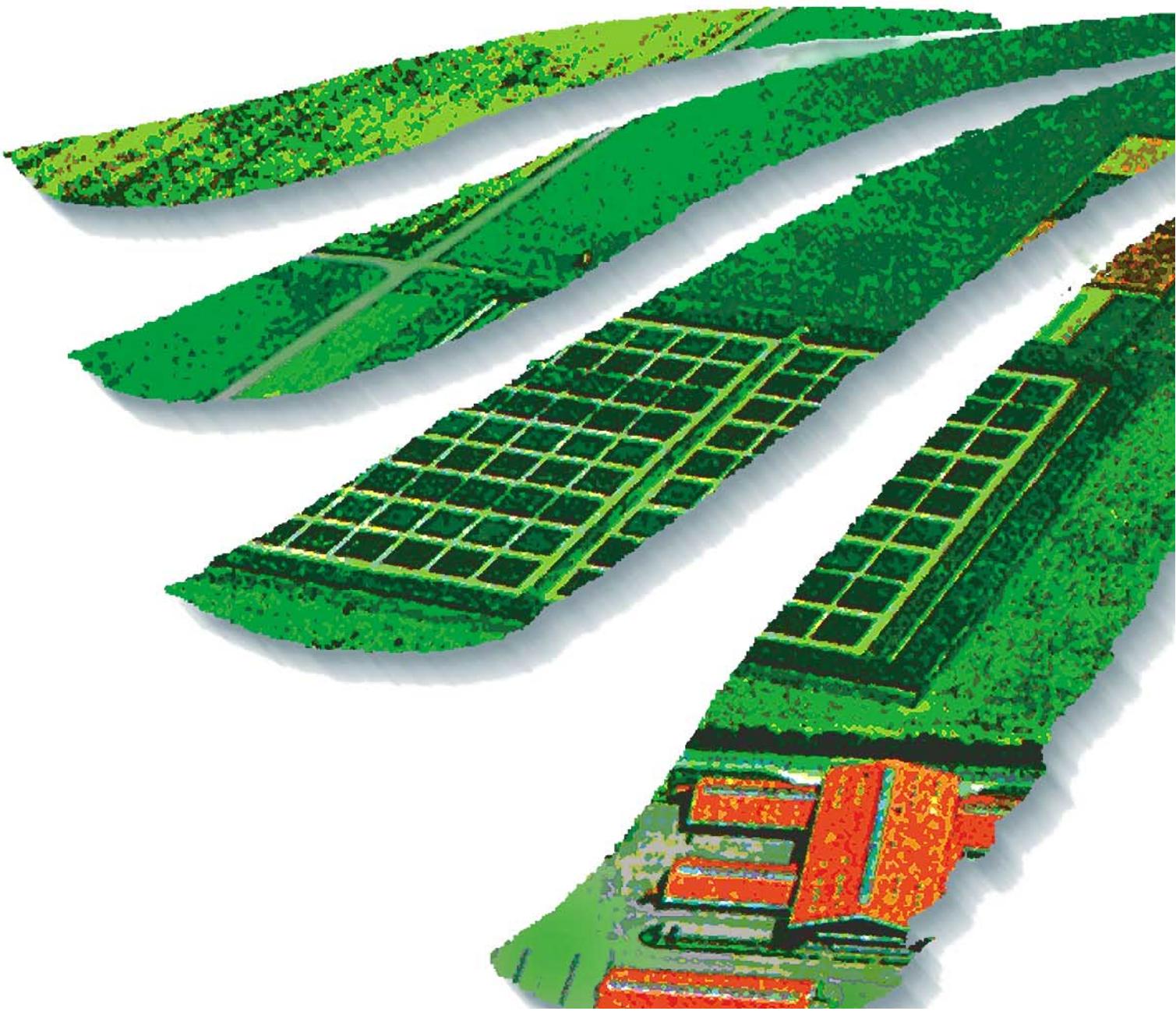


Landbauforschung **Völkenrode** **FAL Agricultural Research**

Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK

Axel Munack, Olaf Schröder, Hendrik Stein,
Jürgen Krahl und Jürgen Bünger



Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

2003

**Landbauforschung Völkenrode - FAL Agricultural Research
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, Germany**

landbauforschung@fal.de

**ISSN 0376-0723
ISBN 3-933140-74-9**

Sonderheft 252
Special Issue



Landbauforschung
Völkenrode
FAL Agricultural Research

**Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der
motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK**

**Axel Munack, Olaf Schröder, Hendrik Stein,
Jürgen Krahl und Jürgen Bünger**

Abschlussbericht des Forschungsvorhabens
Projektlaufzeit: 01.02.2002 - 31.03.2003
Gefördert durch die Arbeitsgemeinschaft
Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.

Braunschweig, Coburg und Göttingen im Mai 2003

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Inhaltsverzeichnis | 1 |
| 1 Aufgabenstellung..... | 3 |
| 2 Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen..... | 5 |
| 2.1 Bildung und Wirkung relevanter Abgaskomponenten bei der dieselmotorischen Verbrennung | 8 |
| 2.1.1 Gasförmige Komponenten..... | 9 |
| 2.1.1.1 Gesetzlich limitierte Komponenten | 9 |
| 2.1.1.2 Gesetzlich nicht limitierte Komponenten | 12 |
| 2.1.2 Partikeln..... | 16 |
| 3 Material und Methoden | 21 |
| 3.1 Motor und Motortestbedingungen | 21 |
| 3.2 Analysenmethoden und Kraftstoffeigenschaften..... | 21 |
| 3.2.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter | 23 |
| 3.2.2 Nicht limitierte Abgaskomponenten..... | 24 |
| 3.2.2.1 Partikelanzahlverteilung | 24 |
| 3.2.2.2 Alkane, Alkene und Benzol..... | 27 |
| 3.2.2.3 Aldehyde und Ketone | 36 |
| 3.2.3 Kraftstoffeigenschaften | 38 |
| 3.3 Toxikologische Methoden | 39 |
| 3.3.1 Soxhlet-Extraktionen | 39 |
| 3.3.2 Salmonella-Mutationstest (Ames-Test)..... | 40 |
| 3.3.2.1 Genotypisierung der Salmonella-Teststämme..... | 41 |
| 3.3.2.2 S9-Gewinnung | 42 |
| 3.3.2.3 Anzucht der Teststämme | 42 |
| 3.3.2.4 S9-Mix | 43 |
| 3.3.2.5 Versuchsdurchführung | 43 |
| 3.3.2.6 Auswertung..... | 44 |
| 4 Ergebnisse..... | 44 |
| 4.1 Kohlenmonoxidemissionen | 45 |
| 4.2 Kohlenwasserstoffemissionen | 46 |
| 4.3 Stickoxidemissionen..... | 47 |
| 4.4 Partikelmasseemissionen | 48 |

| | |
|---|----|
| 4.5 Partikelanzahlverteilung..... | 49 |
| 4.6 Aromatenemissionen..... | 51 |
| 4.7 Alken- und Ethinemissionen..... | 52 |
| 4.8 Aldehyd- und Ketonemissionen..... | 53 |
| 4.9 Gentoikologische Untersuchungen | 54 |
| 4.9.1 Lösliche Fraktionen der Partikelmasse nach Soxhlet-Extraktion | 54 |
| 4.9.2 Mutagenität der Extrakte..... | 56 |
| 5 Zusammenfassung / Schlussfolgerungen..... | 58 |
| 6 Literaturverzeichnis | 61 |
| 7 Anhang..... | 68 |
| 7.1 Kraftstoffanalysen..... | 68 |
| 7.2 Limitierte Abgaskomponenten..... | 72 |
| 7.2.1 Kohlenmonoxid (CO) | 72 |
| 7.2.2 Kohlenwasserstoffe (HC)..... | 74 |
| 7.2.3 Stickoxide (NO _x)..... | 76 |
| 7.2.4 Partikelmassen (PM)..... | 78 |
| 7.3 Nicht limitierte Abgaskomponenten | 80 |
| 7.3.1 Partikelanzahlverteilungen..... | 80 |
| 7.3.2 Aldehyde und Ketone | 82 |
| 7.3.3 Aromaten..... | 85 |
| 7.3.4 Alkene und Ethin | 87 |
| 7.3.5 Mutagenität der Partikelextrakte..... | 89 |
| 7.3.6 Organisch lösliche und unlösliche Partikelmassen | 90 |

1 Aufgabenstellung

Zu Beginn des Jahres 2001 gingen die Ergebnisse einer Studie der Chalmers Universität Göteborg durch die Presse, in der über bis zu zehnfach höhere Emissionen an Benzol und Ozonvorläufersubstanzen für Biodiesel (Rapsölmethylester, RME) im Vergleich zu schwedischem Dieselmotorkraftstoff (MK1) berichtet wurde (Pedersen et al., 1999). Hierbei benutzte die Arbeitsgruppe um Professor Olsson einen selbstkonstruierten Rohrreaktor (Abb. 1-1), der auf 550°C temperiert und mit einem konstanten Luftstrom durchspült wurde. Über die eingebaute Injektionsstelle wurden die zu untersuchenden Kraftstoffe injiziert und die entweichenden Abgase einer direkten GC/MS-Messung unterzogen und ausgewertet. Dabei kam es zu den oben geschilderten Ergebnissen.

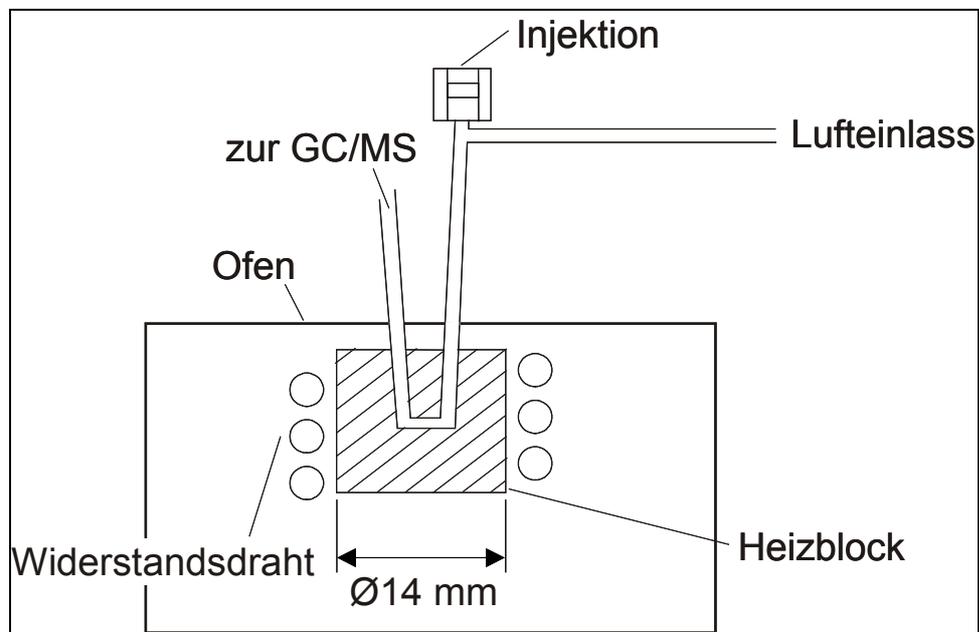


Abbildung 1-1: Schematischer Aufbau des Rohrreaktors der Chalmers Universität, Göteborg

Abschließend wurde das Fazit gezogen, dass die Nachteile erneuerbarer Produkte in Forschung und Entwicklung bisher vernachlässigt worden seien und dass deren Vorteile durch die Befürworter stark in den Vordergrund gedrängt würden, um eine schnelle und subventionierte Markteinführung zu erreichen. Daraufhin erhob sich unter zahlreichen Wissenschaftlern in Europa und den USA eine Diskussion, die die Übertragbarkeit der Laborversuche auf die motorische Verbrennung anzweifelte. Leider gab es zum damaligen Zeitpunkt noch keine motorischen Vergleichsmessungen zwischen Biodiesel und schwedischem Dieselmotorkraftstoff MK1, die zur datenbasierten Aufklärung hätten beitragen können. Als Folge aus dem Mangel an entsprechenden Abgasuntersuchungen wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgemein-

schaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) am Institut für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) eine Versuchsreihe mit schwedischem Dieselmotortreibstoff gemäß SS 15 54 35, herkömmlichem Dieselmotortreibstoff gemäß DIN EN 590 (DK) und Biodiesel gemäß E DIN 51606 gestartet. Zunächst wurden nur jeweils vier ausgewählte Betriebspunkte aus dem europäischen 13-Stufen-Test (ECE R49) vermessen, bevor im Zuge des hier dargestellten Projektes der Test um die fehlenden Motorbetriebspunkte ergänzt wurde. Allerdings wurden die Messungen der erwähnten vier Punkte wiederholt, um Untersuchungen aus gleichen Kraftstoffchargen zu gewährleisten. Zusätzlich erfolgte die Erweiterung der Messungen um einen zusätzlichen Dieselmotortreibstoff gemäß DIN EN 590 mit stark abgesenktem Schwefelgehalt und abgesenktem Siedeverlauf (DK05).

2 Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen

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

In den letzten Jahren gelangte der Dieselmotor jedoch wegen seiner Emissionen in das Kreuzfeuer der Kritik. Dabei stehen insbesondere die NO_x- und Partikelemissionen im Vordergrund. Während den gasförmigen Stickoxiden eindeutige Gesundheits- und Umweltwirkungen zugeschrieben werden können, gestaltet sich eine Beurteilung der Rußemissionen weit vielschichtiger:

Als Dieselmotoremission (DME) gilt gemäß den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 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). Die Verwendung des Begriffs Dieselmotoremissionen ist jedoch häufig weiter gefasst, weil er im Allgemeinen die Gesamtheit der aus Gas- und Partikelphase bestehenden Emissionen bezeichnet. Der TRK-Wert (Technische Richtkonzentration) für DME liegt derzeit bei 0,1 mg/m³.

Die erbgutverändernden Eigenschaften (Mutagenität und Kanzerogenität) von DME sind seit geraumer Zeit bekannt. Obwohl ein sicherer Nachweis der krebsauslösenden 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 III A2 der MAK-Liste eingestuft. Die International Agency for Research on Cancer (IARC, 1989), die Weltgesundheitsorganisation WHO (1996) und ebenso US-amerikanische Behörden stuften 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 anhaftenden 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).

Arbeitsplatzstudien mit hohen Expositionen durch Dieselmotoremissionen in den 50er bis 70er Jahren ergaben ein um 20 bis 50 % erhöhtes Lungenkrebsrisiko für die Beschäftigten (Garshick et al., 1988; Steenland et al., 1990; Gustavsson et al., 1990). Zweifel an der Höhe des Risikos wurden immer wieder geäußert; zuletzt im Jahr 1999 vom renommierten Health Effects Institute in den USA, da die Dauer der Exposition und das Lungenkrebsrisiko in einer Studie zum Teil negativ korrelierten (Health Effects Institute, 1999). Es wurden auch zwei deutsche Studien publiziert, die frühere epidemiologische Studien bestätigen und für einzelne Berufsgruppen sogar ein höheres Risiko ermitteln (Brüske-Hohlfeld et al., 1999; Säverin et al., 1999). In der letzteren Studie wurden erstmals auch Expositionsmessungen durchgeführt, die eine wesentlich sicherere Berechnung der Risiken erlauben.

Nold und Bochmann (1999) berichten in ihrem Fazit zu einer Auswertung von 51 epidemiologischen Studien von einem Hinweis auf den Zusammenhang zwischen DME und Lungenkrebs. Sie weisen jedoch darauf hin, dass sie diese Vermutung nicht statistisch absichern können, da u. a. noch zu wenig DME-Expositionsmessungen für einzelne Branchen vorliegen und häufig Mischexpositionen zu berücksichtigen sind. Darüber hinaus verweisen sie auf die Streubreite der Zusammensetzung von DME.

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 es Hinweise gibt, dass feine ($< 2,5\mu\text{m}$) und ultrafeine ($< 0,1\ \mu\text{m}$) Partikel stärker mit Gesundheitsrisiken verbunden sein könnten, als die bisher meistens herangezogenen Partikelgrößen ($< 10\ \mu\text{m}$) (Seaton et al., 1995; Peters et al., 1997).

In einer umfassenden aktuellen Studie des Umweltbundesamtes (UBA) wird mit Blick auf die Partikelemissionen aus dieselmotorischer Verbrennung darauf hingewiesen, dass neben der Partikelgrößenverteilung auch die Partikeloberfläche von Bedeutung sein kann (Mangelsdorf et al., 1999).

Es ist bisher nicht gelungen, eine eindeutige Korrelation von DME-Konzentrationen und dem Lungenkrebsrisiko durch Laborversuche zu belegen, da zur Erreichung dieses Ziels nur Tierversuche zur Diskussion stehen können. Jedoch ist die Übertragung vom Tierversuch auf den Menschen mit Schwierigkeiten behaftet. So zeigten Experimente mit Ratten und Affen bei hohen Rußdichten in der Atemluft eine unterschiedliche Partikeldeposition im Atemtrakt. Der Vergleich von Affenlungen mit denen von Minenarbeitern ergab jedoch eine größere Korrelation bezüglich der Rußdeposition als der Vergleich von Ratten- und Menschenlunge. Somit bestehen Hinweise darauf, dass die bei Ratten beobachtete höhere Lungenkrebsrate durch DME nicht zwingend auf den Menschen zu übertragen ist (Spallek, 1999).

Anstelle von aufwendigen Tierversuchen kann auch die erbgutverändernde Wirkung von DME in Salmonellentests untersucht werden, wenn DME aus verschiedenen Quellen miteinander verglichen werden sollen. Die Untersuchung von Bakterienmutationen hat als wissenschaftliche Methode einen festen Platz in der Abschätzung gentoxischer und kanzerogener Wirkungen von Arbeitsstoffen und chemischen Belastungen der Umwelt. 80 bis 90 % aller Kanzerogene erweisen sich auch als mutagen (Maron und Ames, 1983).

Als Mutagenitätsnachweis hat sich der Salmonella-Mutationstest nach Ames et al. (1975) besonders bewährt, der die Rückmutation von Defektmutanten von verschiedenen *Salmonella-typhimurium*-Stämmen (z. B. TA98, TA100) erfasst. Um stoffwechselbedingte Veränderungen der Mutagenität von Fremdstoffen im höheren Organismus zu berücksichtigen, wird der Test zusätzlich nach Einwirkung fremdstoffmetabolisierender Enzyme aus Warmblütergewebe vorgenommen.

Die mutagenen Eigenschaften von DME aus der Verbrennung von fossilem Dieseldieselkraftstoff wurden erstmals durch Huisinigh et al. (1978) in bakteriellen Testsystemen beschrieben und danach durch weitere umfangreiche Studien bestätigt (Clark und Vigil, 1980; Claxton und Barnes, 1981; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984). RME-Emissionen sind bisherigen Untersuchungen zufolge deutlich weniger mutagen (Krahl, 1993; Bagley et al., 1998; Bünger et al., 1998a und 1998b; Bünger et al., 2000a; Bünger et al., 2000b).

2.1 Bildung und Wirkung relevanter Abgaskomponenten bei der dieselmotorischen Verbrennung

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



Bei der Annahme, Kohlendioxid nicht als Schadstoff zu bezeichnen, finden sich in Dieselmotoremissionen neben Stickstoff, Sauerstoff und Wasser weit weniger als 1 % weitere Komponenten (Klingenberg et al., 1988). Diese Abgasbestandteile sind in zwei Kategorien eingeteilt: Für Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und Partikelmasse (PM) liegen Grenzwerte vor. Sie werden daher als limitierte Abgaskomponenten bezeichnet. Für viele negative Wirkungen von DME ist jedoch die Vielzahl weiterer Abgasbestandteile verantwortlich, die in ihrer Gesamtheit als nicht limitierte Komponenten zusammengefasst werden.

Schadstoffe im Abgas können auch gemäß ihrer Herkunft unterschieden werden. Sie liegen zum einen als unverbrannter oder nur teilweise verbrannter Kraftstoff vor oder bilden sich wie z. B. Rußpartikel aus nicht vollständig oxidierten Kraftstoffmolekülen. Diese Komponenten sind somit als Produkte der unvollständigen Verbrennung zu betrachten. Zum anderen sind die Stickstoffoxide NO und NO₂ Nebenprodukte der vollständigen Verbrennung.

So entsteht Stickstoffmonoxid, das einen Anteil von ca. 90 % an der Gesamtstickoxidemission im Rohabgas hat, als sogenanntes "thermisches NO" in sauerstoffreichen Gebieten der Flamme bzw. in der Nachreaktionszone (Baumbach, 1993) gemäß



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

Die 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 – verminderbar sind. Diese unausweichliche Gegenläufigkeit

gilt derzeit als eines der größten Probleme direkt einspritzender Dieselmotoren und wird als sogenanntes "Diesel-Dilemma" bezeichnet. Es deutet sich jedoch erwartungsgemäß auch an, dass 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 die drei genannten jeweils aneinander anzupassen, um die Partikel- und Stickoxidemissionen gleichzeitig zu vermindern.

In DME werden mehr als 1000 verschiedene Komponenten angenommen (Länderausschuss für Immissionsschutz, 1992). Von diesen werden im Folgenden die wichtigsten Einzelkomponenten bzw. die wichtigsten Gruppen detaillierter beschrieben. Wegen der unterschiedlichen Komplexität bei der Betrachtung von Bildung und Wirkung werden gasförmige Schadstoffe und Partikeln gesondert betrachtet.

2.1.1 Gasförmige Komponenten

2.1.1.1 Gesetzlich limitierte Komponenten

Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Eine Hauptemissionsquelle sind Verbrennungsprozesse und dabei besonders die Verbrennung von Kraftstoff. Ein etwa ebenso großer Anteil stammt aus der Oxidation von Methan in der Troposphäre. Außerdem wird es beim Abbau von Chlorophyll freigesetzt. Aus der Atmosphäre wird es ständig über die Oxidation mit Hydroxylradikalen zu CO₂ umgesetzt 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. CO bindet sich um den Faktor 250 stärker an das Hämoglobin als Sauerstoff. Deshalb besteht bei einer erhöhten CO-Konzentration in der Atemluft die Gefahr des Erstickens. Akute Vergiftungen treten ab 2000 ppm, subakute schon ab 500 ppm CO auf. Der MAK-Wert beträgt 33 mg/m³ (Marquardt und Schäfer, 1992; MAK-Liste, 1997).

Die durch die motorische Verbrennung entstehenden Kohlenmonoxidemissionen sind im Blick auf die sonstigen durch den Kraftfahrzeugverkehr hervorgerufenen Umweltbelastungen ohne Bedeutung (Henschler, 1994).

Kohlenwasserstoffe (HC)

Kohlenwasserstoffemissionen können toxikologisch wenig relevant sein (z. B. Alkane oder Alkene) oder aber kanzerogen wirken wie z. B. Benzol (letzteres wird in Kapitel 2.1.1.2 gesondert betrachtet).

Kohlenwasserstoffe sind darüber hinaus in der atmosphärischen Chemie (Sommersmogbildung) von Bedeutung. Eine Korrelation zwischen einem HC-Gesamtemissionswert und daraus resultierenden Gesundheits- und Umweltschäden kann aufgrund der komplexen Zusammensetzung dieser Stoffgruppe nicht vorgenommen werden.

Ethen (C_2H_4) ist der kurzkettigste Vertreter der Alkene. In Reinluftgebieten liegt es in einer Konzentration von 0,1-0,3 ppb (Eifel) vor. In Ballungsgebieten kann dieser Wert stark ansteigen (1,3-119 ppb, z. B. in Bombay). Auf natürliche Weise wird Ethen in Pflanzen und Pilzen gebildet. Ethen fördert die Reifung von Früchten und wird in größeren Mengen zur Steuerung des Reifezeitpunktes von Bananen eingesetzt. In Überdosis wirkt es jedoch phytotoxisch.

Ethen ist ein Narkosegas. Es wird im Säugetiermetabolismus zu dem kanzerogenen Ethylenoxid oxidiert, wobei es bei einer Exposition im Bereich von etwa 50 ppm Ethen zu einer inneren Belastung des Organismus wie bei etwa 1 ppm Ethylenoxid kommt. In Säugern wurde nach der Inhalation von Ethen in verschiedenen Organen eine DNA-Adduktbildung festgestellt. Studien über die Kanzerogenität an der Ratte mit inhalativer Exposition sowie ein Kurzzeittest (Leber-Foci-Test) erbrachten jedoch keine Hinweise auf eine kanzerogene Wirkung. Eine mutagene Wirkung in vitro war nicht nachweisbar (Ames-Test). Die fehlende Kanzerogenität im Tierversuch könnte in einer geringeren inneren Ethylenoxidbelastung auf Grund der niedrigen maximalen Metabolismusrate begründet sein. Ethen ist der Gruppe MAK III B (Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial) zugeordnet.

Wie Ethen zeigt auch Propen (C_3H_6) in chronischen Inhalationsversuchen keine kanzerogene Wirkung. Das korrespondierende Epoxid (Propylenoxid) erwies sich als mutagen und im Tierversuch als kanzerogen. Für Propen wurde bisher kein MAK-Wert festgelegt.

In Kanzerogenitätsstudien mit 1,3-Butadien ($CH_2=CH-CH=CH_2$) zeigt sich an Mäusen, nicht jedoch bei Ratten, eine deutliche Zunahme der Tumorfrequenz. Erklärt werden können diese Speziesunterschiede in dem für Maus, Ratte, Affe und Mensch nachgewiesenen unterschiedlichen Ausmaß der Metabolisierung von 1,3-Butadien zu dem Monoepoxid und Diepoxid. Hinweise auf eine höhere Missbildungsrate zeigten sich im Tierversuch nicht. Beim Menschen kommt es in sehr hohen Konzentrationen zu lokalen Reizeffekten und zur Dämpfung des Zentralnervensystems bis hin zur Narkose. Eine epidemiologische Erhebung in Betrieben

mit 1,3-Butadienproduktion oder -verarbeitung ergab ein erhöhtes Auftreten von bösartigen Geschwulsten, vornehmlich Leukämien, bei unveränderter Sterblichkeitsrate.

Für 1,3-Butadien ist die Festlegung eines MAK-Wertes nicht möglich, da dieser Stoff in die Gruppe MAK III A2 (Stoffe, die sich bislang nur im Tierversuch eindeutig als krebserzeugend erwiesen haben) eingestuft ist. Die Technische Richtkonzentration beträgt für 1,3-Butadien je nach Verwendung 11 bzw. 34 mg/m³.

Stickoxide (NO_x)

Stickoxide bestehen aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), die gemeinsam als NO_x bezeichnet werden. In Verbrennungsabgasen dominiert NO im Rohabgas mit einem Anteil von etwa 90 %.

Für die Stickoxide gilt ein MAK-Wert von jeweils 9 mg/m³ (MAK-Liste, 1997).

Stickstoffmonoxid (NO)

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

Stickstoffdioxid (NO₂)

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 NO₂ 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 NO₂ eintritt. NO₂ disproportioniert in Gegenwart von Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die salpetrige Säure (HNO₂) 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 ge-

hen. Ebenso wirkt NO_2 wahrscheinlich durch die entstehende Salpetersäure (HNO_3) als Zellgift im Respirationstrakt. Eine Exposition gegenüber $9 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$ (MAK-Wert) bewirkt eine verminderte Fluidität von Plasmamembranen. Veränderungen der Membranfluidität betreffen eine Reihe fundamentaler zellulärer Funktionen wie den transmembranen Transport, bestimmte Enzymaktivitäten und Rezeptor-Ligand-Interaktionen. Eine Aktivierung antioxidativer Enzyme und Lipidperoxidation werden nach Exposition gegenüber ca. $0,7 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$ festgestellt (Marquart und Schäfer, 1994).

Von Bedeutung ist darüber hinaus die Eigenschaft von NO_2 , als Vorläufersubstanz für die Fotooxidantienbildung, insbesondere für Ozon, zu dienen.

Der Austrag der Stickoxide aus der Atmosphäre erfolgt über gebildete salpetrige Säure oder Salpetersäure und deren anschließende nasse Deposition als sogenannter saurer Regen.

2.1.1.2 Gesetzlich nicht limitierte Komponenten

Aldehyde und Ketone

Aldehyde und Ketone entstehen aufgrund der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoff im Motor. Eine vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und Wasser wird bei der Entstehung von Aldehyden und Ketonen vorzeitig abgebrochen. Somit bleiben Verbindungen zurück, die nur teilweise oxidiert sind. Der bei Ottokraftstoffen beobachtete eindeutige Zusammenhang zwischen dem Aromatengehalt des Kraftstoffs und der Carbonyl-emission ist bei DK nicht nachweisbar. So liegen derzeit trotz umfangreicher Untersuchungen noch keine gesicherten Erkenntnisse über die Aldehydbildung in DME vor (Prescher et al., 1997).

Aldehyde und Ketone haben zum großen Teil einen stechenden, schleimhautreizenden Geruch. Der bekannteste Vertreter dieser Klasse ist das Formaldehyd, dessen negative Wirkung auf die menschliche Gesundheit als erwiesen gilt (Informationsschrift Umweltpolitik, 1992). Form- und Acetaldehyd zählen neben 1,3-Butadien, Benzol und polyzyklischem organischem Material gemäß dem US-Clean Air Act zu den relevantesten luftgetragenen toxischen Komponenten (Gorse et al., 1991). 1998 wurden diese sogenannten "airtoxics" um DME erweitert. Acrolein, das sich bei einigen Motoren im RME-Betrieb als charakteristisch erwiesen hat (Wurst et al., 1990; Krahl, 1993; Schäfer et al., 1998), gilt ebenfalls als potentiell kanzerogen (Office of Health and Environmental Assessment, 1990).

Da die Aldehydemissionen eines Dieselmotors nach den durchgeführten Messungen zu 50 bis 60 % aus Formaldehyd bestehen, wird im Folgenden besonders auf Formaldehyd eingegangen.

Charakterisierung von Formaldehyd

Formaldehyd ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas. Unter atmosphärischen Bedingungen einschließlich Sonnenlicht wird Formaldehyd in CO₂ umgewandelt. In Gegenwart von NO₂ hat es eine Halbwertszeit von 35 Minuten, ohne NO₂ von 50 Minuten. Am längsten bekannt ist seine Verwendung in der Medizin und Naturwissenschaft als Mittel zur Desinfektion, Sterilisation und Konservierung. Heute wird es hauptsächlich in der Kunststoffproduktion, als Kleber und Bindemittel in der Holzverarbeitung und bei der Produktion von Papier, Textilien und Anstrichmitteln eingesetzt.

Wesentliche Emittenten von Formaldehyd sind Kraftfahrzeuge (besonders ohne Katalysator) und Orte der Produktion und Verwendung von Formaldehyd sowie Heizungsanlagen (Gas, Öl, Kohle, Holz), Heizkraftwerke, Raffinerien und Flugzeuge.

Die Formaldehydkonzentrationen in der Außenluft liegen zwischen 0,1 µg/m³ (Reinluftgebiet, maritim) und 160 µg/m³ (Ballungszentrum).

Akute und chronische Toxizität von Formaldehyd

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

Kanzerogenität von Formaldehyd

Die bei Arbeitern festgestellte Häufung von Tumoren im Bereich von Nase und Nasenrachenraum wird auf den direkten inhalativen Kontakt mit Formaldehyd zurückgeführt. Diese Häufung zeigte eine direkte Abhängigkeit von der Exposition. Der Verdacht, dass Formaldehyd

auch Leukämie und Tumore des zentralen Nervensystems auslöst, hat sich nicht bestätigt. Im Gegensatz zum Tier, für das die Kanzerogenität als ausreichend gesichert eingestuft wird, ist die Kanzerogenität des Formaldehyds beim Menschen nicht eindeutig belegt.

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft gibt die umfangreiche, jährlich aktualisierte MAK- und BAT-Werteliste heraus, in der auch die krebserregende Wirkung von Aldehyden beurteilt wird. In dieser Liste sind im Abschnitt III A1 die für den Menschen krebserregenden Stoffe und in III A2 die im Tierversuch eindeutig karzinogenen Substanzen aufgeführt. Aldehyde oder Ketone finden sich in beiden Abschnitten nicht. Lediglich im Abschnitt III B, der die unter dem Verdacht Krebs auszulösen stehenden Substanzen aufführt, sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein und Crotonaldehyd enthalten. Auch die International Agency for Research on Cancer (IARC) hat bislang keine in Dieselmotoremissionen auftretenden Aldehyde oder Ketone als für den Menschen krebserregend eingestuft. Von einer gesicherten krebsauslösenden Wirkung beim Menschen kann bei den Aldehyden und Ketonen im Dieselmotorabgas also keinesfalls die Rede sein (Bünger, 2000).

Ozonbildung durch Carbonyle

Die direkt gesundheitsbeeinträchtigenden Effekte von Formaldehyd sind jedoch nicht allein ausschlaggebend für die Umweltrelevanz der im Motorabgas emittierten Carbonylverbindungen, die ohnehin nur eine kurze Halbwertszeit in der Atmosphäre aufweisen (Lofti et al., 1990).

Wesentlich ist darüber hinaus, dass Aldehyde und Ketone in Gegenwart von NO_x über ein großes Potenzial zur Bildung von Fotooxidantien verfügen (Carter und Bufalini, 1991; Carter, 2000).

Zytotoxizität von Carbonylen

Die Zytotoxizität von DME wird nach bisherigen Untersuchungen vor allem durch die enthaltenen Aldehyde verursacht (National Research Council, 1982; WHO, 1992) und macht sich durch Reizungen der Schleimhäute der Augen und oberen Atemwege bemerkbar (Ulfvarson et al., 1987; Scheepers und Bos, 1992).

Zur Messung dieser toxischen Effekte können Zellkulturen menschlicher und tierischer Herkunft gegenüber den DME-Extrakten exponiert werden. Das Ausmaß der Zellschädigung lässt sich anschließend durch Spezialfärbung (Neutralrot) bestimmen (Borenfreund und Puerner, 1984).

Aromaten und Benzol

Die Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol sowie ortho-, meta- und para-Xylol werden als BTEX-Aromaten bezeichnet, deren Leitsubstanz Benzol ist.

Der größte Teil des Benzols im Abgas besteht aus unverbranntem Benzol aus dem Kraftstoff. Aber auch bei der Verbrennung von organischen Verbindungen kann es zur unerwünschten Bildung von Benzol kommen.

In Deutschland ist Benzol als krebserzeugender Gefahrstoff (Gefahrstoffverordnung, Gruppe II) und als eindeutig krebserzeugender Arbeitsstoff (MAK III A1) ausgewiesen.

