

Aus dem Institut für Technologie und Biosystemtechnik

**Myriam Dutz
Jürgen Krahl
Jürgen Bünger**

**Einfluss von Ethyltertiärbuthylether (ETBE)im
Ottokraftstoff auf die BTEX- Emissionen und die
Mutagenität**

Manuskript, zu finden in www.fal.de

Published in: Landbauforschung Völkenrode 52(2002)3,
pp. 175-186

**Braunschweig
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
2002**

Einfluss von Ethyltertiärbutylether (ETBE) im Ottokraftstoff auf die BTEX-Emissionen und die Mutagenität

Myriam Dutz¹, Jürgen Krahl^{1,2} und Jürgen Bünger³

Zusammenfassung

Mit Einführung der Katalysatortechnik wurde Ottokraftstoffen zur Steigerung der Klopfestigkeit Methyltertiärbutylether (MTBE) zugesetzt. MTBE gerät jedoch immer mehr in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses, da es in Grundwässern der USA nachgewiesen wurde. MTBE ruft schon in Konzentrationen von 30 µg/l starke Geruchsbelästigungen hervor und steht im Verdacht, krebserregend zu sein. In Kalifornien ist es seit 2002 verboten. Alternativ kann Ethyltertiärbutylether (ETBE) eingesetzt werden. Da ETBE aus Bioethanol herstellbar ist, besteht hier eine Einsatzmöglichkeit eines sauerstoffhaltigen regenerativen Energieträgers. In Frankreich wird die Verwendung von ETBE durch Steuererleichterungen bereits gefördert.

Die Regenerativität eines Kraftstoffs oder einer Kraftstoffkomponente rechtfertigt jedoch nicht deren Anwendung. Da stets mit der Bildung von Schadstoffen zu rechnen ist, sind Emissionsuntersuchungen somit auch bei Biokraftstoffen zwingend erforderlich.

Im Zuge einer präliminaren Versuchsreihe wurden Emissionen von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole (BTEX) sowie die Mutagenitäten und Zytotoxizitäten der emittierten Teilchenmassen und der Abgaskondensate ETBE-haltiger Kraftstoffe bestimmt. Ergänzend wurden die ETBE-haltigen Benzine mit handelsüblichen Kraftstoffen verglichen. Als Versuchsträger diente ein Opel Ottomotor, der mit verschiedenen Ottokraftstoff/ETBE Mischungen betrieben wurde. Die ETBE-Konzentration variierte von 0 bis 30 %.

Mit steigendem ETBE-Gehalt wurde eine fallende Aromatenemission festgestellt. Beim Vergleich der ETBE-Benzine mit zwei handelsüblichen Kraftstoffen sind vergleichsweise hohe Toluolemissionen bei Optimax[®] und hohe Xylolemissionen durch einen DEA-Kraftstoff auffällig.

Die Mutagenitäts- und Zytotoxizitätsuntersuchungen deuteten auf eine Verringerung der Gesundheitsrisiken durch ETBE-Additivierung von Ottokraftstoff hin. Darüber hinaus erwiesen sich die Emissionen von Optimax[®] als deutlich weniger mutagen als die einer von der Shell AG bezogenen Benzincharge ohne ETBE.

Schlüsselworte: Abgasuntersuchungen, Benzol, BTEX, Emissionen, Ethyltertiärbutylether, ETBE, Mutagenität, Optimax[®], Ottokraftstoff, Partikel, Zytotoxizität

Abstract

Effects of Ethyl Tertiary Butyl Ether (ETBE) in Gasoline on BTEX Emissions and Mutagenicity

With the introduction of the catalyst technique in the 80s and the associated necessity to offer lead free gasoline methyl tertiary butyl ether (MTBE) was added as the anti-knock improver. However, recently MTBE increasingly turns into the focus of interest, because it was found in groundwater in the USA. In concentrations of 30 µg/l MTBE has a strong unpleasant smelling and it is under suspicion to be carcinogenic.

It is prohibited as additive for gasoline in California since 2002.

Alternatively ethyl tertiary butyl ether (ETBE) can also be used to increase the anti-knock behaviour. If ETBE is produced from bioethanol, it is indirectly a good application of an oxygen-containing renewable energy source. In France the use of ETBE is already subsidised by tax exemptions.

However, only the renewability of a fuel or a fuel's component does not justify the application, because the combustion process can lead to a lot of hazardous components in the exhaust. So the emissions and their effects on human health have to be analysed for renewable fuels as well.

In a preliminary study health relevant emissions from the combustion of fuels containing ETBE- were analysed and compared with commercial fuels. Especially the emissions of benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes (BTEX) and the mutagenicity and cytotoxicity of the particulate matter and the condensed phase of the exhaust gas were analysed.

The investigations were carried out at an Opel gasoline engine. It was fueled with different blends of gasoline/ETBE. The ETBE content varied between 0 and 30 %.

In the result the emissions of BTEX decrease with increasing ETBE content in the fuel.

Comparing ETBE-gasoline with commercial fuels, high emissions of toluene by Optimax[®] and of xylene by DEA gasoline were noticeable.

Mutagenicity and cytotoxicity were found to decrease when gasoline is blended with ETBE. Furthermore the mutagenicity of the emissions of Optimax[®] is noticeable lower than of gasoline without ETBE.

Keywords: benzene, BTEX, cytotoxicity, ethyl tertiary butyl ether, ETBE, exhaust gas emission analysis, gasoline, Optimax[®], mutagenicity, particulate matter, cytotoxicity

¹ Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig

² Fachhochschule Coburg, Friedrich-Streib-Straße 2, 96450 Coburg

³ Zentrum für Umwelt- und Arbeitsmedizin, Georg-August-Universität, Waldweg 37, 37073 Göttingen

1 Einleitung

Da in den 80er Jahren die Katalysatortechnik eingeführt wurde, war kloppfestes, aber bleifreies Benzin erforderlich. So wurden zur Steigerung der Kloppfestigkeit und zur Förderung der Verbrennung alternativ Ottokraftstoffe mit sauerstoffhaltigen Komponenten eingesetzt. Mit Hilfe neuer, speziell abgestimmter Benzine („reformulated gasoline“) wurde versucht, die Schadstoffbildung im Brennraum zu mindern.

In der Praxis wird bevorzugt MTBE (Methyltertiärbuthylether) dem Kraftstoff zugesetzt (Committee on Ozone-forming potential of reformulated gasoline, 1999). In der letzten Zeit wurde MTBE jedoch immer häufiger in tankstellen- und pipelinennahen Grundwässern der USA nachgewiesen. Da MTBE im Boden biologisch nur sehr langsam abbaubar ist und schon Konzentrationen von nur 30 µg/l starke Geruchsbelästigungen hervorruft, steht es als Ottokraftstoffzusatz immer mehr im Blickpunkt des kritischen öffentlichen Interesses (Schirmer, 1999, Pahlke et al., 2000). Weiterhin steht MTBE in Verdacht krebserregend zu wirken. Dies führte in Kalifornien zu einem Verbot von MTBE als Zusatz in Ottokraftstoffen ab 2002 (Tappe, 2000). Auch andere Staaten der USA streben eine Reduzierung bzw. Eliminierung an (Miller, 2000). In jüngster Zeit wird auch in Dänemark über einen Verzicht von MTBE im Kraftstoff diskutiert.

Alternativ zu MTBE kann auch Ethyltertiärbuthylether (ETBE) zur Steigerung der Kloppfestigkeit verwendet werden. Da ETBE aus Bioethanol herstellbar ist, besteht hier die Möglichkeit Arbeitsplätze im Agrarsektor zu schaffen (Schaller, 1999). Weiterhin trägt der Zusatz von ETBE dazu bei, den Ausstoß von Kohlendioxid (CO₂) und damit den Treibhauseffekt zu reduzieren (Schaller, 2001). In Frankreich und den USA ist ein Zusatz von ETBE teilweise schon der Fall. In Frankreich wird die Verwendung von ETBE als sauerstoffhaltige Komponente durch Steuererleichterungen gefördert (Boehnke et al., 1997, Danner et al., 1998).

