

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Vergleich von Shell Mittel-Destillat, Premium-Dieselmotorenkraftstoff und fossilem Dieselmotorenkraftstoff mit Rapsölmethylester

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. A. Munack

Beteiligte Mitarbeiter:

Dipl.-Ing. (FH) L. Herbst, Dipl.-Ing. (FH) A. Kaufmann,
Dipl.-Chem. Y. Ruschel, Dipl.-Chem. O. Schröder

sowie

Prof. Dr. J. Krahl,
Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

und

PD Dr. J. Bünger,
Universität Göttingen, Zentrum für Arbeits- und Sozialmedizin

Projektlaufzeit: 01.10.2004 – 31.03.2005

Gefördert durch die
Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP)
und Shell Research Limited



Braunschweig, Coburg und Göttingen im Dezember 2005

Inhaltsverzeichnis

0.	Zusammenfassung und Ausblick	2
<u>1.</u>	<u>Einleitung - Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen</u>	4
1.1.	<u>Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten</u>	5
1.1.1.	<u>Kohlenwasserstoffe (HC)</u>	5
1.1.2.	<u>Kohlenmonoxid (CO)</u>	5
1.1.3.	<u>Stickoxide (NO_x)</u>	6
1.1.4.	<u>Partikelmasse (PM)</u>	7
1.2.	<u>Gesetzlich nicht limitierte Abgaskomponenten</u>	9
1.2.1.	<u>Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilung</u>	9
1.2.2.	<u>Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion</u>	10
<u>2.</u>	<u>Material und Methoden</u>	11
2.1.	<u>Motor und Motortestbedingungen</u>	11
2.2.	<u>Kraftstoffe</u>	13
2.3.	<u>Analysenmethoden der limitierten Abgasemissionen</u>	14
2.3.1.	<u>Kohlenwasserstoffe</u>	14
2.3.2.	<u>Kohlenmonoxid</u>	14
2.3.3.	<u>Stickoxide</u>	14
2.3.4.	<u>Partikelmassen</u>	15
2.4.	<u>Analysenmethoden der nicht limitierten Abgasemissionen</u>	16
2.4.1.	<u>Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilung</u>	16
2.4.2.	<u>Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion</u>	19
<u>3.</u>	<u>Ergebnisse</u>	21
3.1.	<u>Ergebnisse für die limitierten Abgaskomponenten</u>	21
3.1.1.	<u>Kohlenwasserstoffemissionen</u>	21
3.1.2.	<u>Kohlenmonoxidemissionen</u>	22
3.1.3.	<u>Stickoxidemissionen</u>	23
3.1.4.	<u>Partikelmasseemissionen</u>	25
3.2.	<u>Ergebnisse der nicht limitierten Abgaskomponenten</u>	26
3.2.1.	<u>Partikelanzahlverteilung</u>	26
3.2.2.	<u>Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion</u>	31
	<u>Literaturverzeichnis</u>	34
<u>4.</u>	<u>Anhang</u>	38
A.1	<u>Kraftstoffanalysen</u>	38
A.2	<u>Exemplarische Verläufe weiterer Variablen</u>	41

Zusammenfassung und Ausblick

In ihrem Bericht zur nachhaltigen Entwicklung [Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, 2004] kommt die frühere Bundesregierung bei Kraftstoffen zu dem Ergebnis, dass bis 2020 Effizienzsteigerungen bei Diesel- und Ottomotoren sowie innovative Antriebskonzepte eine zentrale Rolle spielen werden. Biokraftstoffe wie Biodiesel werden zukünftig insbesondere als Beimischungskomponente eingesetzt werden. Die gleiche Feststellung trifft nach Auffassung der früheren Bundesregierung ebenfalls für die zukünftige Verwendung sowohl von Gas-to-Liquid-Kraftstoffen (GTL) als auch Biomass-to-Liquid-Kraftstoffen (BTL) zu. Auch wenn in dem Bericht bei BTL-Kraftstoffen von nennenswerten Produktionskapazitäten frühestens ab dem Jahr 2010 ausgegangen wird, müssen für eine flächendeckende Verwendung sowohl von Biodiesel als auch BTL als Mischungsanteil in Dieselmotoren die Umweltwirkungen bezüglich der entstehenden Abgasemissionen geprüft werden. Das Projektvorhaben versteht sich daher bereits als ein Teilvorhaben für die noch zukünftig zu leistenden Forschungsaktivitäten zur Prüfung von Kraftstoffqualitäten mit biogenen Kraftstoffanteilen.

Der vorliegende Abschlussbericht informiert über ein Verbundvorhaben des Instituts für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Kooperation mit dem Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik Coburg sowie dem Zentrum für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Göttingen.

Ziel des Projekts waren vergleichende Abgasuntersuchungen bei Verwendung von Shell Mittel-Destillat (GTL) mit Schmierfähigkeitsadditiv, fossilem Dieselmotorenkraftstoff (DK), Rapsölmethylester (RME), Premium-Dieselmotorenkraftstoff (PDK – bestehend aus 60 % DK, 20 % RME und 20 % GTL) sowie einem Gemisch aus 95 % GTL und 5% RME (B5GTL). Bei dem letztgenannten Gemisch ist also RME dem GTL als Additiv zur Verbesserung der Schmierfähigkeit beigemischt. Für die Untersuchungen wurde ein Nutzfahrzeugmotor OM 906 LA der Firma Mercedes-Benz (Euro III) im ESC-Test mit den genannten Kraftstoffqualitäten betrieben und die limitierten Abgaskomponenten, die Partikelgrößenverteilung sowie die Mutagenität der organisch löslichen Partikelfractionen wurden ermittelt.

Insgesamt verursacht der Kraftstoff GTL durchweg niedrigere Emissionen als herkömmlicher DK, wobei die besonders niedrigen Stickoxidemissionen und die signifikant geringere Mutagenität hervorzuheben sind. RME zeigt bei den Kohlenwasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Partikelmassenemissionen Vorteile. Der Premium-Dieselmotorenkraftstoff verbindet diese Vorteile, verursacht aber – wie Rapsölmethylester – hohe Emissionen von Ultrafeinpartikeln. Während B5GTL nahezu in allen Messwerten der zu erwartenden Kombination aus GTL mit geringer Verschiebung zum RME entspricht, zeigen sich beim Premium-Dieselmotorenkraftstoff nichtlineare Effekte. Dazu gehört eine geringere Partikelmassenemission aber auch eine unerwartet hohe Mutagenität, deren Ursachen weiter zu untersuchen sind.

Zusammenfassend diente das Vorhaben dazu, die Verwendung von Kraftstoffen mit einem wahrnehmbaren Biogenitätsgehalt sowie die Auswirkungen von GTL (rein und in Zumi-

schung) auf die Emissionen zu untersuchen. In diesem Sinn kann von einem kraftstoffsystemtechnischen Forschungsansatz gesprochen werden. GTL stellt darüber hinaus einen Prototyp für zukünftiges BTL dar.

Die präliminaren Testreihen wurden an einem Euro-3-Nutzfahrzeugmotor ohne Abgasnachbehandlung durchgeführt. Insbesondere die nichtlinearen Emissions- und Wirkungsänderungen weisen darauf hin, dass die Untersuchungen auf Euro-4-Fahrzeuge mit Abgasnachbehandlung ausgeweitet werden müssen, um Vorteile und auch Gefahren des beliebigen Mischens von Kraftstoffen zu ermitteln, die Zusammenhänge zu erkennen und an die Motorenentwicklung weiterzuleiten. Das Projekt ist demnach auch als der Beginn der zukünftigen Formulierung eines motor- und umweltverträglichen Biokraftstoffs jenseits von reinem BTL oder reinem RME zu betrachten. Es zeigt die Potenziale der Kraftstoffforschung und regt an, den begonnenen Weg konsequent fortzusetzen.

1. Einleitung - Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen

Seit dem 2. Weltkrieg werden Dieselmotoren in vielen Industriezweigen sowie in den Bereichen Transport und Verkehr eingesetzt. Neben ihrer guten energetischen Effizienz wurde später auch auf die besondere Umweltverträglichkeit verwiesen, da die Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen vergleichsweise niedrig sind. Dies führte Mitte der 80er Jahre zu einer steuerlichen Begünstigung von mit Dieselkraftstoff betriebenen PKW.

Fortgeschrittene Erkenntnisse führten jedoch in den letzten Jahren zu einer Neubewertung des Dieselmotors. Im Vordergrund dieser Diskussion stehen die deutlich höheren Stickoxid- und Partikelemissionen des Dieselmotors im Vergleich zum Ottomotor. Dies ist natürlich auch für den Einsatz von biogenen Kraftstoffen von Bedeutung und soll im Rahmen dieses Projekts besondere Beachtung finden.

Gemäß den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) sind Dieselmotoremissionen (DME) nur der - nach einem speziellen Analyseverfahren filtrierbare - elementare Kohlenstoff des Partikelanteils (Bundesarbeitsblatt, 1996). Bei der coulometrischen Analyse kann dann zwischen dem elementaren Kohlenstoff und den organisch löslichen Kohlenstoffverbindungen unterschieden werden (Mayer et al., 1998). Der TRK-Wert (Technische Richtkonzentration) für DME lag früher bei $0,1 \text{ mg/m}^3$ (TRGS 900). Seit Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung am 01.01.2005 ist dieser Grenzwert nicht mehr gültig. Die Verwendung des Begriffs „Dieselmotoremissionen“ ist jedoch häufig weiter gefasst, weil er im Allgemeinen die Gesamtheit der aus Gas- und Partikelphase bestehenden Emissionen bezeichnet.

Die erbgutverändernden und krebserzeugenden Eigenschaften (Mutagenität und Kanzerogenität) von DME sind seit geraumer Zeit bekannt. Obwohl ein sicherer Nachweis der krebserregenden Wirkung beim Menschen noch nicht geführt war, wurden 1987 in Deutschland DME aufgrund eindeutiger Untersuchungen in vitro und an Tieren (Heinrich et al., 1986; Ishinishi et al., 1986; Mauderly et al., 1987) als krebserregender Arbeitsstoff in die Gruppe 2 der krebserzeugenden Arbeitsstoffe eingestuft (MAK-Liste, 2004). Die International Agency for Research on Cancer (IARC, 1989), die Weltgesundheitsorganisation (WHO, 1996) und ebenso US-amerikanische Behörden stufen DME nach zusätzlichen Auswertungen epidemiologischer Studien als wahrscheinlich für den Menschen krebserregend ein (NIOSH, 1988; EPA, 1998). Die kanzerogene Wirkung geht dabei von der Partikelphase mit den daran haftenden mutagenen Substanzen aus. Dabei sind vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe von Bedeutung (Scheepers und Bos, 1992; Health Effects Institute, 1995). Aber auch andere Gesundheitsgefahren, die vor allem den Atemtrakt und das Herz-Kreislaufsystem betreffen, wurden beobachtet (Health Effects Institute, 1995).

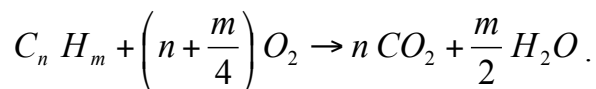
Dieses Projekt umfasst den Vergleich der Emissionen bei Verbrennung der Kraftstoffe Shell Mittel-Destillat, Premium-Dieselmotorkraftstoff, herkömmlicher fossiler Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmethylester. Dabei werden die limitierten Abgaskomponenten, die Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilungen im Abgas sowie die Mutagenität der organisch löslichen Partikel-

fraktionen berücksichtigt. Diese einzelnen Abgaskomponenten werden im Folgenden hinsichtlich ihrer Entstehung und Wirkung auf Mensch und Umwelt kurz beschrieben.

1.1. Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten

1.1.1. Kohlenwasserstoffe (HC)

Die Verbrennung von organischem Material verläuft idealerweise unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser gemäß folgender Bruttoreaktionsgleichung:



Bei der Verbrennung im Motor wird diese ideale Umsetzung des Kraftstoffs zu Wasser und Kohlendioxid jedoch nicht erreicht. Je nach Motor und Betriebsbedingungen (Lastpunkt, Motortemperatur etc.) können teiloxydierte Verbindungen entstehen oder unverbrannter Kraftstoff emittiert werden. Die Gesamtheit dieser Komponenten bezeichnet man als Kohlenwasserstoffe, die als Summenparameter erfasst werden.

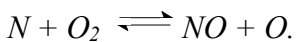
Durch die Vielzahl der Substanzen, die zu dieser Stoffklasse zählen, ist keine einfache Aussage zur direkten Wirkung auf den Menschen möglich. Kohlenwasserstoffemissionen können zum einen toxikologisch wenig relevant sein (z.B. Alkane oder Alkene), zum anderen beinhaltet diese Stoffklasse aber auch kanzerogene Substanzen (z.B. Benzol). Des Weiteren sind Kohlenwasserstoffe in der atmosphärischen Chemie von Bedeutung, da einige dieser Substanzen zur Sommersmogbildung beitragen. Eine Korrelation zwischen einem HC-Gesamtemissionswert und den daraus resultierenden Gesundheits- und Umweltschäden kann aufgrund der komplexen Zusammensetzung dieser Stoffgruppe nicht vorgenommen werden.

1.1.2. Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid entsteht ebenfalls durch unvollständige Verbrennung von Kraftstoff. Neben diesen motorischen Prozessen sind aber auch Verbrennungsprozesse in Haushalt und Industrie, die Oxidation von Methan in der Troposphäre sowie der Abbau von Chlorophyll als Emissionsquellen zu nennen. CO wird in der Atmosphäre ständig zu CO₂ oxidiert oder durch Bodenbakterien eliminiert. Die mittlere Verweildauer in der Troposphäre ist kürzer als ein halbes Jahr. Durch den hohen Umsatz von CO in der Atmosphäre liegt die Hauptgefahr weniger im globalen als im lokalen Bereich und besonders in geschlossenen Räumen. Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas und bindet sich um den Faktor 250 stärker an das Hämoglobin als Sauerstoff. Diese Verdrängung des Sauerstoffs führt bei erhöhten CO-Konzentrationen in der Atemluft zu Erstickungserscheinungen bis hin zum Tod. Akute Vergiftungen treten ab 2000 ppm, subakute schon ab 500 ppm CO auf (Marquardt und Schäfer, 1994). Der MAK-Wert beträgt 35 mg/m³ (MAK-Liste, 2004). Insgesamt sind die durch motorische Verbrennung entstehenden Kohlenmonoxidemissionen mit Blick auf die sonstigen durch den Kraftfahrzeugverkehr hervorgerufenen Umweltbelastungen jedoch ohne Bedeutung (Henschler, 1994).

1.1.3. Stickoxide (NO_x)

Die Stickoxide Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) sind im Gegensatz zu CO und HC Nebenprodukte der vollständigen Verbrennung. Stickstoffmonoxid entsteht als sogenanntes "thermisches NO" in sauerstoffreichen Gebieten der Flamme bzw. in der Nachreaktionszone (Baumbach, 1993) gemäß



Die Reaktion setzt bei ca. 1300 °C in Folge der beginnenden Sauerstoffdissoziation ein. Im motorischen Bereich wird eine nennenswerte NO-Bildung jedoch erst ab ca. 1900 °C festgestellt (Mattes et al., 1999). Außerdem entsteht das als "promptes NO" bezeichnete Stickstoffoxid, welches aus der Reaktion von HC-Radikalen mit Luftstickstoff und intermediär gebildeter Blausäure resultiert (Warnatz et al., 2001). Letzteres spielt quantitativ jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Insgesamt sind über 90 % der Gesamtstickoxidemissionen NO. Charakteristisch für NO ist sein großes Bestreben, mit Sauerstoff - und besonders schnell mit Ozon - zu NO_2 zu reagieren. Dadurch wirkt NO ozonzehrend. Reines Stickstoffmonoxid besitzt keine Lungenreizwirkung, bildet aber, sofern keine Umwandlung zu NO_2 stattfindet, nach Resorption über den Atemtrakt Methämoglobin. NO ist ein endogener Modulator des Blutgefäßtonus und deshalb physiologisch-metabolisch eine gut untersuchte Substanz (Lenz et al., 1993).

Stickstoffdioxid ist ein Gas mit stechendem Geruch und rot-brauner Farbe. Es wirkt bereits bei geringen Konzentrationen als Lungenreizgas und ist schleimhautreizend. Als freies Radikal ist NO_2 grundsätzlich in der Lage, Wasserstoffatome von Fettsäuren zu abstrahieren und so die Lipidperoxidation einzuleiten. Diese Peroxidationen führen letztlich zum Funktionsverlust von biologischen Membranen. Die Membranzerstörung gilt als übergeordnetes Toxizitätsprinzip, wobei die Lipidperoxidation eine Initialreaktion darstellt. Diesem Prozess arbeiten in der lebenden Zelle jedoch Schutz- und Reparaturmechanismen entgegen, so dass er erst bei extrem hohen, in der freien Atmosphäre kaum erreichbaren Konzentrationen von NO_2 eintritt. NO_2 disproportioniert in Gegenwart von Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die salpetrige Säure (HNO_2) oder ihre Salze können mit sekundären Aminen zu mutagenen Nitrosaminen reagieren. Nitrit in der Blutbahn kann das Hämoglobin zu Methämoglobin oxidieren, wobei dann Kapazitäten für den Sauerstofftransport verloren gehen. Ebenso wirkt NO_2 wahrscheinlich durch die entstehende Salpetersäure (HNO_3) als Zellgift im Respirationstrakt. Eine Exposition gegenüber 9 mg/m^3 NO_2 bewirkt eine verminderte Fluidität von Plasmamembranen. Veränderungen der Membranfluidität betreffen eine Reihe fundamentaler zellulärer Funktionen wie den transmembranen Transport, bestimmte Enzymaktivitäten und Rezeptor-Ligand-Interaktionen. Eine Aktivierung antioxidativer Enzyme und Lipidperoxidation werden nach Exposition gegenüber ca. $0,7 \text{ mg/m}^3$ NO_2 festgestellt (Marquardt und Schäfer, 1994). Obwohl die MAK-Kommission den MAK-Wert aufgehoben hat, ist der Grenzwert von $9,5 \text{ mg/m}_3$ (TRGS 900, 2004) weiterhin gültig. Laut MAK-Liste (2004) ist Stickstoffdi-

oxid ein Stoff, für den aus in-vitro- oder Tierversuchen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vorliegen. Dies entspricht der Kategorie 3B der krebserzeugenden Stoffe.