In hohen Konzentrationen wirkt Benzol narkotisch, hautreizend und schädigt die Blutbildung. Wegen seiner lipophilen Eigenschaften verteilt es sich unabhängig von der Applikationsart im ganzen Körper, wo es dann metabolisiert seine kanzerogene Wirkung entfalten kann. Bei langzeitiger inhalativer Aufnahme kann Benzol neben Knochenmarkschädigungen beim Menschen auch Leukämie verursachen. In bakteriellen Systemen erwies sich Benzol als nicht mutagen. Seine Wirkung wird auf der chromosomalen Ebene angenommen (Länderausschuss für Immissionsschutz, 1992).

Benzol wird hauptsächlich inhalativ aufgenommen, davon werden ca. 50 % im Körper retiniert. Bei direktem Hautkontakt mit flüssigem Benzol bzw. benzolhaltigen Lösungsmitteln ist mit einer perkutanen Aufnahme zu rechnen. Wegen seiner lipophilen Eigenschaften verteilt sich Benzol im gesamten Organismus und reichert sich im Fett- und Nervengewebe an.

Hinsichtlich der Gesundheitsgefährdung durch Benzol stehen die Langzeitschäden des blutbildenden Systems im Vordergrund.

Bei chronischer Benzolexposition kann es nach genügend hohen Dosen zum Ausfall aller Knochenmarksfunktionen kommen. Noch nicht hinreichend geklärt ist, inwieweit die Schädigung der Knochenmarksfunktion Voraussetzung für die Entstehung einer Hämoblastose ist. Gesichert ist aber, dass die Einwirkung von Benzol insbesondere das Risiko erhöht, an einer myologischen Leukämie zu erkranken. Nach heutigem Kenntnisstand kann Benzol jedoch auch zu allen lymphatischen Hämoblastose-Formen führen.

Für die toxische und krebserzeugende Wirkung des Benzol werden hochreaktive Stoffwechselprodukte (Chinon-, Semichinon-, Epoxid-, Radikalzwischenstufen, t,t-Mucondialdehyd) verantwortlich gemacht. Ferner kann Benzolepoxid nicht enzymatisch mit Nukleinsäuren unter Bildung von N7-Phenylguanin reagieren. Der Hauptmetabolit des Benzols bei Mensch und Tier ist Phenol.

Ein Zusammenhang zwischen berufsbedingter Benzolexposition und dem Auftreten von Leukämien wurde bereits seit 1928 anhand von Falldarstellungen vermutet. Durch zahlreiche, seit

Mitte der 70er Jahre durchgeführte epidemiologische Untersuchungen ist diese Vermutung mehrfach qualitativ bestätigt worden. Von den wenigen für eine quantitative Analyse der leukämogenen Wirkung des Benzols hinreichend geeigneten Studien kommt der retrospektiven Follow-up-Studie an Gummiarbeitern eine besondere Bedeutung zu. Die Schätzungen auf der Grundlage dieser Studien ergaben für die Expositionshöhe von 1 ppm ein noch signifikant erhöhtes berufliches Krebsrisiko (Bünger, 2000).

Neben der direkten biologischen Wirkung von Benzol ist im Blick auf den Kraftfahrzeugverkehr auch der indirekte Einfluss von Aromaten auf die troposphärische Ozonbildung zu beachten. Zwar gelten die alkylierten Aromaten im Vergleich zu Benzol als wesentlich weniger umweltrelevant hinsichtlich ihrer direkten Wirkung auf den Menschen, jedoch invertiert sich die Bedeutung von Benzol und dessen Alkylderivaten mit Blick auf das Ozonbildungspotenzial: Benzol bildet gegenüber der gleichen Masse an 1,3,5-Trimethylbenzol etwa 25-fach weniger Ozon (Carter, 2000).

2.1.2 Partikeln

Eine allgemeine Definition für Dieselpartikel existiert nicht. 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 Abgasprobentemperatur soll sichergestellt werden, dass alle höhersiedenden, eventuell gesundheitlich bedenklichen organischen Verbindungen an die Rußpartikel adsorbiert sind und bei der Analyse erfasst werden. Die Temperaturabsenkung der Abgasprobe soll dabei durch Vermischung mit Luft in einem Abgasverdünnungssystem erreicht werden. Auf diese Weise wird der Austritt der Abgase in die Umgebung simuliert.

Die emittierte Partikelmasse besteht aus einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen. Die Hauptbestandteile der organischen Substanzen sind Ruß (Kohlenstoff), unverbrannter oder nur unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl. Zu den anorganischen Substanzen zählen Sulfate, Wasser und Metallverbindungen. Bei den Metallverbindungen handelt es sich sowohl um Späne und Rostpartikeln, die direkt aus dem Motor bzw. der Abgasleitung stammen, als auch um Überreste von Kraftstoff- und Schmierölderivaten. Der prozentuale Anteil dieser Stoffe an der gesamten Partikelmasse ist von vielen Parametern abhängig. Neben konstruktiven Parametern wie Brennraumform und Ausführung der Einspritz-

anlage gehören hierzu der Betriebspunkt (Last und Drehzahl), 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 bei geringem Sauerstoffangebot 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 Kohlenwasserstoffe. Weitere Additions- und Dehydrierungsreaktionen führen zu einem Anwachsen des Kohlenstoffanteils in den Molekülen, bis schließlich erste Teilchen mit Durchmessern größer $0,001 \mu\text{m}$ entstanden sind, aus denen durch Koagulation die sogenannten Primärpartikel mit Durchmessern von $0,01$ bis $0,08 \mu\text{m}$ 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 Siegl, 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 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 größer als die der Oxidationsreaktionen; somit wird mehr Ruß gebildet als oxidiert. Bei hohen Temperaturen und großen Luftverhältnissen ist hingegen die Oxidationsgeschwindigkeit größer, so dass eine nachträgliche Rußverbrennung möglich ist (Meurer, 1966; Hühn, 1970; Houben und Lepperhoff, 1990).

Nachfolgend werden die oben beschriebenen Bedingungen zur Rußbildung und Rußoxidation mit den Verhältnissen im Brennraum während der verschiedenen Verbrennungsphasen verglichen und die Situationen hervorgehoben, in denen Rußbildung am wahrscheinlichsten ist.

In der Verbrennungsphase erfasst die Flamme nicht den gesamten Kraftstoffstrahl, sondern nur brennbare Gemischbereiche. Noch nicht verdampfte Tropfen gelangen in brennendes Gas, wodurch Crackreaktionen begünstigt werden (Hardenberg, 1975). Auch die Hauptverbrennungsphase ist dadurch gekennzeichnet, dass im Brennraum gleichzeitig flüssiger Kraftstoff, Abgas und brennendes Gemisch vorhanden sind. Gerade bei hoher Last ist der Einspritzvorgang – wegen der großen einzuspritzenden Kraftstoffmasse – zu Beginn der Hauptverbrennungsphase noch nicht beendet. Dies führt dazu, dass der aus der Einspritzdüse austretende noch flüssige Kraftstoff von brennendem, sauerstoffarmem Gemisch umgeben ist, so dass auch hier Crackreaktionen im Kraftstoff begünstigt werden. Nach Meurer (1966), Amann und Siegla (1982) und Heinrich et al. (1982) entsteht Ruß vor allem bei der unmittelbaren Berührung von Kraftstoff und Flammen. Eine zusammenfassende Darstellung der Vorgänge bei der Kraftstoffumsetzung gibt Dec (1997).

In der Nachverbrennungsphase ist die Temperatur und bei hoher Last die Sauerstoffkonzentration nur noch gering. Aufgrund dieser geringen Temperaturen ist die Rußbildung in dieser Verbrennungsphase stark reduziert. Allerdings ist auch eine Nachoxidation des in den vorhergehenden Verbrennungsphasen gebildeten Rußes aufgrund des geringen Sauerstoffangebots eingeschränkt.

Die vorhergehenden Betrachtungen zeigen, dass die Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung praktisch nicht vermeidbar ist. Wie viel Ruß den Brennraum tatsächlich verlässt, hängt vor allem davon ab, inwieweit es in der Hauptverbrennungsphase gelingt, den noch flüssigen Kraftstoff rasch mit Luft zu vermischen und in der Nachverbrennungsphase den gebildeten Ruß noch nachträglich zu oxidieren.

Im Abgasstrang kann sich durch Adsorption gleichzeitig emittierter organischer Substanzen und durch weitere Agglomerationsprozesse die Zusammensetzung und Größenverteilung der Partikeln weiter verändern. Nach dem Verlassen der Abgasleitung wird durch Abkühlung und Vermischung der Abgasphase mit Umgebungsluft vor allem die Adsorption kondensierter Kohlenwasserstoffe begünstigt.

In jüngster Zeit ist die Partikelanzahlverteilung über verschiedenen aerodynamischen Durchmessern von besonderem gesundheitlichen Interesse, weil dem einzelnen Rußpartikel eine kanzerogene Wirkung zukommen kann. Dabei ist die Zahl der Ultrafeinpartikeln (≤ 100 nm) von besonderem Interesse, weil ab einer Beladung von ca. 6 Vol.-% der vorhandenen Alveolarmakrophagen das menschliche Gesundheitsrisiko deutlich zunimmt (Heinrich, 1998).

Hildemann et al. (1991) haben bereits die Partikelmassenverteilung eines Nutzfahrzeugdieselmotors mit einem Electrical Aerosol Analyser (EAA) der Firma TSI untersucht. Die

Arbeitsweise dieses Gerätes wird von Hinds (1982) eingehender beschrieben. Der Motor wurde in einem selbstdefinierten Testzyklus betrieben, in dem Fahrgeschwindigkeiten von 40 und 65 km/h simuliert wurden. Der Maximalwert der Massenverteilung befand sich bei beiden Fahrgeschwindigkeiten bei Partikeldurchmessern von 0,2 μm . Bei der Fahrgeschwindigkeit von 40 km/h und damit geringerer Motorbelastung wuchs der Anteil von Partikeln mit einem Durchmesser im Bereich zwischen 0,7 und 1 μm um fast eine Zehnerpotenz an.

Untersuchungen von Lepperhoff et al. (1994) an zwei Pkw und einem Transporter zeigten im FTP-75-Test eine bimodale Partikelgrößenverteilung mit Maxima um 0,013 μm und im Bereich von 0,133 bis 0,422 μm .

Eggenberger et al. (1994) haben die Anzahlverteilung der Partikeln eines aufgeladenen, indirekt einspritzenden 6-Zylinder-Vorkammer-Dieselmotors im verdünnten Abgas untersucht. Im Leerlauf wurden die kleinsten Partikeln gefunden. Bei der Beschleunigung besaßen die häufigsten Partikel Durchmesser von 0,137 bis 0,148 μm . In stationären Betriebszuständen sind die Partikel umso größer, je höher die Motorleistung ist (0,08 bis 0,120 μm). Bei der Verzögerung lagen die häufigsten Partikeldurchmesser im Bereich von 0,076 bis 0,09 μm . Partikeln mit Durchmessern größer als 0,5 μm traten in vernachlässigbarer Anzahl auf.

Von Borstel et al. (1995) haben mit einem Niederdruck-Kaskadenimpaktor die Massenverteilung der Partikeln eines Wirbelkammermotors und eines direkteinspritzenden Pkw-Dieselmotors untersucht. Die meiste Partikelmasse wurde bei beiden Motoren im Durchmesserbereich von 0,03 bis 0,25 μm gefunden.

Von Jing et al. (1996) wurde ein Pkw mit aufgeladenem direkteinspritzendem Dieselmotor auf einem Rollenprüfstand untersucht. Als Messgerät wurde ein EFA verwendet. Bei geringer Motorleistung lag der Median der Anzahlverteilungen bei Durchmessern von 0,07 bis 0,09 μm , während bei größerer Leistung ein Anstieg des Medians auf Werte von 0,140 bis 0,155 μm beobachtet werden konnte.

Ahlulk et al. (1998) kommen nach eigenen Messungen und einer Literaturrecherche zu dem Schluss, dass die bisher erzielten Ergebnisse nicht hinreichend erklärbar sind und dass daher weitere Forschung auf diesem Sektor nötig ist. Im Ergebnis ihrer Untersuchungen deutet sich ein Maximum bei etwa 0,1 μm an.

Eine wichtige Mitteilung machen zu dieser Fragestellung sowohl Lüders et al. (1998), Carlus et al. (1999), Shi und Harrison (1999) als auch Maricq et al. (1999). Alle Autorenguppen weisen auf einen Zusammenhang zwischen Probenahmebedingungen und den daraus gewonnenen Ergebnissen der Partikelgrößenverteilung nach. Somit wird deutlich, dass vor einer vergleichenden Diskussion der größenbasierten Partikelemissionen von verschiedenen Kraft-

stoffen oder Motorkonzepten die Frage nach der repräsentativen Probenahme geklärt werden muss.

Teilweise wird sogar in der Tagespresse und in populärwissenschaftlichen Fernsehsendungen die Hypothese erhoben, dass moderne Dieselmotoren trotz der geringeren gravimetrischen Rußemission in verstärktem Maße Feinstpartikeln emittieren und somit eine größere Gesundheitsgefahr darstellen als ältere Aggregate. Dieser Ansicht widersprechen Moser (2000) und Tschöke (2000), der zudem auf den erheblichen Forschungsbedarf im Bereich der Partikelmesstechnik und der Wirkungsforschung hinweist.

3 Material und Methoden

3.1 Motor und Motortestbedingungen

Die Untersuchungen erfolgten am Emissionsprüfstand des Institutes für Technologie und Biosystemtechnik. Dort steht ein moderner Mercedes Benz Motor OM 904 LA (125 kW) mit Turbolader und Ladeluftkühlung zur Verfügung (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Technische Daten des Mercedes Benz OM 904 LA

| | |
|----------------------|-----------------------------------|
| Zylinderhub | 130 mm |
| Zylinderbohrung | 102 mm |
| Anzahl Zylinder | 4 |
| Hubvolumen | 4250 cm ³ |
| Nenndrehzahl | 2300 min ⁻¹ |
| Nennleistung | 125 kW |
| Maximales Drehmoment | 635 Nm bei 1380 min ⁻¹ |
| Verdichtung | 17,4 |

Der Vierzylindermotor hat arbeitet mit einem Pumpe-Leitung-Düse-Einspritzsystem. In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung entspricht der Motor den nach EURO II geltenden Emissionsgrenzwerten. DaimlerChrysler verbaut das Aggregat überwiegend in der ATEGO-Lkw-Serie. Gekoppelt an eine Wirbelstrombremse können die gemäß ECE R49 geforderten Lastpunkte (Abb. 3-1) am Motor eingestellt werden.

3.2 Analysenmethoden und Kraftstoffeigenschaften

Abbildung 3-2 gibt einen Überblick über die am Emissionsprüfstand berücksichtigten Abgasparameter und deren Analysemethoden.

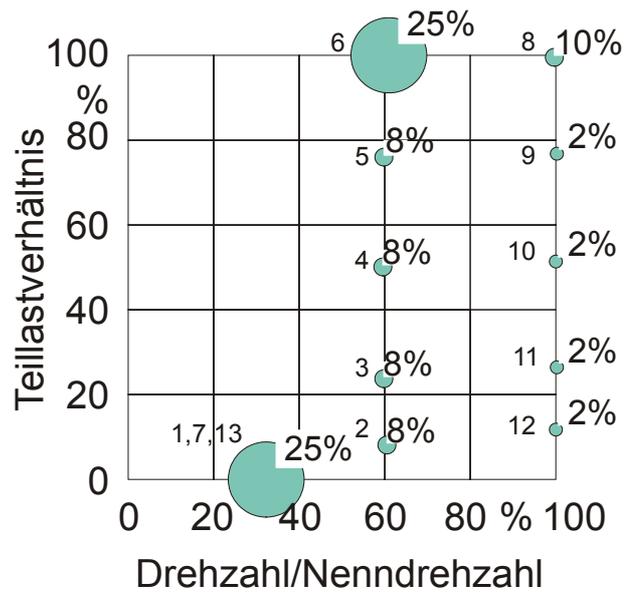


Abbildung 3-1: Motorbetriebspunkte des 13-Stufen-Tests nach ECE R49

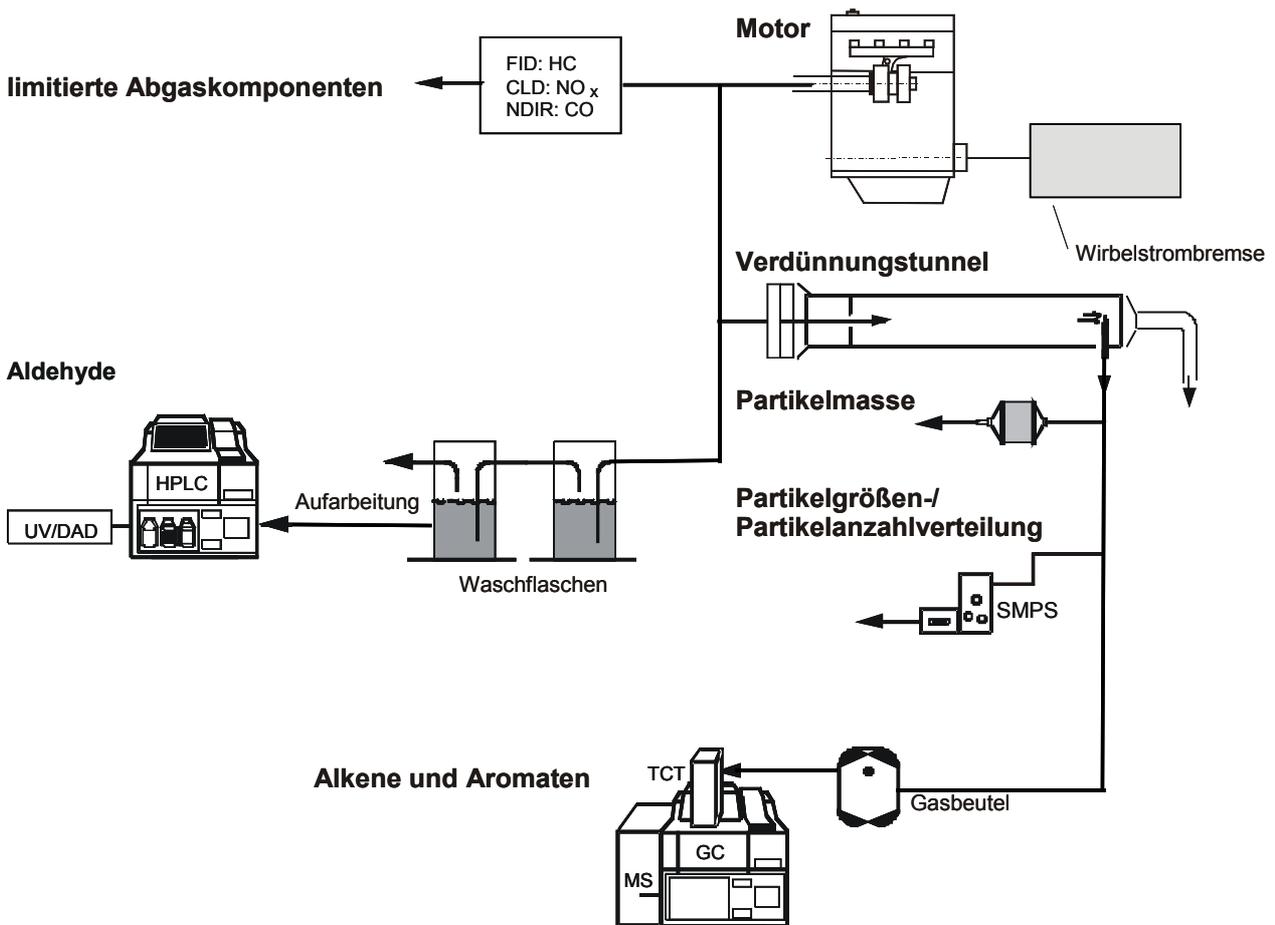


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des im Rahmen des Projekts genutzten Teils des Emissionsprüfstandes am Institut für Technologie und Biosystemtechnik

3.2.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter

Die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Kohlenmonoxid (CO), Gesamtkohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO_x) werden durch herkömmliche Gasanalysatoren jeweils fünffach bestimmt.

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

Eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190°C beheizte Leitung führt das heiße zuvor gefilterte Abgas der HC-Analyse zu. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höhersiedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden. Als Messgerät wird der Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Es arbeitet mit einem Flammenionisations-Detektor (FID), wobei das Probegas in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert wird, die in einem elektrischen Feld brennt. Durch Messung der Feldänderung wird der Kohlenwasserstoffgehalt ermittelt. Die Kalibrierung erfolgte mit Propan (C₃H₈, 276 ppm) als Einpunktkalibrierung.

Die Stickoxide werden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Grundlage des CLD ist die Tatsache, dass bei der Oxidation von NO zu NO₂ etwa 10 % der NO₂-Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand gelangen, aus dem sie sofort in den nicht angeregten Zustand zurückkehren, wobei Photonen ausgesendet werden (Lumineszenz). Diese werden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO_x (NO + NO₂ = NO_x) wird die heiße und gefilterte Probe zunächst durch einen Konverter geleitet, in dem NO₂ zu NO reduziert wird. NO₂ wird als Differenz aus der Messung von NO_x und NO errechnet. Der CLD erzeugt mittels eines im Gerät enthaltenen Ozongenerators Ozon (O₃) für die Oxidation von NO zu NO₂. Die Kalibrierung erfolgt mit Prüfgasen von 838 ppm NO in Stickstoff.

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgt an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abb. 3-3). Partikel werden auf einem zweistufigen Filter gesammelt. Hierbei erfolgt jeweils mindestens eine dreifach Beprobung. Bei den Filtern handelt es sich um PTFE-

beschichtete Glasfaserfilter (T60A20, Pallflex Products Corp.), deren gravimetrische Analyse per Mikrogrammwaage erfolgt (Sartorius M5P, $\pm 5\mu\text{g}$ Genauigkeit). Des Weiteren werden die belegten Filter dann zur Untersuchung der Genotoxizität der organisch löslichen Partikelphase weiterverwendet.

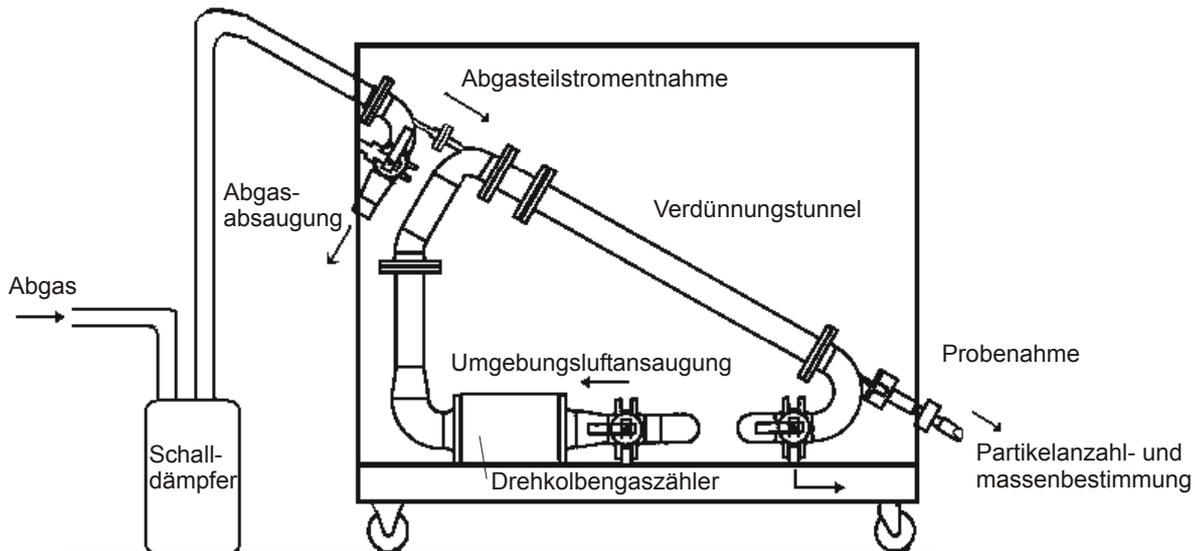


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Abgasverdünnungstunnels

3.2.2 Nicht limitierte Abgaskomponenten

3.2.2.1 Partikelanzahlverteilung

Die Bestimmung der Partikelanzahlverteilung erfolgt an der Probenahmestelle des Abgasverdünnungstunnels für die Partikelmassefilter jeweils zehnfach durch ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) System der Firma TSI (Bischof und Horn, 1999). Allerdings ist zur Vermeidung von Überladungen des Messgerätes eine sekundäre Verdünnung mittels eines Mischungsrohrs erforderlich (Abb. 3-4).

Beim Mischungsrohr handelt es sich um eine Eigenkonstruktion, die es gestattet, das verdünnte Abgas aus dem Verdünnungstunnel nochmals um etwa den Faktor 50 zu verdünnen. Dazu wird getrocknete und gereinigte Druckluft durch einen Massenflussregler zugeführt (breiter Schlauch, rechter Bildrand) und mit dem bereits verdünnten Abgas vermischt. Am Ende einer Beruhigungsstrecke erfolgt dann die Probenentnahme durch das SMPS.

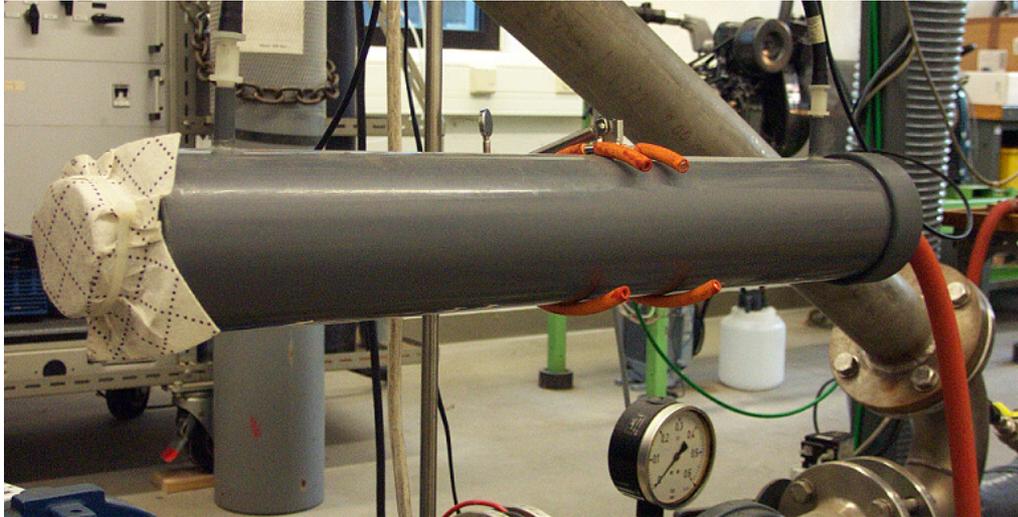


Abbildung 3-4: Photographie des Mischungsrohrs

Prinzipiell besteht das SMPS-System aus einem Differential Mobility Analyzer (DMA) genannten Klassierer und einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC). Die Abbildungen 3-5 und 3-6 zeigen den schematischen Aufbau des Systems.

Vereinfacht dargestellt wird das Abgas zunächst durch einen Vorimpaktor von denjenigen Partikeln gereinigt, die größer als $1\ \mu\text{m}$ sind und damit oberhalb der Messgrenze des SMPS liegen. Die verbleibenden Partikel werden zunächst in einen Aerosolneutralisator geleitet, wo sie ihr Ladungsgleichgewicht mit einer bipolaren Ladungsverteilung erreichen. Danach strömen sie in den DMA, der im Wesentlichen aus einem polierten Edelstahlrohr und einer von partikelfreier Luft laminar umströmten Zentralelektrode besteht. Die Partikel werden positiv aufgeladen, folgen eine Zeit lang der Strömung und werden dann von der negativen Zentralelektrode angezogen, so dass sie die partikelfreie Lufthülle durchdringen und schließlich abgeschieden werden. Größenklassen können dadurch unterschieden werden, dass sie unterschiedliche Wege zur Elektrode zurücklegen. Durch Variation der Spannung können somit Partikelgrößenfraktionen klassifiziert werden, die definiert dem CPC zuführbar sind. Im CPC werden die Partikel nach dem Prinzip eines Nassabscheiders zunächst vergrößert und anschließend durch eine Streulichtmessung gezählt. Eine Unterscheidung zwischen festen und flüchtigen Abgasbestandteilen respektive Abgasteilchen und Tröpfchen ist mit dieser Messanordnung des SMPS jedoch nicht möglich.

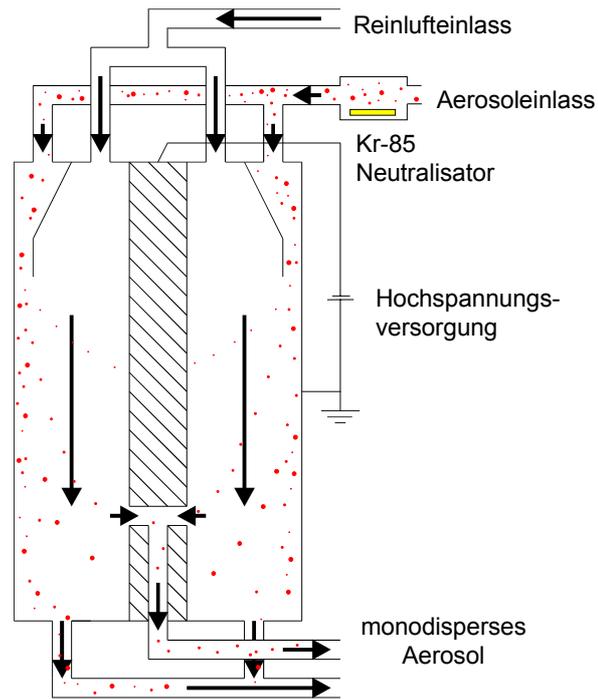


Abbildung 3-5: Vereinfachte Darstellung des Differential Mobility Analysers (DMA)

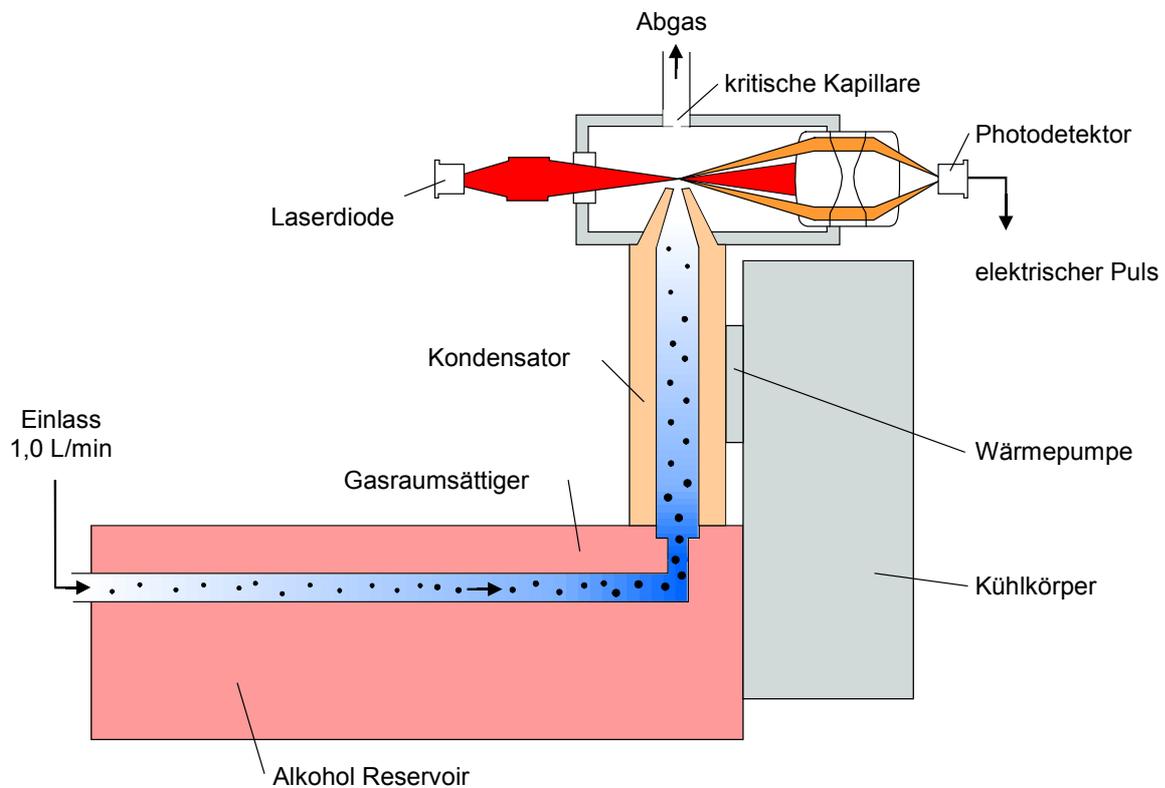


Abbildung 3-6: Vereinfachte Darstellung des Condensation Particle Counters (CPC)

Bei der Messung werden Klassifizierung und Zählung elektronisch synchronisiert. Das eingesetzte SMPS-System ist in der Lage, in 30 bis 60 Sekunden ca. 150 Größenbereiche zu klassifizieren und jeweils die Partikelanzahl zu bestimmen. Durch das beschriebene Messprinzip erklärt sich auch, warum SMPS-Geräte nicht für die Erfassung von Anzahlverteilungen bei schnellen motorischen Lastwechseln geeignet sind. Für diese Anwendung müsste jeder der ca. 150 Größenbereiche einzeln analysiert werden. Tabelle 3-2 zeigt die Leistungsmerkmale des verwendeten SMPS-Systems.

Tabelle 3-2: Daten des SMPS-Systems

| | | |
|-------------------------------------|----------------------------|------------|
| Messbare Partikelgrößen | [μm] | 0,007 – 1 |
| Partikelkonzentration | [Partikel/ cm^3] | $2 - 10^8$ |
| Minimale Messzeit | [s] | 30 |
| Maximale Auflösung in Größenklassen | | 147 |

Aus den Leistungsmerkmalen ist die obere Partikelkonzentration ersichtlich, bei der verlässliche Messwerte erreichbar sind. Bei hohen Partikelemissionen besteht hier das Problem, dass das Abgas vor der Analyse drastisch verdünnt werden muss. Dies geschieht durch den Einsatz des oben beschriebenen Mischungsrohres.

3.2.2.2 Alkane, Alkene und Benzol

Die Probenahme von Aliphaten und Aromaten erfolgt über Gasbeutel Typ Teco der Firma Tesseraux. Das Abgas strömt durch den Druck des verdünnten Abgases am Tunnelende in den Beutel. Die Analyse erfolgt möglichst umgehend nach der Probenahme. Dazu wird aus dem Gasbeutel mit einer Glasspritze ein Teil des verdünnten Abgases entnommen und nach mehrmaligem Spülen mit Überdruck in das Probenanreicherungssystem injiziert. Durch Überdruck bei der Probenaufgabe in die Probenanreicherung soll vorsorglich verhindert werden, dass bei evtl. auftretenden kleinen Lecks eine Kontamination mit Umgebungsluft stattfindet. Jede Probe wird mindestens dreifach chromatographisch bestimmt.

