

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel

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

Beteiligte Mitarbeiter:

Dipl.-Chem. Y. Ruschel,

Dipl.-Ing. S. Schwarz,

IVECO Motorenforschung AG

sowie

PD Dr. J. Bünger,

Universität Göttingen, Zentrum für Arbeits- und Sozialmedizin und

Prof. Dr. J. Krahl,

Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

Projektlaufzeit: 01.05.2005 – 31.12.2005



Gefördert durch die
Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP)
und den Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V. (VDB)

Braunschweig, Coburg und Göttingen im Juli 2006

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	5
1	Einleitung	7
1.1	Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten	8
1.1.1	Kohlenwasserstoffe (HC)	8
1.1.2	Kohlenmonoxid (CO)	9
1.1.3	Stickoxide (NO _x)	10
1.1.4	Partikelmasse (PM)	11
1.2	Gesetzlich nicht limitierte Abgaskomponenten	12
1.2.1	Partikelanzahlverteilung	12
1.2.2	Aldehyde und Ketone	14
1.2.3	Alkane und Alkene	15
1.2.4	Aromaten	16
1.2.5	Biologische Wirkung von Dieselmotoremissionen (DME)	16
1.3	SCR-Technologie	19
1.4	Aufbau eines SCR-Katalysatorsystems	20
1.4.1	Vorgeschalteter Oxidationskatalysator	21
1.4.2	Erzeugung von Ammoniak aus Harnstoff	21
1.4.3	SCR-Katalysator	22
1.4.4	Nachgeschalteter Ammoniaksperrkatalysator	24
2	Material und Methoden	24
2.1	Abgasnachbehandlungssystem (SINOx®)	27
2.2	Abgasverdünnungssystem (Smart Sampler)	28
2.3	Kraftstoffe	28
2.4	Analysenmethoden der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten	29
2.4.1	Kohlenwasserstoffe (HC)	29
2.4.2	Kohlenmonoxid (CO)	30
2.4.3	Stickoxide (NO _x)	30
2.4.4	Partikelmasse (PM)	31
2.5	Analysenmethoden der gesetzlich nicht limitierten Abgaskomponenten	31
2.5.1	Ammoniak (NH ₃)	32
2.5.2	Bestimmung der Partikelzusammensetzung	33
2.5.3	Partikelanzahlverteilung	34
2.5.4	Aldehyde und Ketone	37
2.5.5	Alkane, Alkene und Aromaten	38
2.5.6	Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion	38
3	Ergebnisse	40

3.1	Ergebnisse der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten.....	40
3.1.1	Kohlenwasserstoffe (HC).....	40
3.1.2	Kohlenmonoxid (CO).....	41
3.1.3	Stickoxide (NO _x).....	42
3.1.4	Partikelmasse (PM)	44
3.2	Ergebnisse der gesetzlich nicht limitierten Abgaskomponenten.....	48
3.2.1	Partikelzusammensetzung	48
3.2.2	Partikelanzahlverteilung.....	57
3.2.3	Aldehyde und Ketone.....	59
3.2.4	Alkane, Alkene und Aromaten.....	61
3.2.5	Mutagenität.....	63
4	Literatur.....	66
A	Anhang	74
A.1	Katalysatoreigenschaften	74
A.2	Kraftstoffanalysen	76
A.3	Motorölanalysen.....	79
A.4	Gasförmig limitierte Abgaskomponenten über Dauerlauf.....	80
A.5	Kraftstoffverbrauch und Leistung im Dauerlauf.....	82

Abkürzungsverzeichnis

2-AF	2-Aminofluoren
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
C ₂ H ₂	Ethin
C ₃ H ₆	Propen
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CPC	Condensation Particle Counter
CVS	Constant Volume Sampler (Vollstromverdünnungsanlage)
DAD	Diodenarraydetektor
DIN	Deutsches Institut für Normung
DK	Dieselkraftstoff
DMA	Differential Mobility Analyzer
DME	Dieselmotoremissionen
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
E46-Test	SCR Endurance Test (IVECO)
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
EN	Europäische Norm
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
EU	Europäische Union
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft
FID	Flammenionisationsdetektor
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
H ₂	Wasserstoff
HC	Kohlenwasserstoffe
HNO ₂	Salpetrige Säure
HNO ₃	Salpetersäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

IARC	International Agency on Research of Cancer
IC	Ionenchromatographie
IRD	Infrarotdetektor
KI	Konfidenzintervall
LDS	Diodenlaserspektrometer
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MMS	Methylmethansulfonat
3-NBA	3-Nitrobentanthron
NH ₃	Ammoniak
(NH ₂) ₂ CO	Harnstoff
NDIR	Nicht disperses Infrarotlicht
N ₂ O	Distickstoffoxid (Lachgas)
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO ₂ *	Angeregtes Stickstoffdioxid
NO _x	Stickstoffoxide (NO + NO ₂)
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PM	ParticulateMatter
PTFE	Polytetrafluorethylen
RME	Rapsölmethylester
RME+P	RME mit Phosphoradditiv
SCR	Selective catalytical reduction
SIM	Single Ion Mode
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOF	Soluable organic fraction
UFP	Ultrafeinpartikeln
WGK	Wassergefährdungsklasse
WLF	Wasserlösliche Fraktion

0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten eines SCR-Katalysators im Betrieb mit phosphorversetztem Biodiesel (RME+P) im Rahmen eines Dauerlaufs untersucht worden. Um den „worst case“ für den SCR-Katalysator im Betrieb mit RME nachzustellen, wurde der Phosphorgehalt des verwendeten Biodiesels durch Zugabe von Tributylphosphat erhöht. Die Versuche wurden an einem modernen direkteinspritzenden Motor vom Typ IVECO (Tector Engine F4A) durchgeführt, der während des Dauerlaufs im E46-Test betrieben wurde. Für die Messung der gesetzlich limitierten und nicht limitierten Abgaskomponenten wurde der ESC-Test verwendet. Zur Beurteilung des SCR-Katalysators wurden die Umsätze von NO_x, Partikeln, HC und CO bestimmt; des Weiteren wurden die Partikelgrößenverteilung mit ELPI und SMPS, sowie die Aldehyde und Ozonvorläufersubstanzen (Alkane, Alkene und Aromaten) gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass der Partikelumsatz durch den SCR-Katalysator erheblich von der Partikelzusammensetzung und somit von der Kraftstoffformulierung beeinflusst wird. Der Vergleich zwischen RME+P und DK ergab, dass die Partikelmassenemission des Biokraftstoffs aufgrund der Partikelzusammensetzung stärker vermindert wurde. Während der Anteil von organisch löslicher Partikelmasse bei dem mineralischen Dieselkraftstoff in etwa eins zu zwei lag, kehrte sich dieses Verhältnis für RME+P um. Der Verlauf der Partikelanzahlemmission, gemessen mittels SMPS, war für RME und DK vor dem SCR-System in etwa gleich. Sie unterschieden sich lediglich in den Partikelkonzentrationen, die für RME über den gesamten Messbereich deutlich geringer war. RME+P emittiert im Nukleationsbereich (10 nm bis 40 nm) mit Abstand die meisten Partikeln. Oberhalb von 40 nm liegt die Partikelanzahlverteilung für RME+P zwischen der Verteilung von RME und DK. Während sich nach Dauerlauf- und Referenzkatalysator eine annähernd gleiche Partikelanzahlverteilung wie vor den SCR-Katalysatoren im Betrieb mit DK zeigte, ergab sich für RME und RME+P ein anderes Bild. Durch die SCR-Katalysatoren wurde vor allem die Fraktion der ultrafeinen Partikeln der beiden Kraftstoffe verringert. Die Messungen haben ergeben, dass die Laufzeit des Katalysators erheblichen Einfluss auch auf die Partikelanzahlverteilung besitzt. Der Referenzkatalysator mit null Betriebsstunden verminderte die Fraktion der ultrafeinen Partikeln (< 100 nm) gegenüber dem gealterten Dauerlaufkatalysator besser und zeigte bei RME im Bereich der feinen Partikel (> 100 nm) ebenfalls eine Abnahme. Der gealterte Dauerlaufkatalysator verminderte nur Partikeln im ultrafeinen Bereich für beide Biokraftstoffe. Die Messungen mit dem ELPI-Datenerhebungsmodul beobachtete Kohlenwasserstoffemissionen zu einer deutlichen Absenkung gegenüber DK vor dem SCR-Katalysator. Bei den Stickoxidemissionen zeigte allerdings der Biokraftstoff einen Anstieg.

Der Referenzkatalysator mit null Betriebsstunden erreichte mit RME+P nicht die NO_x-Grenzwerte für EURO IV. Der Dauerlauf mit RME+P führte zu einem Aktivitätsverlust des Dauerlaufkatalysators. Dies offenbarte sich durch einen geringen Stickoxid- und Kohlenwasserstoffumsatz bei hohem Ammoniakschlupf, unabhängig vom eingesetzten Kraftstoff.

Für die Aldehyde und Ozonvorläufersubstanzen ergab sich in Analogie zu den anderen Ergebnissen ein Anstieg der Emission für RME+P und DK am Dauerlaufkatalysator im Vergleich zum Referenzkatalysator. Die Mutagenitätsstudien ergaben eine niedrige Mutagenität. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen waren nicht festzustellen. Die Alterung des SCR-Katalysators führte zu einem leichten Anstieg der Mutagenität. Die Anreicherung des Biodiesels mit Phosphor hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Anzahl der Mutationen.

Abschließend ist festzustellen, dass für RME ein nach Norm EN 14214 zulässiger Grenzwert für Phosphor mit 10 ppm als zu einzuschätzen ist. In Anbetracht der erhaltenen Ergebnisse ist eine Absenkung des Grenzwertes für Phosphor oder zumindest eine freiwillige Selbstverpflichtung der Biodieselhersteller dringend zu empfehlen.

1 Einleitung

Ein Merkmal der modernen Gesellschaft ist das Streben nach Flexibilität und Mobilität in allen Bereichen des täglichen Lebens. Weltweit ist daher ein stetiger Anstieg des Verkehrs zu verzeichnen. Durch das starke wirtschaftliche Wachstum insbesondere bevölkerungsreicher Länder im asiatischen Raum und dem damit einhergehenden steigenden Wohlstand wird der globale Bestand an Kraftfahrzeugen weiter zunehmen.

Schon seit vielen Jahren wächst in der EU der Güterverkehrsaufwand erheblich stärker als die Produktionsleistung. Dieses Verkehrswachstum wird fast ausschließlich vom Straßengüterverkehr erbracht, der seinen Verkehrsanteil über die letzten Jahrzehnte kontinuierlich ausbauen konnte (Umweltbundesamt, 2005).

Obwohl sich alternative Antriebe in der Entwicklung befinden, ist der Dieselmotor aufgrund seiner Wirtschaftlichkeit und Robustheit nach wie vor das dominierende Antriebskonzept für den Nutzfahrzeugeinsatz. Vor diesem Hintergrund trägt der Straßengüterverkehr im erheblichen Maße zur Umweltbelastung bei. Deshalb werden weltweit die Abgasgrenzwerte besonders für schwere Nutzfahrzeuge derzeit verschärft. Hierbei werden neben den Limits für die Partikelemissionen auch die Grenzwerte für die Stickoxide wesentlich herabgesetzt.

Es besteht die Möglichkeit, durch innermotorische Maßnahmen (Primärmaßnahmen) die Schadstoffemissionen beim Dieselmotor zu senken, doch durch den thermodynamisch begründeten Zielkonflikt zwischen Stickoxid- und Partikelemissionen wird dies erschwert. Daher müssen zur Einhaltung zukünftiger Abgasgrenzwerte insbesondere bei größeren Dieselfahrzeugen zusätzliche Sekundärmaßnahmen zur Emissionsminderung herangezogen werden.

Die Problematik der Partikelemissionen wird durch den Einsatz von Dieselpartikelfiltern gelöst. Die Reduktion der Stickoxide gestaltet sich schwierig, da durch den permanenten Sauerstoffüberschuss im dieselmotorischen Abgas der beim Ottomotor etablierte 3-Wege-Katalysator hier nicht angewendet werden kann.

Eine seit längerem bekannte Methode zur Reduzierung von Stickoxiden in sauerstoffhaltigem Abgas stellt das SCR-Verfahren (selektive katalytische Reduktion) dar. Es wird bereits von Nutzfahrzeugherstellern in die Serie eingeführt.

Vor dem Hintergrund steigender Kosten im Transportgeschäft werden von Flottenbetreibern günstige Alternativen zum normalen Dieselkraftstoff gesucht. Deshalb werden, aufgrund des Preisvorteils, immer mehr Nutzfahrzeuge mit Biodiesel (RME, Rapsölmethylester) betrieben. Das Speditionsgewerbe ist mit einer Nachfrage von ca. 45 Prozent der Hauptabnehmer des alternativen Kraftstoffs in Deutschland (VDB, 2005).

Aus diesem Grund kommt es vermehrt zu Kundenanfragen bei den Motoren bzw. Fahrzeugherstellern nach Biodieselfreigaben.

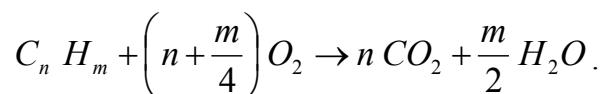
Der Einsatz von RME stellt allerdings andere Anforderungen an den Motor und das Abgasnachbehandlungssystem. Vor allem mit den kürzlich in Serie eingeführten Katalysatorsystemen und Biodiesel gibt es noch keine Erfahrungen. Der hohe Phosphorgrenzwert von 10 ppm der RME-

Spezifikation (DIN EN 14214) ist kritisch für das Abgasnachbehandlungssystem, da Phosphor ein Katalysatorgift ist (Remmele und Wilharm, 2000; StMLU, 2002).

1.1 Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten

1.1.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

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



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

Kohlenwasserstoffe im Motorenabgas stammen aus Bereichen im Verbrennungsgemisch, die von der Verbrennung nicht oder nur unvollständig erfasst wurden. Wegen der Inhomogenität des Gemisches ergeben sich bei der dieselmotorischen Verbrennung Zonen, in denen ein sehr hoher Luftüberschuss vorliegt. In diesen Bereichen kommt es zu einer starken Absenkung der lokalen Verbrennungstemperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit geht zurück und führt örtlich zum Erlöschen der Verbrennung (flame quenching) (Pischinger, 1995). Ist die Wärmeabfuhr in Wandnähe so groß, dass die Flamme verlischt, kommt es zu HC-Emissionen (Quensch-Effekt) (Schmidt, 1989).

Darüber hinaus kann auch die Diffusionsflamme erlöschen, wenn Druck und Temperatur während der Expansion zu stark abfallen. Die Ablösung des Wandfilms aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen des Kraftstoffs und des Schmieröls und seine anschließende Beförderung in den Auspuff ist ebenfalls eine HC-Quelle. Generell sind die Kohlenwasserstoffemissionen beim Dieselmotor jedoch deutlich geringer als beim Ottomotor (van Basshsen und Schäfer, 2002).

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

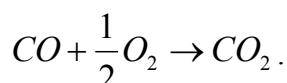
daraus resultierenden Gesundheits- und Umweltschäden kann aufgrund der komplexen Zusammensetzung dieser Stoffgruppe nicht vorgenommen werden.

1.1.2 Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid entsteht ebenfalls durch unvollständige Verbrennung von Kraftstoff. Neben diesen motorischen Prozessen sind aber auch Verbrennungsprozesse in Haushalt und Industrie, die Oxidation von Methan in der Troposphäre sowie der Abbau von Chlorophyll als Emissionsquellen zu nennen. CO wird in der Atmosphäre ständig zu CO₂ oxidiert oder durch Bodenbakterien eliminiert. Die mittlere Verweildauer in der Troposphäre ist kürzer als ein halbes Jahr. Durch den hohen Umsatz von CO in der Atmosphäre liegt die Hauptgefahr weniger im globalen als im lokalen Bereich und besonders in geschlossenen Räumen. Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas und bindet sich um den Faktor 250 stärker an das Hämoglobin als Sauerstoff und verhindert somit die lebensnotwendige Sauerstoffadsorption. Die Folge ist eine stark verminderte Sauerstoffversorgung der Zellen. Bei erhöhten CO-Konzentrationen in der Atemluft kommt es zu Erstickungsscheinungen, was im Extremfall bis hin zum Tod führen kann. Akute Vergiftungen treten ab 2000 ppm, subakute schon ab 500 ppm CO auf (Marquardt und Schäfer, 1994). Der MAK-Wert beträgt 35 mg/m³ (MAK-Liste, 2004).

Die Kohlenmonoxidbildung wird stark durch das Verbrennungsluftverhältnis λ beeinflusst. Das mittlere Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Brennraum je Arbeitsspiel ist beim Dieselmotor deutlich größer als beim Ottomotor. Auf Grund der Inhomogenität des Gemisches durch Ladungsschichtung sind örtlich jedoch sehr „fette“ Zonen ($\lambda < 1$) vorhanden. Dadurch ergeben sich hohe CO-Konzentrationen, da nicht genügend Sauerstoff vorliegt, um den Kraftstoff vollständig zu CO₂ zu oxidieren.

Bei Luftüberschuss verläuft die Oxidation während der Expansion entsprechend folgender Reaktionsgleichung ab:



Mit sinkender Temperatur im expandierenden Gas werden die chemischen Reaktionen langsamer. Das Gleichgewicht der Reaktion wird mit fallender Temperatur zunehmend auf die rechte Seite verlagert und das nicht umgesetzte Kohlenmonoxid wird emittiert. Bei extremem Luftüberschuss kann daher die CO-Konzentration trotz eines hohen Sauerstoffangebots zunehmen, da der Kraftstoff in Zonen zu mageren Gemisches und abnehmenden Temperaturniveaus der Verbrennung in Wandnähe zunehmend unvollständig umgesetzt wird (Pischinger, 1995). Zum größten Teil wird Kohlenmonoxid durch Nachoxidation zu CO₂ oxidiert. Daraus resultieren, im Gegen-

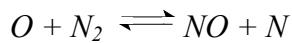
satz zum Ottomotor, wesentlich niedrigere spezifische Kohlenstoffmonoxidemissionen (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

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

1.1.3 Stickoxide (NO_x)

Der Begriff der Stickstoffoxide umfasst die Gruppe der bei der Verbrennung entstehenden Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff. Gesetzlich limitiert sind die Hauptvertreter Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 , die auch unter der Bezeichnung NO_x zusammengefasst werden. In Verbrennungsabgasen dominiert NO im Rohabgas mit einem Anteil von etwa 90 % (Munack et al., 2003).

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



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

Stickstoffdioxid ist ein rotbraunes Gas mit stechendem Geruch. Es wirkt als effektives Lungenreizgas und Blutgift, ist Gewebe schädigend und kann zu Lähmungen führen (Kolar, 1990). Als freies Radikal ist NO_2 grundsätzlich in der Lage, Wasserstoffatome von Fettsäuren zu abstrahieren und so die Lipidperoxidation einzuleiten. Diese Peroxidationen führen letztlich zum Funktionsverlust von biologischen Membranen. Die Membranzerstörung gilt als übergeordnetes Toxizitätsprinzip, wobei die Lipidperoxidation eine Initialreaktion darstellt. Diesem Prozess arbeiten in der lebenden Zelle jedoch Schutz- und Reparaturmechanismen entgegen, so dass er erst bei extrem hohen, in der freien Atmosphäre kaum erreichbaren Konzentrationen von NO_2 eintritt. NO_2 disproportioniert in Gegenwart von Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die sal-

petrige Säure (HNO_2) oder ihre Salze können mit sekundären Aminen zu mutagenen Nitrosaminen reagieren. Nitrit in der Blutbahn kann das Hämoglobin zu Methämoglobin oxidieren, wobei dann Kapazitäten für den Sauerstofftransport verloren gehen. Ebenso wirkt NO_2 wahrscheinlich durch die entstehende Salpetersäure (HNO_3) als Zellgift im Respirationstrakt. Eine Exposition gegenüber $9 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$ bewirkt eine verminderte Fluidität von Plasmamembranen. Veränderungen der Membranfluidität betreffen eine Reihe fundamentaler zellulärer Funktionen wie den transmembranen Transport, bestimmte Enzymaktivitäten und Rezeptor-Ligand-Interaktionen. Eine Aktivierung antioxidativer Enzyme und Lipidperoxidation werden nach Exposition gegenüber ca. $0,7 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$ festgestellt (Marquardt und Schäfer, 1994). Obwohl die MAK-Kommission den MAK-Wert aufgehoben hat, ist der Grenzwert von $9,5 \text{ mg/m}^3$ (TRGS 900, 2004) weiterhin gültig. Laut MAK-Liste (2004) ist Stickstoffdioxid ein Stoff, für den aus In-vitro- oder Tierversuchen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vorliegen. Dies entspricht der Kategorie 3B der krebserzeugenden Stoffe.