Von Bedeutung ist darüber hinaus die Eigenschaft von NO₂, als Vorläufersubstanz für die Fotooxidantienbildung, insbesondere für Ozon, zu dienen. Der Austrag der Stickoxide aus der Atmosphäre erfolgt über gebildete salpetrige Säure oder Salpetersäure und deren anschließender nasser Deposition als sogenannter saurer Regen.

1.1.4. Partikelmasse (PM)

Im Unterschied zum Begriff Dieselmotoremissionen existiert keine allgemeine Definition für Dieselpartikeln. Entsprechend der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (EPA) sollen im Folgenden unter Partikeln alle Stoffe verstanden werden, die bei Temperaturen unter 51,7 °C (entsprechend 125 °F) im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorhanden sind und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations). Durch die Begrenzung der Abgasproben temperatur soll sichergestellt werden, dass alle höhersiedenden und eventuell gesundheitlich bedenklichen organischen Verbindungen an die Rußpartikel adsorbiert sind und bei der Analyse erfasst werden. Die Temperaturabsenkung der Abgasprobe wird durch Vermischung des Abgases mit Luft in einem Abgasverdünnungssystem erreicht. Auf diese Weise wird der Austritt der Abgase in die Umgebung simuliert.

Die emittierte Partikelmasse besteht aus einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen. Die Hauptbestandteile der organischen Substanzen sind unverbrannter oder nur unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl. Zu den anorganischen Substanzen zählen Ruß (Kohlenstoff), Sulfate, Wasser und Metallverbindungen. Bei den Metallverbindungen handelt es sich sowohl um Späne und Rostpartikeln, die direkt aus dem Motor bzw. der Abgasführung stammen, als auch um Derivate organo-metallischer Kraft- und Schmierstoffadditive. Der Anteil dieser Stoffe an der gesamten Partikelmasse hängt von vielen Parametern ab. Neben konstruktiven Parametern wie Brennraumform und Ausführung der Einspritzanlage gehören hierzu auch der Betriebspunkt bzw. das Lastkollektiv, die Kraftstoff- und Schmierölqualität sowie der Verschleißzustand des Motors (Wachter und Cartellieri, 1987).

Die Partikelbildung wird durch die Rußbildung im Brennraum eingeleitet. Ruß entsteht, wenn Kraftstoff in eine Umgebung hoher Temperatur und geringen Sauerstoffangebots gelangt. Die Reaktionen, die zur Ruß- bzw. Partikelbildung führen, sind quantitativ nur unvollständig geklärt. Als wahrscheinlichste Hypothese gilt die Acetylen-Theorie (Klingenberg et al., 1992). Hiernach stehen am Anfang der Rußbildung Crack- und Dehydrierungsreaktionen, die zur Zersetzung der langkettigen Kraftstoffmoleküle in kurzkettige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie das Acetylen führen. Durch Anlagerungsprozesse entstehen aus dem Acetylen unter weiterer Wasserstoffabspaltung zyklische und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Weitere Additions- und Dehydrierungsreaktionen führen zu einem Anwachsen des Kohlenstoffanteils in den Molekülen, bis schließlich erste Teilchen mit Durchmessern größer 0,001 µm entstehen, aus denen durch Koagulation die sogenannten Primärpartikel mit

Durchmessern von 0,01 bis 0,08 μm gebildet werden. Die Gestalt, in der die Partikel den Brennraum verlassen, ist sehr vielfältig. Sowohl kleine Primärpartikeln als auch größere, aus Primärpartikeln zusammengesetzte Agglomerate in Form von teilweise räumlich sehr verzweigten Ketten und sphärischen Zusammenballungen wurden beobachtet (Lipkea und Johnson, 1978; Amann und Siegla, 1982; Jing et al., 1996).

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

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

Eine inhomogene Gemischaufbereitung von Kraftstoff und Luft im Brennraum führt bei Dieselmotoren zwangsläufig zur Partikelbildung. Diese sind demnach als Produkte der unvollständigen Verbrennung zu betrachten, die durch hohe Temperaturen - allerdings zu Lasten einer erhöhten NO_x -Emission - vermindert sind. Diese unausweichliche Gegenläufigkeit gilt derzeit als eines der größten Probleme direkt einspritzender Dieselmotoren und wird als sogenanntes "Diesel-Dilemma" bezeichnet. Es gibt Veröffentlichungen, die zeigen, dass auch moderne, direkt einspritzende Ottomotoren ein tendenziell analoges Verhalten zeigen (Lake et al., 1999). Zur Lösung dieses Problems werden simultan drei voneinander unterschiedliche Wege beschritten: die Feinabstimmung von Motor und Einspritzsystem, die Abgasnachbehandlung und die Optimierung von Kraftstoffen. Dabei sind diese drei genannten Punkte jeweils aneinander anzupassen, um die Partikel- und Stickoxidemissionen gleichzeitig zu vermindern.

In Umweltstudien wurde beobachtet, dass kurzzeitige Anstiege der Partikelkonzentrationen in der Luft zum Anstieg von Krankenhauseinweisungen und Todesfällen bei Patienten mit Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen führten (Dockery and Pope, 1994; Samet et al., 1995; Katsouyanni et al., 1997). Langzeitstudien zeigten, dass in Ballungsgebieten mit hoher Partikelbelastung der Luft mehr chronische Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen auftraten als in ländlichen Regionen (Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995). Eine 1999 publizierte Untersuchung ergab Assoziationen eines Lungenkrebsrisikos mit Partikeln, aber auch mit Ozon und Schwefeldioxid (Abbey et al., 1999). Insgesamt ergibt sich aus den vorliegenden Daten, dass Partikelemissionen mit negativen Auswirkungen auf die Gesundheit vor allem von empfindlichen Personen (Kindern, alten und kranken Menschen) verbunden

sein können. Eine Abschätzung des globalen Gesundheitsrisikos bei gleichbleibend steigender partikulärer Luftverschmutzung ergab für die Jahre 2000 bis 2020 weltweit 8.000.000 zusätzliche Todesfälle (Working Group on Public Health and Fossil-Fuel Combustion, 1997).

In neuen Studien wird auch zunehmend die Partikelgrößenverteilung der Emissionen berücksichtigt, da feine ($< 2,5 \mu\text{m}$) und ultrafeine ($< 0,1 \mu\text{m}$) Partikel stärker mit Gesundheitsrisiken verbunden sein sollen als die bisher für Bewertungen herangezogenen Partikelgrößen ($< 10 \mu\text{m}$) (Seaton et al., 1995; Peters et al., 1997; Frampton et al., 2004). Siehe hierzu auch Kapitel 1.2.1.

1.2. Gesetzlich nicht limitierte Abgaskomponenten

1.2.1. Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilung

Als Erweiterung zur Messung der Partikelmassen wurden auch Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilungen aufgenommen. Wie oben beschrieben, verlassen ganz unterschiedlich geartete Partikel den Brennraum. Neben ultrafeinen Primärpartikeln sind auch aus diesen zusammengesetzte Agglomerate zu finden. Typischerweise haben die meisten Partikel aus heutigen Dieselmotoren, die mit konventionellem Dieseldieselkraftstoff betrieben werden, einen Durchmesser von 10 bis 300 nm.

Die gesundheitliche Wirkung der Partikel hängt sehr stark von deren Durchmesser ab, was die Messung der Partikelgrößenverteilung besonders notwendig macht. Aus epidemiologischen Untersuchungen verschiedenster Forschungsinstitutionen geht hervor, dass die Wirkung von Ultrafeinpartikeln (UFP) auf den menschlichen Organismus möglicherweise als stärker einzustufen ist als die Wirkung von größeren Partikeln. Grund hierfür ist das mögliche Vordringen dieser Partikel bis in die Bronchiolen und Alveolen der menschlichen Lunge und den anschließenden Eintritt in die Blutbahn.

Wie die UFP im Körper wirken, ist bislang nur ansatzweise geklärt. Es werden jedoch folgende Eigenschaften beobachtet und verschiedene Wirkungsmechanismen diskutiert (Marhold, 2003; Frampton et al., 2004):

- verglichen mit größeren Partikeln ist die Depositionsrate der UFP erhöht
- UFP haben bezogen auf die Masse eine größere Oberfläche
- die Auslösung von Entzündungsreaktionen ist stärker ausgeprägt
- UFP haben eine größere oxidative Kapazität
- UFP werden aus den Alveolen resorbiert und über den Blutkreislauf in andere Körperregionen transportiert

Dies soll zu verschiedenen negativen gesundheitlichen Auswirkungen führen:

- gesteigerte Anfälligkeit für Infektionen
- Entzündungen der Bronchialschleimhaut und der Alveolen
- Risiko für Herz-Kreislaufkrankungen (Herzinfarkt, Schlaganfall)

Insbesondere Kinder und Personen mit Atemwegs- und Gefäßerkrankungen sollen erhöhte Risiken für diese Wirkungen tragen. Allerdings wurden in einer neuen, im Dezember 2004

publizierten Studie an gesunden Freiwilligen und Personen mit mildem Asthma nur sehr schwache akute Wirkungen einer Exposition durch Kohlenstoff-UFP beobachtet (Frampton et al., 2004).

Inzwischen fordern viele Wissenschaftler aus der Epidemiologie, der Toxikologie und verwandten Fachgebieten, neben den bereits in der Abgasgesetzgebung beschränkten Partikelmasseemissionen auch einen Grenzwert für die Anzahl der emittierten Fein- und Ultrafeinpartikeln festzulegen.

Ein Zahlenbeispiel soll verdeutlichen, wie verschwindend gering der Beitrag dieser Partikelfraktion zur Gesamtmasse ist: Wird für die Teilchen die Dichte 1 g/cm^3 und kugelförmige Geometrie angenommen, so gilt, dass ein Partikel der Größe $1 \text{ }\mu\text{m}$ dieselbe Masse besitzt wie 64.000 Partikeln mit einem Durchmesser von 25 nm .

1.2.2. Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Die Diskussion um Dieselmotoremissionen erfordert für eine gesundheitsbezogene Bewertung verschiedener Kraftstoffe neben der Emissionsmessung auch toxikologische Untersuchungen.

Verbrennungsabgase enthalten eine Vielzahl verschiedener toxischer Bestandteile, die noch nicht abschließend untersucht wurden. In der Gruppe der PAK-stämmigen Verbindungen sind bislang weit über 150 Einzelsubstanzen identifiziert, von denen ein großer Teil mutagene bzw. kanzerogene Wirkungen zeigt. Da ein chemisch-analytischer Nachweis aller Substanzen in Abgasen technisch und finanziell sehr aufwendig ist und dennoch keine Aussage über deren toxische Potenz ermöglicht, wurde ein Labortestverfahren zur Erfassung erbgutverändernder Wirkungen von Einzelsubstanzen oder Substanzgemischen, wie z. B. Verbrennungsrückständen, gesucht.

1973 veröffentlichten Ames und Mitarbeiter die Versuchsanleitung für ein in-vitro-Testsystem, das durch Rückmutationen von genetisch manipulierten *Salmonella typhimurium*-Stämmen mutagene Eigenschaften eines weiten Spektrums von Substanzen aufdeckt. Die Untersuchung von Bakterienmutationen hat inzwischen einen festen Platz als wissenschaftliche Methode zur Abschätzung genotoxischer und kanzerogener Wirkungen von Arbeitsstoffen und chemischen Belastungen der Umwelt (OECD-Guideline 471). 80 bis 90 % aller Kanzerogene erweisen sich auch als mutagen (Maron und Ames, 1983).

1978 wurden erstmals durch Huisingh et al. die erbgutschädigenden Eigenschaften von DME im Ames-Test (Salmonellen-Mikrosomen-Test) beschrieben und danach durch weitere umfangreiche Studien bestätigt (Clark und Vigil, 1980, Claxton und Barnes, 1981; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984).

2. Material und Methoden

2.1. Motor und Motortestbedingungen

Die Untersuchungen erfolgten am Emissionsprüfstand des Instituts für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig. Dort steht ein moderner Mercedes-Benz Motor OM 906 LA mit Turbolader und Ladeluftkühlung zur Verfügung (Tabelle 2-1).

Tab. 2-1: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6370 cm ³
Nenndrehzahl	2300 min ⁻¹
Nennleistung	205 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1300 min ⁻¹
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. Mercedes-Benz 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. Im Rahmen dieses Projekts wurden sämtliche Testläufe nach Vorschrift des ESC-Testzyklus (European Stationary Cycle) durchgeführt. In Abbildung 2-1 sind die vorgegebenen Drehmomente und Drehzahlen bezogen auf die maximale Last bzw. auf die Nenndrehzahl grafisch dargestellt.

Der zeitliche Verlauf ist durch die Nummerierung der einzelnen Punkte angegeben, die Wichtung ist jeweils oberhalb des jeweiligen Betriebspunktes aufgeführt. Abbildung 2-2 zeigt die Umsetzung dieser Vorgaben, also den tatsächlichen Verlauf am Emissionsprüfstand des Instituts.

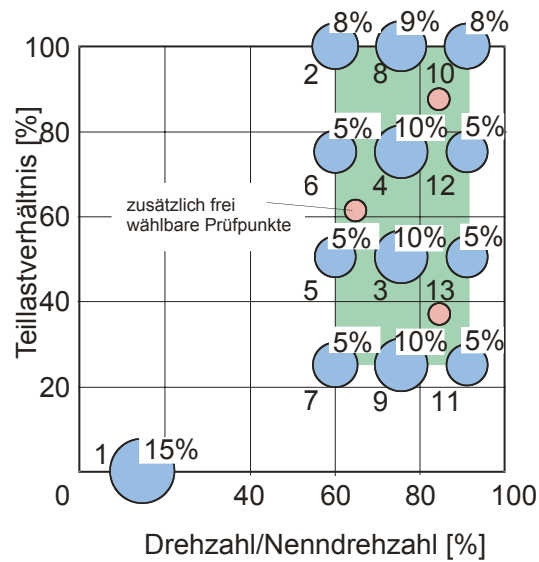


Abb. 2-1: ESC-Testzyklus

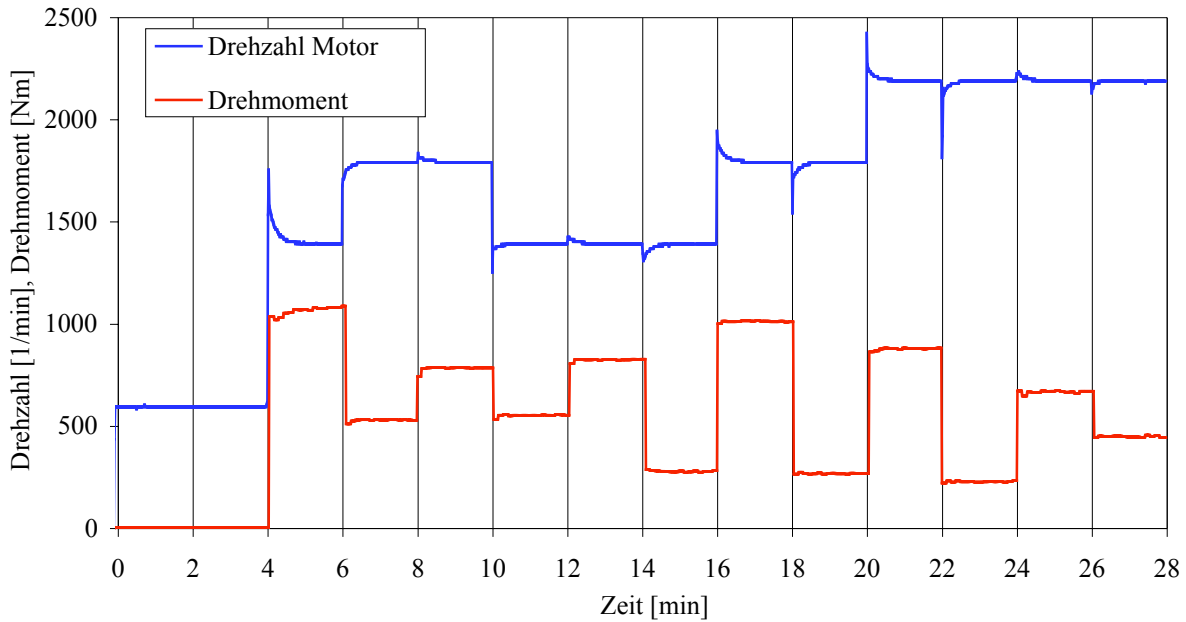


Abb. 2-2: Tatsächlicher Drehzahl- und Drehmomentverlauf (Lauf SMDS06, PDK)

Weitere während des ESC-Tests aufgezeichnete Variablen sind im Anhang in den Abbildungen A-1 bis A-8 dargestellt.

Zur Bestimmung der einzelnen Emissionen wurden mindestens drei Wiederholungen des ESC-Zyklus durchgeführt. Da einzelne Probenahmen nicht gleichzeitig vorgenommen werden konnten (z.B. Probenahmen für PM-Emissionen und Mutagenitätstest), wurden zur vollständigen Ermittlung aller Emissionen sechs bis neun Messungen durchgeführt.

2.2. Kraftstoffe

Es wurden insgesamt fünf Kraftstoffe untersucht. Sie sind in der folgenden Tabelle mit den entsprechenden Kurzbezeichnungen und Spezifikationen zu finden.

Tab. 3-1: Untersuchte Kraftstoffe

Kraftstoffbezeichnung	Kraftstoff
PDK	Premium-Dieselmkraftstoff 60 Vol.% DK 20 Vol.% RME 20 Vol.% GTL _{additiviert}
GTL	Shell Mittel-Destillat (SMDS) _{additiviert} Gas to Liquid – Kraftstoff
B5GTL	Blend 5%RME mit GTL 95 Vol.% GTL _{nicht additiviert} 5 Vol.% RME
RME	Rapsölmethylester
DK	Fossiler Dieselmkraftstoff

Der Kraftstoff GTL (additiviert und nicht additiviert – bezogen auf ein Additiv zur Verbesserung der Schmierfähigkeit) wurde von Shell geliefert, der Biodiesel RME wurde von der Oelmühle Leer Connemann GmbH & Co. KG, der DK von Haltermann Products BSL Olefinverbund GmbH in Hamburg bezogen. Der sogenannte Premium-Dieselmkraftstoff PDK und der Blend B5GTL sind Mischungen aus diesen Kraftstoffqualitäten.