Zur Probenanreicherung werden die Analyte in einem gekühlten und mit Adsorptionsmaterial gefüllten Adsorptionsröhrchen angereichert und danach durch Thermodesorption in eine mit Glasperlen gefüllte Kapillare gebracht. Diese Kapillare ist mit flüssigem Stickstoff auf -185°C gekühlt, so dass alle Analyte darin ausfrieren. Durch schnelles Aufheizen dieser Kapillare

(Endtemperatur: 200°C; Aufheizrate: ca. 800°C/min) werden die Analyte fokussiert auf die Säule aufgegeben.

Die eingesetzte modifizierte Kryoanreicherungseinheit CP-4020 TCT unterscheidet sich von der Standardausführung hauptsächlich dadurch, dass alle Leitungen und Verbindungen durch Edelstahlkomponenten ersetzt wurden und die Kryofokussierungskapillare mit Glasperlen befüllt wurde. Eine detailliertere Beschreibung dazu geben Krahl et al. (1998a und 2000).

Als GC/MS-System wird das Modell Shimadzu GC 17A in Verbindung mit dem Shimadzu Quadrupol-MS Typ MS-QP 5000 eingesetzt. Als Trennsäule wird eine GasPro GSC PLOT-Säule (Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,32 mm) verwendet. Die Detektion erfolgt im Single Ion Mode (SIM). Dabei werden bei gleichzeitig erhöhter spezifischer Empfindlichkeit nur einzelne ausgewählte Ionenmassen detektiert (Tabelle 3-3).

Die chromatographischen Bedingungen, die ausgewählten Massen und einige Geräteparameter sind im Folgenden aufgeführt.

Fluss: He 30,0 mL/min
 Splitfluss: 27,7 mL/min
 Säulenfluss: 2,3 mL/min
 Interfacetemperatur: 260 °C
 Ionisationsspannung: 1,7 kV
 Micro Scan Width: 0,15

| Temperaturprogramm: | Zeit [min] | Temperatur [°C] |
|---------------------|------------|-----------------|
| | 0,0 | 36 |
| | 8,0 | 36 |
| | 16,0 | 92 |
| | 24,0 | 100 |
| | 25,0 | 100 |
| | 46,4 | 250 |
| | 66,4 | 250 |

Zur Orientierung dienen der Plan des prinzipiellen Aufbaus des TCT-GC/MS-Systems (Abb. 3-7), eine Übersicht über die zeitliche Abfolge der ausgelösten "Events" der zugehörigen GC-Probenahmemethode (Tabellen 3-4 und 3-5) sowie der Phasen der von ihr gestarteten TCT-Methode (Abb. 3-8).

Tabelle 3-3: Detektierte Ionenmassen vom Massenspektrometer des GC/MS-Systems

| Zeit [min] | Detektierte Ionenmassen [g/mol] | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--|
| | | | | | | | | | | | | | |
| 2,10-11,75 | 26,05 | 25,05 | | | | | | | | | | | |
| 11,75-14,00 | 26,05 | 29,05 | 39,05 | | | | | | | | | | |
| 14,00-23,50 | 41,05 | 40,05 | 39,05 | 42,05 | 43,05 | 76,10 | | | | | | | |
| 23,50-31,50 | 41,05 | 40,05 | 39,05 | 38,05 | 43,05 | 57,05 | 50,05 | 51,05 | 53,05 | 55,05 | 56,05 | 54,05 | |
| 31,50-37,00 | 41,05 | 42,05 | 67,05 | 68,05 | 43,05 | 57,05 | 70,10 | 71,10 | 53,05 | 55,05 | 56,05 | | |
| 37,00-42,50 | 41,05 | 44,05 | 69,10 | 77,10 | 78,10 | 57,05 | 70,10 | 71,10 | 29,05 | 55,05 | 56,05 | 100,15 | |
| 42,50-46,75 | 41,05 | 40,05 | 91,10 | 92,10 | 58,05 | 57,05 | | | | | | | |
| 46,75-51,50 | 105,15 | 106,15 | 91,10 | 43,05 | 58,05 | | | | | | | | |
| 51,50-66,40 | 105,15 | 119,15 | 120,15 | 43,05 | 72,10 | | | | | | | | |

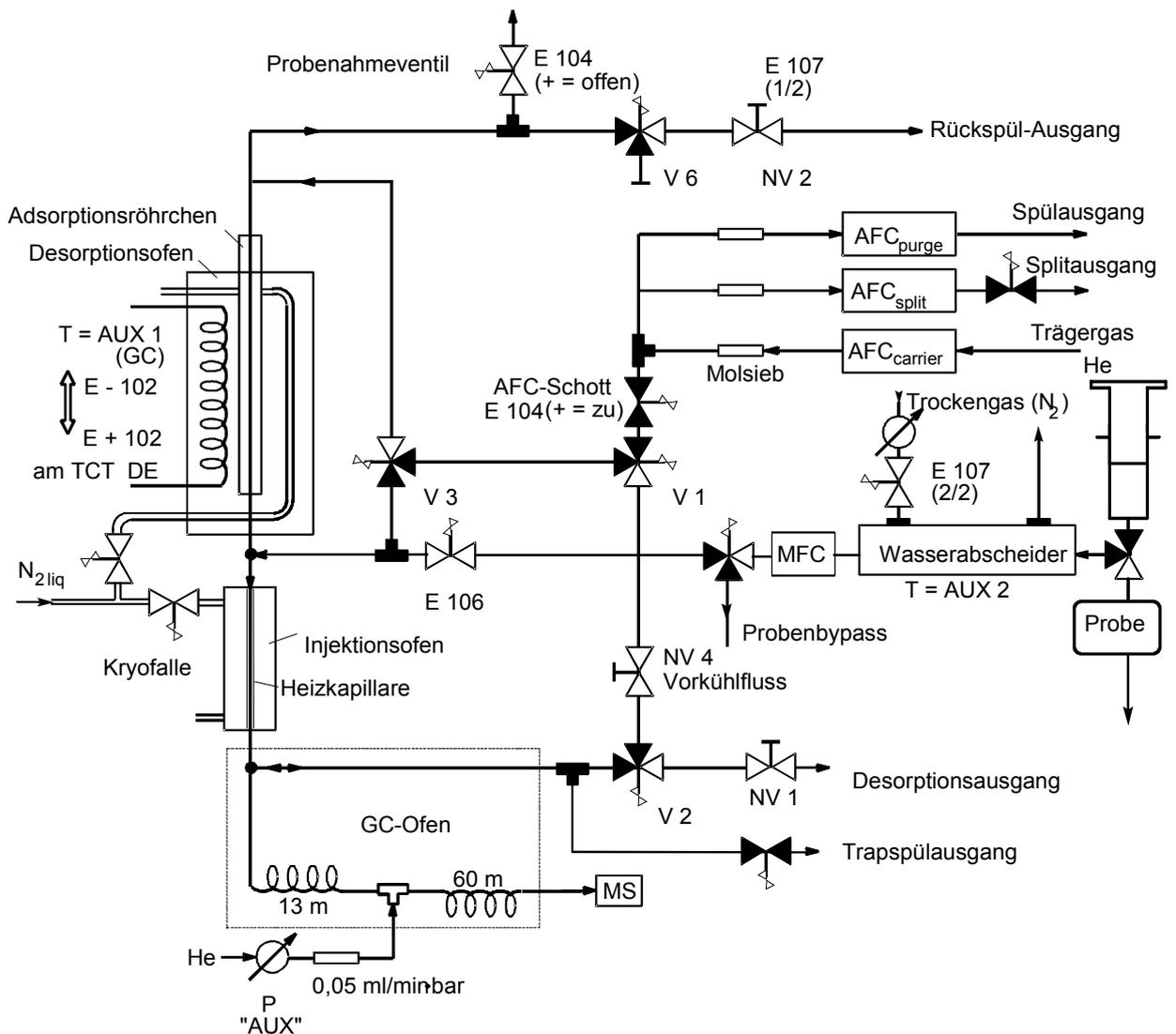


Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau des TCT-GC/MS-Systems

Tabelle 3-4: Übersicht der GC-Steuerbefehle

| Befehl | Funktion | Zeitpunkt der Aktivierung |
|---------------|--|--|
| EVENT 91 | Startsignal an den TCT. Dessen Methode beginnt mit der Vorkühlphase | Probenahmemethode des GC. Nach Beendigung der Probenahme und des Wiederaufbaus des Trägergasdrucks |
| EVENT -91 | Rücksetzen des Startsignals | 2 Sekunden nach EVENT 91 |
| EVENT 102 | Temperaturkontrolle des oberen Desorptionsofens über den TCT. Dem GC (AUX-1) wird 55 °C simuliert. Unterbindet Heizung | Am Ende der GC-Analysenmethode |
| EVENT-102 | Temperaturkontrolle des Desorptionsofens über den GC (AUX-1). TCT wird 55 °C simuliert | Am Anfang der Probenahme des GC und redundant bei Desorptionsbeginn (DE) |
| EVENT 104 | Probenahmeventil wird geöffnet (AFC-Schott schließt) | Probenahmemethode des GC kurz vor Beginn der Probenahme in Verbindung mit EVENT 106 |
| EVENT-104 | Probenahmeventil wird geschlossen. (AFC-Schott öffnet) | Probenahmemethode des GC am Ende der Probenahme kurz nach EVENT - 106 |
| EVENT 106 | Probenahmeventil zwischen Wasserabscheider und TCT wird geöffnet | Probenahmemethode des GC. Beginn der Probenahme in Verbindung mit EVENT 104 |
| EVENT-106 | Probenahmeventil zwischen Wasserabscheider und TCT wird geschlossen | Probenahmemethode des GC. Ende der Probenzufuhr in Verbindung mit EVENT - 104 |
| EVENT 107 | Trockenluftventil wird geöffnet | Probenahmemethode des GC. Vor Beginn der Probenahme |
| EVENT-107 | Trockenluftventil wird geschlossen | Probenahmemethode des GC. Nach Beendigung der Probenahme |

Tabelle 3-5: Zusätzliche Heizzonen des GC

| Heizzone | Funktion |
|-----------------|--|
| AUX-1 | Temperaturkontrolle des Desorberofens erfolgt während des Events = -102 vom GC aus. Heizung wird durch Event +102 unterbunden und zu 55 °C simuliert |
| AUX-2 | Temperierung des Wasserabscheiders (ist auf 50 °C eingestellt, max. 120 °C) |

Die zu untersuchenden Abgasproben werden mittels einer gasdichten Glasspritze über einen beheizbaren Wasserabscheider (Temperaturregler AUX-2 des GC) in das Sorptionsröhrchen der TCT-Einheit geleitet. Die aufgegebene Menge wird durch einen Massenflussregler (MFC) bestimmt. Dabei werden die Proben durch Sorbenzien wachsender Stärke (Carbotrap C, Carbotrap B und Carbosieve S-III (2:2:1)) geleitet, damit sie in einem Adsorbens festgehalten werden, aus dem sie wieder desorbiert werden können. Der Desorptionsfluss läuft später in Gegenrichtung, wodurch verhindert wird, dass die Analyte ein zu starkes Adsorbens durchlaufen können. Die Analyte desorbieren somit quantitativ.

Die Probenahme im Sorptionsröhrchen erfolgt unter Kühlung mit verdampftem Flüssigstickstoff bei -25 °C . Über den Massenfluss und die Probenahmedauer wird die Probemenge bestimmt. Nach erfolgter Probenahme wird die Flüssigstickstoffkühlung der Refokussierungskapillare des TCT aktiviert. Die störenden Permanentgase werden durch Spülen mit dem Trägergas Helium beseitigt, und die auf dem gekühlten Adsorptionsmaterial gesammelten Substanzen werden durch Ausheizen des Adsorptionsmaterials auf der gekühlten Trapkapillare aufkonzentriert. In der Injektionsphase wird die Trapkapillare schnell (ca. 800 °C/min) beheizt. Die Zielsubstanzen werden über eine Vorsäule auf die eigentliche Trennkapillare geleitet.

Während der Probenahme wird die Trennkapillare über eine zusätzliche Trägergasversorgung mittels eines manuellen Druckreglers und eines Strömungswiderstandes mit Trägergas versorgt. Dieser Fluss beträgt $0,05\text{ mL/min}$ pro 100 kPa Druckdifferenz.

Die eigentliche Trägergasversorgung der Trennkapillare erfolgt über eine automatische Flussregelung, den sogenannten Advanced Flow Controller (AFC). Die Drucksensorankopplung befindet sich hinter dem Sorptionsröhrchen des TCT. Daher kann der Kopfdruck der nachfolgenden Kapillare unabhängig von der Packungsdichte des Adsorptionsmaterials stets reproduzierbar eingestellt werden.

Im Folgenden sind die einzelnen Analysenschritte des GC/MS-Systems im Detail aufgelistet. Zur Übersicht dienen die Abbildung 3-8 (Abfolge der GC-Events und TCT-Phasen) und die Übersichten der GC-Steuerbefehle sowie der zusätzlichen GC-Heizzonen (Tabellen 3-4 und 3-5).

1. Start (Ready-Zustand des GC/MS-Systems)

Im Standby-Modus des TCT und des GC wird mit dem Start des GC-Schedulers die Temperaturregelung des Desorptionsbereichs des TCT vom GC übernommen (EVENT - 102). Dem TCT wird über einen Festwiderstand eine Temperatur von 55 °C simuliert. Sonst wäre eine Kühlung dieses Bereiches nicht möglich, da der TCT negative Tempera-

turen für die Desorptionszone nicht vorsieht. Die gewünschten Messmethoden des TCT und des GC/MS-Systems werden den Geräten vom Steuerungsrechner übermittelt. Der GC kühlt über seine Heizzone AUX1 das Adsorbermaterial mittels Flüssigstickstoffregelung auf die gewünschte Probenahmetemperatur ab. Beide Systeme zeigen den "Ready-Status". Die Probenahmemethode des GC wird gestartet.

2. Probenaufgabe

Zuerst schaltet der Befehl „EVENT 107“ den Trocknungsstickstoff für den Wasserabscheider auf Durchlass. Danach wird das Probenahmeventil mit EVENT 104 geöffnet und gleichzeitig die Trägergasversorgung geschlossen. Mit der Öffnung des Ventils zwischen Massenflussregler und Adsorber (EVENT 106) beginnt die Probenahme. Über die Probenahmezeit (im Zeitprogramm der EVENTS des GC) wird die gewünschte Probenmenge eingestellt (EVENT -106). EVENT -104 schaltet die Trägergasversorgung wieder an.

3. Kältefalle vorkühlen (VK)

Nach der Probenaufgabe startet ein elektrischer Impuls durch EVENT 91 (der gleich darauf wieder auf EVENT -91 zurückgesetzt wird) die aktuell im TCT eingestellte Methode (siehe eingekästelte Symbole im Ablaufschema, Abbildung 6.40). Diese öffnet das zweite Flüssigstickstoffventil, und die „Cold Trap“ wird auf die gewünschte Temperatur abgekühlt (-185 °C). Das Adsorptionsröhrchen wird weiterhin über die Heizzone AUX-1 des GC mittels verdampfendem Flüssigstickstoff auf der Probenahmetemperatur von -25 °C gehalten.

4. Vorspülen (VS)

Um adsorbierte Luftanteile wie Stickstoff, der die Analyse stören würde – Stickstoff besitzt die gleiche Masse wie Ethen – aus der adsorbierten Probe so weit wie möglich zu entfernen, wird zum Spülen für 4 Minuten Helium-Trägergas durch das Sorptionsröhrchen geleitet. Damit Verluste an Ethen klein gehalten werden, wird der Fluss über das Nadelventil NV2 auf 2 mL/min beschränkt.

5. Desorption (DE)

Mit Beginn der Desorptionsphase schaltet die TCT-Methode an Ventil V3 den Trägergasfluss über das Sorptionsröhrchen in Gegenrichtung zum Probenahmestrom und unterbricht die Kühlmittelzufuhr zum Desorptionsofen. Gleichzeitig wird dieser von der Temperaturprogrammierung der AUX1-Zone in der GC-Methode kontrolliert geheizt, so dass das Trägergas die adsorbierte Probe von der oberen "Cool Trap" zur Refokussierung auf die untere Kryofalle eluieren kann.

6. Injektion (IN) und Analysenstart

Die Desorption ist beendet, und die zu analysierende Probe liegt konzentriert und gereinigt in der Kryofalle vor. Mit Beginn der Injektionsphase wird der GC/MS-Analysenlauf seitens des TCT gestartet, indem er die nächste (d. h. normalerweise die zweite) im Scheduler des GC stehende Methode zum Aufruf bringt. Durch schnelles Heizen – innerhalb einer halben Minute wird die Cold Trap von -185 °C auf die Solltemperatur von 200 °C erhitzt und auf diesem Wert nach kurzem Überheizen bis ca. 220 °C für eine weitere halbe Minute gehalten – wird die Probe aus der Cold-Trap-Kapillare als enger Gaspfropf verdampft und auf die chromatographische Trennkapillare gespült.

7. Rückspülen (RS)

Das Adsorptionsmaterial wird nach der Probeninjektion über das TCT-Programm in Probenahmerichtung bei erhöhter Temperatur (260 °C für 15 Minuten, danach 250 °C) und geöffnetem Rückspülventil für den nächsten Analysenlauf konditioniert. Der GC/MS-Analysenlauf beinhaltet im GC-Zeitprogramm am Ende des Laufes den Befehl "EVENT 102", der die Temperaturkontrolle des Desorptionsofens dem GC wieder entzieht und die Heizung dort unterbindet, damit nicht die Temperatur vom Methodenanfang, die vorgabemäßig nach Methodenende wieder eingestellt wird, ungewollt die Abkühlung für den nächsten Lauf verhindert.

Kalibrierung

Eine Auflistung der Komponenten im verwendeten Prüfgas ist der Tabelle 3-6 zu entnehmen. Weil diese Mischungszusammenstellung des Prüfgases nicht speziell für die hier beschriebenen Versuche hergestellt wird, sind außer den hier interessierenden Ozonvorläufersubstanzen Alkene, Ethin und Aromaten auch einige Alkane darin enthalten.

Hergestellt wurde diese Mischung aus 27 Komponenten (Grundgas Stickstoff) nach der gravimetrischen Methode. Die spezifizierten Konzentrationsangaben sollen laut NPL für die meisten Komponenten zeitlich stabil bleiben, wobei eine Genauigkeit von besser als $\pm 5\%$ für einen 95 %-Konfidenzbereich angegeben ist. Nur Ethin, Isopren und 1,3-Butadien sind nicht vollständig stabil, und ihre Konzentrationen können langsam abnehmen.

Um eine eventuelle Kontaminierung bei der Entnahme weitgehend ausschließen zu können, wurde eine Druckreduzierarmatur von BOC mit speziell inertisierter Oberfläche und besonders geringer Rückdiffusion gewählt.

Zur Kalibrierung wurde das Prüfgas mit leichtem Überdruck in die Glasspritze gegeben. Danach wird der gleiche Versuchsablauf wie bei einer Messung durchgeführt.

Tabelle 3-6: Prüfgas, NPL (National Physical Laboratories, Teddington, Großbritannien) Zylinder Nr. 4089C. Konzentrationen in ppb (Parts per Billion by Mole Fraction), Rest Stickstoff. Genauigkeit $\pm 5\%$ (bei 95 % Konfidenz), für Ethin, Isopren, 1,3-Butadien $\pm 10\%$.

| <i>Komponente</i> | <i>M [g/mol]</i> | <i>[ppb]</i> |
|-----------------------|------------------|--------------|
| Ethan | 30,070 | 21,0 |
| Ethen | 28,054 | 14,6 |
| Ethin | 26,038 | 22,0 |
| Propan | 44,097 | 16,2 |
| Propen | 42,081 | 25,5 |
| iso-Butan | 58,124 | 13,2 |
| n-Butan | 58,124 | 6,1 |
| 1-Buten | 56,108 | 22,3 |
| 1,3-Butadien | 54,092 | 17,0 |
| trans-2-Buten | 56,108 | 10,8 |
| 2-Methylbutan | 56,108 | 48,7 |
| cis-2-Buten | 56,108 | 19,2 |
| n-Pentan | 72,151 | 17,1 |
| trans-2-Penten | 70,135 | 46,3 |
| cis-2-Penten | 70,135 | 25,3 |
| Isopren | 70,135 | 40,0 |
| 2-Methylpentan | 86,178 | 10,0 |
| 3-Methylpentan | 86,178 | 24,4 |
| n-Hexan | 86,178 | 19,8 |
| n-Heptan | 100,206 | 32,0 |
| Benzol | 78,115 | 13,0 |
| Toluol | 92,142 | 30,6 |
| Ethylbenzol | 106,169 | 21,7 |
| m-Xylol | 106,169 | 16,7 |
| o-Xylol | 106,169 | 7,5 |
| 1,3,5-Trimethylbenzol | 120,196 | 3,3 |
| 1,2,4-Trimethylbenzol | 120,196 | 5,4 |

Zur Kalibrierung wird das Prüfgas in der selben Menge aufgegeben wie bei der Abgasanalyse. Das Ergebnis dient zur Erstellung einer Ein-Punkt-Kalibrierung. Zur Überprüfung dieser Kalibrierung wurde das doppelte Volumen des Prüfgases nochmals aufgegeben.

Der Schadstoffmassenstrom berechnet sich damit wie folgt:

$$c_{Probe} = (A_{Probe} - A_0) \cdot \frac{c_{PG}}{(A_{PG} - A_0)}$$

$$c_{Rohabgas} = c_{VA} \cdot VDV - (VDV - 1) \cdot c_L$$

$$\dot{M} = \frac{c_{Rohabgas} \cdot \dot{V}_{RA} \cdot M_a}{V_M}$$

mit

- c: Konzentration
- Probe: Verdünntes Abgas oder Verdünnte Luft
- A: Fläche
- A₀: Fläche ohne Probenaufgabe (Nullprobe)
- VA: Verdünntes Abgas
- L: Luft
- VDV: Verdünnungsverhältnis des Tunnels
- \dot{V}_{RA} : Volumenstrom des Rohabgases
- V_M: Molares Volumen (0,024 m³/mol bei 20°C und 1,013 bar)
- Ma: Molare Masse

3.2.2.3 Aldehyde und Ketone

Zum Nachweis der Aldehyd- und Ketonemissionen wird die 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Methode verwendet (Krahl et al., 1992).

Ein Teil des unverdünnten Abgasstromes wird durch zwei hintereinandergeschaltete Gaswaschflaschen geleitet (Abb 3-9) in denen sich eine Absorptionslösung befindet. Zur Herstellung der Lösung wird zunächst das einzusetzende Dinitrophenylhydrazin (DNPH) in Methanol und Acetonitril umkristallisiert und somit gereinigt. 120 mg DNPH werden anschließend in 80 mL Acetonitril gelöst und auf zwei Glasflaschen zu gleichen Volumina verteilt. Kurz vor der Messung werden zur Aktivierung der Absorptionslösung 0,5 mL 1-molare Salzsäure je Flasche hinzugegeben. Die Gaswaschflaschen müssen luftdicht verschlossen sein, um eine Reaktion mit Carbonylverbindungen, wie z.B. Aceton, die sich in der Umgebungsluft befinden könnten, zu vermeiden. Diese Reaktionen würden die Ergebnisse verfälschen und damit unbrauchbar machen.

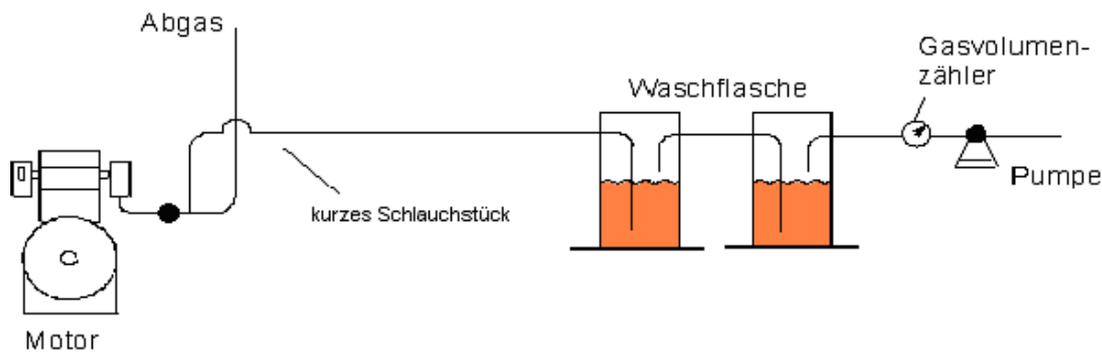


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Aldehyd- und Keton-Probenahme

Die im Abgas befindlichen Aldehyde und Ketone reagieren mit dem DNPH zu 2,4-Dinitrophenylhydrazonen und können später mit einem Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographen (HPLC; hier: Modell 1090 von Hewlett Packard) getrennt und bestimmt werden.

Folgende Aldehyde und Ketone werden bei den Untersuchungen berücksichtigt:

Tabelle 3-7: Bei den Untersuchungen berücksichtigte Aldehyde und Ketone

| Bezeichnung | Molgewicht | Siedepunkt [°C] | Strukturformel |
|----------------|------------|-----------------|---|
| Formaldehyd | 30,03 | -19 | H-CHO |
| Acetaldehyd | 44,05 | 21 | CH ₃ -CHO |
| Aceton | 58,08 | 56 | CH ₃ -CO-CH ₃ |
| Acrolein | 56,06 | 52 | CH ₂ =CH-CHO |
| Propionaldehyd | 58,08 | 49 | CH ₃ -CH ₂ -CHO |
| Crotonaldehyd | 70,07 | 104 | CH ₃ -CH=CH-CHO |
| Butanon | 72,11 | 79 | CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₃ |
| Butyraldehyd | 72,11 | 63 | CH ₃ -CH(CH ₃)-CHO |
| Benzaldehyd | 106,12 | 180 | C ₆ H ₅ -CHO |
| Valeraldehyd | 86,14 | 100 | CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CHO |
| Tolualdehyd | 120,15 | 195 | C ₆ H ₅ -CH ₂ -CHO |
| Hexaldehyd | 100,16 | 129 | CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CHO |

Im Folgenden sind die bei allen Messungen zugrundeliegenden chromatographischen Bedingungen aufgeführt:

stationäre Phase: LiChrospher RP18 (5µm), Merck
Innendurchmesser: 4,6 mm
Länge: 250 mm
mobile Phase: A) Wasser und 15 % Tetrahydrofuran (THF)
B) Acetonitril

| Fluss: | Zeit [min] | B [%] |
|--------|------------|-------|
| | 0 | 35 |
| | 15 | 35 |
| | 38 | 80 |
| | 42 | 35 |

Flussrate: 1,0 mL/min

Säulentemperatur: 25 °C

Injektionsvolumen: 10 µL

Die Chromatogramme waren bei der Wellenlänge von 365 nm nahezu störungsfrei.

3.2.3 Kraftstoffeigenschaften

Die gemäß den vorliegenden Analysen vergleichbaren Kraftstoffeigenschaften werden in Tabelle 3-2 wiedergegeben. Alle darüber hinaus zur Verfügung stehenden Parameter finden sich im Anhang. Die im Folgenden verwendeten Kurzbezeichnungen für die Kraftstoffe sind fett gedruckt.

Rapsölmethylester gemäß E DIN 51 606 (**RME**) wurde von der Oelmühle Leer Connemann GmbH & Co. zur Verfügung gestellt. Mineralischer Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 (**DK**) wurde von der Firma Louis Dreyfus & Cie Mineralöl GmbH, Hannover, bezogen. Schwedischer Dieselkraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt gemäß der schwedischen Norm SS 15 54 35 (**MK1**) wurde von Saybolt Sweden AB, Göteborg, Schweden, bezogen. Der darüber hinaus untersuchte schwefelarme Dieselkraftstoff mit hohem Aromatengehalt und niedrigerer Siedelinie, der ebenfalls den Anforderungen der DIN EN 590 entspricht, wurde von Röling System Logistik Service GmbH, Buchholz, zur Verfügung gestellt (**DK05**).

Tabelle 3-2: Eigenschaften der verwendeten Kraftstoffe

| | Grenzwert nach SS 15 54 35 | MK1 | Grenzwert nach E DIN 51606 | RME | Grenzwert nach DIN EN 590 | DK | DK05 |
|--|----------------------------------|------------|----------------------------------|------------|---------------------------------|-----------|-------------|
| Dichte (15°C) [kg/m ³] | 805-820 | 813,2 | 875-900 | 883 | 820-845 | 825,1 | 827,1 |
| kin. Viskosität (40°C) [mm ² /s] | min. 1,7 | 1,902 | 3,5-5,0 | 4,5 | 2-4,5 | 2,373 | 2,233 |
| Flammpunkt [°C] | min. 60 | n.b. | min. 110 | >150 | > 55 | 62,5 | 73,0 |
| C.F.P.P. [°C] | max. -32 | <-37 | max. -20 | -20 | max. -20 | -27 | -23 |
| Schwefel [mg/kg] | max. 10 | <5 | max. 100 | <10 | max. 50 | 41 | <10 |
| Koksrückstand [Gew.-%] | max. 0,2 | n.b. | max. 0,05 | <0,05 | max. 0,30 | <0,05 | 0,17 |
| Cetanzahl | - | n.b. | min. 49 | >55 | min. 51 | 53,6 | 65,1 |
| Aromatengehalt [Vol.-%] | max. 5 | 4,8* | - | - | - | - | - |
| Wassergehalt [mg/kg] | - | n.b. | max. 300 | 180 | max. 200 | 20 | 65 |
| Gesamtverschmutzung [mg/kg] | - | n.b. | max. 20 | <20 | max. 24 | <20 | 6 |
| Kupfer Korrosion | max. 1 | n.b. | max. 1 | 1 | max. 1 | 1 | 1 |
| Neutralisationszahl [mg KOH/g] | - | n.b. | max. 0,5 | 0,145 | max. 0,5 | <0,05 | n.b. |

n.b. : nicht bestimmt

* : Es handelt sich um einen Umrechnungswert aus dem in Gewichtsprozent ermittelten Analyseergebnis (Monoaromaten: 5,2 Gew.-%).

3.3 Toxikologische Methoden

3.3.1 Soxhlet-Extraktionen

Vor der Extraktion wurden die von der FAL belegten und gekühlt gelieferten PTFE-beschichteten Glasfaserfilter nochmals gewogen. Dann wurden jeweils 3 Filter mit Abgaspartikulat von DK, DK05, RME und MK1 des gleichen Betriebspunktes in je einen Soxhlet-Apparat gegeben und mit 150 mL Dichlormethan (DCM) im Wasserbad (Temperatur 65°C) über 12 Stunden im Dunkeln extrahiert (Claxton, 1983). Ein Waschzyklus dauerte dabei ca. 20 min, so dass insgesamt etwa 36 Zyklen durchlaufen wurden. DCM wurde als Lösungsmittel gewählt, da mit ihm die höchste mutagene Aktivität gewonnen werden kann (Siak et al., 1981). Die Extraktion erfolgte im Dunkeln, um photochemische Reaktionen ausschließen zu können. Anschließend wurde das DCM im Rotationsverdampfer verdampft und der Niederschlag mit 4 mL Dimethylsulfoxid (DMSO), das für die bakteriellen Teststämme in den eingesetzten Konzentrationen nicht toxisch ist (Maron et al., 1981), gelöst. Diese Extrakte wur-

den in kleine sterile Probengefäße (4 mL) umgefüllt und bei -18 °C eingefroren. Das Gewicht der extrahierten Filter wurde gemessen und die Differenz zum Gewicht der belegten Filter als extrahierte Masse bestimmt.

Für die anschließenden Tests wurden die Extrakte bei Raumtemperatur aufgetaut. In 4 mL-Probengefäßen wurden mit DMSO Verdünnungsreihen von 1; 0,5; 0,25 und 0,125 (log₂) hergestellt. Nach der Verwendung wurde die Restmenge bis zu den Wiederholungsversuchen bei -18 °C eingefroren.

3.3.2 Salmonella-Mutationstest (Ames-Test)

Erste Voraussetzung für die Verursachung von Krebs durch einen Fremdstoff oder ein Fremdstoffgemisch (Dieselpartikelextrakte) ist seine Interaktion mit genetischem Material (DNS), die zu Mutationen des Erbgutes führt. 1973 wurde von Ames et al. die Versuchsanleitung für ein in-vitro-Testsystem veröffentlicht, das dazu geeignet ist, Aussagen über diese mutagenen Eigenschaften von Substanzen und Substanzgemischen zu treffen (Ames et al., 1973).

Es werden *Salmonella-typhimurium*-Stämme verwendet, die genetisch so verändert sind, dass für ein Wachstum dem Nährboden Histidin zugesetzt werden muss. Mutagene erzeugen in den Bakterien Rückmutationen, die wieder ein Histidin-unabhängiges Wachstum wie beim Wildtyp ermöglichen. Abhängig vom Bakterienstamm können unterschiedliche Mutationen aufgedeckt werden. Die in dieser Untersuchung verwendeten Stämme TA98 und TA100 decken Rasterschubmutationen bzw. Basenpaarsubstitutionen auf. Sie zeigen die stärkste Reaktion auf Mutagene in der löslichen organischen Fraktion von Dieselmotoremissionen (Clark und Vigil, 1980; Claxton, 1983). Dies sind einerseits direkte Mutagene wie Nitro-PAK, die ohne weitere Aktivierung mutagen wirken. Indirekte Mutagene dagegen werden erst mutagen, nachdem sie durch mikrosomale Enzyme (aus dem sogenannten S9-Mix, dessen wirksame Komponente die Mikrosomenfraktion aus der Rattenleber ist) aktiviert wurden. Dies sind z.B. nicht-substituierte PAK.

Diese Methode, die über die Mutagenität in Bakterien auf mögliche kanzerogene Eigenschaften von Stoffen hinweist, ist weltweit etabliert (OECD-Methode 471). 80-90 % der genotoxischen Kanzerogene zeigen auch im Ames-Test ein positives Ergebnis (Maron und Ames, 1983).

Die Versuche (Herstellung der Testplatten, Medien und sonstige Voraussetzungen) wurden nach dem revidierten Protokoll des Platten-Inkorporations-Testes von Maron und Ames (1983) durchgeführt.

3.3.2.1 Genotypisierung der Salmonella-Teststämme

Die Stämme TA98 und TA100 wurden auf ihre spezifischen Eigenschaften überprüft: Histidinabhängigkeit, rfa-Mutation, uvrB-Mutation und R-Faktor.