ETBE werden hinsichtlich der Schadstoffminderung ähnlich gute Eigenschaften wie MTBE zugeschrieben. Es übertrifft MTBE sogar durch seinen niedrigeren Dampfdruck (Boehnke et al., 1997), so dass sich für ETBE diesbezüglich eine bessere Einsatzmöglichkeit bietet.

Für limitierte Abgasemissionen bei unterschiedlich hohen MTBE-Zusätzen in Ottokraftstoffen liegen derzeit bereits einige Studien vor. So berichten Vautrain (1999) und Saunders (1997) von ansteigenden Stickoxidemissionen (NO_x) mit steigendem MTBE-Gehalt im Ottokraftstoff. Weiterhin stellten sie fallende Kohlenmonoxidemissionen (CO) bei kalten Umgebungsbedingungen fest. Bennett et al. (1995) fanden eine Abnahme der CO-Emissionen bei einem 10%-igem MTBE-Zusatz von bis zu 15 %. Die NO_x-Emission nahm in dieser Studie um bis zu 7 % ab. Gorse et al. (1991) berichten ebenfalls von einem

sinkenden CO-Gehalt im Abgas; weiterhin nahm die Benzolemission ab und die Formaldehydemission zu.

Es liegen vergleichsweise wenige Studien vor, in denen neben MTBE auch die Emissionsänderung durch ETBE ermittelt wurde. Reuter et al. (1993) testeten 20 Pkw mit jeweils 15 % MTBE bzw. ETBE im Kraftstoff. In beiden Fällen nahm die Benzolemission ab. Die Formaldehydemission der mit MTBE/Benzin-Gemischen betriebenen Fahrzeuge nahm ab und die Acetaldehydemission zu. Weiterhin konnten sie ansteigende Formaldehydgehalte im Abgas der mit ETBE/Benzin-Gemischen betriebenen Pkw feststellen.

Zur Erweiterung der bekannten Forschungsergebnisse wurden an der Fachhochschule Coburg die ottomotorischen Emissionen verschieden abgestufter ETBE/Ottokraftstoff-Gemische ermittelt. Die ETBE-Konzentrationen betragen 10, 20 und 30 %. Ziel war es, die Aromatenemission und die Mutagenität der partikulären sowie der kondensierbaren Abgasphasen zu bestimmen.

2 Abgasemissionen, Grenzwerte und Testverfahren

Würde eine vollständige Verbrennung stattfinden, so entstünden lediglich Kohlendioxid (CO₂) und Wasserdampf (H₂O). In der Praxis bilden sich aber auch Stickoxide (NO_x) als Nebenprodukte der Verbrennung.

Der Ablauf der Verbrennung ist u. a. vom Luft-Kraftstoff-Verhältnis λ und der Verbrennungstemperatur abhängig. Durch die lokale inhomogene Gemischverteilung im Brennraum variiert λ .

Es findet somit in der Praxis eine unvollständige Verbrennung statt, die Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Aldehyde, Ketone, Aromaten sowie Partikeln etc. zur Folge hat.

Die Reduzierung der limitierten Abgaskomponenten (CO, HC, NO_x und bei Dieselfahrzeugen Partikeln) gehört schon seit langem zu den umweltpolitischen Zielen. Im Zuge dieser Bemühungen haben sich z. B. die NO_x-Emissionen des Straßenverkehrs in Deutschland von 1986 bis 1998 um ca. 40 % und die HC-Emissionen um ca. 70 % reduziert (VDA, 1999).

In der Europäischen Union bestehen Stufenpläne zur weiteren Absenkung der Emissionsgrenzwerte. Tabelle 1 zeigt die Entwicklung der gesetzlich limitierten Abgasemissionen für Pkw (M) und leichte Lkw bis zu 3,5 t (N) (70/220/EWG). So betrug 1991/1992 der Grenzwert der CO-Emission 2,72 g/km. Dieser soll bis 2005 auf einen Grenzwert von 1,0 g/km reduziert werden. Die HC+NO_x-Emissionen wurden bei Dieselfahrzeugen 1996/1997 auf einen Wert von 0,7 g/km limitiert. Bis 2005 soll dieser Grenzwert weiter auf 0,03 g/km gesenkt werden. Um Motoren auf ihre Emissionen vergleichbar zu untersuchen, mussten einheitliche Testverfahren entwickelt werden. Pkw-Motoren werden mit instationären Fahrzyklen auf dem Rollenprüfstand untersucht. Die hauptsächlich

Tabelle 1
Entwicklung der zulässigen Grenzwerte in den EG-Abgasvorschriften für leichte Kraftfahrzeuge (70/220/EWG) (Dieselnet, 2002)

Fahrzeugklasse	Gruppe	Bezugsmasse [t]	Grenzwerte									
			CO [g/km]		HC [g/km]		NO _x [g/km]		HC + NO _x [g/km]		PM [g/km]	
			Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Diesel	
1991/1992	M ²⁾	-	alle	2,72	-	-	-	-	0,97	0,14	-	-
	N1 ³⁾	I	<1,305	2,72	-	-	-	-	0,97	0,14	-	-
		II	1,305 - 1,760	5,17	-	-	-	-	1,4	0,19	-	-
		III	>1,760	6,9	-	-	-	-	1,7	0,25	-	-
1996/1997	M ²⁾	-	alle	2,2	1,0	-	-	-	-	0,5	0,7	0,08
	N1 ³⁾	I	<1,305	2,2	1,0	-	-	-	-	0,5	0,6	0,10
		II	1,305 - 1,760	4,0	1,25	-	-	-	-	0,65	1,1	0,15
		III	>1,760	5,0	1,35	-	-	-	-	0,8	1,3	0,20
2000	M ²⁾	-	alle	2,3	0,64	0,2	-	0,15	0,5	-	0,56	0,05
	N1 ³⁾	I	<1,305	2,3	0,64	0,2	-	0,15	0,5	-	0,56	0,05
		II	1,305 - 1,760	4,17	0,8	0,25	-	0,18	0,65	-	0,72	0,07
		III	>1,760	5,22	0,95	0,29	-	0,21	0,78	-	0,86	0,1
2005	M ²⁾	-	alle	1,0	0,5	0,1	-	0,08	0,25	-	0,3	0,025
	N1 ³⁾	I	<1,305	1,0	0,5	0,1	-	0,08	0,25	-	0,3	0,025
		II	1,305 - 1,760	1,81	0,63	0,13	-	0,1	0,33	-	0,39	0,04
		III	>1,760	2,27	0,74	0,16	-	0,11	0,39	-	0,46	0,06

1) Selbstzündungsmotoren, 2) Ausgenommen Fahrzeuge mit einer Höchstmasse von mehr als 2500kg, 3) Sowie Fahrzeuge der Klasse M gemäß Fußnote 2

verwendeten Testzyklen sind zur Zeit der amerikanische FTP-75-Test (Federal Test Procedure), der eine typische Stadtfahrt in Los Angeles (City und Highway) simuliert (Code of Federal Regulations) und der seit dem 1.1.1993 um einen Anteil mit höherer Geschwindigkeit ergänzte europäische ECE-15-Test (ECE = Economic Commission for Europe), der auf die Verkehrsverhältnisse in Europa abgestimmt ist und als MVEG-A-Test (MVEG = Motor Vehicle Emissions Group) bezeichnet wird.

Abbildung 1 zeigt die Pkw-Fahrzyklen im Detail.