Hintergrund der Formulierung des Premiumkraftstoffs ist die Überlegung, dass Biodiesel in reiner Form heute nur noch in Nutzfahrzeugen oder freigegebenen PKW ohne Partikelfilter (DPF) einsetzbar ist. Ein maximaler Anteil von 20% RME in DK gilt heute als eventuelle Obergrenze für die Kompatibilität mit Dieselpartikelfiltern. Die Beimischung von 20% GTL zu DK und RME wurde vollzogen, weil GTL zunächst als Prototyp für zukünftige Biomass-to-liquid-Kraftstoffe (BTL) angesehen werden kann. Somit wäre PDK in der hier getesteten Form ein Vorläufer für einen Dieselmkraftstoff mit 40 %igem Biogenitätsanteil, dessen Einsatzspektrum auch DPF-verträglich sein sollte.

Der Kraftstoff B5GTL wurde formuliert, um die unzureichende Schmierfähigkeit des nicht additivierten GTL-Kraftstoffs durch einen biogenen Zusatz zu verbessern.

2.3. Analysenmethoden der limitierten Abgasemissionen

Die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide werden durch herkömmliche Gasanalytoren bestimmt und sekundlich aufgezeichnet. Aus den in der letzten Minute eines Betriebspunktes aufgezeichneten Werten wird ein Mittelwert gebildet.

2.3.1. Kohlenwasserstoffe

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird der Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Dieses Messgerät arbeitet mit einem Flammenionisations-Detektor (FID). Das Probegas wird hierbei in eine Helium-Wasserstoff-Flamme geführt, die in einem elektrischen Feld brennt. Die im Probegas enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden durch die Flamme ionisiert und führen so zu einer Veränderung des elektrischen Feldes, durch die der HC-Gehalt ermittelt wird. 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.

2.3.2. Kohlenmonoxid

Der CO-Gasanalysator Multor 710 (Firma Maihak) arbeitet mit nicht dispersem Infrarotlicht (NDIR-Verfahren). Hier wird der gefilterte und unter seine Taupunkttemperatur abgekühlte Probegasstrom 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.

2.3.3. Stickoxide

Die Stickoxide werden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Bei der Oxidation von NO zu NO₂ gelangen etwa 10 % der NO₂-Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand, aus dem sie sofort und unter Aussendung von Photonen in den nicht angeregten Zustand zurückkehren (Lumineszenz). Diese Photonen werden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO_x (NO + NO₂ = NO_x) wird ein Teilstrom der heißen und gefilterten Probe zunächst durch einen Konverter geleitet, in dem NO₂ zu NO reduziert wird. Der Stickstoffdioxid-Gehalt wird als Differenz aus den Messungen von NO_x und NO errechnet.

2.3.4. Partikelmassen

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgt an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abbildung 2-3), der das Abgas verdünnt und auf unter 51,7 °C abkühlt. Die Partikel werden auf einem zweistufigen Filter gesammelt, indem ein Teilstrom aus dem verdünnten Abgas entnommen und durch die Filter geführt wird. Mit Hilfe eines Massendurchflussreglers wird hierbei ein definierter Volumenstrom eingestellt. Das Gesamtvolumen V_{SAM} , das durch den Filter gesogen wird, ergibt sich aus der Vorgabe, dass die Filterbelegung jeder Prüfphase mindestens 4 Sekunden je 0,01 Wichtungsfaktor dauern muss. Dies muss außerdem so spät wie möglich erfolgen und darf nicht früher als 5 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 3 Sekunden vor Ende des Betriebspunktes. Dabei wird das Verdünnungsverhältnis ständig überwacht, so dass das Abgasprobevolumen gegebenenfalls durch Verlängern bzw. Verkürzen der Probenahmezeit korrigiert werden kann. Der Wichtungsfaktor, der sich aus folgender Gleichung ergibt, muss dabei mit $\pm 7\%$ eingehalten werden

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

mit

- V_{SAM} : Gesamtprobevolumen
- $V_{SAM,i}$: Probevolumen im Betriebspunkt i
- $V''_{EDF,i}$: Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i
- WF_i : Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i
- q_i : Abgasverdünnungsverhältnis im Betriebspunkt i.

Bei den Filtern handelt es sich um PTFE-beschichtete Glasfaserfilter (T60A20, Pallflex Products Corp.), deren gravimetrische Analyse per Mikrogrammwaage erfolgt (Sartorius M5P).

Die Partikelemission berechnet sich dann nach

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

mit

- PT: spezifische Partikelemission
- M_{PF} : Gesamtmasse auf den Partikelfiltern

- V_{SAM} : Gesamtvolumen
 $V''_{EDF,i}$: Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i
 WF_i : Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i
 P_i : Leistung im Betriebspunkt i.

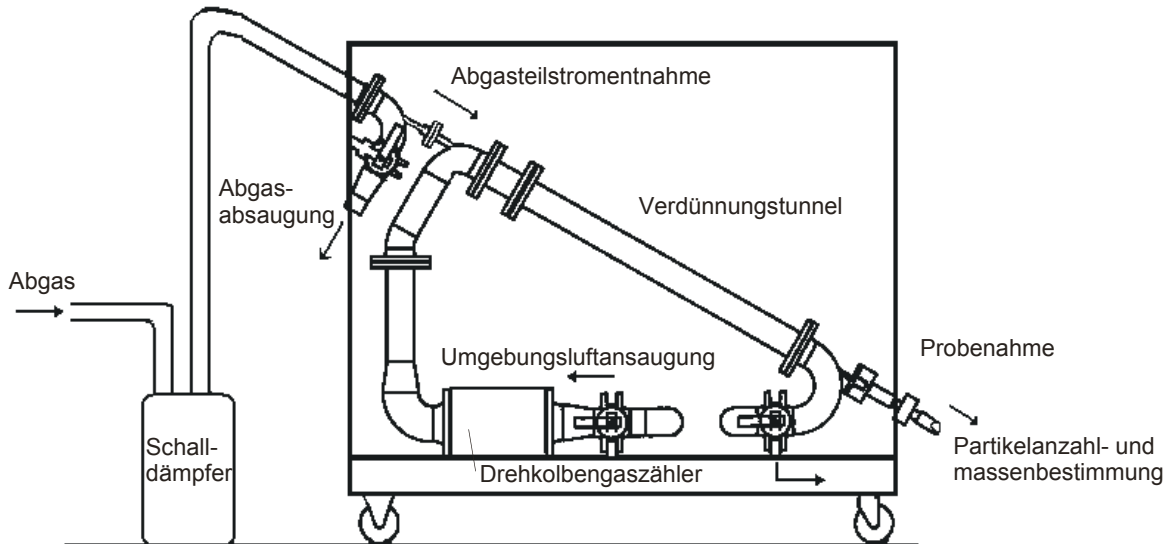


Abb. 2-3: Schematische Darstellung des Abgasverdünnungstunnels

2.4. Analysenmethoden der nicht limitierten Abgasemissionen

2.4.1. Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilung

Bestimmung mit dem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)

Die Bestimmung der Partikelanzahlverteilung erfolgt nach der Probenahme über eine Mehrlochsonde am Ende des Abgasverdünnungstunnels durch ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) System der Firma TSI. Allerdings ist zur Vermeidung von Überladungen des Messgerätes eine sekundäre Verdünnung um den Faktor 7 mittels eines zusätzlichen Mischungsrohres erforderlich.

Prinzipiell besteht das SMPS-System aus einem Klassierer (Differential Mobility Analyzer, DMA) und einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC). Die Abbildungen 2-4 und 2-5 zeigen den schematischen Aufbau des Systems.

Durch einen Vorimpaktor werden zunächst Partikeln abgeschieden, die oberhalb der Messgrenze des SMPS liegen. Das Abgas mit den verbleibenden Partikeln wird dann in einen Neutralisator geleitet, wodurch ein Ladungsgleichgewicht der Partikeln in Form einer bipolaren Ladungsverteilung erreicht wird. Der Klassierer selbst besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Metallzylindern, von denen der äußere geerdet ist. Der innere Zylinder wird ständig mit gefilterter Luft laminar umströmt (Hüllgas) und wirkt als Zentralelektrode, an die

eine zeitlich variierende negative Spannung (20 bis 10.000 Volt) angelegt wird. Das Aerosol strömt ebenfalls laminar in den Klassierer ein. Im elektrischen Feld der beiden Metallelektroden werden die positiv geladenen Partikeln dann entsprechend ihrer elektrischen Mobilität zur Zentralelektrode hin beschleunigt. Am unteren Ende der Anordnung ist ein kleiner Spalt angebracht, über den somit nur eine spezielle Partikelgrößenklasse vom polydispersen Aerosol den Klassierer verlässt. Die so erzeugten Partikelgrößenklassen haben einen elektrischen Mobilitätsdurchmesser von 10 bis 300 nm. Dieser elektrische Mobilitätsdurchmesser wird durch Dichte, Form und elektrische Eigenschaften bestimmt und muss nicht mit dem geometrischen Durchmesser identisch sein. Das monodisperse Aerosol aus dem Klassierer wird in den CPC geführt. Dort werden die Partikeln nach dem Prinzip eines Nassabscheiders zunächst vergrößert und anschließend durch eine Streulichtmessung gezählt. Eine Unterscheidung zwischen festen und flüssigen Abgasbestandteilen respektive Abgasteilchen und Tröpfchen ist mit dieser Messanordnung des SMPS nicht möglich.

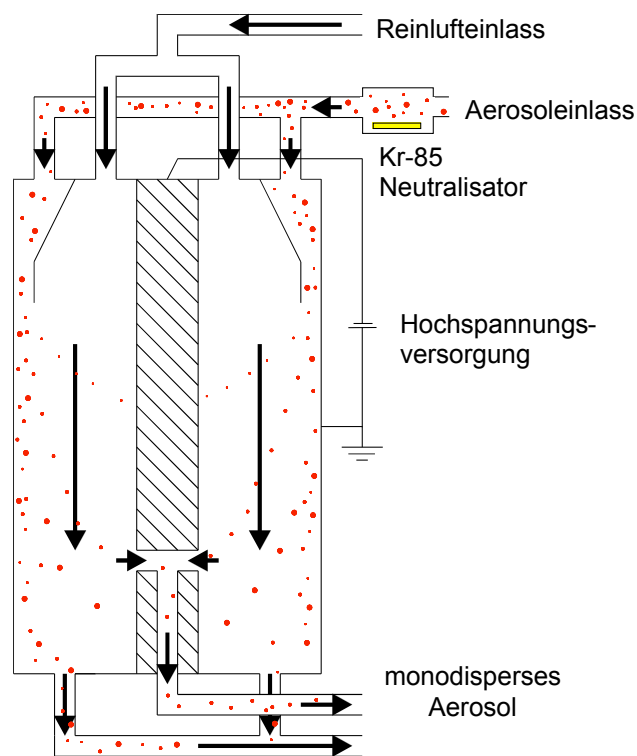


Abb. 2-4: Vereinfachte Darstellung des DMA

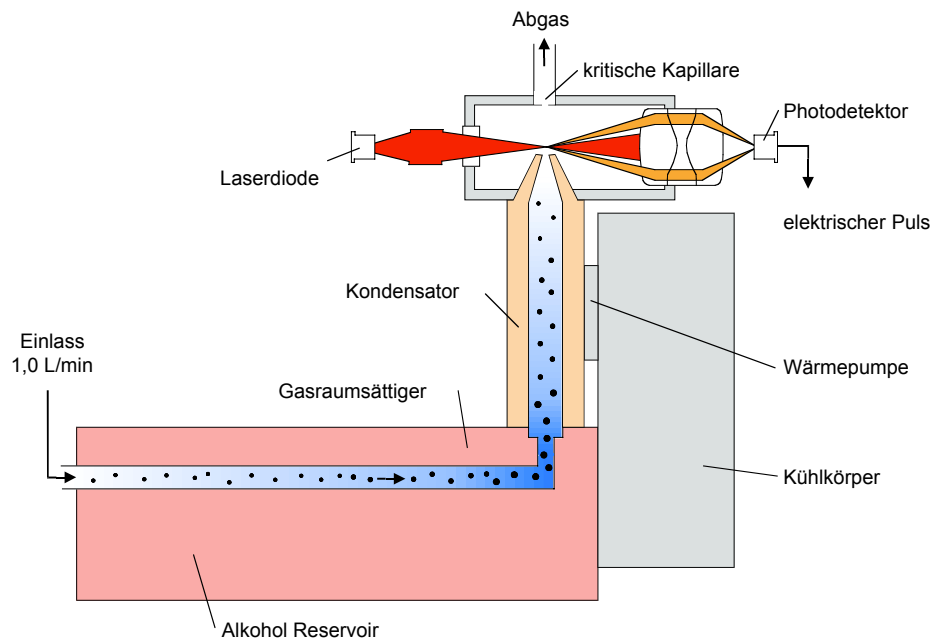


Abb. 2-5: Vereinfachte Darstellung des CPC

Bestimmung mit dem ELPI (Electronical Low Pressure Impactor)

Als Alternative zum eben erwähnten SMPS bietet die Firma DEKATI Ltd. aus Finnland einen „Electrical Low Pressure Impactor“ (ELPI) an. Es handelt sich dabei um ein Echtzeit-Partikelmessgerät, welches den Größenbereich von 30 nm bis 10 µm abdeckt. Zur Partikelabscheidung verwendet das ELPI einen Kaskadenimpaktor. Dieser ist aus 13 Stufen aufgebaut, von denen die erste Stufe als Vorabscheider fungiert und die zwölf weiteren Stufen elektronisch ausgewertet werden.

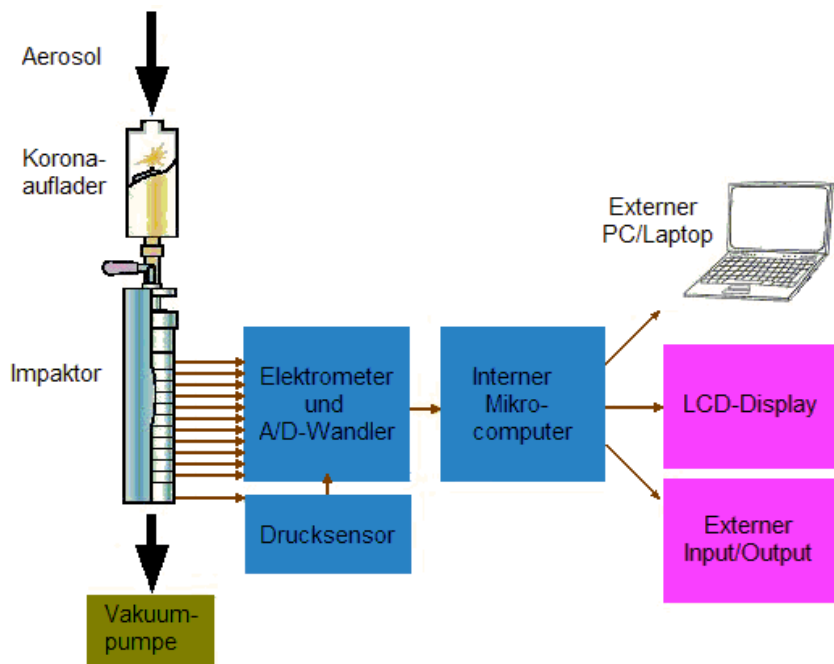


Abb. 2-6: Funktionsprinzip des ELPI (Dekati, 2002)

Abbildung 2-6 veranschaulicht das Messprinzip des ELPI. Die zu untersuchende Aerosolprobe wird über eine Mehrlochsonde, die sich am Ende des Abgasverdünnungstunnels befindet, zunächst durch eine Vorkammer geleitet. Dort werden die Partikeln durch die von einer Koronaentladung produzierten Ionen unipolar aufgeladen. Bei der anschließenden Klassierung im Impaktor geben die Teilchen dann die Ladung auf der entsprechenden Impaktorstufe wieder ab, der daraus resultierende Stromfluss ist zur Partikelanzahl proportional und wird von einem Elektrometer aufgenommen. Mit Kenntnis der Aufladeeffizienz, welche eine Funktion der Partikelgröße ist, und der Abscheidecharakteristik des Kaskadenimpaktors können die Stromstärken aller Einzelstufen in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden. Diese Größenverteilung ist dabei stets auf den aerodynamischen Durchmesser der Partikeln bezogen (Dekati, 2001). Mit Hilfe eines Computers und einer Auswertungs-Software, die im Wesentlichen zum Speichern der Daten dienen, können die Ergebnisse auch während einer Messung quasi in Echtzeit mitverfolgt werden.

Da das ELPI je nach Messbereich sehr schnell (2 bis 20 Sekunden) auf Veränderungen in der Aerosolzusammensetzung reagiert, ist es besonders für die Messung an transienten Prozessen geeignet. Ein weiterer Vorteil des ELPI ist die gleichzeitige Messung bzw. Ergebnisdarstellung aller Impaktorstufen. Somit liegen für jeden beliebigen Zeitpunkt der Messdauer die Partikelkonzentrationen für sämtliche Größenfraktionen vor.

2.4.2. *Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion*

Für den Vergleich der Kraftstoffe werden PTFE-beschichtete Glasfaserfilter (T60A20, Pallflex Products Corp.) jeweils unter gleichen motorischen Bedingungen belegt. Die Lagerung der belegten Filter erfolgt bei -20°C . Auch während des Transports zum Zentrum für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Göttingen werden die Proben gekühlt.

Die Extraktion erfolgt im Soxhlet-Apparat mit 150 ml Dichlormethan, da mit diesem Lösungsmittel die größte mutagene Aktivität gewonnen werden kann (Siak, et al., 1981). Die Extraktionsdauer beträgt 12 Stunden und entspricht 50 bis 60 Extraktionszyklen. Die Extrakte werden anschließend im Rotationsverdampfer eingeengt, unter einem Stickstoffstrom eingetrocknet und in dem für die Bakterien nicht toxischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgenommen. Dann werden verschiedene Konzentrationen dieses Gesamtextraktes hergestellt und mit dem im folgenden beschriebenen Ames-Test auf ihre mutagene Wirkung überprüft.

