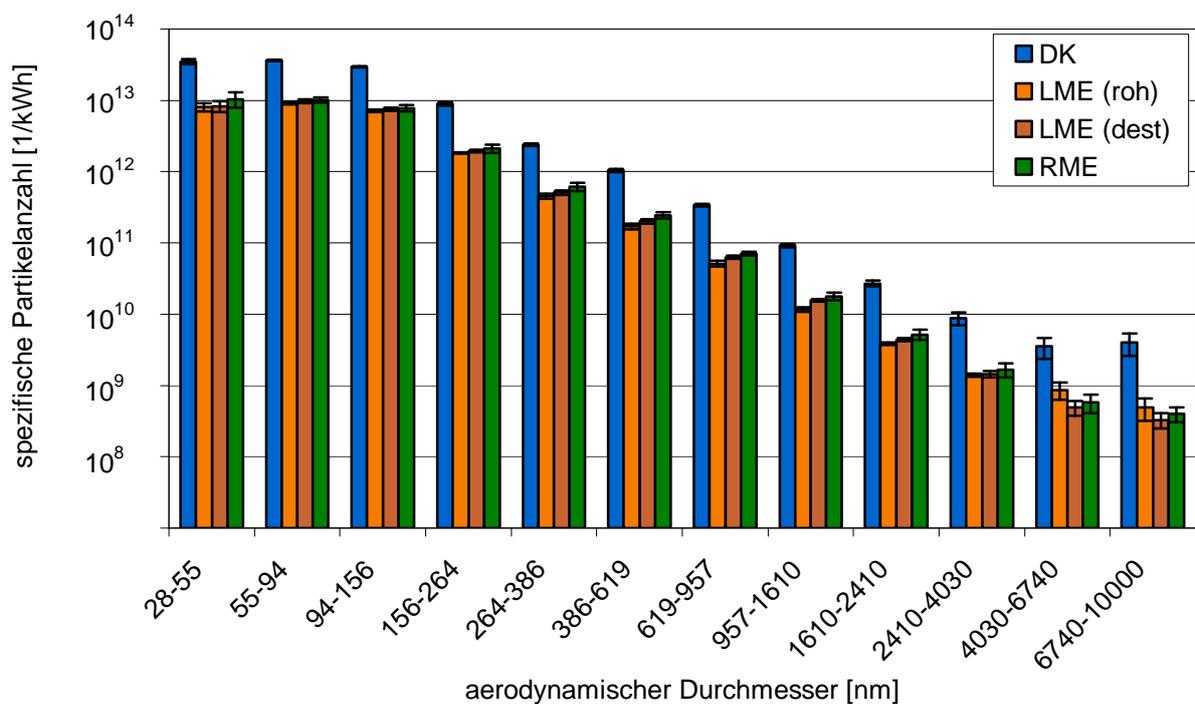


Abbildung 5-35: Partikelgrößenverteilung von LME-Chargen, RME sowie DK (ELPI, OM 906 LA, ESC-Test)

Offensichtlich enthielt der Roh-LME Substanzen, die die dieselmotorische Verbrennung hinsichtlich der Partikelbildung verschlechterten und durch den Destillationsprozess bei LME (dest) entfernt wurden. Die Substanzen wurden trotz Nutzung einer beheizten Verdünnung im SMPS detektiert (Kapitel 4.4.2.1, Unterpunkt SMPS).

Die Partikelgrößenverteilung aus den ELPI-Untersuchungen ist in Abbildung 5-35 dargestellt. In Übereinstimmung mit den SMPS-Messungen ergaben sich nur geringe Unterschiede zwischen den FAME-Kraftstoffen, da der ELPI Partikel erst ab einem Durchmesser von 28 nm bestimmt und somit die in Abbildung 5-34 dargestellte erhöhte Partikelemission nicht bestätigen konnte. Die Werte für LME (roh) waren bis auf den Bereich ab 4030 nm durchweg geringer als für LME (dest). Die Tendenz der gesetzlich limitierten Partikelmasse (Abbildung 5-33) wurde nicht bestätigt, denn DK und RME zeigten generell höhere Emissionen als LME (dest).

### 5.3.3 Carbonyle

Die Carbonylemissionen in Abbildung 5-36 zeigen keine eindeutige Tendenz. Die Emissionen der LME-Chargen lagen teilweise signifikant unter den DK-Werten, so dass eine generelle Erhöhung bei Einsatz dieser Kraftstoffe ausgeschlossen werden konnte. Peaküberlagerungen, unter anderem durch das nicht berücksichtigte Aceton, das trotz kategorischem Ausschluss im Labor in großen Mengen nachgewiesen wurde, erschwerten die Auswertung für Acrolein und Propionaldehyd.

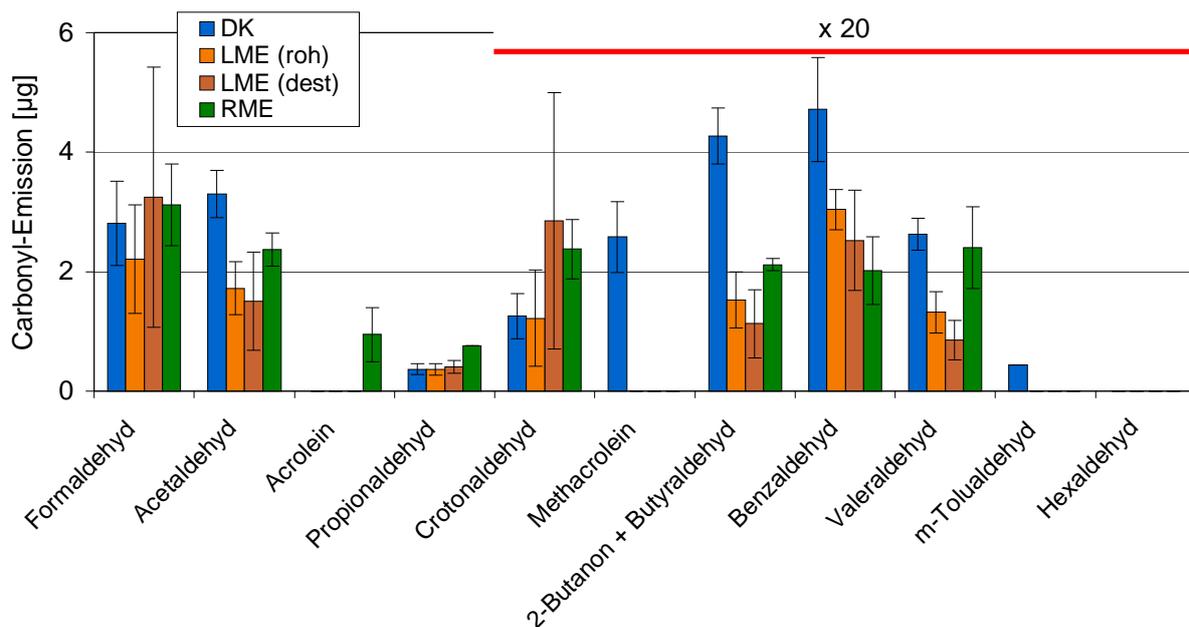


Abbildung 5-36: Carbonylemissionen von LME-Chargen, RME sowie DK (OM 906 LA). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen.

### 5.3.4 PAK

Abbildung 5-37 stellt die PAK-Emissionen der Filterproben dar. Da es infolge einer Umstellung des Injektionsvolumens wahrscheinlich zu einer irrtümlichen, nicht bestimmaren Mehrzugabe an internem Standard kam, erfolgte die Auswertung ohne Berücksichtigung der internen Standardisierung.

Für DK stachen die Hauptkomponenten Phe und Pyr heraus, während im Bereich ab BaA die Emissionen der LME-Chargen signifikant über denen aus Betrieb mit RME und meist auch mit DK lagen. Die Unterschiede zwischen LME (roh) und LME (dest) waren nicht signifikant.

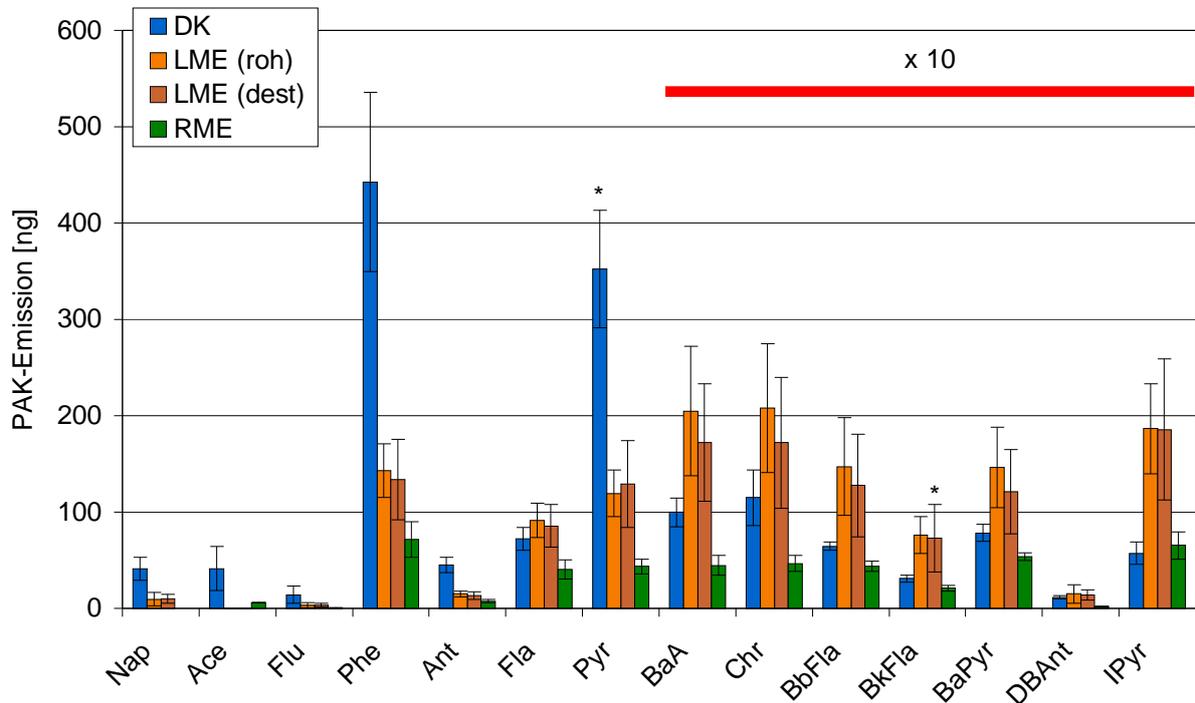


Abbildung 5-37: PAK-Emissionen von LME-Chargen, RME sowie DK (Filterproben, OM 906 LA, ESC). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

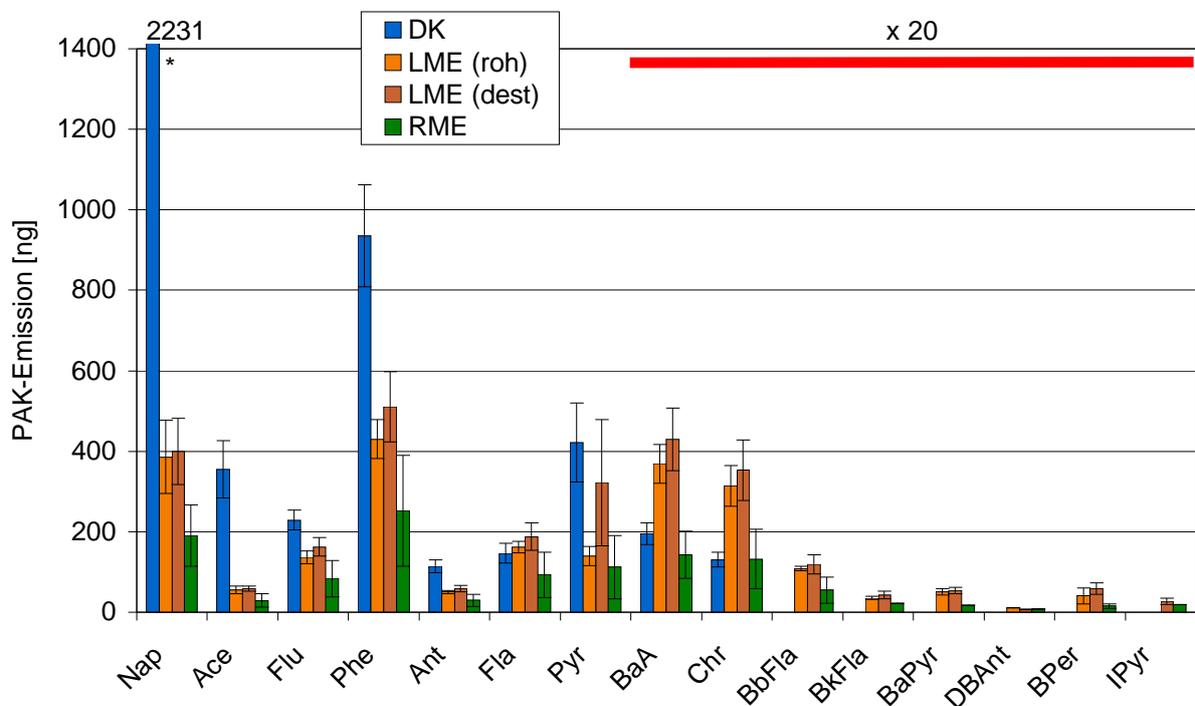


Abbildung 5-38: PAK-Emissionen von LME-Chargen, RME sowie DK (Kondensatproben, OM 906 LA, ESC). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

Die Kondensatproben (Abbildung 5-38) unter Berücksichtigung der internen Standardisierung zeigten hohe Nap- und Phe-Emissionen für die DK-Proben. Im Bereich ab BaA ergaben sich geringe PAK-Emissionen unterhalb von 20 ng. Ab BbFla wurden nur noch für die FAME-Kraftstoffe Emissionen nachgewiesen. Die Werte der LME-Chargen ähnelten sich, wobei sich mit Ausnahme von Pyr erneut keine signifikanten Unterschiede ergaben. Die Mittelwerte von LME (roh) waren in den Kondensatproben durchgängig niedriger als für LME (dest), so dass sich eine Umkehrung der Verhältnisse zu Abbildung 5-37 ergab. Insgesamt waren die Kondensatproben für den Retentionsbereich Nap bis Pyr hinsichtlich der detektierten Massen bedeutsamer, für den restlichen Bereich galt dies für die Partikulatproben.

Somit kann festgehalten werden, dass sich die beiden LME-Chargen nicht signifikant unterschieden und damit die ungünstigen Werte im Ultrafeinpartikelbereich um 10 nm (SMPS, Abbildung 5-34) keinen negativen Einfluss auf die PAK-Emissionen hatten. Für PAK wie BaPyr, die für eine Bewertung der erbgutverändernden Wirkung relevant sind, zeigten die LME-Chargen signifikant erhöhte Emissionen gegenüber RME sowie DK.

### 5.3.5 Mutagenität

Die Mutationen der Teststämme TA 98 und TA 100 im Testzyklus ESC mit und ohne metabolische Aktivierung zeigt Abbildung 5-39.

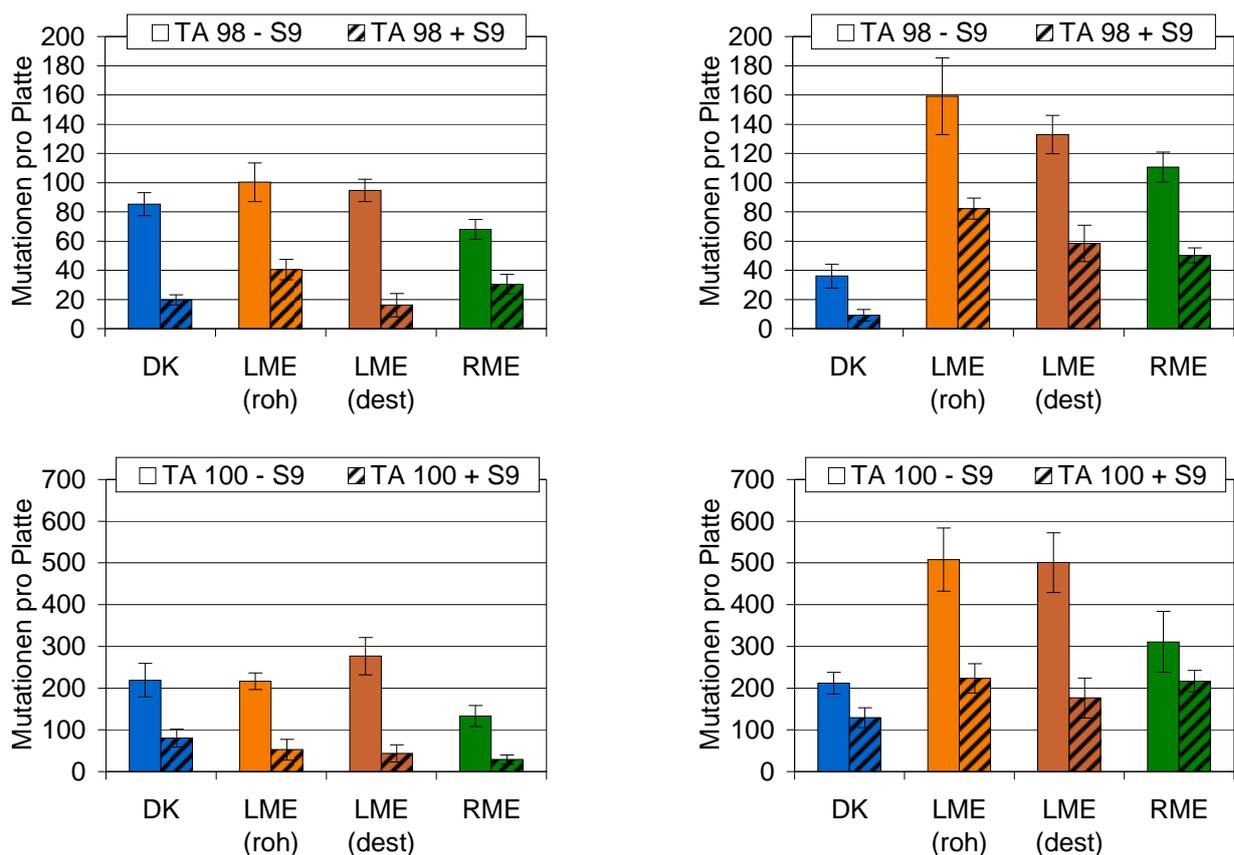


Abbildung 5-39: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) bei LME-Chargen, RME sowie DK bei den Teststämmen TA 98 und TA 100 (OM 906 LA, ESC). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (-S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+S9) wieder.

In dieser Messreihe wurden bei den FAME im Kondensat mehr Mutationen pro Platte als im Partikulat nachgewiesen. Ein Grund hierfür könnte eine höhere Abscheidungsrate von Partikeln an der Kühlapparatur sein, so dass diese nach Abspülen mit Methanol in das Kondensat übergingen. Hierauf deutete auch die Sichtprobe hin, nach der die FAME-Proben in deutlich größerem Ausmaß Rußpartikel aufwiesen als DK. Mit Ausnahme des TA 100-Stammes (Partikulat) ergaben sich die Höchstwerte für LME (roh), wobei die Unterschiede zu LME (dest) meist nicht signifikant waren. In Summe war die Mutationsrate für RME höher als für DK, wobei sich die Mutationen im Kondensat deutlicher unterschieden.

## 5.4 B7-Blends mit Additiven

In dieser Messreihe wurde untersucht, welchen Einfluss die Zugabe von verschiedenen Additiven auf eine marktrelevante B7-Biodieselmischung ausübt. Dazu wurde RME im angegebenen Verhältnis (Volumenprozent) mit Referenz-DK gemischt. Die B7-Charge wurde in drei Teile geteilt. Neben einer unadditivierten Mischung wurden einem Anteil drei Volumenprozent hydriertes Pflanzenöl (Hydrogenated Vegetable Oil, HVO) zugegeben. Dem dritten B7-Teil wurden zusätzlich 2 Prozent Ethanol sowie 2 Prozent *n*-Butanol beigegeben. Diese Alkohole konnten in Vorversuchen zu Alterungsprozessen von Biodieselmischungen auftretende Oligomere lösen und damit eine Homogenisierung des Biodieselanteils bewirken. Einer Kraftstofffilterverstopfung durch Sedimente kann hierdurch entgegengewirkt werden. Darüber hinaus sind diese Alkohole aus nachwachsenden Rohstoffen in großen Mengen produzierbar und in großen Volumenbereichen gut mit RME und DK mischbar (Munack et al., 2009).

Für die Leistung (Abbildung 5-40) ergaben sich bei B7 und B7HVO nur leichte Verringerungen gegenüber DK, während die Zugabe der beiden Alkohole deutlichere Leistungseinbußen hervorrief. Im Betriebspunkt 10 mit maximalem Drehmoment war ein Unterschied von 5 kW zwischen DK und B7E2B2 festzustellen.

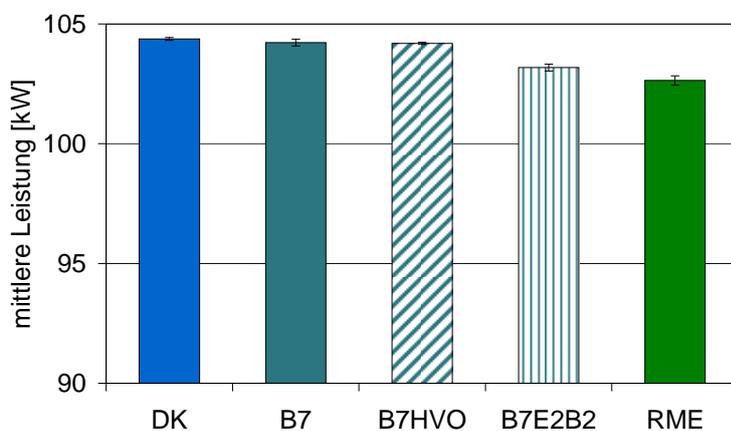


Abbildung 5-40: Mittlere Leistung von B7-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.4.1 Limitierte Emissionen

Die limitierten Emissionen (Abbildung 5-41) zeigten zum Teil signifikante Abweichungen zwischen den B7-Kraftstoffen. Der Stickoxidgrenzwert wurde von allen Kraftstoffen mit Ausnahme von RME deutlich unterschritten. Für NO<sub>x</sub>- und PM-Emissionen ergaben sich die geringsten Werte der B7-Kraftstoffe für B7E2B2 trotz geringerer Leistung, wobei die Reduzierung der PM gegenüber B7 etwa 15 Prozent, gegenüber DK sogar 23 Prozent betrug. Die Emissionen von HC sowie CO lagen deutlich unterhalb der jeweiligen Grenzwerte. In beiden Fällen hatte die Zu-

mischung der Alkohole einen positiven Effekt im Vergleich zur B7-Mischung, wobei die HC-Werte von B7HVO noch geringer waren.