Darüber hinaus spielt NO_2 als Vorläufersubstanz bei der Bildung von Fotooxidantien und Ozon eine wichtige Rolle. Ferner entstehen in der Atmosphäre salpetrige Säure und Salpetersäure, die durch nasse Deposition sauren Regen zur Folge haben (Riedel, 1999).

1.1.4 Partikelmasse (PM)

Eine allgemeine Definition für Dieselpartikel existiert nicht. Partikeln sind nach der Definition der Environmental Protection Agency (EPA) alle festen und flüssigen Bestandteile des verdünnten Abgases, mit Ausnahme des kondensierten Wassers, die bei weniger als $51,7^\circ\text{C}$ an einem definierten Filter abgeschieden werden. Durch diese Restriktion soll zum einen sichergestellt werden, dass beispielsweise die PAK im Abgas an die Partikeln adsorbieren und zum anderen, dass es bei der Probennahme aus dem Verdünnungstunnel zu keinerlei Kondensatbildung kommt.

Die emittierten Partikelmassen bestehen aus einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen. Die Hauptbestandteile der organischen Substanzen sind Ruß (Kohlenstoff), unverbrannter oder nur unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl (Munack et al., 2003). Zu den anorganischen Substanzen zählen Sulfate, Wasser und Metallverbindungen. Eine generelle quantitative Aussage über die Partikelzusammensetzung in Dieselmotor-emissionen ist nicht möglich, da sie stark vom Motor, Kraftstoff, Betriebspunkt, Abgasnachbehandlungssystem und vom Schmierölverbrauch abhängt. Beim Nutzfahrzeugmotor, der bei höheren Lasten betrieben wird, überwiegt der Elementarkohlenstoff. Die Reaktionen, die zur Ruß- bzw. Partikelbildung führen, sind quantitativ nur unvollständig geklärt. Als wahrscheinlichste Hypothese gilt die Acetylen-Theorie (Klingenbergs et al., 1992)

Die Bildung von Ruß ist eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung der Dieselpartikeln. Die hohen Temperaturen im Brennraum bewirken bei extremem Luftmangel ein Zerbrechen (Cracken) der Kraftstoffmoleküle in Radikale sowie Acetylen (C_2H_2) unter Abscheiden von Wasserstoff (H_2) (Vanhaelst, 2003). Durch Anlagerungsprozesse entstehen aus dem Acetylen

unter weiterer Wasserstoffabspaltung zyklische und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Weitere Additions- und Dehydrierungsreaktionen führen zu einem Anwachsen des Kohlenstoffanteils in den Molekülen. Auf diese Weise entstehen Primärpartikeln mit Durchmessern von 0,01 bis 0,08 µm (Lipke und Johnson, 1978; Amann und Siegla, 1982; Jing et al., 1996). Es kommt zu einer Anreicherung dieser Partikeln im Brennraum, da die Verbrennungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der beteiligten Moleküle sinkt. Im Anschluss wachsen diese Partikeln erst durch Oberflächenwachstum und anschließende Koagulation weiter an, bis schließlich Partikeln mit Durchmessern von einigen hundert Nanometer vorliegen.

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

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

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

1.2 Gesetzlich nicht limitierte Abgaskomponenten

1.2.1 Partikelanzahlverteilung

Während die Werte für die Partikelmasse (PM) einer Begrenzung unterliegen, besteht für die Partikelgrößenverteilung keinerlei gesetzliche Limitierung. Jedoch ist die Partikelgröße im Hinblick auf ihre gesundheitliche Wirkung von besonderer Bedeutung. So können die ultrafeinen

Partikeln von ihrer Anzahl einen bedeutenden Beitrag liefern, obwohl sie kaum einen Einfluss auf die Partikelmasse haben (Shi et al., 1999).

Es werden drei verschiedene Größenklassen bei den Partikeln unterschieden: die ultrafeinen, die feinen und die groben Partikeln. Unter dem Begriff der ultrafeinen Partikeln werden Partikeln zusammengefasst, deren Durchmesser kleiner als $0,1 \mu\text{m}$ ist. Feine Partikeln weisen einen aerodynamischen Durchmesser zwischen $0,1$ und $2,5 \mu\text{m}$ auf. Die groben Partikeln besitzen Durchmesser größer $2,5 \mu\text{m}$. Während die feinen und ultrafeinen Partikeln größtenteils durch Verbrennungsprozesse entstehen, kann die Bildung der groben Partikeln auf mechanische Prozesse zurückgeführt werden, die nicht auf Verbrennungen beruhen.

Typischerweise haben die meisten Partikeln aus heutigen Dieselmotoren, die mit konventionellem Dieselkraftstoff betrieben werden, einen Durchmesser von 10 bis 300 nm.

Die gesundheitliche Wirkung der Partikeln hängt sehr stark von deren Durchmesser ab, was die Messung der Partikelverteilung besonders interessant macht.

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

Wie die Dieselpartikel im Körper wirken, ist noch nicht vollständig geklärt. Es werden jedoch folgende Hypothesen im Zusammenhang zwischen der Partikelbelastung und der Mortalität diskutiert (Marhold, 2003):

- Gesteigerte Anfälligkeit für Infektionen aufgrund geschwächter Immunabwehr
- Entzündung der Atemwege
- Entzündung der Alveolen, hervorgerufen durch Ultrafeinpartikeln, die zu einem erhöhten Herzinfarktrisiko führen
- Verkürzte Lebenserwartung wegen schwächerer Lungenfunktion

Aufgrund dessen fordern viele Wissenschaftler aus der Toxikologie und verwandten Fachgebieten, neben den bereits in der Abgasgesetzgebung beschränkten Partikelmasseemissionen auch einen Grenzwert für die Anzahl der emittierten Fein- und Ultrafeinpartikeln festzulegen. Ein Zahlenbeispiel soll verdeutlichen, wie verschwindend gering der Beitrag dieser Partikelfraktion zur Gesamtmasse ist:

Wird für die Teilchen die Einheitsdichte 1 g/cm^3 und kugelförmige Geometrie angenommen, so gilt, dass ein Partikeln der Größe $1 \mu\text{m}$ dieselbe Masse besitzt wie 8000 Partikeln mit einem Durchmesser von 50 nm.

1.2.2 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. Die Folgen sind Verbindungen, die nur teilweise oxidiert sind. Der bei Ottokraftstoffen nachgewiesene Zusammenhang zwischen dem Aromatengehalt des Kraftstoffs und der Carbonylemission ist bei Dieselkraftstoff nicht zu beobachten. So liegen trotz umfangreicher Untersuchungen bisher noch keine gesicherten Erkenntnisse über die Aldehydbildung in Dieselmotoremissionen (DME) vor (Prescher et al., 1997). Bekannt hingegen sind die von Aldehyden und Ketonen hervorgerufenen Wirkungen auf die Gesundheit und deren Umweltwirkung. Aldehyde und Ketone haben zum großen Teil einen stechenden, schleimhautreizenden Geruch. Der bekannteste Vertreter ist das Formaldehyd, dessen negative Wirkung auf die menschliche Gesundheit als erwiesen gilt (Informationsschrift Umweltpolitik, 1992). Formaldehyd zählt neben Acetaldehyd, 1,3-Butadien, Benzol und partikulärem 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.

Beim Betrieb einiger Motoren mit Rapsölmethylester (RME) hat sich die Bildung des potenziell kanzerogenen Acrolein als charakteristisch erwiesen (Wurst et al., 1990; Krahl et al., 1993; Schäfer et al., 1998; Office of Health and Environmental Assessment, 1990)

Die Aldehydemission eines Dieselmotors wird hauptsächlich von Formaldehyd dominiert, daher soll an dieser Stelle die Wirkung von Formaldehyd näher erläutert werden.

Formaldehyd ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas. Unter atmosphärischen Bedingungen, einschließlich Sonnenlicht, wird Formaldehyd u.a. in CO₂ umgewandelt. In Gegenwart von NO₂ hat es eine Halbwertzeit von 35 Minuten, ohne NO₂ von 50 Minuten. 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 Formaldehydkonzentration in der Außenluft liegen zwischen 0,1 µg/m³ (Reinluftgebiet, maritim) und 160 µg/m³ (Ballungszentrum). Die Wahrnehmungsschwelle des stechenden Geruchs von Formaldehyd liegt im Bereich von 0,06 bis 0,22 mg/m³. Bekannte Effekte, die durch die Wirkung von Formaldehyd hervorgerufen werden, sind Schleimhautreizzungen am Auge und im Bereich der oberen Atemwege.

Die bei Arbeitern festgestellte Häufung von Tumoren im Bereich von Nase und Nasenrachenraum wird auf den direkten Kontakt mit Formaldehyd zurückgeführt. Diese Häufung zeigt eine direkte Abhängigkeit von der Exposition. Der Verdacht, dass Formaldehyd auch Leukämie und Tumore des zentralen Nervensystems auslöst, hat sich nicht bestätigt. Während im Tierversuch eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen wurde, ist die Kanzerogenität des Formaldehyds beim Menschen nicht eindeutig belegt. Laut MAK-Liste (2004) ist bei Einhaltung des MAK-Wertes von 0,37 mg/m³ kein nennenswerter Beitrag zum Krebsrisiko zu erwarten. Dies entspricht der

Kategorie 4 der krebserregenden Stoffe. Acetaldehyd, 2-Propenal und 2-Butenal stehen hingegen im Verdacht, Krebs auszulösen und gehören der Gruppe 3B der krebserregenden Stoffe an (MAK-Liste, 2004). Auch die International Agency for Research on Cancer (IARC) hat bislang keine in Dieselmotoremissionen auftretenden Aldehyde und Ketone als für den Menschen krebsauslösend eingestuft. Die direkten Wirkungen von Aldehyden und Ketonen auf den Menschen sind jedoch nicht allein ausschlaggebend für die Umweltrelevanz der im Motorabgas emittierten Carbonylverbindungen (Lofti et al., 1990). Wesentlich ist, dass Aldehyde und Ketone in Gegenwart von NO_x zur Bildung von Photooxidantien führen (Carter und Bufalini, 1991; Carter, 2000).

1.2.3 Alkane und Alkene

Als Vertreter der Kohlenwasserstoffe zählen Alkane und Alkene zu den gesetzlich limitierten Abgaskomponenten. Wie auch die Carbonylverbindungen entstehen diese Kohlenwasserstoffe in der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs, sind jedoch toxikologisch wenig relevant. Ethen (C₂H₄) ist der kurzkettigste Vertreter der Alkene. Ethen wirkt in Überdosis phytotoxisch und narkotisierend. Es wird im Säugetiermetabolismus zu dem kanzerogenen Ethylenoxid oxidiert. In Säugern wurde nach einer Inhalation von Ethen in verschiedenen Organen eine DNA-Adduktbildung nachgewiesen. Studien über die Kanzerogenität an der Ratte mit inhalativer Exposition sowie ein Kurzzeittest (Leber-Foci-Test) erbrachten jedoch keine Hinweise auf kanzerogene Wirkung. Ebenso konnte im Ames-Test keine mutagene Wirkung nachgewiesen werden. Die fehlende Kanzerogenität im Tierversuch könnte auf eine geringe innere Ethylepoxidbelastung bedingt durch eine niedrige maximale Metabolismusrate zurückzuführen sein. Ethen gehört der Gruppe 3B der krebserregenden Stoffe an, d.h. es liegen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vor (MAK-Liste, 2004).

Wie Ethen zeigt auch Propen (C₃H₆) in Inhalationsversuchen keine kanzerogene Wirkung. Das korrespondierende Epoxid (Propylenoxid) erwies sich als mutagen und im Tierversuch als kanzerogen. Im Gegensatz zum Ethen existiert für das Propen bisher noch kein MAK-Wert und keine Einstufung als Stoff mit krebserregender Wirkung (MAK-Liste, 2004). 1,3-Butadien hat in Kanzerogenitätsstudien an Mäusen, nicht jedoch an Ratten, zu einer deutlichen Zunahme der Tumorrhäufigkeit geführt, was mit einem unterschiedlichen Ausmaß der Metabolisierung zum entsprechenden Monoepoxid und Diepoxid zu erklären ist. Beim Menschen führen hohe Konzentrationen zu lokalen Reizungen und zur Dämpfung des zentralen Nervensystems bis hin zur Narkose. Ein MAK-Wert für 1,3-Butadien existiert nicht, da dieser Stoff in die Kategorie 1 der krebserregenden Stoffe eingestuft ist (MAK-Liste, 2004).

1.2.4 Aromaten

Die Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol sowie ortho-, meta- und para-Xylool werden als BTEX-Aromaten bezeichnet, deren Leitsubstanz Benzol ist. Der größte Teil des Benzols im Abgas besteht aus unverbrannten Benzol aus dem Kraftstoff. In Deutschland ist das Benzol als eindeutig krebserzeugender Arbeitsstoff der Kategorie 1 (MAK-Liste, 2004) eingestuft worden. In hohen Konzentrationen wirkt Benzol narkotisch, hautreizend und schädigt die Blutbildung. Aufgrund seiner lipophilen Eigenschaften verteilt es sich nach Aufnahme im gesamten Körper, wo es dann metabolisiert seine kanzerogene Wirkung entfaltet. Aufgrund der lipophilen Eigenschaften kommt es zu einer Anreicherung im Fett- und Nervengewebe. Bei einer Aufnahme von Benzol über einen längeren Zeitraum kann es beim Menschen neben Knochenmarkschädigung auch zu Leukämie kommen (Länderausschuss für Immissionsschutz, 1992).

Für die toxische und krebserzeugende Wirkung des Benzols werden hochreaktive Stoffwechselprodukte (Chinon-, Semichinon-, Epoxid-, Radikalzwischenstufen, t,t-Mucondialdehyd) verantwortlich gemacht. Des weiteren kann Benzolepoxid nicht enzymatisch mit Nukleinsäuren unter Bildung von N7-Phenylguanin reagieren. Der Hauptmetabolit des Benzols ist bei Mensch und Tier Phenol. Ein Zusammenhang zwischen einer berufsbedingten Benzolexposition und dem Auftreten von Leukämien wurde bereits in den 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts anhand von Falldarstellungen vermutet. Eine Bestätigung dieser Vermutung konnte dann in den 70er Jahren durch zahlreiche epidemiologische Studien erbracht werden.

Neben der direkten biologischen Wirkung von Benzol, kann den Aromaten aus dem Kraftfahrzeugverkehr auch ein indirekter Einfluss auf die troposphärische Ozonbildung zugewiesen werden. Zwar gelten die alkylierten Aromaten im Vergleich zu Benzol als weniger umweltrelevant bezüglich ihrer direkten Wirkung auf den Menschen, jedoch besitzen sie ein deutlich höheres Ozonbildungspotenzial als Benzol. So bildet Benzol im Vergleich zur gleichen Menge an 1,3,5-Trimethylbenzol etwa 25-fach weniger Ozon (Carter, 2000).

1.2.5 Biologische Wirkung von Dieselmotoremissionen (DME)

1.2.5.1 Wirkungen auf den Menschen nach inhalativer Exposition

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

Aus epidemiologischen Studien geht hervor, dass gesundheitsschädigende Effekte von DME eher mit der Partikelphase assoziiert sind. Bei chronisch kranken Menschen wurden signifikante As-

soziationen zwischen Episoden kurzzeitiger starker Erhöhungen der Partikelkonzentrationen in der Außenluft und Anstiegen der Krankenhauseinweisungen und der täglichen Mortalität gefunden. Diese akuten Effekte wurden vor allem bei Patienten mit chronisch obstruktiven pulmonalen Erkrankungen, chronischer Bronchitis, Asthma und kardiovaskulären Erkrankungen beobachtet (Dockery und Pope, 1994).

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

Eine viel diskutierte chronische Wirkung der inhalativen Exposition durch Dieselrußpartikeln ist die Kanzerogenität. Während die kanzerogene Wirkung von partikulären DME durch die Auslösung von Lungentumoren im Langzeit inhalationsversuch an Ratten eindeutig belegt ist (Heinrich et al., 1986; Heinrich et al., 1995; Nikula et al., 1995), ist die Bedeutung der inhalativen Exposition durch partikuläre Verbrennungsemisionen aus Dieselmotoren für die Induktion von malignen Lungentumoren beim Menschen immer noch umstritten. Epidemiologisch haben eine große Zahl von arbeitsmedizinischen Studien erhöhte relative Risiken von 1,2 bis 1,6 für Lungenkrebs nach langjähriger beruflicher Exposition durch hohe Konzentrationen von Dieselmotoremissio-nen erbracht, wobei aber die 95%-Konfidenzintervalle (95% KI) bei vielen dieser Studien für eine Signifikanz der Ergebnisse zu groß waren (Übersichten bei: Mauderly, 1994; Health Effects Institute, 1995; Bhatia et al., 1998; Health Effects Institute, 1999; Nold und Bochmann, 1999). Neben diesem epidemiologisch nur gering erhöhten Risiko wurde die Kausalität des Zusammenhangs auch aus anderen Gründen angezweifelt (Stöber und Abel, 1996; Muscat, 1996; Crump, 1999). Die meisten der oben genannten Studien wiesen Mängel bei der Expositionsabschätzung und der Berücksichtigung von Confoundern (Rauchen, Asbest) auf.

Dennoch wurden Dieselmotoremissionen 1987 von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (MAK-Kommission) als wahrscheinlich für den Menschen krebsfördernd eingestuft. Diese Bewertung wurde auch durch den Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) des Bundesministeriums für Arbeit und Sozialordnung mit der Aufnahme in die TRGS 905 (Einstufung K2) in nationales Recht überführt. Neben epidemiologischen Studien an beruflich exponierten Kohorten beruhte diese Einschätzung auch auf den tierexperimentellen Studien.

1.2.5.2 Tierexperimentelle Befunde

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

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

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

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

Obwohl insgesamt noch erhebliche Unsicherheiten im Verständnis der Ätiologie von Lungentumoren durch Dieselabgaspartikeln bestehen, kann davon ausgegangen werden, dass bei den bisher durchgeföhrten Tierexperimenten eine beeinträchtigte Lungenclearance und eine Inflammation mit alveolarer Epithelzellproliferation beteiligt sind. Allerdings trifft diese Aussage nur für das Tierexperiment mit der Ratte und nicht auf Experimente mit Mäusen oder Hamstern zu.

Auch für niedrige Konzentrationen konnte der Einfluß eines nicht genotoxischen Effekts auf die Auslösung von Lungentumoren nicht gezeigt werden. Bei Exposition durch niedrige Partikelkonzentrationen könnten polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und auch substituierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, hier insbesondere die Nitro-PAK, die zum Teil besonders potente Mutagene sind, eine Rolle in der Kanzerogenese von DME spielen (Rosenkranz, 1996).

1.2.5.3 Mutagenität

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

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

1.2.5.4 Ziele der toxikologischen Untersuchungen

Neben der Weiterentwicklung der Motortechnologie und der Abgasnachbehandlung wurde in den letzten Jahren auch die Kraftstoffforschung intensiviert, um die neuen EU-Grenzwerte einzuhalten zu können. In diesem Zusammenhang wurde auch Kraftstoffen aus regenerativen Quellen (Pflanzenölmethylester, Biodiesel) verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet. Aus arbeits- und umweltmedizinischer Sicht ist es geboten, die Änderungen der DME aus der motorischen Verbrennung bei der Neu- und Weiterentwicklung von Motoren, Abgasreinigungssystemen und Kraftstoffen zu erfassen. In dieser Studie wurde der Einfluss von biogenem und fossilem Kraftstoff auf die gesundheitsrelevanten Emissionen eines Motors mit SCR-Katalysatorsystem untersucht.

1.3 SCR-Technologie

Das SCR-Verfahren, das bereits in den 60er Jahren in Japan entwickelt wurde, wird großtechnisch bei der katalysierten Nachbehandlung von Rauchgasen verwendet (Jüntgen, 1985). Seit Anfang der neunziger Jahre wurde das Anwendungsspektrum auf Stationärmotoren und Marine-

Dieselmotoren erweitert. Ab diesem Zeitpunkt begann die Weiterentwicklung der SCR-Technik für den Einsatz in Nutzfahrzeugen (Rusch et al., 2003).

Beim Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) können die Stickoxide in sauerstoffhaltigen Abgasen mit Hilfe von Ammoniak an einem Katalysator vermindert werden. Als Reduktionsmittel kommt gasförmiges Ammoniak (NH_3), Ammoniak in wässriger Lösung und Harnstoff in wässriger Lösung zum Einsatz (Hüthwohl et al., 1993).