- **Histidinabhängigkeit:** Diese Eigenschaft ist die Voraussetzung für die Erfassung der Mutagenität, denn der Test wird bewertet nach der Anzahl der Rückmutationen in Richtung Histidinunabhängigkeit. Weiterhin unterscheiden sich die Stämme durch den Ort der Mutation auf dem Histidin-Gen. Der Stamm TA98 trägt die Mutation hisD3052 und TA100 hisG46. TA98 deckt Rasterschubmutationen (frameshift), die z.B. durch PAK und deren Nitroderivate verursacht werden, TA100 Basenpaarsubstitutionen (base-pair), die z.B. durch Alkylanzien verursacht werden, auf. Beide Stämme sind zusammen gut geeignet, mutagene Aktivität von chemischen Gemischen wie organischen Extrakten aus der Partikelphase von Verbrennungsemissionen oder anderen Umweltproben einzustufen (Sjögren et al. 1996).
- **Bestimmung:** 100 µL Keimsuspension werden auf einer Biotinplatte ausgestrichen. Nach der Inkubation zeigen diese Platten kein Wachstum, da Histidin im Medium fehlt.
- **rfa-Mutation:** Diese Mutation verursacht den teilweisen Verlust der Lipopolysaccharidschicht an der Bakterienmembran, so dass diese für größere Moleküle wie z.B. Benzo-a-pyren und Kristallviolett durchlässig wird (Ames et al. 1973). Dadurch wird auch die Pathogenität der Salmonella-Teststämme reduziert.
- **Bestimmung:** 10 µL Kristallviolett-Lösung werden auf steriles Filterpapier gegeben und dieses in die Mitte einer mit 2 mL Top-Agar und 100 µL Bakteriensuspension beimpften Nutrientplatte gelegt. Nach der Inkubation zeigt sich ein Hemmhof um das Filterpapier, da Kristallviolett in die Bakterien eindringt und den Zelluntergang bewirkt.
- **uvrB-Mutation:** Sie ist die Deletion des Gens für ein DNA-Reparatursystem, das nun ausfällt, so dass die Bakterien für bestimmte Mutagene empfindlicher sind. Diese Deletion bedingt auch die Biotinabhängigkeit und UV-Empfindlichkeit (Ames et al., 1973; Maron und Ames, 1983).
- **Bestimmung:** 100 µL Bakteriensuspension werden auf einer Nutrientplatte ausgestrichen, diese zur Hälfte mit Aluminiumfolie abgedeckt und aus 33 cm Entfernung 20 s mit einer UV-Lampe (6 W, 254 nm) bestrahlt. Nach der Inkubation zeigt die abgedeckte Hälfte der Platte Bakterienwachstum, die bestrahlte nicht.
- **R-Faktor-Plasmid (pKM101):** Dieses trägt ein Gen, dessen Expression die Effektivität eines natürlich in diesen Bakterien vorkommenden error-prone-DNA-Reparatursystems steigert. So werden sonst schwer erkennbare Mutagene besser erkannt (McCann et al.,

1975). Das Plasmid trägt auch ein Gen für eine Ampicillin-Resistenz, die aber für die erhöhte Sensitivität unwesentlich ist (Maron und Ames, 1983).

Bestimmung: 100 µL Bakteriensuspension werden auf einer Ampicillinplatte ausgestrichen. Nach der Inkubation zeigt sich Bakterienwachstum.

Die Bestimmungen wurden für beide Stämme jeweils doppelt durchgeführt und die Inkubation erfolgte über 24 h bei 37°C.

3.3.2.2 S9-Gewinnung

Das S9 wurde aus den Lebern von jungen männlichen Sprague-Dawley Ratten mit einem Gewicht von ca. 200 g gewonnen.

Dabei wurde die Anleitung von Maron und Ames (1983) befolgt. Nach Matsushima et al. (1976) und Ong et al. (1980) erfolgte die Induktion der Mikrosomenfraktion mit Phenobarbital und β -Naphthoflavon anstelle von Arochlor 1240 (einem PCB-Gemisch), da letzteres toxisch und kanzerogen ist. Die Ratten wurden mit Fertigfutter und Trinkwasser ernährt. Phenobarbital wurde während der letzten sieben Tage vor der Organentnahme in einer Dosis von 1 mg/mL dem Trinkwasser zugefügt. Zwei Tage vor der Organentnahme wurden den Tieren 80 mg β -Naphthoflavon (gelöst in UV-sterilisiertem Maiskeimöl) pro kg Körpergewicht intraperitoneal injiziert. Die Tiere wurden mit CO₂ betäubt und durch Dekapitierung getötet.

Das Bauchfell wurde mit Ethanol (70 %) desinfiziert, der Bauchraum eröffnet und die Lebern entnommen. Sie wurden mit eisgekühlter steriler 0,9%iger Kochsalzlösung in einem sterilen Sieb gewaschen bis die Spülflüssigkeit klar war. Dann wurden die Organe gewogen. Während der Verarbeitung wurden sie durchgehend gekühlt. Anschließend wurden die Lebern mit einer Schere zerkleinert, pro g nasse Leber wurden 3 mL 0,15 M KCl zugegeben und in einem Homogenisator homogenisiert. Das entstandene Homogenisat wurde über 20 min mit 9000g bei 2°C zentrifugiert und der Überstand in Portionen von jeweils 1 mL in Eppendorfcups bis zum Gebrauch bei -80 ° C eingefroren. Der Überstand wurde durch Inkubieren (37°C über 48 h) auf Nutrient- und Hi/Bi-Platten auf Sterilität geprüft.

3.3.2.3 Anzucht der Teststämme

Unter sterilen Bedingungen wurde von den tiefgefrorenen Bakterienstämmen TA98 und TA100 mit einem Spatel etwas abgekratzt und in Reagenzröhrchen mit jeweils 8 mL Nährbouillon in Suspension gebracht. Diese wurden dann im Schüttelwasserbad bei 37°C über

12 h inkubiert und die Zellzahl in der Thomae-Zählkammer überprüft. Sie betrug jeweils $1-2 \cdot 10^9$ pro mL.

3.3.2.4 S9-Mix

Für 25 mL S9-Mix 4% wurden am Versuchstag nacheinander in eine sterile Flasche unter der sterilen Werkbank 9,875 mL steriles Aqua bidest., 12,5 mL 0,2 M Natrium-Phosphat-Puffer, 1 mL 0,1 M NADP-Lösung, 125 μ L der zuvor bei Raumtemperatur aufgetauten 1 M Glucose-6-Phosphat-Lösung, 500 μ L Salzlösung für S9-Mix und 1 mL Rattenleber-S9 (ebenfalls zuvor bei Raumtemperatur aufgetaut) gegeben, auf dem Vortex geschüttelt und auf Eis gelegt.

3.3.2.5 Versuchsdurchführung

Am Vorabend wurden die Bakterienkulturen wie oben beschrieben angesetzt, die Minimal-Glucose-Platten aus dem Kühlschrank genommen und beschriftet. Der S9-Mix und die Verdünnungsreihe wurden wie oben beschrieben vorbereitet, der S9-Mix auf Eis gelegt. Der Versuch wurde in der Sicherheitswerkbank durchgeführt. Der Top-Agar wurde in der Mikrowelle vollständig geschmolzen und im Wasserbad auf 50 °C gehalten. Es wurden 10 mL Histi-din/Biotin-Lösung pro 100 mL Top-Agar zugegeben und vermischt. Bis zum Kontakt mit den Bakterien war der Agar im Reagenzglas auf 45 °C abgekühlt, so dass ein Verlust der Lebensfähigkeit durch den Temperaturunterschied nicht zu erwarten war. Für die Bestimmung ohne S9 wurden jeweils in Reagenzröhrchen gegeben, vermischt und auf Minimal-Glucose-Platten ausgegossen: 2,5 mL Agar, 100 μ L Bakterien und 100 μ L Testextrakt, für die Bestimmung mit S9 2 mL Agar, 100 μ L Bakterien, 0,5 mL S9-Mix und 100 μ L Extrakt. Die Extrakte wurden jeweils doppelt in den Konzentrationen 1; 0,5; 0,25 und 0,125 mit und ohne S9-Mix mit dem Stamm TA98 bestimmt. Nach entsprechenden Vorversuchen kam schließlich nur der Stamm TA98 zur Anwendung, da aufgrund des geringen Partikelaustrittes des Motors nicht genügend Material (PAK-haltiger Extrakt) gewonnen werden konnte, um auch den gegenüber dem TA98 mit einer geringeren Sensitivität ausgestatteten Stamm TA100 einzusetzen. Versuchsansätze mit Methylmethansulfonat, 3-Nitrobenzanthron und 2-Aminofluoren wurden bei jedem Test als Positivkontrollen der Mutagenität mitgeführt. Testansätze ohne Zusatz der Extrakte oder Testsubstanzen dienten als Negativkontrollen und zur Bestimmung der Spontanmutationsrate.

3.3.2.6 Auswertung

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 wirken und zu einer Ausdünnung des Hintergrundes sowie zu einem Rückgang der Mutationen führen können. Die Auszählung der Platten wurde mit Hilfe eines elektronischen Kolonienzählgerätes (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Großbritannien) durchgeführt. Routinemäßig wurden zur Kontrolle 10% der Platten handgezählt.

Die Ergebnisse wurden als positiv gewertet, wenn die Kolonienzahl der Rückmutationen auf den Petrischalen eine Erhöhung der spontanen Mutationsrate und eine dosisabhängige, reproduzierbare Dosis-Wirkungsbeziehung aufwies. Die Ergebnisse wurden um die Spontanrate (Negativkontrolle) bereinigt. Um nicht nur einen Vergleich der einzelnen Kraftstoffe untereinander, sondern auch zu den Resultaten anderer Studien zu ermöglichen, wurden die Ergebnisse im 13-Stufen-Test und die Ergebnisse der einzelnen Betriebspunkte jeweils auf eine Motorbetriebsstunde umgerechnet.

4 Ergebnisse

Bevor die Ergebnisse dargestellt werden, zeigt Abbildung 4-1 die für den Versuchsmotor gültigen Emissionsgrenzwerte

Während für CO, HC und NO_x die linke y-Achse als Ordinate dient, wurde für die Darstellung des Partikelmassegrenzwertes eine zweite Ordinate auf der rechten Seite des Diagramms gewählt. Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse für diese limitierten Abgaskomponenten vorgestellt und diskutiert. Dazu werden jeweils die Gesamtergebnisdiagramme für den 13-Stufen-Test herangezogen. Im Anhang finden sich aber auch die Darstellungen für die einzelnen Betriebspunkte.

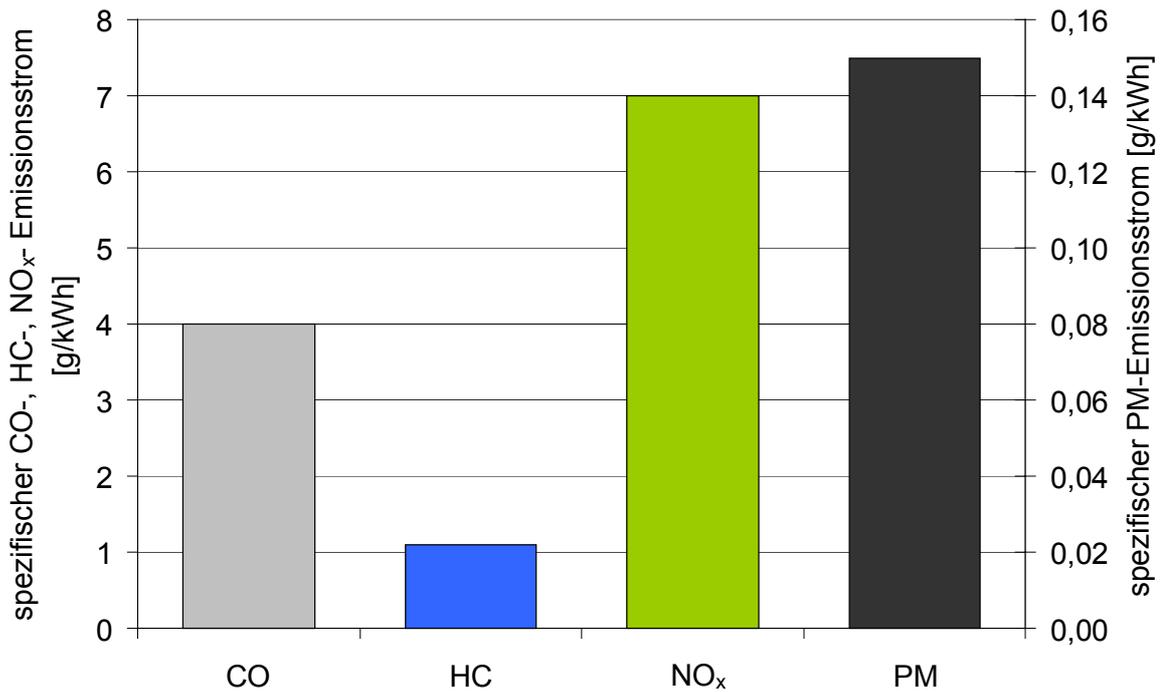


Abbildung 4-1: EURO II Emissionsgrenzwerte für Nutzfahrzeuge über 3,5 t

4.1 Kohlenmonoxidemissionen

Abbildung 4-2 zeigt die spezifischen Kohlenmonoxidemissionen für die vier untersuchten Kraftstoffe im 13-Stufen-Test.

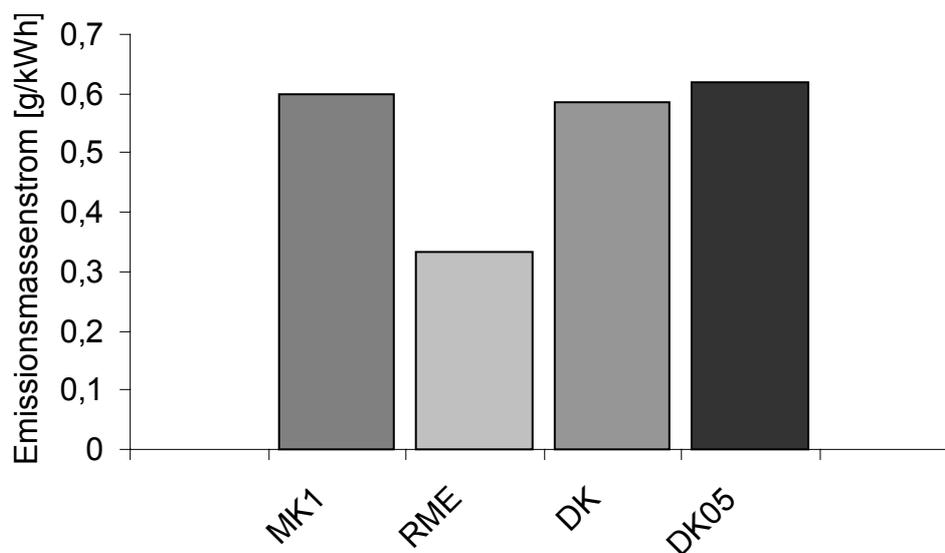


Abbildung 4-2: Spezifische CO-Emissionsmassenströme im 13-Stufen-Test

An dem Ergebnis wird deutlich, dass alle verwendeten Kraftstoffe problemlos den Emissionsgrenzwert von 4,0 g/kWh unterschreiten. Alle drei mineralischen Dieselkraftstoffe MK1, DK und DK 05 emittieren vergleichbar viel CO. Demgegenüber senkt der Einsatz von RME den Ausstoß von CO signifikant auf etwa 60 % des Wertes für DK. Beim CO handelt es sich um ein Produkt unvollständiger Verbrennung und seine Entstehung ist im Wesentlichen auf Sauerstoffmangel zurück zu führen. Der durch die Esterbindungen im RME enthaltene Sauerstoff wird zum Teil für den beobachteten Reduktionseffekt mit verantwortlich sein. Eine weiterreichende Erklärung ist leider noch nicht möglich.

4.2 Kohlenwasserstoffemissionen

Ebenso wie für CO erfüllen die vier Kraftstoffe auch bei den HC-Emissionen sicher die Anforderungen der EURO II Grenzwerte (Abb. 4-3).

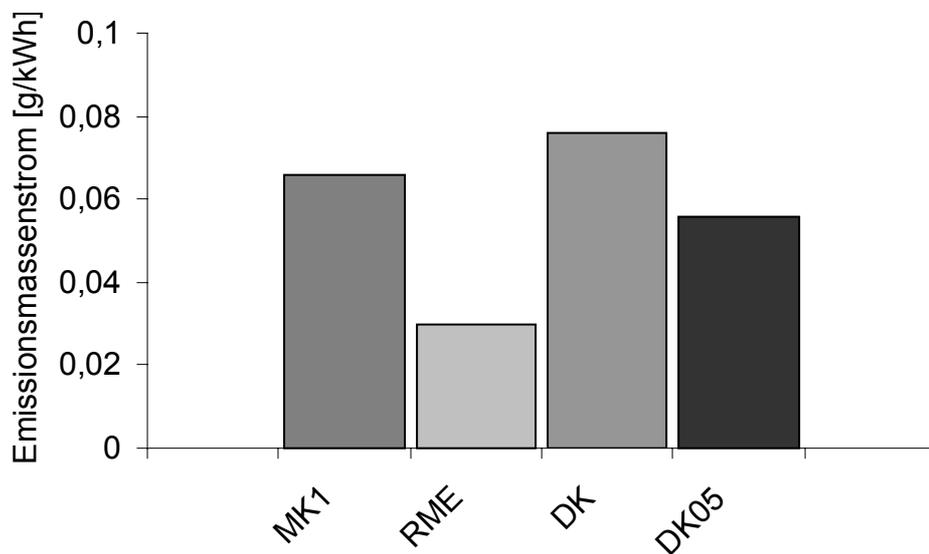


Abbildung 4-3: Spezifische HC-Emissionsmassenströme im 13-Stufen-Test

DK emittiert am meisten Kohlenwasserstoffe. Der Einsatz von MK1 führt in diesem Fall zu einer feststellbaren aber dennoch geringen Absenkung. Deutlicher fällt die Reduktion bei der Verwendung von DK05 aus, die den Emissionsmassenstrom auf etwa 75 % des Ergebnisses für DK senkt. RME führt auch hier wieder zur deutlichsten Emissionsminderung. Der hierfür berechnete Massenstrom erreicht lediglich ca. 40 % des Niveaus von DK.

Auch Kohlenwasserstoffe im Abgas sind die Folge einer unvollständigen Verbrennung. Insofern scheint sich in diesem Fall wiederum der Sauerstoffanteil im RME durch die Esterbindungen positiv auf den Verlauf der Verbrennung auszuwirken.

4.3 Stickoxidemissionen

Bei den Stickoxidemissionen unterschreiten die ermittelten Emissionsmassenströme für die vier Kraftstoffe vergleichsweise nur knapp den vorgeschriebenen Grenzwert von 7,0 g/kWh (Abb. 4-4). Dieses Ergebnis unterstreicht im Zusammenhang mit den weiter unten dargestellten Ergebnissen für die emittierte Partikelmasse, dass gerade diese beiden Schadstoffgruppen für den Dieselmotor ein Problem darstellen.

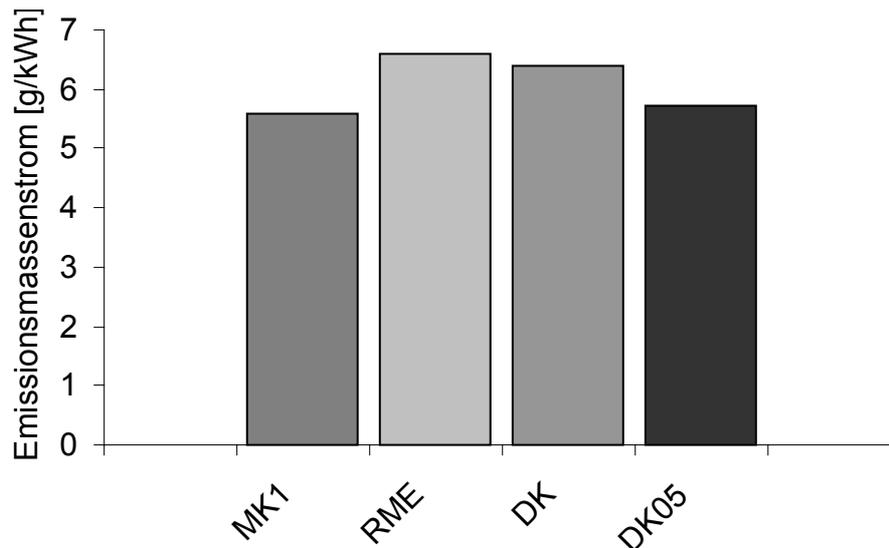


Abbildung 4-4: Spezifische NO_x-Emissionsmassenströme im 13-Stufen-Test

MK1 und DK05 bewirken eine Absenkung der NO_x-Emissionen auf etwa 90 % des Wertes für DK. Demgegenüber führt der Einsatz von RME zu einem Anstieg auf 103 %.

Für die Entstehung von Stickoxiden werden im Wesentlichen zwei Mechanismen verantwortlich gemacht. Zum einen das sogenannte thermische NO, das insbesondere bei hohen Temperaturen und gleichzeitigem Vorhandensein von ausreichend Sauerstoff im Verbrennungsraum entsteht und zum anderen das als promptes NO bezeichnete, welches aus der Reaktion von CH-Radikalen mit Luftstickstoff und intermediär gebildeter Blausäure entsteht (Warnatz et al., 2001). Letzteres spielt quantitativ jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Aus diesen Zusammenhängen geht hervor, dass insbesondere hohe Temperaturen und der Sauerstoffgehalt zwei wesentliche Parameter für die NO_x-Bildung sind.

4.4 Partikelmasseemissionen

Abbildung 4-5 zeigt das Ergebnis der Partikelmassenstrombestimmungen.

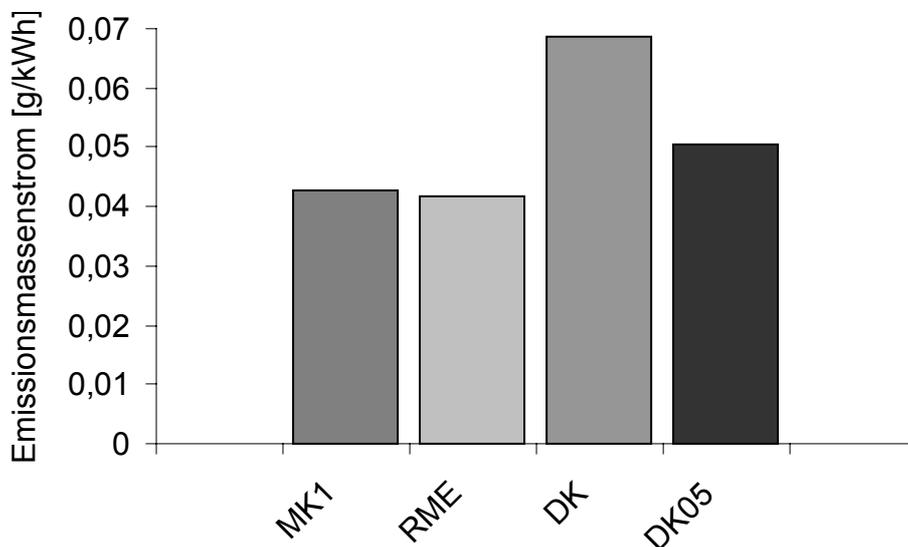


Abbildung 4-5: Spezifische PM-Emissionsmassenströme im 13-Stufen-Test

Alle drei Alternativkraftstoffe unterschreiten das Ergebnis für DK sichtbar. Während DK05 zu einer Absenkung auf ca. 75 % führt, resultiert aus der Verwendung von MK1 und RME eine Reduktion auf etwa 60 % des Ergebnisses für DK. Allerdings wird der Emissionsgrenzwert von maximal 0,15 g/kWh mit allen vier Kraftstoffen eingehalten und um mehr als die Hälfte unterschritten.

Die wesentlichen Voraussetzungen zur Bildung von PM-Emissionen sind Sauerstoffmangel und niedrige Verbrennungstemperaturen. Damit ist auch schon das Dilemma des Dieselmotors umschrieben. Denn diese beiden Parameter stehen im Gegensatz zu den Bedingungen, die für die NO_x -Bildung verantwortlich sind. Entsprechend erhöhen sich die PM-Emissionen, wenn die NO_x -Emissionen gesenkt werden und umgekehrt. Im vorliegenden Fall wurden seitens der Motorenentwickler offensichtlich die Partikelmassen weitestgehend abgesenkt und im Gegenzug konnten die Stickoxide nur knapp unterhalb des zulässigen Grenzwertes gehalten werden. Allerdings führt ein hoher Emissionswert für NO_x typischerweise zu einem niedrigen spezifischen Kraftstoffverbrauch und hat dadurch auch einen positiven Effekt aus der Sicht des Motorenherstellers.

4.5 Partikelanzahlverteilung

Laut Wichmann (2002) liefern Dieselmotoren einen großen Beitrag zur Fraktion feiner Partikel ($< 2,5 \mu\text{m}$) und stellen den Hauptverursacher ultrafeiner Partikel ($< 0,1 \mu\text{m}$) dar. Beiden Partikelfractionen wird eine humantoxische Wirkung zugeschrieben, die unter anderem für das krebserzeugende Potenzial von Dieselmotoremissionen verantwortlich sein soll. Ultrafeine Partikel werden wesentlich toxischer eingestuft als die feinen (Wichmann, 2002; Heinrich, 1998). Insofern bietet sich die SMPS-Messtechnik als ein geeignetes Werkzeug an, gerade im Größenbereich zwischen 10 und 1000 nm gezielt die Abgasemissionen im Bereich der ultrafeinen und feinen Partikel zu untersuchen. Nach eigenen und in der Literatur publizierten Untersuchungen (Maricq et al., 1999; Metz et al., 2000, Bischof und Horn, 1999) emittieren Dieselmotoren Partikel insbesondere im Bereich zwischen 10 und ca. 300 bis 400 nm. Die hier vorgestellten Messungen decken immer einen Bereich zwischen 10 und 300 nm ab. Dieser Größenbereich ist in zwei Teilbereiche unterteilbar. Von 10 bis ca. 40 nm gehören die Partikel zu einem von Temperatur und Verdünnung sehr stark beeinflussbaren Nukleationsbereich. Darüber befindet sich, ohne scharfe Trennlinie, der Akkumulationsbereich, der gegenüber den erwähnten Umgebungsbedingungen sehr unempfindlich ist (Hall et al., 2000). Folglich kann der Nukleationsbereich durch den Einsatz eines Thermodenuders mittels Wärmeeinwirkung und Absorption der leicht flüchtigen Partikel unterdrückt werden (ACEA, 2002).

Wie bei den oben behandelten limitierten Abgaskomponenten finden sich die Einzelergebnisse der Partikelanzahlverteilungen für die jeweiligen Betriebspunkte im Anhang. An dieser Stelle soll nur die Darstellung des gewichteten 13-Stufen-Tests wiedergegeben werden. Abbildung 4-6 zeigt dementsprechend den Partikelanzahlstrom pro kWh.

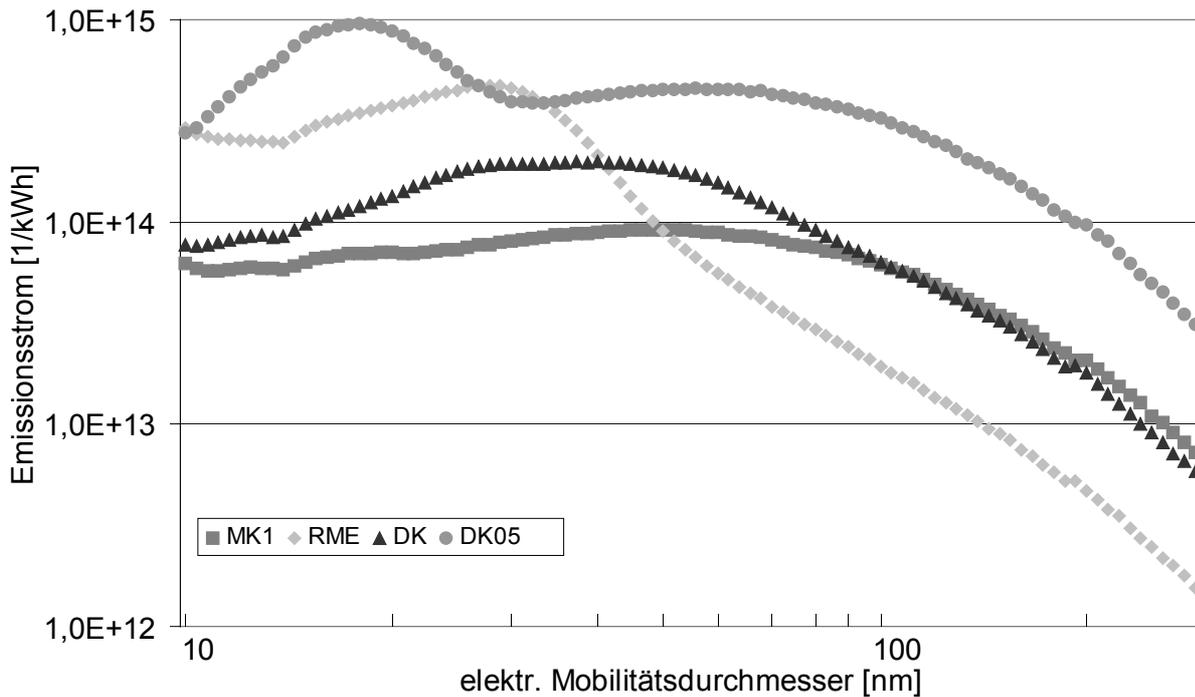


Abbildung 4-6: Partikelanzahlstrom im 13-Stufen-Test

Schon beim ersten Blick fällt auf, dass in der Summe für DK05 eine bimodale Verteilung und für MK1, RME sowie DK monomodale Verteilungen der Partikelanzahlströme über den gewählten Größenbereich resultieren. Ursache dafür sind bei DK05 zusätzlich auftretende Nukleationspartikel vor allen Dingen in den Schwachlastpunkten. Da für alle vier Kraftstoffe die jeweiligen Verdünnungs- und Temperatureinstellungen der Messperipherie gleich waren, müssen die Art der Verbrennung und damit die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffe dafür verantwortlich sein. Weniger ausgeprägt tauchen diese Partikel bei den beiden Kraftstoffen MK1 und DK auf. Grundsätzlich verhalten sich MK1 und DK sehr ähnlich zueinander, dabei reduziert allerdings der schwedische Dieselmotorkraftstoff gerade die Fraktion der ultrafeinen Partikel im Vergleich zum herkömmlichem Dieselmotorkraftstoff (DK) erkennbar. Demgegenüber erhöht DK05 den Ausstoß an feinen und ultrafeinen Partikeln über den gesamten Messbereich um fast eine Zehnerpotenz. Der Einsatz von RME führt sowohl zu Vor- als auch zu Nachteilen hinsichtlich der Partikelanzahlemissionen. Während im Nukleationsbereich noch eine deutliche Erhöhung feststellbar ist, bewirkt der Kraftstoff im Akkumulationsbereich eine signifikante Absenkung der Emissionen um etwa eine Zehnerpotenz.

4.6 Aromatenemissionen

Unter den Aromaten ist besonders das Benzol hervorzuheben. Es stellt den höchsten Anteil an den Aromatenemissionen und ist durch seine kanzerogene Wirkung besonders kritisch zu sehen. Die anderen vorkommenden Aromaten tragen – wenngleich auch beim Dieselmotor in geringem Maße – als Ozonvorläufersubstanzen zum Sommersmog bei.

Die Emissionen treten vor allem im Leerlauf und in den Schwachlastpunkten 2, 3 und 12 auf. In allen anderen Punkten ist die Konzentration im Abgas so gering (deutlich unter 1 ppb), dass sie kaum noch von der Hintergrundkonzentration unterschieden werden kann.

Abbildung 4-7 zeigt die Emissionen von Aromaten bei der Verwendung verschiedener Kraftstoffe. Die Konzentration ist so gering, dass Fehler über 50% bei der Bestimmung auftreten können. Trotzdem zeigt das Ergebnis eindeutig, dass handelsüblicher Dieselmotorkraftstoff die höchsten Emissionen aufweist. Bei MK1 und DK05 werden etwas weniger Aromaten emittiert. Eine deutliche Reduktion ist jedoch nur bei RME zu erkennen. Hier reduzieren sich die Emissionen auf unter ein Viertel der Emissionen bei den anderen Kraftstoffen.

Der Minderbefund von Benzol im RME-Betrieb steht deutlich im Widerspruch zu den Ergebnissen von Olsson, der einen Anstieg um den Faktor 10 ermittelt hat. Diese Diskrepanz ist vor allem auf die ungeeignete Versuchsanordnung in der Chalmers Universität Göteborg zurück zu führen. Bei der Verbrennung im Motor werden sehr feine Kraftstofftröpfchen mit Sauerstoffüberschuss verbrannt. Dagegen ist bei der Versuchsanordnung der Gruppe um Olsson nur ein großer Tropfen vorhanden, an dessen Oberfläche der Verbrennungsvorgang stattfindet. Weiterhin sind Reaktionstemperatur und Druck deutlich unterschiedlich.

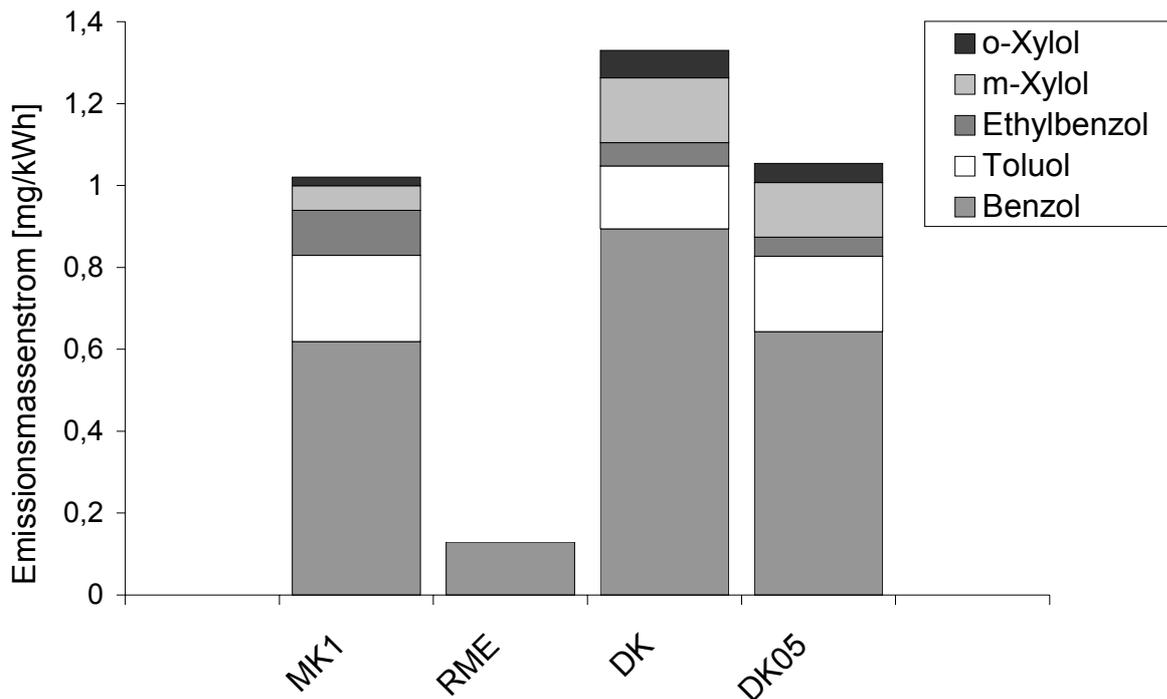


Abbildung 4-7: Spezifische Aromaten-Emissionsmassenströme im 13-Stufen-Test

4.7 Alken- und Ethinmissionen

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind vor allem Ethen, Ethin und Propen im Abgas vorhanden. Da den längerkettigen Alkenen keine besondere Relevanz bei der Sommermogbildung zugeschrieben wird, wurden diese im Projektrahmen nicht bestimmt.