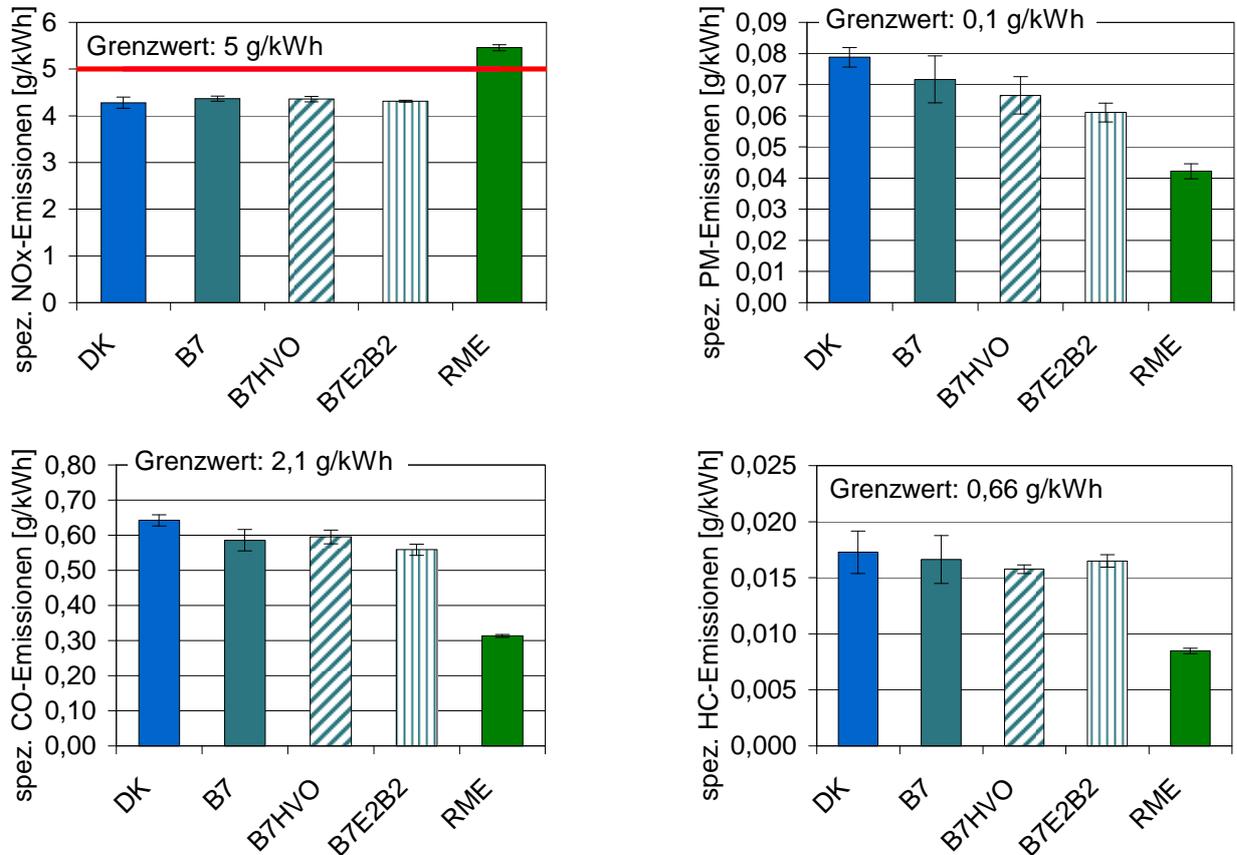


Abbildung 5-41: Emissionen limitierter Komponenten von B7-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.4.2 Partikelgrößenverteilung

Für die mit dem SMPS-System gemessene Partikelgrößenverteilung (Abbildung 5-42) ergaben sich sehr geringe Unterschiede zwischen den einzelnen B7-Kraftstoffen sowie DK. Leichte Vorteile über den gesamten Verlauf zeigte B7E2B2, so dass hiermit die Tendenz aus der Bestimmung der gesetzlich limitierten Partikelmasse bestätigt wurde.

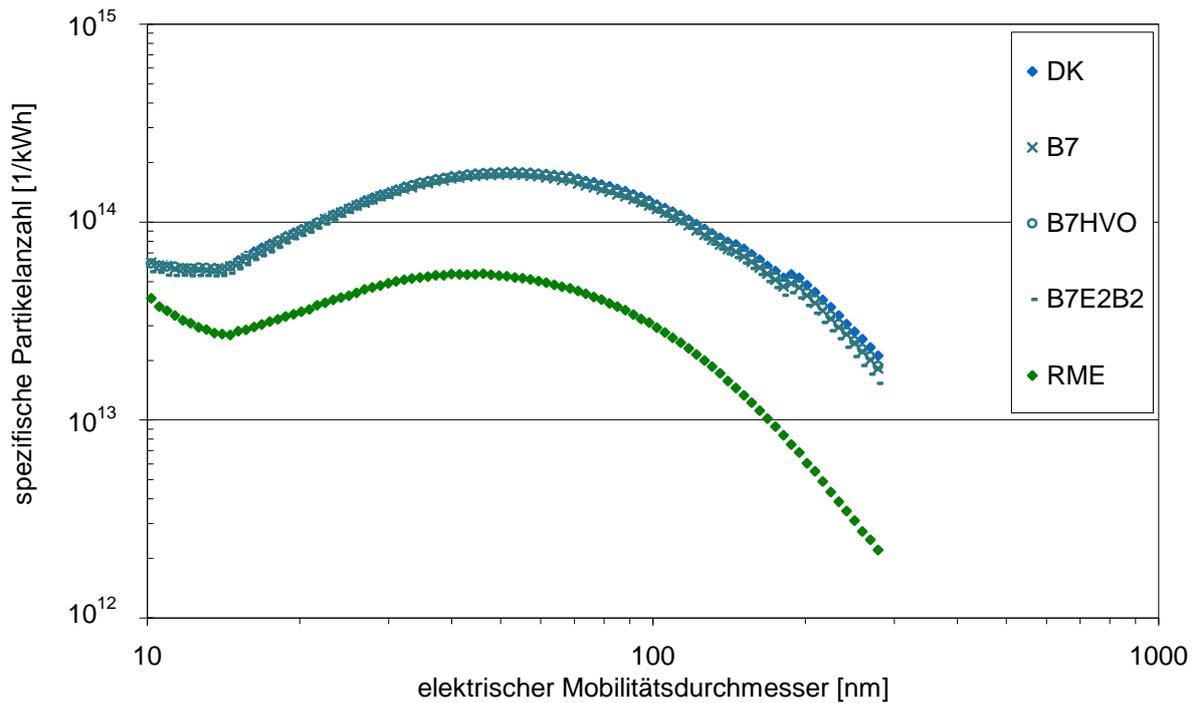


Abbildung 5-42: Partikelgrößenverteilung von B7-Blends, RME sowie DK (SMPS, OM 906 LA, ESC-Test)

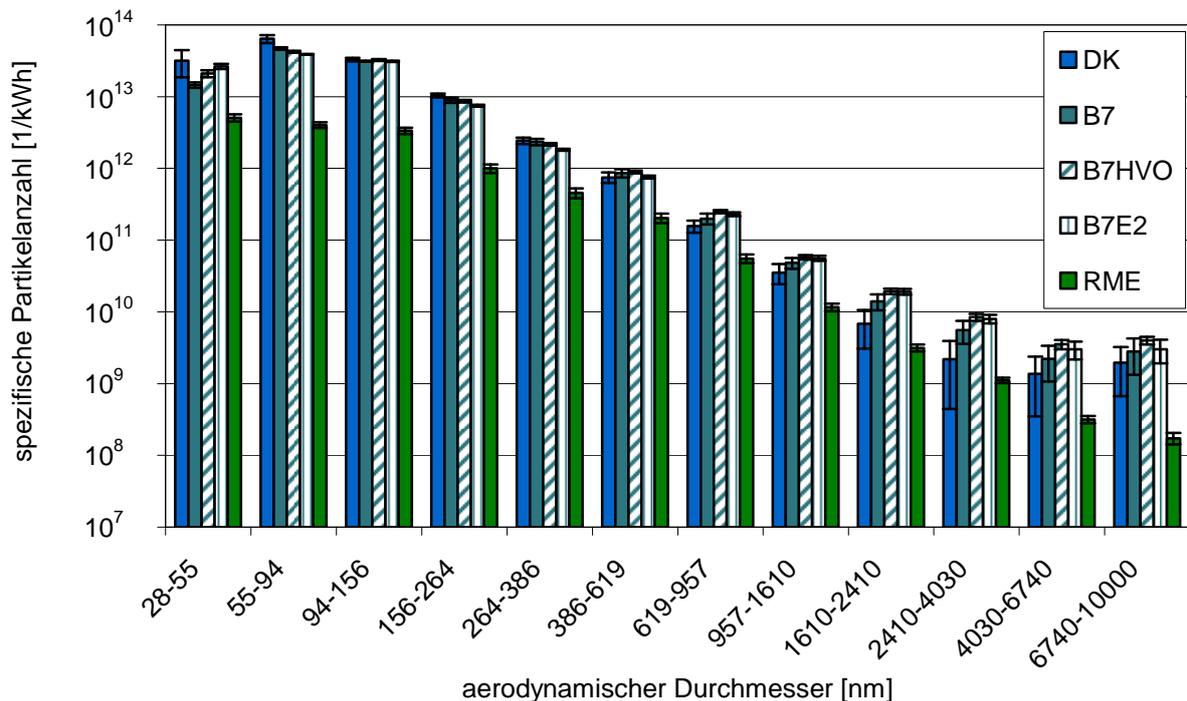


Abbildung 5-43: Partikelgrößenverteilung von B7-Blends, RME sowie DK (ELPI, OM 906 LA, ESC-Test)

Deutlich differenzierter zeigten sich die Ergebnisse bei den Bestimmungen mit dem ELPI (Abbildung 5-43). Im Partikelbereich 28-55 nm wurde die spezifische Partikelanzahl nach Zusatz der Additive gegenüber B7 deutlich erhöht. In Bereichen bis 619 nm waren dagegen zum Teil Vorteile für die additivierten Kraftstoffe festzustellen, während die Anzahl bei Partikeln größer 619 nm deutlich anstieg. Ab dem Bereich 386-619 nm stieg zudem die Partikelanzahl der B7-Kraftstoffe über das DK-Niveau. In allen Größenklassenbereichen wurde die niedrigste

Partikelanzahl mit RME erhalten, so dass die Ergebnisse für RME aus der Untersuchung mittels SMPS bestätigt wurden.

### 5.4.3 Carbonyle

Analog zu den Auswertungen in Kapitel 5.3.3 war wegen Peaküberlagerungen durch das nicht berücksichtigte Aceton eine Bestimmung der Substanzen Acrolein und Propionaldehyd erschwert. Die in Abbildung 5-44 dargestellten Carbonylemissionen zeigen, dass Formaldehyd als Hauptkomponente emittiert wurde. Die einzelnen Laufwerte für Formaldehyd unterschieden sich insbesondere für die B7-Kraftstoffe deutlich voneinander. Für B7E2B2 galt dies auch für die anderen Analyten. Während die ersten beiden Proben für B7E2B2 relativ geringe Emissionen aufwiesen, zeigten die Proben 3 und 4 hohe Emissionen. Zwischen B7 und B7HVO waren keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

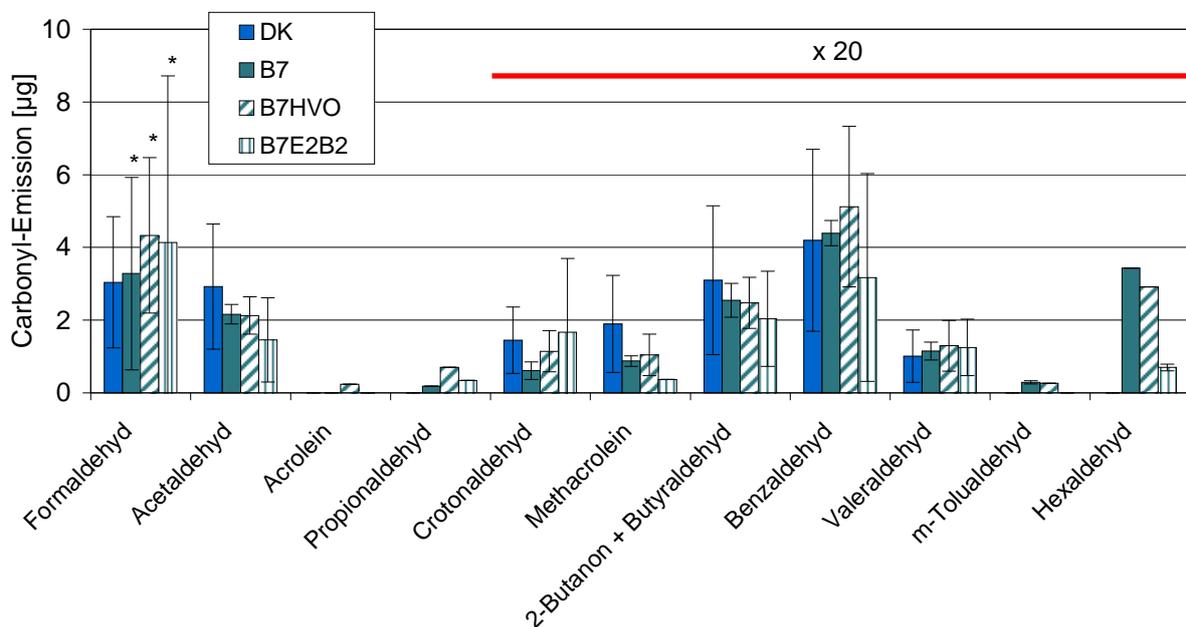


Abbildung 5-44: Carbonylemissionen von B7-Blends sowie DK (OM 906 LA). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

### 5.4.4 PAK

Die Emissionen der PAK (Filterproben) sind in Abbildung 5-45 zusammengefasst. Der Zusatz von HVO führte für die meisten PAK zu einer leichten Verminderung, der Zusatz der Alkohole Ethanol und *n*-Butanol bei B7E2B2 zu einer leichten Erhöhung der Emissionen. Meist lagen die Unterschiede im Bereich der Standardabweichung, so dass für die B7-Kraftstoffe keine eindeutigen Aussagen getroffen werden konnten. Insgesamt glich das PAK-Muster dieser Kraftstoffe erwartungsgemäß eher DK als RME, wobei die Emissionen von DK für einige PAK mit vier oder mehr Ringen übertroffen wurden.

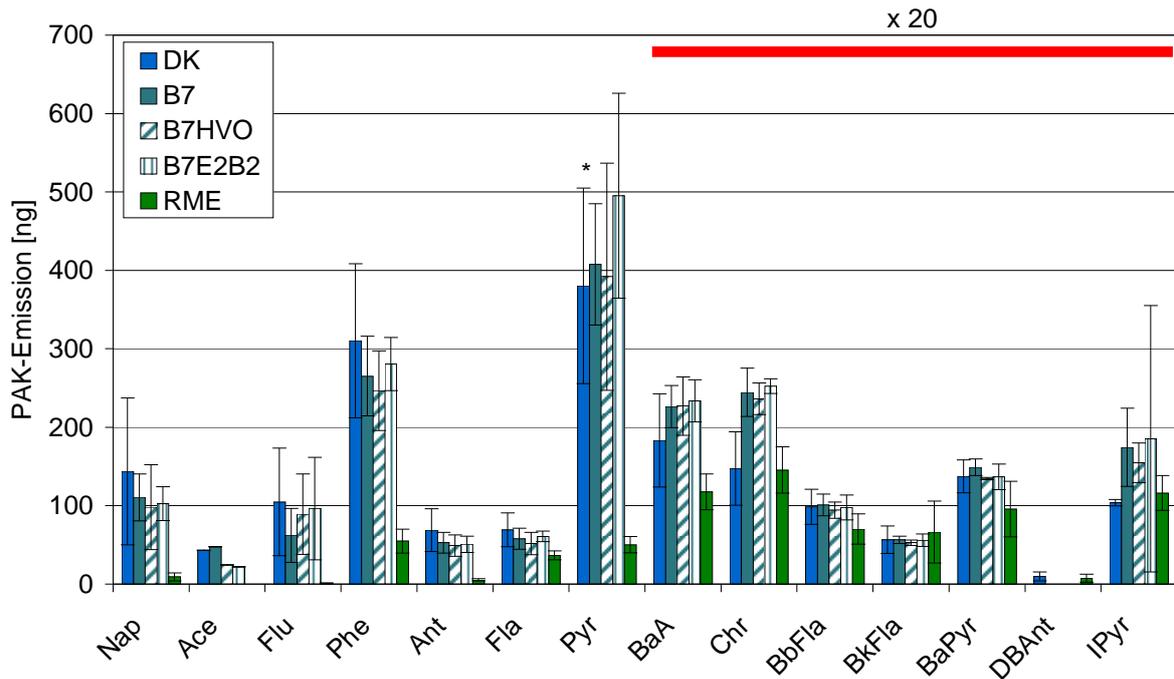


Abbildung 5-45: PAK-Emissionen von B7-Blends, RME sowie DK (Filterproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

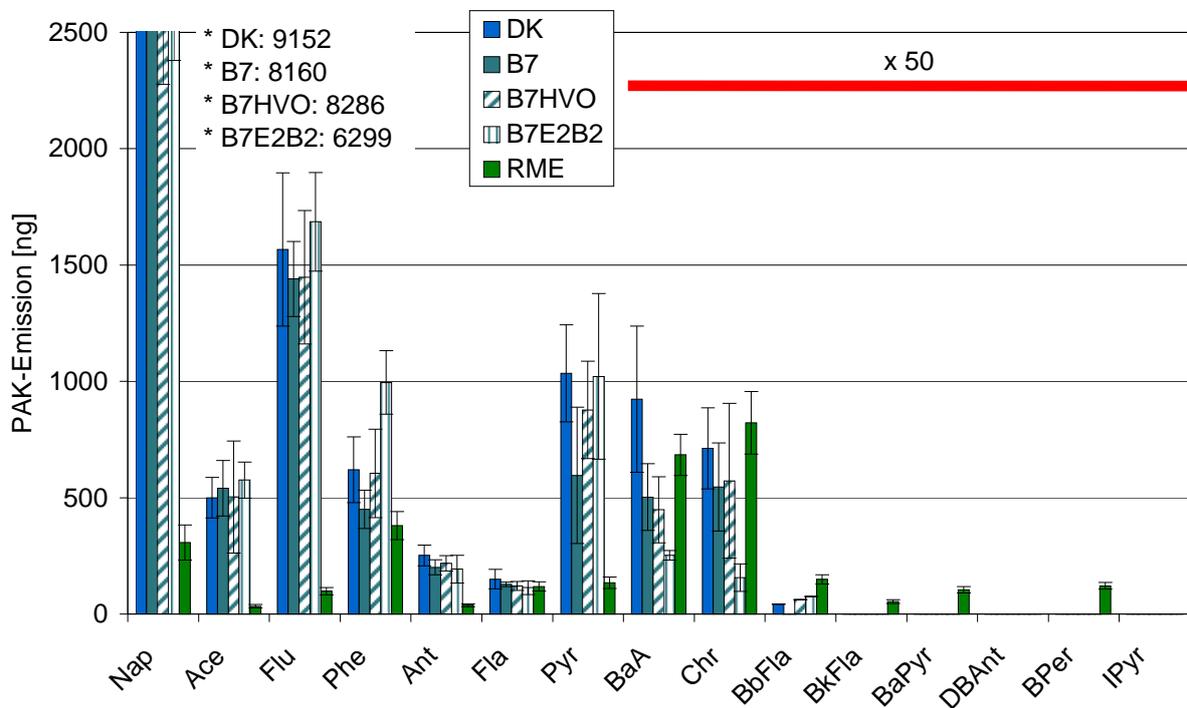


Abbildung 5-46: PAK-Emissionen von B7-Blends, RME sowie DK (Kondensatproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

Die PAK-Gehalte im Kondensat zeigt Abbildung 5-46. Im Retentionsbereich Nap bis Chr waren die Emissionen höher als in den Partikulatproben, nachfolgend eluierte PAK (BbFla bis IPyr) waren dagegen im Partikulat stärker vertreten. Im Kondensat traten ab BbFla im Wesentlichen nur sehr geringe RME-Emissionen unter 3 ng auf. Für alle Kraftstoffe mit DK-Anteil wurden sehr hohe Emissionen an Nap nachgewiesen. Bei den B7-Kraftstoffen wurde untereinander keine eindeutige Tendenz festgestellt, wobei die deutlichsten Unterschiede zwischen B7 und B7E2B2 auftraten (Phe, BaA, Chr).

### 5.4.5 Mutagenität

In Abbildung 5-47 ist die Mutagenität für den Teststamm TA 98 dargestellt. Messungen für den Teststamm TA 100 waren nicht signifikant erhöht und wurden daher nicht abgebildet. RME wurde in dieser Messreihe nicht untersucht.

Im Partikulat trat bei B7 eine signifikante Erhöhung der Mutationen pro Platte gegenüber DK auf (Werte ohne metabolische Aktivierung), während die Mutationsrate bei Verwendung der Additivkraftstoffe leicht zurückging. Im Kondensat kam es zu höheren Mutationsraten aller B7-Kraftstoffe gegenüber DK, wobei signifikante Unterschiede bei B7 und B7E2B2 mit metabolischer Aktivierung auftraten. Die Mutationsraten lagen im Vergleich zu den vorher beschriebenen Messreihen insgesamt auf geringem Niveau.

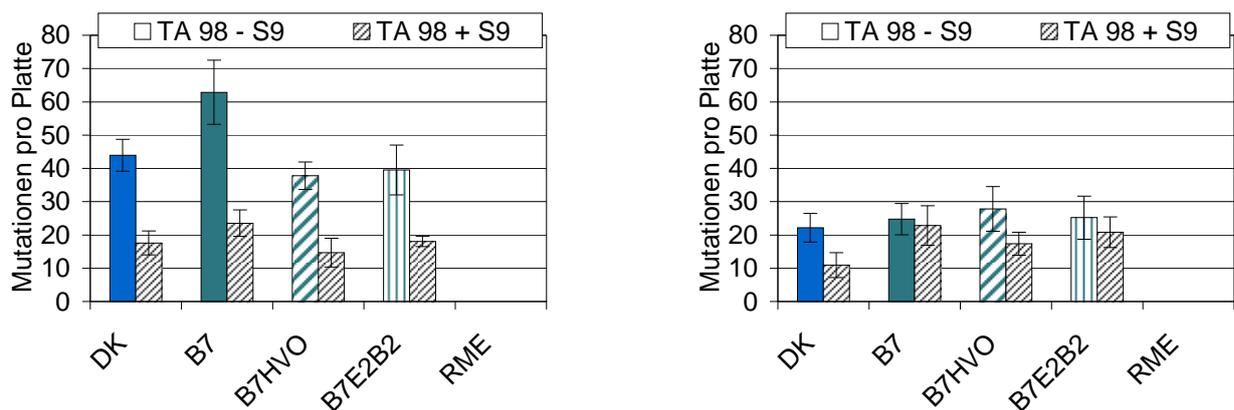


Abbildung 5-47: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von B7-Blends sowie DK beim Teststamm TA 98 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder. Die Ergebnisse der TA 100-Messungen waren nicht signifikant erhöht und wurden daher nicht abgebildet. RME wurde in dieser Messreihe nicht untersucht.