Aus sicherheitstechnischen Gründen ist die Verwendung von Harnstoff ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) der von Ammoniak grundsätzlich vorzuziehen. Harnstoff gilt im Gegensatz zu Ammoniak als nicht toxisch und ist als nicht gefährliches Transportgut in der Wassergefährdungsklasse WGK 1, d.h. ohne Wassergefährdung eingestuft (DIN 70070). Durch die unproblematische Lagerung und Handhabung kommt Harnstoff als Reduktionsmittel für den Fahrzeubereich zum Einsatz. Durch Hydrolyse bzw. Thermolyse wird aus der wässrigen Harnstofflösung unmittelbar vor dem Katalysator Ammoniak freigesetzt.

1.4 Aufbau eines SCR-Katalysatorsystems

Ein Harnstoff-SCR-Katalysatorsystem kann aus mehreren hintereinander angeordneten Katalysatoren bestehen. Ein möglicher Aufbau könnte folgendermaßen aussehen:

- Vorgeschalteter Oxidationskatalysator (Option)
- Hydrolysekatalysator (Option)
- SCR-Katalysator
- Nachgeschalteter Oxidationskatalysator (Option)

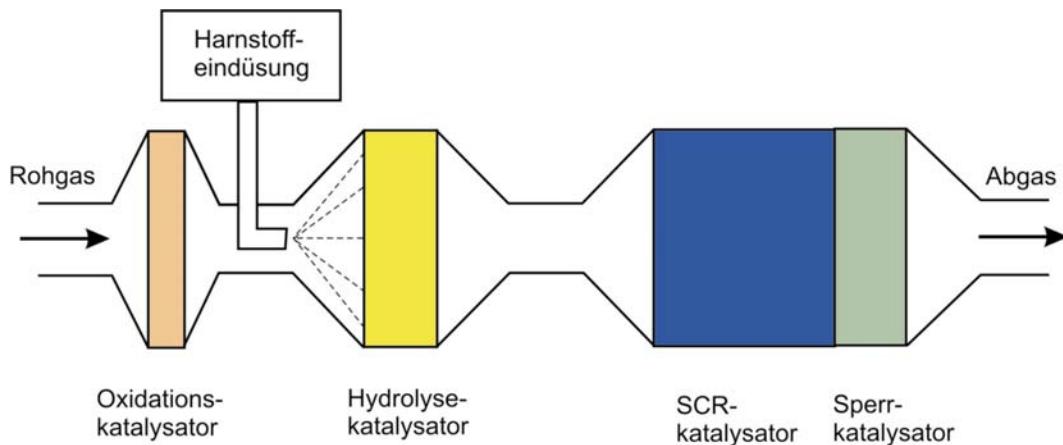
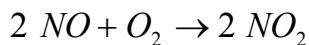


Abb. 1-1: Schema eines Harnstoff-SCR-Systems.

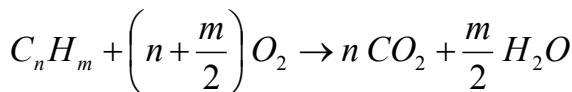
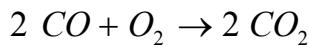
1.4.1 Vorgeschalteter Oxidationskatalysator

Der optional vorgeschaltete Oxidationskatalysator dient zur Erhöhung der SCR-Aktivität. Es wurde festgestellt, dass ein äquimolares Verhältnis zwischen NO und NO₂ die NO_x-Reduktion bei tiefen Abgastemperaturen steigern kann. Durch teilweise Oxidation von NO kann der NO₂-Gehalt im Abgas angehoben werden.



Jegliche Abweichung des NO₂-Anteils im Abgas vom optimalen äquimolaren Verhältnis führt zu einem deutlichen Rückgang des NO_x-Umsatzes des SCR-Katalysatorsystems (Amon et al., 2004).

Daneben erfolgen an der Katalysatoroberfläche die Oxidationen von CO zu CO₂ sowie die Reaktion von unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen zu CO₂ und H₂O.

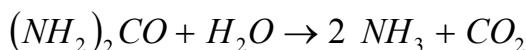


1.4.2 Erzeugung von Ammoniak aus Harnstoff

Bei SCR-Katalysatorsystemen auf Harnstoff-Wasser-Basis wird die Harnstofflösung vor dem SCR-Katalysator direkt in das Abgassystem eingedüst. Zur thermischen Zersetzung und Verdampfung des Wassers wird die Energie des Abgases verwendet. Die Geschwindigkeit der Ammoniakerzeugung hängt damit stark von den jeweiligen Betriebstemperaturen ab. Die langsame Kinetik der Harnstoffzersetzung bei tiefen Temperaturen führt dazu, dass nur eine geringe Menge an Harnstoff in Ammoniak umgewandelt werden kann.

Wird Harnstoff bei zu geringen Temperaturen eingedüst, können sich polymere Substanzen bilden, die sich in den Kanälen des SCR-Katalysators ablagern können (Koebel et al., 2002; Koebel, 2003). Durch den Einsatz eines Hydrolysekatalysators direkt vor dem eigentlichen SCR-Katalysator kann dies verhindert werden.

Er ist in der Lage, bei niedrigen Abgastemperaturen Harnstoff zu Ammoniak und Kohlendioxid zu hydrolysieren.



Bereits bei 200 °C ist eine nahezu vollständige Umsetzung von Harnstoff zu Ammoniak möglich (Weisweiler und Maurer, 1997).

1.4.3 SCR-Katalysator

Der SCR-Katalysator dient zur selektiven Reduktion der Stickoxide mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser. Der hierbei zugrunde liegende Reaktionsmechanismus ist weitgehend geklärt. Zunächst ging man von einem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus aus, bei dem im sauerstoffreichen Abgas Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid oxidiert wird und an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Dort sollte es mit dem ebenfalls adsorbierten Ammoniak reagieren. Als sicher gilt heute, dass Ammoniak an einem aktiven Zentrum adsorbiert wird und mit NO aus der Gasphase reagiert. Demnach läuft der Prozess nach einem Eley-Rideal-Mechanismus ab (Busca et al., 1998). Hinsichtlich der Art der Adsorptionszentren des Ammoniaks werden unterschiedliche Angaben gemacht (Koebel et al., 2001; Ramis et al., 1990).

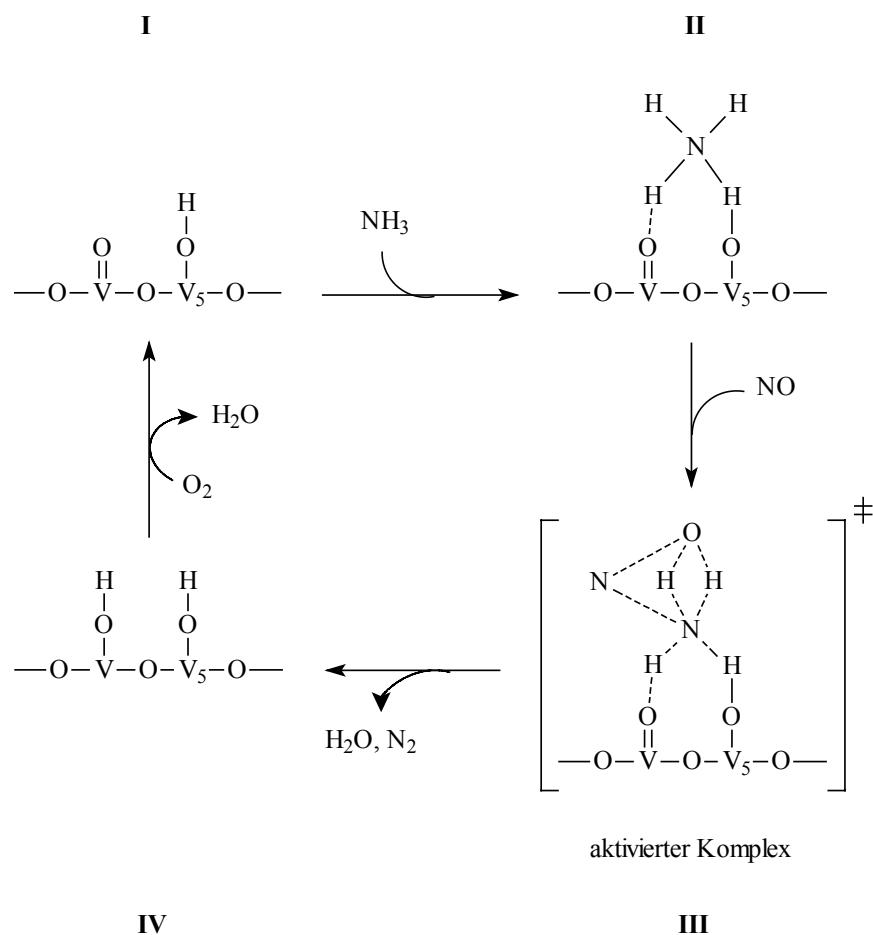
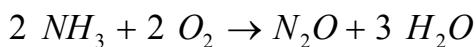
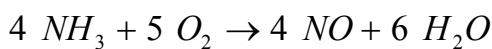
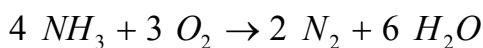


Abb. 1-2: SCR-Reaktionsmechanismus am Vanadiumpentoxid (Inomata et al., 1980).

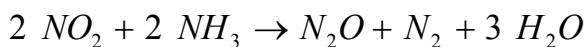
Im überwiegenden Teil der Veröffentlichungen wird davon ausgegangen, dass die SCR-Reaktion durch Ammoniakadsorption an sauren Brønsted-Zentren ($V^{+5}\text{-OH}$) eingeleitet wird (I) (Topsoe et al., 1995).

Adsorberter Ammoniak wird durch den Transfer eines H-Atoms an ein $V^{+5}\text{=O}$ -Redox-Zentrum, welches dabei zu $V^{+4}\text{-OH}$ reduziert wird, aktiviert (II). NO aus der Gasphase reagiert mit diesem und bildet einen aktivierte Komplex (III). Dieser zerfällt spontan zu N_2 und H_2O . Die Reoxygenation der zu $V^{+4}\text{-OH}$ -reduzierten $V^{+5}\text{=O}$ -Spezies erfolgt hauptsächlich durch den im Abgas vorhandenen Sauerstoff unter Formierung von Wasser (IV) (Inomata et al., 1980).

Neben der erwünschten Reaktion zur Verminderung der Stickstoffoxide ist je nach Katalysator, Gaszusammensetzung und Temperatur mit einer Reihe von Nebenreaktionen zu rechnen (König et al., 1988):

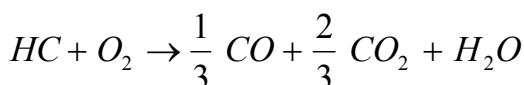


Auch im NO_2 -haltigen Abgas können unerwünschte Nebenreaktionen auftreten:



Dabei ist die Oxidation von NH_3 wegen des eintretenden Ammoniakverlustes unerwünscht. Bei einigen Reaktionen wird das Ziel des SCR-Verfahrens ins Gegenteil verkehrt und zusätzliche Stickstoffoxide entstehen. Zusätzlich wird bei einigen Reaktionen die Bildung von Distickstoffoxid N_2O (Lachgas) beobachtet, welches als gefährliches Treibhausgas einzustufen ist.

Neben der Reduktion von NO_x zu N_2 und H_2O ist ein SCR-Katalysator auch in der Lage, in beträchtlichen Umfang unvollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe zu oxidieren.

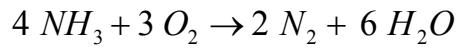


Diese Umsetzung führt zu einer Zunahme der CO-Konzentration im Abgas (Jacob et al., 1996). Die Reduktion der unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffe sollte aber ein vorgeschalteter Oxidationskatalysator übernehmen.

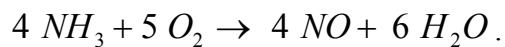
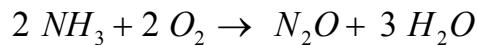
Verschiedene Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass die Dosierrate des Harnstoffs auf das Umsatzvermögen des SCR-Katalysators bezüglich der Kohlenstoff-Partikel keinen Einfluss hat (Rusch et al., 2003; Forum Partikelemissionen, 2002).

1.4.4 Nachgeschalteter Ammoniaksperrkatalysator

Der Sperrkatalysator hat die Aufgabe, Ammoniak, das infolge von Überdosierung oder eines Lastsprungs aus dem SCR-Katalysator austritt, selektiv zu molekularem Stickstoff umzusetzen.



Wie am SCR-Katalysator kann es auch hier zu unerwünschten Oxidationsreaktionen kommen:



2 Material und Methoden

Die Untersuchungen erfolgten am Motorenprüfstand der Firma Argillon in Redwitz. Als Testmotor stand ein moderner Sechszylinder Dieselmotor Tector Engine (F4A) der Firma IVECO zur Verfügung. Die wichtigsten motortechnischen Daten sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Tab 2-1: Technische Daten des Testmotors Tector Engine (F4A)

Zylinder	6
Nennleistung	220 kW bei 2500 min ⁻¹
Maximales Drehmoment	1050 Nm bei 1400 min ⁻¹
Leerlaufdrehzahl	650 min ⁻¹
Verbrennungsverfahren	4-Takt-Diesel-Direkteinspritzung
Aufladung	Abgas-Turboaufladung mit Ladeluftkühlung
Einspritzsystem	BOSCH Common Rail
Verdichtungsverhältnis	17:1
Zylinderbohrung	102 mm
Kolbenhub	120 mm
Ventile pro Zylinder	4
Hubvolumen	5,9 l
Abgasnorm	Euro IV

Dieser Motor arbeitet mit einem BOSCH Common Rail Einspritzsystem. In der am Prüfstand montierten Ausführung entspricht dieser Motor den nach EURO IV geltenden Emissionsgrenzwerten. Dieser Motor wird in verschiedenen Fahrzeugen eingebaut, dazu gehören unter anderem Traktoren von New Holland und Eurocargo von IVECO.

Die Motorwelle des Testmotors ist mit einer regelbaren Wechselstrombelastungsmaschine vom Typ 1SH8314 der Firma Siemens verbunden. Diese ermöglicht es, neben stationären Betriebspunkten auch Lastsprünge, Schleppbetrieb und vorgewählte Fahrkurven zu absolvieren.

Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei verschiedene Testläufe durchgeführt. Um die Haltbarkeit und das Canning (Katalysatoreffizienz) der SCR-Katalysatoren zu überprüfen, wurde in einem Dauerlauf der E46-Test (E46 Endurance Test), der von der Firma Iveco entwickelt wurde, eingesetzt.

Das Fahrprogramm wechselt zwischen der Abregeldrehzahl und dem Volllastpunkt mit der höchsten Abgastemperatur des Motors. Dadurch werden sehr hohe Abgastemperatursprünge erreicht und stellen somit hohe thermische Belastungen für den Katalysator dar. Des weiteren stellt die Volllaststufe auch höchste Anforderungen an den Motor.

In Abbildung 2-1 ist der zeitliche Verlauf des zweistufigen E46-Tests dargestellt.

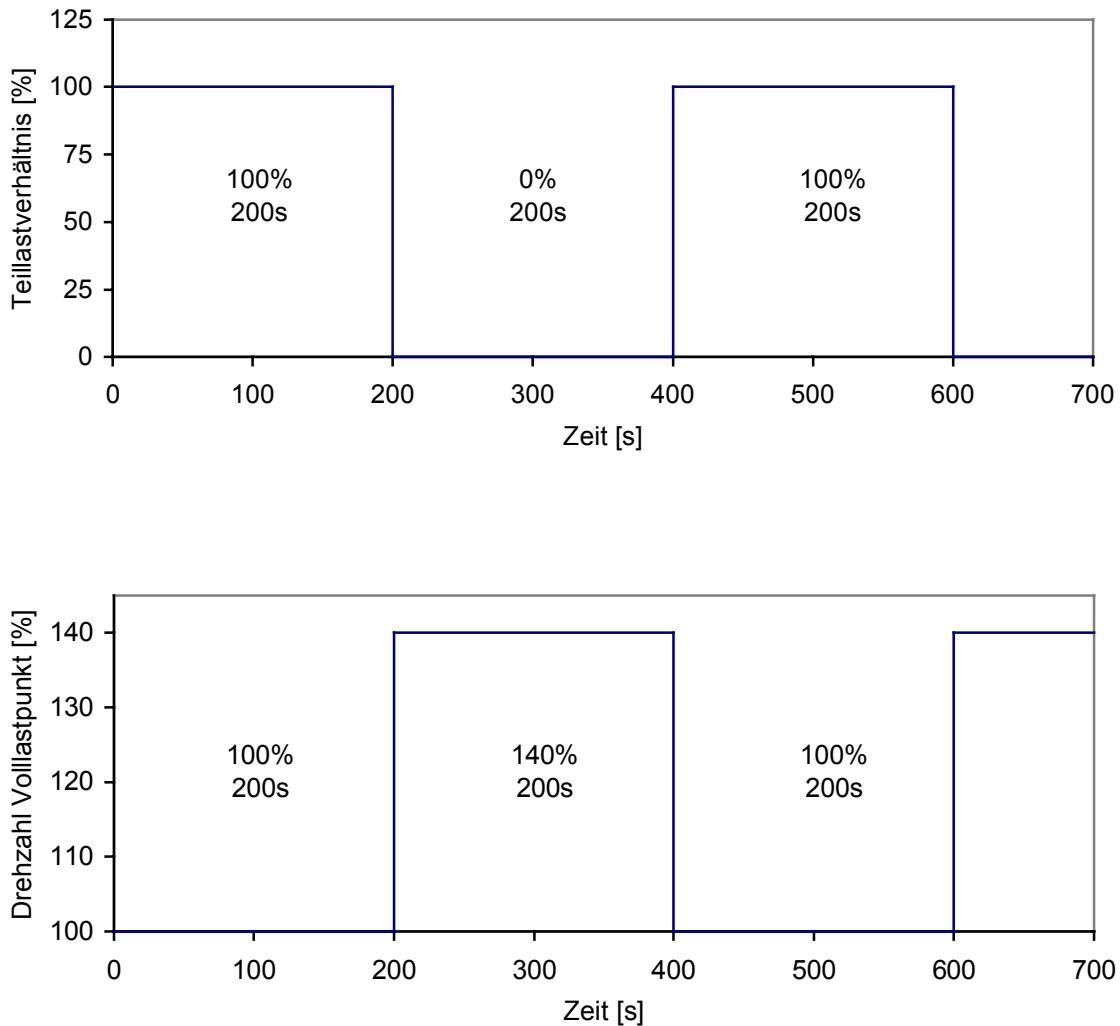


Abb. 2-1: E46-Test mit Motorlast und Drehzahl in Prozent (IVECO, 2005).

Für die Messung der limitierten und nicht limitierten Abgaskomponenten wurden ausschließlich ESC-Tests (European Stationary Cycle) angefahren. In Abbildung 2-2 sind die vorgegebenen Drehmomente und Drehzahlen bezogen auf die maximale Last bzw. auf die Nenndrehzahl grafisch dargestellt.

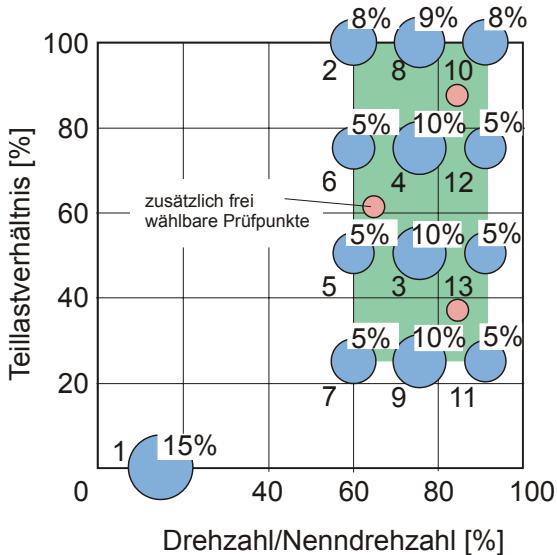


Abb. 2-2: ESC-Testzyklus.

Die Kraftstoffmassenströme und Leistungen für RME+P im ESC-Test bei verschiedenen Betriebsstunden des Motors sind im Anhang A.5 dargestellt.

2.1 Abgasnachbehandlungssystem (SINOx[®])

Das Abgasnachbehandlungssystem setzt sich aus den Komponenten SCR-Katalysator, Steuergert und Dosiereinrichtung für das Reduktionsmittel Harnstoff zusammen. Der SCR-Katalysator ist stromabwärts vom Turbolader in einem speziellen Prüfstandsaufbau angeordnet.