Der Salmonellen-Mikrosomen-Test, der nach dem Entwickler des Assays auch Ames-Test genannt wird, deckt die mutagenen Eigenschaften eines weiten Spektrums von chemischen Substanzen und Gemischen durch die Rückmutation einer Serie von verschiedenen Teststämmen auf (Ames et al., 1973 und 1975). 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 die weltweit am häufigsten verwendete und am besten validierte Methode zum Test der Mutagenität

von Substanzen in der Toxikologie und Umweltforschung (OECD-Guideline 471). Der Test wurde nach dem überarbeiteten Standardprotokoll von Maron und Ames (1983) mit den Stämmen TA98 und TA100 durchgeführt. TA98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA100 Basenpaar-Substitutionen auf. Die Teststämme wurden freundlicherweise von Prof. B.N. Ames zur Verfügung gestellt.

Um enzymatisch bedingte Veränderungen der Mutagenität von Fremdsubstanzen im höheren Organismus zu berücksichtigen, wird der Test zusätzlich nach Einwirkung fremdstoffmetabolisierender Enzyme aus Warmblütergewebe vorgenommen. Die Gewinnung dieser sogenannten S9-Fraktion aus Rattenlebern folgt der Beschreibung von Maron und Ames (1983). Statt Arochlor werden Nembutal und β -Naphthoflavon zur Induktion des Enzymsystems verwendet (Matsushima et al., 1976).

Als Positivkontrollen dienen die Mutagene Methylmethansulfonat, 3-Nitrobenzanthron und 2-Aminofluoren. Alle Proben werden parallel sowohl ohne metabolisierendes System als auch mit vierprozentigem S9-Zusatz an 4 verschiedenen Konzentrationen der Extrakte getestet. Die doppelt angelegten Testreihen werden mindestens dreimal wiederholt. Nach den Kriterien von Ames wird eine Verdoppelung der Mutationen gegenüber den Kontrollen (Spontanmutationsraten für TA98 = 20 bis 35 pro Platte, für TA100 = 120-140) bei gleichzeitiger dosisabhängiger Zunahme der Mutationen als positives Ergebnis gewertet.

3. Ergebnisse

Für sämtliche Auswertungen wurden – soweit nicht anders angegeben – mindestens drei Messungen herangezogen, wobei jeweils der Mittelwert aus allen Einzelresultaten gebildet wurde. Insgesamt waren so über 50 Motortestläufe notwendig, da nicht alle Messungen bzw. Probenahmen parallel durchgeführt werden konnten. Die Messungen wurden in zwei Messkampagnen durchgeführt: In der ersten wurden die Kraftstoffe PDK, GTL, DK und RME miteinander verglichen. In einer zweiten Messreihe wurde B5GTL mit GTL, DK und RME verglichen. Zu den beiden Zeitpunkten herrschten deutlich unterschiedliche Raumtemperaturen. In der ersten Messreihe lag die Temperatur bei ca. 15 °C; dagegen waren bei der zweiten Messreihe Temperaturen bis über 30 °C zu verzeichnen. Dieser klimatische Unterschied hatte Auswirkungen auf die Messergebnisse von CO, NO_x und die Partikelgrößenverteilung.

Für die gemeinsamen Darstellungen der Ergebnisse aus den Messungen beider Messreihen wurde wie folgt vorgegangen: Bei CO und NO_x wurde das Ergebnis von B5GTL jeweils um die Abweichung korrigiert, die auch bei den anderen Kraftstoffen zwischen den beiden Messungen auftrat. Für die Partikelgrößenverteilung werden die Ergebnisse getrennt diskutiert.

3.1. Ergebnisse für die limitierten Abgaskomponenten

3.1.1. Kohlenwasserstoffemissionen

Der Grenzwert gemäß der Abgasnorm EURO III liegt für den durchgeführten Testlauf bei 0,66 g/kWh und wird von allen Kraftstoffen deutlich unterschritten (Abbildung 3-1). Zu erkennen sind außerdem die deutlichen Vorteile von Rapsölmethylester. Die HC-Emissionen von PDK und B5GTL entsprechen etwa den Emissionswerten, die theoretisch aus den anteiligen Emissionswerten der einzelnen Komponenten resultieren.

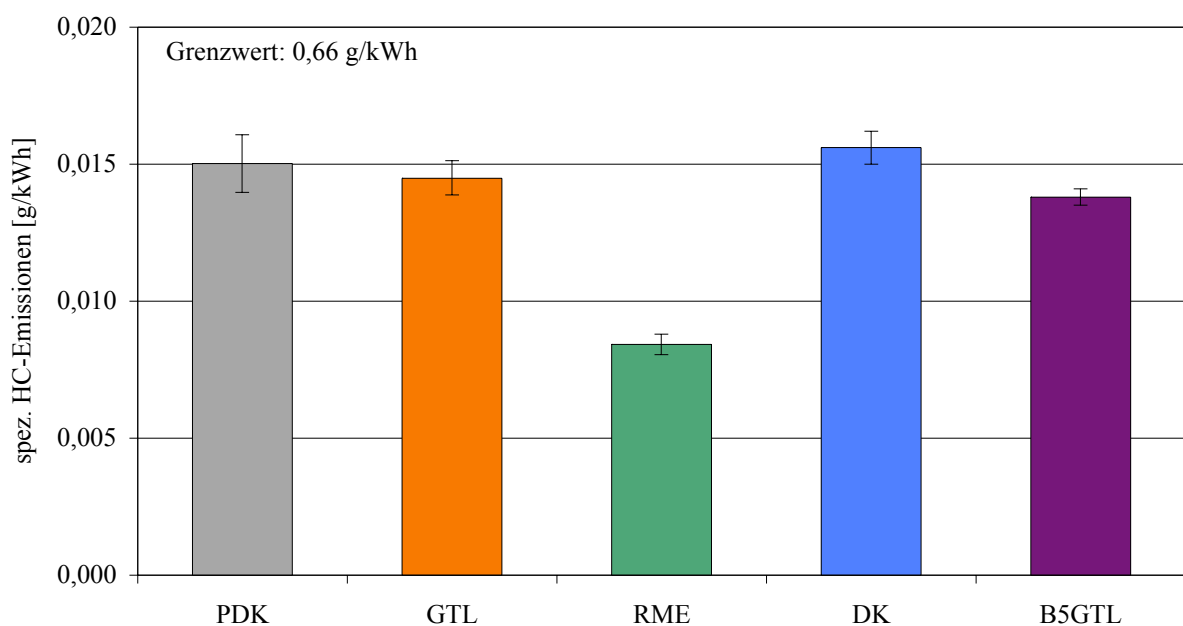


Abb. 3-1: Spezifische HC-Emissionen

Abbildung 3-2 zeigt den exemplarischen Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas im zeitlichen Verlauf des ESC-Tests. Eine vergleichsweise hohe Emission ist im Leerlauf und in den Schwachlastpunkten zu verzeichnen. Durch Lastwechsel hervorgerufene Emissionsspitzen werden ausgeblendet, indem für die Auswertung nur Messwerte aus der letzten Minute des jeweiligen Betriebspunktes herangezogen werden.

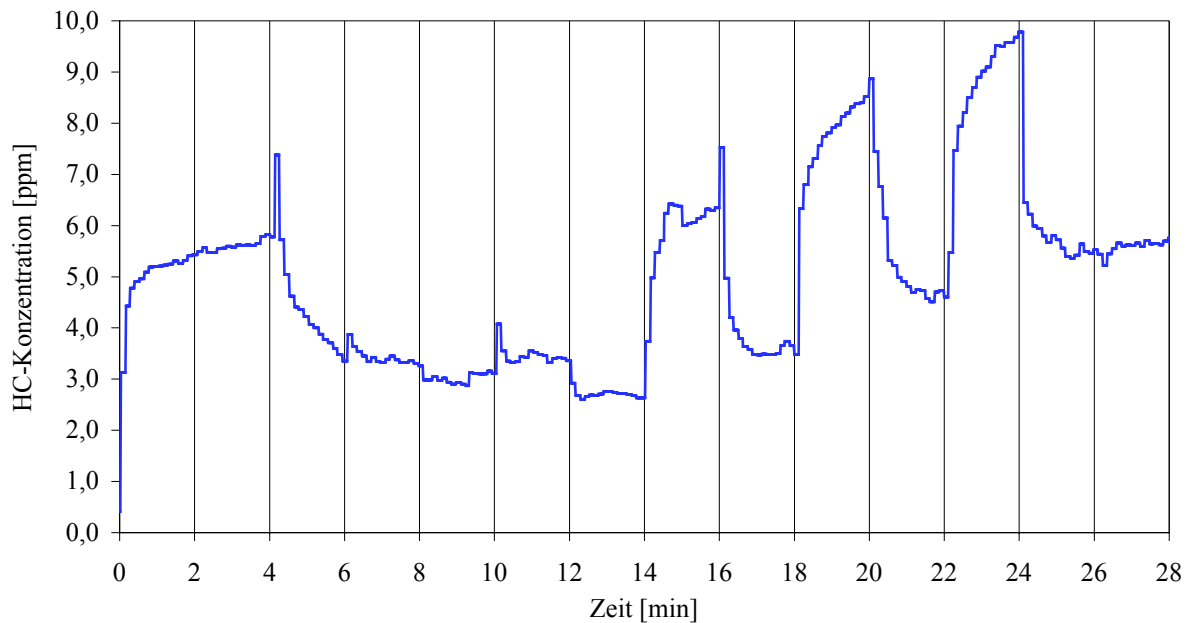


Abb. 3-2: Exemplarischer Verlauf der HC-Konzentration (Lauf SMDS23, GTL)

3.1.2. Kohlenmonoxidemissionen

Auch die CO-Emissionen liegen für alle Kraftstoffe weit unter dem Grenzwert von 2,1 g/kWh für Euro III-Motoren. Rapsölmethylester zeigt erneut deutliche Vorteile, doch auch der Premium-Dieselmethylester verursacht geringere CO-Emissionen als der herkömmliche Dieselmethylester und GTL (Abbildung 3-3). Auch ist die CO-Emission von PDK etwas geringer als sie theoretisch zu erwarten wäre (0,42 g/kWh). Die CO-Emission von B5GTL liegt dagegen erwartungsgemäß knapp unter der von GTL.

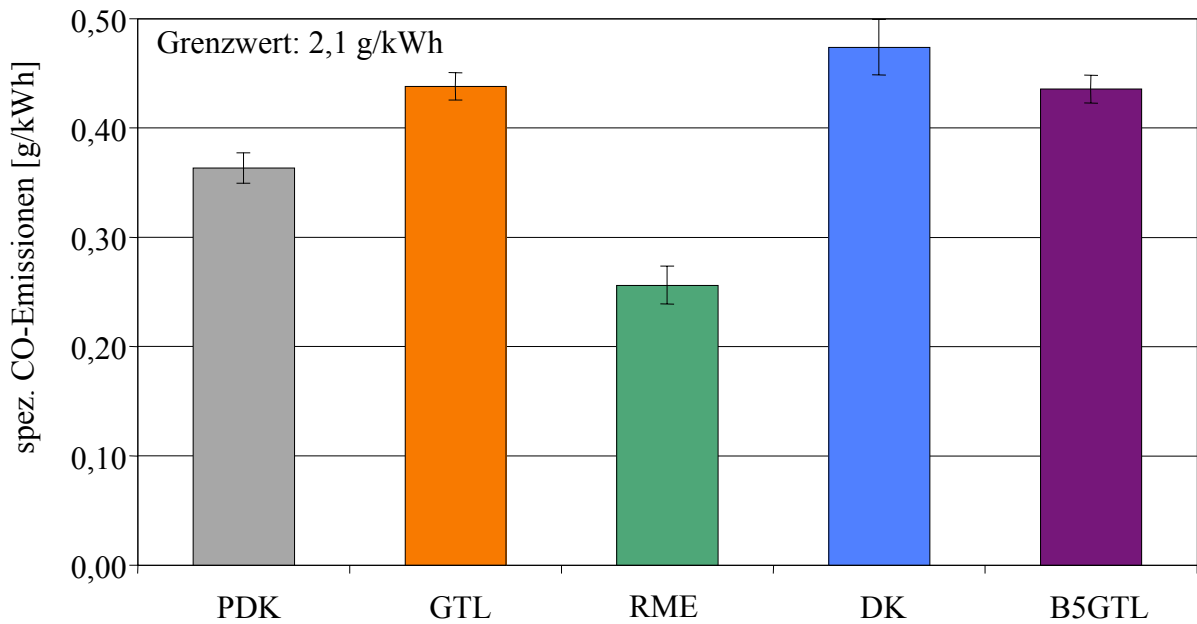


Abb. 3-3: Spezifische CO-Emissionen

Die Kohlenmonoxidkonzentration im Abgas im zeitlichen Verlauf des ESC-Testzyklus ist in Abbildung 3-4 exemplarisch dargestellt. Auch hier geht die Spitzenemission beim Anfahren des ersten Lastpunktes nach dem Leerlauf (nach vier Minuten) nicht in die oben dargestellten Ergebnisse ein.

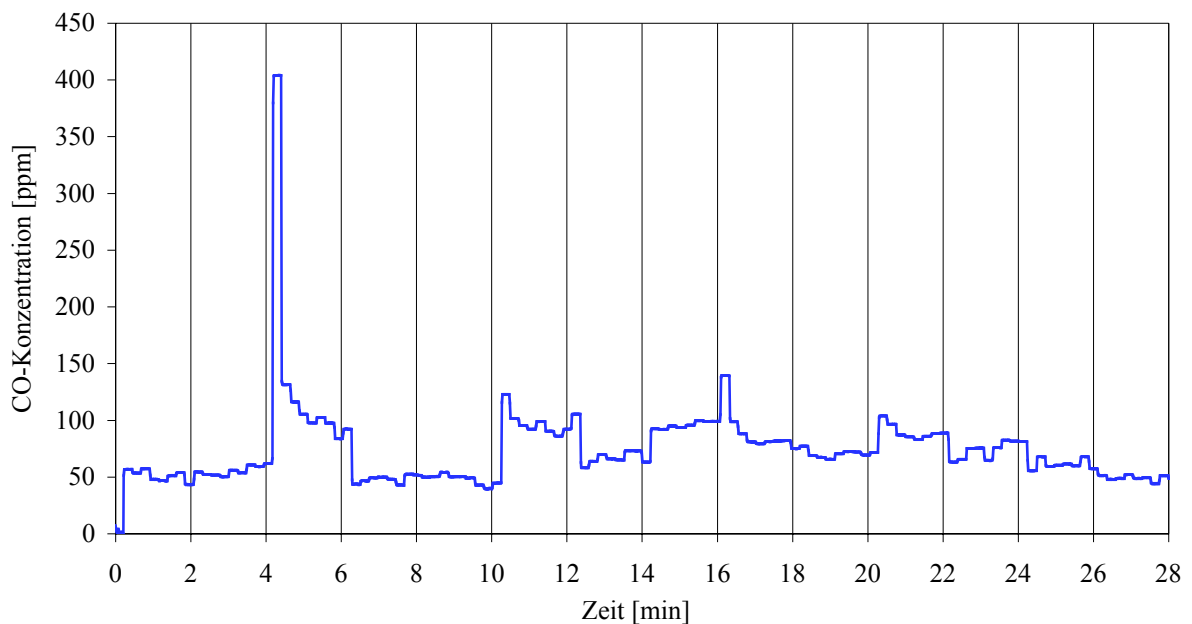


Abb. 3-4: Exemplarischer Verlauf der CO-Konzentration (Lauf SMDS23, GTL)

3.1.3. Stickoxidemissionen

Der Euro III-Grenzwert von 0,5 g/kWh wird von Rapsölmethylester überschritten, die anderen Kraftstoffe liegen knapp unterhalb dieses Wertes (Abbildung 3-5). Dieses Ergebnis unter-

streicht die Bedeutung dieser Schadstoffgruppe für den Dieselmotor und hebt die guten Ergebnisse des Kraftstoffs GTL hervor. Auch der Premium-Dieselmotor profitiert hiervon überdurchschnittlich und liegt sowohl unterhalb des Grenzwertes als auch leicht unter dem theoretischen Wert von 4,8 g/kWh; berechnet aus den anteiligen Emissionswerten der Einzelkomponenten des Kraftstoffs. Der Anteil an RME im B5GTL hebt die Emissionen wie erwartet gegenüber reinem GTL leicht an.

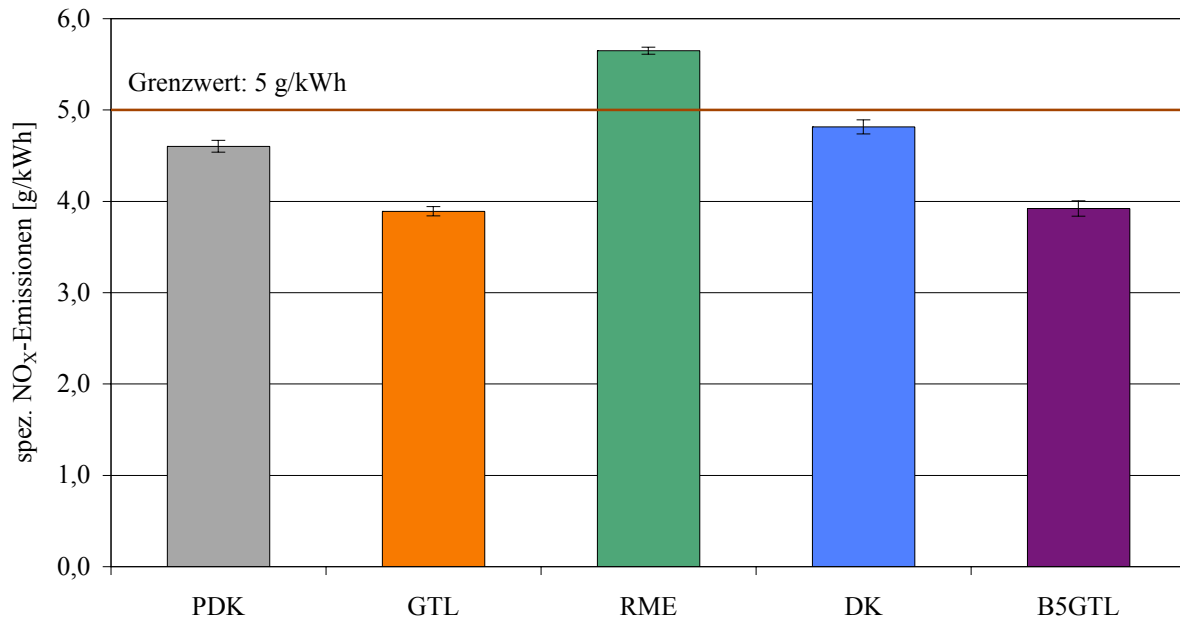


Abb. 3-5: Spezifische NO_x-Emissionen

Abbildung 3-6 zeigt den exemplarischen Verlauf der Stickoxidkonzentration im Abgas im zeitlichen Verlauf des ESC-Tests. Die Stickoxide werden hauptsächlich als Stickstoffmonoxid emittiert; Stickstoffdioxid spielt hingegen nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegensatz zu den HC- und CO-Emissionen sind hier die Schwerlastpunkte mit entsprechend hohen Verbrennungstemperaturen Ursache für hohe Emissionen.