## 5.5 B20-Blends mit Additiven

Aus Voruntersuchungen war bekannt, dass B20-Blends aus DK und RME zu erhöhten Mutationsraten führen können (vgl. Kapitel 5.2.3.4). Es ergaben sich nicht lineare Effekte, die aus den Mutationsraten der Reinkraftstoffe nicht zu erwarten waren (Krahl et al., 2008). Des Weiteren ist bekannt, dass es bei Lagerung von B20- bzw. B30-Blends zu einer überproportional starken Sedimentbildung kommt (Fang und McCormick, 2006), die auch bei Verwendung von synthetischen Dieselkraftstoffen anstelle von mineralischem DK zu beobachten ist (Munack et al., 2009). Fang und McCormick indizierten die Sedimente als oxidative Abbauprodukte des Biodiesels, wobei sie Sojaölmethylester verwendeten. Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche

war es, durch Zusatz von Antioxidantien die Auswirkungen auf die Emissionen der Blendkraftstoffe zu untersuchen. Zur Verwendung kam zum einen BHT (3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol), das als Referenzsubstanz Eingang in Normen wie die DIN 51628 und EN 590 gefunden hat. Zum anderen wurde das Produkt BioStable™ 403E (Abkürzung im Bericht: BSE) der Firma Innospec Deutschland GmbH eingesetzt, das wie verschiedene andere Produkte die „No-Harm-Kriterien“ der AGQM erfüllt (AGQM, 2010). Hierzu werden Oxidationsstabilisatoren im Rahmen von vier unterschiedlichen Szenarien auf ihre relativen Wirksamkeiten gegenüber BHT sowie mögliche unerwünschte Wechselwirkungen mit dem Kraftstoff, dessen Additiven oder dem Motoröl untersucht.

Die Herstellung der Blends erfolgte gemäß Volumenprozentangabe, wobei den Kraftstoffen B20BSE und B20BHT nach Mischung ein Volumenprozent des jeweiligen Additivs zugesetzt wurde. Im Vergleich wurde neben DK und RME auch eine Mischung aus 80 Prozent Gas-to-Liquid-Kraftstoff und 20 Prozent RME untersucht.

Die ermittelte Leistung der sechs Kraftstoffe zeigt Abbildung 5-48. Zwischen den B20-Kraftstoffen waren keine Unterschiede festzustellen, während sich leichte Einbußen gegenüber DK ergaben. Besonders deutlich war die geringe mittlere Leistung bei Verwendung von B20GTL, die noch unterhalb der von RME lag. Im Betriebspunkt 10 mit maximalem Drehmoment war eine Verringerung von 9 kW gegenüber DK festzustellen.

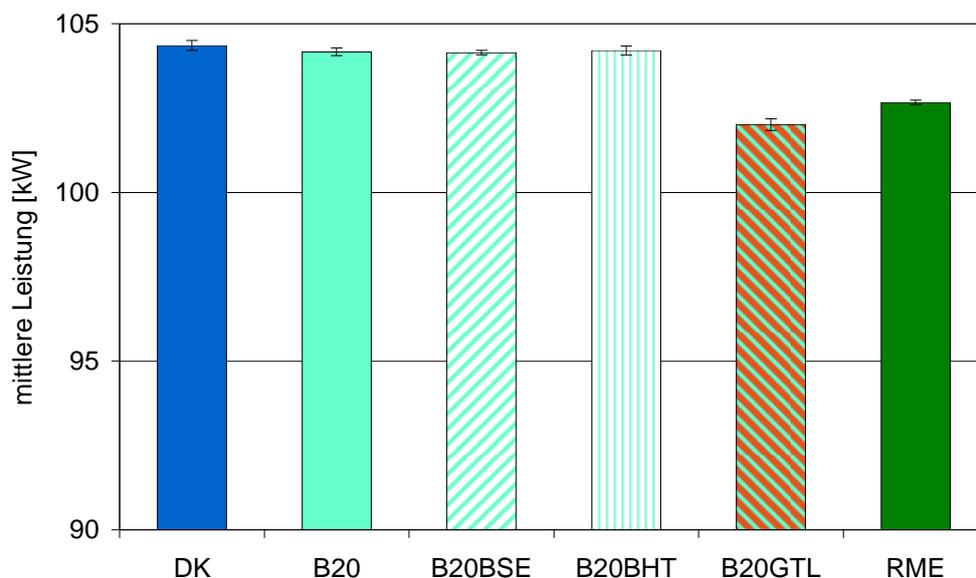


Abbildung 5-48: Ermittelte Leistung von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.5.1 Limitierte Emissionen

Wegen eines Fehlers bei der Datenaufzeichnung durch den Chemilumineszenzdetektor wurden nur Mittelwerte für die Stickoxidemissionen von B20BHT sowie DK bestimmt. Die Werte lagen mit 4,90 g/kWh bzw. 4,88 g/kWh unterhalb des Grenzwertes für Euro III (5 g/kWh).

Der Grenzwert der spezifischen PM-Emissionen wurde von allen Kraftstoffen unterschritten (Abbildung 5-49). Für die B20-Blends zeigte B20 die geringsten Emissionen, wegen der relativ großen Standardabweichung der Werte für B20 und B20BSE war die Erhöhung der PM-Emissionen durch Zusatz der Oxidationsstabilisatoren jedoch nicht signifikant. Während B20GTL keine signifikanten Unterschiede zu den B20-Kraftstoffen auf DK-Basis zeigte, war dies für die Absenkung der PM-Werte durch Einsatz von RME im Vergleich zu DK, B20BHT sowie B20GTL der Fall.

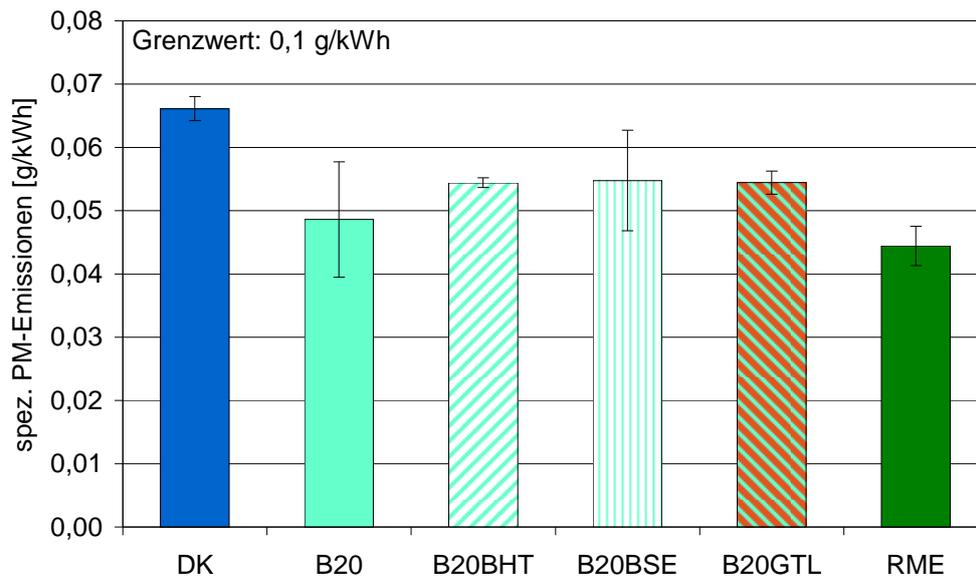


Abbildung 5-49: Spezifische PM-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Die spezifischen CO-Emissionen sind in Abbildung 5-50 zusammengefasst. Der Grenzwert von 2,1 g/kWh wurde von allen Kraftstoffen deutlich unterschritten. Die Emissionen der B20-Kraftstoffe unterschieden sich nur unwesentlich.

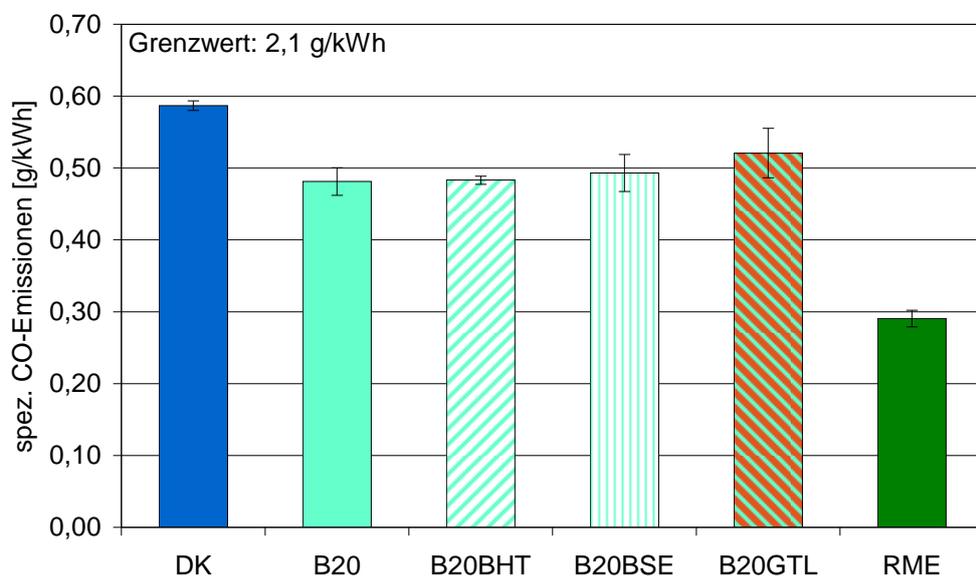


Abbildung 5-50: Spezifische CO-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Auch die HC-Emissionen in Abbildung 5-51 lagen deutlich unterhalb des Grenzwertes von 0,66 g/kWh. Mit Ausnahme von B20 kam es zu einer Abnahme der Emissionen im Vergleich zu DK. In diesem Fall hatte der Zusatz der Oxidationsstabilisatoren signifikante positive Effekte. Die geringsten Werte zeigten B20GTL sowie RME.

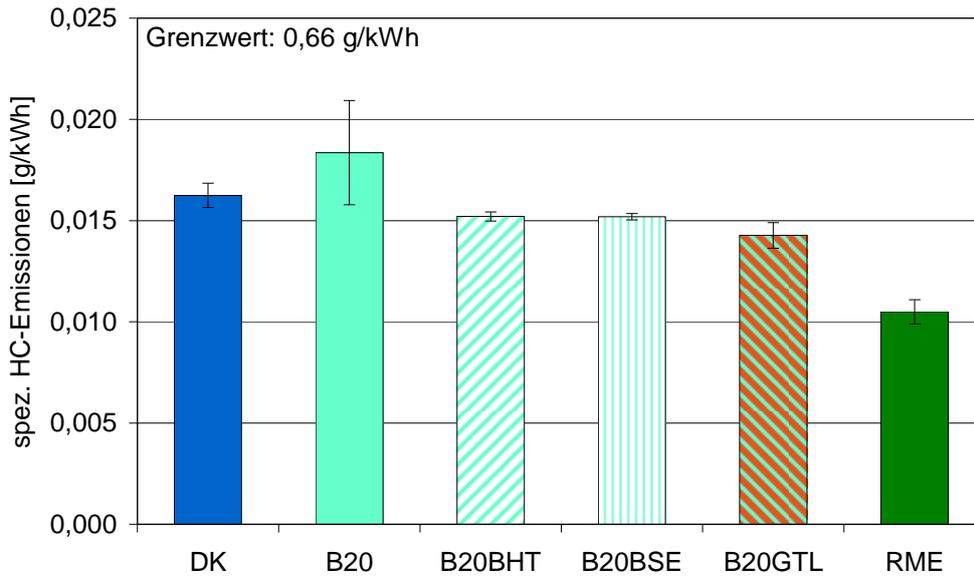


Abbildung 5-51: Spezifische HC-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.5.2 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilungen aus den Messungen mit dem SMPS-System sind in Abbildung 5-52 eingetragen. Für B20BSE ergab sich ein deutlicher Anstieg der Emissionen im Ultrafeinpartikelbereich um 10 nm, so dass der Wert für DK um das Dreifache überschritten wurde. Ab einer Partikelgröße von 30 nm folgte die Kurve dem Verlauf der Kraftstoffe B20 und B20BHT, wobei letztgenannter die geringsten Emissionen der B20-Kraftstoffe aufwies. B20GTL wich von den relativ ähnlichen Verhalten der anderen B20-Kraftstoffe leicht in Richtung höherer Emissionen ab und glich dem DK-Verlauf. Im gesamten Messbereich zeigte RME die geringsten spezifischen Partikelanzahlen.

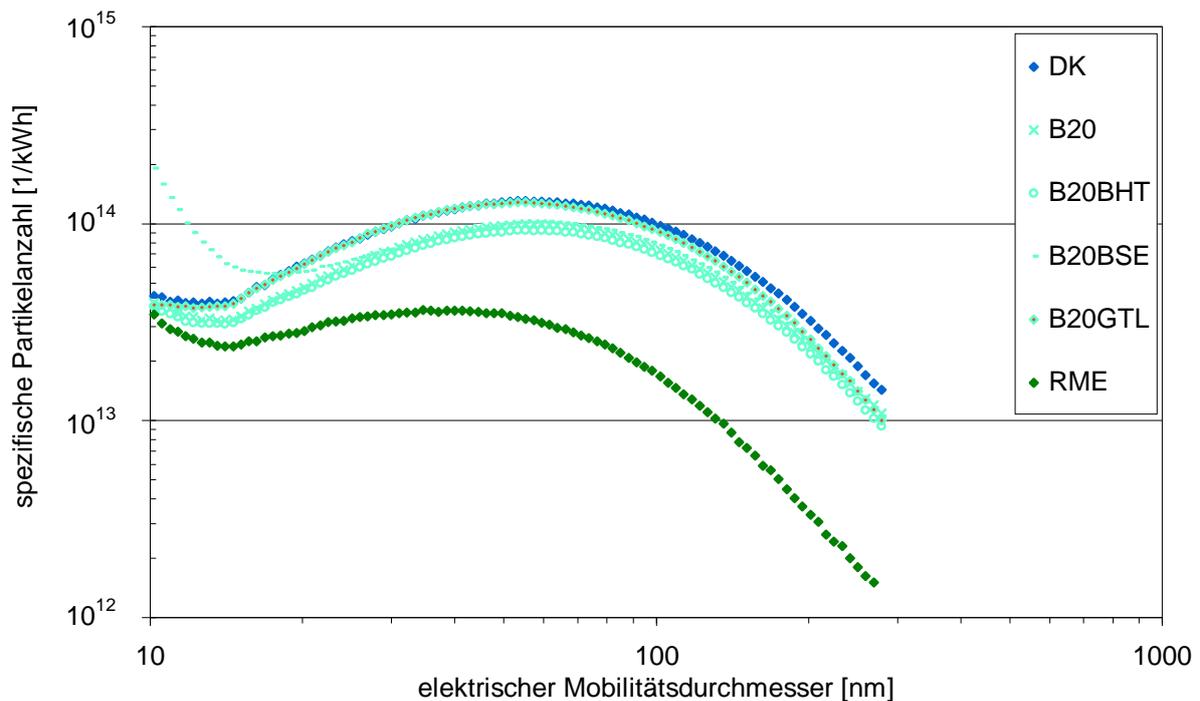


Abbildung 5-52: Partikelgrößenverteilung von B20-Blends, RME sowie DK (SMPS, OM 906 LA, ESC-Test)

Die Ergebnisse der SMPS-Messungen konnten durch die Bestimmungen mit dem ELPI bestätigt werden. So ergaben sich im Bereich, der auch mit dem SMPS bestimmt wurde, geringe spezifische Partikelanzahlen für RME und B20BHT, während die Emissionen aus Betrieb mit B20GTL zum Teil signifikant erhöht waren und im Bereich von DK lagen. In den Bereichen zwischen 264 nm und 4030 nm blieben die B20-Kraftstoffe mit Ausnahme von B20GTL auf ähnlichem Niveau, während B20GTL mit größer werdendem Partikeldurchmesser ungünstigere Emissionen mit teils gegenüber DK signifikant erhöhten Werten ergab. Der Einsatz der Oxidationsstabilisatoren ergab eine leichte Verringerung der spezifischen Partikelanzahlen im Vergleich zu B20.

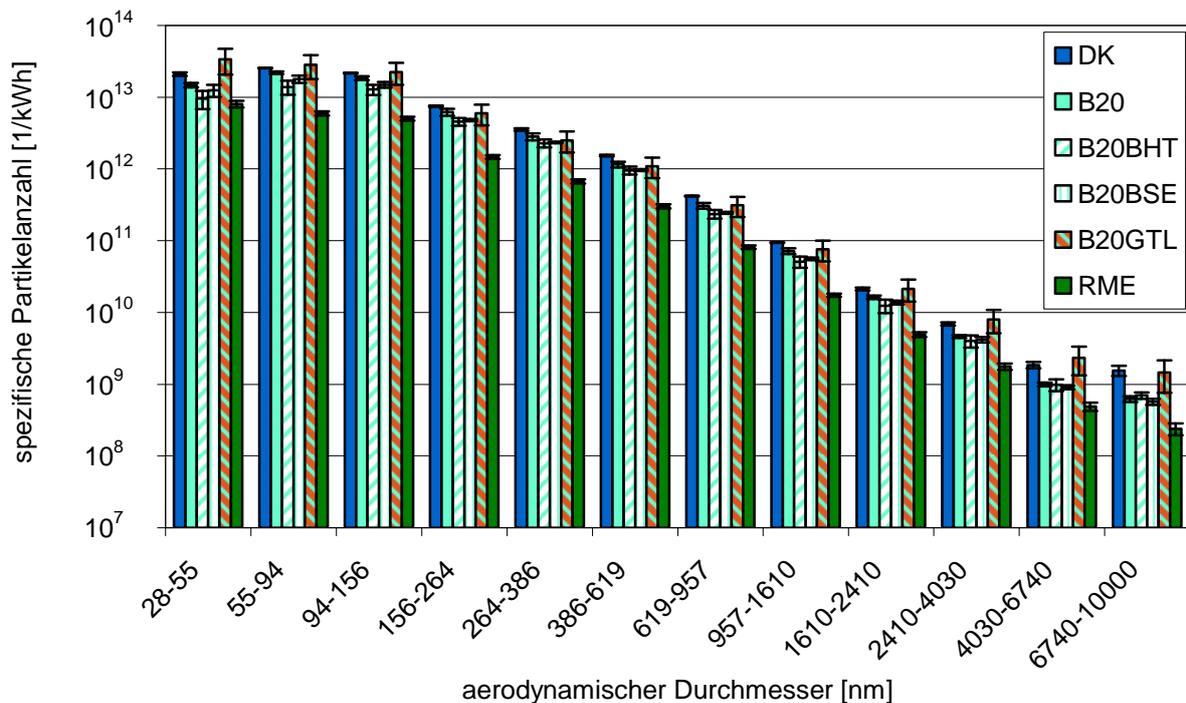


Abbildung 5-53: Partikelgrößenverteilung von B20-Blends, RME sowie DK (ELPI, OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.5.3 PAK

Die PAK-Emissionen für die Filterproben aus dem Vergleich der B20-Kraftstoffe mit DK und RME sind in Abbildung 5-54 dargestellt. Eine Bestimmung von Proben aus Betrieb mit B20GTL war für PAK und Mutagenität (Kapitel 5.5.4) nicht geplant.

Für Ace, Fla, BaA, Chr, BbFla, BkFla und IPyr lagen die Werte von B20 oberhalb der DK-Emissionen. Die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant. Zwischen den B20-Kraftstoffen kam es ebenfalls zu keinen eindeutigen Veränderungen bei Verwendung der Oxidationsstabilisatoren.

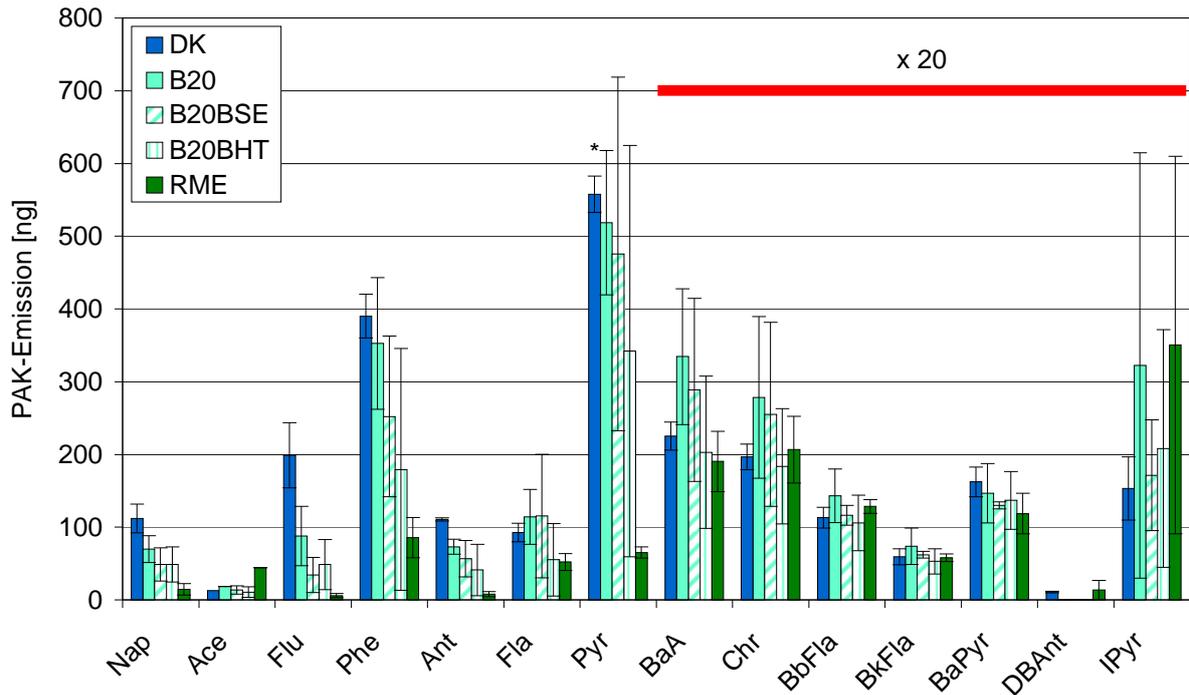


Abbildung 5-54: PAK-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (Filterproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

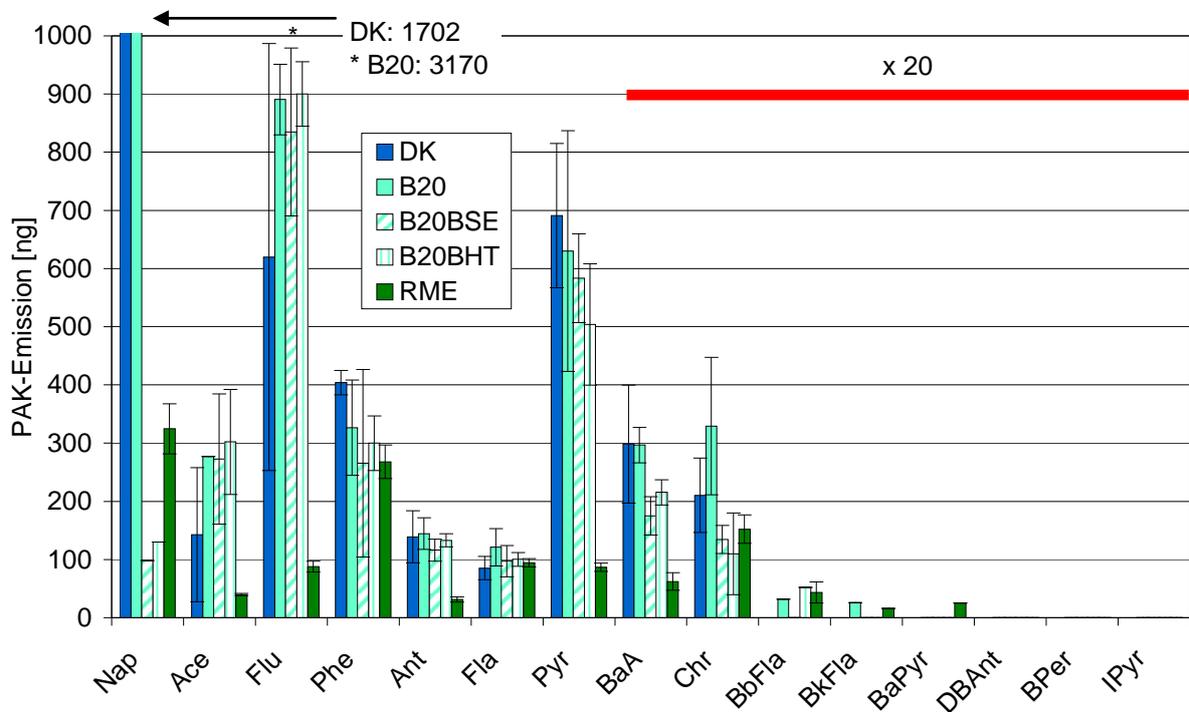


Abbildung 5-55: PAK-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (Kondensatproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet. Zu den Nap-Werten siehe Text.