Wie bei den Aromaten sind die Emissionen besonders im Leerlauf und in den Schwachlastpunkten hoch, während sie sich – besonders im verdünnten Abgas – bei den anderen Punkten nahe an der Bestimmungsgrenze bewegen.

Die Ergebnisse zeigen, dass DK und RME deutlich weniger Alken- und Ethinmissionen aufweisen als die Kraftstoffe MK1 und DK05 (Abb. 4-8). Gegenüber den Emissionsmassenströmen bei den Gesamtkohlenwasserstoffen und Aromaten ist hier zu bemerken, dass diese Emissionen bei herkömmlichem Dieselmotorkraftstoff vergleichsweise gering sind.

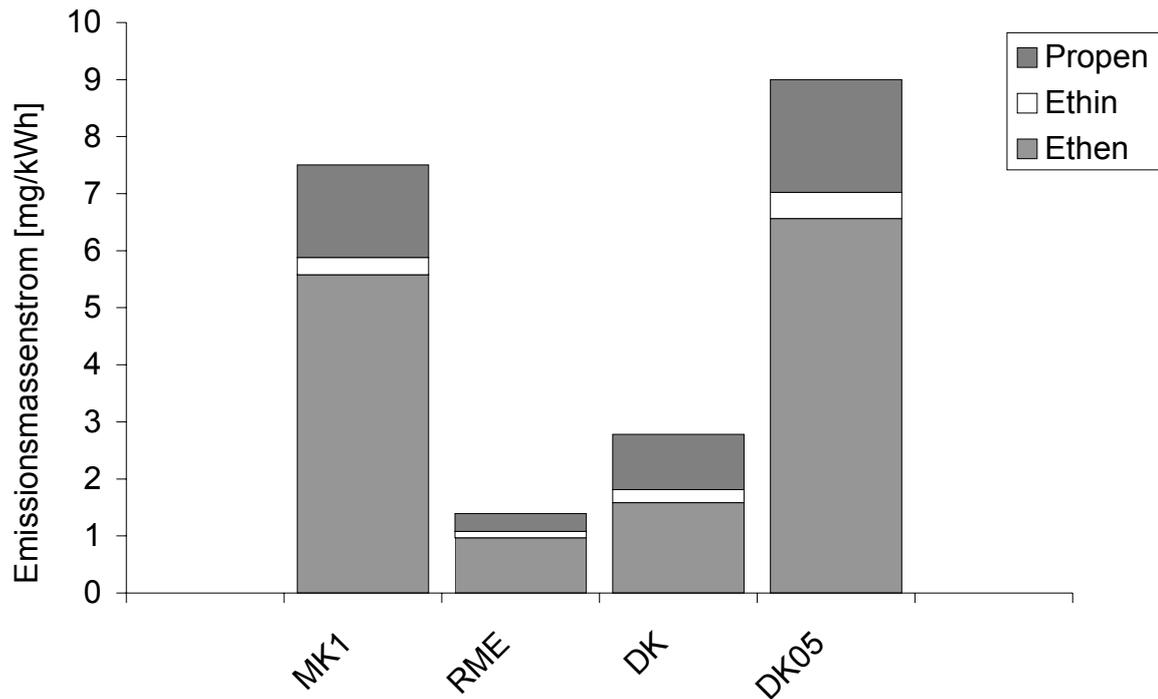


Abbildung 4-8: Spezifische Emissionsmassenströme für Alkene und Ethin im 13-Stufen-Test

4.8 Aldehyd- und Ketonemissionen

Die Aldehyde und Ketone tragen wie die Alkene und Ethin zur Sommersmogbildung bei. Zudem ist die Hauptkomponente Formaldehyd akut und chronisch toxisch.

Von den Kohlenwasserstoffemissionen machen die Aldehyde etwa ein Drittel bis zum Teil nahezu die Hälfte der Emissionen aus und haben damit den höchsten Anteil an hier einzeln bestimmten Kohlenwasserstoffen (Abb. 4-9). Die höchsten Aldehydemissionen treten bei MK1 und in nur etwas geringerem Maße bei DK auf. Bei RME und DK05 wird rund ein Drittel weniger emittiert.

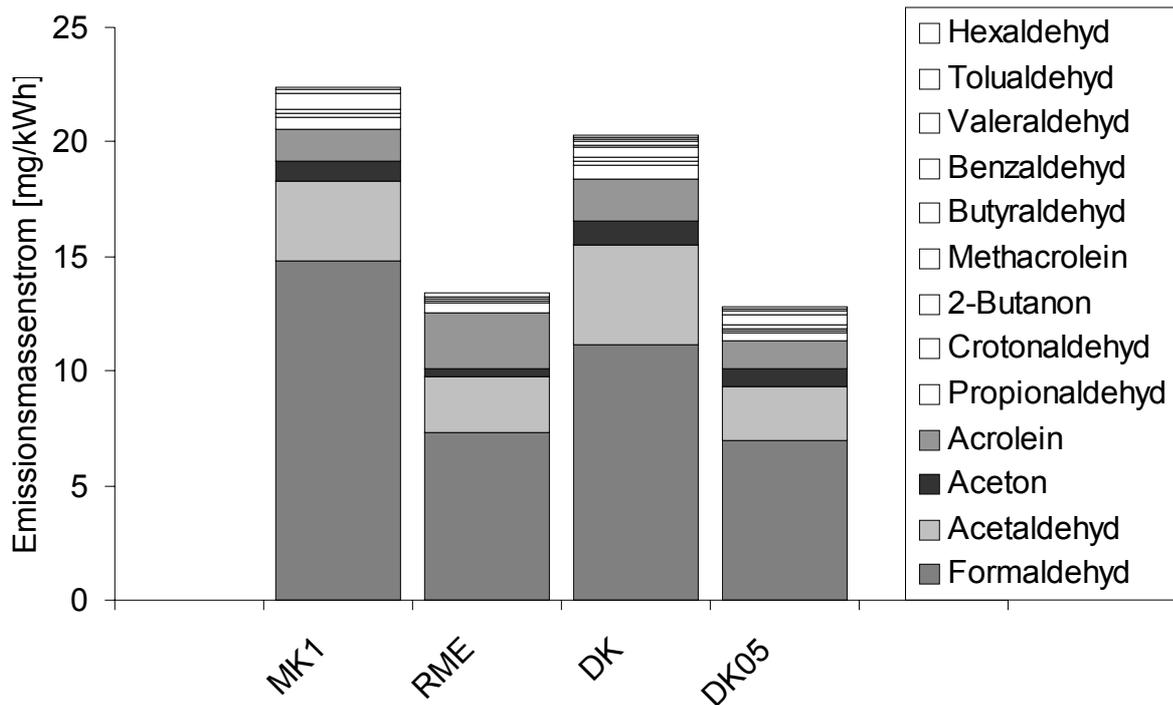


Abbildung 4-9: Spezifische Emissionsmassenströme für Aldehyde und Ketone im 13-Stufen-Test

4.9 *Gentoxikologische Untersuchungen*

Zunächst erfolgte die Soxhlet-Extraktion der von der FAL gelieferten Partikelfilter – getrennt für jeden einzelnen Betriebspunkt aus dem 13-Stufen-Test (ECE R49) – mit Bestimmung der löslichen und unlöslichen Fraktionen der Partikelmassen. Aus den Einzelergebnissen wurde für jeden Kraftstoff das Gesamtergebnis entsprechend der Gewichtung nach ECE R49 berechnet. Die Auswertung der einzelnen Betriebspunkte findet sich im Anhang (Abb. A-106). Die Mutagenität der gewonnenen Extrakte (lösliche Fraktionen) der einzelnen Kraftstoffe wurde im kompletten 13-Stufen-Test und zusätzlich in jedem einzelnen Betriebspunkt getestet. Nach entsprechenden Vorversuchen kam nur der Stamm TA98 zur Anwendung, da aufgrund des geringen Partikelaustrittes des Motors nicht genügend Material (PAK-haltiger Extrakt) gewonnen werden konnte, um auch den gegenüber dem TA98 mit einer geringeren Sensitivität ausgestatteten Stamm TA100 einsetzen zu können.

4.9.1 **Lösliche Fraktionen der Partikelmasse nach Soxhlet-Extraktion**

Die Partikelmassen differierten je nach Kraftstoff und Betriebspunkt ganz erheblich. Zur Variationsbreite zwischen den Betriebspunkten und innerhalb der einzelnen Betriebspunkte wird auf die Darstellung im Anhang verwiesen (Abb. A-106). Im 13-Stufen-Test führte die

Verbrennung von DK zum höchsten Partikelmassenausstoß von 3,14 g/h, gefolgt von DK05 mit einem Ausstoß von 2,26 g/h. RME (1,93 g/h) und MK1 (1,95 g/h) erzeugten die niedrigsten Partikelmassen (Abb. 4-10). Auffällig war die Verteilung der löslichen Fraktionen. Während bei den fossilen Kraftstoffen etwa ein Drittel bis zwei Fünftel der Gesamtmasse löslich war, drehte sich das Verhältnis bei RME um. Der hohe Anteil löslicher Komponenten bei RME-Partikelextraktionen wurde auch schon in früheren Studien unserer Arbeitsgruppe beobachtet. Dabei betrug der Anteil der löslichen Anteile für RME nach Soxhlet-Extraktion sogar bis zu 100% (Schröder et al. 1999).

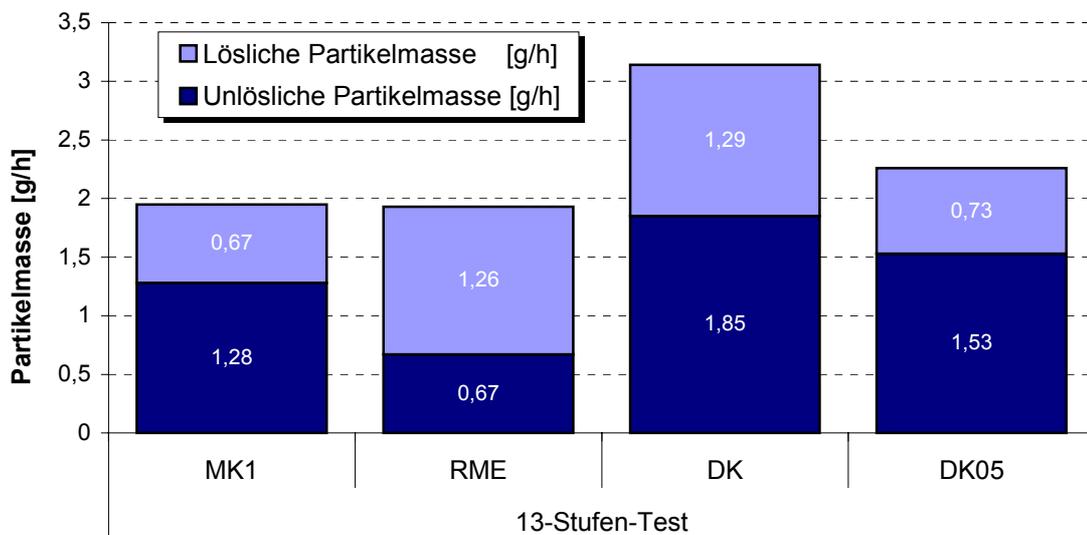


Abbildung 4-10: Lösliche und unlösliche Partikelmassen im 13-Stufen-Test nach Soxhlet-extraktion der Partikelfilter

Der unlösliche Anteil, der näherungsweise dem Dieselruß entspricht, war auch in anderen Studien für DK deutlich höher als für RME (Bünger et al. 1998a, Bünger et al. 2000). Bei schwefelarmem DK ergaben sich höhere Rußemissionen als bei den Pflanzenölmethylestern aber niedrigere als bei DK (Bünger et al. 2000). Je nach Schwefelgehalt des Kraftstoffs tragen Sulfationen, die aus dem im Abgas entstehenden Schwefeldioxid gebildet werden, zur unlöslichen Partikelfraktion bei. Steigender DK-Schwefelgehalt bewirkt eine Zunahme der emittierten Partikelmasse bei verschiedenen Dieselmotoren (Rasmussen 1990, Sjögren et al. 1996). Da RME, MK1 und DK05 weniger als 10 ppm Schwefel enthalten, erklärt sich daraus mit hoher Wahrscheinlichkeit die niedrigere Partikelmasse bei diesen Kraftstoffen.

Als relevant für das gesundheitliche Risiko werden vor allem die unlöslichen Partikelanteile (Ruß) angesehen, da diese ähnlich wie Quarz oder Mineralfasern (Asbest) aus den Alveolen nicht oder nur sehr langsam eliminiert werden können (Health Effects Institute 1995, Pott und Roller 1997). Sie führen wahrscheinlich wie die o.g. Beispiele zu einer unspezifischen chroni-

schen Entzündungsreaktion. Die Zusammenfassung technischer Untersuchungen, in denen der Rußanteil des Abgases als Rußzahl (Messung der Schwärzung des Abgases mit einem sog. Bosch-Dieselauchtester) ermittelt wurde, ergab eine Reduktion des Rußes um durchschnittlich 40% im RME-Betrieb gegenüber DK (Übersicht bei Krahl et al., 1998b).

In der Regel wurde in unseren Studien der unlösliche Partikelanteil (Ruß) aber durch Extraktion der Filter bestimmt. Die Verwendung von RME als Dieselkraftstoff führte in allen von unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Untersuchungen zu einer deutlichen Reduktion der unlöslichen Partikelmasse. Diese Ergebnisse wurden auch von Bagley et al. (1998) und Sharp (1998) bestätigt.

Die Motoren in allen zitierten Studien waren auf DK-Betrieb ausgelegt. Dadurch emittierten sie im RME-Betrieb mehr unverbrannten Kraftstoff, der in der Regel zu Erhöhung des löslichen Anteils der emittierten Partikel führte (Krahl et al. 1998b, Bagley et al. 1998).

4.9.2 Mutagenität der Extrakte

Im 13-Stufen-Test zeigte der DK-Extrakt eine etwa 5-fach stärkere direkte (-S9) und 4-fach höhere indirekte (+S9) mutagene Wirkung auf den Teststamm TA98 (Abb. 4-11). Die Mutagenität des DK05-Extrakts war ebenfalls noch 3- bis 4-fach erhöht. Der MK1-Extrakt wies eine um das 2- bis 3-fach stärkere mutagene Wirkung als RME auf.

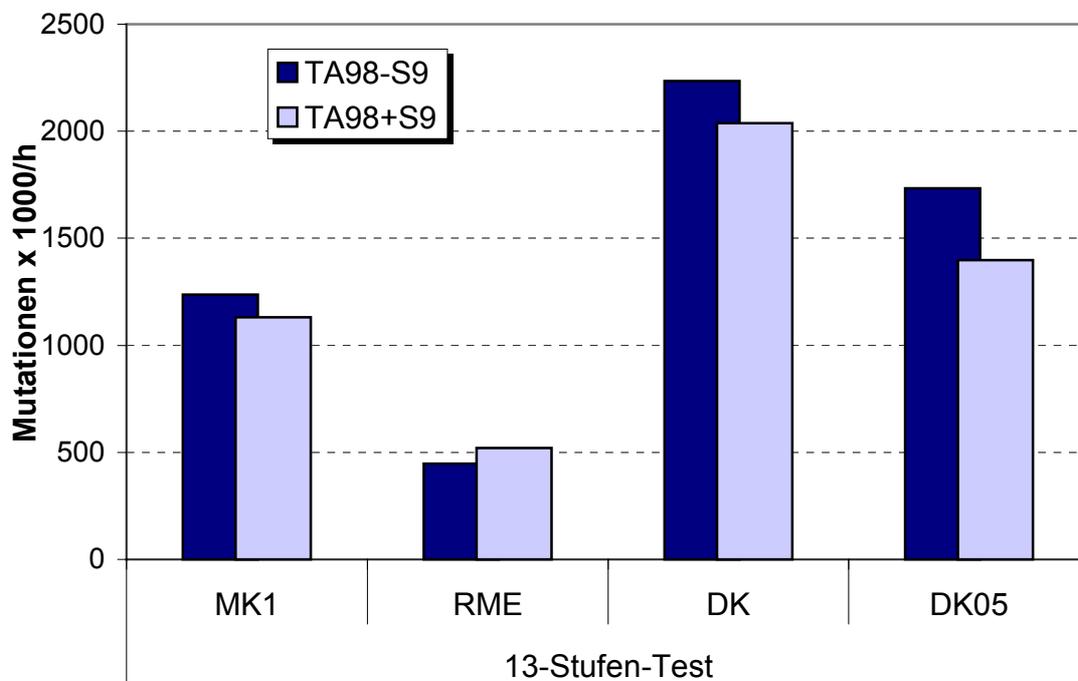


Abbildung 4-11: Mutagenität der Partikelextrakte im Teststamm TA98 (13-Stufen-Test)

Bei der Auswertung der einzelnen Betriebspunkte (Abb. A-105) zeigte sich, dass diese in ihrer Auswirkung auf die Mutagenität der Extrakte erheblich differieren. Während in den Lastpunkten 1/7/13 und 6, die in die Gewichtung des 13-Stufen-Testes insgesamt mit 50% eingehen, eine relativ niedrige Mutagenität gemessen wurde, zeigten andere Betriebspunkte – vor allem solche mit hoher Drehzahl – einen starken Anstieg der mutagenen Wirkung der Partikelextrakte. In einigen Betriebspunkten (z.B. BP 12) finden sich extreme Unterschiede für die Höhe der mutagenen Wirkung zwischen den Kraftstoffen, vor allem zwischen RME und DK. Die DK-Extrakte weisen in den meisten Betriebspunkten (außer BP 4 und 6) die höchste Mutagenität auf. Die RME-Extrakte erzeugten in 8 von 11 Betriebspunkten die wenigsten Mutanten.

Während Clark et al. (1982a) keinen signifikanten Einfluss verschiedener Fahrzyklen auf die Mutagenität der DK-Abgasextrakte von zwei Pkw fanden, zeigte sich in unseren Studien sowohl beim Pkw in dynamischen Testzyklen als auch bei den meisten Untersuchungen der Motoren in stationären Tests eine deutliche Abhängigkeit der mutagenen Effekte von den Zyklen bzw. Lastpunkten sowohl für DK als auch für RME. Dies wurde für DK auch von Carraro et al. (1997) bestätigt, die im europäischen Pkw-Testzyklus eine höhere Mutagenität fanden, verglichen mit dem amerikanischen Testzyklus. In derselben Studie wurde in einem Testzyklus auch RME mit DK verglichen, wobei sich eine niedrigere Mutagenität für den RME-Extrakt abzeichnete (Carraro et al. 1997).

Der Schwefelgehalt der Kraftstoffe hat nicht nur negative Auswirkungen auf die Höhe der Partikelemissionen, sondern zeigt ebenfalls eine statistisch signifikante Assoziation zur Mutagenität von DK-Abgasextrakten (Sjögren et al. 1996). Interessanterweise nimmt in der hier vorliegenden Studie die Mutagenität mit dem Schwefelgehalt der Kraftstoffe ab. Während DK noch 41 ppm Schwefel enthält, wurde er im DK05 auf unter 10 ppm und im MK1 auf unter 5 ppm abgesenkt. RME enthält natürlicherweise ebenfalls sehr wenig Schwefel.

Auch der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen beeinflusst die Mutagenität von Partikelextrakten aus Dieselmotoremissionen. Bei DK stieg die Mutagenität in mehreren Studien deutlich mit dem Kraftstoffgehalt an Aromaten (Clark et al. 1982b, Crebelli et al. 1995, Rasmussen 1990, Sjögren et al. 1996). Den größten Einfluß auf die Mutagenität ermittelten Sjögren et al. (1996) für folgende PAK und substituierte PAK: Picen, Phenanthrene, 2-Methylantracen, 3-Methylphenanthren und Fluoranthen. Für die Phenanthrene wurde auch schon von Clark et al. (1982b) über eine starke Assoziation mit der Mutagenität von DK-Abgasextrakten berichtet. Die hier verwendeten Kraftstoffe zeigten mit abnehmender Konzentration an Aromaten eine sinkende Mutagenität ihrer Partikelextrakte.

5 Zusammenfassung / Schlussfolgerungen

Im Rahmen des hier vorgestellten Forschungsprojektes wurden die Emissionen von vier verschiedenen Dieselkraftstoffen in dieselmotorischer Verbrennung untersucht. Dabei handelte es sich um Biodiesel (RME), schwedischen Dieselkraftstoff (MK1), einen schwefelarmen Dieselkraftstoff mit abgesenkter Siedelinie (DK 05) und herkömmlichen Dieselkraftstoff gemäß DIN EN590 (DK).

Die Versuche wurden mit einem modernen direkteinspritzenden Motor des Typs Mercedes Benz (OM 904 LA) durchgeführt, der im 13-Stufen-Test (ECE-R49) betrieben wurde. Allerdings musste aufgrund der aufwendigen Abgasanalysen auf die Einhaltung der zeitlichen Vorgaben des 13-Stufen-Tests verzichtet werden, um in manchen Betriebspunkten Probenahmezeiten von bis zu 60 Minuten realisieren zu können.

Ziel der Untersuchungen war es, Aussagen zum Emissionsverhalten verschiedener Kraftstoffe zu gewinnen. Darüber hinaus sollten Angaben aus der schwedischen Chalmers Universität Göteborg überprüft werden, nach denen Biodiesel gegenüber schwedischem Dieselkraftstoff MK1 zu erheblichen Emissionsnachteilen insbesondere bei Benzol und Ozonvorläufersubstanzen führen soll.

Zu diesem Zweck wurde ein umfangreiches Messprogramm durchgeführt, bei dem folgende Komponenten und Wirkungen Berücksichtigung fanden:

- Kohlenmonoxid (CO),
- Gesamtkohlenwasserstoffe (HC),
- Stickoxide (NO_x),
- Partikelmasse (PM),
- organisch lösliche und unlösliche Partikelfraktion,
- Partikelanzahlverteilung,
- Aromaten,
- Alkene und Ethin,
- Aldehyde und Ketone,
- Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion.

Bei den ersten vier aufgelisteten Emissionen handelt es sich um sogenannte limitierte Abgasbestandteile, für die ein gesetzlicher Grenzwert festgelegt ist. Alle vier Kraftstoffe konnten diese Werte zum Teil sehr deutlich unterschreiten.

Im Einzelnen ergaben sich für den 13-Stufen-Test folgende Ergebnisse:

- RME führte bei den CO-Emissionen zu einer deutlichen Absenkung gegenüber DK. MK1 verursachte keine erkennbare Veränderung und DK05 führte zu einem sehr leichten Anstieg von CO.
- Auch bei den HC bewirkte RME eine deutliche Emissionsminderung versus DK, wobei auch DK05 und MK1 zu einer Absenkung beitrugen, die jedoch deutlich kleiner ausfiel.
- Bei den NO_x-Emissionen zeigte RME einen geringfügigen Anstieg gegenüber DK. MK1 und DK05 führten hingegen zu leichten Absenkungen.
- RME und MK1 verminderten gegenüber DK die PM-Emissionen in gleichem Maße. Bei DK05 fiel die Absenkung etwas geringer, aber dennoch signifikant aus.
- Die Partikelanzahlverteilungen für elektrische Mobilitätsdurchmesser im Bereich von 7 bis 300 nm fielen etwas differenzierter aus als die bislang vorgestellten Ergebnisse. Während MK1 und DK einen annähernd gleichen Verlauf im Bereich der feinen Partikel (> 100 nm) annahmen, führte MK1 im ultrafeinen Bereich (< 100 nm) zu einer leichten Absenkung gegenüber DK. Dagegen wurden bei RME im Bereich bis 80 nm deutlich mehr Partikeln festgestellt. Oberhalb von etwa 80 nm zeigte RME gegenüber allen anderen Kraftstoffen erhebliche Vorteile in Form einer deutlichen Minderung. Es war im Projektrahmen nicht möglich, die Zusammensetzung der ultrafeinen Partikeln festzustellen. Besonders bei RME kann aufgrund der hohen Siedelage nicht ausgeschlossen werden, dass es sich in diesem Bereich auch um unverbrannten Kraftstoff handeln könnte. Demgegenüber emittierte DK05 über den gesamten Messbereich mit Abstand die meisten Partikel.
- Bei den Aromatenemissionen führte RME gegenüber allen anderen Kraftstoffen zu der im gesamten Vorhaben am deutlichsten ausgeprägten Emissionsminderung. Bei RME waren die Emissionen so gering, dass lediglich die Hauptkomponente Benzol sicher detektiert werden konnte. O-Xylol, m-Xylol, Ethylbenzol und Toluol waren nur bei den mineralischen Dieselmotoren analysierbar. MK1 und DK05 trugen gegenüber DK zu einer leichten Absenkung bei.
- Während RME gegenüber DK weniger Ethen, Propen und Ethin emittierte, führten MK1 und DK05 zu einem sehr erheblichen Emissionsanstieg.
- Bei Aldehyden und Ketonen konnten RME und DK05 versus DK zur deutlichen Absenkung der Emissionen beitragen. MK1 führte hingegen zu einem leichten Anstieg.
- Während der Anteil von organisch löslicher zu organisch unlöslicher Partikelmasse bei den mineralischen Kraftstoffen in etwa bei eins zu zwei lag, kehrte sich dieses Verhältnis

für RME um. Darüber hinaus führte der Einsatz von RME gegenüber DK zu einer Absenkung der PM-Emissionen (s.o.) und gegenüber allen anderen Kraftstoffen zu einer erheblichen Minderung der organisch unlöslichen Partikelbestandteile, die für unspezifische Entzündungsreaktionen im Atemtrakt des Menschen verantwortlich gemacht werden. Im Gegensatz zur organisch löslichen Partikelfraktion wurden mit den unlöslichen Anteilen keine weitergehenden gentoxikologischen Untersuchungen durchgeführt.

- Die Untersuchungen zur Mutagenität der organisch löslichen Partikelphase führten im Ames-Test beim Teststamm TA 98 mit und ohne S9-Aktivierung zu sehr klaren Vorteilen von RME gegenüber allen mineralischen Dieselmotorkraftstoffen. Aber auch MK1 trug gegenüber DK noch zu einer deutlichen, jedoch nicht so starken Minderung bei. Etwas schwächer, aber noch gut erkennbar fiel diese Tendenz bei DK05 aus. Im Einzelnen konnte ein Anstieg der Mutationen vor allem bei hohen Drehzahlen (Nennzahl) festgestellt werden, der sich jedoch unterschiedlich stark bemerkbar machte. Des Weiteren sank in der vorliegenden Untersuchung mit sinkendem Schwefelgehalt auch das mutagene Potenzial.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der hier dargestellten Versuchsreihe, dass die Kraftstoffqualität einen erheblichen Einfluss auf die Emissionen und die mutagenen Wirkungen hat. Daher ist die systematische Kraftstoffforschung ein geeignetes Instrument, um die motorische Verbrennung zu optimieren.

Ein weiteres Ergebnis der Untersuchungen ist die erstmalige experimentelle Widerlegung einer Behauptung aus der Chalmers Universität Göteborg, nach der Biodiesel im Vergleich zu MK1 zu erheblichen Umweltbelastungen bei den nicht limitierten Abgaskomponenten führe. In unseren Untersuchungen konnte bei RME im Vergleich zu schwedischem Dieselmotorkraftstoff MK1 eine sehr deutliche Absenkung von Alkenen, Aldehyden und Benzol festgestellt werden. Dieser Trend wurde auch im Vergleich zu DK und (mit Ausnahme der Aldehyde) zu DK05 bestätigt.

Meist führte RME zu deutlichen Emissions- oder Mutationsvorteilen gegenüber DK, denen aber leichte Anstiege der NO_x-Emissionen und ein stark erhöhter Ausstoß von ultrafeinen Partikeln gegenüber steht. Bei den ultrafeinen Partikeln könnte es sich jedoch teilweise um unverbrannten Kraftstoff ohne Kohlenstoffkern handeln. Diese Fragestellung bedarf einer dringenden Klärung, um die Bewertung von RME gegenüber konventionellem DK oder auch neuen Kraftstoffen insbesondere mit Blick auf die Luftreinhaltung auf eine breitere Basis stellen zu können.

6 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
- Ahlulk P, Ntziachristos L, Keskinen J, Viotanan A (1998) Real time measurements of diesel particle size distribution with an electrical low pressure impactor. SAE-Paper 980410
- Amann C, Siegl D (1982) Diesel particulates – what they are and why. *Journal of Aerosol Science and Technology* 1, 73 – 101
- Ames B N, McCann J, Yamasaki E (1975) Method for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. *Mutation Res.* 31, 347 – 364
- Association of European Automobile Manufacturers (ACEA) (2002) ACEA programme on emissions of fine particles from passenger cars [2]. Report [online] unter <http://www.acea.be>
- Baumbach G (1993) *Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen – Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Bagley S T, Gratz L G, Johnson J H, McDonald J F (1998) Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environmental Science and Technology* 32, 1183 – 1191
- 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
- Bischof O, Horn H G (1999) Zwei Online-Messkonzepte zur physikalischen Charakterisierung ultrafeiner Partikel in Motorabgas am Beispiel von Dieselemissionen. *MTZ Motor-technische Zeitschrift* 60(4), 226 – 232
- Borenfreund E, Puerner J A (1984) A simple quantitative procedure using monolayer cultures for cytotoxicity assays. *Journal of Tissue Culture Methods* 9, 7 – 9
- von Borstel R, Georgi B, Bahadir M (1995) Größenselektive Probenahme von Dieselrußpartikeln und die Bestimmung der angelagerten PAH. *Staub-Reinhalt. der Luft* 55, 199 – 203
- Brüske-Hohlfeld I, Möhner M, Ahrens W, Pohlabein H, Heinrich J, Kreuzer M, Jöckel K H, Wichmann H E (1999) Lung cancer risk in male workers occupational exposed to diesel motor emissions in Germany. *American Journal of Industrial Medicine* 36, 405 – 414
- Bünger J, Krahl J, Franke H U, Munack A, Hallier E (1998a) Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutation Research* 415, 13 – 23
- Bünger J, Krahl J, Prieger K, Hackbarth U, Baum K, Franke H-U, Tschöke H, Munack A, Hallier E (1998b) Mutagenität und Toxizität der Abgase bei Einsatz von Biodiesel. *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft* 190, 151 – 156
- Bünger J (2000) Persönliche Information. Zentrum für Arbeits- und Sozialmedizin, Universität Göttingen

- Bünger J, Müller M M, Krahl J, Baum K, Weigel A, Hallier E, Schulz T G (2000a) Mutagenicity of diesel engine particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15, 391 – 397
- Bünger J, Krahl J, Baum K, Schröder O, Müller M, Westphal P, Ruhnau P, Schulz T G, Hallier E (2000b) Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. *Arch Toxicol* 74, 490-498
- Bundesarbeitsblatt (BArbBl.) (1996) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 554): Dieselmotoremissionen (DME), Nr. 3, 69 – 77; geändert durch BArbBl. (1997) Nr. 4, 44 – 45 und BArbBl. (1998) Nr. 5, 58 - 63
- Carlus T, Dorfer F, Schindler W, Reischel G P (1999) Measurement and analysis of particulate emissions. Tagungsband VDA-Technical Congress 1999, Frankfurt a. M., 337 – 351
- Carraro E, Locatelli A L, Ferrero C, Fea E, Gilli G (1997) Biological activity of particle exhaust emissions from light-duty diesel engines. *J Environ Pathol Toxicol Oncol* 16, 101 – 109
- Carter W P L, Bufalini J J (1991) Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. EPA-Bericht 600/3-91/050
- Carter W P L (2000) [online] unter <http://www.cert.ucr.edu/~carter/absts.htm>
- Clark C R, Vigil C L (1980) Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicology and Applied Pharmacology* 56, 100 – 115
- Clark C R, Dutcher J S, Brooks A L, McClellan R O, Marshall W F, Naman T M (1982a) Mutagenicity of diesel exhaust particle extracts: Influence of driving cycle and environmental temperature. *Fundam Appl Toxicol* 2, 153 – 157
- Clark C R, Henderson T R, Royer R E, Brooks A L, McClellan R O, Marshall W F, Naman T M (1982b) Mutagenicity of diesel exhaust particle extracts: Influence of fuel composition in two diesel engines. *Fundam Appl Toxicol* 2, 38 – 43
- 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
- Crebelli R, Conti L, Crochi B, Carere A, Bertoli C, Del Giacomo N (1995) The effect of fuel composition on the mutagenicity of diesel engine exhaust. *Mutat Res* 346, 167 – 172
- Dec J E (1997) Conceptual model of DI diesel combustion based on laser-sheet imaging. SAE-Paper 970873
- 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
- Eggenberger U, Forss A-M, Bach C, Burtscher H, Paul A (1994) Partikelcharakterisierung in Verbrennungsabgasen. *Chimia* 48, 232 – 239
- EPA (1998) Health assessment document for diesel emissions: SAB Review draft. EPA/8-90/057C. Office of Research and Development, Washington, DC, USA
- Finch G L, Hobbs C H, Blair L F, Barr E B, Hahn F F, Jaramillo R J, Kubatko J E, March T H, White R K, Krone J R, Menache M G, Nikula K J, Mauderly J L, Van Gerpen J,