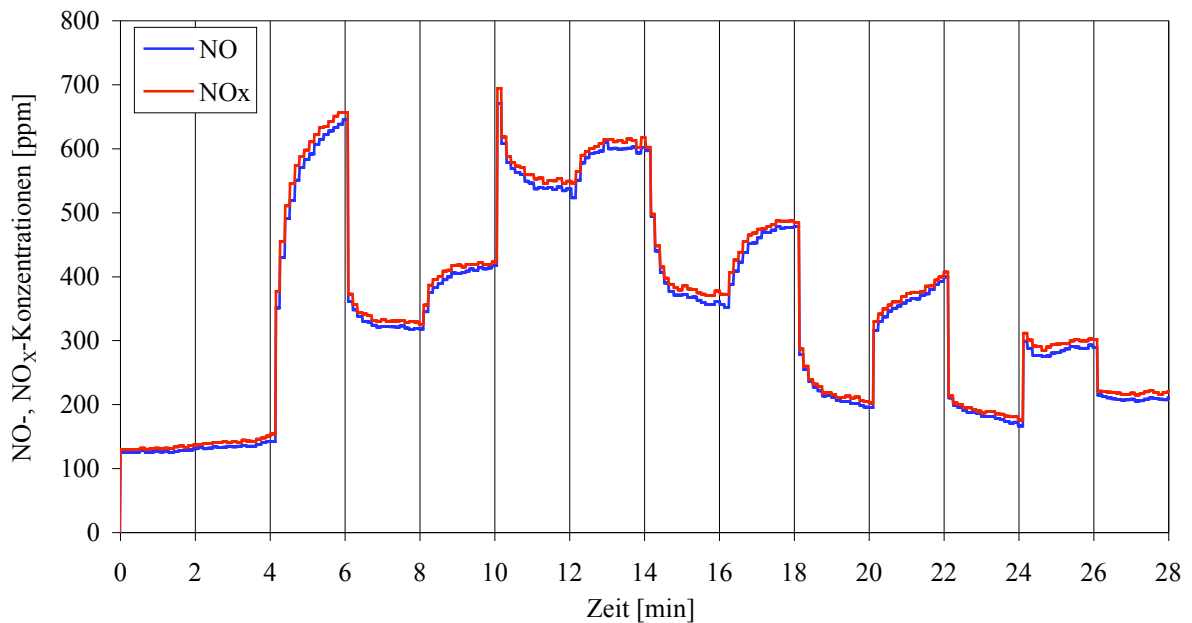


Abb. 3-6: Exemplarische Verläufe der NO- und NO_x-Konzentrationen (Lauf SMDS23, GTL)

3.1.4. Partikelmasseemissionen

Die Partikeln werden im Verlauf des ESC-Tests auf einem Filter gesammelt, weshalb keine Differenzierung nach einzelnen Betriebspunkten erfolgen kann. Die Verwendung von RME bewirkt eine Reduktion von 55 % gegenüber DK, die Kraftstoffe PDK und GTL bewirken ebenfalls eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu DK. Der Emissionsgrenzwert von maximal 0,1 g/kWh wird von allen Kraftstoffen eingehalten (Abbildung 3-7). Während die Emissionen von B5GTL leicht unterhalb der Emissionen von GTL liegen, ergibt sich für PDK wiederum ein positiv zu wertender Mischungseffekt. Die Emissionen liegen unterhalb der zu erwartenden 58 mg/kWh.

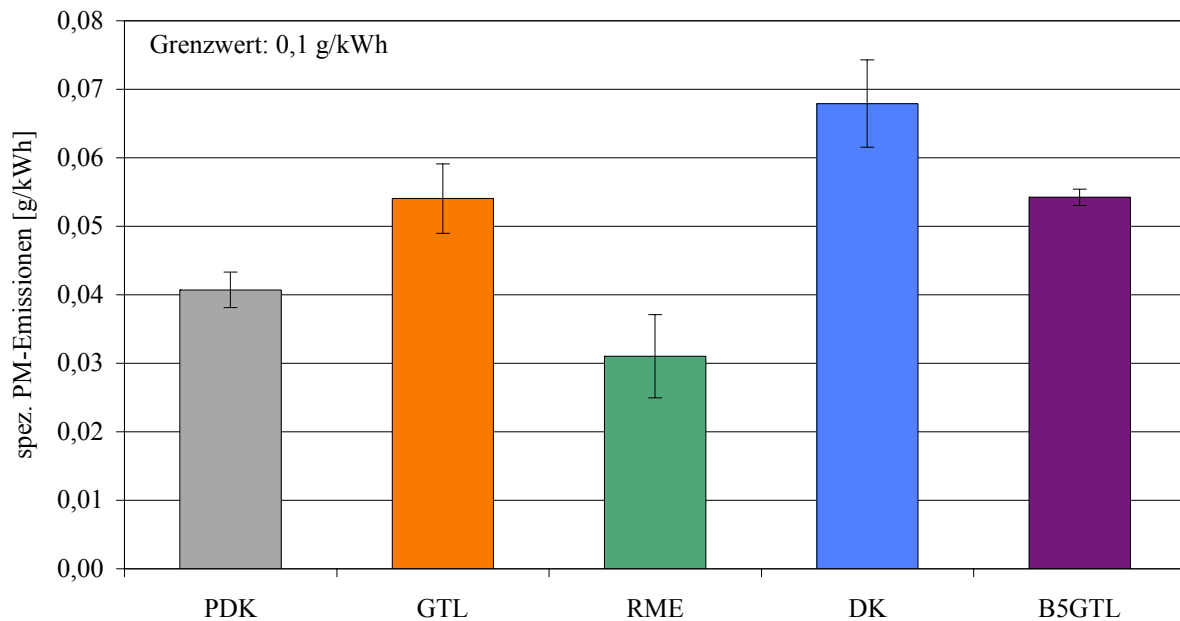


Abb. 3-7: Spezifische PM-Emissionen

3.2. Ergebnisse der nicht limitierten Abgaskomponenten

3.2.1. Partikelanzahlverteilung

Abbildung 3-8 zeigt die mit Hilfe des SMPS gemessene Partikelanzahlverteilung. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte aus mindestens fünf Einzelmessungen. Die SMPS-Messungen machen deutlich, dass sich die Kraftstoffe GTL und DK nur wenig unterscheiden. Rapsölmethylester verursacht hingegen im Bereich der Ultrafeinpartikeln bis zu einem elektrischen Mobilitätswert von etwa 20 nm eine wesentlich höhere Partikelemission, aber im weiteren Verlauf zeigt RME deutliche Vorteile. Der Premium-Dieselmotorkraftstoff folgt anfangs ebenfalls diesem Verlauf, liegt aber im Bereich der größeren Partikeln deutlich über den RME-Emissionen.

Bei der zweiten Versuchsreihe konnten die Ergebnisse gerade im Bereich der Ultrafeinpartikel nicht reproduziert werden. Die gemessenen Emissionen der fossilen Kraftstoffe sind im Bereich um 10 nm nahezu eine Zehnerpotenz geringer. (Abbildung 3-9). Dies könnte ein Hinweis auf die Zusammensetzung dieser Ultrafeinpartikel sein. Da die Temperaturen des verdünnten Abgases im zweiten Messabschnitt zwischen 30 und 50 °C lagen und damit um bis zu 20 °C höher als bei den ersten Messungen, könnten flüssige Partikel verdampft sein und damit die Partikelanzahl im Ultrafeinbereich verringert haben. Andererseits zeigen sich alle Partikelzahlen im Bereich größer 30 nm gegenüber der ersten Versuchsreihe stark erhöht. Ursachen für dieses Messergebnis müssen in weiteren Untersuchungen geklärt werden; aus Zeitgründen konnte dies im Rahmen des hier bearbeiteten Projekts nicht mehr erfolgen.

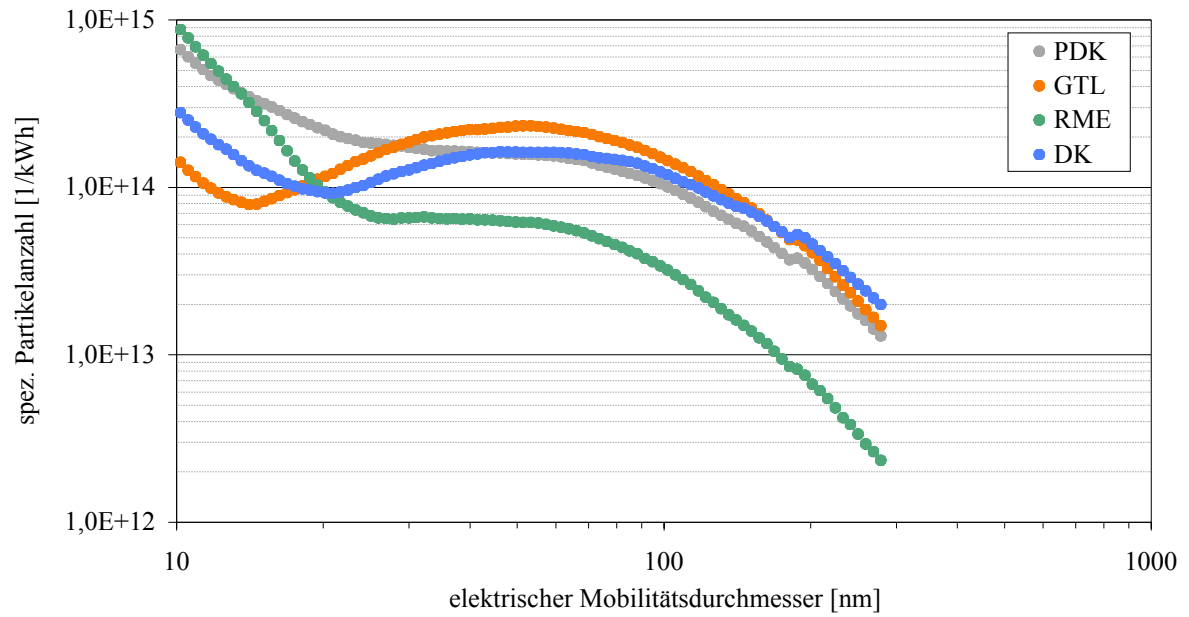


Abb. 3-8: Spezifische Partikelanzahlverteilung im Rohabgas (SMPS – 1. Versuchsreihe)

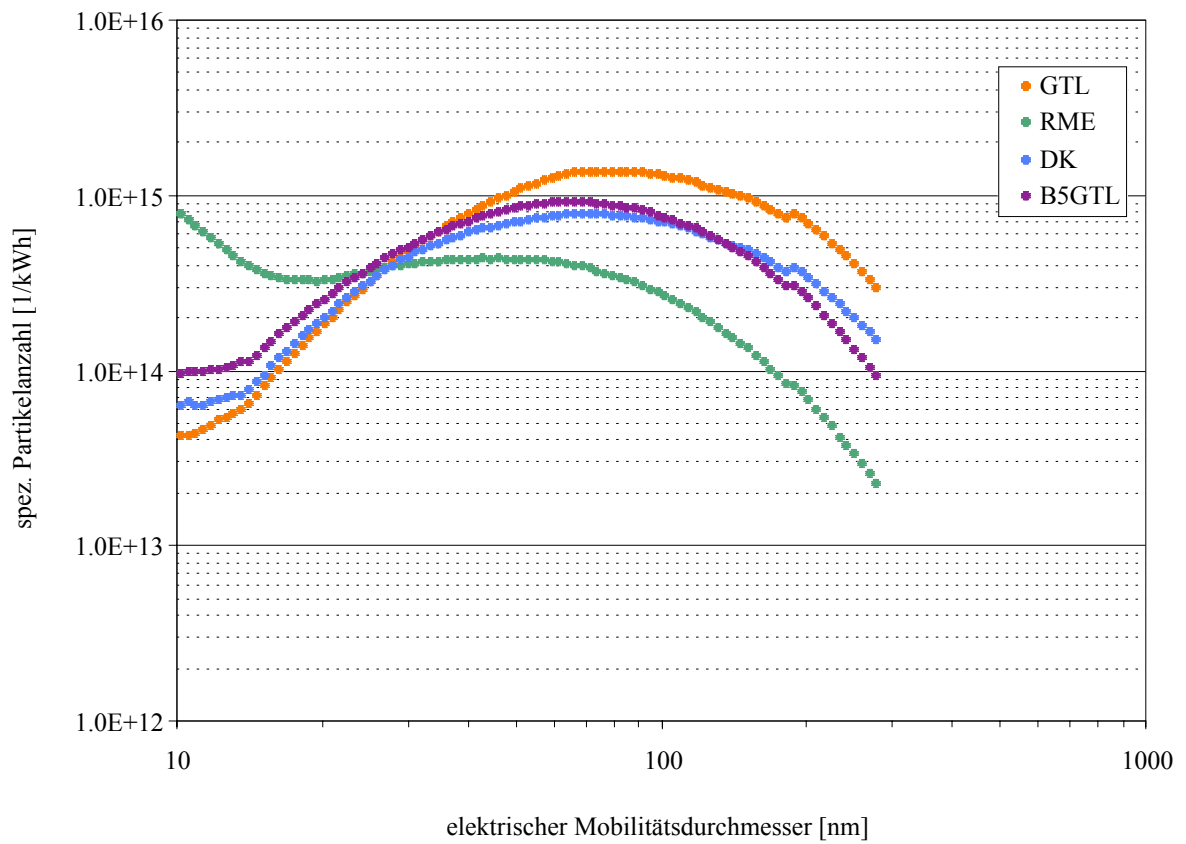


Abb. 3-9: Spezifische Partikelanzahlverteilung im Rohabgas (SMPS – 2. Versuchsreihe)

Da die zur Mittelwertbildung herangezogenen SMPS-Einzelmessungen für die untersuchten Kraftstoffe zum Teil stark streuen, werden diese im Folgenden gesondert dargestellt.

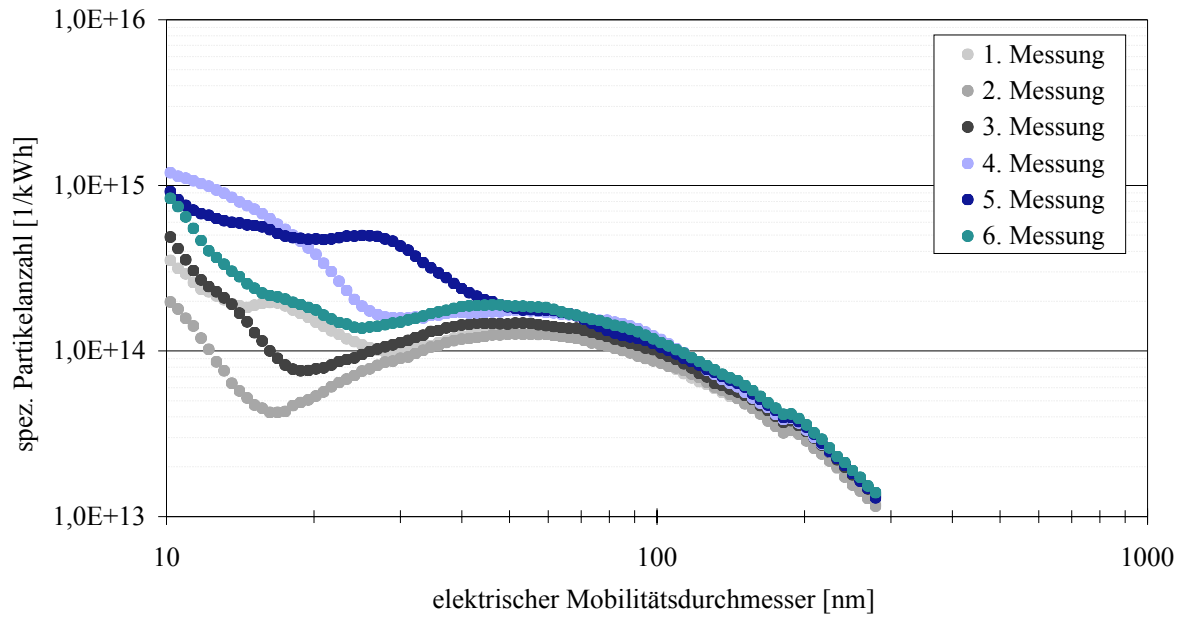


Abb. 3-10: Einzelmessungen für PDK (SMPS – 1. Versuchsreihe)