Während der Dauerläufe und ESC-Testzyklen wurde die Dosierung automatisiert betrieben. Als Reduktionsmittel wurde eine 32,5 %-ige wässrige Harnstofflösung (AdBlueTM) verwendet (entsprechend DIN 70070).

Für die gesamten Untersuchungen wurden insgesamt zwei SCR-Katalysatoren verwendet.

Zu Beginn des Dauerlaufs (0h) wurden die Partikelmassenemissionen sowie die gasförmigen limitierten Abgaskomponenten mit RME+P und DK vor und nach dem Dauerlaufkatalysator bestimmt. Anschließend folgte der Dauerlauf im E46-Test. Für die Bestimmung der limitierten Abgasemissionen wurden ausschließlich Abgasproben aus ESC-Testläufen verwendet. Um Kontrollmessungen am Dauerlaufkatalysator durchführen zu können, musste der Dauerlauf zwischenzeitlich unterbrochen werden. Daher weicht die Laufzeit des Motors von der des Dauerlaufkatalysators ab.

Nach Erreichen der 1000 Stunden Laufzeit mit RME+P am Dauerlaufkatalysator wurden Um mögliche Veränderungen nach der Laufzeit feststellen zu können, sind nach Erreichen der 1000 Stunden Laufzeit mit RME+P am Dauerlaufkatalysator Vergleichsmessungen zwischen dem Dauerlaufkatalysator und einem neuen SCR-Katalysator, der zuvor noch nicht im Einsatz war, durchgeführt worden. Dieser noch neue SCR-Katalysator wird als Referenzkatalysator be-

zeichnet. Als Kraftstoffe kamen DK, RME und RME+P zum Einsatz (siehe Kapitel 2.3). Während des Dauerlaufs wurden regelmäßig Schmierölproben entnommen und deren RME-Gehalt ermittelt (siehe Anhang A.3)

Das eingesetzte Abgasnachbehandlungssystem wurde nicht speziell dafür ausgelegt, mit dem verwendeten Motor eine festgelegte Abgasnorm zu erreichen. Sie entsprach nicht der Serie.

2.2 Abgasverdünnungssystem (Smart Sampler)

Zur Verdünnung des Abgases stand am Motorenprüfstand ein Teilstromverdünnungssystem vom Typ Smart Sampler der Firma AVL zur Verfügung. Das System besteht aus drei Teilen: dem Verdünnungstunnel, dem Kontrollschränk und dem Computer. Der Verdünnungstunnel ist im Betrieb nahe am Abgasrohr montiert und über Schläuche und Kabel mit dem Kontrollschränk verbunden. Der Schrank beinhaltet alle elektrischen, mechanischen und pneumatischen Komponenten. Um von Temperatur- und Druckeinflüssen unbeeinflusst zu sein, werden die Massendurchflüsse im Kontrollschränk geregelt. Die drei zu regelnden Durchflüsse sind der Probenstrom (G_p), der Verdünnungsluftstrom (G_{DIL}) und der Gesamttunneldurchfluss (G_{TOT}). Der Smart Sampler misst und regelt den Gesamttunneldurchfluss und die Verdünnungsluft. Das eingesaugte Abgas wird als Differenz der beiden obigen Werte errechnet.

Als Verdünnungsluft wird die Druckluft des Prüfstandes verwendet, nachdem sie einer kompletten Aufbereitung unterzogen wurde. Die Verdünnungsluft fließt durch einen Schlauch zum Tunnel. Das gesamte verdünnte Abgas wird zum Kontrollschränk gesaugt. Hier wird die Durchflussrate durch einen Massendurchflussmesser bestimmt.

Der fahrbare Tunnel mit dem Filterhalter ist in der Nähe der Sondenstelle aufgestellt. Eine geringes Volumen des Abgases wird durch eine beheizte Leitung aus dem Abgasrohr entnommen; sie gelangt durch das Einlassventil in den Tunnel. Dort findet die Verdünnung mit der Verdünnungsluft aus dem Kontrollschränk statt. Der Tunnel hat einen Durchmesser von 26 mm und eine Länge von 63 mm. Der Verdünnungstunnel ist beheizt, um im verdünnten Abgas eine ähnliche Temperatur wie in einer Vollstromverdünnungsanlage (CVS) zu erreichen. Nach der Verdünnung wird der Gasfluss durch Ventile entweder zum Analysefilter oder zu einer Bypass-Leitung geschaltet (AVL, 1998).

Das Verdünnungsverhältnis ändert sich mit jeder Änderung des Abgasmassenstromes.

2.3 Kraftstoffe

Insgesamt wurden vier verschiedene Kraftstoffe untersucht. Es handelte sich dabei um einen fossilen Dieselkraftstoff und drei Rapsölmethylester, die sich in ihren Phosphorgehalten voneinander unterschieden.

Die ersten beiden Chargen Rapsölmethylester gemäß DIN EN 14214 (RME) wurden über einen regionalen Händler von dem Hersteller Mitteldeutsche Umesterungswerke GmbH & Co. Kg, Greppin bezogen. Direkt nach der Betankung ist diesen beiden Kraftstoffen jeweils ein Phosphoradditiv (Tributylphosphat) zugegeben worden (RME+P). Dadurch sollte eine Biodieselqualität erzeugt werden, die hinsichtlich des Phosphorgehalts am oberen Ende bzw. über der Spezifikation lag, da Phosphor die Aktivität des SCR-Katalysators verringert. Der dritte Rapsölmethylester wurde von der Hallertauer Hopfenveredelungsges. mbH Biodieselwerk Mainburg zur Verfügung gestellt. Diesem Biodiesel wurde kein Phosphoradditiv zugegeben (RME). In Tabelle 2-2 sind die Phosphorgehalte der einzelnen Biodiesel aufgeführt. Die angegebenen Gehalte wurden in Kraftstoffanalysen ermittelt.

Mineralischer Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 (DK) kam von OMV Deutschland. Für diesen Kraftstoff liegt keine Analyse vor.

Tab. 2-2: Phosphorgehalt der verwendeten Biodiesellose (RME)

Eigenschaft	Einheit	Grenzwert nach DIN EN 14214	1. RME+P	2. RME+P	RME
Phosphorgehalt	mg/kg	max. 10	9,2*	14,7*	0,3

*Zugabe Phosphoradditiv (Tributylphosphat)

2.4 Analysenmethoden der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten

Alle gasförmigen, gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe und Stickoxide werden mit Hilfe von herkömmlichen Gasanalysatoren bestimmt und mit 1 Hz aufgezeichnet. Die Auswertung der vorliegenden Emissionen erfolgt dann per Mittelwertbildung aus den Messwerten eines jeden Betriebspunktes.

2.4.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

Der Anteil der Kohlenwasserstoffe im Rohabgas wird mit dem Messsystem FID 4000 hh der Firma Pierburg Instruments gemessen. Das Gerät arbeitet mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Das Probegas wird in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert, die in einem elektrischen Feld brennt. Die ionisierten Kohlenstoffatome werden zu den Elektroden, an denen eine elektrische Spannung anliegt, beschleunigt. Es fließt ein elektrischer Strom, der elektronisch verstärkt als Messsignal dient. Dieser Strom verhält sich für alle organischen Kohlenwasserstoffmoleküle proportional zur Anzahl der C-Atome, die pro Zeiteinheit verbrennen und ermöglicht auf diese Weise die Messwertanzeige (Pierburg Instruments, 2002).

2.4.2 Kohlenmonoxid (CO)

Der CO-Gehalt wird mit einem Gasanalysator IRD 4000 CO 1 der Firma Pierburg Instruments ermittelt. Dieses Gerät arbeitet nach dem nichtdispersiven Infrarotlicht Verfahren (NDIR-Verfahren).

Im Prinzip besteht die Messeinrichtung aus einer Referenz- und einer Probenküvette, die mit infrarotem Licht durchstrahlt werden. Mit Hilfe eines rotierenden Chopperrades (Lichtzerhacker) wird abwechselnd die infrarote Strahlung in die jeweilige Mess- und Vergleichsseite geleitet. Die Probenseite der längs geteilten Analysenküvette wird vom Messgas durchströmt, während die Vergleichsseite mit einem Gas gefüllt ist, das an der zu betrachtenden Stelle des Spektrums keine Absorption aufweist.

Nach Durchlauf der Infrarot-Strahlung durch die Analysenküvette gelangen sie zum optopneumatischen Detektor.

Der Detektor besteht aus einer Absorptions- und Ausgleichskammer, die durch einen Strömungskanal, in dem sich ein Mikroströmungsfühler befindet, miteinander verbunden sind. Beide Kammern sind mit dem zu messenden infrarotaktiven Gas gefüllt. Trifft nun die durch die Probenküvette geleitete Infrarotstrahlung auf das Gas in der Absorptionskammer im Detektor, so wird es nicht so stark erwärmt, weil ein Teil der ausgesendeten Strahlung vom Messgas absorbiert wurde. Das Volumen des sich abkühlenden Gases in der Absorptionskammer nimmt ab. Zum Ausgleich strömt Gas aus der Ausgleichskammer durch den Strömungskanal in die Absorptionskammer. Diese Strömung wird durch den Mikroströmungsfühler erfasst und in eine elektrische Spannung umgewandelt.

Dieser Vorgang wiederholt sich bei Bestrahlung der Referenzküvette, nur mit dem Unterschied, dass sich das Gas in der Absorptionskammer stärker erwärmt. Das Gas strömt nun von der Absorptionskammer über den Strömungskanal in die Ausgleichskammer (Pierburg Instruments, 2002).

2.4.3 Stickoxide (NO_x)

Die Stickoxide werden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) CLD 4000 hh der Firma Pierburg Instruments analysiert. Bei diesem Messverfahren wird die durch chemische Vorgänge ausgelöste Lichtausstrahlung (Chemilumineszenz) des angeregten Stickstoffdioxidmoleküls NO_2^* ausgenutzt. Dieses angeregte NO_2^* -Molekül liegt nicht im Probengas vor, sondern muss erst über die Oxidation des NO erzeugt werden. Dazu produziert ein im Analysator integrierter Ozonator mittels elektrischer Energie aus reinem Sauerstoff (O_2) Ozon (O_3). Dieses wird dem Probengas zugeführt und führt zur Bildung von NO_2 und angeregtem NO_2^* . Die angeregten NO_2 -Moleküle kehren unter Aussendung von Photonen in den nicht angeregten Zustand wieder zurück. Diese Chemilumineszenz wird mit Hilfe des Fotomultipliers detektiert. Die Zahl der registrierten Photonen ist proportional zur Konzentration des angeregten NO_2 .

rierten Strahlungsimpulse ist somit ein Maß für den Stickstoffmonoxidanteil im Abgas. Da im Probengas jedoch neben NO auch NO₂ vorliegt, wird der Gasstrom in zwei gleiche Teile aufgetrennt. Der erste Teilstrom fließt direkt in die Messkammer, die genau nach dem oben beschriebenen Prinzip arbeitet. Der zweite Teilstrom durchläuft zuerst einen Konverter in dem das NO₂ zu NO reduziert wird und gelangt anschließend in eine zweite, identische Messkammer. Die gezählten Lichtquanten des zweiten Teilstroms sind demnach ein Maß für die NO_x-Konzentration im Abgas. Die Bestimmung des Stickstoffdioxidanteils im Probegas erfolgt dann über die Differenzbildung zwischen Gesamtanteil und Stickstoffmonoxidanteil (Pierburg Instruments, 2002).

2.4.4 Partikelmasse (PM)

Die Probennahme für die Partikelmassenbestimmung erfolgt normgerecht mit einem Teilstromverdünnungstunnel (Smart Sampler). Dazu wird für jeden Betriebspunkt ein Teilstrom des verdünnten Abgases aus dem Tunnel entnommen und durch einen zweistufigen Filter gesogen, auf dem sich die Partikeln sammeln. Der entnommene Teilstrom entspricht dabei einem genau definierten Probenvolumen, welches nach den Vorgaben des ESC-Tests bestimmt wurde. Die Probennahme muss je Prüfphase mindestens vier Sekunden je 0,01 Wichtungsfaktoren dauern und innerhalb jeder Stufe so spät wie möglich erfolgen. Die Partikelprobenahme darf nicht früher als fünf Sekunden vor dem Ende jedes Betriebspunktes abgeschlossen sein (Richtlinie 1999/96/EG, 1999a). Die verwendeten Glasfaserfilter der Marke PALLFLEX sind mit Polytetrafluorethylen (Teflon®) beschichtet. Vor dem Gebrauch werden die Filter 24 Stunden bei einer Temperatur von $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $45\text{ \%} \pm 8\text{ \%}$ in einer Klimakammer konditioniert. Die Auswertung der belegten Filter erfolgt abermals nach einer Konditionierung bei gleichen Bedingungen gravimetrisch. Für die Wägung wird eine Waage von Sartorius Typ M5P (Genauigkeit: $\pm 1\text{ }\mu\text{g}$) verwendet. Die Partikelmasse ergibt sich dann aus der Massendifferenz zwischen den belegten und den unbelegten Filtern (Richtlinie 1999/96/EG, 1999b).

2.5 Analysenmethoden der gesetzlich nicht limitierten Abgaskomponenten

Die Probennahme der gesetzlich nicht limitierten Abgaskomponenten erfolgte am Motorenprüfstand der Firma Argillon (Abbildung 2-3).

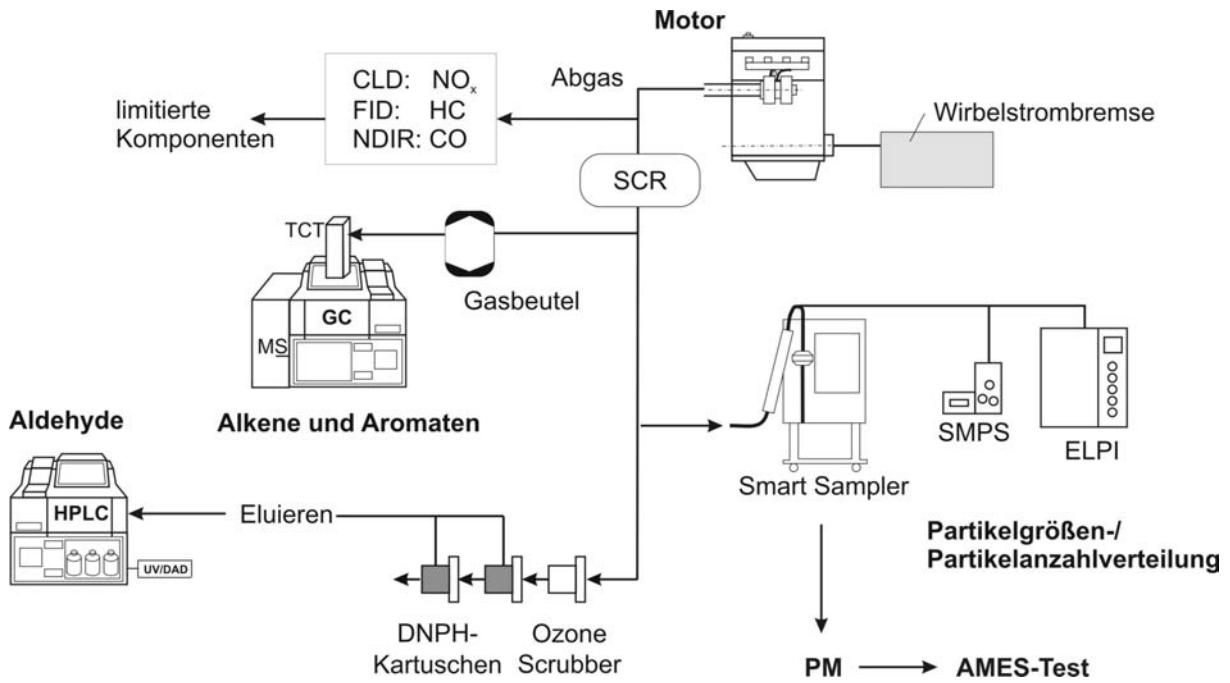


Abb. 2-3: Schema der Analytik für die nicht limitierten Abgaskomponenten.

Die weiteren Untersuchungen der Proben erfolgten zum größten Teil in der FAL, bzw. in Göttingen (Mutagenitätsuntersuchungen).

2.5.1 Ammoniak (NH_3)

Der Ammoniakanteil im Rohabgas wird mit einem Diodenlaserspektrometer LDS 3000 der Firma AltOptronic gemessen, um den Ammoniakschlupf zu bestimmen.

Die Gaskonzentration wird mittels Ein-Linien-Absorptions-Spektroskopie ermittelt. Dieses Messverfahren nutzt aus, dass bei Gasgemischen nur bei bestimmten Wellenlängen, innerhalb des Spektralbereichs, die Absorption stattfindet. Das gemessene Ammoniak wird identifiziert, indem man es mit dem Spektrum einer eingebauten Referenzgaszelle vergleicht. Für die Ein-Linien-Absorptions-Spektroskopie wird ein Dioden-Laser als Lichtquelle verwendet, da seine spektrale Emissionsbandbreite sehr viel schmäler als die Breite der Absorptionslinien ist. Darüber hinaus kann die Wellenlänge so eingestellt werden, dass sie in der Nähe einer Absorptionslinie des zu messenden Gases liegt. Bei der Durchstimmung des Laserlichts über die Absorptionslinie wird es teilweise absorbiert. Aus dem demodulierten Laser-Signal kann man die Fläche unterhalb der Absorptionslinie bestimmen, deren Größe ein Maß für die Gaskonzentration ist (AltOptronic, 2001).

2.5.2 Bestimmung der Partikelzusammensetzung

Die Gesetzgebung schreibt eine differenzierte Partikelmessung zwar nicht vor, im Bereich der Motoren- und Katalysatorenentwicklung ist sie aber trotzdem wichtig, da nur bei Kenntnis der Zusammensetzung gezielt Maßnahmen zur weiteren Absenkung der Partikelemission getroffen werden können. Partikeln setzen sich aus organischen und anorganischen Substanzen und Ruß zusammen. Zur Bestimmung der Hauptanteile von Partikelproben wird bei der Firma Argillon in Redwitz folgende Methode eingesetzt.

2.5.2.1 Filter-Vorbereitung

Um sicherzustellen, dass sich auf den noch unbelegten Probenahmefiltern keine fremden Substanzen befinden, die das Messergebnis beeinflussen könnten, werden sie zunächst in Ergänzung zur normalen PM-Probenahme vorextrahiert. Dies erfolgt in einem Büchnertrichter mit Unterstützung einer Vakuumpumpe und Isopropanol/Wasser-Gemisch (20 mL) im Verhältnis 1:10. Anschließend erfolgt eine einstündige Trocknung im Trockenschrank bei 110 °C. Die Konditionierung und Belegung der Filter erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei der normalen PM-Probenahme.

2.5.2.2 Organisch löslicher Anteil (SOF)

Die Ermittlung des organisch löslichen Anteils (Soluble Organic Fraction, SOF) der Partikelprobe erfolgt nach der Wägung des beladenen konditionierten Messfilters. In einem Büchnertrichter unter zu Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe wird er mit Dichlormethan (20 mL) möglichst langsam extrahiert. Das Lösungsmittel trennt Kohlenwasserstoffpartikel (Schmieröl- und Kraftstoffanteile) von den Filtern ab. Nach der Extraktion wird der Filter eine Stunde bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Wägung erfolgt im Anschluss an eine Konditionierungszeit von mindestens zwölf Stunden. Der Gewichtsverlust durch die Extraktion ist der organisch lösliche Partikelanteil.

Der Dichlormethan-Extrakt wird mit einem Rotationsverdampfer verdampft und der Rückstand mit Dichlormethan gelöst und in ein kleines steriles Probengefäß umgefüllt. Im Trockenschrank verdampft der letzte Anteil Dichlormethan aus dem Extrakt. Zur gaschromatographischen Analyse wird die Probe mit Hexan verdünnt und anschließend mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS) auf Kraftstoff- und Schmieröl-Anteile untersucht. Die GC/MS-Analysen wurden im Partikellabor der Firma Argillon in Redwitz von Herrn Werner durchgeführt. Für die Analysen wurde ein Gaschromatograph der Firma Hewlett Packard (HP 5890 Series II) verwendet. Die Trennung erfolgte an einer Restek RTX-5MS-Säule (Länge: 60 m, Innen-durchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm). Als Trägergas diente Helium. Die Detektion erfolgte mit einem Massenspektrometer der Firma Hewlett Packard (HP 5971 Series).