2.1 Versuchsaufbau

2.1.1 Versuchsmotor

Als Proband wurde ein Opel-Ottomotor des Typs C16NZ verwendet. Der mit einem geregelten Dreiwegekatalysator ausgestattete Motor entspricht nicht den Anforderungen der heute gültigen Abgasnormen gemäß Euro III für Neufahrzeuge. Die pendelnd gelagerte Maschine ist über eine Gelenkwelle mit einer Wirbelstrombremse verbunden.

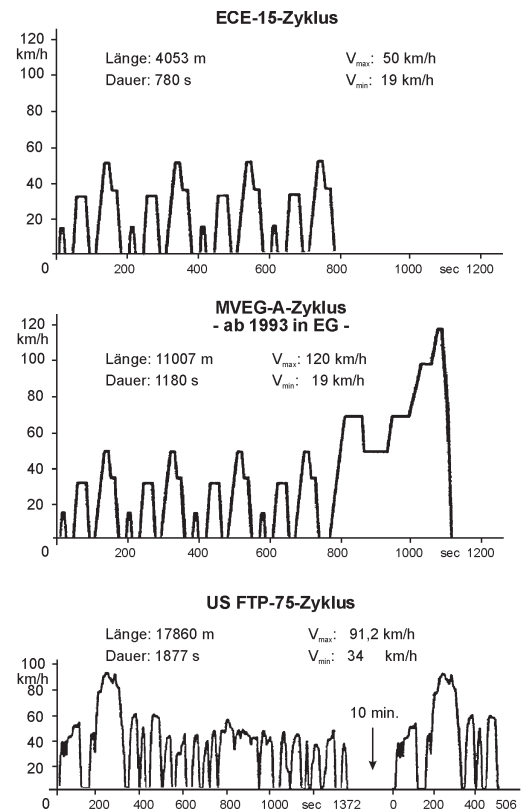


Abb. 1
US- und EG-Pkw-Testzyklen (Dieselnet, 2002)

Tabelle 2
Betriebsparameter des 3-Punkte-Tests

	Drehzahl [min ⁻¹]	Drehmoment [Nm]	Leistung [kW]
A Volllast	3600	79,6	31,6
B Teillast	2500	44,2	11,6
C Schwachlast	2050	1,3	2,8

Tabelle 3
Kennwerte der Ottokraftstoffe (¹Angaben PAE-Labor der deutschen Shell AG, ²Deutsche Shell AG, Hamburg, ³EG-Richtlinie 98/70/EG)

	¹ Basis- kraftstoff	² Optimax [®]	³ EURO III
Dichte bei 15°C [kg/m ³]	757,2	720 - 775	725 - 780
Dampfdruck [kPa]	82,1	45 - 60	max. 60
Research Octanzahl	95,8	min. 99	min. 95
Motor Octanzahl	85,1	min. 88	min. 85

Technische Daten des Ottomotors (Opel Astra 1,6 i; Typ C16NZ):

Zylinderzahl	4
Hubraum	1598 cm ³
Verdichtungsverhältnis	9,2 : 1
Bohrung	79,0 mm
Hub	81,5 mm
Schubstangenverhältnis	0,285

2.1.1.2 Motortestverfahren

Die Untersuchungen konnten aus Kapazitätsgründen nicht nach einem gängigen Motortestverfahren durchge-

Tabelle 4
Kraftstoffzusammensetzung [vol.%] (¹Angaben PAE-Labor der deutschen Shell AG, ²Angaben der Deutschen Shell AG, ³EG-Richtlinie 70/90/EG, ⁴halb-quantitativ mittels GC/MS bestimmt)

	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylol	MTBE	ETBE	Σ C8- Aromaten	Σ C9- Aromaten	Σ Aromaten
Basiskraftstoff "Shell"	0,9 ¹	10 ¹	2,7 ¹	11,9 ¹	-	-	14,6 ¹	18,8 ¹	44,3 ¹
Optimax [®] "Shell"	<0,5 ⁴	17,4 ⁴	0,3 ⁴	2,8 ⁴	max. 15 ²	-			max. 42 ²
Superbenzin "DEA"	< 0,5 ⁴	10,5 ⁴	1,9 ⁴	12,4 ⁴	< 10 ⁴	-			max. 42 ³

führt werden. Um etwaige Tendenzen der Emissionsänderungen aufzuzeigen, wurden drei Punkte aus dem Motor-kennfeld gewählt, die annähernd extreme Lastzustände sowie einen Teillastpunkt umfassen.

Tabelle 2 zeigt die Betriebspunkte des erstellten 3-Punkte-Tests.

2.1.3 Kraftstoffe

Für die Emissionsmessungen wurden dankenswerterweise vier Lose Kraftstoff mit 0 vol%-, 10 vol%-, 20 vol %- und 30 %-igem ETBE-Gehalt von der Deutschen Shell AG, Hamburg, zur Verfügung gestellt. Die ETBE-Obergrenze lag bei 30 %, da dies für den Motorbetrieb als noch akzeptabel angenommen wurde. Weiterhin wurden Vergleichsmessungen mit Optimax[®] und einem Superbenzin der DEA AG durchgeführt.

Optimax[®] wird nach Herstellerangaben mit einem Schwefelgehalt von maximal 10 ppm ausgeliefert. Das Superbenzin von DEA entsprach der EURO III-Norm und hatte einen Schwefelgehalt unter 150 ppm.

In Tabelle 3 sind einige Kennwerte des von der Shell AG gelieferten Basiskraftstoffs (0vol%-ETBE Zusatz) und des Optimax[®] sowie eine Auswahl der Grenzwerte für Ottokraftstoffe nach EURO III-Norm (EG-Richtlinie 98/70/EG) gezeigt.

Für die Interpretation der Abgasmessungen ist auch der Aromatengehalt des Kraftstoffs von Interesse. Für den Shell-Basiskraftstoff lagen genaue Angaben vor. Für Optimax[®] und das DEA-Benzin konnte der Aromatengrenzwert als Obergrenze der Norm angenommen werden.

Zusätzlich wurden die Kraftstoffe mittels GC/MS analysiert. Eine Quantifizierung war dabei leider nicht möglich. Die Aussagen haben halbquantitativen Charakter.

Wie in Tabelle 4 ersichtlich ist, liegt der BTEX-Gehalt bei allen drei Kraftstoffen etwa zwischen 21 und 25 vol%. Optimax[®] weist mit ca. 17vol% einen relativ hohen Toluol-Gehalt und mit ca. 3 vol% einen vergleichsweise geringen Xylol-Gehalt auf. Weiterhin kann Optimax[®] im Vergleich zum DEA-Benzin bis ca. 5 vol% mehr MTBE enthalten.

3 Mess- und Analyseverfahren

3.1 Kraftstoffverbrauch

Der Kraftstoffverbrauch wurde direkt über einen Coriolis-Massendurchflussmesser ermittelt. Das Messprinzip beschreiben Hengstenberg et al. (1980).

3.2 Motoransaugluft

Zur Ermittlung der Motoransaugluft wurde der Luftmassenstrom direkt mit einem Heißfilm-Anemometer bestimmt.

3.3 Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX)

3.3.1 Probenahme

Zur Ermittlung der BTEX-Emissionen erfolgte die Probenahme direkt am Auspuff (Abbildungen 2 und 3) vor dem Dreiwegekatalysator. Über eine 2 Meter lange beheizte Leitung (150 °C) wurde das Abgas in eine Probenschleife zur direkten Injektion in den GC geleitet (Abbildung 4). Um bei den Abgasmessungen sowohl das Prüfgas als auch das Abgas analysieren zu können, war dem Probeventil ein 4-Wegeventil vorgeschaltet. Es wurde eine 0,25 ml Probenschleife verwendet. Um zu verhindern, dass Rußpartikeln in die Probenschleife gelangen, wurde der Abgasstrom in der beheizten Leitung über deaktivierte Glaswolle gereinigt.