- Merceica M D, Zielinska B, Stankowski L, Burling K, Howell S (2002) Effects of sub-chronic inhalation exposure of rats to emissions from a diesel engine burning soybean oil-derived biodiesel fuel. *Inhal Toxicol* 14, 1017 – 1048
- Garshick E, Schenker M B, Munoz A, Segal M, Smith T J, Woskie S R, Hammond S K, Speizer F E (1988) A retrospective cohort study of lung cancer and diesel exhaust exposure in railroad workers. *American Review of Respiratory Diseases* 137, 820 – 825
- Gorse R A, Benson J D, Burns K R, Hochhauser A M, Koehl W J, Painter L J, Reuter R M, Rippon B H (1991) Toxic air pollutant vehicle exhaust emissions with reformulated gasolines. SAE-Paper 912324
- Gustavsson P, Plato N, Lidstrom E B, Hogstedt C (1990) Lung cancer and exposure to diesel exhaust among bus garage workers. *Scandinavian Journal of Work and Environmental Health* 16, 348 – 354
- Hall D E, Stradling R J, Zemroch P J, Rickeard D J, Mann N, Heinze P, Martini G, Hagemann R, Rantanen L, Szendefi J (2000) Measurement of the number and size distribution of particle emissions from heavy duty engines. SAE Technical Paper Series 2000-01-2000, SP-1552: 49 – 59
- Hardenberg H (1975) Untersuchungen über den Einfluß der Verbrennungsluft – Zusammensetzung auf die Rußbildung in Dieselmotoren. Dissertation Technische Universität Wien
- Health Effects Institute (1995) Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA, 294 Seiten
- Health Effects Institute (1999) Diesel emissions and lung cancer: Epidemiology and quantitative risk assessment. Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA
- Heinrich G, Prescher K, Finsterwalder G (1982) Spektrometrisches Meßverfahren zur Untersuchung der Rußentwicklung im Dieselmotor. *Automobiltechn. Zeitschrift* 84 (2), 85 – 90
- 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
- Heinrich U (1998) Feine und Ultrafeine Partikel. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 58, 377 – 378
- Henschler D (1994) Persönliche Mitteilung. Universität Würzburg
- Hildemann L M, Markowski G R, Jones M C, Cass G R (1991) Submicrometer aerosol mass distributions of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks, and meat-cooking operations. *Journal of Aerosol Science and Technology* 18, 290 – 304
- Hinds C W (1982) *Aerosol technology*. John Wiley & Sons New York, Toronto, Singapore
- Houben L, Lepperhoff G (1990) Untersuchungen zur Rußbildung während der dieselmotorischen Verbrennung. *Supplement Motortechn. Zeitschrift* 51, Anhang im Jahresband S. XI – XVI
- Hühn W (1970) Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten ihrer Verminderung. *Motortechn. Zeitschrift* 31(3), 109
- Huisingh J, Bradow R, Jungers R, Claxton L, Zweidinger R, Tejada S Bumgarner J, Duffield F, Waters M (1978) Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions. In: 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

- IARC (1989) Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline exhausts and some nitroarenes. IARC Monographs, Vol. 46
- Informationsschrift Umweltpolitik (1992) Auswirkungen der Luftverunreinigungen auf die menschliche Gesundheit. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- 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, Elsevier, Amsterdam, 329 – 348
- 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, Schürmann D, Lies K-H, Schulze J, Winneke H, Kuhler M, Kraft J, Hartung A, Postulka A, Gring H, Schröter D (1988) Nicht limitierte Automobil-Abgas-komponenten, Volkswagen AG
- Klingenberg H, Lies K-H, Winneke H (1992) Dieselabgas – Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. VDI-Fortschrittberichte Reihe 12, Nr. 172, 1 – 21
- Krahl J, Vellguth G, Bahadir M (1992) Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselkraftstoff. Landbauforschung Völkenrode 42(4):247-254
- Krahl J (1993) Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsöl im Vergleich zu Dieselkraftstoff. VDI-Fortschrittberichte, Reihe 15, Nr. 110, Düsseldorf, VDI-Verlag
- Krahl J, Hackbarth U, Jeberien H E, Neunert M, Prieger K, Schütt C, Schröder O (1998a) Schaffung von Voraussetzungen zur vergleichenden Abschätzung der Ozonbildungspotentiale von Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester. Abschlußbericht; Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 221 Seiten
- Krahl J, Büniger J, Munack A (1998b) Biodiesel exhaust emissions and determination of their environmental and health effects; in: Plant oils as fuels: present state of science and future developments; hrsg. v. Martini N, Schell J; Springer, Berlin 1998, 104 – 122
- Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien H E, Schütt C, Schröder O, Walter N (2000) Systematische Untersuchungen zur Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen im Abgas von Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester. Abschlußbericht; Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 117 Seiten
- Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien H-E, Munack A, Schütt C, Schröder O, Walter N, Büniger J, Müller M M, Weigel A (2001) Gaseous Compounds, Ozone Precursors, Particle Number and Particle Size Distributions, and Mutagenic Effects Due to Biodiesel. Transactions of the ASAE 44(2), 179 – 191

- Krahl J (2002) Rapsölmethylester in dieselmotorischer Verbrennung -Emissionen, Umwelteffekte, Optimierungspotenziale-. Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 233
- Länderausschuss für Immissionsschutz (1992) Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Lake T, Bending R G, Williams G P, Beanmont A J, Waburton A, Andersson J (1999) Entwicklung einer Regel- und Abgasnachbehandlungssysteme für einen GDI-Motor. MTZ Motortechn. 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
- Lepperhoff G, Hühwohl G, Lüers-Jongen B, Hammerle R H (1994) Methods to analyse non-regulated emissions from diesel engines. SAE-Paper 941952
- 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
- Lüders H, Krüger M, Stommel P, Lüers B (1998) The role of sampling conditions in particle size distribution measurements. SAE-Paper 981374
- MAK-Liste (1997) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 33: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Mangelsdorf I, Aufderheide M, Boehncke A, Melber C, Rosner G, Höpfner U, Borken J, Patyk A, Pott F, Roller M, Schneider K, Voß J U (1999) Durchführung eines Risikovergleichs zwischen Dieselmotoremissionen und Ottomotoremissionen hinsichtlich ihrer kanzerogenen und nicht-kanzerogenen Wirkungen. *Berichte des Umweltbundesamtes* 2/99, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Maricq M M, Chase R E, Podsiadlik D H, Vogt R (1999) Vehicle Exhaust Particle Size Distributions: A Comparison Of Tailpipe And Dilution Tunnel Measurements. SAE Technical Paper Series, 1999-01-1461, 12 Seiten
- 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
- Mattes P, Rimmels W, Sudmanns H (1999) Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor. MTZ Motortechn. 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 Dieselemission im Tunnelbau. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 58 (1/2), 26 – 32
- Metz N, Resch G, Schönberger K, Steinparzer F (2000) Größenverteilung und Charakterisierung der Rußpartikel moderner Dieselmotoren. MTZ Motortechnische Zeitschrift 61(1), 24 – 30

- Meurer S (1966) Der Wandel in der Vorstellung vom Ablauf der Gemischbildung und Verbrennung im Dieselmotor. *Motortechn. Zeitschrift* 27(4), 131 – 139
- Moser F X (2000) Dieselmotoren mit Hochdruckeinspritzung: Eine Gesundheitsgefahr? *MTZ Motortechn. Zeitschrift* 61(1), 32
- National Research Council (1982) Formaldehyde: an assessment of its health effects. Washington, National Academy of Sciences
- 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
- Nold A, Bochmann (1999) Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft* 59, 289 - 298
- OFFICE OF HEALTH AND ENVIRONMENTAL ASSESSMENT (1990) Health assessment document for acrolein, EPA/600/8-86/014 F
- Pedersen J R, Ingemarsson A, Olsson J O (1999) Oxidation of Rapeseed Oil, Rapeseed Methyl Ester (RME) and Diesel Fuel Studied with GC/MS. *Chemosphere* 38 (11), 2467 – 2474
- 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 Car Medicine* 151, 669 – 674
- Pott F, Roller M (1997) Current data and questions of interest on the carcinogenicity of solid particles of diesel engine exhaust and other sources. *Zentralbl Hyg Umweltmed* 200, 223 – 280
- Prescher K, Stieper K, Groth K, Stanev A, Lange J, Berndt S (1997) Die Aldehydemission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffqualität. *MTZ Motortechn. Zeitschrift* 58 (6), 318 – 325
- Rasmussen R E (1990) Effect of fuel properties on mutagenic activity in extracts of heavy-duty diesel exhaust particulate. *J Air Waste Manage Assoc* 40, 1391 – 1396
- Säverin R, Bräunlich A, Dahmann D, Enderlein G, Heuchert G (1999) Diesel exhaust and lung cancer mortality in potash mining. *American Journal of Industrial Medicine* 36, 415 – 422
- 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
- Schäfer A, Naber D, Gairing M (1998) Biodiesel als alternativer Kraftstoff für Mercedes-Benz-Dieselmotoren. *Mineralöltechnik* 43
- Scheepers P T J, Bos R P (1992) Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 64, 163 – 177
- Schröder O, Krahl J, Munack A, Büniger J (1999) Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. *Gasoline Direct Injection and Diesel Aftertreatment - SP-1476*; hrsg. v. Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA, 89 – 99

- Seaton A, MacNee W, Donaldson K, Godden D (1995) Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345, 176 – 178
- Sharp C (1998) Characterization of biodiesel exhaust emissions for EPA 211(b). Southwest Research Institute, San Antonio, USA, [online] unter <http://www.biodiesel.org/reports/GEN-156.pdf>
- Shi J P, Harrison R M (1999) Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Environmental Science Technology* 33, 3730 – 3736
- Siak J S, Chan T L, Lee P S (1981) Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environment International* 5, 243 – 248
- Sjögren M, Li H, Banner C, Rafter J, Westerholm R, Rannug U (1996) Influence of physical and chemical characteristics of diesel fuels and exhaust emissions on biological effects of particle extracts: A multivariate statistical analysis of ten diesel fuels. *Chem Res Toxicol* 9, 197 – 207
- Spallek M (1999) The effect of exhaust emissions on human beings – a never-ending story? Tagungsband VDA – Technical Congress 1999, Frankfurt a. M., 201 – 209
- Steenland N K, Silverman D T, Hornung R W (1990) Case-control study of lung cancer and truck driving in the teamster union. *American Journal of Public Health* 80, 670 – 674
- Tschöke H (2000) Dieselmotoren mit Hochdruckeinspritzung: Eine Gesundheitsgefahr? *MTZ Motortechn. Zeitschrift* 61 (1), 32
- Ulfvarson U, Alexandersson R, Aringer L, Svensson E, Hedenstierna G, Hogstedt C, Holmberg B, Rosen G, Sorsa M (1987) Effects of exposure to vehicle exhaust on health. *Scandinavian Journal of Work and Environmental Health* 13, 505 – 512
- Wachter F, Cartellieri W P (1987) Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW-Dieselmotoren. 8. Int. Wiener Motorensymposium 1987, VDI-Bericht Nr.86, VDI-Verlag Düsseldorf, 206 – 239
- Warnatz J, Maas U, Dibble R W (2001) Verbrennung – Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstofferkennung. 3.Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- WHO (1992) Working group on acrolein. *Environmental Health Criteria* 127, 111 Seiten
- WHO (1996) Diesel fuel and exhaust emissions: International program on chemical safety. World Health Organisation, Genf, CH
- Wichmann H E (2002) Dieselruß und andere Feinstäube – Umweltproblem Nr. 1? Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 62, 1 – 2
- 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
- Wurst F, Boos R, Prey R, Scheidl K, Wörgetter M (1990) Emissionen beim Einsatz von Rapsölmethylester an einem Prüfstandsmotor. *Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik*, Heft 22, Wieselburg

7 Anhang

7.1 Kraftstoffanalysen

Tabelle 7-1: Schwedischer Dieselkraftstoff (MK1) nach SS 15 54 35

| Eigenschaft | | Resultat | Grenzwert gemäß SS 15 54 35 |
|--------------------------|----------------------|-----------------|--|
| Dichte (15°C) | [g/mL] | 0,8132 | 0,805-0,820 |
| kin. Viskosität (40°C) | [mm ² /s] | 1,9023 | min. 1,7 |
| C.F.P.P. | [°C] | <-37 | max. -32 |
| Schwefelgehalt | [mg/kg] | <5 | max. 10 |
| Aschegehalt | [Gew.-%] | <0,01 | max. 0,01 |
| Wassergehalt | [mg/kg] | 29 | max. 100 |
| Aromatengehalt | [Vol.-%] | 4,8* | max. 5 |
| Monoaromaten | [Gew.-%] | 5,2 | - |
| Diaromaten | [Gew.-%] | <0,1 | - |
| Tri- und höhere Aromaten | [Gew.-%] | <0,1 | - |
| Polyaromaten | [Gew.-%] | <0,1 | - |
| Polyaromaten | [Vol.-%] | n.b. | max. 0,02 |

*: Es handelt sich um einen Umrechnungswert aus dem in Gewichtsprozent ermittelten Analysenergebnis (Monoaromaten: 5,2 Gew.-%).

n.b.: nicht bestimmt

Tabelle 7-2: Biodiesel (RME) nach E DIN 51606

| Eigenschaft | | Resultat | Grenzwert gemäß E DIN 51606 |
|------------------------|----------------------|-----------------|--|
| Dichte (15°C) | [g/mL] | 0,883 | 0,875-0,900 |
| kin. Viskosität (40°C) | [mm ² /s] | 4,5 | 3,5-5,0 |
| C.F.P.P. | [°C] | -20 | max. -20 |
| Schwefelgehalt | [mg/kg] | <10 | max. 100 |
| Aschegehalt | [Gew.-%] | <0,01 | max. 0,03 |
| Wassergehalt | [mg/kg] | 180 | max. 300 |
| Flammpunkt | [°C] | >150 | min. 110 |
| Cetanzahl | [-] | >55 | min. 49 |
| Koksrückstand | [Gew.-%] | <0,05 | max. 0,05 |
| Gesamtverschmutzung | [mg/kg] | <20 | max. 20 |
| Kupfer-Korrosion | [-] | 1 | max. 1 |
| Oxidationsstabilität | [h] | 9,95 | - |
| Neutralisationszahl | [mg KOH/g] | 0,145 | max. 0,5 |
| Methanol | [Gew.-%] | <0,3 | max. 0,3 |
| Monoglyceride | [Gew.-%] | <0,8 | max. 0,8 |
| Diglyceride | [Gew.-%] | <0,4 | max. 0,4 |
| Triglyceride | [Gew.-%] | <0,4 | max. 0,4 |
| freies Glycerin | [Gew.-%] | <0,02 | max. 0,02 |
| Gesamtglycerin | [Gew.-%] | 0,13 | max. 0,25 |
| Iodzahl | [-] | 110 | max. 115 |
| Phosphorgehalt | [mg/kg] | <1 | max. 10 |
| Alkaligehalt | [mg/kg] | <5 | max. 5 |

Tabelle 7-3: Dieselmkraftstoff (DK) nach DIN EN 590

| Eigenschaft | | Resultat | Grenzwert gemäß DIN EN 590 |
|-------------------------|----------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Dichte (15°C) | [kg/m ³] | 825,1 | 820-845 |
| kin. Viskosität (40°C) | [mm ² /s] | 2,373 | 2,00-4,50 |
| C.F.P.P. | [°C] | -27 | max. -22 |
| Schwefelgehalt | [mg/kg] | 41 | max. 50 |
| Aschegehalt | [Gew.-%] | <0,001 | max. 0,01 |
| Wassergehalt | [mg/kg] | 20 | max. 200 |
| Polyaromatengehalt | [Gew.-%] | 4,9 | max. 11 |
| Flammpunkt | [°C] | 62,5 | min. 59 |
| Cetanzahl | [-] | 53,6 | min. 51,0 |
| Koksrückstand | [Gew.-%] | <0,05 | max. 0,30 |
| Gesamtverschmutzung | [mg/kg] | <20 | max. 24 |
| Kupfer-Korrosion | [-] | 1 | max. 1 |
| Oxidationsstabilität | [g/m ³] | <2,0 | max. 25 |
| Neutralisationszahl | [mg KOH/g] | <0,05 | max. 0,20 |
| Destillat bei 250°C | [Vol.-%] | 46,0 | max. 65 |
| Destillat bei 350°C | [Vol.-%] | 93,5 | min. 85 |
| Destillat bei 360°C | [Vol.-%] | 96,0 | - |
| 95% Punkt | [°C] | 356 | max. 360 |
| Cloudpoint | [°C] | -9 | max. -7 |
| Cetanindex | [-] | 52,9 | min. 46,0 |
| Schmierfähigkeit (60°C) | [µm] | 410 | max. 460 |
| pH-Wert | [-] | 6,8 | - |
| Geruch | [-] | normal | - |

Tabelle 7-4: Dieselkraftstoff (**DK05**) nach DIN EN 590

| Eigenschaft | | Resultat | Grenzwert gemäß DIN EN 590 |
|--------------------------|----------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Dichte (15°C) | [kg/m ³] | 827,1 | 820-845 |
| kin. Viskosität (40°C) | [mm ² /s] | 2,233 | 2,00-4,50 |
| C.F.P.P. | [°C] | -23 | max. -22 |
| Schwefelgehalt | [mg/kg] | <10 | max. 50 |
| Aschegehalt | [Gew.-%] | <0,001 | max. 0,01 |
| Wassergehalt | [mg/kg] | 65 | max. 200 |
| Aromatengehalt | [Gew.-%] | 22,7 | - |
| Polyaromaten | [Gew.-%] | 5,3 | max. 11 |
| Flammpunkt | [°C] | 73,0 | min. 59 |
| Cetanzahl | [-] | 65,1 | min. 51,0 |
| Koksrückstand | [Gew.-%] | 0,17 | max. 0,30 |
| Gesamtverschmutzung | [mg/kg] | 6 | max. 24 |
| Kupfer-Korrosion | [-] | 1 | max. 1 |
| Oxidationsstabilität | [g/m ³] | 2 | max. 25 |
| Cetanindex | [-] | 52,6 | min. 46,0 |
| Schmierfähigkeit | [µm] | 230 | max. 460 |
| Monoaromaten | [Gew.-%] | 17,4 | - |
| Diaromaten | [Gew.-%] | 3,6 | - |
| Tri- und höhere Aromaten | [Gew.-%] | 1,7 | - |