Bei den Kondensatproben (Abbildung 5-55) waren die Emissionen einiger PAK aus den B20-Messungen gegenüber DK erhöht, wie im Fall der Partikulatproben jedoch nicht signifikant. Mit Ausnahme von BaA und Chr hatten die Oxidationsstabilisatoren keinen signifikant verbessernden Einfluss auf die Emissionen von B20. Damit glichen die Emissionen der B20-Kraftstoffe in Filter- und Kondensatproben denen der DK-Proben.

Bei den Messungen von Nap bei B20BSE und B20BHT war der Peak in einigen Läufen durch Erreichen der Detektorgrenze nicht auszuwerten, für diese Kraftstoffe ist ein Mittelwert oberhalb des B20-Mittelwertes mit hoher Standardabweichung anzunehmen. Die abgebildeten Werte zeigen die Massen der auswertbaren Messungen an.

### 5.5.4 Mutagenität

Die Ergebnisse aus der Bestimmung der Mutationen pro Platte für den Stamm TA 98 sind in Abbildung 5-56 dargestellt. Im Stamm TA 100 zeigten sich keine signifikanten Anstiege der Mutagenität sowohl bei den Partikulaten als auch bei den Kondensaten, weshalb auf eine Abbildung der Ergebnisse verzichtet wurde. Wie im Fall der PAK-Untersuchungen (Kapitel 5.5.3) wurden keine Proben mit B20GTL untersucht.

Die Anzahl der Mutationen pro Platte aus dem Partikulat stieg bei Verwendung von B20 und B20BSE gegenüber DK leicht an, mit B20BHT verringerte sie sich. Im Kondensat lagen alle Werte der B20-Kraftstoffe oberhalb von DK. RME zeigte in Partikulat und Kondensat die höchsten Mutationen pro Platte, wobei die Erhöhung im Kondensat besonders deutlich hervortrat.

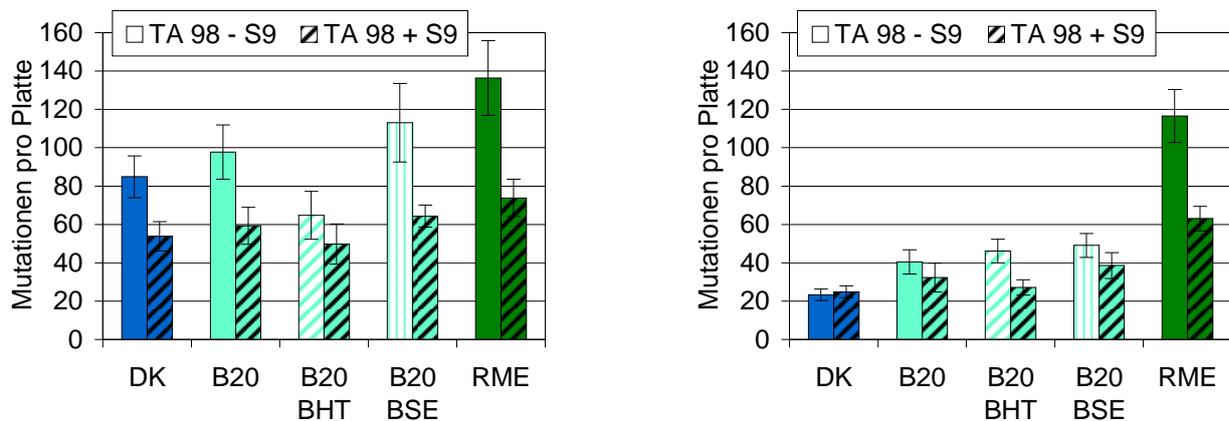


Abbildung 5-56: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von B20-Blends, RME sowie DK beim Teststamm TA 98 (OM 906 LA, ESC-Test). Proben mit B20 GTL Die Ergebnisse der TA 100-Messungen waren nicht signifikant erhöht und wurden daher nicht abgebildet. Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 5.6 Gealterter RME mit Ethanol und *n*-Butanol als Additive

In dieser Messreihe wurde der Effekt von gealtertem RME auf die Emission von Reinkraftstoffen und Blends untersucht. Hierzu wurde RME in einem abgedeckten Gefäß von 20 Liter Volumen mit einer externen Heizung sowie unter Zufuhr von gereinigter Luft innerhalb von 40 Stunden bei 110 °C künstlich gealtert. Dies führte zum Austrag leichtflüchtiger Komponenten des Biodiesels. Neben den Reinkraftstoffen wurde RME in B20-Blends verwendet, wobei zum Vergleich Blends mit und ohne gealterten RME untersucht wurden. Die Mischung erfolgte in Volumenprozent.

Es wurde erwartet, dass durch die Änderung der Molekülstruktur bei der Alterung von Kraftstoffen und die Sedimentierung von Oligomeren Auswirkungen auf die Verbrennung erfolgen würden. Die Zugabe von 2 Prozent Ethanol und 2 Prozent *n*-Butanol sollte eventuell auftretende ungünstige Emissionen durch Lösen der Oligomere verhindern.

Die Diskussion der Ergebnisse für die limitierten Abgaskomponenten sowie die mittlere Leistung erfolgte in Anlehnung an den Bericht zum Forschungsvorhaben „Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends“ (Munack et al., 2009).

Unterschiede bezüglich der Leistung (Abbildung 5-57) ergaben sich insbesondere bei Zusatz der Additive Ethanol und *n*-Butanol zur B20-Mischung. Dieser Effekt war größer als die Unterschiede zwischen den gealterten und nicht gealterten Kraftstoffen.

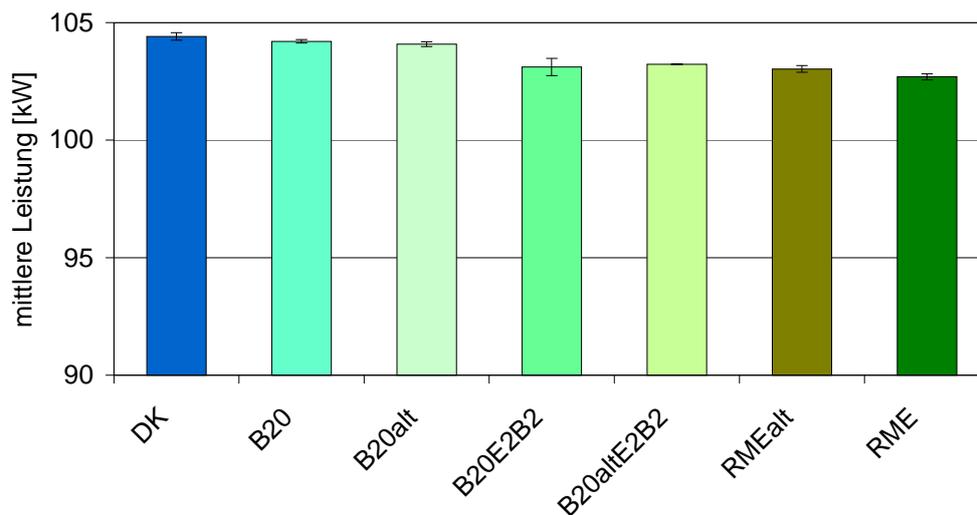


Abbildung 5-57: Mittlere Leistung von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.6.1 Limitierte Emissionen

Abbildung 5-58 zeigt die spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen. Es ist zu erkennen, dass RME und RMEalt über dem Grenzwert von 5 g/kWh lagen. Die Zugabe der Additive bewirkte sowohl bei B20E2B2 als auch bei B20altE2B2 eine Verringerung der spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen auf das Niveau von DK trotz verringerter Leistung. B20altE2B2 wies dabei die geringsten NO<sub>x</sub>-Emissionen auf. B20 und B20alt unterschieden sich untereinander nicht signifikant.

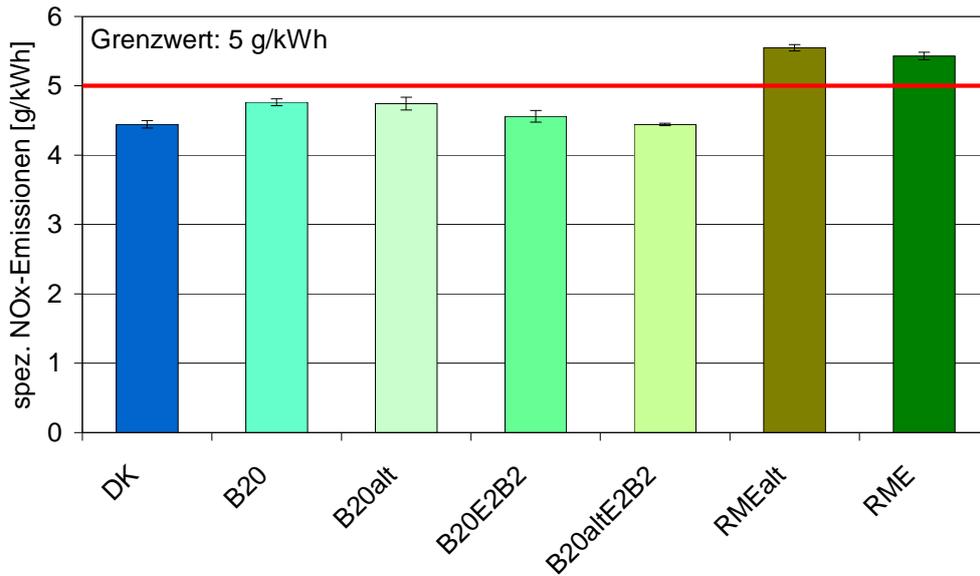


Abbildung 5-58: Spezifische Stickoxidemissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Die spezifischen PM-Emissionen sind in Abbildung 5-59 aufgeführt. Der Grenzwert von 0,1 g/kWh wurde von allen Kraftstoffen unterschritten. Es ergaben sich die gleichen Tendenzen wie bei den Stickoxidemissionen mit einem günstigen Einfluss der Additivierung, wobei sich deutliche Unterschiede für die B20-Kraftstoffe nur zwischen B20 und B20altE2B2 nachweisen ließen. Die geringsten Partikelmasseemissionen zeigte RMEalt, wobei die Emissionen für RME deutlich höher als in anderen Messreihen lagen (vgl. Abbildung 5-2, Abbildung 5-33, Abbildung 5-41).

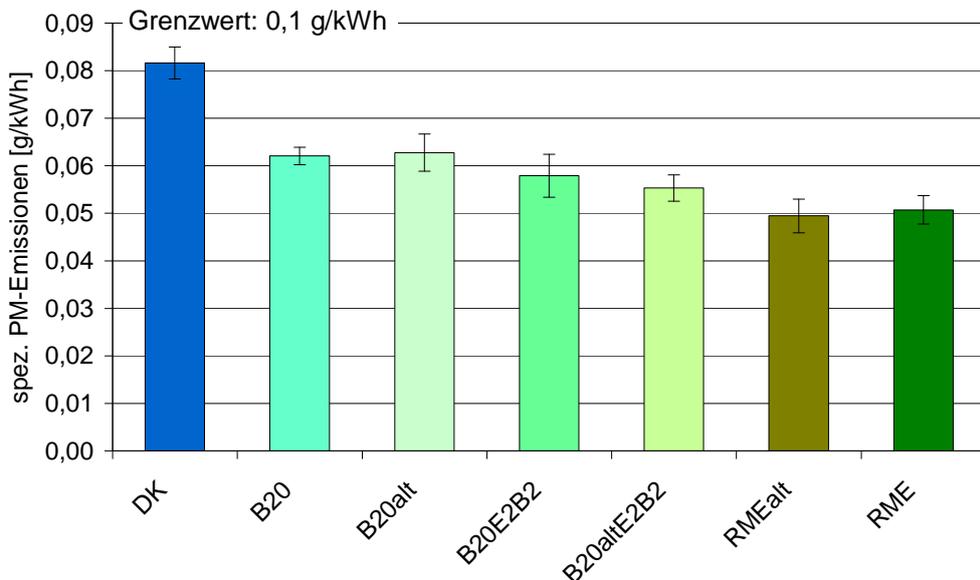


Abbildung 5-59: Spezifische Partikelmasseemissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Abbildung 5-60 zeigt die spezifischen CO-Emissionen. Alle getesteten Kraftstoffe lagen deutlich unterhalb des Grenzwertes von 2,1 g/kWh. Es ergaben sich qualitativ die gleichen Ergebnisse wie für die Partikelmasse. Während DK die höchsten spezifischen CO-Massen aller Kraftstoffe

emittierte, zeigte B20alt die höchsten Emissionen der Kraftstoffe mit RME-Anteil. Die Additivierung hatte positive Effekte und führte beim Blend mit gealtertem RME zu signifikanten Absenkungen der Emissionen gegenüber den anderen B20-Kraftstoffen. Mit RMEalt wurden auch für die CO-Emissionen die geringsten Werte erhalten.

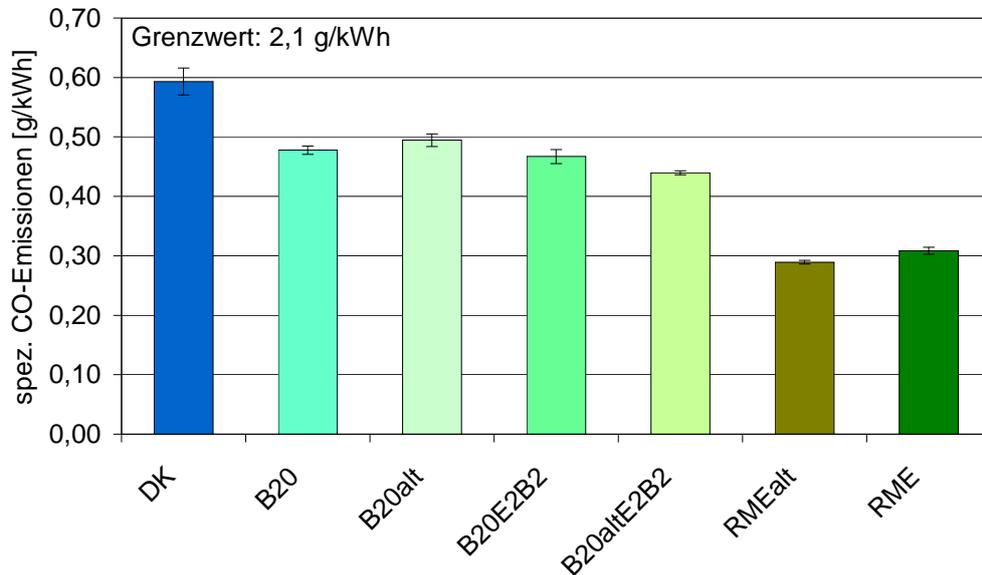


Abbildung 5-60: Spezifische CO-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Deutlich unterhalb des Grenzwertes lagen auch die spezifischen HC-Emissionen mit maximalen Werten für DK und B20altE2B2. Die Additivierung mit Ethanol und *n*-Butanol hatte im Gegensatz zur Alterung der Kraftstoffe geringere Einflüsse.

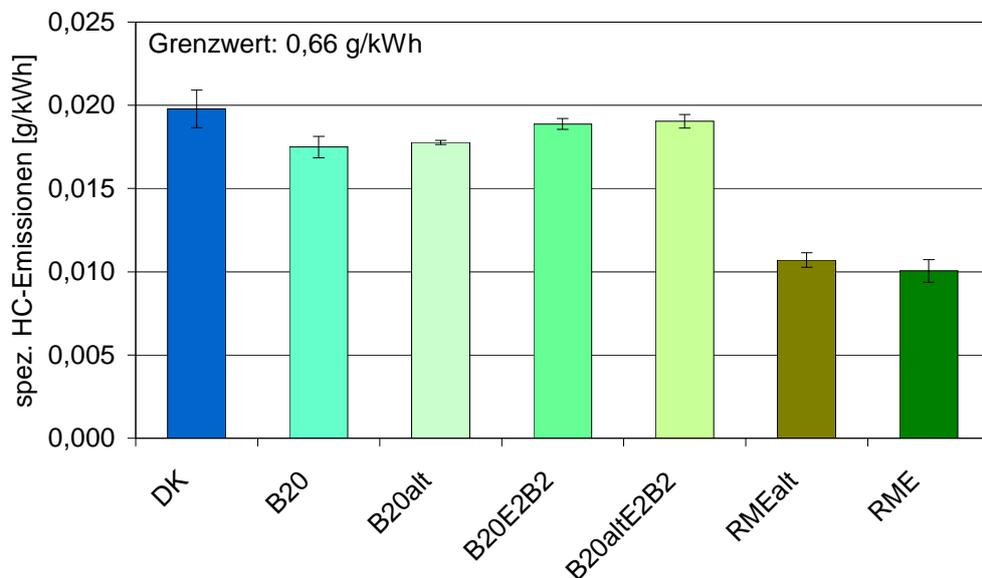


Abbildung 5-61: Spezifische HC-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

## 5.6.2 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung aus Messungen mit dem SMPS-System (Abbildung 5-62) zeigte deutliche Unterschiede zwischen gealterten und nicht gealterten Kraftstoffen. Über weite Teile des Messbereichs wurde für RMEalt die geringste spezifische Partikelanzahl gemessen, wobei die Werte für RME geringfügig darüber lagen. Im Bereich unter 15 nm emittierte B20alt am wenigsten Partikel. Dabei lag die Partikelanzahl um 10 nm bei etwa einem Drittel des Wertes von B20. Die Kurven von B20 und B20altE2B2 ähnelten dem DK-Verlauf am stärksten. Für B20E2B2 wurde über den gesamten Verlauf die höchste spezifische Anzahlkonzentration gemessen.

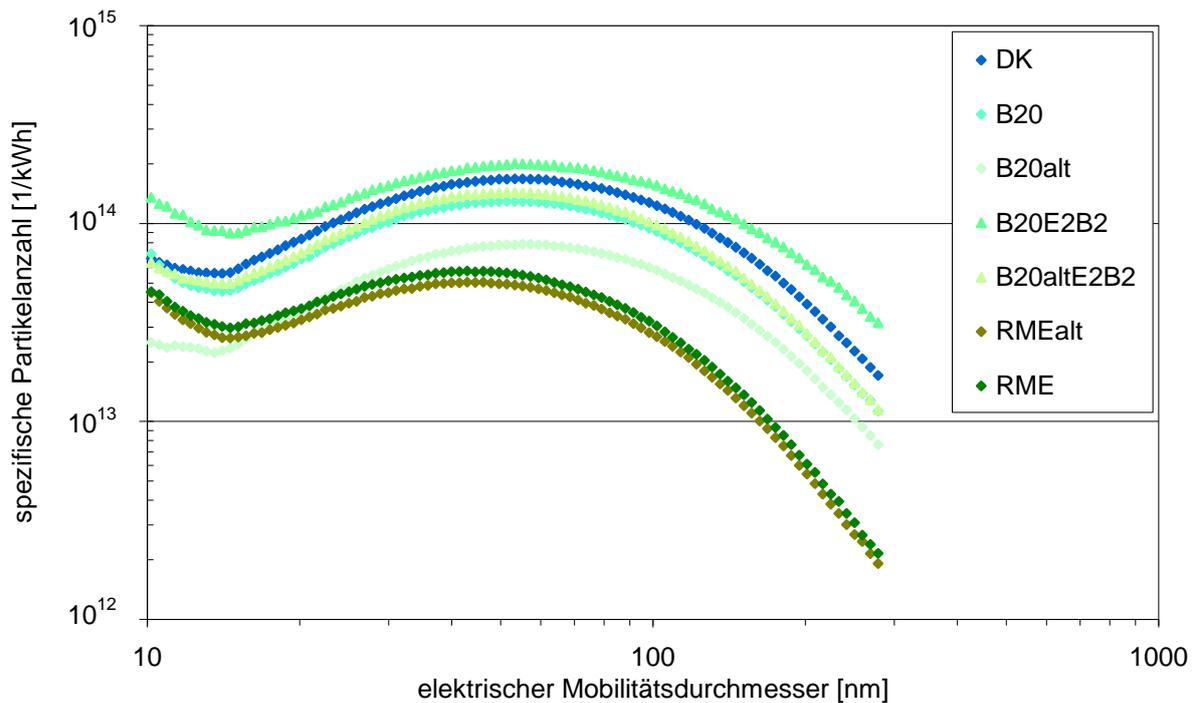


Abbildung 5-62: Partikelgrößenverteilung von B20-Blends, RME sowie DK (SMPS, OM 906 LA, ESC-Test)

Die Aussagen der SMPS-Messungen konnten aus den Bestimmungen mit dem ELPI nur teilweise bestätigt werden. Deutlich erkennbar war die Absenkung der spezifischen Partikelanzahl durch Zusatz von RME, so dass die Werte von DK deutlich unterboten wurden. Mit Ausnahme der beiden Bereiche mit den größten Partikeldurchmessern ergaben sich bei den Blendkraftstoffen die besten Werte für B20altE2B2. Für diesen Kraftstoff erschwerte allerdings eine relativ große Standardabweichung die Aussage. Die Emissionen von RMEalt lagen in Übereinstimmung mit den SMPS-Ergebnissen unter denen von RME.