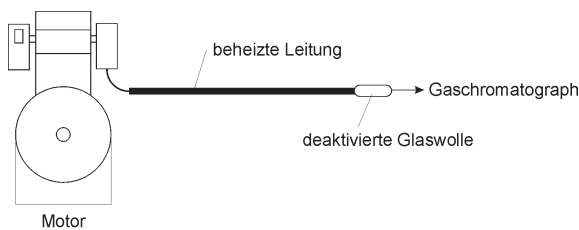


Abb. 2 Schematischer Aufbau der Probenahme zur BTEX-Bestimmung am Motor



Abb. 3 Probenahme am Motor

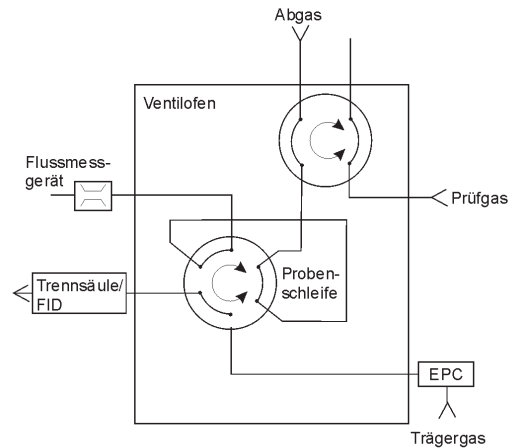


Abb. 4 Ventilschaltung des Gaschromatographen

Analyse mittels Gaschromatographie

Als Analysengerät wurde ein Gaschromatograph Typ Star 3600 CX der Firma Varian mit einem FID genutzt. Die chromatographische Trennung der BTEX erfolgte über eine DB-5-Säule: Eine detaillierte Beschreibung der Analytik geben Dutz et al (2001).

3.3.2 Kalibrierung

Da bei Emissionsmessungen ausschließlich relative Vergleiche zwischen den verschiedenen Kraftstoffen durchgeführt werden sollten, wurde eine Einpunktkalibrierung als ausreichend angesehen.

Das Prüfgas wurde unter den beschriebenen Chromatographiebedingungen im GC analysiert. Aus den resultierenden Detektorsignalen wurde über die Peakfläche die relative Standardabweichung (SD %) ermittelt. Zur Kalibrierung wurden Messergebnisse von n Messungen an drei verschiedenen Tagen berücksichtigt.

Eine Kontrolle der Kalibrierung erfolgte zu Beginn jedes Messtages. Zur Messung der Emissionen wurde in jedem Betriebspunkt mindestens eine Doppelbestimmung vorgenommen.

Tabelle 5 Kalibrierung mit einer 0,25 ml Probenschleife

	C [ppm]	n	SD%
Benzol	9,91	10	4
Toluol	10,4	10	3
Ethylbenzol	10,6	10	4
m-Xylol	10,8	10	4
o-Xylol	11,3	10	6

3.3.4 Mutagenität und Zytotoxizität

3.3.4.1 Probenahme

Zur Probenahme wurde aus unverdünntem Abgas ein Teilstrom vor dem Dreiwegekatalysator über eine Sonde entnommen. Um auch die niedrigsiedenden Kohlenwasserstofffraktionen aus dem Abgas zu entfernen, wurde dieses durch einen Intensivkühler geleitet. Im Kühler gebildetes Kondensat wurde aufgefangen, während das abgekühlte Abgas durch einen mit Teflon beschichteten Filter der Firma Pall (T60A20) geleitet (Abbildung 5) wurde.

Die Bestimmung der Mutagenität erfolgte am Zentrum für Umwelt- und Arbeitsmedizin der Universität Göttingen. Da bei der ottomotorischen Verbrennung nur sehr wenig Rußpartikeln entstehen, wurden neben den Abgasfiltraten auch die Kondensate auf Mutagenität und Zytotoxizität untersucht.

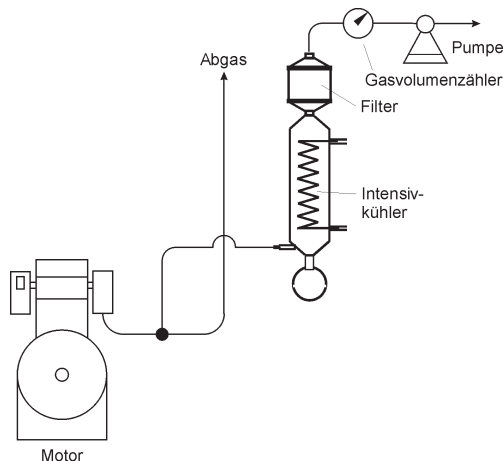


Abb. 5
Schematische Darstellung der Probenahme der partikulären und der kondensierten Fraktion



Abb. 6
Probenahme der kondensierten Fraktion

3.3.4.2 Extraktion der filtergesammelten Partikeln

Die mit Abgaspartikulat belegten Glasfaserfilter und die Abgaskondensate wurden in das Zentrum für Umwelt- und Arbeitsmedizin der Universität Göttingen geliefert. Die Kondensate wurden unverändert für die toxikologischen Tests eingesetzt. Die Partikulate wurden einer Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan im Dunkeln unterzogen (Claxton, 1983). Dieses Verfahren ermöglicht die effektivste Gewinnung von Mutagenen aus Dieselaspartikulat (Siak et al. 1981). Die gewonnenen Extrakte wurden im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 10 ml reduziert, in 2 Portionen von je 5 ml geteilt und unter einem Stickstoffstrom weiter eingetrocknet. Für die Zytotoxizitätstests wurde der Rückstand direkt vor den Versuchen in 4 ml frischem, serumfreiem Nährmedium gelöst, das 2 % Dimethylsulfoxid (DMSO) enthielt. Für den Ames-Test wurde der zweite Teil des eingetrockneten Extraktes in 4 ml DMSO aufgelöst.

3.3.4.3 Mutagenitätsuntersuchung (Ames-Test)

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

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

Direkt vor dem Testverfahren wurden die Extrakte in 4 ml DMSO gelöst. Ebenfalls unter Verwendung von DMSO wurde eine log-2-Verdünnungsreihe hergestellt, die für die Tests eingesetzt wurde. 2-AF (100 µg/ml) und 3-NBA (1 ng/ml) wurden ebenfalls in DMSO gelöst.

MMS wurde mit destilliertem Wasser (10 µg/ml) verdünnt. Flüssiger Top-Agar (2,5 ml) der 0,05 mMol Histiidin und 0,05 mMol Biotin enthielt, wurde mit 100 µl einer Testkonzentration der Extrakte und 100 µl einer Übernachtskultur eines Teststammes gemischt. Von jedem Kondensat wurden Volumina von 100 µl, 200 µl und 500 µl im Test eingesetzt. 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 %-igem S9 untersucht. Jeder Extrakt wurde doppelt getestet. Die Tests wurden im Abstand von 1 bis 2 Wochen wiederholt.

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

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

3.3.4.4 Zytotoxizitätstest (Neutralrot-Assay)

Die Mausfibroblasten L929 sind eine etablierte Zelllinie, die *in vitro* als adhärenter Monolayer wächst und einer Kontaktinhibition unterliegt. Die Zellkulturen wurden in einer angefeuchteten, 5 %-igen CO₂-Atmosphäre bei 37°C in einer Nährlösung (Mix 20), bestehend aus 80 % RPMI 1640 und 20 % M199 angezüchtet. Das Nährmedium wurde mit 9 % Kälberserum, 1 % fetalem Rinderserum sowie 1,5 % L-Glutamin, 100 U/ml Penicillin G und 100 µg/ml Streptomycin ergänzt. Die Zellen wurden mit 0,5 g Trypsin und 0,2 g Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) pro 100 ml PBS abgelöst. Direkt vor Beimpfen der Mikrotiterplatten wurde die Vitalität mittels einer Trypan-blau-Färbung bestimmt. Über 95 % der Zellen waren regelmäßig vital.