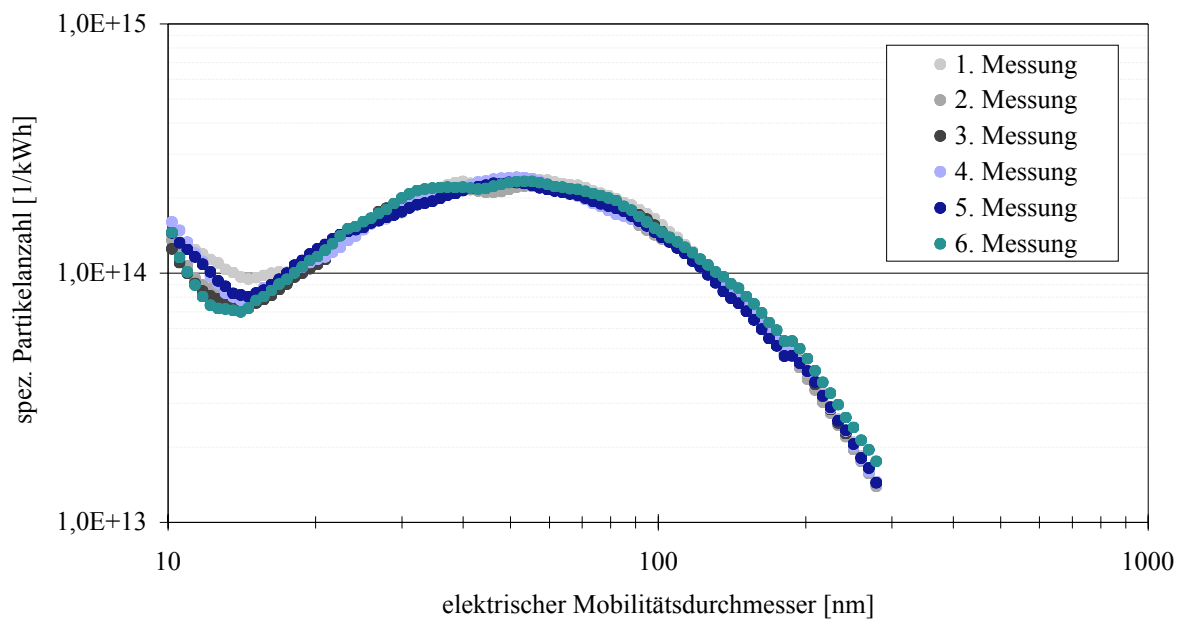


Abb. 3-11: Einzelmessungen für GTL (SMPS – 1. Versuchsreihe)

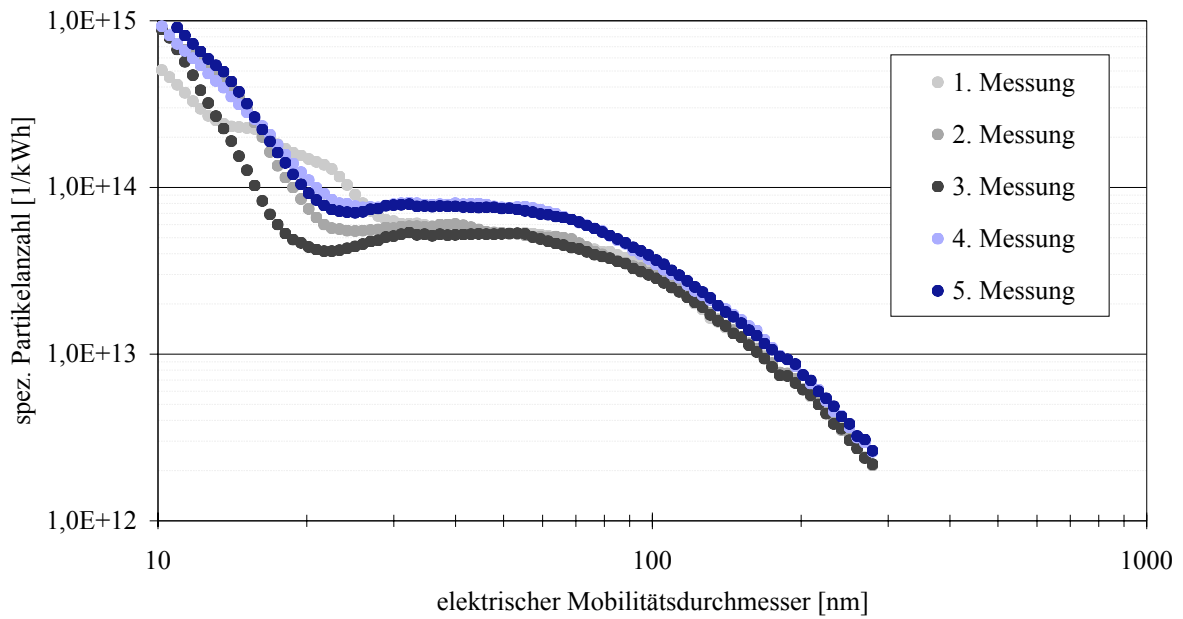


Abb. 3-12: Einzelmessungen für RME (SMPS – 1. Versuchsreihe)

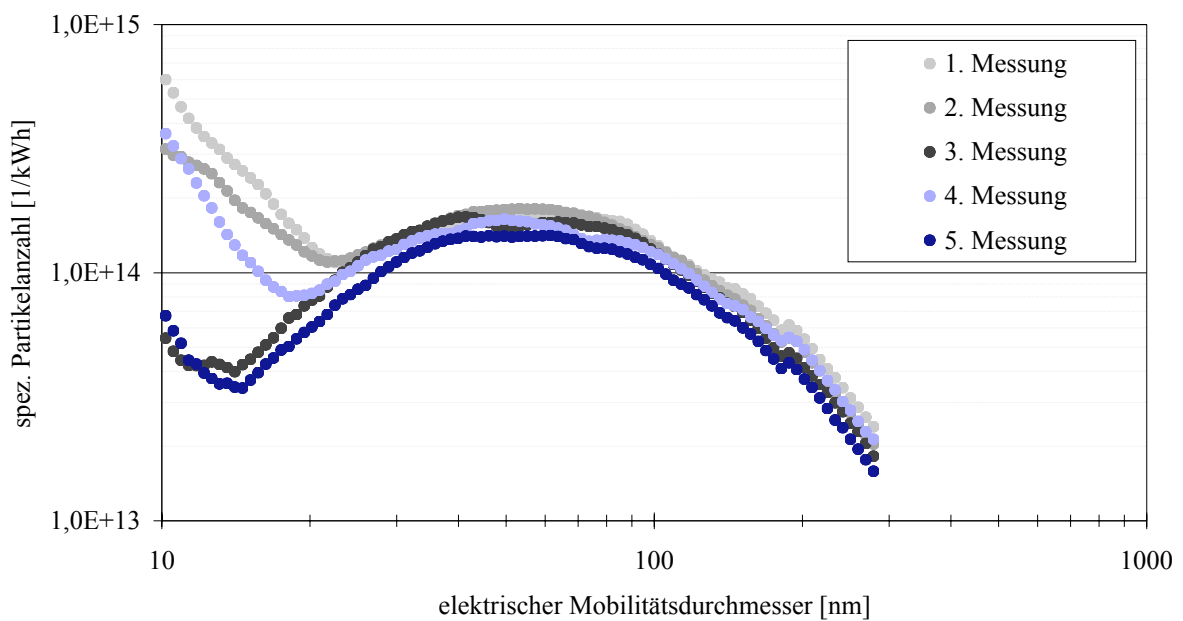


Abb. 3-13: Einzelmessungen für DK (SMPS – 1. Versuchsreihe)

Aus den Abbildungen 3-10 bis 3-13 geht hervor, dass vor allem für die Kraftstoffe PDK und DK große Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen ausgemacht werden können. Die Unsicherheiten liegen hier vor allem im Bereich der Ultrafeinpartikeln. Die Ursachen hierfür sind zum jetzigen Zeitpunkt noch völlig offen. Sie sind jedoch Bestandteil laufender Untersuchungen.

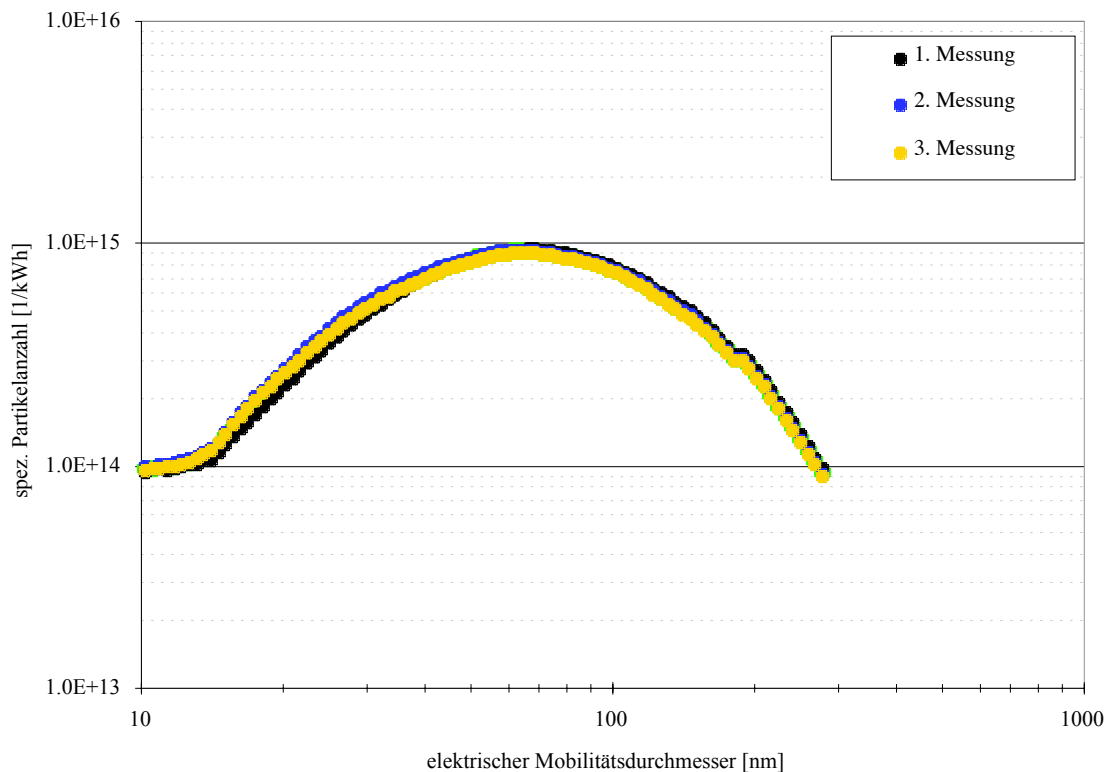


Abb. 3-14: Einzelmessungen für B5GTL (SMPS – 2. Versuchsreihe)

Die ELPI-Ergebnisse (Abbildung 3-15) bestätigen das vergleichbare Emissionsverhalten von GTL und DK bei den Versuchen zur Partikelgrößenverteilung mittels SMPS. Durch den gerätebedingten Messbereichsunterschied im Vergleich zum SMPS zeigen diese Kraftstoffe über den ganzen Bereich Nachteile gegenüber RME. Der Premium-Dieselmotorkraftstoff folgt im Bereich bis 386 nm dem Verlauf vom Kraftstoff GTL, emittiert aber deutlich weniger größere Partikeln. Die Partikelanzahlverteilungen bestätigen insgesamt tendenziell die PM-Ergebnisse aus Kapitel 3.1.4, wobei zu beachten ist, dass für die PM-Bestimmung hauptsächlich die großen Partikeln von Bedeutung sind.

Bei der zweiten Messreihe konnte im Gegensatz zu den SMPS-Messungen kein deutlicher Unterschied zu den Messungen der ersten Messreihe festgestellt werden. Abb. 3-15 fasst beide Messreihen zum besseren Vergleich zusammen. RME zeigt zwar über den gesamten Messbereich geringe Emissionen; für GTL und DK ist jedoch kein deutlicher Unterschied zu verzeichnen. Es muss hier jedoch festgestellt werden, dass im zweiten Versuchsabschnitt für RME und GTL jeweils nur zwei Messungen vorgenommen wurden und für DK sogar nur eine Messung erfolgte. Die Emissionen von B5GTL (hier wieder drei Wiederholungen) entsprechen etwa den Emissionen vom reinen GTL.

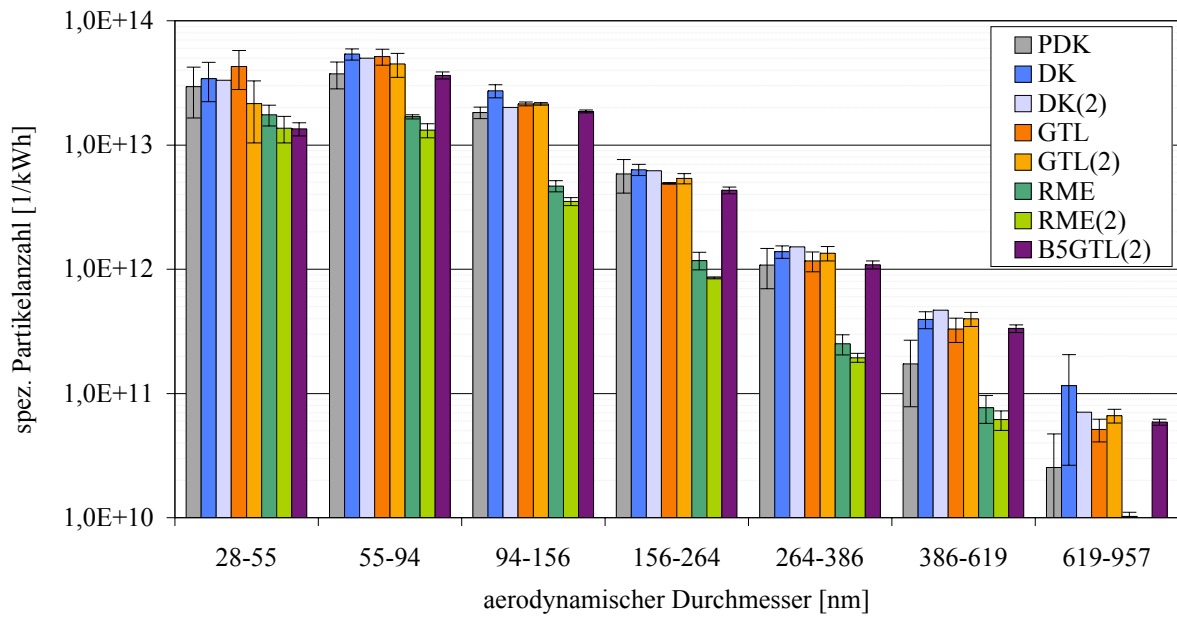


Abb. 3-15: Spezifische Partikelanzahlverteilung im Rohabgas (ELPI)

3.2.2. Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Die Extraktion der in der FAL belegten Partikelfilter ergab für die Gesamtpartikelmasse ähnliche Verhältnisse der einzelnen Kraftstoffe untereinander wie die gravimetrische Bestimmung im Institut für Biosystemtechnik (Abb. 3-16). Die niedrigsten PM-Emissionen wurden für RME gemessen. Der Anteil der löslichen Partikelmasse variierte stark zwischen den Kraftstoffen. Wie auch schon bei früheren Untersuchungen gezeigt, hat RME einen geringeren Anteil an unlöslicher Partikelmasse im Vergleich zu Kraftstoffen fossiler Herkunft.

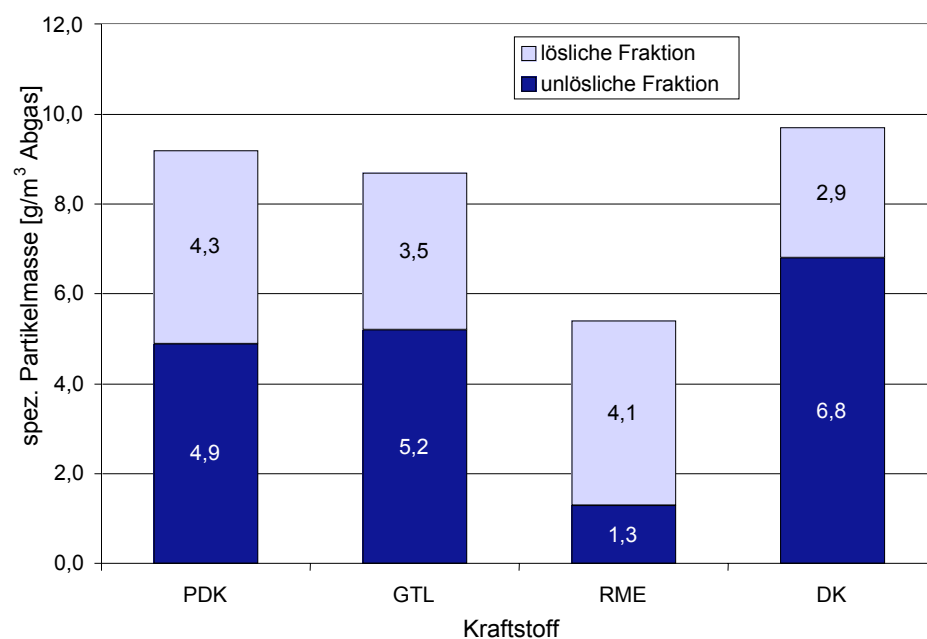


Abb. 3-16: Lösliche und unlösliche Partikelmassen im Rohabgas

Die Mutagenität des GTL erwies sich im Teststamm TA98 als signifikant niedriger – verglichen mit den übrigen Kraftstoffen (Abb. 3-17). Eine unerwartet hohe Mutagenität wies der PDK auf. Die Ursache dieses Phänomens ist bislang nicht klar.

Bei allen Kraftstoffen war die direkte (-S9) Mutagenität höher als die indirekte (+S9) nach metabolischer Aktivierung der Extrakte durch Rattenleberenzyme. Dies spricht dafür, dass der größte Teil der Mutagenität von substituierten PAK (z.B. Nitro-PAK) verursacht wird. Diese sind zum großen Teil direkt mutagen, während die nativen PAK einer metabolischen Aktivierung durch die Formation von Epoxiden bedürfen.