2.5.2.4 Wasserlöslicher Anteil (WLF)

In gleicher Weise erfolgt zur Bestimmung des wasserlöslichen Anteils eine zweite Extraktion mit einem Isopropanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 1:10. Die Trocknungsdauer und Temperatur beträgt nun für den Filter eine Stunde bei 110 °C. Die Gewichtsdifferenz wird als wasserlöslicher Partikelanteil ausgewertet. Der wässrige Extrakt wird mittels Ionenchromatographie (IC) auf seine Inhaltsstoffe untersucht. Hierbei werden der Anteil der Anionen Chlorid (Cl^-), Nitrat (NO_3^-), Phosphat (PO_4^{3-}), Sulfat (SO_4^{2-}) und der Kationen Natrium (Na^+), Ammonium (NH_4^+), Kalium (K^+), Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}) gemessen. Die IC-Analysen wurden ebenfalls im Partikellabor der Firma Argillon in Redwitz von Herrn Werner durchgeführt. Die Untersuchungen wurden an einem Ionenchromatographen der Firma Metrohm (Metrohm 761 Compact IC) durchgeführt. Für die Analytik der Anionen und Kationen wurden zwei verschiedene Säulen verwendet. Die Trennung der Anionen erfolgte an einer Metrosep A Supp 4-Säule (Länge: 250 mm, Innendurchmesser: 4,0 mm, Filmdicke: 0,25 µm). Als mobile Phase wurde eine Lösung von 4 mmol/L Weinsäure/0,75 mmol/L Dipicolinsäure verwendet.

Die Trennung der Kationen erfolgte an einer Metrosep C2 250-Säule (Länge: 250 mm, Innen-durchmesser: 4,0 mm, Filmdicke: 0,25 µm). Für die Trennung der Kationen wurde eine Lösung von 4 mmol/L NaHCO_3 /1 mmol/L NaCO_3 als mobile Phase verwendet.

2.5.2.4 Unlöslicher Anteil

Die nach beiden Extraktionen noch unlöslichen Partikelanteile bestehen in der Hauptsache aus Ruß, wenn auch nicht auszuschließen ist, dass zusätzlich kleine unlösliche Anteile (Schmieröl-Asche, Metallverbindungen) vorkommen (Deutz, 2002).

2.5.3 Partikelanzahlverteilung

2.5.3.1 Bestimmung mit dem ELPI (Electronical Low Pressure Impactor)

Die Probenahme für das ELPI der Firma DEKATI Ltd. erfolgt durch den Smart Sampler, der über eine Fünflochsonde das Rohabgas aus dem Abgasrohr entnimmt. Mit Hilfe einer Entnahmleitung aus Edelstahl ist das ELPI mit dem Ende des Teilstromverdünnungstunnels verbunden. Die für diese Arbeit verwendete Fünflochsonde besteht aus einem 1/4“ Edelstahlrohr, das senkrecht zur Strömungsrichtung mittig im Abgasrohr eingebaut ist. Die Entnahme des Rohabgases erfolgt direkt vor und nach dem SCR-Katalysator.

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

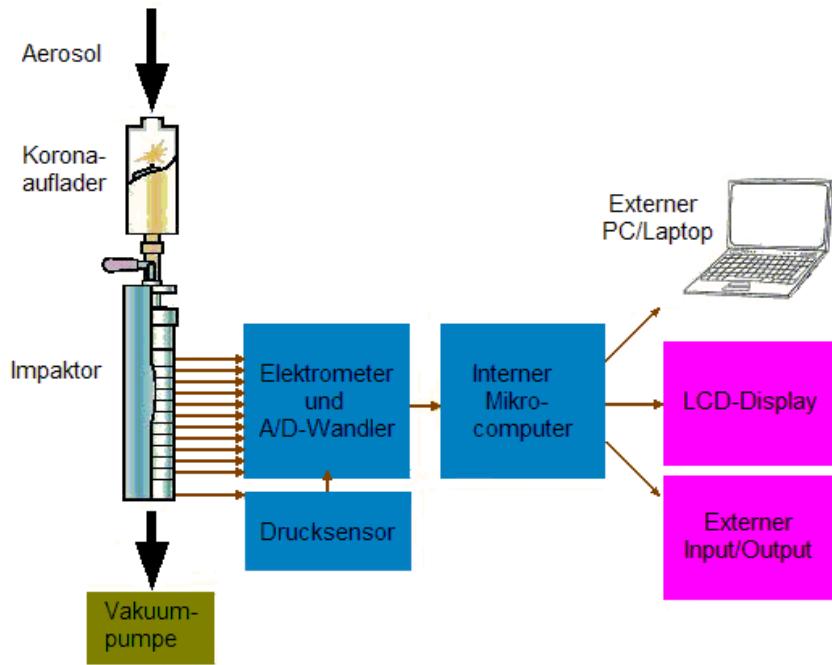


Abb. 2-4: Funktionsprinzip des ELPI (Dekati, 2002).

Abbildung 2-4 veranschaulicht das Messprinzip des ELPI. Die zu untersuchende Aerosolprobe wird zunächst durch eine Vorkammer geleitet. Dort werden die Partikeln durch die von einer Koronaentladung produzierten Ionen unipolar aufgeladen. Bei der anschließenden Klassierung im Impaktor geben die Teilchen dann die Ladung auf der entsprechenden Impaktorstufe wieder ab; der daraus resultierende Stromfluss ist zur Partikelanzahl proportional und wird von einem Elektrometer aufgenommen. Mit Kenntnis der Aufladeeffizienz, welche eine Funktion der Partikelgröße ist, und der Abscheidecharakteristik des Kaskadenimpaktors kann die Stromstärke jeder einzelnen Stufe in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden. Diese Größenverteilung ist dabei stets auf den aerodynamischen Durchmesser der Partikeln bezogen (Dekati, 2001).

2.5.3.2 Bestimmung mit dem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)

Die Probenahme für das SMPS der Firma TSI erfolgt genau wie beim ELPI über den Smart Sampler. Über einen Entnahmeschlauch wird es mit dem Ende des Verdünnungstunnels verbunden. Hier wird ebenfalls eine Fünflochsonde verwendet, die jedoch aus einem 3/8“ Edelstahlrohr besteht. Die Lage der Messstellen im Abgassystem entspricht denen vom ELPI.

Prinzipiell besteht das SMPS-System aus einem Klassierer (Differential Mobility Analyzer, DMA) und einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC). Die Abbildungen 2-5 und 2-6 zeigen den schematischen Aufbau des Systems.

Durch einen Vorimpaktor werden zunächst Partikeln abgeschieden, die oberhalb der Messgrenze des SMPS liegen. Das Abgas mit den verbleibenden Partikeln wird dann in einen Neutralisator geleitet. Durch eine radioaktive Quelle (Kr-85) im DMA erhalten die Partikeln eine definierte

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

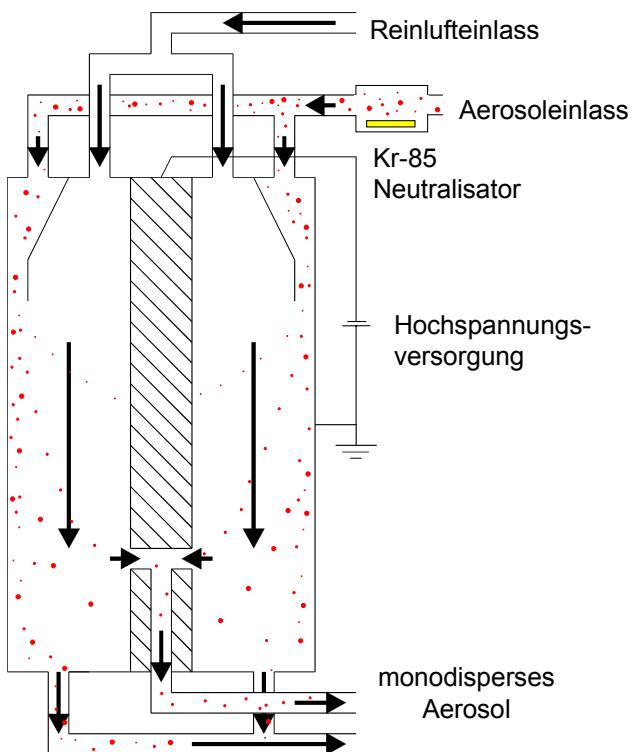


Abb. 2-5: Vereinfachte Darstellung des DMA.

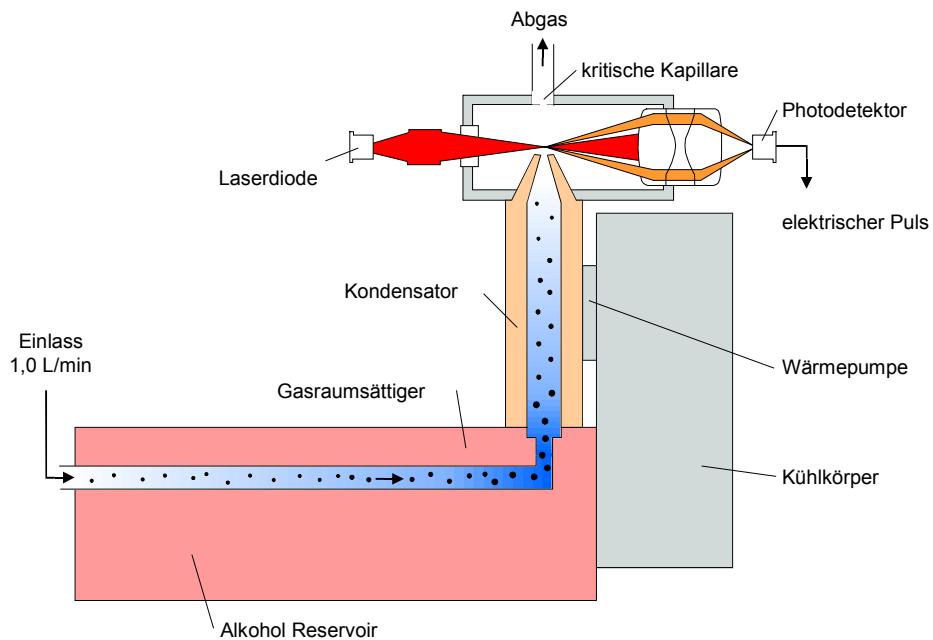
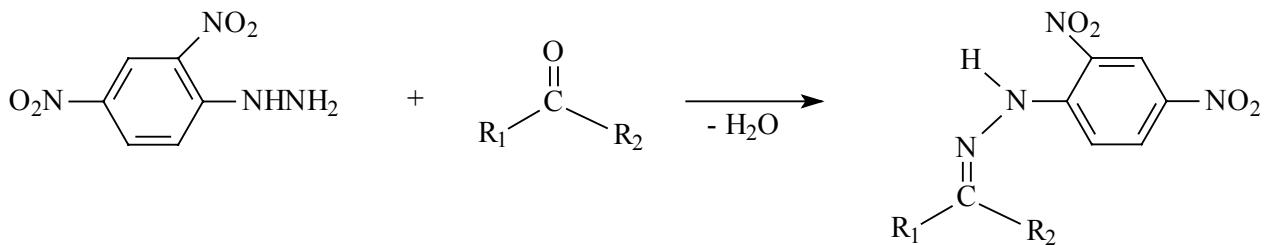


Abb. 2-6: Vereinfachte Darstellung des CPC.

2.5.4 Aldehyde und Ketone

Die Probenahme erfolgt hier über zwei hintereinander geschaltete DNPH-Kartuschen, die dem ESC-Test entsprechend zeitlich gewichtet während der verschiedenen Phasen des Tests mit unverdünntem Abgas durchströmt werden. Die Carbonyle werden auf einem mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichteten Kieselgel zurückgehalten und gleich zum entsprechenden Hydrazen derivatisiert (Abbildung 2-7).



R₁ und R₂ = entweder H-Atom oder Kohlenwasserstoffrest

Abb. 2-7: Nachweis von Aldehyden und Ketonen durch Derivatisierung zum entsprechenden Hydrazon.

Die Probenahme erfolgt aus gefiltertem Rohabgas. Um eine Kondensation zu verhindern, wird die Probenahmestrecke bis zu den Kartuschen beheizt.

Da die im Abgas enthaltenen Stickoxide mit dem DNPH reagieren, wird vor die DNPH-Kartuschen noch eine weitere Kartusche geschaltet (Ozone Scrubber). Diese zusätzliche Kartusche enthält Kaliumjodid, welches mit den Stickoxiden reagiert und sie somit aus dem Probenstrom entfernt.

Die gebildeten Derivate werden anschließend mit Acetonitril eluiert und mit Hilfe eines Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (HPLC) der Firma Hewlett Packard analysiert. Für die Trennung wird eine RP18-Säule (Länge 250 mm, Innendurchmesser 4,6 mm, Partikeldurchmesser 5µm) verwendet und als Detektor ein Diodenarraydetektor (DAD).

2.5.5 Alkane, Alkene und Aromaten

Die Probenahme zur der Alkane, Alkene und Aromaten erfolgt aus dem gefilterten Rohabgas. Das Abgas wird durch Anlegen eines Unterdruckes in einem Probenahmekoffer in einen Telco-Beutel der Firma Supelco geleitet. Die Analyse der Probenbeutel konnte leider nicht sofort erfolgen, aufgrund der großen Distanz zwischen Argillon und der FAL, in der die Analytik vorgenommen wurde. Für die Analyse wird ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu verwendet. Hierfür wird aus dem Gasbeutel mit einer Glasspritze ein Teil des Abgases entnommen und auf eine GasPro GSC PLOT-Säule (Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,32 mm) gegeben und getrennt. Als Trägergas wurde Helium eingesetzt. Die Detektion erfolgt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Shimadzu. Es wird im Single Ion Mode (SIM) detektiert.

2.5.6 Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Die Mutagenitätstests werden am Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Göttingen durchgeführt.

Für die Untersuchung der Partikeln auf ihre Mutagenität werden diese auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern unter jeweils gleichen motorischen Bedingungen gesammelt.

2.5.6.1 Extraktion der filtergesammelten Partikel

Die filtergesammelten Partikulate wurden einer Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan im Dunkeln unterzogen (Claxton, 1983). Dieses Verfahren ermöglicht die effektivste Gewinnung von Mutagenen aus Dieselabgaspartikulat (Siak et al., 1981). Das Filtergewicht wurde vor und nach der Extraktion ermittelt und die lösliche Fraktion berechnet. Die gewonnenen Extrakte wurden im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 10 ml reduziert, in 2 Portionen von je 5 ml geteilt und unter einem Stickstoffstrom weiter eingetrocknet. Für den Ames-Test wurde der eingetrocknete Extrakt in 4 ml DMSO aufgelöst (Bünger et al., 1998).

2.5.6.2 Mutagenitätsuntersuchung (Ames-Test)

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

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

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

Flüssiger Top-Agar (2,5 ml) der 0,05 mMol Histidin und 0,05 mMol Biotin enthielt, wurde mit 100 µl einer Testkonzentration der Extrakte und 100 µl einer Übernachtkultur eines Teststammes gemischt. Nach kurzem Schütteln auf einem Vortex wurde das Gemisch direkt auf eine Minimal-Agarplatte, die Vogel-Bonner-E-Medium enthielt, verteilt. Jede Testkonzentration wurde mit beiden Teststämmen und mit und ohne Zusatz von 4%-igem S9 untersucht. Jeder Extrakt wurde doppelt getestet. Die Tests wurden im Abstand von 1 bis 2 Wochen wiederholt.

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

Entsprechend der Kriterien von Ames et al. (1975) wurden die Ergebnisse als positiv gewertet, wenn die Kolonienzahl der Rückmutationen auf den Petrischalen eine Verdopplung der sponta-

nen Mutationsrate und eine dosisabhängige, reproduzierbare Dosis-Wirkungs-Beziehung aufwies.

3 Ergebnisse

Für sämtliche Auswertungen für die von der FAL gemessenen nicht limitierten Komponenten wurden – soweit nicht anders angegeben – mindestens drei Messungen herangezogen, wobei jeweils der Mittelwert aus allen Einzelresultaten gebildet wurde.

Sämtliche gesetzlich limitierten Abgaskomponenten wurden von der Firma Argillon gemessen. Um Kontrollmessungen und firmeninterne Messprogramme während dieser Untersuchungen durchführen zu können, musste der Dauerlauf zeitweise unterbrochen werden. Daher ist bei den Ergebnissen zu beachten, dass die Motorlaufzeit von der des Dauerlaufkatalysators abweicht.

3.1 Ergebnisse der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten

3.1.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

Abbildung 3-1 gibt die spezifischen Kohlenwasserstoffemissionen mit Referenz- und Dauerlaufkatalysator unter Verwendung von RME+P und DK als Kraftstoff wieder.

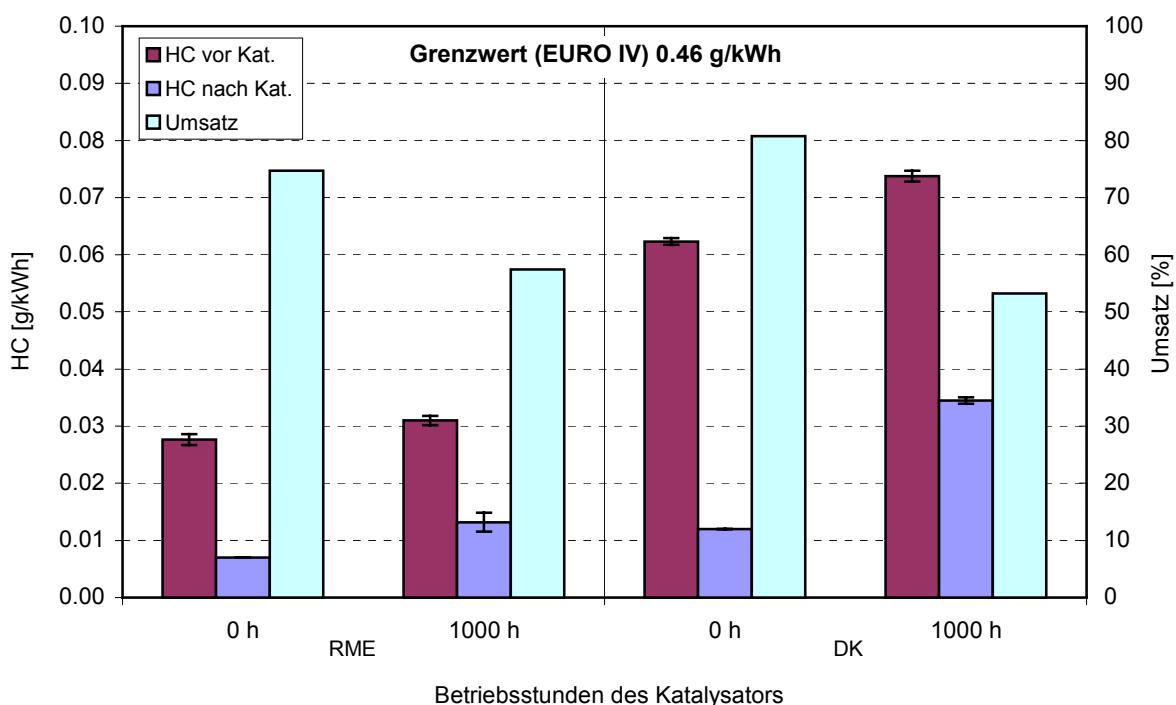


Abb. 3-1: Spezifische Kohlenwasserstoffemissionen von RME+P und DK im ESC-Test.

Bei den Ergebnissen des Kohlenwasserstoffs ausstoßes zeigt der Dieselkraftstoff deutlich höhere Emissionen. Der RME+P produziert 55 % weniger unverbrannte Kohlenwasserstoffe. Sie sind die Folge der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs. Insofern scheint sich in diesem Fall wiederum die Molekülstruktur im RME+P positiv auf den Verlauf der Verbrennung auszuwirken. Sharp (1998) führt dieses auf den Sauerstoffanteil aufgrund der Esterstruktur zurück. Auf den Katalysatorumsatz haben die unterschiedlichen Kraftstoffformulierungen einen erkennbaren Einfluss. Der neue Referenzkatalysator, der für Vergleichsmessungen verwendet wurde, verringert die unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffe um 75 % bei RME+P bzw. um 81 % bei DK. Am Dauerlaufkatalysator, der 1000 Stunden mit RME+P betrieben wurde, ist ein deutlicher Umsatzrückgang beim Betrieb des Motors mit Dieselkraftstoff und mit RME+P zu erkennen. Trotzdem werden die HC-Emissionsgrenzen von 0,46 g/kWh für EURO IV eingehalten. Auch hier treten Schwankungen zwischen den Abgasemissionen vor SCR-Katalysator bei Betrieb mit dem gleichen Kraftstoff auf. Die Ursache hierfür ist vermutlich darin zu finden, dass die Messungen an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden. Da am Prüfstand die Ansaugluft des Motors nicht konditioniert ist, wird ihr thermodynamischer Zustand von den vorhandenen Wittringsbedingungen beeinflusst: so wurden z.B. Messungen an Tagen durchgeführt, an denen Temperaturen von etwa 20 °C herrschten; an anderen Tagen lagen die Temperaturen bei etwa 30 °C. Dies hatte wiederum Auswirkungen auf das Betriebsverhalten des Motors und somit auf die Emissionswerte. Bei einer höheren Ansauglufttemperatur nimmt die Leistung des Motors ab, bei einer kühleren wiederum zu. Dies ist mit einem unterschiedlichen Sauerstoffgehalt in der Luft zu erklären.