7.2 Limitierte Abgaskomponenten

7.2.1 Kohlenmonoxid (CO)

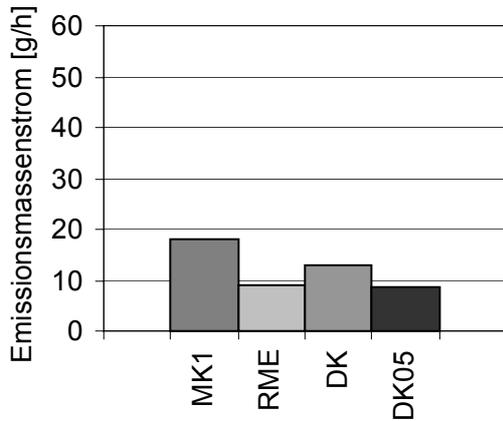


Abb. A.1: CO-Emissionsmassenstrom BP 1,7,13

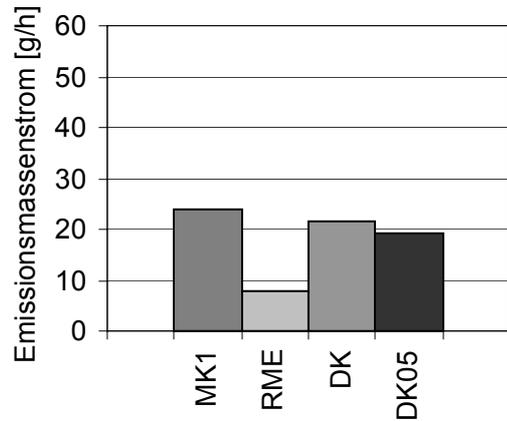


Abb. A.2: CO-Emissionsmassenstrom BP 2

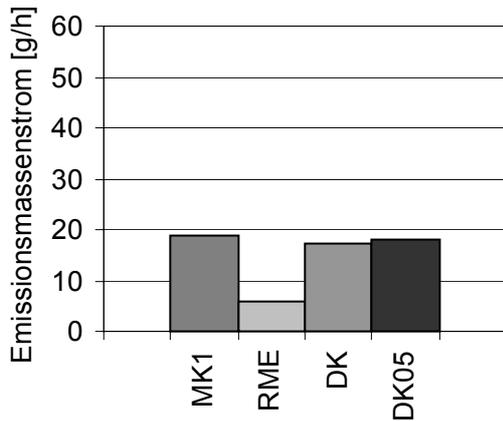


Abb. A.3: CO-Emissionsmassenstrom BP 3

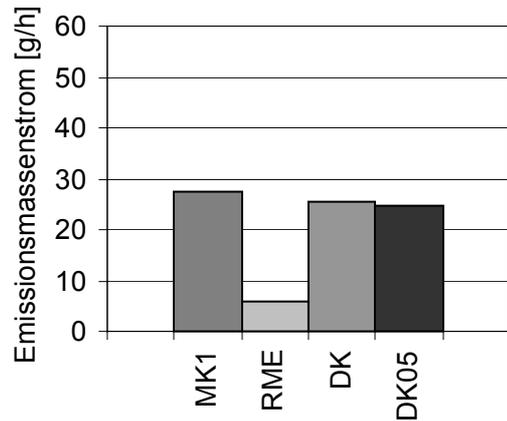


Abb. A.4: CO-Emissionsmassenstrom BP 4

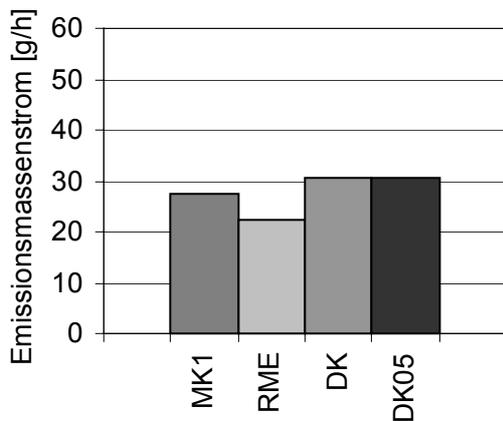


Abb. A.5: CO-Emissionsmassenstrom BP 5

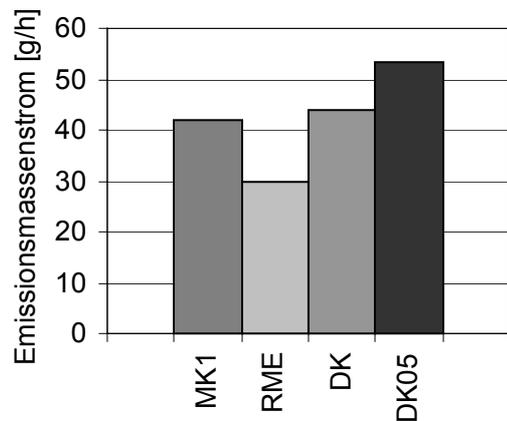


Abb. A.6: CO-Emissionsmassenstrom BP 6

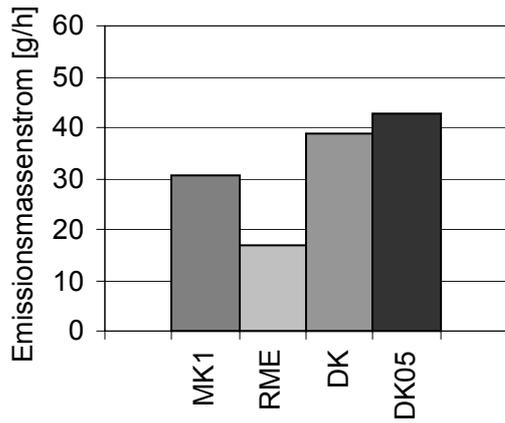


Abb. A.7: CO-Emissionsmassenstrom BP 8

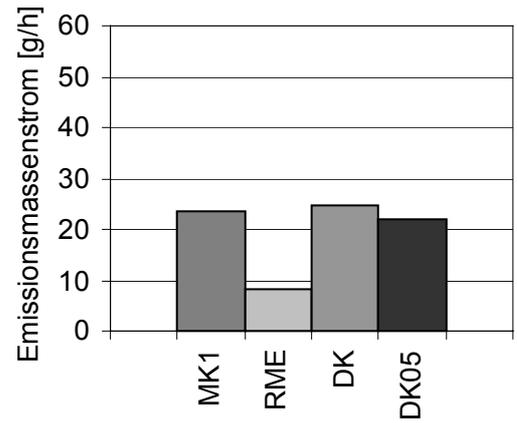


Abb. A.8: CO-Emissionsmassenstrom BP 9

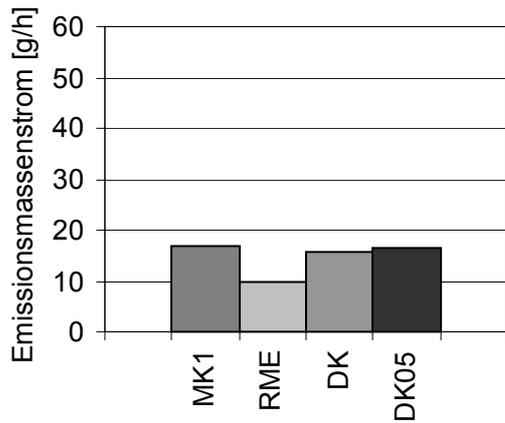


Abb. A.9: CO-Emissionsmassenstrom BP 10

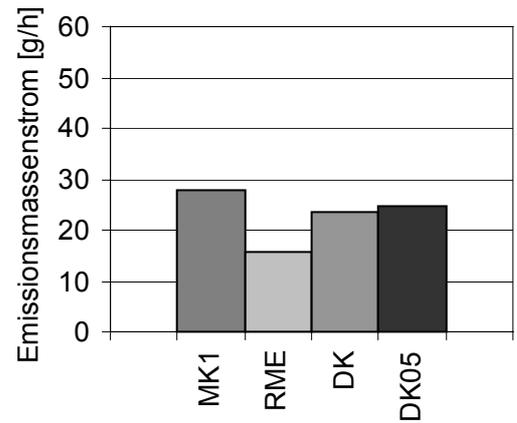


Abb. A-10: CO-Emissionsmassenstrom BP 11

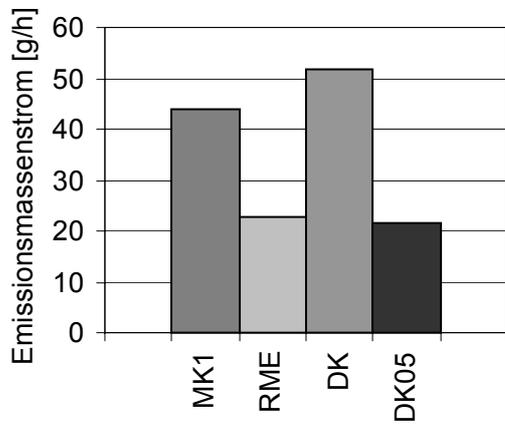


Abb. A-11: CO-Emissionsmassenstrom BP 12

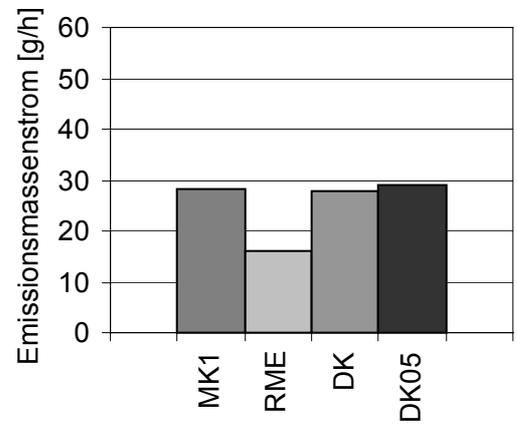


Abb. A-12: CO-Massenstrom 13-Stufen-Test

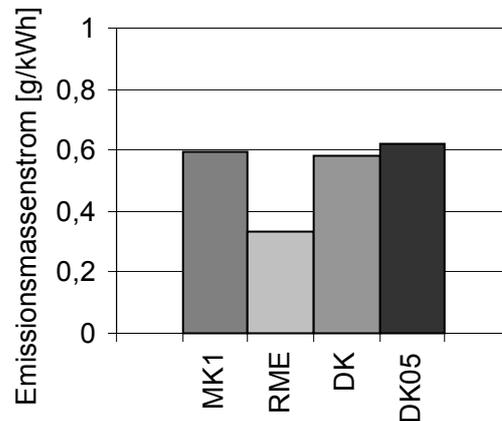


Abb. A-13: Spezifischer CO-Emissionsmassenstrom im 13-Stufen-Test

7.2.2 Kohlenwasserstoffe (HC)

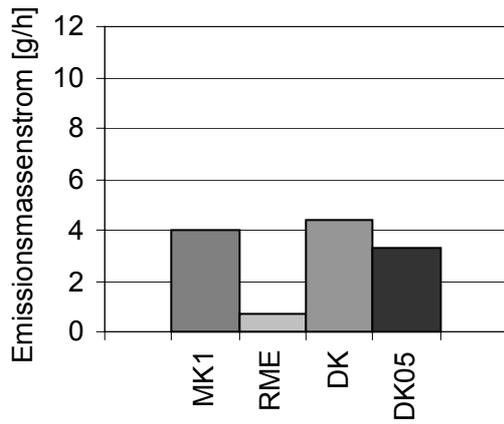


Abb. A-14: HC-Emissionsmassenstrom BP 1,7,13

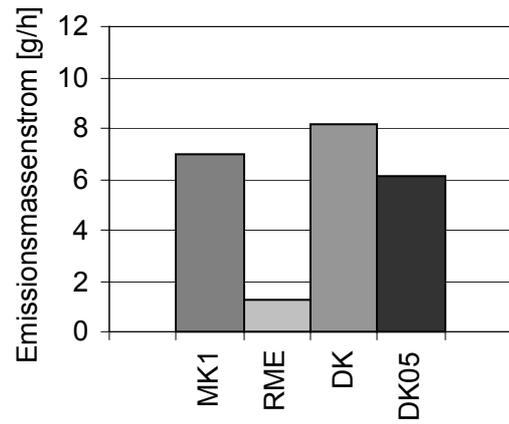


Abb. A-15: HC-Emissionsmassenstrom BP 2

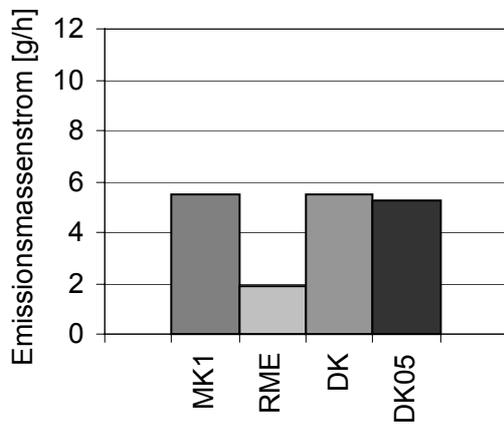


Abb. A-16: HC-Emissionsmassenstrom BP 3

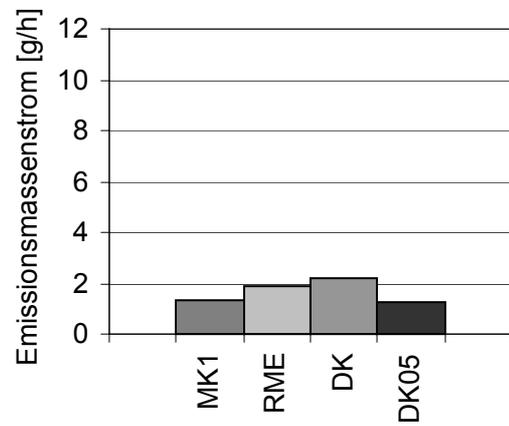


Abb. A-17: HC-Emissionsmassenstrom BP 4

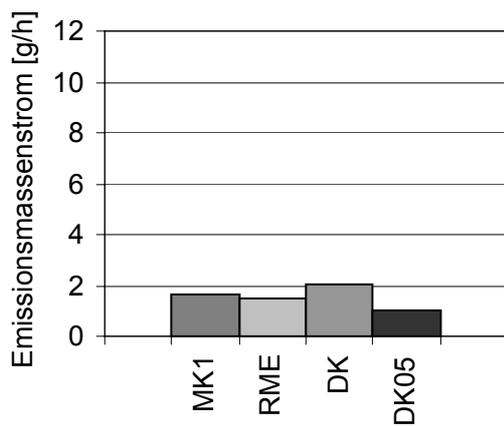


Abb. A-18: HC-Emissionsmassenstrom BP 5

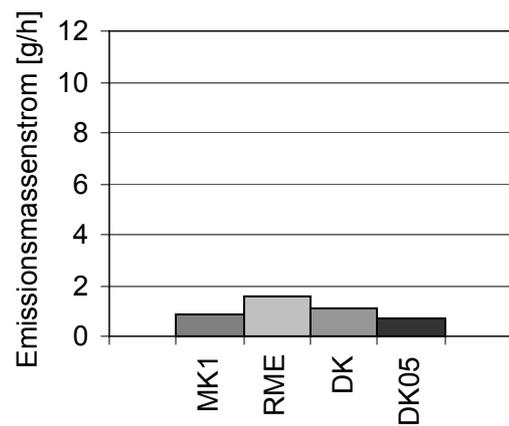


Abb. A-19: HC-Emissionsmassenstrom BP 6

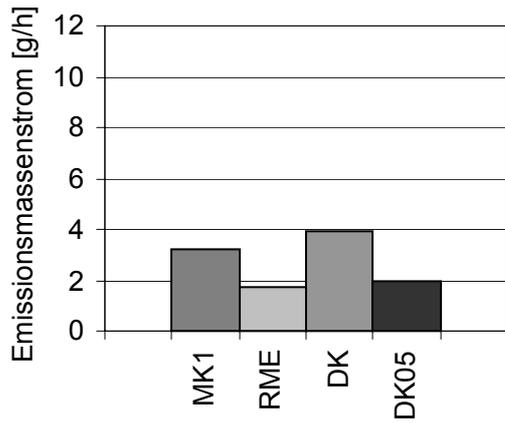


Abb. A-20: HC-Emissionsmassenstrom BP 8

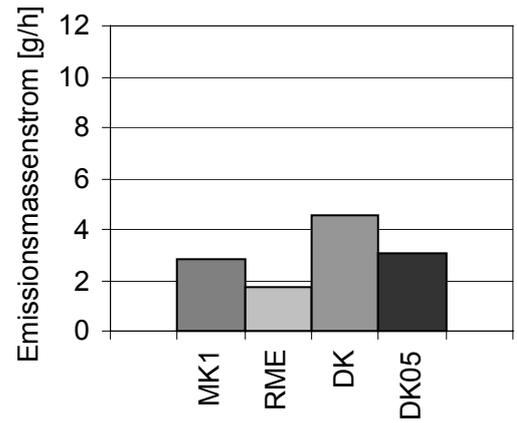


Abb. A-21: HC-Emissionsmassenstrom BP 9

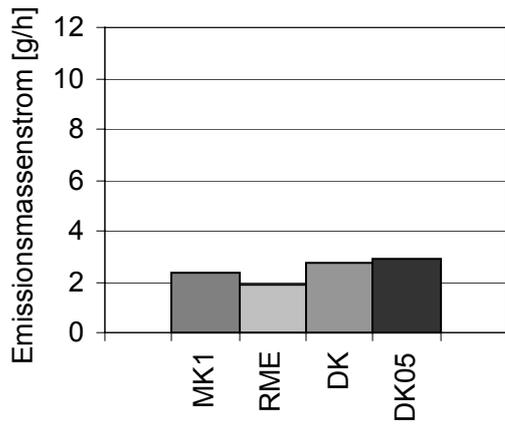


Abb. A-22: HC-Emissionsmassenstrom BP 10

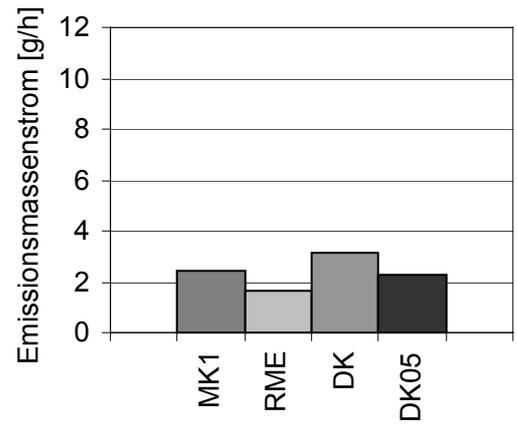


Abb. A-23: HC-Emissionsmassenstrom BP 11

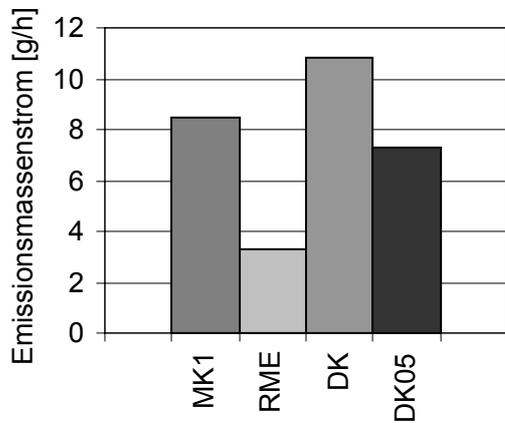


Abb. A-24: HC-Emissionsmassenstrom BP 12

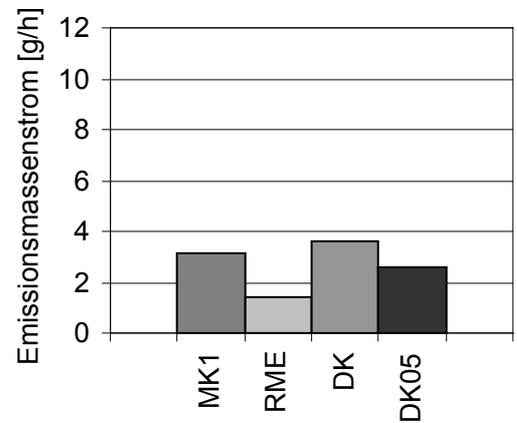


Abb. A-25: HC-Emissionsmassenstrom 13-Stufen-Test

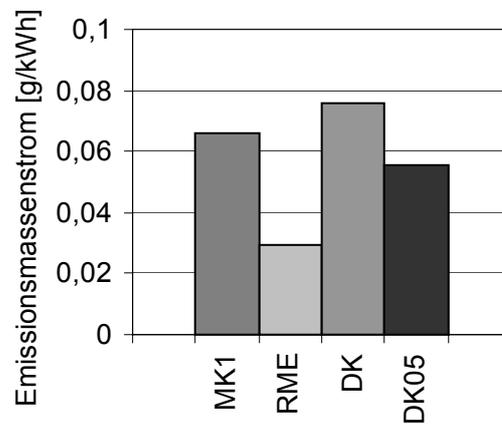


Abb. A-26: Spezifischer HC-Emissionsmassenstrom im 13-Stufen-Test

7.2.3 Stickoxide (NO_x)

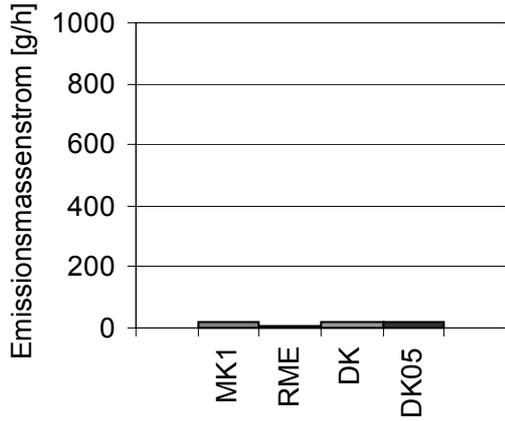


Abb. A-27: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 1,7,13

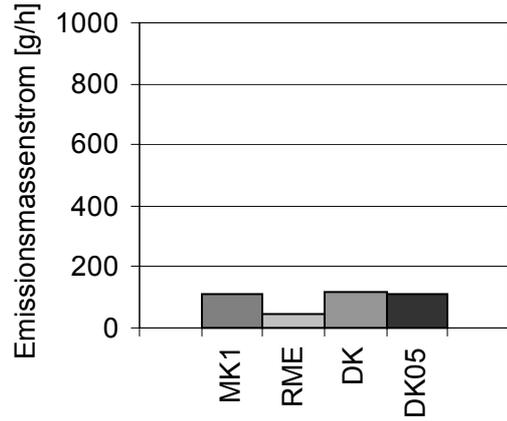


Abb. A-28: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 2

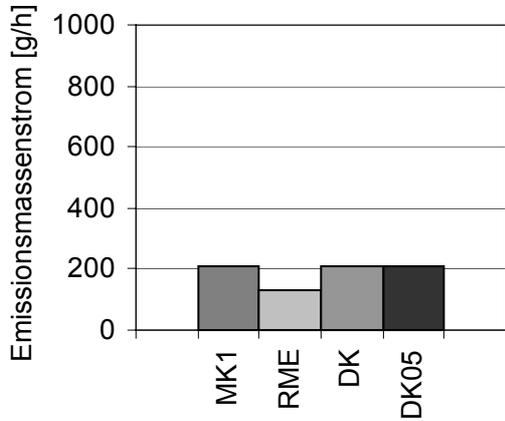


Abb. A-29: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 3

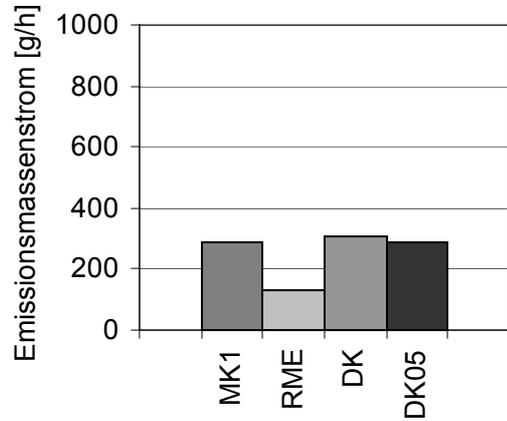


Abb. A-30: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 4

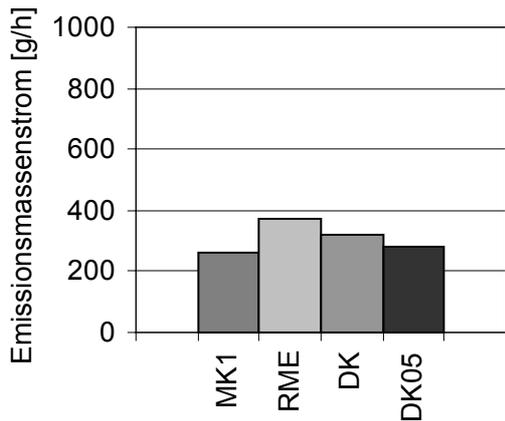


Abb. A-31: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 5

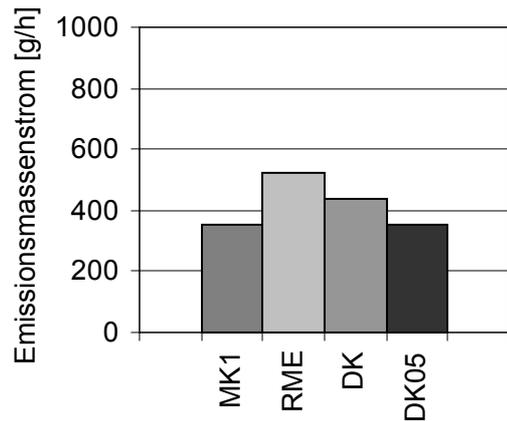


Abb. A-32: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 6

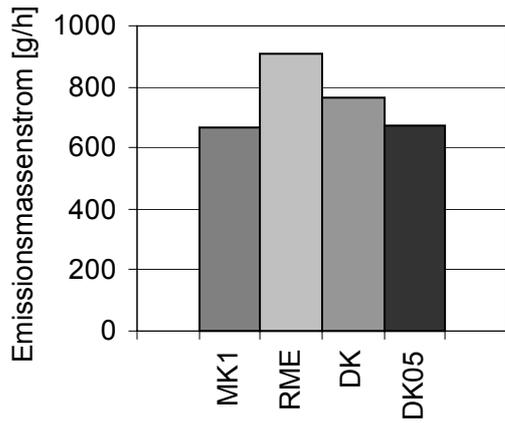


Abb. A-33: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 8

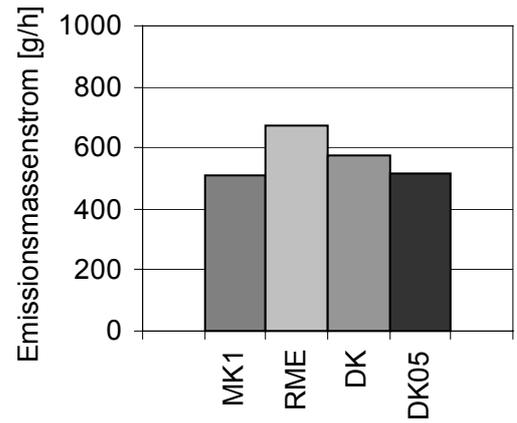


Abb. A-34: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 9

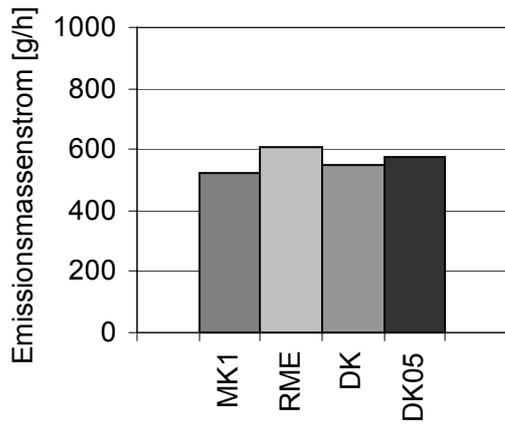


Abb. A-35: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 10

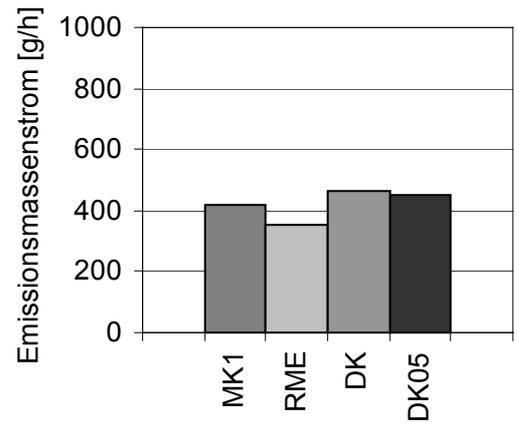


Abb. A-36: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 11

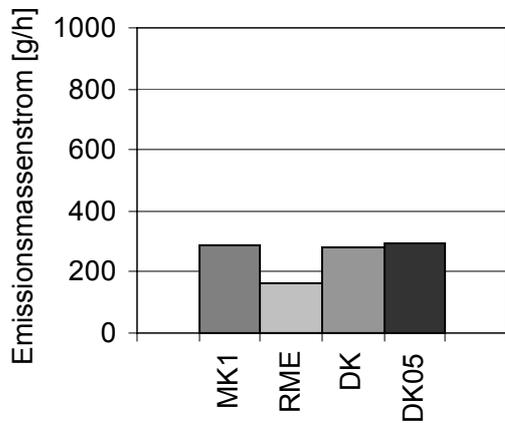


Abb. A-37: NO_x-Emissionsmassenstrom BP 12

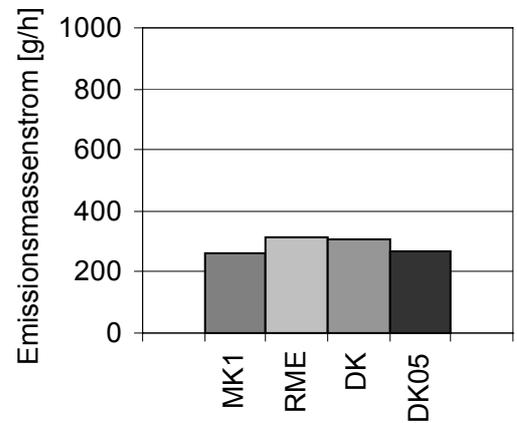


Abb. A-38: NO_x-Emissionsmassenstrom 13-Stufen-Test

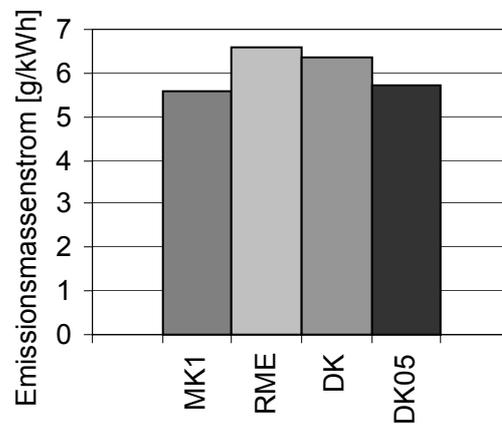


Abb. A-39: Spezifischer NO_x-Emissionsmassenstrom im 13-Stufen-Test

7.2.4 Partikelmassen (PM)

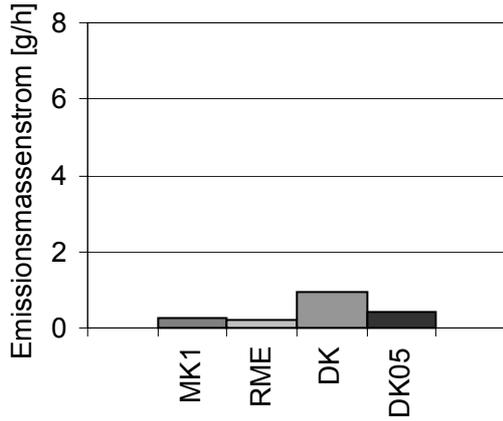


Abb. A-40: PM-Emissionsmassenstrom BP 1

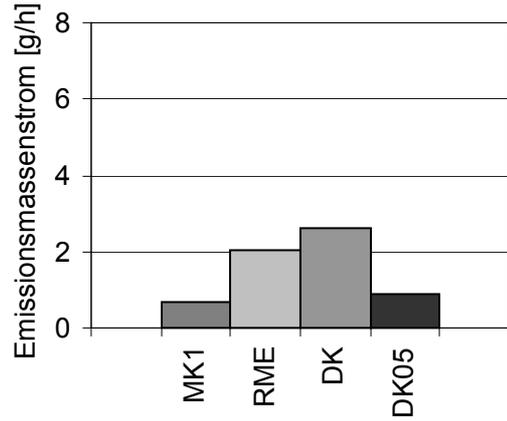


Abb. A-41: PM-Emissionsmassenstrom BP 2

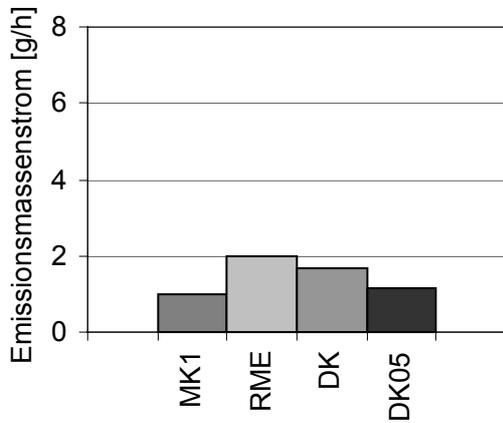


Abb. A-42: PM-Emissionsmassenstrom BP 3

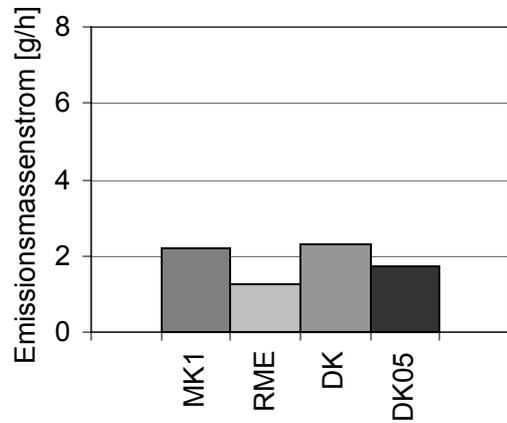


Abb. A-43: PM-Emissionsmassenstrom BP 4

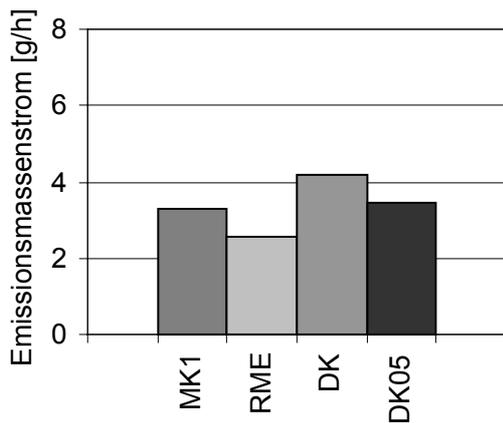


Abb. A-44: PM-Emissionsmassenstrom BP 5

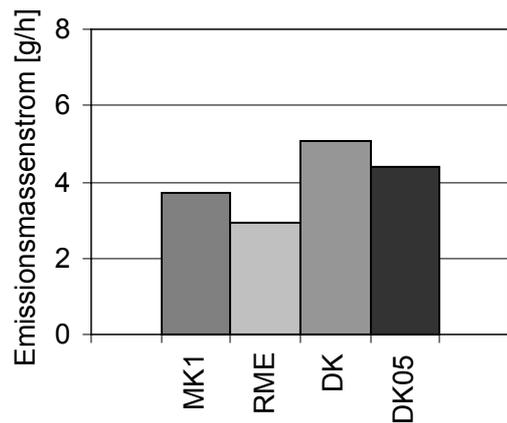


Abb. A-45: PM-Emissionsmassenstrom BP 6

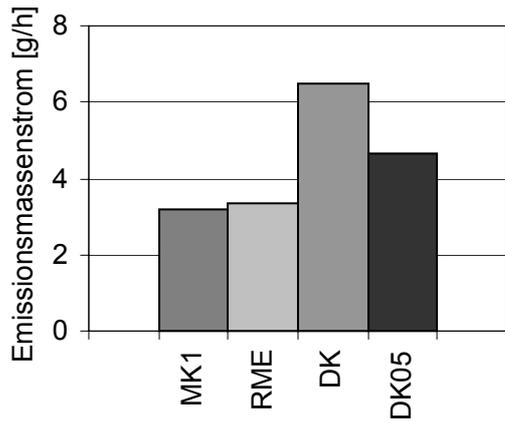


Abb. A-46: PM-Emissionsmassenstrom BP 8

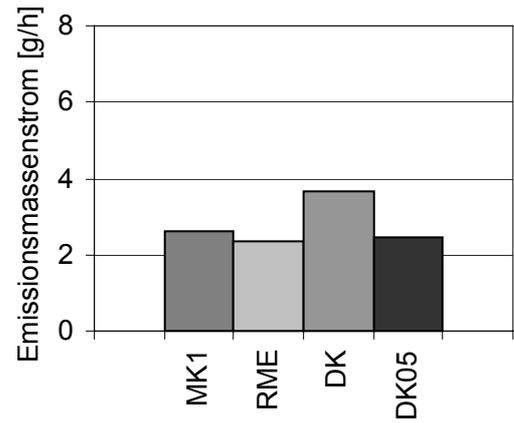


Abb. A-47: PM-Emissionsmassenstrom BP 9

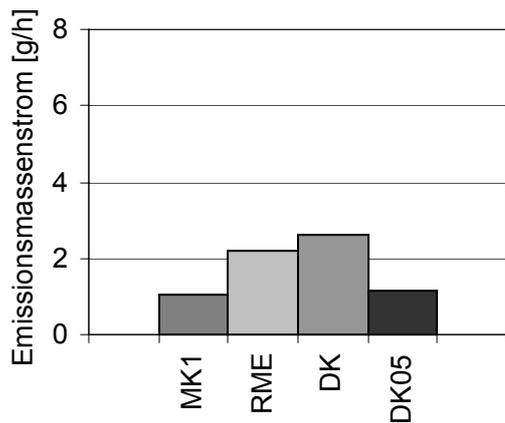


Abb. A-48: PM-Emissionsmassenstrom BP 10

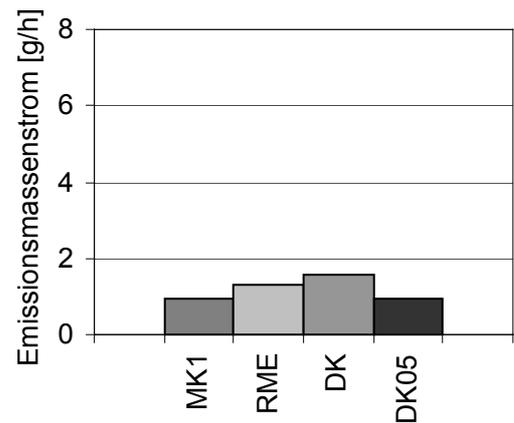


Abb. A-49: PM-Emissionsmassenstrom BP 11

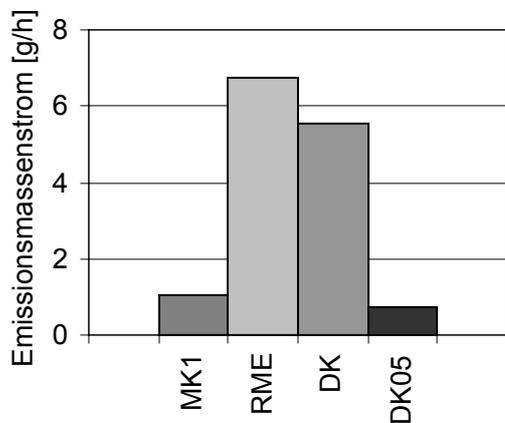


Abb. A-50: PM-Emissionsmassenstrom BP 12

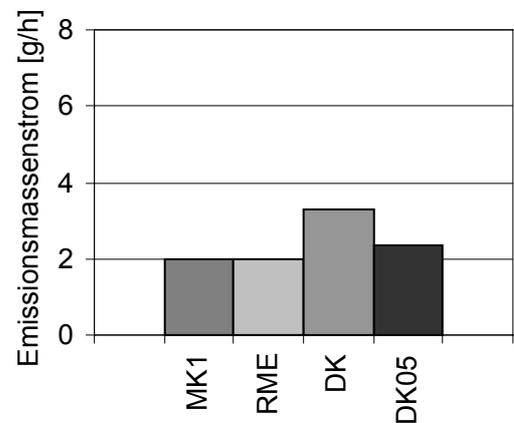


Abb. A-51: PM-Emissionsmassenstrom 13-Stufen-Test

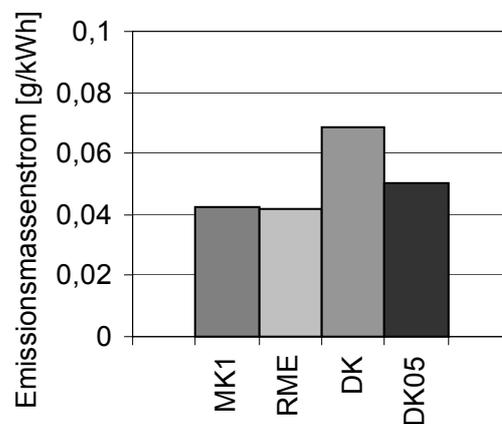


Abb. A-52: Spezifischer PM-Emissionsmassenstrom im 13-Stufen-Test

7.3 Nicht limitierte Abgaskomponenten

7.3.1 Partikelanzahlverteilungen

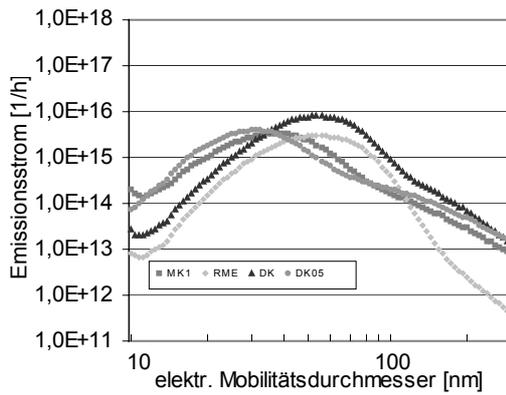


Abb. A-53: Partikelanzahlstrom BP1, 7, 13

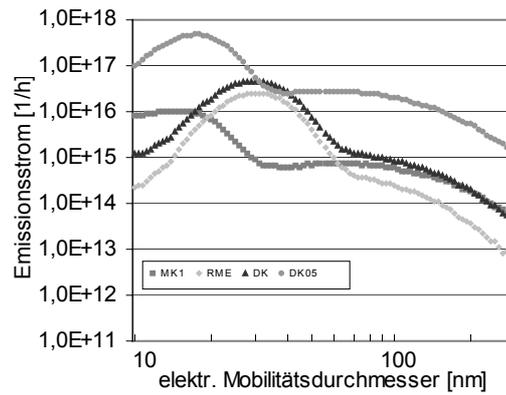


Abb. A-54: Partikelanzahlstrom BP2

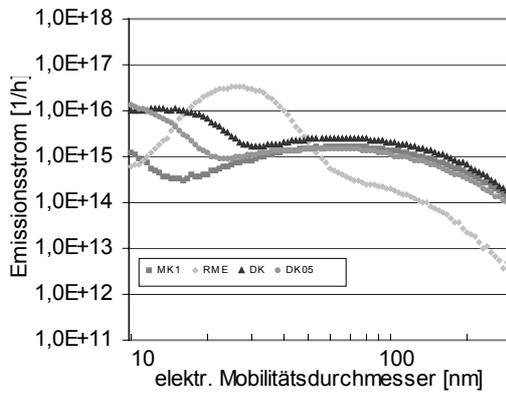


Abb. A-55: Partikelanzahlstrom BP3

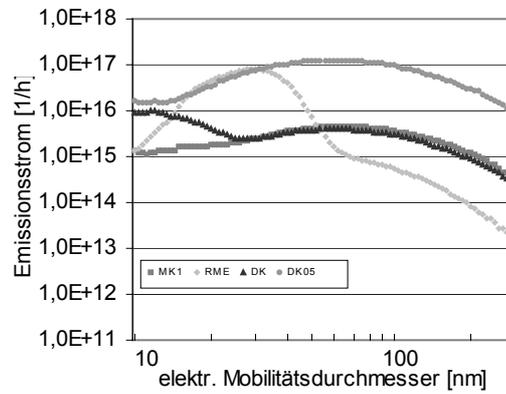


Abb. A-56: Partikelanzahlstrom BP4