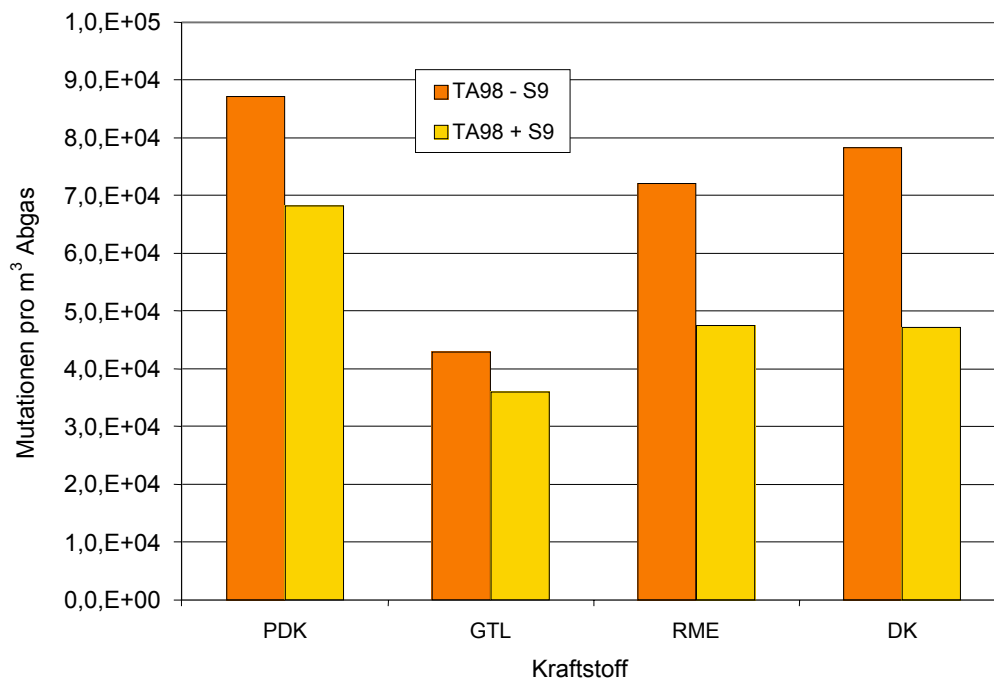


Abb. 3-17: Mutagenität der Partikelextrakte im Stamm TA98

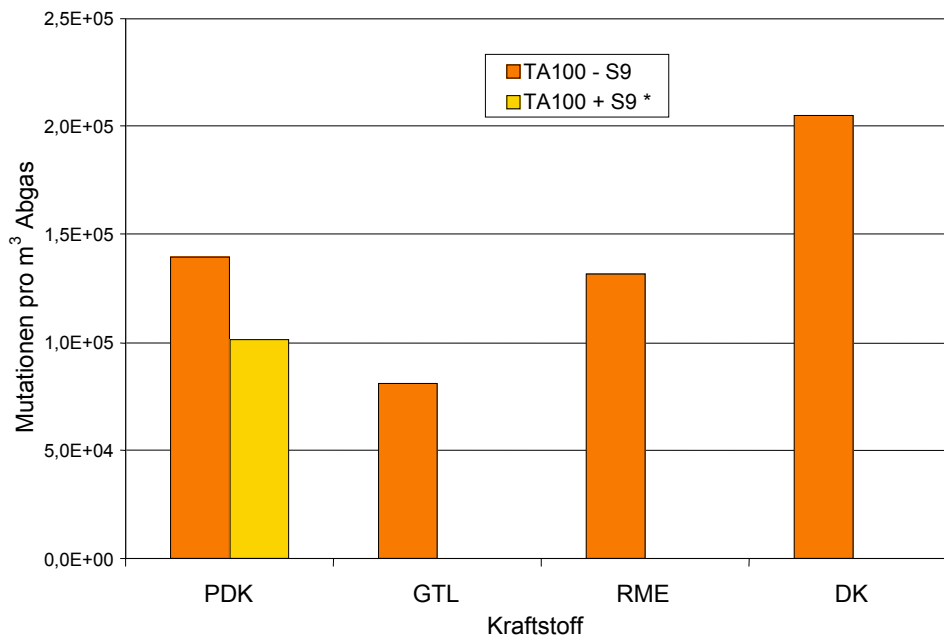


Abb. 3-18: Mutagenität der Partikelextrakte im Stamm TA100 (* Nur beim PDK stieg die Zahl der Mutationen signifikant an.)

Auch im etwas weniger sensitiven Teststamm TA100 finden sich beim GTL die wenigsten Mutationen. Der PDK ist weniger stark mutagen als im TA98, zeigt allerdings als einziger Kraftstoff auch einen signifikanten Anstieg der Spontanmutationen beim Test mit metabolischer Aktivierung. Alle drei anderen Kraftstoffe führen nicht zu einer Verdopplung der Spontanmutationen.

Literaturverzeichnis

- Abbey D.E., Nishino N., McDonnell W.F., Burchette R.J., Knutsen S.F., Beeson L.W., Yang J.X. (1999). Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* 159, 373 - 382
- Amann C., Siegl D. (1982). Diesel particulates - what they are and why. *Journal of Aerosol Science and Technology* 1, 73 - 101
- Ames B.N., Lee F.D., Durston W.E. (1973). An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc Natl Acad Sci USA* 70, 782 - 786
- Ames B.N., McCann J., Yamasaki E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella*/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat Res* 31, 347 - 363
- Baumbach G. (1993). *Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Belisario M.A., Buonocore V., De Marinis E., De Lorenzo F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutation Research* 135, 1 - 9
- Bundesarbeitsblatt (1996). Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 554): Dieselmotor-emissionen (DME), Nr. 3, 69 - 77; geändert durch BArbBl. (1997) Nr. 4, 44 - 45 und BArbBl. (1998) Nr. 5, 58 - 63
- Clark C.R., Vigil C.L. (1980). Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicology and Applied Pharmacology* 56, 100 - 115
- Claxton L.D., Barnes H.M. (1981). The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the *Salmonella typhimurium* test system. *Mutation Research* 88, 255 - 272
- Code of Federal Regulations. Title 40: Protection of Environment; Chapter I: Environmental Protection Agency, Part 86: "Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines: Certification and Test Procedures." Federal Register, US Government Printing Office.
- Dekati (2001). *ELPI - User Manual*. Version 3.13, Tampere.
- Dekati (2002). *Technical Brochures ELPI - Electronical Low Pressure Impactor*, Tampere.
- 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 US cities. *New England Journal of Medicine* 329 (24), 1753 - 1759
- Dockery D.W., Pope C.A. III (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health* 15, 107 - 132
- EPA (1998). Health assessment document for diesel emissions: SAB Review draft. EPA/8-90/057C. Office of Research and Development, Washington, DC, USA

- Frampton M.W., Utell M.J., Zareba W., Oberdörster G., Cox C., Huang L.S., Morrow P.E., Lee F.E., Chalupa D., Frasier L.M., Speers D.M., Stewart J. (2004). Effects of exposure to ultrafine carbon particles in healthy subjects and subjects with asthma. Research Report Health Effects Institute 126, 1 - 47
- Health Effects Institute (1995). Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure and health effects. Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA
- 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 rats after long-term inhalation of high concentrations of filtered and unfiltered diesel engine emissions. *Journal of Applied Toxicology* 6, 383 - 395
- Henschler D. (1994). Persönliche Mitteilung. Universität Würzburg
- Houben L., Lepperhoff G. (1990). Untersuchungen zur Rußbildung während der dieselmotorischen Verbrennung. *Supplement Motortechnische Zeitschrift* 51, Anhang im Jahressband, XI – XVI
- 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: Waters M.D., Nesnow S., Huisingh J.L., Sandhu S.S., Claxton L. (eds.): Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures. Plenum Press, New York, 383 - 418
- Hühn W. (1970). Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten ihrer Verminderung. *Motortechnische Zeitschrift* 31(3), 109
- IARC (1989). Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline exhausts and some nitroarenes. IARC Monographs, Vol. 46
- Ishinishi N., Kuwahara N., Nagase S., Suzuki T., Ishiwata S., Kohno T. (1986). Longterm inhalation studies on effect of exhaust from heavy and light duty diesel engines on F344 rats. In: Ishinishi N., Koizumi A., McClellan R.O., Stöber W. (eds.): Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust. *Developments in toxicology and environmental science*, Vol. 13, 329 - 348, Elsevier, Amsterdam,
- Jing C., Forss A.M., Bach C., Graf R., Eggenberger U. (1996). Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Dieselabgasen. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 56, 139 - 145
- Katsouyanni K., Touloumi G., Spix C., Schwartz J., Balducci F., Medina S., Rossi G., Wojtyniak, 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. British Medical Journal* 314 (7095), 1658 - 1663
- Klingenberg H., Lies K.-H., Winneke H. (1992). Dieselabgas - Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. *VDI-Fortschrittberichte Reihe 12, Nr. 172*, 1 - 21, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Lake T., Bending R.G., Williams G.P., Beanmont A.J., Waburton A., Andersson J. (1999). Entwicklung eines Regel- und Abgasnachbehandlungssystems für einen GDI-Motor. *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 60(12), 800 - 807

- Lenz H.P., Pucher E., Kohoutex P., Rennenberg H., Hahn J., Elstner E.F., Hippels S. (1993). Emissionen, Immissionen und Wirkungen von Abgaskomponenten. VDI-Fortschrittbericht, Reihe 12, Nr. 183
- Lipkea W., Johnson J. (1978). The physical and chemical character of diesel particulate emissions – measurement techniques and fundamental considerations. SAE-Paper 780108
- Lofti C.F.P., Brentani M.M., Böhm G.M. (1990). Assessment of the mutagenic potential of ethanol auto engine exhaust gases by the Salmonella typhimurium microsomal mutagenesis assay, using a direct exposure method. Environ. Research 52, 225 - 230
- MAK-Liste (2004) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 40: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Marhold H. (2003). Feinstaubproblematik in Linz. Grüne Reihe, Bericht Nr. 1/2003, Amt für Umwelt und Naturschutz, Linz
- Maron D.M., Ames B.N. (1983). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. Mutation Research 113, 173 - 215
- Marquardt H., Schäfer S.G. (1994). Lehrbuch der Toxikologie. Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- 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. Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 85 - 88
- Mattes P., Rimmels W., Sudmanns H. (1999). Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor. MTZ Motortechnische Zeitschrift 60(4), 234 - 243
- Mauderly J.L., Jones R.K., Griffith W.C., Henderson R.F., McClellan R.O. (1987). Diesel exhaust is a pulmonary carcinogen in rats exposed chronically by inhalation. Fundamental and Applied Toxicology 9, 208 - 221
- Mayer A., Czerwinski, Scheidegger W., Wyser-Heusi M., Kieser D., Weidhofer J. (1998). VERT - Verminderung der Deselemission im Tunnelbau. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 58 (1/2), 26 - 32
- Meurer S. (1966). Der Wandel in der Vorstellung vom Ablauf der Gemischbildung und Verbrennung im Dieselmotor. Motortechnische Zeitschrift 27(4), 131 - 139
- NIOSH (1988) Carcinogenic effects of exposure to diesel exhaust. NIOSH Current Intelligence Bulletin 50. DHHS (NIOSH) Publication No. 88 - 116. Centers for Disease Control, Atlanta, GA, USA
- Peters A., Wichmann H.E., Tuch T., Heinrich J., Heyder J. (1997). Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine 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 US adults. American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine 151, 669 - 674

- Presse- und Informationsamt der Bundesregierung (2004). Fortschrittsbericht 2004 – Perspektiven für Deutschland – Unsere Strategie für eine nachhaltige Entwicklung. Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, Postfach 301163, 53191 Bonn
- 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, MA, USA
- Scheepers P.T.J., Bos R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 64, 163 - 177
- Seaton A., MacNee W., Donaldson K., Godden D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345, 176 - 178
- Siak J.S., Chan T.L., Lee P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environment International* 5, 243 - 248
- TRGS 900 (2004). Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz - Luftgrenzwerte -. Ausgabe Oktober 2000, B ArbBl. 10/2000, 34 - 63; zuletzt geändert B ArbBl. 7/8-2004
- Wachter F., Cartellieri W.P. (1987). Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW-Dieselmotoren. 8. Int. Wiener Motorensymposium 1987, VDI-Bericht Nr. 86, 206 - 239, VDI-Verlag Düsseldorf
- Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. (2001). Verbrennung - Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstofferkennung. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- WHO (1996). Diesel fuel and exhaust emissions: International program on chemical safety. World Health Organisation, Genf, CH
- 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

4. Anhang

A.1 Kraftstoffanalysen

Tab. A-1: Kraftstoffanalysen für GTL und DK sowie Grenzwerte nach EN 590

Eigenschaft	Resultat		Einheit	Grenzwerte	
	GTL	DK		Min.	Max.
Dichte (15 °C)	0,7846	0,8338	g/mL	0,8330	0,8370
Kin. Viskosität (40 °C)	3,497	2,712	mm_/s	2,300	3,300
Cetanzahl	79	54,0	-	51,0	
Flammpunkt	101	84	°C	55	
CFPP	-1	-18	°C		-5
HFRR		374	µm		400
Wassergehalt		40	mg/kg		200
Oxidationsstabilität		3	g/m_		25
Neutralisationszahl		0,00	mg KOH/g		0,02
Schwefelgehalt	< 5	3	mg/kg		10
Koksrückstand		< 0,01	Gew. %		0,20
Aschegehalt		< 0,005	Gew. %		0,010
Wasserstoff	15,0	13,54	Gew. %		
Kohlenstoff	85,0	86,46	Gew. %		
Monoaromaten	0,1	20,3	Gew. %		
Diaromaten	< 0,1	4,5	Gew. %		
Triaromaten	< 0,1	< 0,1	Gew. %		
Polyaromaten		4,5	Gew. %	3,0	6,0
Gesamtaromaten	0,1	24,8	Gew. %		
Heizwert		43,152	MJ/kg		

Tab. A-2: Kraftstoffanalyse für RME sowie Grenzwerte nach EN 14214

Eigenschaft	Resultat	Einheit	Grenzwerte	
	RME		Min.	Max.
Estergehalt	98,0	Gew. %	96,5	
Dichte (15 °C)	0,88	g/mL	0,875	0,900
Kin. Viskosität (40 °C)	4,476	mm ² /s	3,5	5,0
Flammpunkt	>171	°C	120	
Schwefelgehalt	n.b.	mg/kg		10,0
Koksrückstand	n.b.	Gew. %		0,3
Aschegehalt	n.b.	Gew. %		0,02
Wassergehalt	393	mg/kg		500
Gesamtverschmutzung	n.b.	mg/kg		24
Neutralisationszahl	0,17	mg KOH/g		0,5
Iodzahl	113	-		115
Monoglyceride	0,66	Gew. %		0,8
Diglyceride	0,17	Gew. %		0,2
Triglyceride	0,02	Gew. %		0,2
Freies Glycerin	< 0,005	Gew. %		0,02
Gesamtglyceringehalt	0,194	Gew. %		0,25
CFPP	-14	°C		0/-10/-20
Seifengehalt	0	mg/kg		

n.b.: nicht bestimmt

Tab. A-3: Fettsäurespektrum für RME

Säure	Resultat	Einheit
	RME	
Laurinsäure	-	%
Myristinsäure	0,06	%
Myristoleinsäure	-	%
Palmitinsäure	4,62	%
Palmitoleinsäure	0,25	%
Stearinsäure	1,68	%
Ölsäure	60,59	%
Linolsäure	20,41	%
Linolensäure	9,17	%
Arachinsäure	0,56	%
Eicosensäure	1,34	%
Eicosadiensäure	0,08	%
Behensäure	0,34	%
Erucasäure	0,29	%

A.2 Exemplarische Verläufe weiterer Variablen

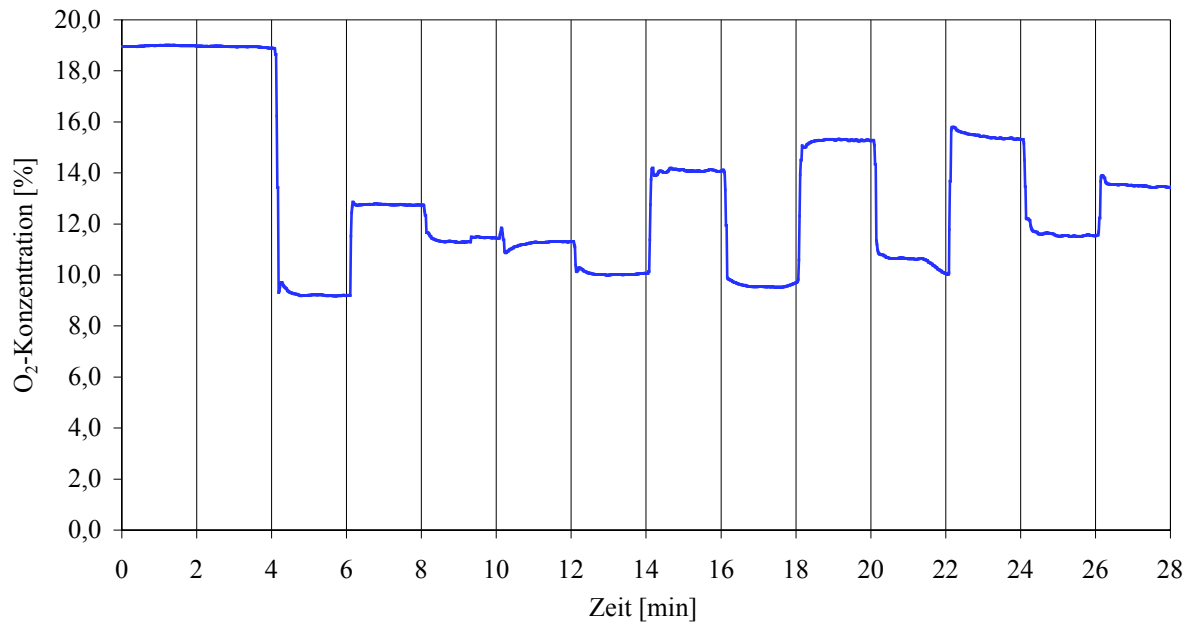


Abb. A-1: Exemplarischer Verlauf der Sauerstoffkonzentration (Lauf SMDS23, GTL)