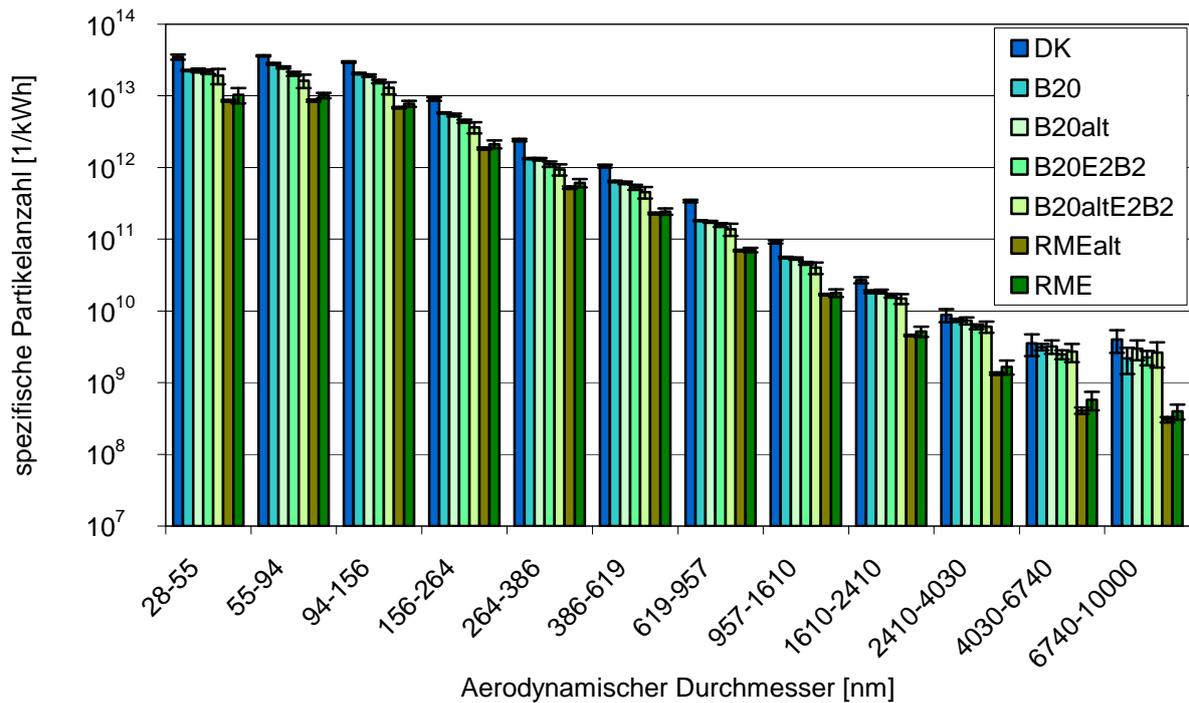


Abbildung 5-63: Partikelgrößenverteilung von B20-Blends, RME sowie DK (ELPI, OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.6.3 Carbonyle

Abbildung 5-64 zeigt die Carbonylmissionen für die B20-Blends, RME und DK.

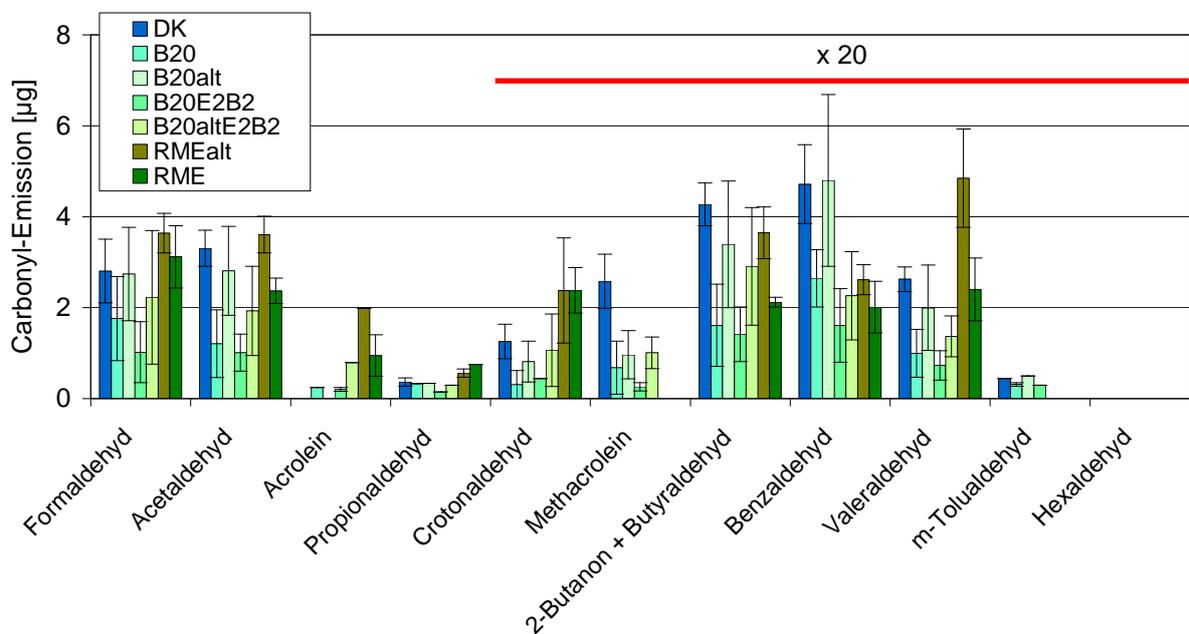


Abbildung 5-64: Carbonylmissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen.

Formaldehyd und Acetaldehyd wurden bei allen Kraftstoffen als Hauptkomponenten emittiert. Wie bei den vorangegangenen Messreihen erschwerten hohe Acetonkonzentrationen den Nachweis von Acrolein und Propionaldehyd. Die Emissionen der gealterten Kraftstoffe waren im Vergleich zu den nicht gealterten Kraftstoffen erhöht. Der Einfluss der Alkoholadditivierung hatte nicht signifikante Verringerungen der Carbonylemissionen zur Folge.

#### 5.6.4 PAK

Im Gegensatz zu den Carbonylemissionen waren bei den PAK-Emissionen der Filterproben (Abbildung 5-65) keine erhöhten Emissionen der gealterten Kraftstoffe festzustellen. Mit Ausnahme von BaA, Chr, BbFla und BaPyr gab es keinen signifikanten Unterschied zwischen den B20. Sie unterschieden sich im Retentionsbereich bis Pyr deutlich von den RME-Kraftstoffen. Die Unterschiede zu DK waren dagegen gering. Nicht angegeben sind die Werte für Nap wegen Peaküberlagerungen.

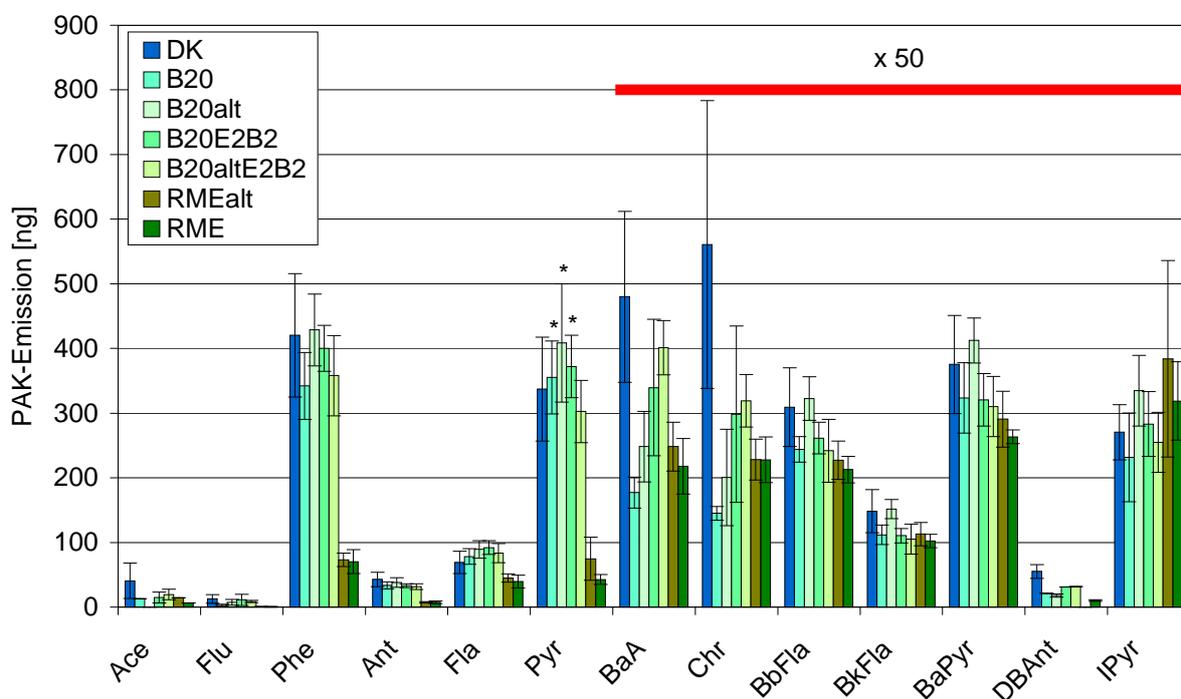


Abbildung 5-65: PAK-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (Filterproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen. Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.

Die Kondensatproben (Abbildung 5-66) ergaben die höchsten Emissionen für Nap und Phe. Analog zu den Partikulatproben in Abbildung 5-65 waren die Unterschiede zwischen DK und den B20-Kraftstoffen sowie der B20-Kraftstoffe untereinander gering. Für Nap, Flu und Phe waren die Werte von B20alt zu den anderen B20-Kraftstoffen signifikant erhöht. Ab BaA traten die Emissionen von RMEalt und RME deutlicher zutage, ab BbFla wurden nur noch geringe Werte für diese beiden Kraftstoffe detektiert.

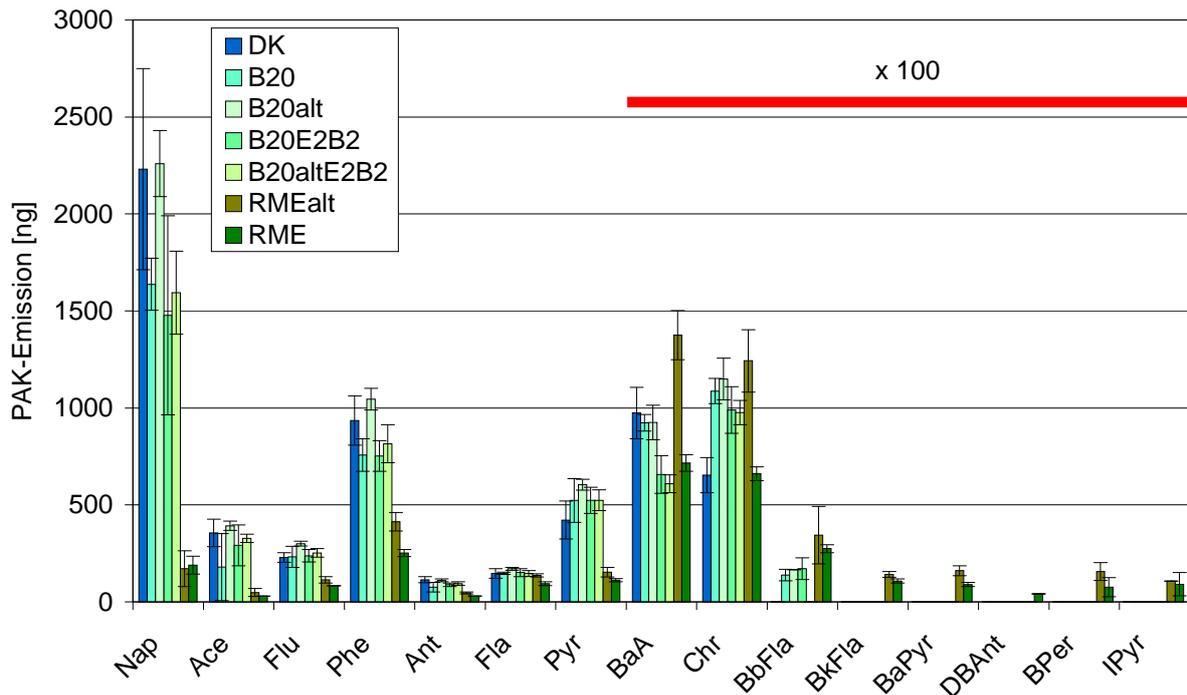


Abbildung 5-66: PAK-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (Kondensatproben, OM 906 LA, ESC-Test). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen.

### 5.6.5 Mutagenität

In Abbildung 5-67 sind die Mutationen pro Platte für die Teststämme TA 98 und TA 100 zusammengefasst. Im Partikulat wurde bei Kraftstoffen mit gealtertem RME-Anteil eine signifikante Verringerung für die Werte ohne metabolische Aktivierung erhalten, für B20alt sowie RMEalt erfolgte auch eine Verringerung der + S9-Werte. Deutliche, jedoch tendenziell nicht eindeutige Effekte hatte auch die Additivierung mit Ethanol und *n*-Butanol. Eine Additivierung des gealterten B20-Blends führte zu einer Erhöhung der Mutationsrate um Faktor 4 für TA98 + S9, während die Additivierung von B20 für den TA 100-Stamm zu leicht geringeren Werten führte. Bei den Kondensatproben zeigte DK die geringsten Mutationsraten. Weder Additivierung noch Alterung hatten für diese Proben eindeutige Effekte auf das Verhalten beider Stämme.

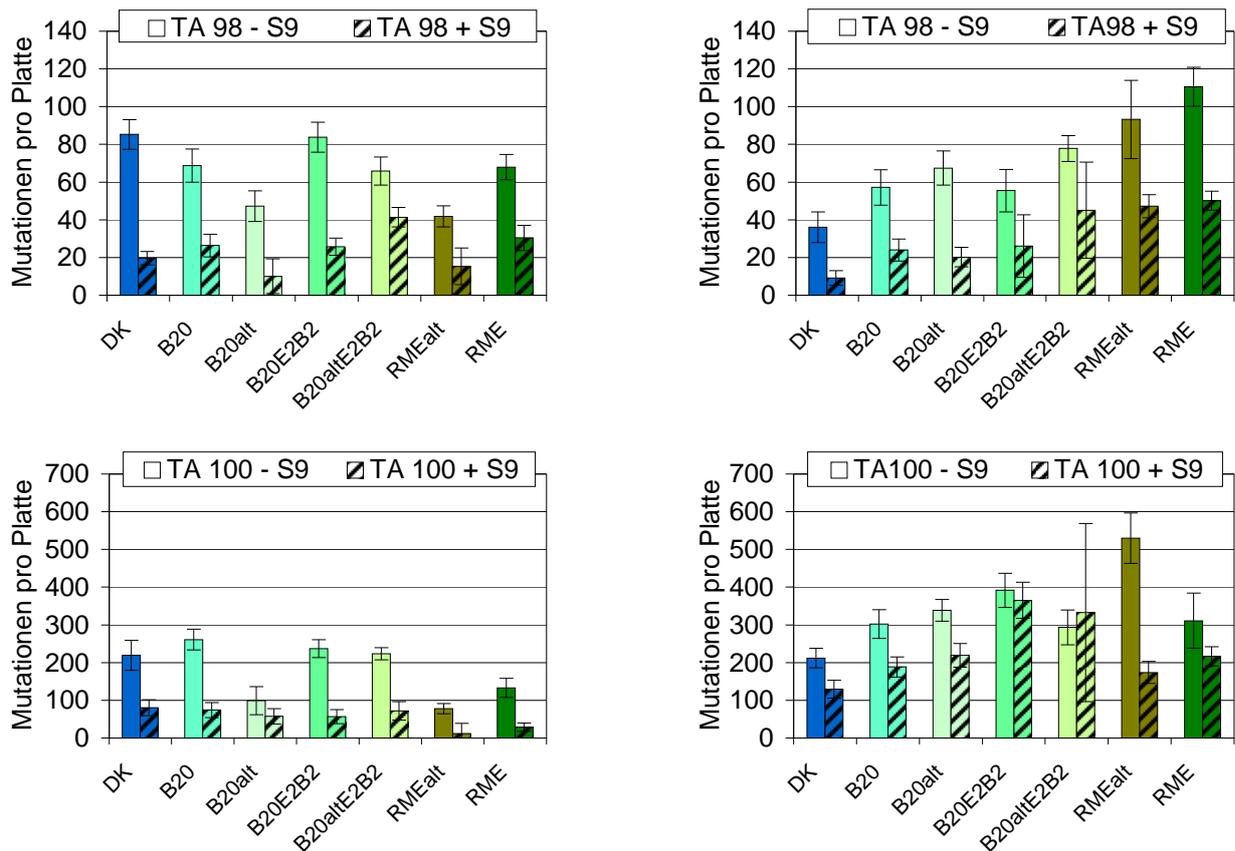


Abbildung 5-67: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von B20-Blends, RME sowie DK bei den Teststämmen TA 98 und TA 100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagenen (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 5.7 Messungen mit und ohne Kraftstofffilter

Auf Grundlage der oben genannten Problematik der Oligomer- bzw. Sedimentbildung bei B20-Kraftstoffen wurde in dieser Messreihe der Einfluss des Kraftstofffilters auf die Emissionen untersucht. Hierzu wurden die Kraftstoffe DK, B20 sowie B20 mit gealtertem RME mit und ohne eingebauten Kraftstofffilter (Typ A906 092 0305, Porendurchmesser < 2  $\mu\text{m}$ ) gefahren. Durch den Ausbau des Filters wurde der Eintrag von Molekülen mit einem Durchmesser von mehr als 2  $\mu\text{m}$  in den Brennraum ermöglicht. Die Alterung von RME erfolgte wie in Kapitel 5.6 beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass der gealterte und der frische RME aus unterschiedlichen Chargen stammten.

Zu Beginn der Messreihe wurde mineralischer Dieselkraftstoff untersucht und anschließend der Kraftstofffilter ausgebaut. Die Kraftstoffe DK, B20alt sowie B20 wurden gemessen und der Kraftstofffilter wieder eingebaut. Den Abschluss bildeten Läufe mit B20 und B20alt.

Die Effekte auf die Leistung im ESC-Test zeigt Abbildung 5-68. Im Vergleich zu vorherigen Messungen fiel eine deutliche Verringerung der Leistung um etwa 2 kW für DK auf. Dies ist auf Umbauarbeiten am Motor zurückzuführen. Vor der Messreihe wurden Erweiterungen am Prüfstand und verschiedene Wartungsarbeiten vollzogen. Außerdem wurde der Ausgabewert der Bremse aktualisiert, der zur Angabe der Leistung herangezogen wird.

Der Kraftstoffeinfluss war deutlich geringer zu bewerten (vgl. Abbildung 5-57) als der Einfluss des Kraftstofffilters. Die Leistungseinbußen lagen im Mittelwert bei über 3 kW, im Betriebspunkt 10 mit maximalem Drehmoment sogar bei 14 kW.

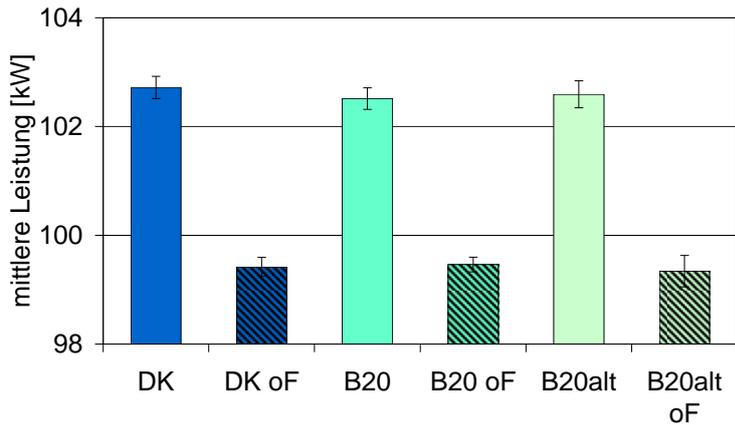


Abbildung 5-68: Mittlere Leistung von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test)

### 5.7.1 Limitierte Emissionen

Die spezifischen Stickoxidemissionen sind in Abbildung 5-69 gezeigt. Im Gegensatz zu Abbildung 5-58 lagen die Emissionen von B20 und B20alt oberhalb des Grenzwertes für Euro III, wobei auch der DK-Wert höher war als in der vorher diskutierten Messreihe. Hierbei sind jedoch die oben genannten Leistungsanpassungen zu berücksichtigen.

Der Ausbau des Kraftstofffilters ergab eine signifikante Abnahme der Emissionen, so dass der Grenzwert für alle Kraftstoffe eingehalten wurde. Den deutlichsten Effekt hatte der Ausbau für den Kraftstoff B20alt. Die Abnahme der spezifischen Emissionen ergab sich, obwohl bei der Berechnung die deutlich geringere mittlere Leistung der Testläufe ohne Filter berücksichtigt wurde (vgl. Abbildung 5-68). Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt bislang nicht vor.

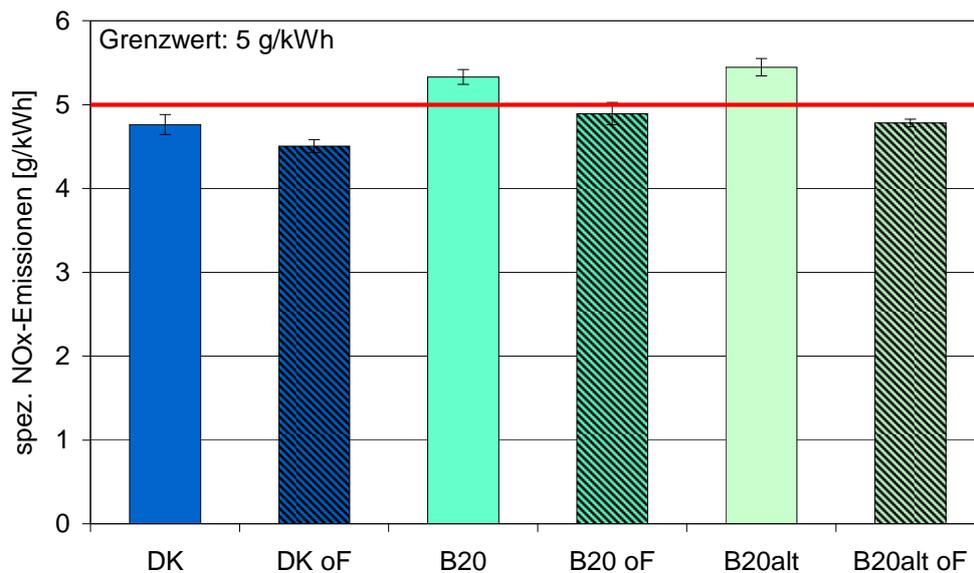


Abbildung 5-69: Spezifische Stickoxidemissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test)

Dagegen nahmen die spezifischen Partikelmasseemissionen aller Kraftstoffe bei Ausbau des Filters zu (Abbildung 5-70). Der Mittelwert von DK oF lag noch unterhalb des Grenzwertes von 0,1 g/kWh. Gering waren die Auswirkungen dagegen für den Kraftstoff B20alt.