Die einzelnen Vertiefungen einer Mikrotiterplatte mit 96 Nöpfen wurden mit jeweils 0,2 ml Medium, das 10⁴ Zellen enthielt, beimpft. Die Platten wurden für 24 Stunden bei 37 °C bebrütet, um eine etwa 70 %-ige Konfluenz der Zellen zu erreichen. Danach wurde das Medium entweder durch 0,2 ml nicht modifiziertes Medium (Positivkontrolle) oder Medium, das die verschiedenen Extrakte

oder Kondensate enthielt, ersetzt. Die Extrakte wurden in frischem Medium ohne Serumzugabe, aber mit Zugabe von 2 % DMSO direkt vor den Tests suspendiert. Die Kondensate wurden ohne Zugabe von DMSO getestet. Die supratoxischen Stammlösungen wurden als Negativkontrollen verwendet, um die unspezifische Anfärbung der nicht vitalen Zellen im Neutralrot-Test zu bestimmen. Die Verdünnungsreihen wurden zweierlogarithmisch (log 2) angelegt. Jede Konzentration wurde auf jeder von 2 Platten achtfach (16 Einzelbestimmungen) getestet. Nach einer erneuten Inkubation für 24 Stunden bei 37 °C wurde der Neutralrot-Test nach Borenfreund und Puerner (1984) durchgeführt.

Die Neutralrotlösung war am Vortag angesetzt und bei 37 °C über Nacht präinkubiert worden. Um feine Präzipitate der Farbkristalle zu entfernen und zur Sterilisation wurde die Lösung direkt vor dem Einsatz durch eine Membran mit einer Porengröße von 0,2 µm gefiltert. Die Testmedien, welche die Extrakte enthielten, wurden aus den Mikrotiterplatten entfernt und 0,2 ml frisches Medium, das 50 µg Neutralrot/ml enthielt, wurde zu jedem Napf zugefügt. Die Platten wurden wiederum für 3 Stunden inkubiert. Danach wurden die Zellen rasch mit destilliertem Wasser gewaschen, das 1 % CaCl₂ / 1 % Formaldehyd enthielt. Danach wurden 0,2 ml einer Lösung von 1 %-iger Essigsäure / 50 %-igem Ethanol zu den Vertiefungen hinzugefügt, um die Farbe aus den Zellen zu extrahieren. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten bei Raumtemperatur und kurzem Schütteln (15 Sekunden) wurde die Absorption der extrahierten Farbe bei 540 nm in einem Plattenphotometer gemessen. Die optische Dichte des extrahierten Farbstoffs hat eine lineare Beziehung zur Zahl der überlebenden Zellen, wie in vielen Untersuchungen nachgewiesen wurde. Die nicht spezifische Anfärbung der nicht vitalen Zellen in der Negativkontrolle war in allen Untersuchungsansätzen <10 % im Vergleich zu den Positivkontrollen.

Die Vitalität der Zellen wurde mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{OD_{TC} - OD_{NC}}{OD_{PC} - OD_{NC}} \cdot 100 = \text{Zellvitalität (in \%)}$$

Dabei waren:

OD_{TC} = optische Dichte der Testkonzentration

OD_{PC} = optische Dichte der Positivkontrolle

OD_{NC} = optische Dichte der Negativkontrolle

Die arithmetischen Mittelwerte und Standardabweichungen der Parallelansätze wurden berechnet und für die Abbildungen verwendet. Die effektive Dosis, welche die Vitalität der Zellen um 50% vermindert (ED₅₀), wurde aus den Dosis-Wirkungs-Kurven abgelesen.

4 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt.

Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der einzelnen Emissionsmessungen. Weiterhin sind in den Diagrammen der Korrelationskoeffizient (R), die Standardabweichung (SD) und der P-Wert (P) der linearen Regression angegeben. Ist der P-Wert $\leq 0,05$ so ist die Wahrscheinlichkeit einer Korrelation größer 95 %.

4.1 Kraftstoffverbrauch

Mit zunehmendem ETBE-Gehalt steigt der Kraftstoffverbrauch im Betriebspunkt A linear. Der Mehrverbrauch an Kraftstoff gegenüber reinem Basiskraftstoff beträgt ca. 7 %. In den Betriebspunkten B und C ist der Verbrauch nahezu gleichbleibend (Abbildung 7).

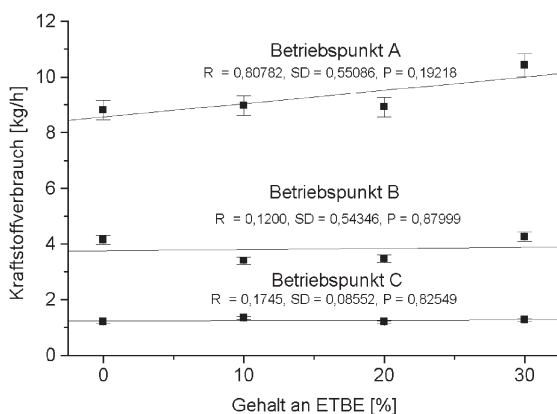


Abb. 7
Kraftstoffverbrauch der drei Betriebspunkte A bis C

4.2 BTEX-Emissionen

Neben den Emissionsmessungen der Gemische aus ETBE und Ottokraftstoff werden auch die Emissionen des Optimax[®] und des Superbenzins der DEA AG aufgezeigt.

4.3 Benzol

Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, nimmt in den Betriebspunkten A und B die Benzolemission etwa linear mit steigendem ETBE-Gehalt ab. Bei Schwachlast (C) ist ein Anstieg der Benzolemission festzustellen. Für die großen Messwertstreuungen ist vermutlich die Instabilität des Motors in diesem Betriebspunkt verantwortlich.

In Abbildung 8 sind auch die Emissionen von Optimax[®] und DEA-Superbenzin aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Benzolemissionen beider Kraftstoffe in den Betriebspunkten A und B unter denen des Grundbenzins liegen. Wie in Tabelle 4 gezeigt, liegen die Benzolkon-

zentrationen im Optimax[®] und DEA-Superbenzin ebenfalls unter denen des Basiskraftstoffs.

4.4 Toluol

Im Vergleich von Grundbenzin zu 30%-igem ETBE-Gehalt nimmt die Toluolemission bei Volllast (A) und bei mittlerer Belastung (B) linear ab (Abbildung 9). Im Betriebspunkt C ist ein schwach ausgeprägter Anstieg der Toluolemissionen zu erkennen.

Die Toluolemissionen des DEA-Kraftstoffs liegen in den Punkten A und B im Bereich der Emissionen des 10 bis 20 %-igen ETBE-Gemisches. Die Toluolkonzentration im DEA-Kraftstoff entspricht hingegen eher dem des Basiskraftstoffs (Tabelle 4). Die Emissionen an Toluol bei Optimax[®] sind in allen drei Betriebspunkten vergleichsweise hoch. In Tabelle 4 sind die Aromatengehalte der Kraftstoffe gezeigt. Auch hier ist die Toluolkonzentration im Optimax[®] höher als die der anderen Kraftstoffe.

4.5 Ethylbenzol

Die Ethylbenzolemissionen nehmen mit steigender ETBE-Konzentration im Betriebspunkt A und bei mittlerer Belastung des Motors ab (Abbildung 10). Wie auch bei Benzol und Toluol ist bei Ethylbenzol im Betriebspunkt C nur ein schwach ausgeprägter Trend zu erkennen.