Die spezifischen HC-Emissionen von RME+P über den Dauerlauf sind in Abbildung A.4-2 im Anhang dargestellt.

3.1.2 Kohlenmonoxid (CO)

Die Abbildung 3-2 zeigt die spezifischen Kohlenmonoxidemissionen mit Referenz- und Dauerlaufkatalysator unter Verwendung von RME+P und DK als Kraftstoffe.

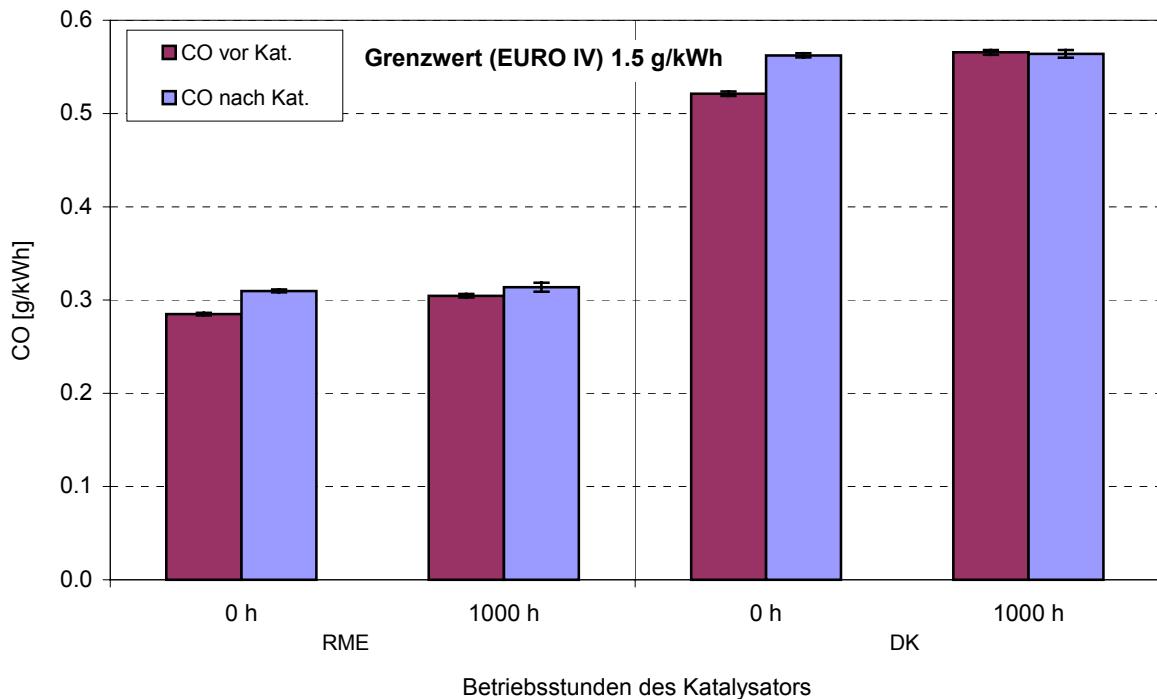


Abb 3-2: Spezifische Kohlenmonoxidemissionen von RME+P und DK im ESC-Test.

Im Vergleich zum DK weist RME+P eine etwa 45 % niedrigere CO-Emission, gemessen vor dem SCR-Katalysatorsystem, auf. Beim Referenzkatalysator ist die CO-Emission unabhängig vom Kraftstoff um 8 % höher. Nach dem Dauerlaufkatalysator ist der Unterschied nicht mehr so stark ausgeprägt. Er ist im Betrieb mit DK sogar geringer. Der gültige Emissionsgrenzwert für EURO IV von 1,5 g/kWh wird für alle untersuchten Kraftstoffe deutlich unterschritten.

Die spezifischen CO-Emissionen von RME+P über den Dauerlauf sind in Abbildung A.4-1 im Anhang dargestellt.

3.1.3 Stickoxide (NO_x)

Abbildung 3-3 gibt die spezifischen Stickstoffoxidemissionen mit Referenz- und Dauerlaufkatalysator unter Verwendung von RME+P und DK als Kraftstoff wieder.

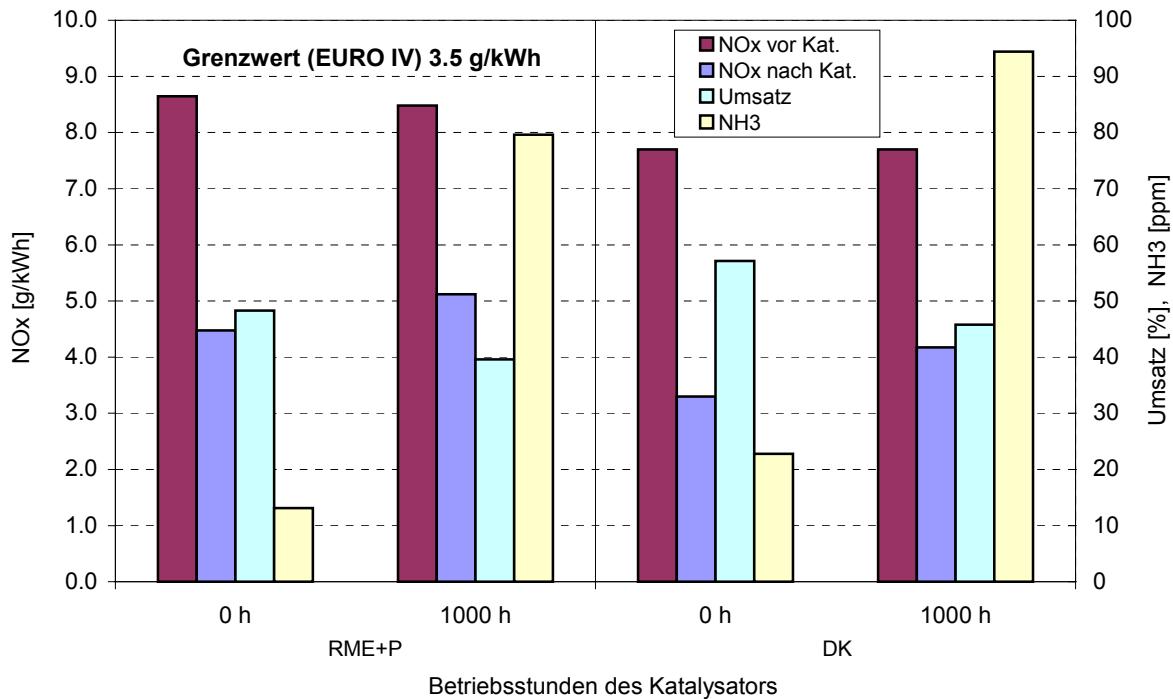


Abb. 3-3: Spezifische Stickoxidemissionen von RME+P und DK im ESC-Test.

Um eine Aussage über den NO_x-Umsatz des SCR-Katalysators treffen zu können, muss stets der Ammoniakschlupf berücksichtigt werden. Er ist aus diesem Grund in dem Diagramm als zusätzliche Größe mit dargestellt.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Ergebnissen der gesetzlich limitierten gasförmigen Emissionen sind die Verhältnisse bei den Stickoxiden genau umgekehrt. RME+P verursacht vor den SCR-Katalysator deutlich höhere Stickoxidemissionen. Sie liegen mit etwa 10 % über denen von Dieselkraftstoff.

Für die Messungen nach dem SCR-Katalysatorsystem wurde in allen Läufen die gleiche Harnstoffmenge eingedüst. Das Feedverhältnis α ist aufgrund der verschiedenen großen Stickoxidemissionen für die verwendeten Kraftstoffe unterschiedlich.

Das Feedverhältnis α ist wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{n_{NH_3}}{n_{NO}}$$

mit:

n_{NH_3} : Molzahl des einzusetzenden Ammoniaks in [mol]

n_{NO} : Molzahl des zu reduzierenden Stickstoffmonoxids in [mol]

Aus diesem Grund unterscheiden sich die Kraftstoffe trotz Einsatz des gleichen SCR-Katalysators in den Umsatz- und Ammoniakschlupfwerten.

Der Vergleich zwischen dem Referenzkatalysator mit null Betriebstunden und dem Dauerlaufkatalysator zeigt deutlich, dass durch die 1000 Stunden Laufzeit mit RME+P der Stickoxidumsatz zurückgegangen ist. Er hat sich bei RME+P und DK um etwa 10 % verringert. Gleichzeitig ist der NH₃-Schlupf deutlich angestiegen. Er hat sich im Betrieb mit RME+P von 13 ppm auf 79 ppm vergrößert. Das gleiche gilt für den Betrieb mit Dieselkraftstoff. Hier ist der Ammoniakschlupf von 23 ppm auf 94 ppm nach dem Dauerlaufkatalysator angestiegen.

Durch den Dauerlauf mit RME+P hat der Dauerlaufkatalysator erheblich an Aktivität verloren. Die Wirkung des Phosphors als Katalysatorgift ist bei diesem Ergebnis eindeutig erkennbar. Er reagiert vermutlich mit den aktiven Substanzen, kann die innere Oberfläche abdecken oder die Poren belegen und dadurch den Stofftransport zu den Reaktionszentren behindern.

Insgesamt gesehen verursacht RME mit einem Phosphorgehalt von 10 ppm oder höher höhere NO_x-Emissionen als DK, die sowohl vor als auch nach dem SCR-Katalysator den geltenden Grenzwert von 3,5 g/kWh für EURO IV überschreiten. Durch den Dauerbetrieb mit RME+P ist zudem ein Anstieg der Emissionen für DK festzustellen, die nach dem Dauerlauf ebenfalls den Grenzwert überschreiten. Aus diesen erhaltenen Ergebnissen ist zu schließen, dass ein RME mit einem Phosphorgehalt von 10 ppm – wie er der Norm EN 14214 entspricht – nicht geeignet ist, dauerhaft die NO_x-Grenzwerte zu garantieren. Wie sich ein niedrigerer Phosphorgehalt auf das Emissionsverhalten bei Einsatz eines SCR-Katalysatorsystems auswirkt, kann zur Zeit nur abgeschätzt werden. Es ist davon auszugehen, dass ein niedrigerer Phosphorgehalt zu niedrigeren Emissionen führt. Diese Annahmen können durch die im Kapitel 3.2 dargestellten Ergebnisse für die nicht limitierten Emissionen gestützt werden. Für aussagekräftige Ergebnisse sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die spezifischen NO_x-Emissionen von RME+P über den Dauerlauf sind in Abbildung A.4-3 im Anhang dargestellt.

3.1.4 Partikelmasse (PM)

Die Partikelmassenbestimmung aus dem verdünnten Abgas erfolgte mittels PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (T60A20). Zur Durchführung der Messungen kamen die Kraftstoffe RME+P und DK zum Einsatz. Für die Ermittlung der Partikelemissionen wurden immer mindestens drei Testzyklen ohne Eindüsung von Harnstoff gefahren, wobei das Endergebnis der Mittelwert aus allen Einzelresultaten ist. Auf den Harnstoff wurde verzichtet, da er beim verwendeten SCR-Katalysatorsystem keinen Einfluss auf den Umsatz von Kohlenstoff-Partikeln hat (Rusch et al., 2003).

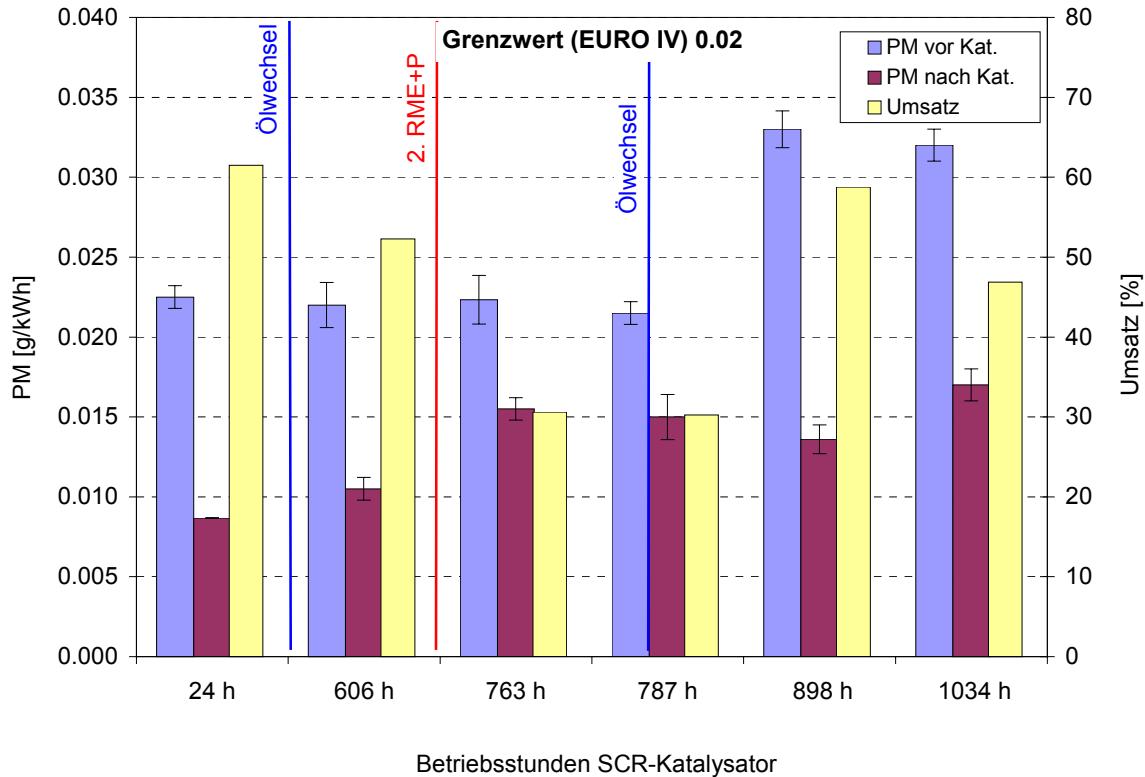


Abb. 3-4: Spezifische Partikelmassen vor und nach dem Dauerlaufkatalysator mit RME+P über den Dauerlauf gemessen im ESC-Test.

Abbildung 3-4 zeigt die ermittelten spezifischen Partikelmassenemissionen über der Laufzeit des Dauerlaufkatalysators mit RME+P. Die Emissionen vor dem SCR-Katalysator bleiben bis 787 Stunden konstant bei 22 mg/kWh. Erst ab 898 Stunden bis zur letzten Messung nach 1034 Stunden Laufzeit des Dauerlaufkatalysators sind die Partikelmassen auf 33 bzw. 32 mg/kWh angestiegen. Bis zu dieser Verschlechterung wurde der Motor 265 Stunden mit der 2. RME+P-Charge betrieben. Bei Katalysatorbetriebsstunde 787 ist der Motor bereits 154 Stunden mit diesem Kraftstoff gelaufen, doch hier liegen die Emissionen noch deutlich niedriger. Eine mögliche Ursache für den starken Anstieg der Partikelemissionen könnten mögliche Verkokungen an den Einspritzdüsen sein. Im Rahmen dieser Versuchsreihe sind keine Untersuchungen hinsichtlich Verkokungen am Einspritzsystem durchgeführt worden und deshalb ist dieser Erklärungsansatz lediglich hypothetisch zu verstehen.

Die Emissionen nach dem Dauerlaufkatalysator steigen von Beginn bis 763 Stunden an und pendeln sich zwischen 14 bis 17 mg/kWh ein. Direkt nach der neuen Betankung (753 Stunden) ist die Zunahme des Partikelausstoßes besonders hoch. Es könnte sich durch den 2. RME+P die Zusammensetzung der Partikel so geändert haben, dass weniger gut umzusetzende Komponenten angestiegen sind. Um dies zu untersuchen wurden nasschemische Partikelanalysen durchgeführt, auf deren Ergebnis später noch eingegangen wird (Kapitel 3.2.1). Die Emission bleibt nach dem Dauerlaufkatalysator über der Laufzeit recht konstant. Der Partikelumsatz liegt zwischen 30 %

und 60 %. Eine direkte Aussage über die Verschlechterung des Dauerlaufkatalysators von Beginn bis zum Ende des Dauerlaufs kann schwer getroffen werden, da sich der Partikelausstoß des Motors mit zunehmender Laufzeit stark verändert hat. Aus zeitlichen Gründen konnten zum Abschluss der Versuche keine Vergleichsmessungen zu einem neuen Referenzkatalysator mit RME+P durchgeführt werden.

Zur Bestimmung der Partikelmassenemissionen und Partikelzusammensetzung mit Dieselkraftstoff wurde eine Vergleichsmessung zwischen dem gealterten Dauerlaufkatalysator und einem vergleichbaren neuen Referenzkatalysator zum Abschluss der Versuchsreihen durchgeführt. Aus zeitlichen Gründen konnten nur die Emissionen nach den beiden SCR-Katalysatoren bestimmt werden. Da die Messungen direkt hintereinander durchgeführt wurden, wird davon ausgegangen, dass die Partikelemissionen vor den SCR-Katalysatoren gleich sind.

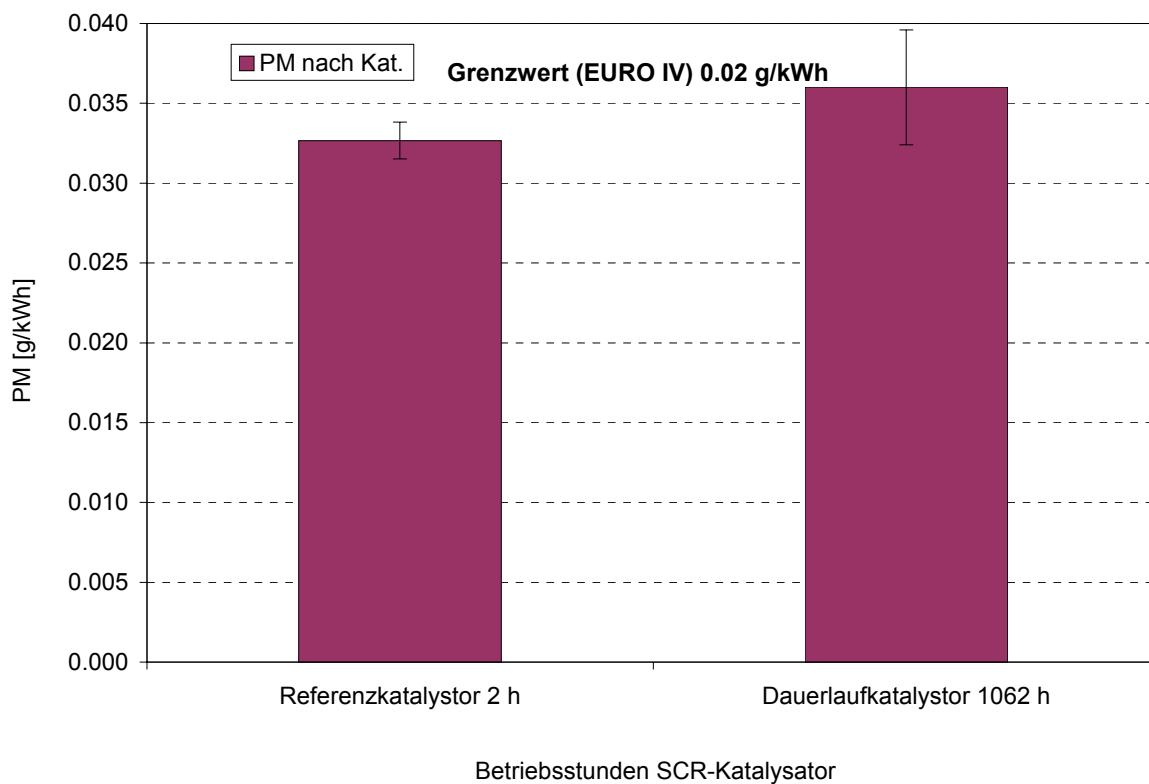


Abb. 3-5: Spezifische Partikelmassenemissionen nach Referenzkatalysator (2 h) und Dauerlaufkatalysator (1062 h) mit DK im ESC-Test.