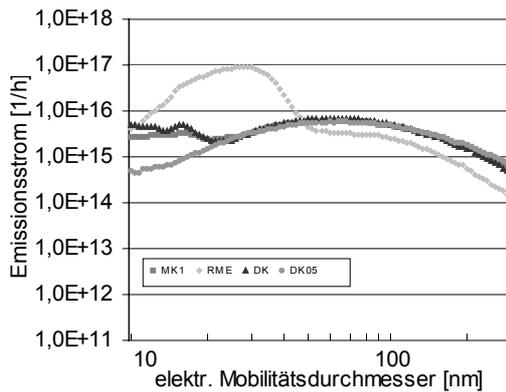


Abb. A-57: Partikelanzahlstrom BP5

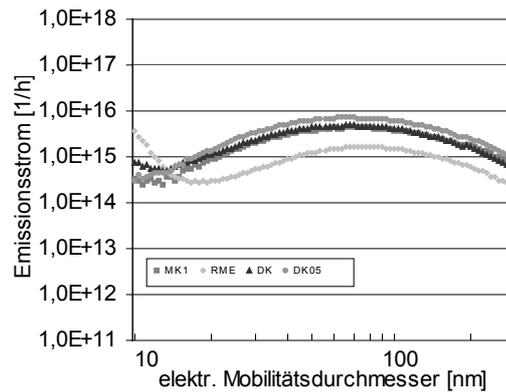


Abb. A-58: Partikelanzahlstrom BP6

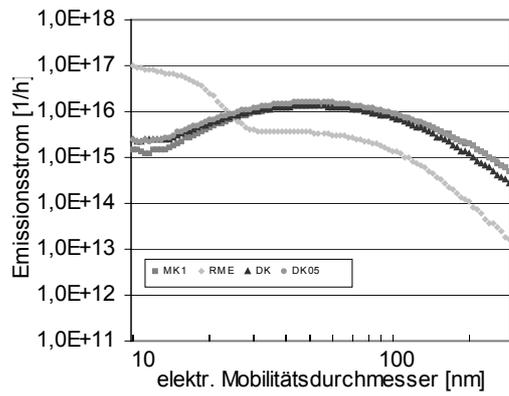


Abb. A-59: Partikelanzahlstrom BP8

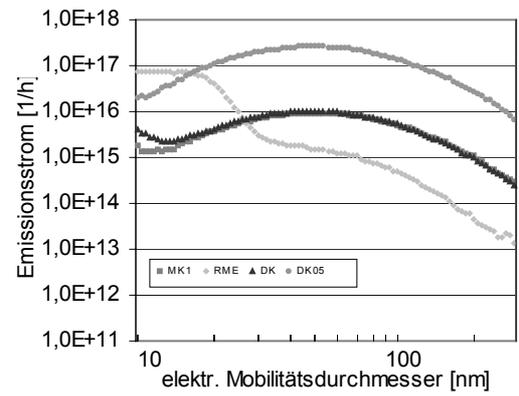


Abb. A-60: Partikelanzahlstrom BP9

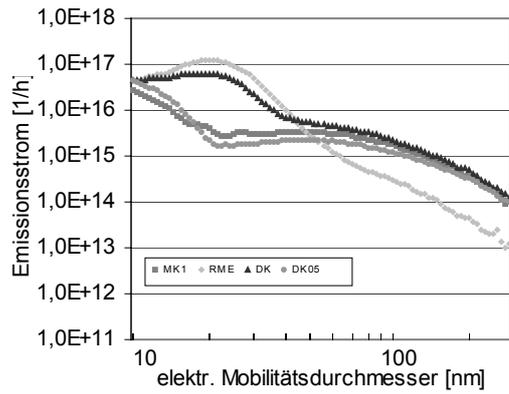


Abb. A-61: Partikelanzahlstrom BP10

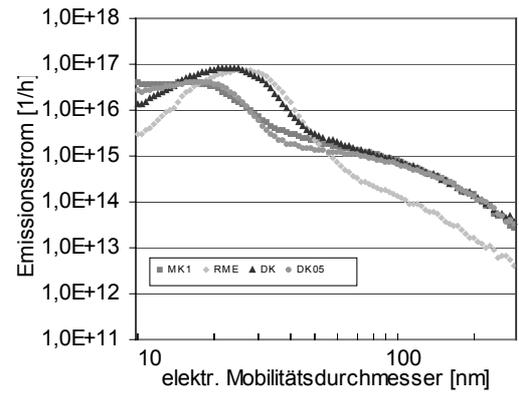


Abb. A-62: Partikelanzahlstrom BP11

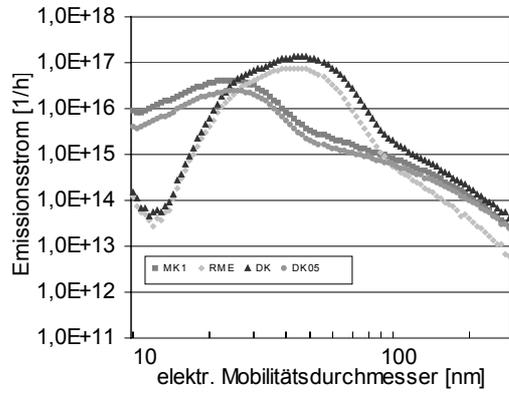


Abb. A-63: Partikelanzahlstrom BP12

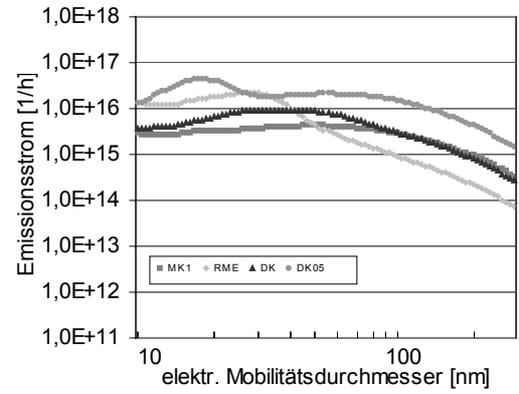


Abb. A-64: Partikelanzahlstrom 13-Stufen-Test

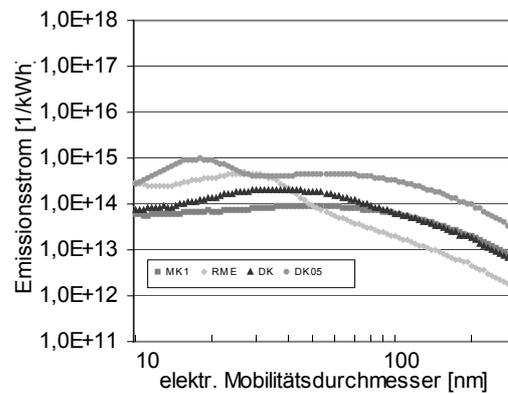


Abb. A-65: Spezifischer Partikelanzahlstrom im 13-Stufen-Test

7.3.2 Aldehyde und Ketone

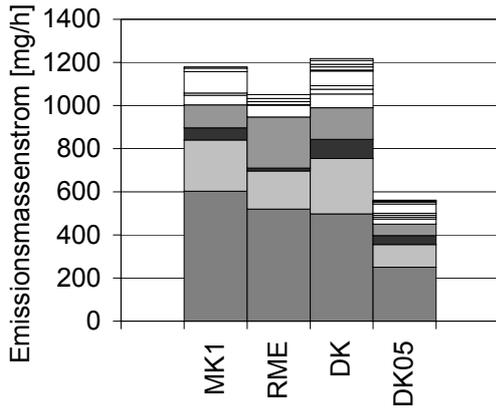


Abb. A-66: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 1,7,13

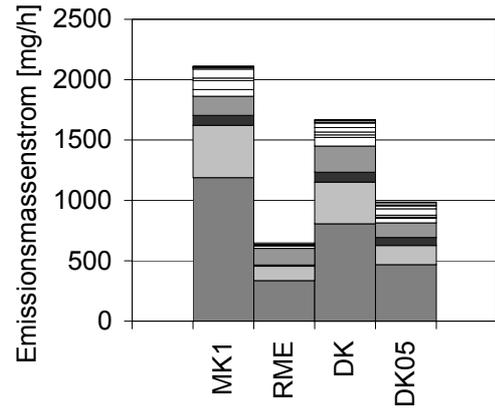


Abb. A-67: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 2

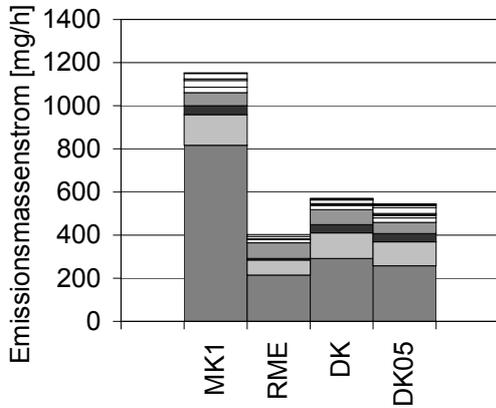


Abb. A-68: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 3

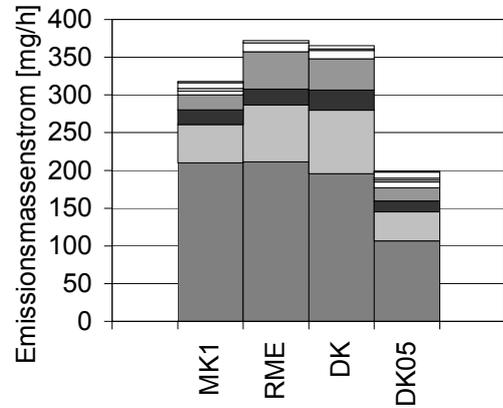


Abb. A-69: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 4

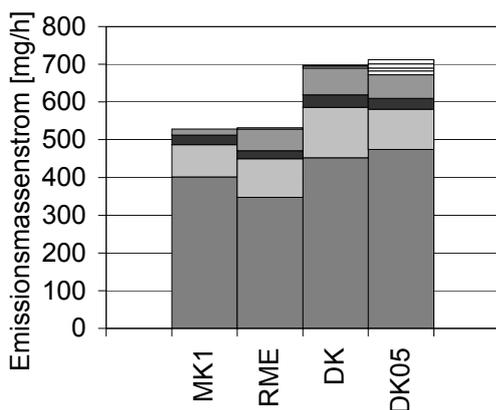


Abb. A-70: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 5

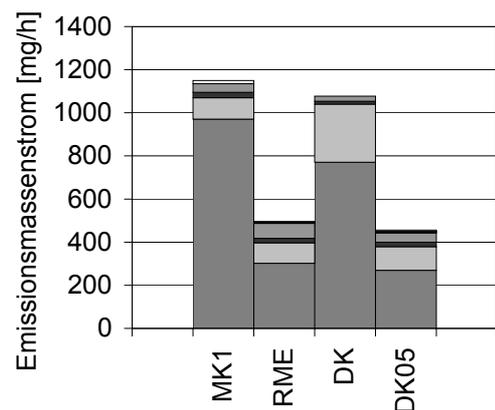


Abb. A-71: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 6

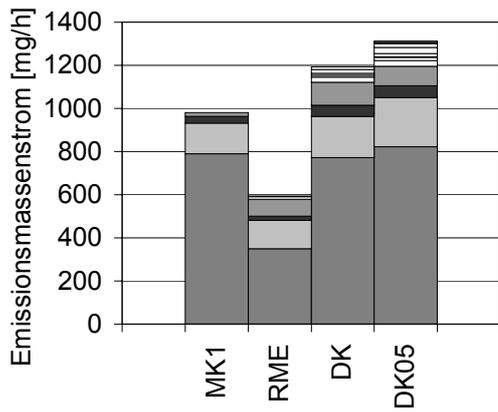


Abb. A-72: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 8

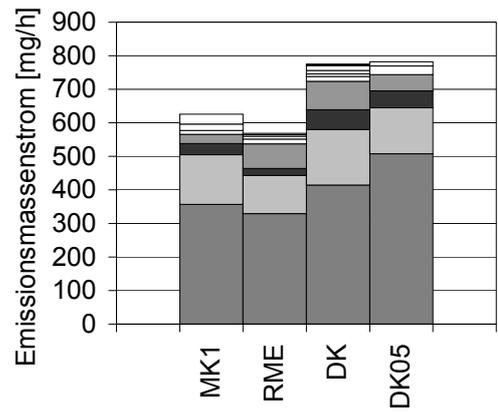


Abb. A-73: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 9

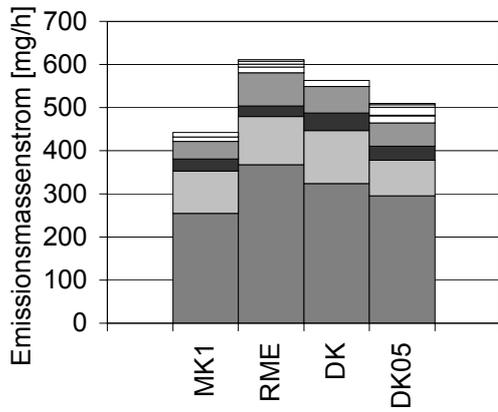


Abb. A-74: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 10

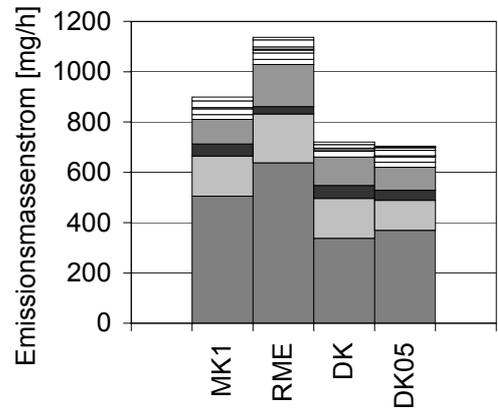


Abb. A-75: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 11

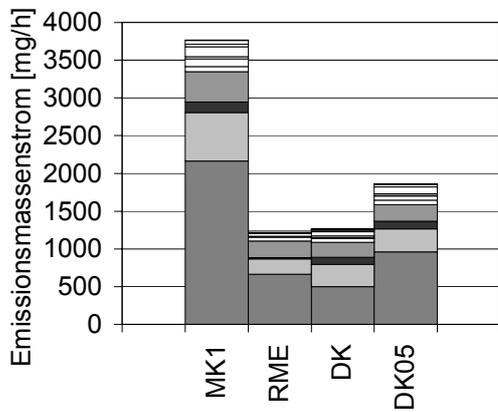


Abb. A-76: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom BP 12

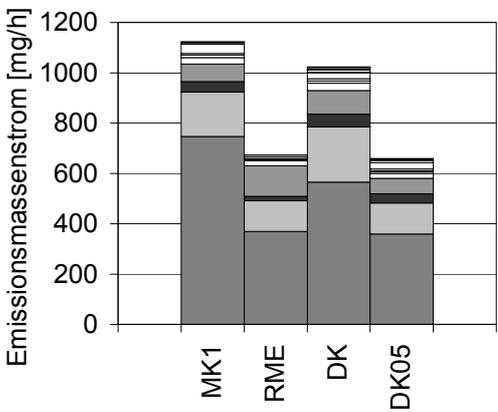


Abb. A-77: Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom im 13-Stufen-Test

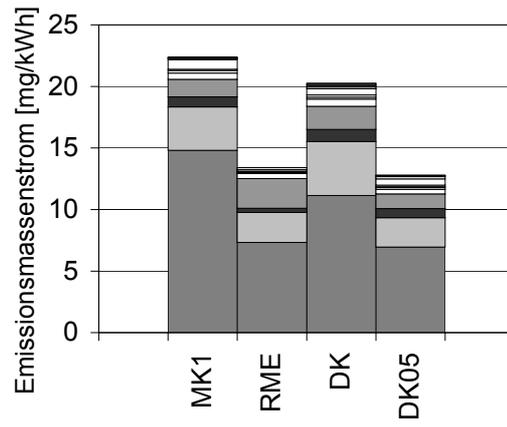


Abb. A-78: Spezifischer Aldehyd- und Keton-Emissionsmassenstrom im 13-Stufen-Test

7.3.3 Aromaten

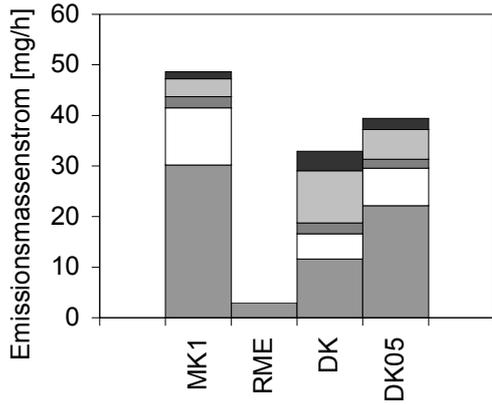


Abb. A-79: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 1,7,13

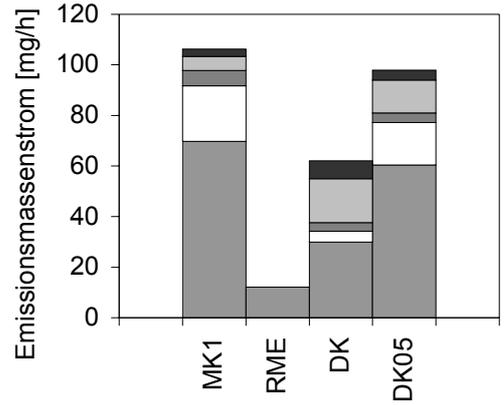


Abb. A-80: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 2

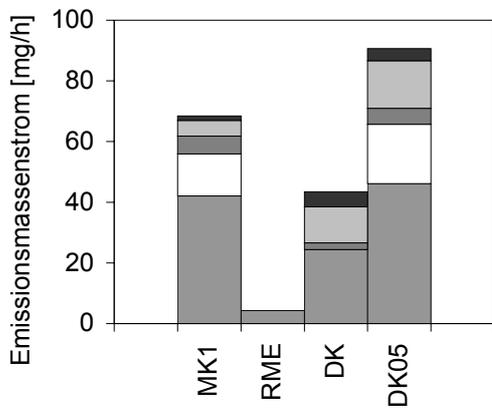


Abb. A-81: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 3

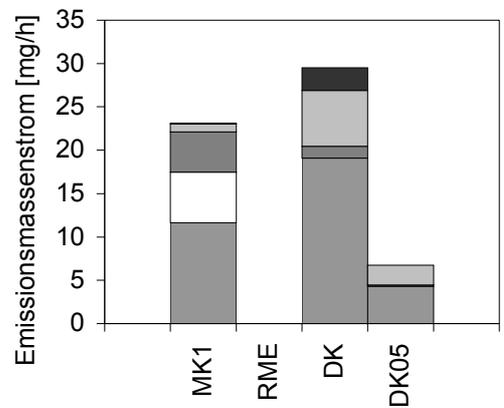


Abb. A-82: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 4

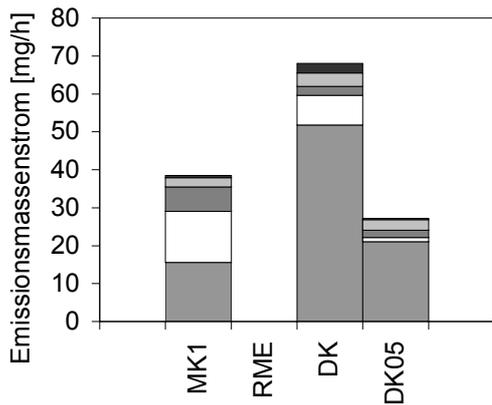


Abb. A-83: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 5

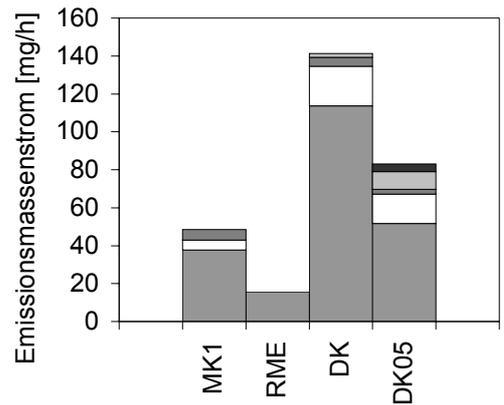


Abb. A-84: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 6

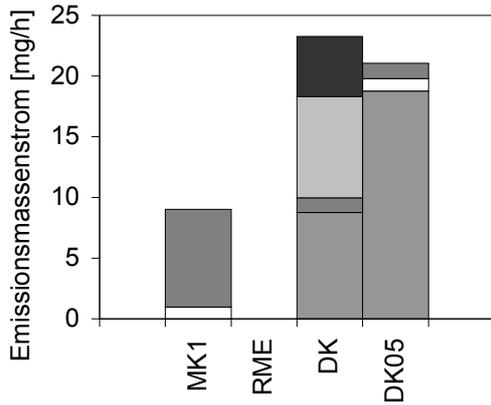


Abb. A-85: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 8

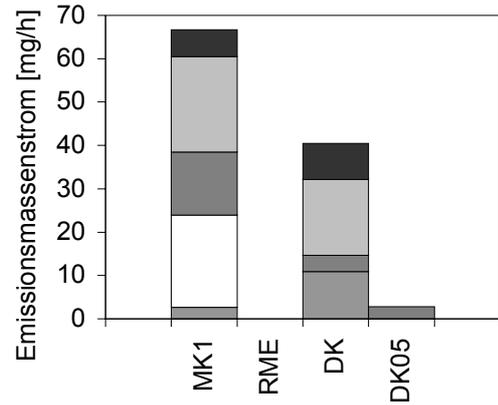


Abb. A-86: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 9

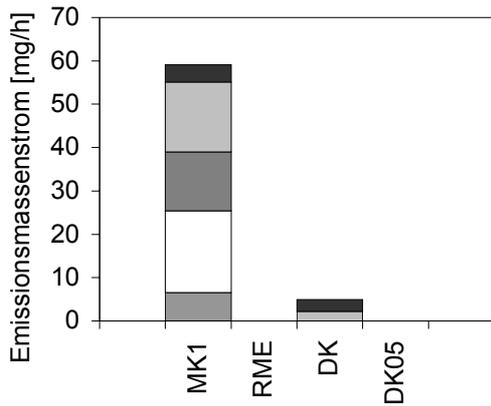


Abb. A-87: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 10

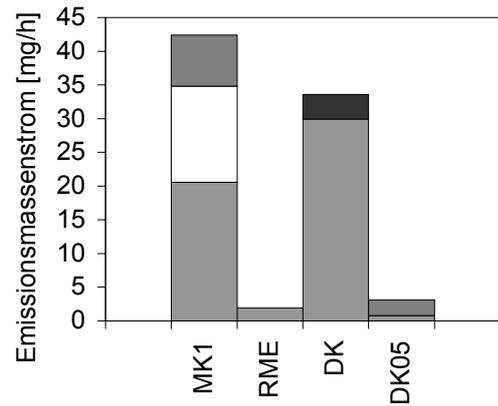


Abb. A-88: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 11

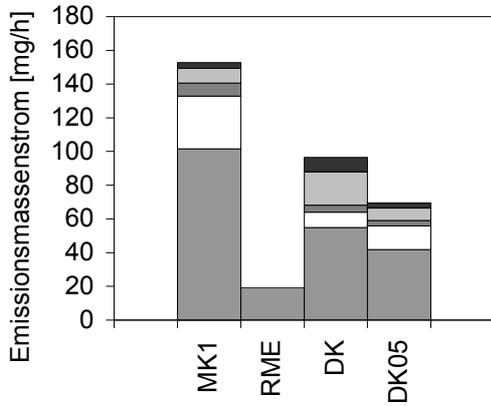


Abb. A-89: Aromaten-Emissionsmassenstrom BP 12

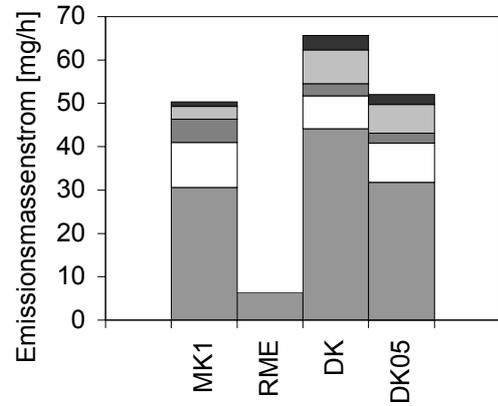


Abb. A-90: Aromaten-Emissionsmassenstrom im 13-Stufen-Test

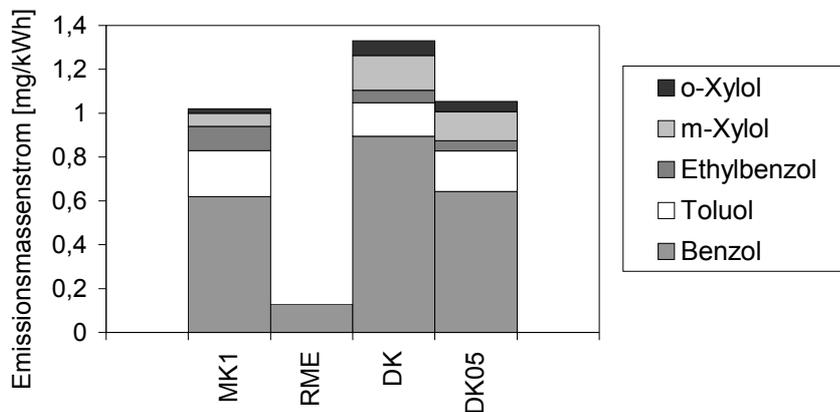


Abb. A-91: Spezifischer Aromaten-Emissionsmassenstrom im 13-Stufen-Test

7.3.4 Alkene und Ethin

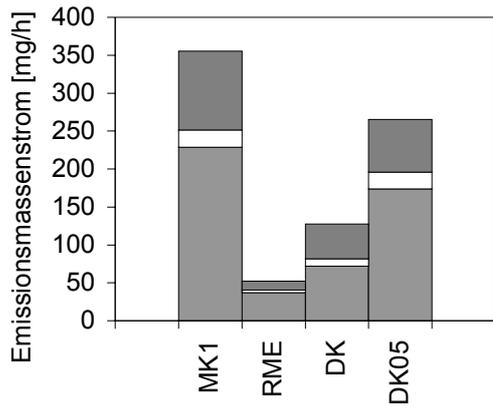


Abb. A-92: Alken-Emissionsmassenstrom BP 1,7,13

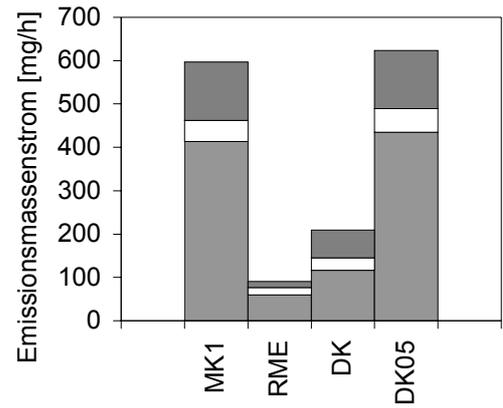


Abb. A-93: Alken-Emissionsmassenstrom BP 2

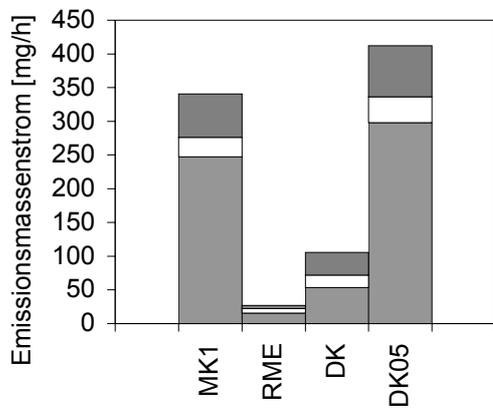


Abb. A-94: Alken-Emissionsmassenstrom BP 3

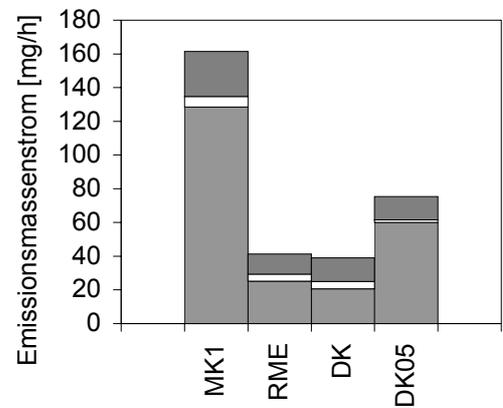


Abb. A-95: Alken-Emissionsmassenstrom BP 4

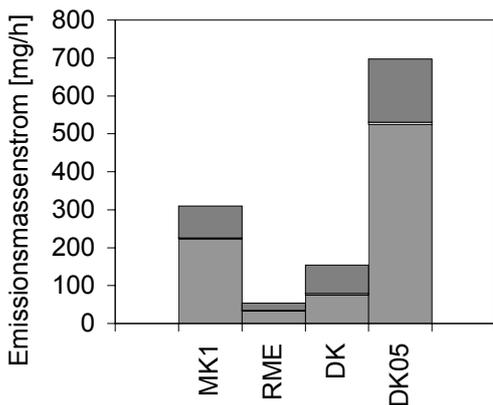


Abb. A-96: Alken-Emissionsmassenstrom BP 5

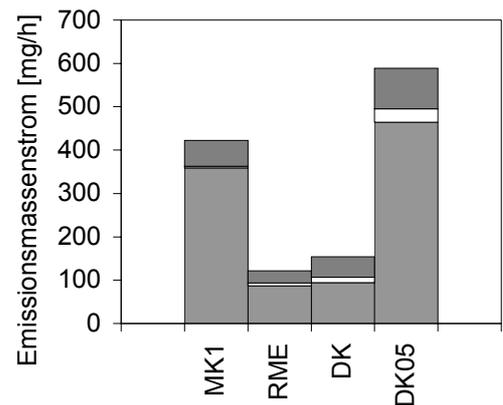


Abb. A-97: Alken-Emissionsmassenstrom BP 6

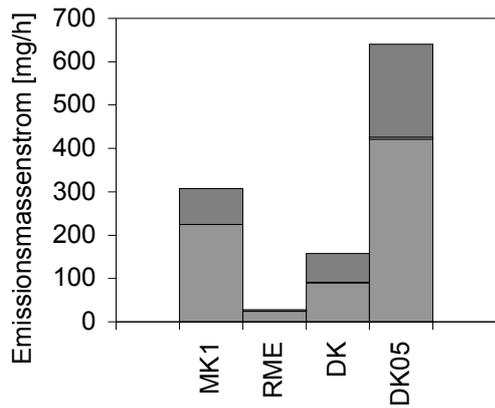


Abb. A-98: Alken-Emissionsmassenstrom BP 8

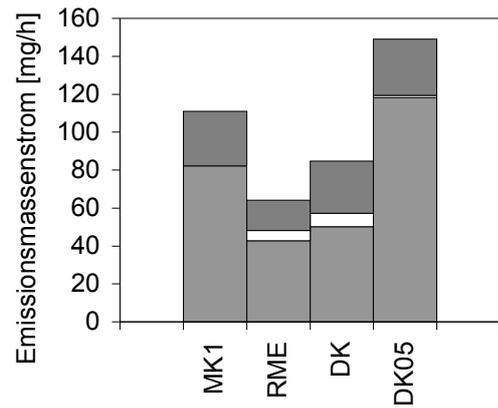


Abb. A-99: Alken-Emissionsmassenstrom BP 9

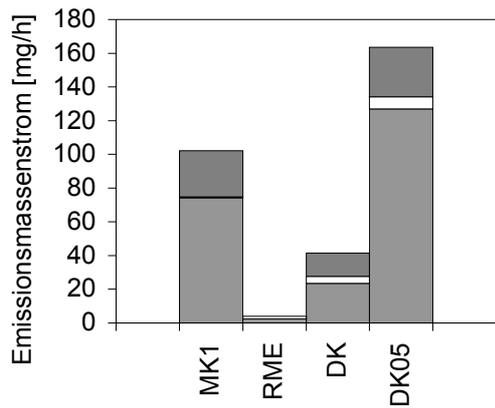


Abb. A-100: Alken-Emissionsmassenstrom BP 10

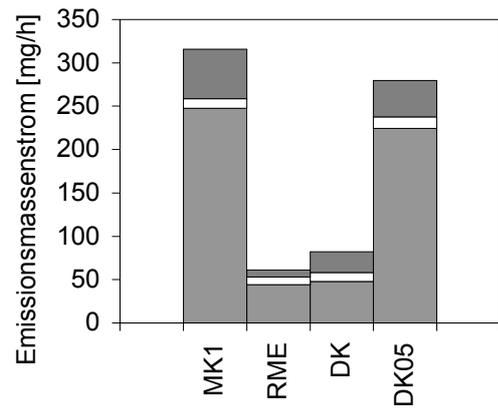


Abb. A-101: Alken-Emissionsmassenstrom BP 11

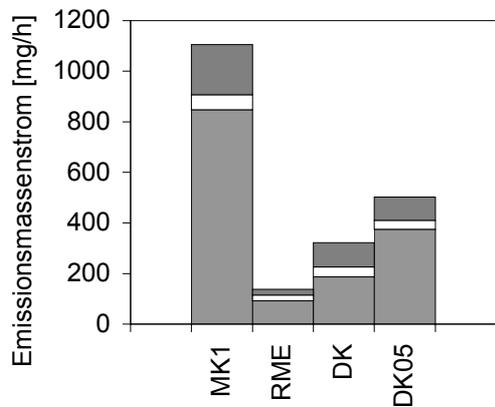


Abb. A-102: Alken-Emissionsmassenstrom BP 12

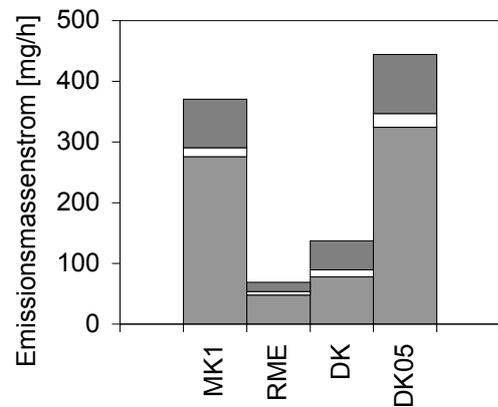


Abb. A-103: Alken-Emissionsmassenstrom 13-Stufen-Test

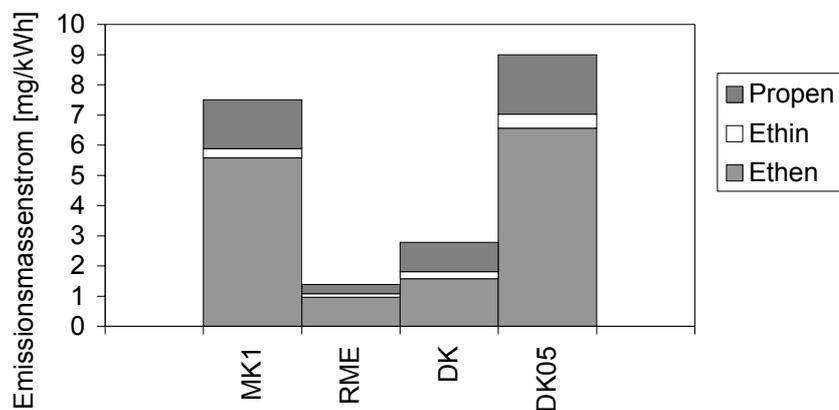


Abb. A-104: Spezifischer Emissionsmassenstrom für Alkene und Ethen im 13-Stufen-Test

7.3.5 Mutagenität der Partikelextrakte

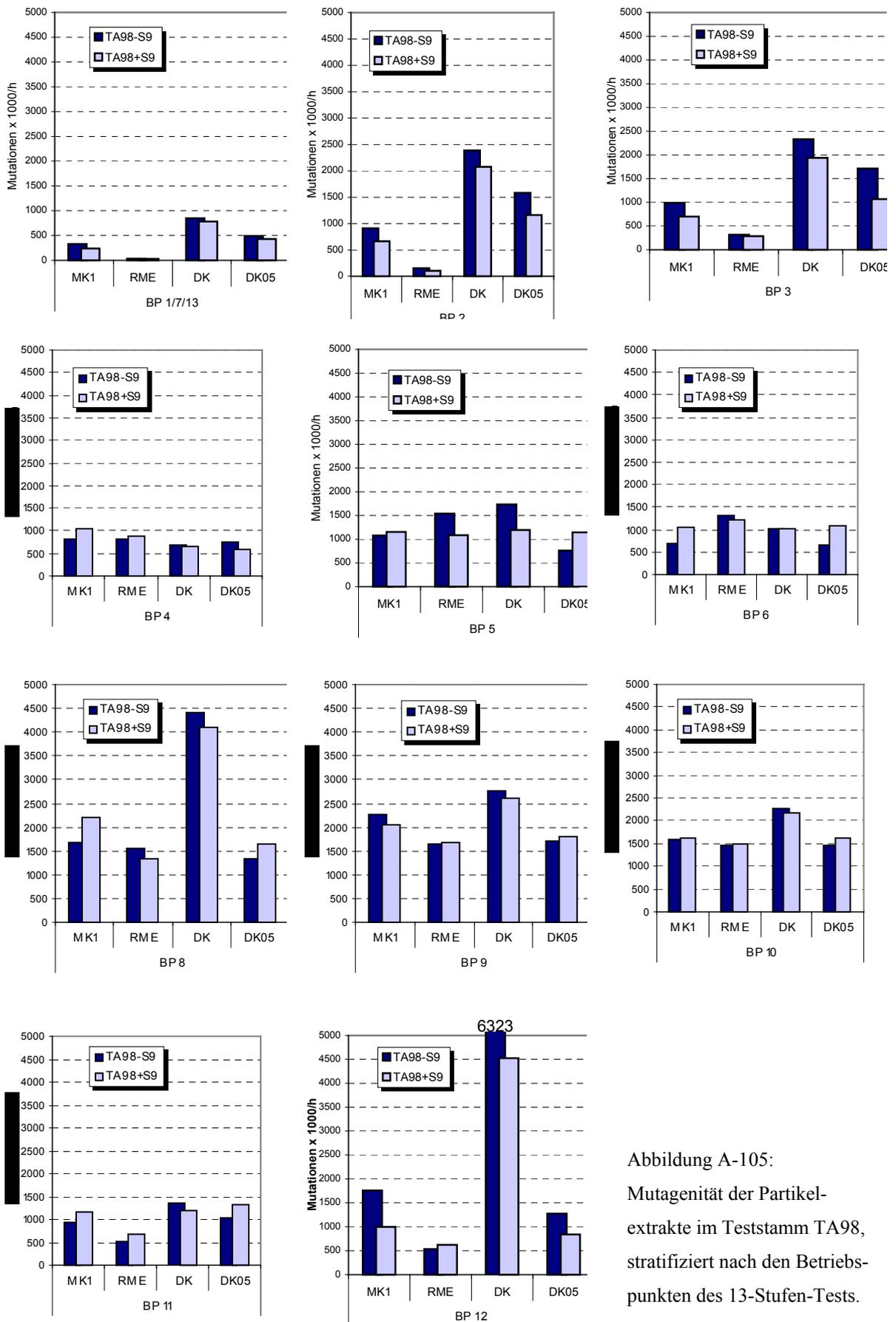


Abbildung A-105:
Mutagenität der Partikel-
extrakte im Teststamm TA98,
stratifiziert nach den Betriebs-
punkten des 13-Stufen-Tests.

7.3.6 Organisch lösliche und unlösliche Partikelmassen

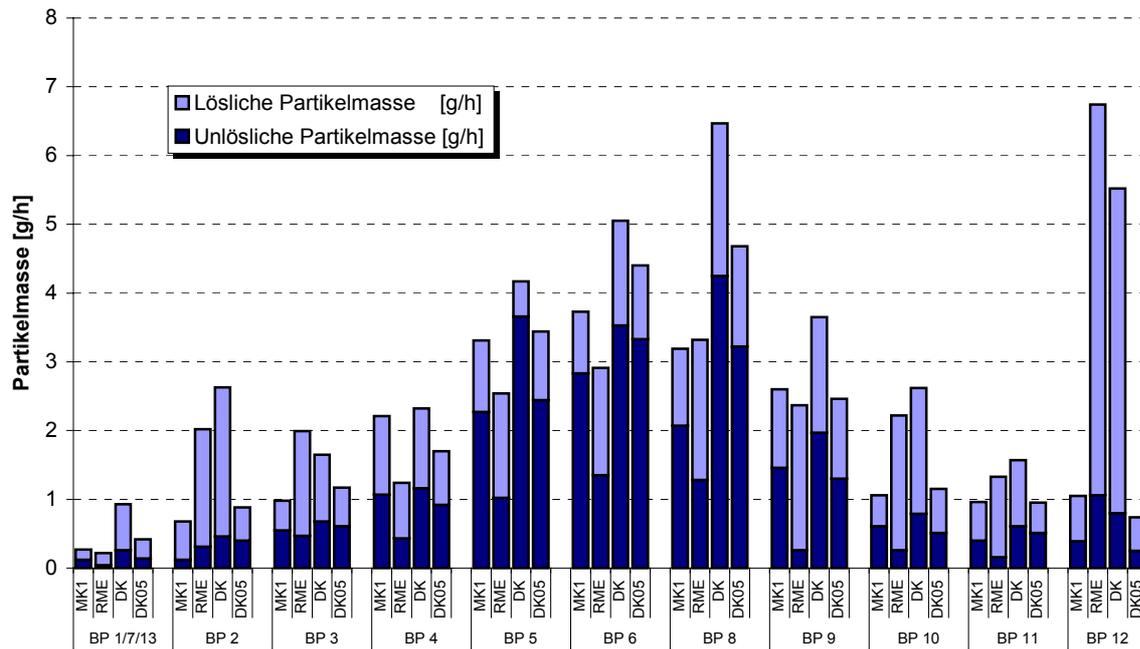


Abb. A-106: Partikelmassen der einzelnen Betriebspunkte im 13-Stufen-Test, getrennt dargestellt nach löslichen und unlöslichen Anteilen.