Die Emissionen bei Optimax[®] und DEA-Kraftstoff bewegen sich in den Betriebspunkten A und B im Bereich der 10- bis 30 %-igen ETBE-Gemisches. Der Ethylbenzol-Gehalt im Kraftstoff Optimax[®] ist jedoch geringer als im 30%-igen ETBE-Gemisch.

4.6 Xylole

Die Xylolemission nimmt in den Betriebspunkten A und B um mehr als 30 % mit steigendem ETBE-Gehalt im Kraftstoff ab (Abbildung 11). Im Betriebspunkt C ist durch die Messwertstreuungen kein eindeutiger Trend der Xylolemissionen erkennbar.

Die Xylolemissionen des Optimax[®] bewegen sich in den Betriebspunkten A und B im gleichen Konzentrationsbereich wie die des 30 %-igen ETBE-Gemisches. In den Betriebspunkt A bis C ist die Xylolemission des DEA-Kraftstoffs vergleichsweise hoch. In Tabelle 4 sind die Aromatengehalte der Kraftstoffe gezeigt. Hier ist die absolute Xylolemission des DEA-Kraftstoffs nur 0,5 % höher als die des Basiskraftstoffs.

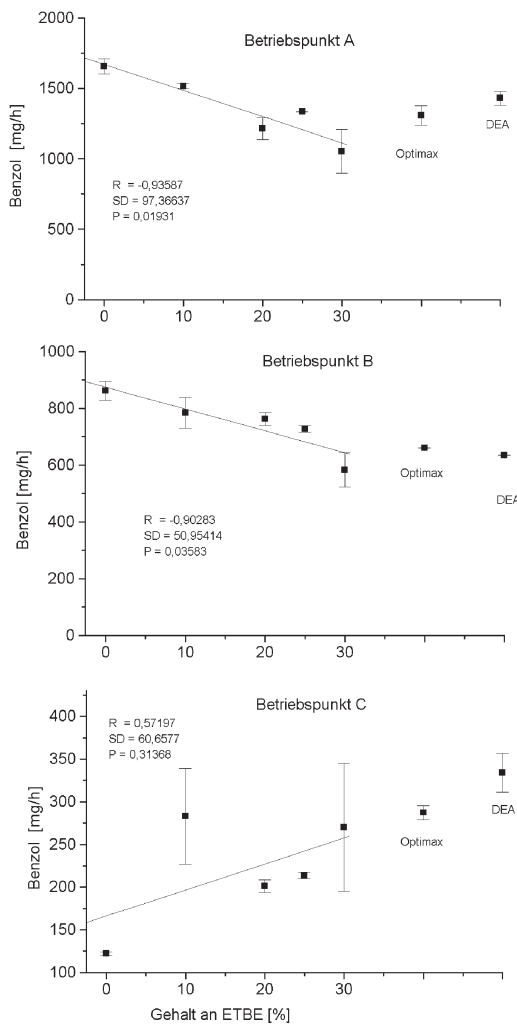


Abb. 8 Benzolemissionen in den Betriebspunkten A bis C bei unterschiedlichen ETBE-Gehalten sowie bei Optimax[®] und DEA-Superbenzin

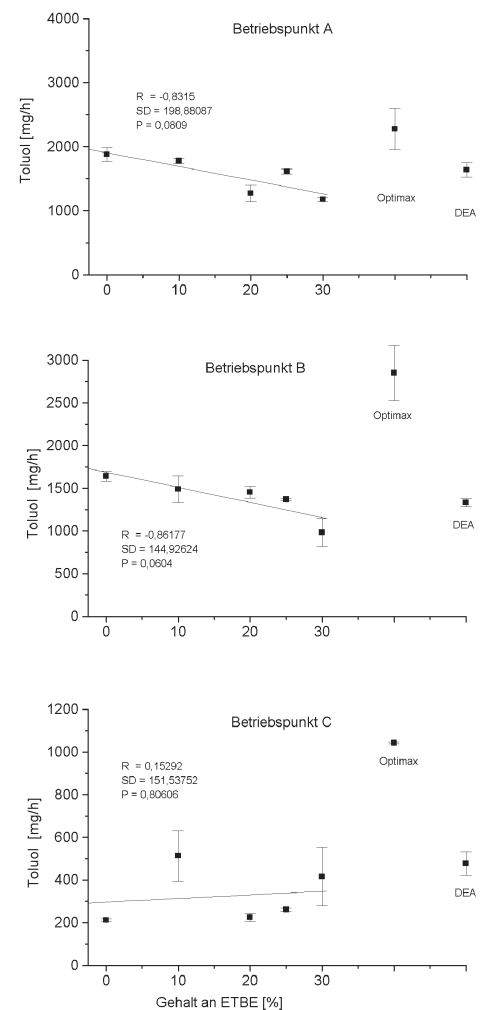


Abb. 9 Toluolemissionen in den Betriebspunkten A bis C bei unterschiedlichen ETBE-Gehalten sowie bei Optimax[®] und DEA-Superbenzin

4.7 Mutagenität

Zur Ermittlung der Mutagenität wurden Proben (Schwachlast und Vollast) am Zentrum für Umwelt- und Arbeitsmedizin der Universität Göttingen untersucht.

Alle untersuchten Partikelproben wiesen eine mutagene Wirkung auf. Jedoch waren die Proben mit Zusatz von ETBE und die Optimax[®]-Proben deutlich weniger mutagen als die Proben mit herkömmlichem Ottokraftstoff. Die geringste Mutagenität löste bei beiden Teststämmen der Zusatz von 10 % ETBE zum Benzin aus. Die dosisabhängige Zunahme der Mutationen zeigt beispielhaft Abbildung 12.

Eine Übersicht aller Ergebnisse ist in Tabelle 6 zusammengestellt. Die komplementären Kondensatproben wiesen auch in den höchsten getesteten Konzentrationen keinen signifikanten Anstieg der Mutationen im Testsystem auf.

Unerwartet war die höhere Mutagenität der Proben im Schwachlastbetrieb gegenüber den Vollastbedingungen. Diese ist offensichtlich nicht kraftstoffbedingt, da sie bei allen Zubereitungen gleichmäßig auftritt.

4.8 Zytotoxizität

Die im Neutralrot-Test ermittelte Zytotoxizität der Abgaskondensate variierte bei Schwachlast (Abbildung 13) stärker als unter Vollastbedingungen (Abbildung 14). Die höchste Toxizität zeigte bei beiden Lastpunkten herkömmlicher Ottokraftstoff, während der Zusatz von 10% ETBE die Toxizität am effektivsten reduzierte. Allerdings lagen die ED₅₀ (bezogen auf ml Abgas) insgesamt für alle getesteten Kraftstoffvarianten in einem sehr schmalen Bereich von 35 - 80 ml bei Schwachlast bzw. 50 - 90 ml bei Vollast, so dass keine statistisch signifikanten Differenzen ermittelt werden konnten.