Die Abbildung 3-5 zeigt die spezifische Partikelemissionen nach dem Referenz- und Dauerlaufkatalysator mit Dieselkraftstoff. Es ist zu erkennen, dass der Dauerlaufkatalysator, der über 1000 Stunden mit RME+P betrieben wurde, einen höheren Partikelausstoß hat als der Referenzkatalysator. Die Differenz zwischen den beiden beträgt 8 %.

Der Vergleich der spezifischen Partikelmasseemissionen in Abbildung 3-6 für den Katalysator vor dem Dauerlauf (zwei Stunden) zwischen RME+P und DK zeigt, dass die Partikeln des Kraft-

stoffen mineralischen Ursprungs vom Katalysator deutlich schlechter umgesetzt werden. Dies schlägt sich auch im wesentlich niedrigeren Umsatz von 15 % gegenüber 60 % nieder. Vor dem SCR-Katalysator emittiert der RME+P geringfügig mehr Partikelmasse als der normale Diesekraftstoff. Verantwortlich hierfür könnte ein höherer SOF- und WLF-Anteil im Betrieb mit dem RME+P sein. Da der verwendete Motor auf den DK-Betrieb ausgelegt ist, könnte er im RME+P-Betrieb mehr unverbrannten Kraftstoff emittieren, der zu einer Erhöhung des SOF-Anteils führt. Dieser Sachverhalt wird durch mehrere Studien belegt (Krahl et al., 1998; Bagley et al., 1998; Munack et al., 2003).

Die Erhöhung des WLF-Anteils könnte durch den zugesetzten Phosphor verursacht werden, der in der Verbrennung Phosphate bildet. Die in Abbildung 3-6 dargestellten Ergebnisse sind vor Beginn des Dauerlaufs ermittelt worden.

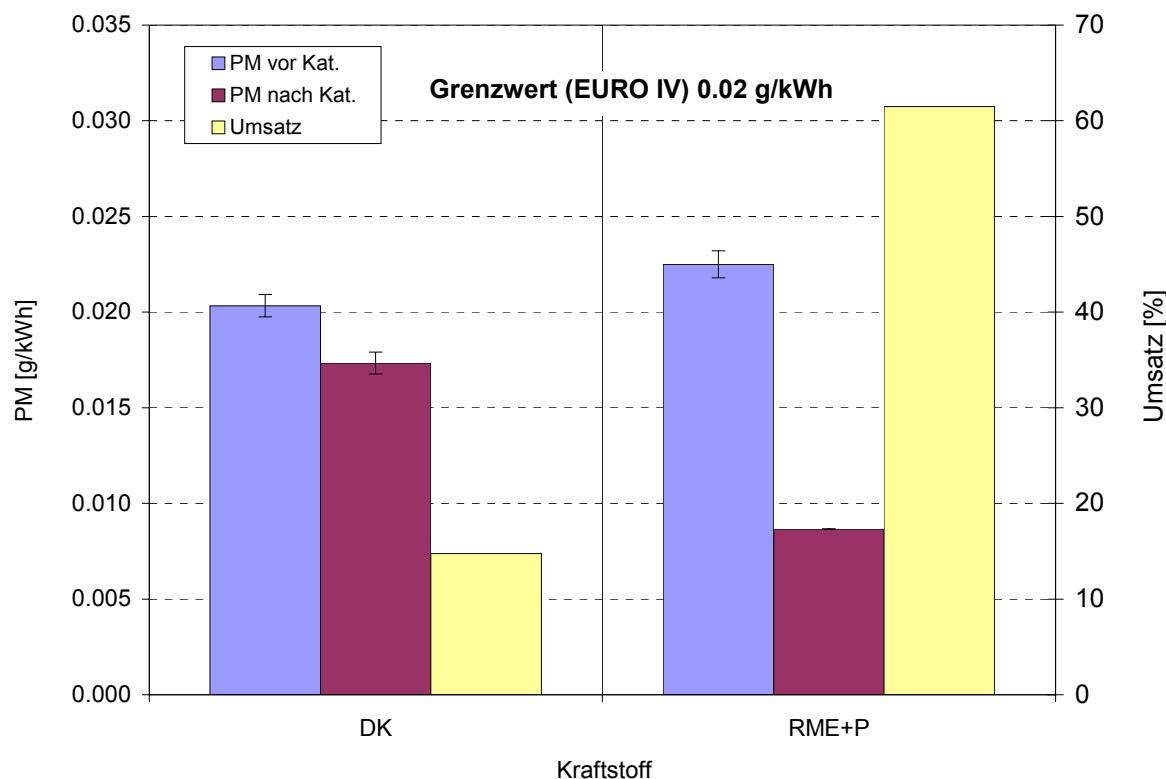


Abb. 3-6: Vergleich der spezifischen Partikelmassen zwischen RME+P und DK vor Beginn des Dauerlaufs (0 h) im ESC-Test.

3.2 Ergebnisse der gesetzlich nicht limitierten Abgaskomponenten

3.2.1 Partikelzusammensetzung

Um eine Aussage über die Partikelzusammensetzung treffen zu können, wurden Partikelextraktionen durchgeführt (siehe Kapitel 2.5.2).

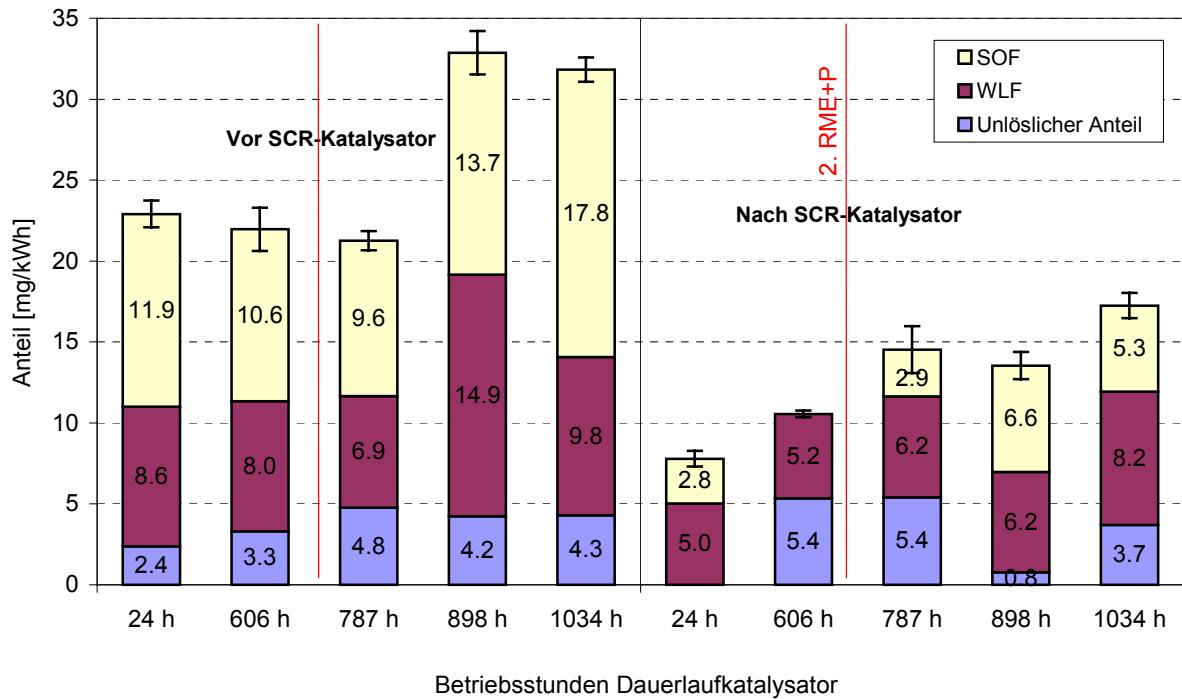


Abb. 3-7: SOF-, WLF- und unlösliche Anteile der Partikel von RME+P vor und nach Dauerlaufkatalysator über dem Dauerlauf gemessen im ESC-Test.

Abbildung 3-7 zeigt die Partikelzusammensetzung bei verschiedenen Betriebsstunden des Dauerlaufkatalysators mit RME+P. Der unlösliche Anteil vor dem Dauerlaufkatalysator ist sehr gering. Dafür verantwortlich sein könnte die im RME vorliegende Molekülstruktur. Nach der neuen Betankung steigt der unlösliche Anteil an. Mit zunehmender Laufzeit pendelt er sich zwischen 5 und 4 mg/kWh ein. Es ist zu erkennen, dass über der Laufzeit die WLF- und SOF- Anteile erheblich vom Katalysator umgesetzt werden, die unlöslichen hingegen nur geringfügig bis gar nicht. Dadurch lässt sich der bereits angesprochene plötzliche Anstieg der Partikelmassenemissionen nach der Betankung erklären. Der 2. RME+P weist einen 59 % höheren Phosphorgehalt auf als der 1. RME+P (siehe Kapitel 2.3) und führt zu einem größeren unlöslichen Anteil in den Partikeln, der wie oben angesprochen schlecht reduziert wird. Dadurch steigt die Fraktion der unlöslichen Bestandteile nach dem SCR-Katalysatorsystem an und führt zu höheren Partikelmassen.

Mit zunehmenden Betriebsstunden nimmt die organische und wasserlösliche Fraktion der Partikeln tendenziell nach dem Katalysator zu. Um einen genauen Aufschluss über die Zunahme zu bekommen, wurden die Extrakte mittels GC/MS und IC auf ihre Zusammensetzung untersucht.

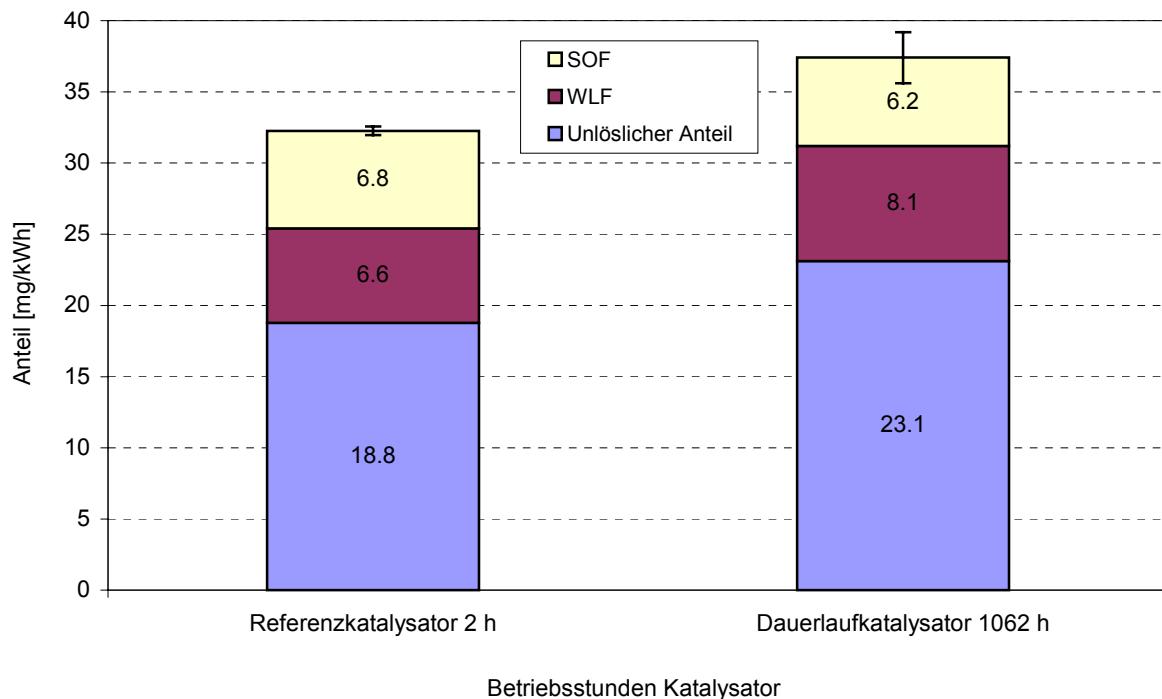


Abb. 3-8: SOF-, WLF- und unlösliche Anteile in den Partikel von DK nach Referenzkatalysator (2 h) und Dauerlaufkatalysator (1062 h) im ESC-Test.

In Abbildung 3-8 wird die Partikelzusammensetzung nach Referenz- und Dauerlaufkatalysator im Betrieb mit Dieselkraftstoff dargestellt. Die Partikelmassenemission ist beim gealterten Dauerlaufkatalysator eindeutig höher. Bei beiden sind die organisch löslichen Fraktionen nahezu gleich.

Die Partikeln nach dem Dauerlaufkatalysator haben allerdings einen etwas höheren wasserlöslichen Anteil. Diese Erhöhung könnte durch herausgelöste wasserlösliche Substanzen, die sich im Dauerlauf auf dem Katalysator gebildet haben, verursacht werden. Um einen genauen Aufschluss über den Unterschied der wasserlöslichen Partikelanteile zu bekommen, wurden die Extrakte mittels IC auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Deutlich zu sehen ist hingegen, dass die Verringerung des unlöslichen Anteils mit der Laufzeit abgenommen hat. Die Umsetzung der unlöslichen Partikeln erfolgt im SCR-Katalysator vorwiegend durch Adhäsion an den Poren der Katalysatoroberfläche. Mit zunehmender Laufzeit wird der mittlere Porenradius immer kleiner und somit nimmt die Oberfläche zur Verringerung der unlöslichen Partikelanteile ab. Dies sorgt zwangsläufig für einen Umsatzrückgang der Partikel-emissionen (Rusch et al., 2003).

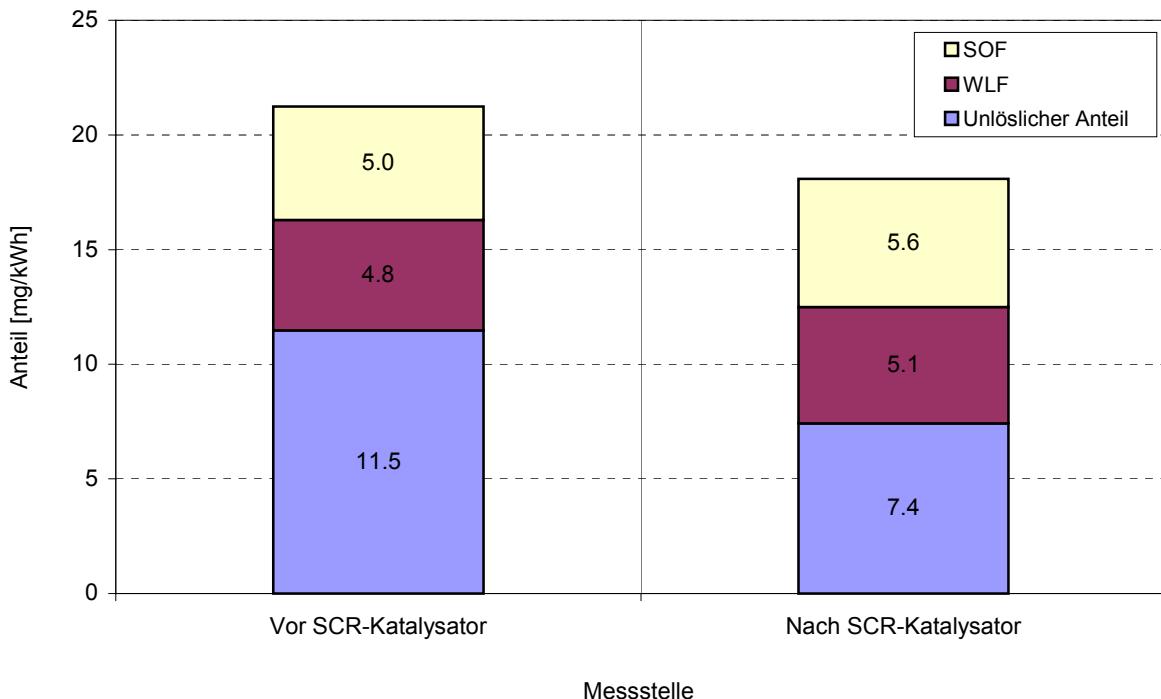


Abb. 3-9: SOF-, WLF- und unlösliche Anteile in den Partikeln von DK vor Dauerlauf bei Einsatz des Dauerlaufkatalysators (0 h) im ESC-Test.

Im Gegensatz zum RME+P weist die Partikelzusammensetzung bei Betrieb mit Dieselkraftstoff schon vor dem Dauerlaufkatalysator einen viel höheren unlöslichen Anteil auf. Dieses Ergebnis bestätigt die von Bagley et al. (1998), Munack et al. (2003) und Sharp (1998) gemachten Beobachtungen. Gleichzeitig sind die wasserlöslichen und organischen Fraktionen geringer. Die Abbildung 3-9 verdeutlicht dies im Vergleich zur Abbildung 3-7. Das ist auch der Grund für den niedrigeren Umsatz der Partikelmassenemissionen bei Betrieb mit DK gegenüber RME+P. Die Grafik veranschaulicht, dass die Anteile der wasserlöslichen und organischen Fraktionen kaum umgesetzt werden. Das ist beim RME+P nicht der Fall (siehe Abbildung 3-7). Hier machen sie den Emissionsvorteil nach dem SCR-Katalysator aus. Beim Dieselkraftstoff beruht die Reduktion hauptsächlich auf der Verminderung des unlöslichen Partikelanteils, der, wie oben schon beschrieben, vorwiegend auf Adhäsion beruht. Daher wird mit RME+P ein PM-Umsatz von etwa 60 % erreicht und mit DK nur von etwa 30%.

3.2.1.1 Zusammensetzung der organisch löslichen Partikelfraktion (SOF)

Die Analyse des Dichlormethan-Extrakts auf seine Kraftstoff- und Ölanteile erfolgte mittels GC/MS im Partikellabor der Firma Argillon in Redwitz durch Herrn Werner (Werner, 2005). Die Abbildung 3-10 zeigt die Zusammensetzung der organisch löslichen Anteile bei verschiedenen Betriebsstunden des Dauerlaufkatalysators mit RME+P.

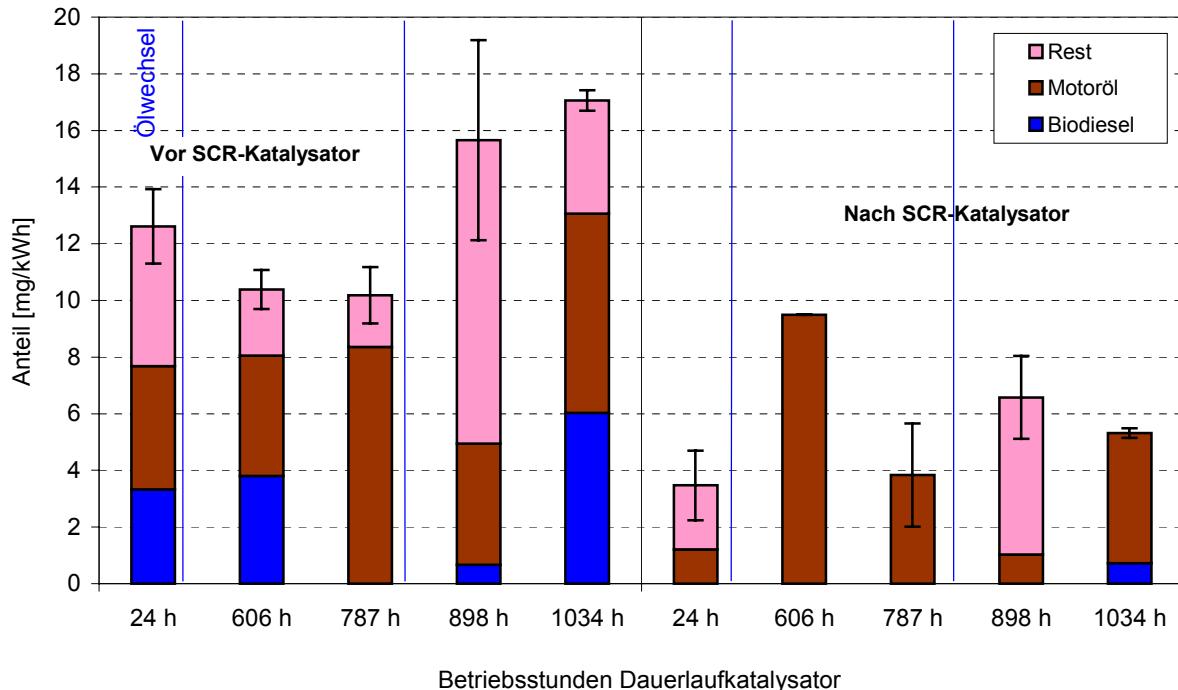


Abb. 3-10: SOF-Zusammensetzung bei Betrieb mit RME+P vor und nach dem Dauerlaufkatalysator über den Dauerlauf gemessen im ESC-Test.