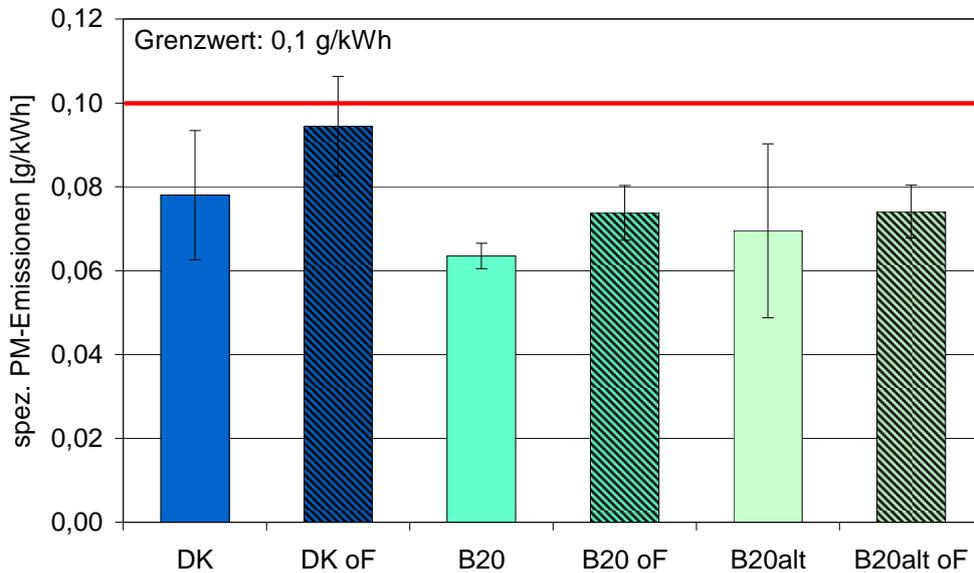


Abbildung 5-70: Spezifische PM-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test)

In Abbildung 5-71 sind die CO-Emissionen aufgetragen. Für keinen der Kraftstoffe hatte der Ausbau einen signifikanten Effekt. Während die Emissionen für DK leicht anstiegen, wurde für die B20-Kraftstoffe eine leichte Minderung gemessen.

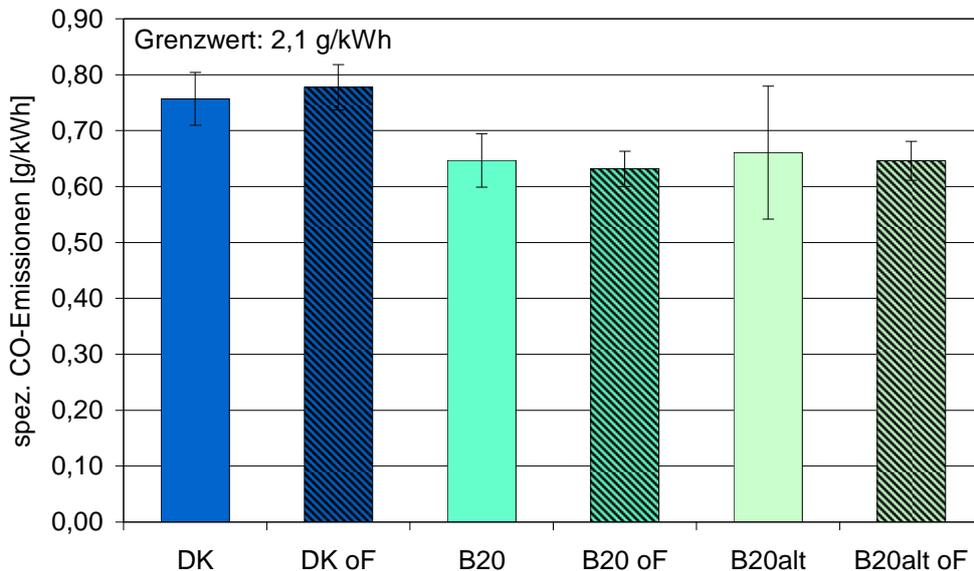


Abbildung 5-71: Spezifische CO-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test)

Umgekehrt verhielten sich die HC-Emissionen (Abbildung 5-72). Zwar lagen die Werte wie bei den CO-Emissionen deutlich unterhalb des Grenzwertes, allerdings waren für alle Kraftstoffe

signifikante Effekte zu verzeichnen. Während es bei DK zu einer Verminderung der HC-Emissionen auf 1/3 des DK-Wertes kam, stiegen die Werte für die beiden B20-Kraftstoffe um etwa 25 Prozent.

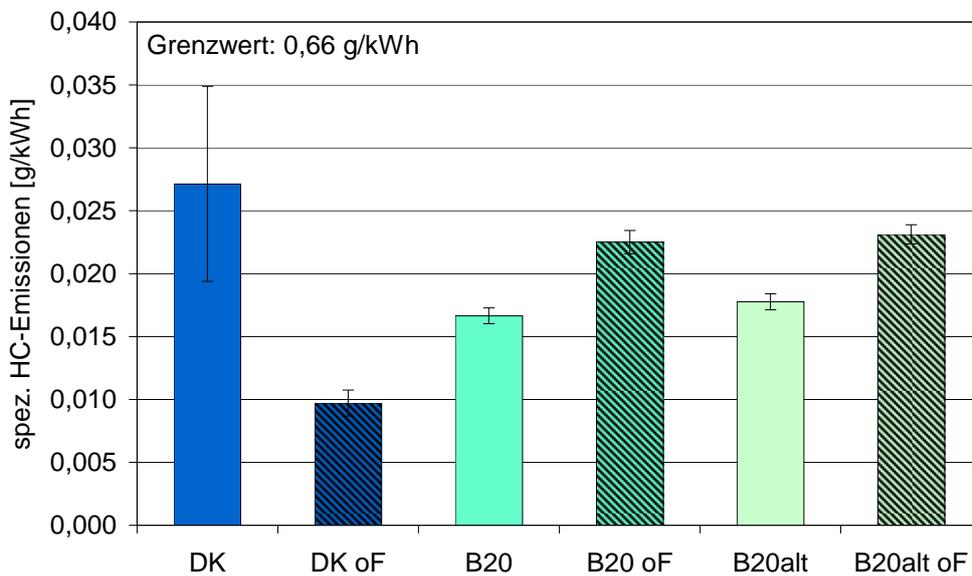


Abbildung 5-72: Spezifische HC-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test). Für den Mittelwert von DK wurden zwei Werte herangezogen.

### 5.7.2 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung aus Messungen mit dem SMPS-System zeigt Abbildung 5-73.

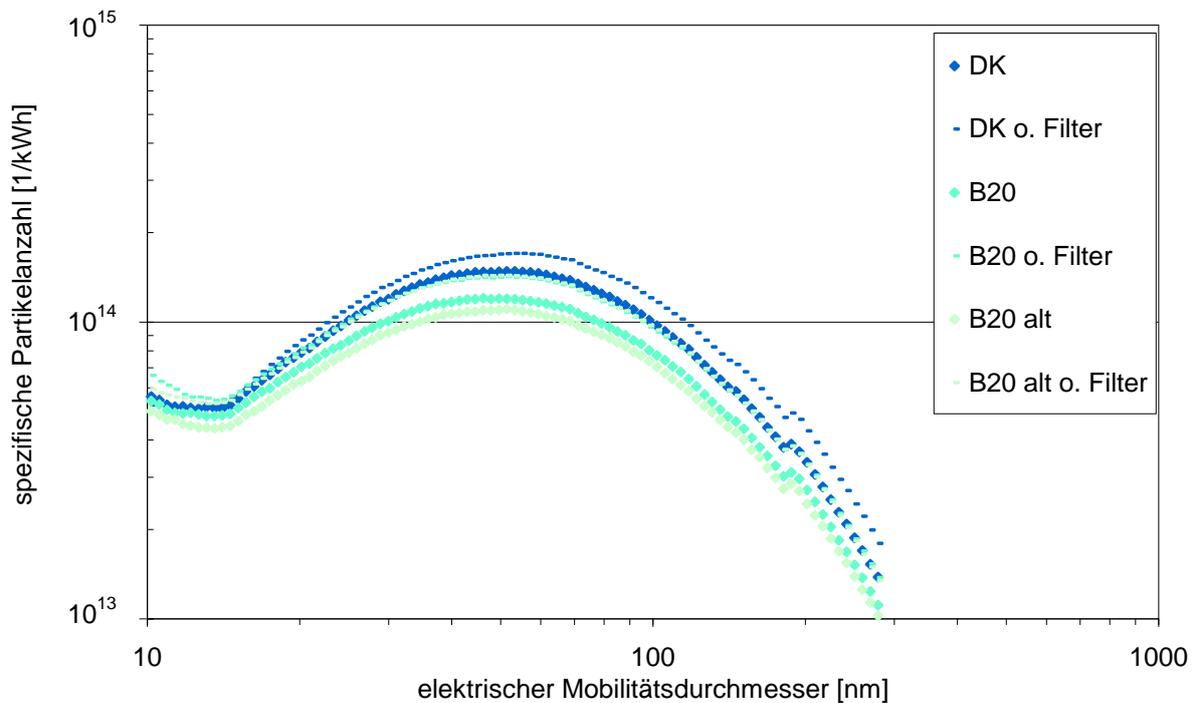


Abbildung 5-73: Partikelgrößenverteilung von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (SMPS, OM 906 LA, ESC-Test)

Hieraus lassen sich Nachteile hinsichtlich der spezifischen Partikelanzahl für die Läufe ohne Kraftstofffilter entnehmen. B20 sowie B20alt emittierten im Ultrafeinpartikelbereich bei 10 nm die höchsten Partikelanzahlen, während im weiteren Verlauf DK oF Maximalwerte ergab. Sehr ähnlich waren die Verläufe für DK, B20 oF und B20alt oF mit Ausnahme des genannten Ultrafeinbereichs. Die geringsten Partikelanzahlen emittierte über den gesamten Verlauf B20alt. Daten zu Messungen mit dem ELPI standen wegen Druckproblemen am Gerät nicht zur Verfügung.

### 5.7.3 PAK

Die Probenahme für diese Messreihe wurde im Modus ESC<sub>OT</sub> unter Auslassung der Transientanteile durchgeführt (OT = ohne Transientanteil, siehe Kapitel 4.2). Die Emissionen der Filterproben (Abbildung 5-74) lagen niedriger im Vergleich zur Messreihe in Kapitel 5.6.4. Eine Halbierung der Werte, wie sie durch die Halbierung der Probenahmezeit möglich erschien, trat nicht auf. Während sich die DK-Werte für Phe um den Faktor 1,7 noch deutlich unterschieden, waren sie für Pyr nahezu gleich (Faktor 1,1), für Fla sogar höher in der OT-Messreihe (Faktor 0,9).

Die Emissionen von B20 im Partikulat waren erneut geringer als für DK. B20 und B20alt unterschieden sich nicht signifikant. Signifikante Effekte waren dagegen für den Vergleich der Messungen mit und ohne Kraftstofffilter festzustellen. Hierbei traten unterschiedliche Effekte auf. Für Flu, Phe und Ant stiegen die Emissionen ohne Kraftstofffilter zum Teil an, am deutlichsten für B20alt oF. Bei diesem Kraftstoff lagen die Emissionen bis Chr oberhalb von B20alt, während sich der Trend für DK oF und B20 oF ab Fla umkehrte und die Werte für den restlichen Retentionszeitbereich durchweg unterhalb der Werte aus Betrieb mit Kraftstofffilter lagen.

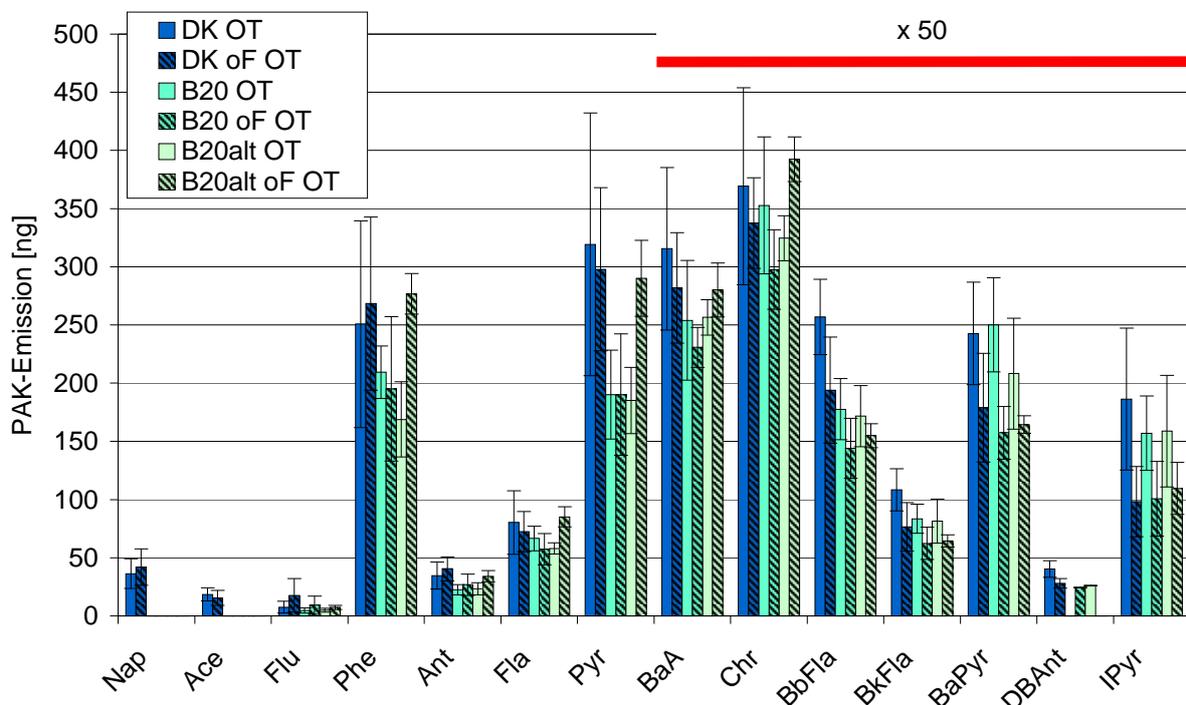


Abbildung 5-74: PAK-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (Filterproben, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen.

In den Kondensatproben (Abbildung 5-75) waren mit Ausnahme von Pyr (DK) keine signifikanten Unterschiede zwischen Betrieb mit und ohne Kraftstofffilter festzustellen. Dagegen kam es in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorherigen Messreihe (Abbildung 5-66) bei den B20-Kraftstoffen tendenziell zu einem leichten Anstieg gegenüber DK. Deutlich geringer als in den Kondensatproben der vorherigen Messreihe waren die jeweils detektierten Massen (z.B. Phe bei DK: 935 zu 143 ng). Alle nach BbFla eluierten PAK ergaben Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze.

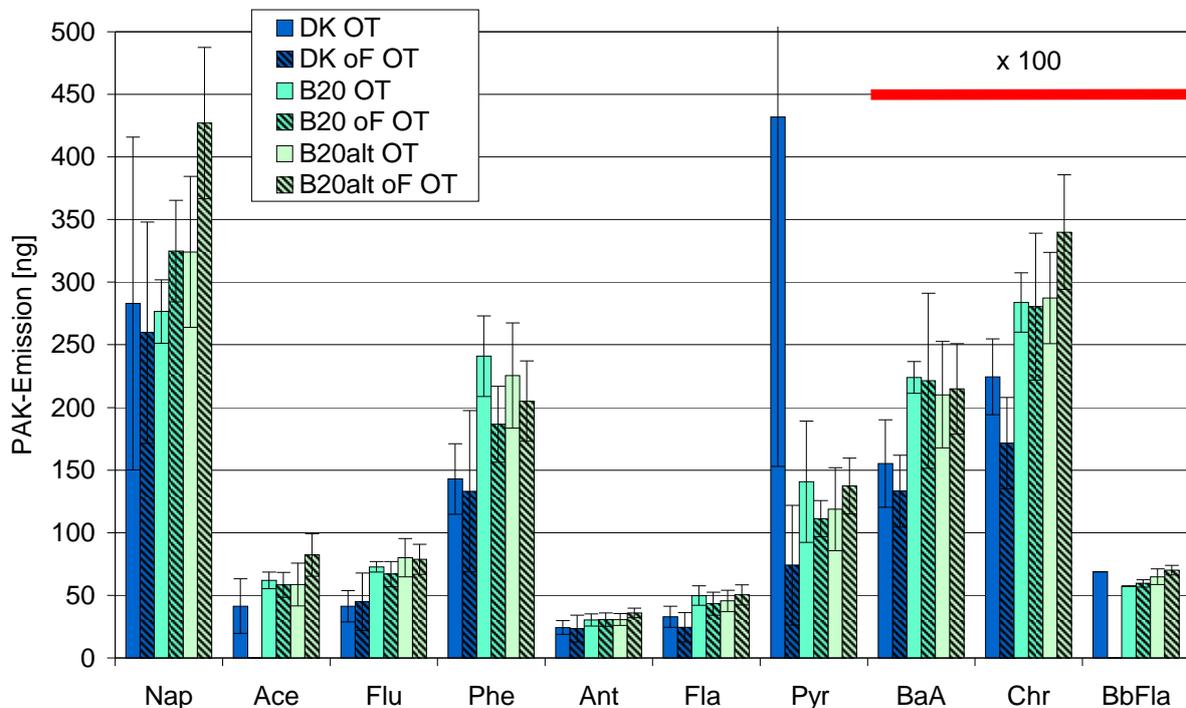


Abbildung 5-75: PAK-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (Kondensatproben, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Fehlende Angaben sind auf Werte außerhalb der Bestimmungsgrenzen oder Peaküberlagerungen zurückzuführen.

### 5.7.4 Mutagenität

Bei der Bestimmung der Mutagenität (Abbildung 5-76) im ESC<sub>OT</sub>-Modus waren nach Ausbau des Kraftstofffilters bei den Partikulatproben für beide Teststämme signifikante Erhöhungen der Mutationen pro Platte festzustellen. Dieser Effekt wurde jedoch nur für die B20-Kraftstoffe erhalten, die Werte für DK blieben auf gleichem Niveau bzw. sanken leicht.

Während ein Ausbau des Filters zu einer Erhöhung der Mutagenität der B20-Partikulate führte und Alterungseffekten eine untergeordnete Bedeutung zukam, waren in den Kondensatproben für den Stamm TA 98 alterungsbedingte Effekte entscheidender. In den Kondensatproben lagen die B20-Kraftstoffe meist auf ähnlichem Niveau, zum Teil sanken die Werte leicht nach Ausbau des Kraftstofffilters. Die Tendenz für DK war auch für die Kondensatproben nicht eindeutig.

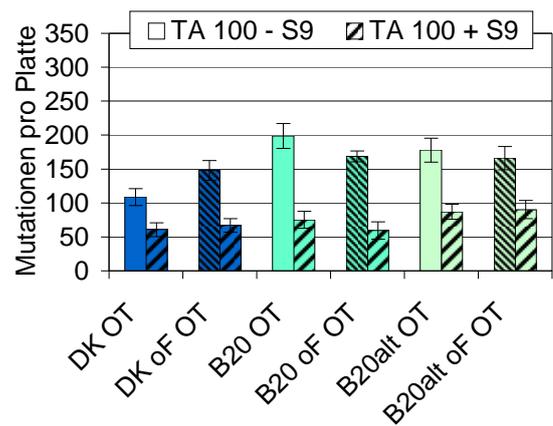
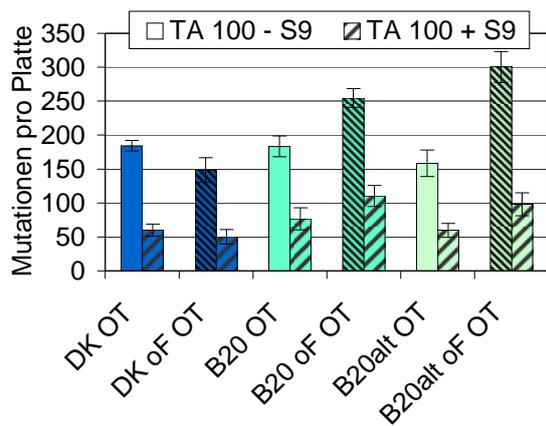
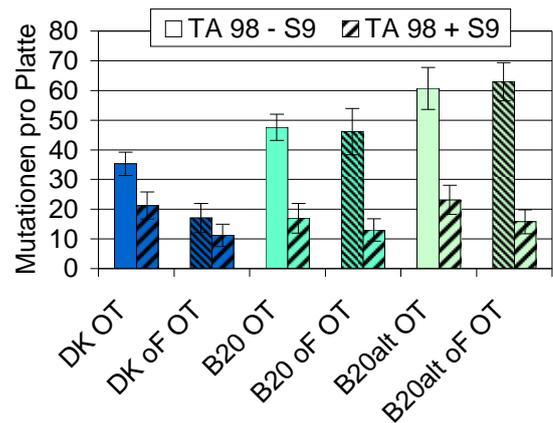
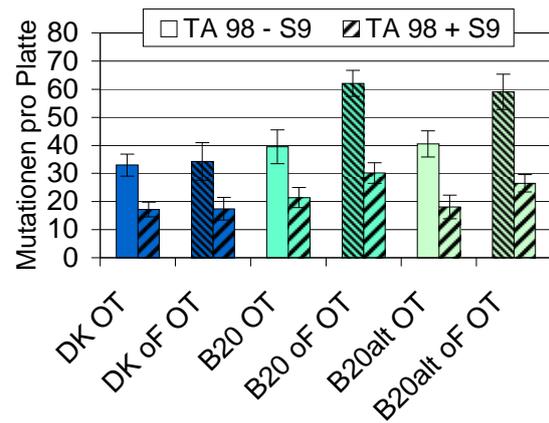


Abbildung 5-76: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 6 Zusammenfassung

Zur Klärung der gesetzlich limitierten und nicht limitierten Emissionen beim Betrieb zweier Nutzfahrzeugmotoren (Daimler OM 906 LA, Abgasnorm Euro III sowie MAN D0836 LFL 51, Abgasnorm Euro IV) mit verschiedenen FAME-Kraftstoffen, Blend- und Beimischungskomponenten wurde im vorliegenden Projekt eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt.

Bei Messungen zur **Variation des Fettsäuremusters** ergeben sich für die Betrachtung der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten unterschiedliche Tendenzen. Die Emissionen von Partikelmasse (PM), Kohlenmonoxid (CO) sowie Kohlenwasserstoffen (HC) sinken bei Betrieb mit Sojaölmethylester (SME), Palmölmethylester (PME), Kokosnussölmethylester (KME) sowie Rapsölmethylester (RME) gegenüber mineralischem Dieselmotorkraftstoff (DK). Sie liegen deutlich unterhalb der jeweiligen Grenzwerte. Dagegen wird der Emissionsgrenzwert der Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) von SME, PME und RME signifikant überschritten, die Messungen mit KME bleiben knapp unterhalb des Grenzwertes. Bei der Partikelgrößenverteilung, gemessen mit einem SMPS-System und einem ELPI, werden mit Ausnahme des Ultrafeinpartikelbereichs mit einem elektrischen Mobilitätsdurchmesser um 10 nm ebenfalls deutliche Vorteile für KME erhalten. Die Bestimmung der filtergängigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie der Mutagenität (Teststamm TA 98) korreliert mit den Ergebnissen der ELPI- und PM-Messungen, wobei neben KME für PME die geringsten Emissionen detektiert werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Iodzahl der Ester bzw. dem Vorhandensein bis-allylischer Positionen und dem Emissionsverhalten formulieren. Mit steigender Anzahl der Doppelbindungen (ausgedrückt durch die Iodzahl) erhöhen sich die Partikelmasseemissionen sowie Emissionen von Komponenten, die unmittelbar von der Partikelbildung abhängen (vgl. Schönborn et al., 2008). Für die Kraftstoffentwicklung auf Basis von FAME-Kraftstoffen sollte daher mit Blick auf die Emissionen ein möglichst hoher Sättigungsgrad angestrebt werden. Dieser Tendenz stehen jedoch der Kälteeinsatz oder Eigenschaften wie die Filtrierbarkeit (CFPP-Wert) hochgesättigter FAME-Kraftstoffe entgegen.