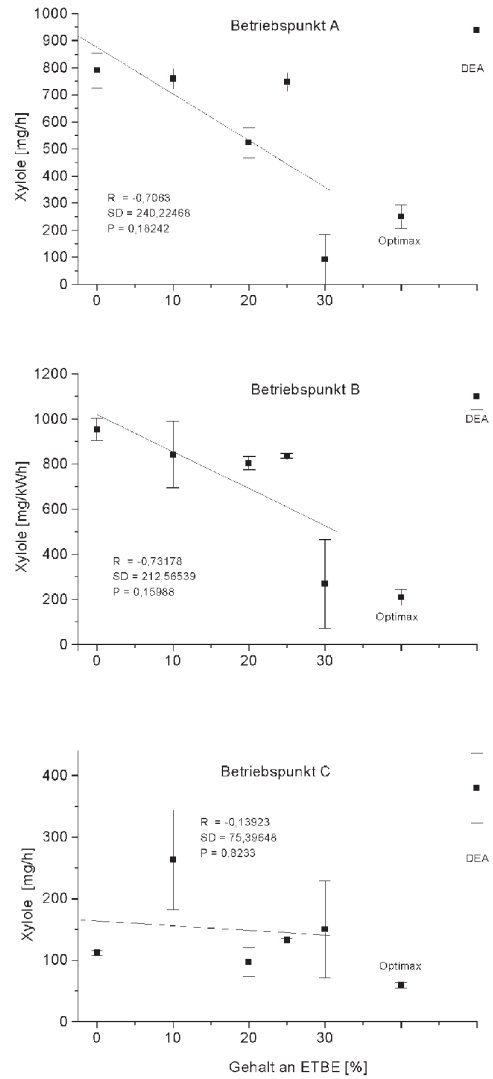
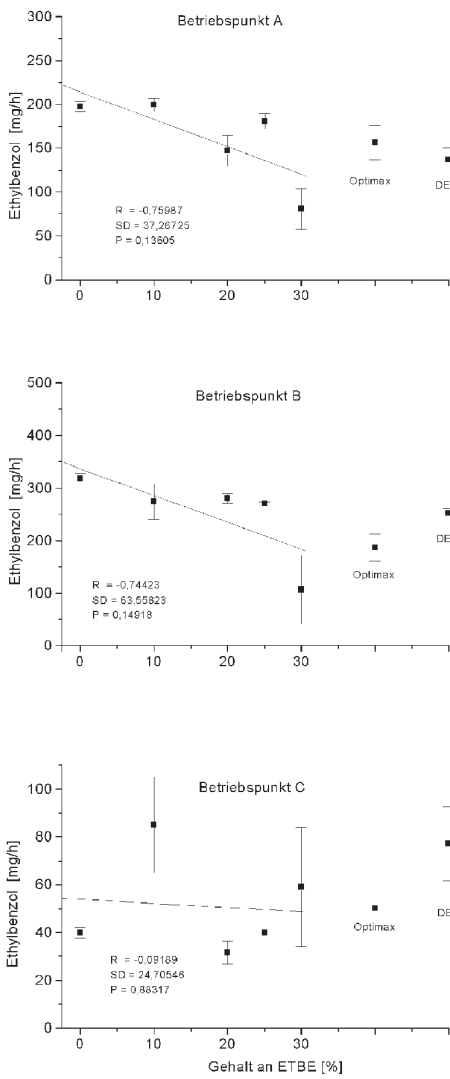


Abb. 10 Ethylbenzolemissionen in den Betriebspunkten A bis C bei unterschiedlichen ETBE-Gehalten sowie bei Optimax® und DEA-Superbenzin

Abb. 11 o-,m-,p-Xylolemissionen in den Betriebspunkten A bis C bei unterschiedlichen ETBE-Gehalten sowie bei Optimax® und DEA-Superbenzin

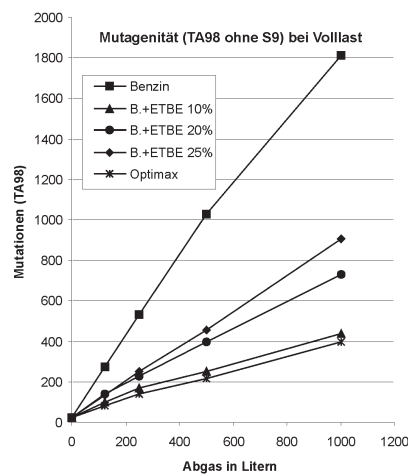
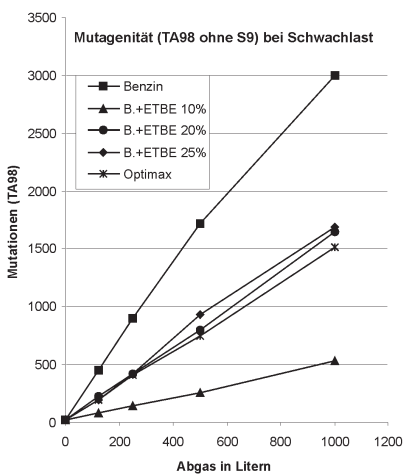


Abb. 12 Dosisabhängige, lineare Zunahme der Mutationen mit der Konzentration der untersuchten Abgaspartikelextrakte bei Schwachlast und unter Volllastbedingungen, umgerechnet auf die durchströmte Abgasmenge

Tabelle 6

Mutagenität der Partikel- und Kondensatabgasproben des Ottomotors bei Betrieb mit Benzin, Benzin-ETBE-Gemischen und Optimax® in zwei Lastpunkten

		MUTATIONEN/m ³ Abgas				
		Gehalt an ETBE [%]				
Partikulat		0	10	20	25	Optimax®
Schwachlast	TA98	2.994	534	1.644	1.690	1.514
	TA98 + S9	1.978	548	814	1.325	1.336
	TA100	6.103	2.318	4.490	4.203	3.862
	TA100 + S9	5.590	2.070	3.678	3.775	4.786
Volllast	TA98	1.813	437	729	904	398
	TA98 + S9	1.691	584	427	631	372
	TA100	5.602	1.986	1.403	1.567	2.248
	TA100 + S9	2.478	1.666	648	1.039	1.739
Kondensat						
Schwachlast	TA98	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
	TA98 + S9	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
	TA100	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
	TA100 + S9	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
Volllast	TA98	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
	TA98 + S9	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
	TA100	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
	TA100 + S9	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.

n. s. = kein signifikanter Anstieg der Spontanmutationen

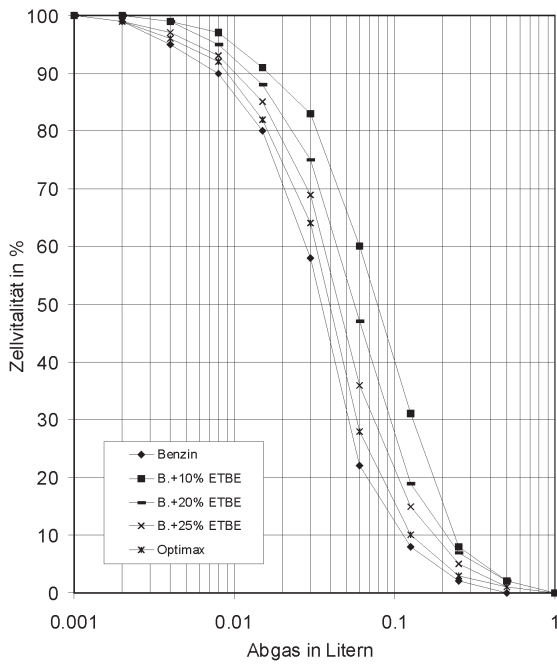


Abb. 13 Zytotoxizität von Abgaskondensaten mehrerer Kraftstoffzubereitungen nach Verbrennung im Ottomotor unter Schwachlastbedingungen, bezogen auf das Abgasvolumen in Litern