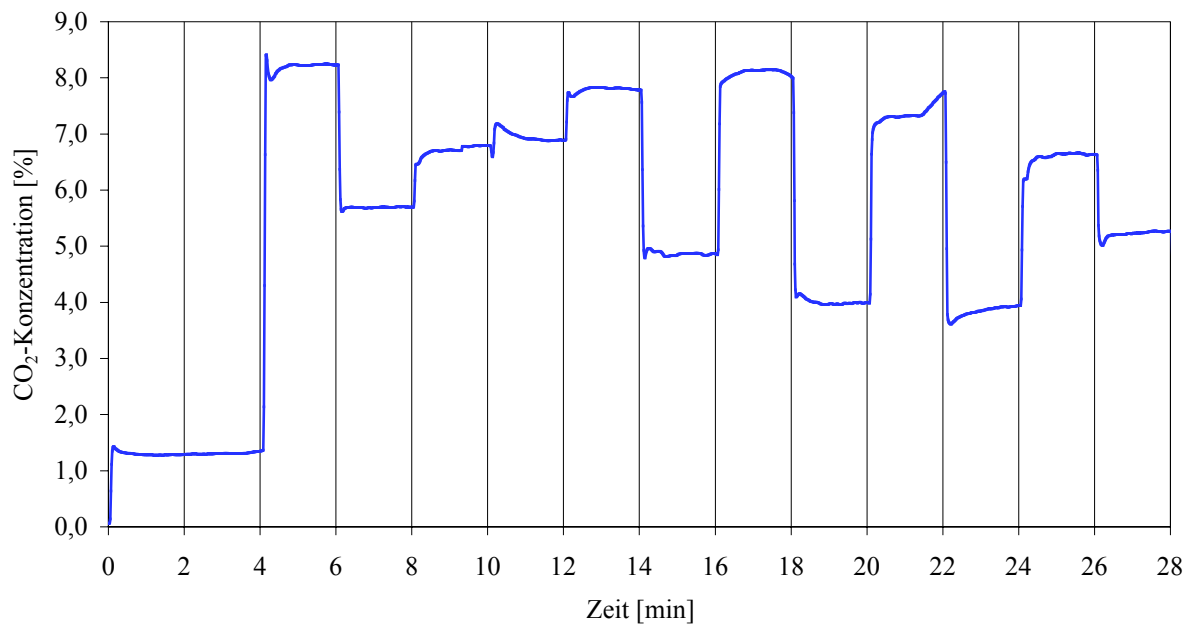


Abb. A-2: Exemplarischer Verlauf der Kohlendioxidkonzentration (Lauf SMDS23, GTL)

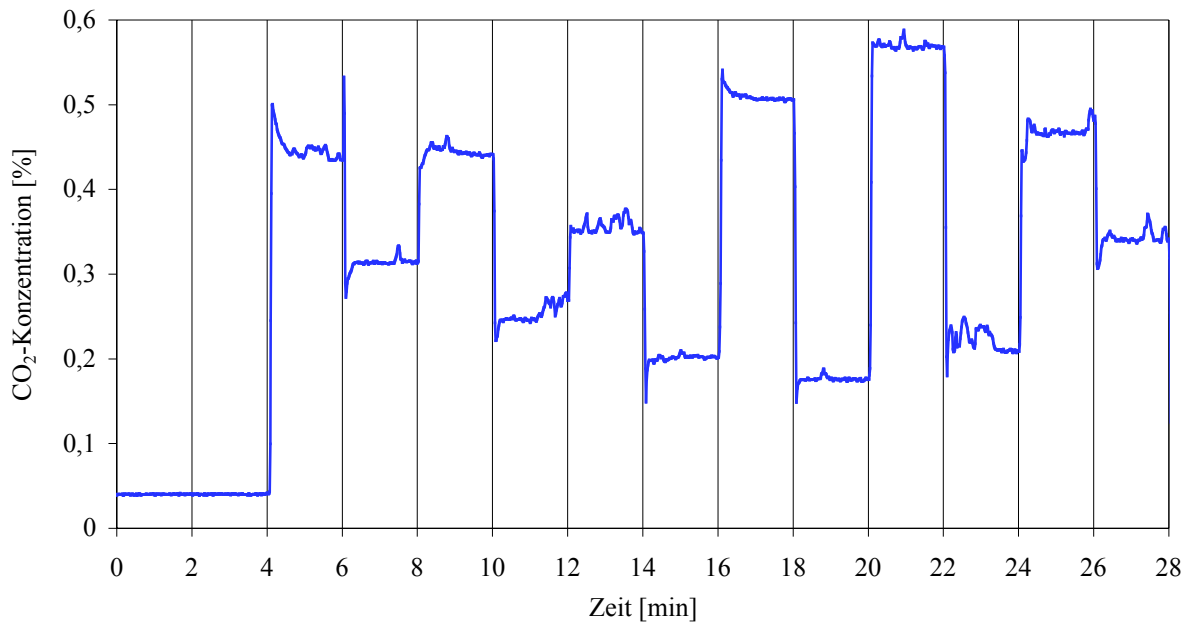


Abb. A-3: Exemplarischer Verlauf der Kohlendioxidkonzentration im Verdünnungstunnel (Lauf SMDS23, GTL)

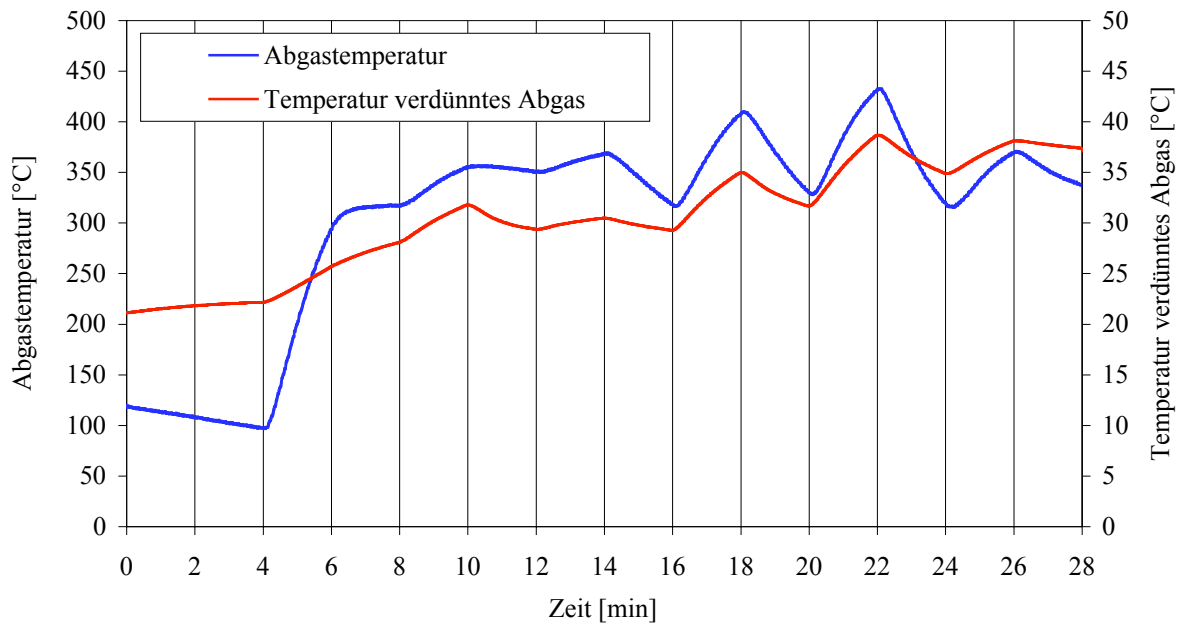


Abb. A-4: Exemplarischer Verlauf der Abgastemperatur und der Temperatur des verdünnten Abgases im Verdünnungstunnel (Lauf Ref118, GTL)

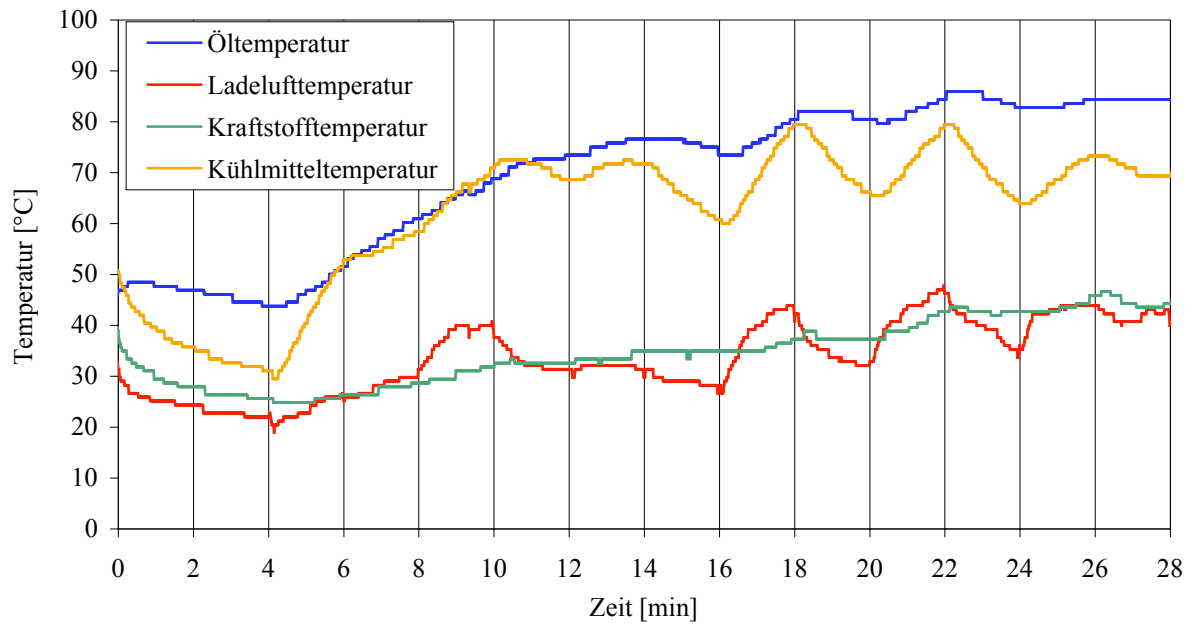


Abb. A-5: Exemplarischer Verlauf der Ladeluft-, Kühlmittel-, Öl- und Kraftstofftemperatur (Lauf SMDS23, GTL)

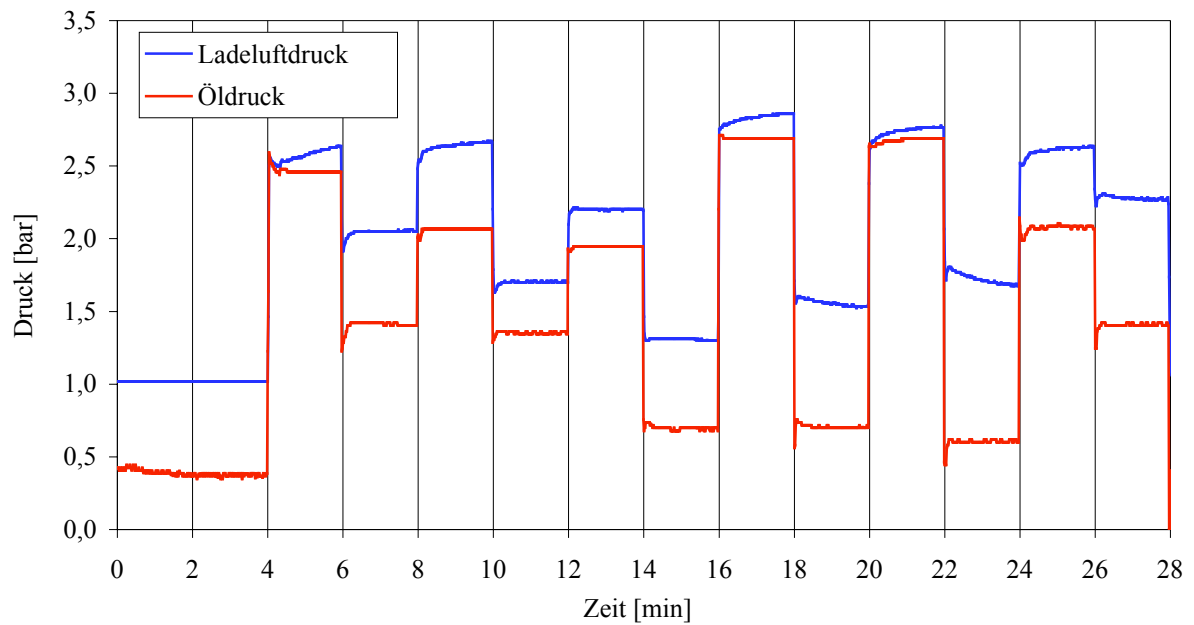


Abb. A-6: Exemplarischer Verlauf des Ladeluftdrucks sowie des Öldrucks (Lauf SMDS06, PDK)

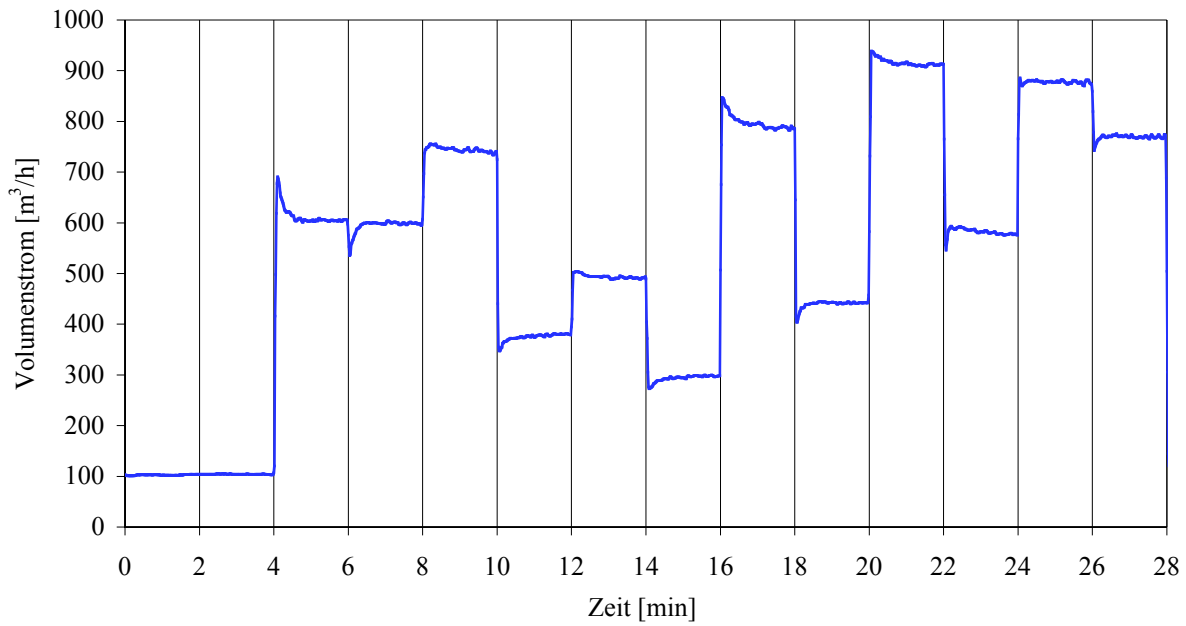


Abb. A-7: Exemplarischer Verlauf des Ansaugvolumenstroms (Lauf SMDS06, PDK)

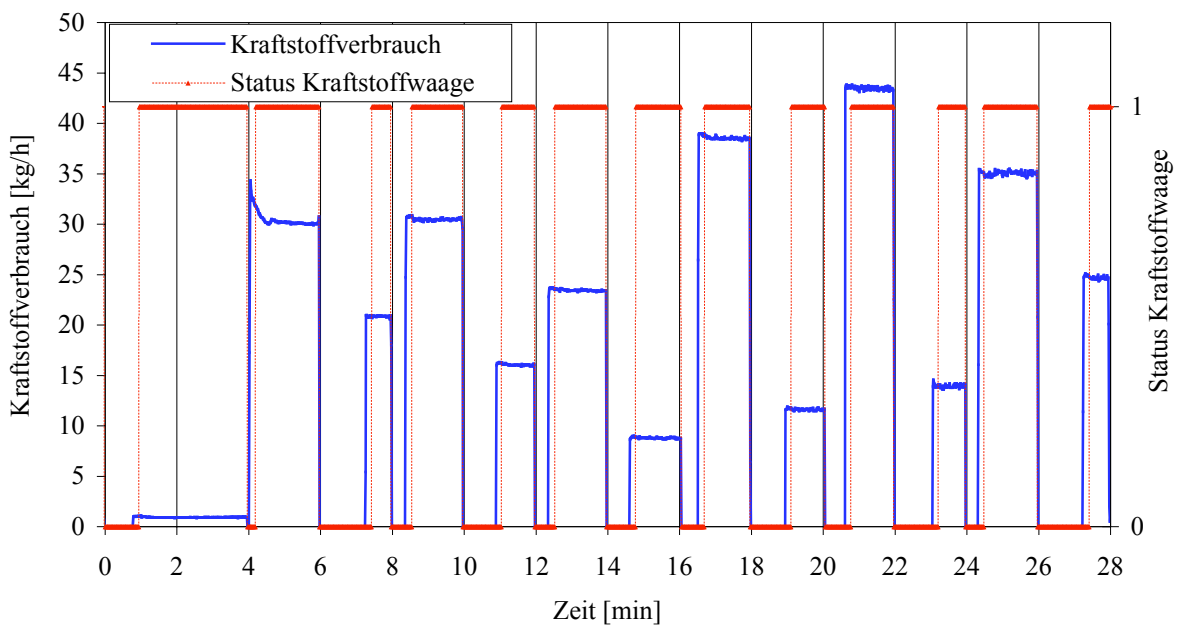


Abb. A-8: Exemplarischer Verlauf des Kraftstoffverbrauchs, Messungen erfolgen nur bei Waagenstatus „1“, im Status „0“ wird die Waage neu befüllt (Lauf SMDS23, GTL)

Abkürzungsverzeichnis

B5GTL	Blend aus RME und GTL (siehe Tab. 3-1)
BTL	Biomass-To-Liquid Kraftstoff
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DK	Diesekraftstoff
DME	Dieselmotoremissionen
DMSO	Dimethylsulfoxid
ELPI	Electronic Low Pressure Impactor
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
GTL	Gas-To-Liquid Kraftstoff
HC	Kohlenwasserstoffe
IARC	International Agency for Research on Cancer
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickstoffoxide (NO + NO ₂)
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PDK	Premium-Diesekraftstoff (siehe Tab. 3-1)
PM	ParticulateMatter
PTFE	Polytetrafluorethylen
RME	Rapsölmethylester
SMDS	Shell Mitteldestillat
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TRK	Technische Richtkonzentration
UFP	Ultrafeinpartikel (mittl. Durchmesser < 0,1 µm)
WHO	Weltgesundheitsorganisation