Die Bestimmung des Einflusses verschiedener **Blendabstufungen** (mit PME, SME sowie RME) zeigt sowohl lineare als auch nicht lineare Effekte. Bei **PME** sinken neben der Leistung auch die PM-, CO- sowie HC-Emissionen linear mit steigendem PME-Gehalt. Für die  $\text{NO}_x$ -Emissionen ergibt sich ein Minimum bei PME20 sowie ein Maximum bei PME. Linear sinken auch die Emissionen der PAK (Filterproben) sowie tendenziell die Partikelgrößenverteilungen. Nicht eindeutig verlaufen dagegen die PAK-Konzentrationen im Kondensat sowie die Bestimmungen der Mutagenität. Bei letzteren kommt es in den Filterproben zu einer maximalen Mutationsrate bei PME10, im Kondensat verschiebt sich das Maximum zu PME30 (TA 100) bzw. PME (TA 98).

Die limitierten Abgaskomponenten bei Betrieb mit **SME** folgen nur bei den Stickoxiden einer linearen Tendenz. Dabei wird der Grenzwert bei reinem SME überschritten. Die PM-, CO- und HC-Emissionen sind bei SME10 gegenüber DK erhöht und bei SME am geringsten. Im Ultrafeinpartikelbereich um 10 nm kommt es bei Verwendung von SME-Kraftstoffen zu einer leichten Erhöhung der spezifischen Partikelanzahl. Dieses Ergebnis wird auch bei Betrieb mit SME10 im Bereich bis 100 nm erhalten (SMPS), während sich für die anderen Kraftstoffe mit größer werdendem elektrischen Mobilitätsdurchmesser deutliche Vorteile gegenüber DK ergeben. Bei Messungen mit dem ELPI werden die Nachteile für den Betrieb mit SME10 bestätigt. Die PAK-Massen nehmen zwar bei Steigerung des SME-Gehalts in der Summe deutlich ab, die Konzentration von 5- oder 6-Ring-PAK folgt diesem Trend jedoch nicht und zeigt zum Teil Maxima für SME. Die Mutagenität ergibt Maximalwerte für das Partikulat bei SME20 sowie SME. Im Kondensat ist die Steigerung der Mutationsrate für SME noch deutlicher, eine lineare Zunahme mit steigendem SME-Gehalt wird für den TA 100-Stamm erhalten.

Die Messungen von **RME** wurden am Euro IV-Motor durchgeführt. Deutliche Tendenzen sind für die NO<sub>x</sub>- und HC-Emissionen anzugeben, die mit steigendem RME-Gehalt erwartungsgemäß steigen bzw. sinken. Bei den NO<sub>x</sub>-Untersuchungen wurden für alle Kraftstoffe Werte unterhalb des Grenzwerts von 3,5 g/kWh gemessen. Die Partikelgrößenverteilung zeigt einen Anstieg der spezifischen Partikelanzahl gegenüber DK im Wesentlichen für B5 (SMPS) sowie B5 bis B20 (ELPI). Die Verteilungen liegen hier zum Teil oberhalb der Werte der Reinkraftstoffe.

Die Anzahl der Mutationen pro Platte im Partikulat ergibt für den Teststamm TA 98 die gleichen Tendenzen wie bei den Messungen mit SME am OM 906 LA mit Maxima bei RME20 und RME. Die Werte sind gegenüber den mineralischen Referenzkraftstoffen sowie RME5 und RME40 signifikant erhöht.

Den Einfluss ungesättigter Verbindungen auf das Verbrennungsverhalten verdeutlichen Messungen mit **rohem/destilliertem Leinölmethylester (LME)**. Die limitierten Abgaskomponenten liegen meist signifikant über den Emissionen von RME, mit Ausnahme des Stickoxidwertes sind sie allerdings noch günstiger als für DK. Rohes LME weist eine deutlich erhöhte Partikelemission im Ultrafeinpartikelbereich um 10 nm auf (SMPS), die ELPI-Werte für die LME-Kraftstoffe unterscheiden sich dagegen kaum und zeigen eine Verringerung gegenüber RME und DK. Keine eindeutigen Trends ergeben die Untersuchungen der Carbonyle. Die Gesamt-PAK-Emissionen der LME-Kraftstoffe liegen zwar zwischen denen von DK und RME, für die Einschätzung der Mutagenität relevante PAK wie BaPyr werden jedoch bei Betrieb mit LME verstärkt gebildet. Diese Tendenz wird bei der Bestimmung der Mutagenität von Partikulat und Kondensat bestätigt und unterstreicht damit die Ergebnisse aus der Variation des Fettsäuremusters.

In einer Messreihe zu derzeit marktrelevanten **B7-Blends** aus RME wurde der Einfluss zweier Additive (3 Prozent Hydrogenated Vegetable Oil in B7HVO sowie 2 Prozent Ethanol und 2 Prozent *n*-Butanol in B7E2B2) auf die Emissionen untersucht. Während der Zusatz von HVO den Fokus auf den Zusatz eines neuen biogenen Kraftstofftyps richtet, erfolgt der Zusatz von Ethanol und Butanol unter dem Gesichtspunkt einer Sedimentauflösung von oxidativen Abbauprodukten in Biodieselblends. Bei den limitierten Abgaskomponenten werden für B7 zu vernachlässigende Zunahmen der Stickoxidemissionen und eine zum Teil signifikante Abnahme der PM-, CO- und HC-Emissionen, also die erwarteten Effekte einer Biodieselzumischung, erhalten. Für B7E2B2 fällt insbesondere eine Abnahme der PM-Emission gegenüber B7 auf, während die Additivierung mit HVO keine Auffälligkeiten gegenüber B7 aufweist. Sehr ähnlich zeigen sich die Verläufe aller B7-Kraftstoffe bei der Partikelgrößenverteilung mit dem SMPS, während die ELPI-Ergebnisse je nach Größenklasse unterschiedlich sind. Eindeutige Aussagen für die Carbonylemissionen ergeben sich nicht. Ebenfalls uneinheitlich sind die PAK-Emissionen, wobei die Unterschiede meist im Bereich der Standardabweichung liegen. Die Mutagenität zeigt signifikante Unterschiede nur für den TA 98-Stamm. Dabei kann durch den Zusatz der Additive die erhöhte Mutagenität von B7 gegenüber DK im Partikulat verringert werden, in den Kondensatproben haben die Additive dagegen keinen signifikanten Effekt.

Zur Klärung der erhöhten Mutagenität von B20-Mischungen wurde das Emissionsverhalten von **B20-Blends** aus DK und RME unter Zusatz zweier Oxidationsstabilisatoren untersucht. Außerdem kam ein Kraftstoff aus 80 Prozent GTL und 20 Prozent RME (B20GTL) zum Einsatz. Die Stabilisatoren BHT (zugesetzt in B20BHT) und BioStable™ 403 E (zugesetzt in B20BSE) führen zu einer Abnahme der HC-Emissionen sowie einer Zunahme der spezifischen PM-Emissionen. Bei der Partikelgrößenverteilung fällt insbesondere ein Anstieg der Ultrafeinpartikelkonzentration im Bereich von 10 nm für B20BSE auf, während bei den ELPI-Messungen für die B20-Kraftstoffe Höchstwerte beim Einsatz von B20GTL entstehen. Für einige PAK werden bei Einsatz von B20 erhöhte Mittelwerte detektiert, der Einfluss der Additive ist

emissionsmindernd, aber nicht signifikant. Die Mutagenität von B20-Blends für den Stamm TA 98 steigt in der Summe aus Partikulat und Kondensat bei B20BSE gegenüber B20 an, bei B20BHT wird sie auf das Niveau von DK verringert.

Dem Effekt von **gealtertem RME** und dem Zusatz von **Ethanol und *n*-Butanol als Additiven** galt eine weitere Messreihe. B20, B20E2B2 sowie RME wurden sowohl in frischer Form als auch unter Verwendung von künstlich gealtertem RME (40 Stunden bei 110 °C unter Zufuhr gereinigter Luft) untersucht. Die Alterung hat keine eindeutig positiven oder negativen Effekte auf die gesetzlich limitierten Emissionen. Der Grenzwert der Stickoxidemissionen wird nur durch RME und RMEalt überschritten, wobei der Zusatz der Alkohole eine signifikante Verringerung der Stickoxidemissionen gegenüber B20 bewirkt. Bei der Partikelgrößenverteilung (SMPS) ergeben sich für alle gealterten Kraftstoffe Verringerungen gegenüber den frischen Kraftstoffen. Diese Tendenz ergibt sich auch für einige Größenklassen der ELPI-Messungen, bei denen die Additivierung mit den Alkoholen im Gegensatz zu den SMPS-Bestimmungen geringere Partikelanzahlen bewirkt. Die Carbonylemmissionen verschlechtern sich nach Alterung des RME-Kraftstoffs für Blends und Reinkraftstoff. Ein Einfluss der Alterung auf die PAK-Emissionen in Partikulat und Kondensat ergibt sich punktuell für einige PAK, aber ohne eindeutige Tendenz. Für die Mutagenitätsmessungen im Partikulat wird eine Verringerung der Mutationsrate pro Platte bei gealterten Kraftstoffen erhalten, während die Raten im Kondensat keine eindeutigen Effekte zeigen. Damit muss auch weiterhin geklärt werden, welche Effekte für das auffällige Verhalten von Blends im Bereich B10 bis B20 (Erhöhung der Mutagenitätsrate, Bildung von Präzipitaten) ursächlich verantwortlich sind.

**Messungen mit und ohne Kraftstofffilter** zeigen keine deutlichen Effekte im Hinblick auf die Problematik der Sedimentbildung von B20-Kraftstoffen. Während sich die CO-Emissionen kaum ändern und in den Tendenzen wie die HC-Emissionen für DK, B20 und B20alt nicht eindeutig sind, werden Abnahmen der Stickoxidemissionen sowie Zunahmen der PM-Emissionen für alle Kraftstoffe nach Ausbau des Kraftstofffilters nachgewiesen, wobei die deutlich geringere Leistung bei Messungen ohne Kraftstofffilter bzw. eine generelle Verringerung nach Anpassungsarbeiten am Motor berücksichtigt werden muss. Die Partikelgrößenverteilungen korrelieren mit den PM-Emissionen. Erhöhte PAK-Emissionen werden für B20alt ohne Filter im Vergleich zu B20alt gemessen, bei 5- bis 6-Ring-PAK liegen die Werte für Messungen ohne Kraftstofffilter jedoch unter denen mit Kraftstofffilter.

Die Mutagenität im Partikulat steigt für die B20-Kraftstoffe bei Ausbau des Kraftstofffilters in beiden Teststämmen deutlich an, während bei den Kondensatproben sowie für DK in Partikulat und Kondensat keine eindeutige Tendenz festzustellen ist. Dieses Ergebnis kann als weiterer Hinweis dafür gelten, dass bei B20 Sedimente gebildet werden, die ohne Kraftstofffilter bzw. bei Filtern mit größerer Filterfeinheit (Porendurchmesser) vermehrt in den Brennraum gelangen und zu einer erhöhten Bildung von Mutagenen führen.

## 7 Literaturverzeichnis

- Abbey, D.E., Nishino, N., McDonnell, W.F., Burchette, R.J., Knutsen, S.F., Beeson, W.L., Yang, J.X. (1999). Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *Am J Respir Crit Care Med* 159, 373 - 382
- AGQM (2010). No-Harm-Liste.  
[http://www.agqm-biodiesel.de/index.php?menu\\_sel=29&menu\\_sel2=22](http://www.agqm-biodiesel.de/index.php?menu_sel=29&menu_sel2=22) (zitiert am 05.02.2010)
- Amann, C.A., Siegl, D.C. (1982). Diesel Particulates: What they are and why. *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
- Atkinson, R., Arey, J. (1994). Atmospheric chemistry of gasphase PAH: Formation of atmospheric mutagens. *Environ Health Perspect* 102 Suppl 4, 117 - 126
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2002). *Handbuch Verbrennungsmotor – Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. Braunschweig/Wiesbaden, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2. verbesserte Auflage, 888 Seiten, ISBN 3-528-13933-1
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2004). *Lexikon Motorentechnik – Der Verbrennungsmotor von A bis Z*. Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 1078 Seiten, ISBN 3-528-03903-5
- Bello, A., Torres, J., Herrera, J., Sarmiento, J. (2000). Effect of the diesel properties on the emissions of particulate matter. *SAE Technical Paper Series* 2000-01-2888
- 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
- Bhatia, R., Lopipero, P., Smith, A.H. (1998). Diesel exhaust exposure and lung cancer, *Epidemiology* 9, 84 - 91
- Bockhorn, H. (1994). *Soot formation in Combustion - Mechanisms and Models*. Berlin, Springer-Verlag, 596 Seiten, ISBN 3-540-58398-X
- von Borstel, R. (1993). Vergleichende Untersuchung über verschiedene Probenahmetechniken zur Bestimmung von Partikeln und Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen im Abgas von Dieselmotoren. Diplomarbeit, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, Technische Universität Braunschweig
- von Borstel, R. (1997). Auswahl ausgewählter Emissionen von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung. Dissertation, Clausthal-Zellerfeld, Papierflieger, 141 Seiten, ISBN 3-89720-076-7
- Bosch (2002). *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 24. aktualisierte und erweiterte Auflage, 1036 Seiten, ISBN 3-528-13876-9

- 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
- Brüske-Hohlfeld, I., Möhner, M., Ahrens, W., Pohlabein, H., Heinrich, J., Kreuzer, M., Jöckel, K.H. (1999). Lung cancer risk in male workers occupationally exposed to diesel motor emissions in Germany. *Am J Ind Med* 36, 405 - 414
- Brunekreef, B., Janssen, N.A., de Hartog, J., Harssema, J., Knape, M., van Vliet, P. (1997). Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epidemiology* 8, 298 - 303
- Bundestag (2009). Bericht der Bundesregierung zur Steuerbegünstigung für Biokraft- und Bioheizstoffe 2008. <http://dip21.bundestag.de/dip21/btd/16/139/1613900.pdf> (zitiert am 28.12.2009)
- Bünger, J., Krahl, J., Prieger, K., 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
- Bünger, J., Müller, M.M., Krahl, J., Baum, K., Weigel, A., Hallier, E., Schulz, T.G. (2000). Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15(5):391-39
- Cartellieri, W., Cartus, T. (2002). Partikelemissionen – ein Charakteristikum heutiger Dieselmotoren. In: *Forum Partikelemissionen 2002* am 24. und 25. September 2002 in Nürnberg; Tagungsband. Seiten 137-151
- Cass, G.R., Gray, H.A. (1995). Regional emissions and atmospheric concentrations of diesel engine particulate matter: Los Angeles as a case study; in: *Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects*; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 67 - 81
- Chapman, E.M., Bhide, S.V., Boehman, A.L., Tijm, P.J.A., Waller, F.J. (2000). Emission characteristic of a Navistar 7.3L turbodiesel fueled with blends of oxygenates and diesel. *SAE-Technical Paper Series* 2000-01-2887
- 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
- Claußen, M., Wollmann, A. (2003). Particle size and composition measurements at modern engines and aftertreatment systems. In: *7<sup>th</sup> ETH Conference on Combustion Generated Particles* vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM
- 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
- Curran, H.J., Gaffuri, P., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. (1998). A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combustion and Flame* 114(1-2):149-177
- Curran, H.J., Fisher, E.M., Glaude, P.-A., Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Layton, D.W., Flynn, P.F., Durrett, R.P., zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C., Dryer, F.L. (2001). Detailed chemical kinetic modelling of diesel combustion with oxygenated fuels. *SAE-Technical Paper Series* 2001-01-0653

- Dec, J.E. (1997). A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging. SAE Technical Paper Series 970873
- Dekati Ltd. (2001). ELPI – User Manual. Version 3.13, Dekati Ltd., Tampere
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1987). Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten: Dieselmotoremissionen. Wiley-VCH, Weinheim 1987
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (2002). Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH, Weinheim 2002
- DIN ISO 11338-2 (2003) Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von gasförmigen und partikelgebundenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Teil 2: Probenvorbereitung, -reinigung und Bestimmung. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 23 Seiten
- 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 - 175
- Dockery, D.W., Pope, C.A.III (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution, Annu. Rev. Public Health, 15, 107 - 132
- Durbin, T.D., Collins, J.R., Norbeck, J.M., Smith, M.R. (2000). Effects of biodiesel, biodiesel blends and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. Journal of Environmental Science and Technology 34(3):349-355
- 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
- EPA (1997) Control of emissions of air pollution from highway heavy-duty engines. Final rule. [www.epa.gov/otaq/regs/hd-hwy/1997frm/frhwy.pdf](http://www.epa.gov/otaq/regs/hd-hwy/1997frm/frhwy.pdf) [zitiert am 29.04.2006]
- EWG 88/77 (1992). Richtlinie des Rates der Europäischen Union 88/77 EWG
- EPA (1998). Health assessment document for diesel emissions: SAB Review draft. EPA/8-90/057C. Office of Research and Development, Washington, DC, USA
- Fang, H.L., McCormick R.L. (2006) Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways, SAE Technical Paper, 2006-01-3300
- Fernando S., Hall C., Jha S. (2006). NO<sub>x</sub> reduction from biodiesel fuels. Energy and Fuels 20(1):376-382
- Fiedler, H., Mertens, C., Morgenstern, M., Scheidt, M., Hutzinger, O. (1997). Stoffverhalten von gaswerkspezifischen PAK. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 258 Seiten, ISSN 0944-3304
- Fisher, E.M., Pitz, W.J., Curran, H.J., Westbrook, C.K. (2000). Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. Proceedings of the Combustion Institute, Volume 28, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, UCRL-JC-137097

- Flynn, P.F., Durett, R.P., Hunter, G.L., zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C., Dec, J.E., Westbrook, C.K. (1999). Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics and Empirical Validation. SAE Technical Paper Series 1999-01-0509
- Gairing, M., Schäfer, A., Naber, D., Lange, W.W., Graupner, O., Stradling, R. (1997). Einfluß von Polyaromaten, Schwefelgehalt und Viskosität auf die Abgasemissionen moderner Mercedes-Benz-Dieselmotoren. Motortechnische Zeitschrift (MTZ) 58(9):528-536
- van Gerpen J. (2001). Combustion in Diesel Engines: Modeling and Simulation. SAE Engineering Academies Lectures Notes
- GESTIS-Stoffdatenbank (2004). Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. <http://www.hvbg.de> (zitiert am 11.11.2004)
- Glaser, B., Dreyer, A., Bock, M., Fiedler, S., Mehring, M., Heitmann, T. (2005). Source apportionment of organic pollutants of a highway-traffic-influenced urban area in Bayreuth (Germany) using biomarker and stable carbon isotope signatures. Journal of Environmental Science and Technology 39(11):3911-3917
- Glassman, I. (1987) Combustion. Orlando, Academic Press Inc., 2. Auflage, 501 Seiten, 0-12-285851-4
- Gratz, L.D., Bagley, S.T., Leddy, D.G., Johnson J.H., Chiu, C., Stommel, P. (2000). Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. Journal of Hazardous Materials 74:37-46
- Groves, J., Caine, J.R. (2000). A survey of exposure to diesel engine exhaust emissions in the workplace. Ann Occup Hyg 44, 435-447
- Hackbarth, E.-M., Merhof, W. (1998). Verbrennungsmotoren – Prozesse, Betriebsverhalten, Abgas. Braunschweig, Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 137 Seiten, ISBN 3-528-07431-0
- 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
- 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
- Herbst, L. (2004). Bestimmung des PAK-Gehalts von mit Abgaspartikulat belegten Filtern mittels HPLC. Diplomarbeit, Fachbereich Physikalische Technik, Fachhochschule Coburg
- Heywood, J.B. (1988). Internal Combustion Engine Fundamentals. New York, McGraw-Hill Education, 930 Seiten, ISBN 0-07-028637-X
- Hinds, W.C. (1982). Aerosol technology – properties, behavior and measurement of airborne particles. New York, John Wiley & Sons, 424 Seiten, ISBN 0-471-08726-2

- Hofer, L., Schlatter, J., Burtscher, H., Czerwinski, J., Mayer, A. (2001). Health effects, measurement and filtration of solid particles emitted from diesel engines. Literaturstudie als Beitrag der Schweiz zum GRPE/PMP Particle Measurement Program, Niederrohrdorf, Schweiz, 107 Seiten
- 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; hrsg. v. Waters M.D., Nesnow S., Huisingh J.L., Sandhu S.S., Claxton L.D.; 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
- Jacob, I., Krahl, J., Gnuschke, H. (2006). Einsatz der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie bei der Analyse partikelgebundener PAK. Abschlussbericht aus der Fachhochschule Coburg, 67 Seiten
- Johnson, J.J., Barron, T.P. (2005). Toxicity, hydrocarbons. [www.emedicine.com/EMERG/topic873.htm](http://www.emedicine.com/EMERG/topic873.htm) (zitiert am 06.04.2006)
- Karavalakis, G., Fontaras, G., Ampatzoglou, D., Kousoulidou, M., Stournas, S., Samaras, Z., Bakeas, E. (2010). Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions. *Environmental Pollution*, doi:10.1016/j.envpol.2009.12.017
- Katsouyanni, K., Touloumi, G., Spix, C., Schwartz, J., Balducci, F., Medina, S., Rossi, G., Wojtyniak, B., Sunyer, J., Bacharova, L., Schouten, J.P., Ponka, A., Anderson, H.R. (1997). Short-term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: Results from time series data from the APHEA project. *Air pollution and health: a European approach*. *BMJ* 314 (7095), 1658-1663
- Kidoguchi, Y., Yang, C., Miwa, K. (2000). Effects of fuel properties on combustion and emission characteristics of a direct-injection diesel engine. SAE-Technical Paper Series 2000-01-1851
- Kitamura, T., Ito, T., Senda, J., Fujimoto, H. (2001). Detailed chemical kinetic modelling of diesel spray combustion with oxygenated fuels. SAE-Technical Paper Series 2001-01-1262
- Kittelson, D.B., Arnold, M., Watts, W.F. (1999). Review of diesel particulate matter sampling methods. Abschlussbericht University of Minnesota. [www.me.umn.edu/centers/cdr/reports/EPAREport3.pdf](http://www.me.umn.edu/centers/cdr/reports/EPAREport3.pdf) (zitiert am 28.01.2004)
- Klingenberg, H., Lies, K.-H., Winneke, H. (1992). Dieselabgas – Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. Fortschrittberichte VDI Reihe: 12, Nr. 172, S. 1-21
- Kraft, J., Hartung, A., Schulze, J., Lies, K.-H. (1982). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in diluted and undiluted exhaust gas of diesel engines. SAE Technical Paper Series 821219
- Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemission von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselkraftstoff. Fortschrittberichte VDI Reihe 15: Umwelttechnik Nr. 110, VDI Verlag, Düsseldorf, 113 Seiten, ISBN 3-18-141015-2
- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Prieger, K., Schütt, C., Schröder, O. (1997). Emissionsmessungen von gesetzlich limitierten Komponenten sowie Ruß, Aldehyden, Benzol und Lachgas im Dieselmotorabgas beim Betrieb mit Dieselkraftstoff, Rapsölmethylester und deren Gemischen mit und ohne Oxi-

dationskatalysator. Abschlussbericht zum Projekt, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Biosystemtechnik, Braunschweig

- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.-E., Munack, A., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N., Büniger, J., Müller, M.M., Weigel, A. (2001). Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. *Transactions of the ASAE* 44(2):179-191
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Büniger, J. (2003). Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. *SAE Technical Paper Series* 2003-01-3199
- Krahl, J., Munack, A., Büniger, J., Schröder, O., Ruschel, Y. (2008). Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. *SAE Technical Paper*, 2008-01-2508
- Krewski, D., Leroux, B.G., Creason, J., Claxton, L. (1992). Sources of variation in the mutagenic potency of complex chemical mixtures based on the Salmonella/microsome assay. *Mutat Res.* 1992 276:33-59.
- Kweon, C.-B., Okada, S., Foster, D.E., Bae, M.-S., Schauer, J.J. (2003). Effect of engine operating conditions on particle-phase organic compounds in engine exhaust of a heavy-duty direct-injection (D.I.) diesel engine. *SAE Technical Paper Series* 2003-01-0342
- Lange, W.W., Richter, K., Schlögl, H., Siegmund, O., Zürner, H.J. (1992). Einfluss der Kraftstoffqualität auf das motorische Verhalten und die Abgasemissionen von Nutzfahrzeug-Dieselmotoren. *Motortech-nische Zeitschrift (MTZ)* 53(10):466-475
- Lapuerta, M., Armas, O., Ballesteros, R., Carmona, M. (2000). Fuel formulation effects on passenger car diesel engine particulate emissions and composition. *SAE Technical Paper Series* 2000-01-1850
- Larsen, R.K., Baker, J.E. (2003). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods. *Journal of Environmental Science and Technology* 37(9):1873-1881
- Lewtas, J. (1983). Evaluation of the mutagenicity and carcinogenicity of motor vehicle emissions in short-term bioassays. *Environ. Health Perspect* 47, 141-152
- Litzinger, T., Stoner, M., Hess, H., Boehman, A. (2000). Effects of oxygenated blending compounds on emissions from a turbo-charged direct injection diesel engine. *International Journal of Engine Research* 1(1):57-70
- Lombaert, K., Morel, S., le Moyne, L., Lelievre, J., de Maleissye, J.T., Adam, P., Amouroux, J. (2001). Mineral and organic analysis of diesel soot by TRELIBS, SEM/EDS, ESR and GC/MS: Influence of air/fuel ratio and fuel composition. In : *International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment Band 2 : Sixth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment* am 09.12.2001 in Lisbon, 801-807
- Majewski, W.A. (2001). Combustion in Diesel Engines. - DieselNet Technology Guide. [www.dieselnets.com/tech/dpm.html](http://www.dieselnets.com/tech/dpm.html) (zitiert am 11.12.2003, Revision 2001.12)
- Majewski, W.A. (2002). Diesel Particulate Matter. - DieselNet Technology Guide. [online] zu finden unter <http://www.dieselnets.com/tech/dpm.html> [zitiert am 28.10.2003, Revision 2002.11a]
- 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. Mannheim, Wissenschaftsverlag, 1004 Seiten, ISBN 3-411-16321-6
- 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; hrsg. v. Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM; 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
- Mauderly, J.L. (1994). Toxicological and epidemiological evidence for health risks from inhaled diesel engine emissions. Environ. Health Perspect, 102 Suppl 4, 165 - 171
- Mayer, A. (2000). VERT – Verminderung der Emissionen von Real-Dieselmotoren im Tunnelbau. Abschlussbericht des Verbundprojektes von Suva, AUVA, TBG und BUWAL. Niederrohrdorf, Schweiz, 327 Seiten
- Mayer, A. (2001). Particles. Arbeitskreis Partikel-Filter-Systemhersteller (AKPF). [www.akpf.org/pub/particle\\_glossary\\_2001\\_10.pdf](http://www.akpf.org/pub/particle_glossary_2001_10.pdf) (zitiert am 27.01.2004)
- Mi, H.H., Lee, W.J., Chen, C.B., Yang, H.H., Wu, S.J. (2000). Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. Chemosphere 41:1783-1790
- Mineralölwirtschaftsverband (2007) Glossar. [www.mwv.de/cms/front\\_content.php?idcat=36#ant\\_11](http://www.mwv.de/cms/front_content.php?idcat=36#ant_11) (zitiert am 04.05.2007)
- Mitchell, K. (2000). Effects of fuel properties and source on emissions from five different heavy duty diesel engines. SAE-Technical Paper Series 2000-01-2890
- Miyamoto, N., Ogawa, H., Nabi, M.N. (2000). Approaches to extremely low emissions and efficient diesel combustion with oxygenated fuels. International Journal of Engine Research 1(1):71-85
- Moisio, M. (1999). Real time size measurement of combustion aerosols. Doktorarbeit der Tampere University of Technology, 233 Seiten, ISBN 952-15-0328-9
- Mollenhauer, K. (2002). Handbuch Dieselmotoren. Berlin, Springer-Verlag, 2. korrigierte und neu bearbeitete Auflage, 1069 Seiten, ISBN 3-540-41239-5
- Mortelmans, K., Zeiger, E. (2000). The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. Mutat Res. 2000 455:29-60
- 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. [http://www.umweltbundesamt.de/luft/infos/publikationen/aufsaeetze-pdf/mueller\\_messung\\_pah.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/luft/infos/publikationen/aufsaeetze-pdf/mueller_messung_pah.pdf) (zitiert am 05.11.2009)
- Munack, A., Capan, E., Schröder, O., Stein, H., Krahl, J. (2003). Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieselmotoren auf limitierte Emissionen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig

- Munack, A., Grope, N., Ruschel, Y., Schröder, O., Krahl, J. (2007). Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- Munack, A., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Krahl, J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- 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
- Neill, W.S., Chippior, W.L., Gülder, Ö.L., Cooley, J., Richardson, E.K., Mitchell, K., Fairbridge, C. (2000). Influence of fuel aromatics type on the particulate matter and NOx emissions of a heavy-duty diesel engine. SAE Technical Paper Series 2000-01-1856
- Nightingale, J.A., Maggs, R., Cullinan, P., Donnelly, L.E., Rogers, D.F., Kinnersley, R., Fan Chung, K., Barnes, P.J., Ashmore, M., Newman-Taylor, A. (2000). Airway inflammation after controlled exposure to diesel exhaust particulates. *Am J Respir Crit Care Med* 162, 161 - 166
- 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
- Nordenhall, C., Pourazar, J., Blomberg, A., Levin, J.O., Sandström, T., Adelroth, E. (2000). Airway inflammation following exposure to diesel exhaust: a study of time kinetics using induced sputum. *Eur Respir J* 15, 1046 - 1051
- Oberdörster, G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 74, 1 - 8
- 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
- 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
- Postulka, A., Lies, K.-H. (1981). Chemical characterization of particulates from diesel-powered passenger cars. SAE Technical Paper Series 810083
- Pungs, A., Pischinger, S., Bäcker, H., Lepperhoff, G. (2000). Analysis of the particle size distribution in the cylinder of a common rail DI diesel engine during combustion and expansion. SAE Technical Paper Series 2000-01-1999

- Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T., Zannis, T.C. (2004). Theoretical study concerning the effect of oxygenated fuels on DI diesel engine performance and emissions. SAE Technical Paper Series 2004-01-1838
- 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
- Rosenkranz, H.S., Mermelstein, R. (1983). Mutagenicity and genotoxicity of nitroarenes. All nitro-containing chemicals were not created equal. *Mutat. Res.* 114, 217–267
- Rothe, D., Jacob, E. (2004). Abgaspartikelmesstechnik der Zukunft. In: 3. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, vom 14. bis 15. September 2004 in Sinsheim, Tagungsband, S. 95-105
- Rothe, D. (2006). Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung. Dissertation, Fakultät für Chemie, Technische Universität München
- Säverin, R., Bräunlich, A., Dahmann, D., Enderlein, G., Heuchert, G. (1999). Diesel exhaust and lung cancer mortality in potash mining. *Am J Ind Med* 36, 415 - 422
- 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., Zeger, S.L., Birhane, K. (1995). The association of mortality and particulate air pollution; in: Particulate air pollution and daily mortality: Replication and validation of selected studies, the Phase I. A report of the particle epidemiology evaluation project. Health Effects Institute, Cambridge, USA
- 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
- Savela, K., Pohjola, S., Lappi, M., Rantanen, L. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons derived from vehicle air pollutants in work environment and exposure to bronchus epithelial cell line (BEAS-2B). In: 7<sup>th</sup> ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM
- Schauer, C., Niessner, R., Pöschl, U. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Journal of Environmental Science and Technology* 37(13):2861-2868
- 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
- Schindler, K.-P., Carli, S., Schriever, U. (2003). Wege zur weiteren Reduzierung der Dieselmotoremissionen und deren Messung. In: Technischer Kongress 2003 des VDA am 02. und 03.04.2003 in Wolfsburg, Sonderdruck des Vortrages
- Schönborn, A., Ladommatos, N., Allan, R., Williams, J., Rogerson, J. (2008). Effect of the molecular structure of individual fatty acid alcohol esters (biodiesel) on the formation of NO<sub>x</sub> and particulate matter in the diesel combustion process. SAE Technical Paper Series 2008-01-1578
- 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 SO<sub>2</sub> 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
- Shirnamé-Moré, L. (1995). Genotoxicity of diesel emissions; Part I: Mutagenicity and other genetic effects; in: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 223 - 242
- Siak, J.S., Chan, J.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ. Int.* 5, 243-248
- Siegmann, K., Siegmann, H.C. (1999). Die Entstehung von Kohlenstoffpartikeln bei der Verbrennung organischer Treibstoffe. Seminar Feinstpartikelemissionen von Verbrennungsmotoren am 12. Oktober 1999 im Haus der Technik in München
- Sjöberg, M. (2001). The Rotating Injector as a Tool for Exploring DI Diesel Combustion and Emissions Formation Processes. Dissertation, Department of Machine Design, Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, ISSN 1400-1179
- Stein, H. (2008). Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselmotoren unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen. Dissertation, Braunschweig.
- 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
- Stroh, K. (2004a). Treibhausgase. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. [www.bayern.de/lfu/umwberat/data/klima/treibhaus\\_2004.pdf](http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/klima/treibhaus_2004.pdf) (zitiert am 29.04.2006)
- Stroh, K. (2004b). Ozonschicht und Ozonloch. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. [www.bayern.de/lfu/umwberat/data/klima/ozonschicht\\_2004.pdf](http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/klima/ozonschicht_2004.pdf) (zitiert am 29.04.2006)
- 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
- Syassen, O., Bünger, J., Dietrich, F., Franke, H.-U., Krahl, J., Mousan, B., Munack, A., Schröder, O., Schulze, L., Stein, H., Tschöke, H., Connemann, J., Fischer, J. (2001). Optimierung eines modernen Dieselmotors auf den Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig, Fachhochschule Coburg, Oelmühle Leer Connemann GmbH & Co. Leer, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Universität Göttingen
- Total (2004). Aquazole™: Users profiles. [www.aquazole.com/en/04.htm](http://www.aquazole.com/en/04.htm) (zitiert am 27.01.2004)
- TRGS 554: Abgase von Dieselmotoren, 10/2008, berichtigt im GMBI Nr. 28 S. 604-605 (v. 2.7.2009)
- TRGS 906: Verzeichnis krebserzeugender Tätigkeiten oder Verfahren nach § 3 Abs. 2 Nr. 3 GefStoffV, 07/2005, zuletzt geändert und ergänzt: 03/2007

- TSI (2002) Model 3934 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) – Instruction Manual. Revision F. [www.tsi.com/particle/downloads/manuals/1930081f-3934.pdf](http://www.tsi.com/particle/downloads/manuals/1930081f-3934.pdf) [zitiert am 17.03.2004]
- Umweltbundesamt (2001). Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000, Erich-Schmidt Verlag ISBN 3-503-05973-3
- Umweltbundesamt (2003). Entwicklung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen ohne Methan (NMVOC). [www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2548](http://www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2548) (zitiert am 08.02.2006)
- Umweltbundesamt (2003a). Dieselfahrzeuge. Pressemitteilung. [www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/dieselfahrzeuge.htm](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/dieselfahrzeuge.htm) (zitiert am 05.02.2004)
- Umweltbundesamt (2003b). Future Diesel – Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw – Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen. Bericht, Berlin, 77 Seiten
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2004). Auto Jahresbericht 2004. [www.vda.de](http://www.vda.de) (zitiert am 18.01.2005)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2010). Jahresbericht 2010. [www.vda.de](http://www.vda.de) (zitiert am 06.08.2010)
- 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.
- 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, Schadstoffentstehung. Berlin, Springer-Verlag, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage, 326 Seiten, ISBN 3-540-42128-9
- Watts, W.F. Jr. (1995). Assessment of occupational exposure to diesel emissions; in: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 67 - 81
- Westerholm, R., Alsberg, T.E., Frommelin, A.B., Strandell, M.E., Winqvist, U., Grigoriadis, V., Egebäck, K.-E. (1988). Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile. *Journal of Environmental Science and Technology* 22:925-930
- Wichmann, H.-E. (2002). Dieselruß und andere Feinstäube – Umweltproblem Nr. 1? Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 62(1/2):1-2
- Winer, A.M., Busby, W.F. (1995). Atmospheric transport and transformation of diesel emissions; in: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 83 – 105
- Working Group on Public Health and Fossil-Fuel Combustion (1997).: Short-term improvements in public health from global-climate policies on fossil-fuel combustion: An interim report. *Lancet* 350 (9088), 1341 - 1349

Zannis, T.C., Hountalas, D.T., Kouremenos, D.A. (2004). Experimental investigation to specify the effect of oxygenated additive content and type on DI diesel engine performance and emissions. SAE Technical Paper Series 2004-01-0097

Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Kelly, K.E., Wagner, D.A., Lighty, J.S., Sarofim, A.F., Palmer, G. (2004). Phase and size distribution polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Journal of Environmental Science and Technology* 38(9):2557-2567

## 8 Anhang

Tabelle 8-1: Analysen der FAME-Reinkraftstoffe

Eigenschaft	Methode	Einheit	Min.	Max.	KME	LME (dest)	LME (roh)	PME	RME 4	RME 5	RME 6	SME
Messungen (Kapitel)					5.1	5.3	5.3	5.1/5.2	5.1/5.2/ 5.5	5.3/5.4/ 5.6 <sup>(#)</sup> /5.7 <sup>#</sup>	5.7*	5.1/5.2
Estergehalt	DIN EN 14103	Gew. %	96,5		42,8**	>99	98,6	98,4	>99,0	98,9	98,0	>99
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	875	900	872,9	890,6	891,8	876,6	883	883,3	883,4	886,4
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	2,86	3,378	3,898	4,678	4,42	4,462	4,430	4,297
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	120		124	186,5	162,5	162	176	>151	170	168
CFPP	DIN EN 116	°C		0/-10/ -20	-10	-8	-12	+1	-21	-17	-16	-7
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg		10,0	21	1,1	4,9	<1	1,5	<10	<10	1,7
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	Gew. %		0,3	<0,01	0,05	0,22	0,15	0,06	<0,3	<0,30	0,19
Cetanzahl	IP 498		51		59,9	48,8	47,9	65,9	51,3	52	>51	51,1
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %		0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg		500	298	126	481	420	146	250	203	521
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg		24	<1	1	3	9	4	1	1	96
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 Std. bei 50 °C)	DIN EN ISO 2160	Korrosionsgrad		1	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	Stunden	6		10,7	<0,5	1,5	1,0	8,7	>6	>8	2,3
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g		0,5	0,557	0,066	0,097	0,793	0,04	0,14	0,11	0,135
Iodzahl	DIN EN 14111	gr Iod/100gr		120	26	175	175	64	114	113	114	129
Gehalt an Linolensäuremethylester	DIN EN 14103	Gew. %		12	<0,1	47	46,9	0,3	7,7	9,7	10,4	6,5
Methanolgehalt	DIN EN 14110	Gew. %		0,20	<0,01	<0,01	0,02	0,02	0,03	<0,05	0,02	0,01
Freies Glycerin	DIN EN 14105	Gew. %		0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,005	<0,005	0,01
Monoglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,80	0,01	0,03	0,17	0,02	0,75	0,67	0,59	0,45
Diglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,20	0,01	<0,01	0,08	0,01	0,13	0,16	0,14	0,19
Triglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,20	<0,01	<0,01	0,20	<0,01	0,07	0,11	0,07	0,20
Gesamtglyceringehalt	DIN EN 14105	Gew. %		0,25	<0,01	0,01	0,08	0,03	0,22	0,21	0,18	0,17
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg		10	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<1	<0,5
Alkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<1	<0,5
Erdalkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	<0,5	<0,5	0,9	<0,5	<0,5	<1	<1	<0,5

<sup>(#)</sup> ohne und mit künstlicher Alterung <sup>#</sup> künstlich gealtert \* für die Läufe ohne gealterten RME \*\* Der Estergehalt wird für Methylester kleiner C14:0 nicht bestimmt.

Tabelle 8-2: Analysen der mineralischen Dieseldieselkraftstoffe

Eigenschaft	Methode	Einheit	Min.	Max.	DK ELF	DK 3	DK 5 DK Halt	DK 6	DK 7	DK 8
Messungen (Kapitel)					5.2	5.1	5.2	5.2-5.5	5.6	5.7
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	-	49	-	53	53,2	52,5	53,4	52,9	53,4
Cetanindex	DIN EN ISO 4264	-	46	-						
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	820	845	835	833,8	833,6	834,2	833,6	833,8
PAK	DIN EN 12916/IP 391	% (m/m)	-	11		4,4	4,3	4,3	4,4	4,6
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	50	8	<1	<1	0,8	1,6	2,2
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	>55	-	75	102	84	89	88	94
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	-	0,30	0	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	-	0,01	0,01	0,001	<0,001	0,003	0,002	<0,001
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg	-	200	55	20	20	38	26	28
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	-	24						
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 Std. bei 50 °C)	DIN EN ISO 2160	Korrosionsgrad	-	1	1A	bestanden	1A	1A	1A	1A
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	-	25	10	<1	<1	<1	<1	<1
HFRR (bei 60 °C)	DIN EN ISO 12156-1	µm	-	460	360	311	265	253	207	266
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	2,7	3,206	2,954	3,254	2,93	3,125
CFPP	DIN EN 116	°C	-	0/-10/-20	-18	-27	-21	-23	-20	-21
Destillationsverlauf										
% (V/V) 250 °C	DIN EN ISO 3405	% (V/V)	-	<65						
% (V/V) 350 °C	DIN EN ISO 3405	% (V/V)	85	-						
95 %-Punkt	DIN EN ISO 3405	°C	-	360				348,1	348,4	356,1
FAME-Gehalt	DIN EN ISO 14078	% (V/V)	-	5	0			0*	0*	0*
Wasserstoff					11,4	13,73	13,54	13,64	13,65	13,72
Kohlenstoff		%			87,4	86,27	86,46	86,36	86,35	86,28
Sauerstoff					<0,5					
Heizwert		MJ/kg			43,355	43,238	43,157	43,197	43,199	43,232
Cloudpoint		°C	EN 23015					-23	-19	-21
Neutralisationszahl		mg KOH/g			0	0	0	<0,02	<0,02	<0,02
Monoaromaten		% (m/m)				16	23,9	20	19	15,8
Diaromaten		% (m/m)				4,3	4,3	4,3	4,3	4,6
Tri+weitere		% (m/m)							<0,1	<0,1

<b>Eigenschaft</b>	<b>Methode</b>	<b>Einheit</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>	<b>DK ELF</b>	<b>DK 3</b>	<b>DK 5 DK Halt</b>	<b>DK 6</b>	<b>DK 7</b>	<b>DK 8</b>
<b>Messungen (Kapitel)</b>					<b>5.2</b>	<b>5.1</b>	<b>5.2</b>	<b>5.2-5.5</b>	<b>5.6</b>	<b>5.7</b>
Polyaromaten		% (m/m)				0,1		4,3	4,4	4,6
Polyzyklen		% (m/m)			4,4	4,4	4,3			
Gesamtaromaten		% (m/m)			21,8	20,4	28,2	24,3	23,4	20,4
Oxidationsstabilität		Stunden								
Sedimentgehalt		mg/kg			2		52,5	53,4	52,9	53,4

\* FAME-Test bestanden

## 8.1 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]fluoranthen
BHT	Butylhydroxytoluol
BkFla	Benzo[k]fluoranthen
BPer	Benzo[ghi]perylen
BSE	BioStable™ 403E, Fa. Innospec Deutschland GmbH
CFPP	Cold Filter Plugging Point
Chr	Chrysen
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CO, CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid
CPC	Condensation Particle Counter
DACC	Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie
DBAnt	Dibenzo[a,h]anthracen
dest	destilliert
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DK	mineralischer Dieselkraftstoff
DMA	Differential Mobility Analyzer
DME	Dieselmotoremissionen
DMSO	Dimethylsulfoxid
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
ESC <sub>OT</sub>	Probenahme im ESC-Test ohne Transientanteil
ETC	European Transient Cycle
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
Fa.	Firma
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft
FAME	Fettsäuremethylester (fatty acid methyl ester)
FID	Flammenionisationsdetektor
Fla	Fluoranthen
FLD	Fluoreszenzdetektor
Flu	Fluoren
GC	Gaschromatographie
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
Gew.	Gewichts-
GTL	Gas-to-Liquid

HC	Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons)
HFRR	High frequency reciprocating rig (Messwert für Schmierfähigkeit von Dieselkraftstoffen)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HVO	Hydrogenated Vegetable Oil
IARC	International Agency for Research on Cancer
IPyr	Indeno[1,2,3-cd]pyren
IS	Interner Standard
ISO	International Organization for Standardization
k.A.	keine Angaben
KI	Konfidenzintervall
KME	Kokosnussölmethylester
LME	Leinölmethylester
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
mMol	Millimol
MMS	Methylmethansulfonat
MS	Massenspektrometer, -metrie
Nap	Naphthalin
NDIR	Nicht-dispersives Infrarot
NMHC	Nicht-Methan-HC
NO <sub>x</sub> , NO, NO <sub>2</sub>	Stickoxide, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
oF	ohne Kraftstofffilter
OR	Odds ratio (Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Ereignisses im Vergleich zur Kontrolle)
OT	ohne Transientanteil
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Phe	Phenanthren
PM	Partikelmasse
PME	Palmölmethylester
PMT	Sekundärelektronenvervielfacher (photomultiplier tube)
pQ	para-Quaterphenyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
Pyr	Pyren
RME	Rapsölmethylester
RR	Relatives Risiko
SME	Sojaölmethylester
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
Std.	Stunde(n)
THC	Total-HC
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
VDB	Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V.
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
Vol.	Volumen
vTI	Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsanstalt für Ländliche Räume, Wald und Fischerei