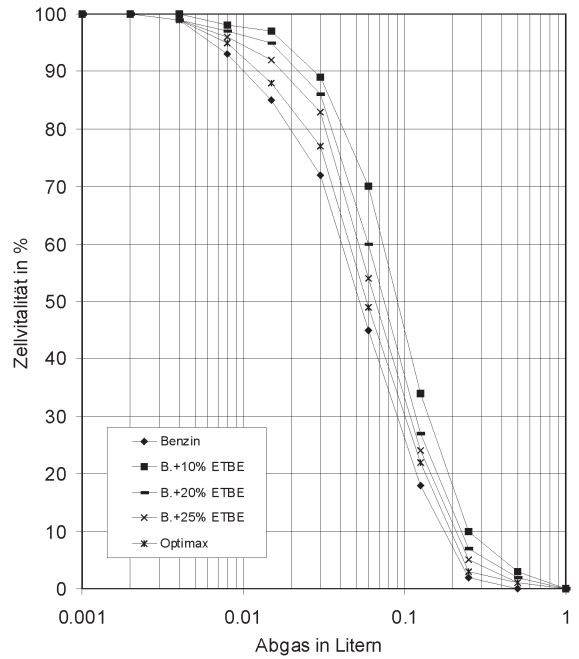


Abb. 14 Zytotoxizität von Abgaskondensaten mehrerer Kraftstoffzubereitungen nach Verbrennung im Ottomotor unter Volllastbedingungen, bezogen auf das Abgasvolumen in Litern

Die Zytotoxizität der Partikelextrakte konnte aufgrund zu kleiner Probenvolumina nur stichpunktartig untersucht werden. Es resultierte eine etwa um eine Zehnerpotenz niedrigere ED₅₀ im Vergleich zu den Kondensaten. Ein quantitativer Vergleich der eingesetzten Kraftstoffzubereitungen war aufgrund der kleinen Probenmengen nicht möglich. Qualitativ waren die Partikelextrakte der ETBE-haltigen Kraftstoffe und der Shell Optimax[®] weniger toxisch als der Extrakt des herkömmlichen Ottokraftstoffs.

5 Fazit

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Aromatenemissionen mit steigendem ETBE-Gehalt im Kraftstoff sinken. Im Vergleich von Grundbenzin ohne ETBE zu Grundbenzin mit 30 %-igem ETBE-Gehalt beträgt die Abnahme der Aromatenemission bei Volllast etwa 30 %. Beim Vergleich der BTEX-Emissionen zwischen den ETBE-Gemischen einerseits und Optimax[®] sowie dem Superbenzin der DEA AG andererseits kann von tendenziell ähnlichen Emissionen gesprochen werden. Auffällig sind jedoch die vergleichsweise hohen Toluolemissionen des Optimax[®] und die Xylolemissionen des DEA-Kraftstoffs. Vorsichtig könnte auf eine Verbesserung der ottomotorischen Verbrennung durch den Zusatz von ETBE im Kraftstoff geschlossen werden. Um hier jedoch konkrete Aussagen treffen zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die toxikologischen Untersuchungen ergaben eine deutlich verminderte Mutagenität durch einen Zusatz von ETBE zum Ottokraftstoff. Beim Teststamm T98 ohne S9 erwies sich der Basiskraftstoff mit 10 % ETBE-Zusatz als bester der geprüften Kraftstoffe. Eine Tendenz zur Verringerung der Zytotoxizität der Kondensate war ebenfalls nachweisbar. Aus diesen Ergebnissen kann vorsichtig auf eine Verringerung der Gesundheitsrisiken durch partikelgebundene kanzerogene und leichtflüchtige, akut toxische Abgasbestandteile durch die ETBE-Additivierung von Ottokraftstoff geschlossen werden.

Literatur

- Committee on Ozon-forming potential of reformulated gasoline (1999) Ozone-forming potential of reformulated gasoline. Board on Environmental Studies and Toxicology, Board on atmospheric Sciences and Climate, Commission on Geosciences, Environments, and Resources, National Research Council. Washington : National Academy Press
- Ames BN, McCann J, Yamasaki E (1975) Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test, *Mutation Res* 31:347-363
- Ames BN, Lee FD, Durston, WE (1973) An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc Natl Acad Sci USA* 70:782-786
- Bennet PJ, Beckwith P, Goodfellow CL, Skårdalsmo K (1995) The effect of gasoline RVP on exhaust emissions from current european vehicles. *SAE Techn Paper Ser 952526:173-187*
- Boehncke, A., Koch, W., Mangelsdorf, I. (1997) Auswirkungen der sauerstoffhaltigen Verbindungen Methyltertiärbuthylether (MTBE) und Ethyltertiärbuthylether (ETBE) auf die Kraftstoffqualität und das Emissionsverhalten von Verbrennungsmotoren. Hannover : Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung
- Borenfreund E, Puerner JA, (1984) A simple quantitative procedure using monolayer cultures for cytotoxicity assays. *J Tiss Cult Meth* 9:7-9
- Claxton LD (1983) Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay : a review. *Environ Mutagen* 5 :609-631
- Danner H, Molzbichler B, Notegger G, Braun R (1998) Biotechnologie zur Produktion von marktrelevanten Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen, Ermittlung des Forschungsbedarfes, der technischen Umsetzbarkeit und des Marktpotentials, Endbericht des Projektes der Universität Wien, Auftraggeber IFA-Tulln
- Dieselnet (2002) <http://www.dieselnet.com>
- Dutz M, Bünger J, Gnuschke H, Halboth H, Grüdl P, Krahl J (2001) Abschlussbericht zum Projekt: Bestimmung von Benzol im Abgas von Biokraftstoffen, Fachhochschule Coburg
- Gorse RA, Benson JD, Burns KR, Hochhauser AM, Koehl WJ, Painter LJ, Reuter RM, Rippon BH (1991) Toxic air pollutant vehicle emissions with re-formulated gasolines, *SAE Techn Paper Ser 912324:119-146*
- Maron DM, Ames BN (1983) Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutat Res* 113:173-215
- Matsushima T, Sawamura M, Hara K, Sugimura T (1976). A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system. In: Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM (eds) *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing : proc Symp Role of Metabolic Activation in Producing, Mutagenic and Carcinogenic Environmental Chemicals*, Research Triangle Park, NC, Feb 9-11 1976. Amsterdam : North-Holland, pp 85-88 ISBN 0-7204-0612-9
- Miller D (2000) MTBE faces an uncertain future. *Oil & Gas J* 98(28)
- Palke G, Leonhardt H, Trappe M (2000) Mögliche Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE (Methyltertiärbuthylether) als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa. *Erdöl Erdgas Kohle* (116)10:498-504
- Reuter RM, Benson JD, Burns VR, Gorse RA jr, Hochhauser AM, Koehl WJ, Painter LJ, Rippon BH, Rutherford JA (1993) Effects of oxygenated fuels and RVP on automotive emissions : Auto/Oil Quality Improvement Research Program. *SAE Techn Paper Ser 920326:391-412*
- Saunders B (1997) MTBE faces a new round of political skirmishes in the U.S., *Oil & Gas J* 95(13)
- Schaller P (1999) Alkohol - eine Alternative zum Benzin? [online] *Communica / Eidgenössische Alkoholverwaltung* (Dezember) <http://www.eav.admin.ch> [zitiert am 2002.08.06]
- Schaller P (2001) Ethanol - oder besser Bioethanol - als Mittel gegen den Treibhauseffekt [online] *Communica / Eidgenössische Alkoholverwaltung* (Ju-ni) <http://www.eav.admin.ch> [zitiert am 2002.08.06]
- Schirmer M (1999) Das Verhalten des Benzininhaltsstoffes Methyltertiärbuthylether (MTBE) in Grundwasser. *Grundwasser* 3:95-102
- Siak JS, Chan JL, Lee PS (1981) Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ Int* 5 :243-248
- Tappe (2000) Kraftstoffqualitäten in Europa aus der Sicht des Umweltschutzes. *Mineralöltechnik* 7
- Vautrain J (1999) California refiners anticipate broad effects of possible state MTBE ban. *Oil & Gas J* 97(3)
- VDA (1999) Auto 1999 : Jahresbericht Verband der Automobilindustrie. Frankfurt a M : VDA