Vor dem Dauerlaufkatalysator ist der organische Anteil bis auf die letzten beiden Messungen relativ konstant. Zur Bestimmung der Öl- und Kraftstoffanteile mittels GC/MS wurde aufgrund fehlender Standards die Kalibrierung aus den Motorölanalysen verwendet, deren Verdünnungsgrenzen höhere Stoffkonzentrationen aufwiesen. Diese Unzulänglichkeiten sind bei den folgenden Aussagen zu beachten.

Nach dem ersten Ölwechsel nimmt der Motorölanteil vor dem Dauerlaufkatalysator auf den Glasfaserfiltern zunächst zu. Der zweite Wechsel sorgt zunächst für eine Verringerung des Motorölkonzentrations auf den Filtern. Er liegt bei 898 Betriebsstunden auf dem gleichen Niveau wie bei der Messung nach 606 Stunden. Anschließend vergrößert sich der Motorölanteil bis zum Abschluss der Untersuchungen wieder deutlich.

Eine mögliche Ursache könnte die mit steigender Laufzeit zunehmende Verdünnung des Motoröls mit RME+P sein. Dadurch kann das Öl über die Kolbenringe in den Brennraum gelangen und mit ausgestoßen werden.

Bei 898 Stunden fällt der sehr hohe Rest auf. Er ist deutlich höher als bei den anderen Messungen. Die notwendige Reparatur des Auspuffrohrs kurz vor der Messung könnte eine mögliche Ursache sein. Da das Auspuffrohr geschweißt wurde, könnten sich z.B. Flussmittellückstände durch die hohen Abgastemperaturen aus der Schweißnaht herausgelöst haben. Mit dem Abgasstrom sind sie dann möglicherweise auf die Glasfaserfilter gelangt.

Nach 1034 Stunden Dauerlauf wurde vor dem Dauerlaufkatalysator ein sehr hoher RME+P-Anteil nachgewiesen. Ein möglicher Grund könnte eine Verkokung der Einspritzdüsen sein. Sie

verursacht eine schlechtere Gemischaufbereitung und führt somit zu einem Anstieg des unverbrannten Kraftstoffanteils auf den Partikeln. Die Erhöhung der Partikelemission, vor allem verursacht durch unverbrannte Kraftstoffteilchen, die sich an die Partikeln anlagern, wurde schon an anderer Stelle bei verkoteten Einspritzdüsen beobachtet (Hansen et al., 1997). Da bis jetzt keine Untersuchungen am verwendeten Motor hinsichtlich Verkokungen am Einspritzsystem durchgeführt wurden, sind diese Erklärungsansätze lediglich hypothetisch zu verstehen.

Die Analysenergebnisse nach dem Abgasnachbehandlungssystem sind fast nicht auswertbar. Trotzdem ist eindeutig zu erkennen, dass der unverbrannte RME+P vom SCR-Katalysator fast vollkommen umgesetzt wird. Wahrscheinlich wird der Kraftstoff im SCR-Katalysator weitgehend oxidiert.

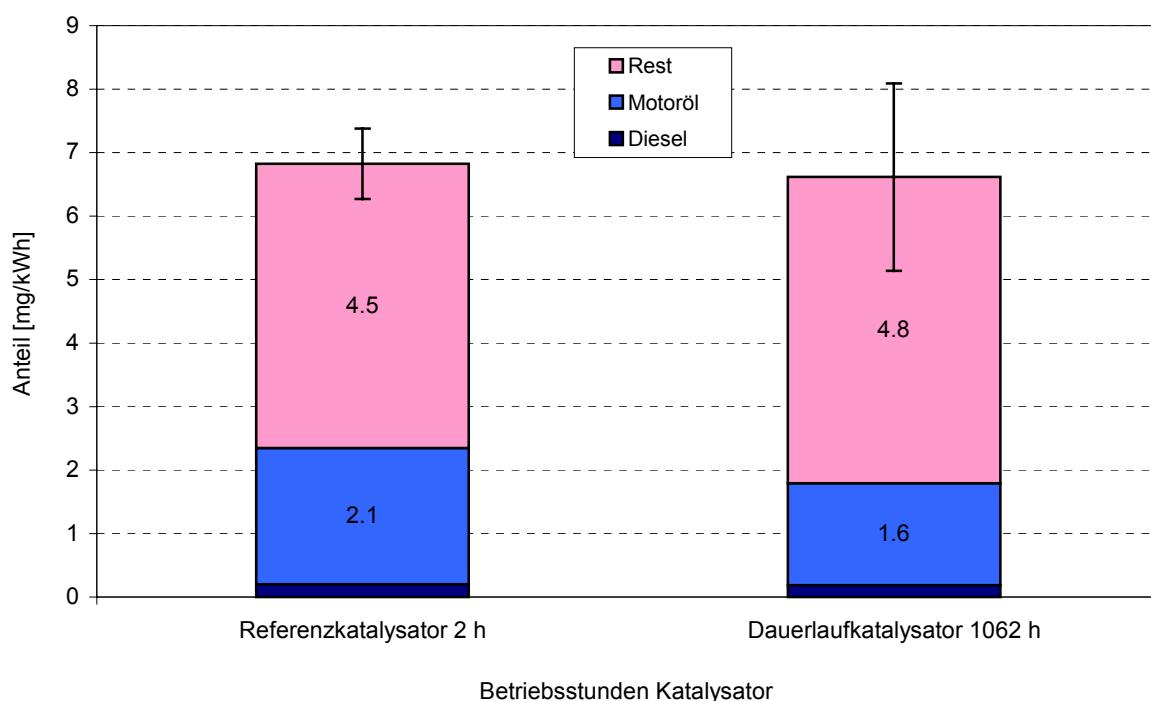


Abb. 3-11: SOF-Zusammensetzung bei Betrieb mit DK nach dem Referenzkatalysator (2 h) und dem Dauerlaufkatalysator (1062 h) im ESC-Test.

Der organische Anteil ist nach Referenz- und Dauerlaufkatalysator mit Dieselkraftstoff nahezu gleich (siehe 3-11). Auch beim Betrieb mit normalem Dieselkraftstoff findet eine Umsetzung des unverbrannten Kraftstoffs statt. Die sehr geringen Dieselkraftstoffanteile nach den beiden SCR-Katalysatoren sind ein Indiz dafür.

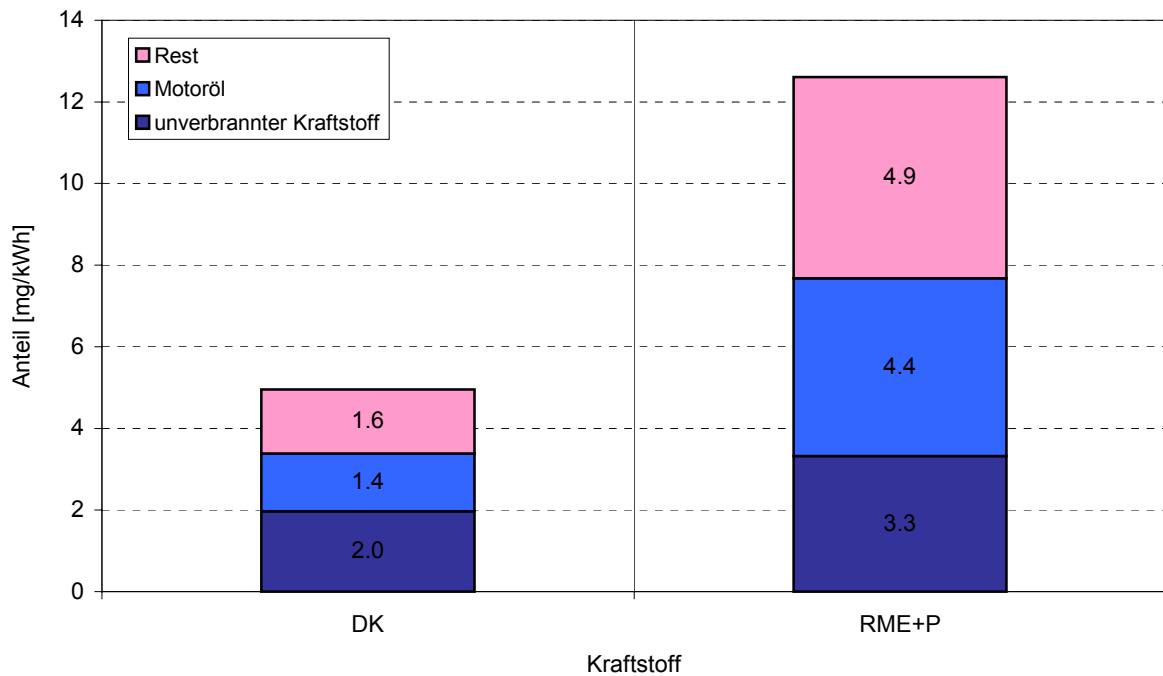


Abb. 3-12: SOF-Zusammensetzung zwischen DK und RME+P vor dem Dauerlaufkatalysator (0 h) im ESC-Test.

Wie schon erwähnt ist der organisch lösliche Anteil von RME+P im Vergleich zu DK vor dem Dauerlaufkatalysator zu Beginn des Dauerlaufs (null Stunden) deutlich größer. In Abbildung 3-12 ist dies sehr gut zu erkennen. Die Analyse der SOF-Zusammensetzung zeigt, dass der unverbrannte Kraftstoffanteil bei RME+P gegenüber DK wesentlich höher ist. Dieser Sachverhalt wird durch mehrere Studien belegt (Krahl et al., 1998; Bagley et al., 1998). Wodurch der erhöhte Gehalt an Motoröl im organisch löslichen Anteil im RME+P-Betrieb verursacht wird, ist noch nicht geklärt.

Neben Motoröl und unverbranntem Kraftstoff wurden bei allen Partikelanalysen vier unbekannte Substanzen in den SOF-Anteilen gefunden. Die weitere Untersuchung der PM-Filter durch Herrn Werner im Partikellabor der Firma Argillon hat gezeigt, dass einer dieser Stoffe nicht aus dem verdünnten Abgas stammt. Die anderen drei Substanzen, die im Abgas enthalten sind, konnten bis jetzt noch nicht identifiziert werden. Daher ist auch nicht eindeutig klar in wie weit sie die Ergebnisse der Analysen beeinflusst haben (Werner, 2005).

3.2.1.2 Zusammensetzung der wasserlöslichen Partikelfraktion (WLF)

Die Analyse des Wasser/Isopropanol-Extrakts auf seine Bestandteile erfolgt mittels Ionenchromatografie. Hierbei werden die Anteile der Anionen Chlorid (Cl^-), Nitrat (NO_3^-), Phosphat (PO_4^{3-}), Sulfat (SO_4^{2-}) und der Kationen Natrium (Na^+), Ammonium (NH_4^+), Kalium (K^+), Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}) gemessen.

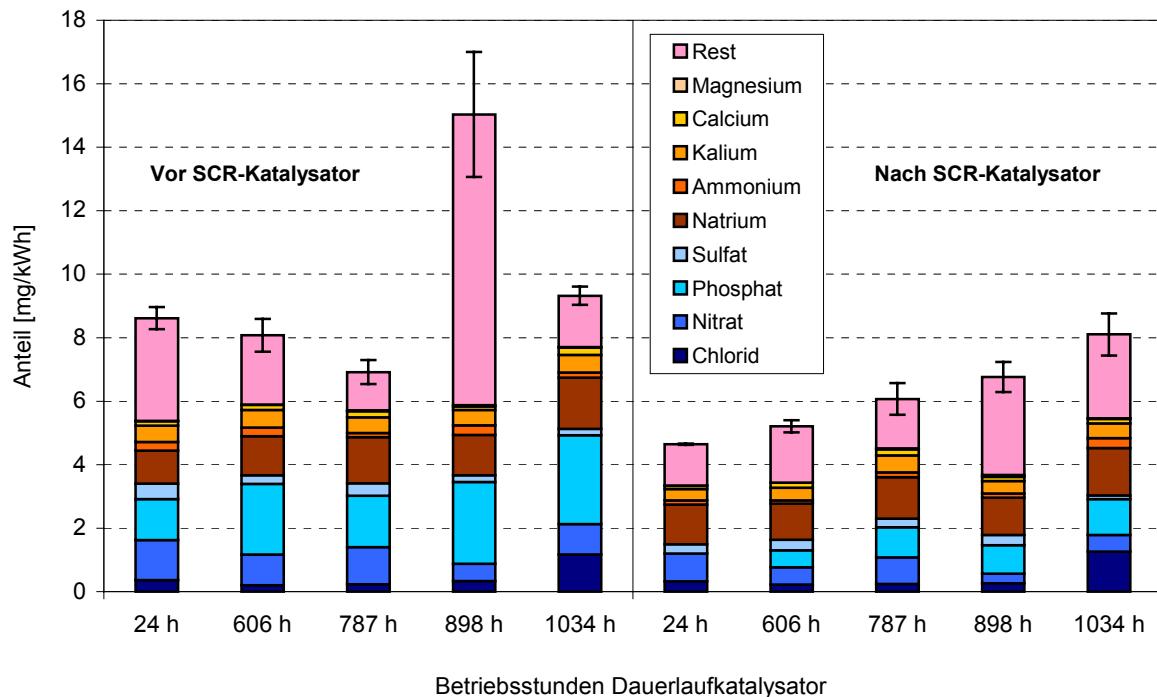


Abb. 3-13: WLF-Zusammensetzung bei Betrieb mit RME+P vor und nach dem Dauerlaufkatalysator über den Dauerlauf gemessen im ESC-Test.

Das obenstehende Diagramm zeigt die Zusammensetzung der wasserlöslichen Anteile bei verschiedenen Betriebsstunden des Dauerlaufkatalysators mit RME+P. Bei Betrachtung der einzelnen Komponenten ist zu erkennen, dass der Phosphatgehalt sowohl vor als auch nach dem Katalysator mit der Laufzeit immer stärker zunimmt. Das Phosphat entsteht aus dem Tributylphosphat, das dem Biodiesel zugesetzt wurde. Seine Konzentration ist hinter dem Dauerlaufkatalysator geringer als davor. Nach 24 Betriebstunden mit RME+P ist er nach dem SCR-Katalysator noch nicht nachweisbar. Hier findet wahrscheinlich eine vollständige Aufnahme des Phosphats durch den Dauerlaufkatalysator statt. Mit zunehmender Laufzeit und steigendem Phosphatgehalt in den Partikeln vor dem SCR-Katalysator nimmt der Anteil nach dem Dauerlaufkatalysator auch zu.

Der Sulfatgehalt ist in den Partikeln sehr gering. Da Biodiesel sehr wenig Schwefel enthält, sind das Motoröl und der SCR-Katalysator als Quellen anzunehmen. Der Sulfatgehalt ist beim Referenzkatalysator im Vergleich zum gealterten deutlich höher. Die zur Herstellung des Monolithen nötigen Materialien enthalten etwa 2 % Schwefel. Aufgrund der geringen Laufzeit könnten sich vorübergehend Schwefelrückstände von der Wabenoberfläche bei hohen Abgastemperaturen lösen und Sulfate bilden.

Nitrat bildet sich aus den Stickoxiden und wird durch den SCR-Katalysator wie NO_x reduziert. Bei der letzten Messung nach 1034 Betriebsstunden mit RME+P ist der Chloridgehalt im Vergleich zu den anderen Ergebnissen sowohl vor als auch nach dem Dauerlaufkatalysator eindeutig höher. Chlorid kann beispielsweise von der Umgebungsluft stammen und während der Konditio-

nierung in der Klimakammer auf die Probe gelangen und so die Messergebnisse beeinflussen. Es kann allerdings ausgeschlossen werden, dass das nachgewiesene Chlorid in Form von Natriumchlorid vorlag, da ein ähnlicher Anstieg von Natrium nicht nachgewiesen wurde.

Eine weitere analysierte Komponente im wässrigen Extrakt ist Ammonium. Es bildet sich aus Ammoniak und wird durch den SCR-Katalysator vermindert. Die Anteile der restlichen Kationen wie Kalium, Calcium und Magnesium spielen keine große Rolle, da sie sehr gering sind. Der bereits angesprochene Ausreißer vor dem Dauerlaufkatalysator bei 898 Betriebsstunden mit RME+P wird durch einen sehr hohen Restanteil bestimmt. Er liegt deutlich über denen der anderen Messungen. Wie bereits angesprochen, könnte die Reparatur des Auspuffrohrs kurz vor der Messung dafür verantwortlich sein, dass sich nicht analysierbare Komponenten im Abgas befunden haben.

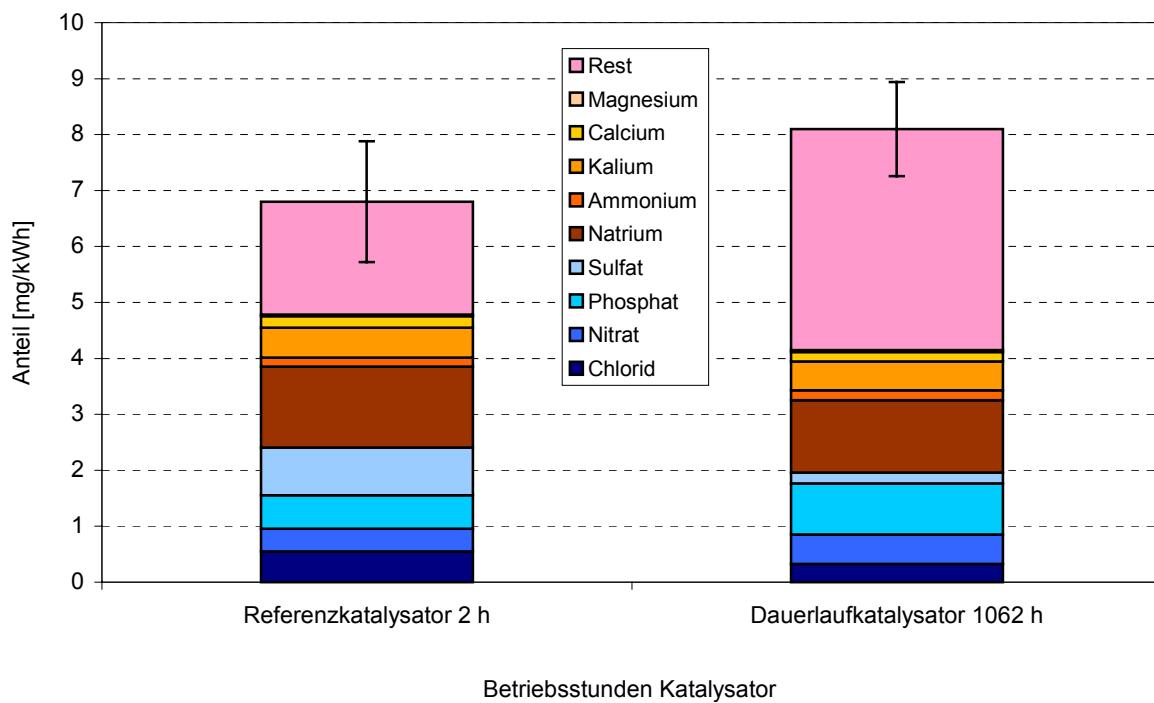


Abb. 3-14: WLF-Zusammensetzung bei Betrieb mit DK nach Referenzkatalysator (2 h) und Dauerlaufkatalysator (1062 h) im ESC-Test.

In Abbildung 3-14 ist die WLF-Zusammensetzung bei Betrieb mit Dieselkraftstoff nach Referenzkatalysator und Dauerlaufkatalysator dargestellt. Bei letzterem ist der wasserlösliche Anteil wie schon bemerkt etwas höher. Ursachen sind der größere Phosphatanteil, sowie der nicht näher identifizierte Restanteil. Das Phosphat hat sich während des Dauerlaufs mit RME+P auf der Oberfläche des Dauerlaufkatalysators angereichert (Schwarz, 2005). Durch den Betrieb wird dieses wiederum teilweise freigesetzt und führt so zu einer Erhöhung des WLF-Anteils. Woher der erhöhte Rest kommt, kann nur vermutet werden. Es könnten sich durch den Dauerlauf vom Ionenchromatographen nicht analysierbare wasserlösliche Substanzen auf dem Dauerlaufkatalysator gebildet haben, die während des Betriebs herausgelöst werden.

Bei der Analyse des wässrigen Extrakts – unter Einsatz des Referenzkatalysators – sollte das Phosphat eigentlich nicht mehr nachweisbar sein. Da die Messungen im Anschluss an den Betrieb mit RME+P durchgeführt wurden, befanden sich womöglich noch Phosphatablagerungen im Abgassystem. Deshalb könnte eine geringe Menge Phosphat gemessen worden sein.

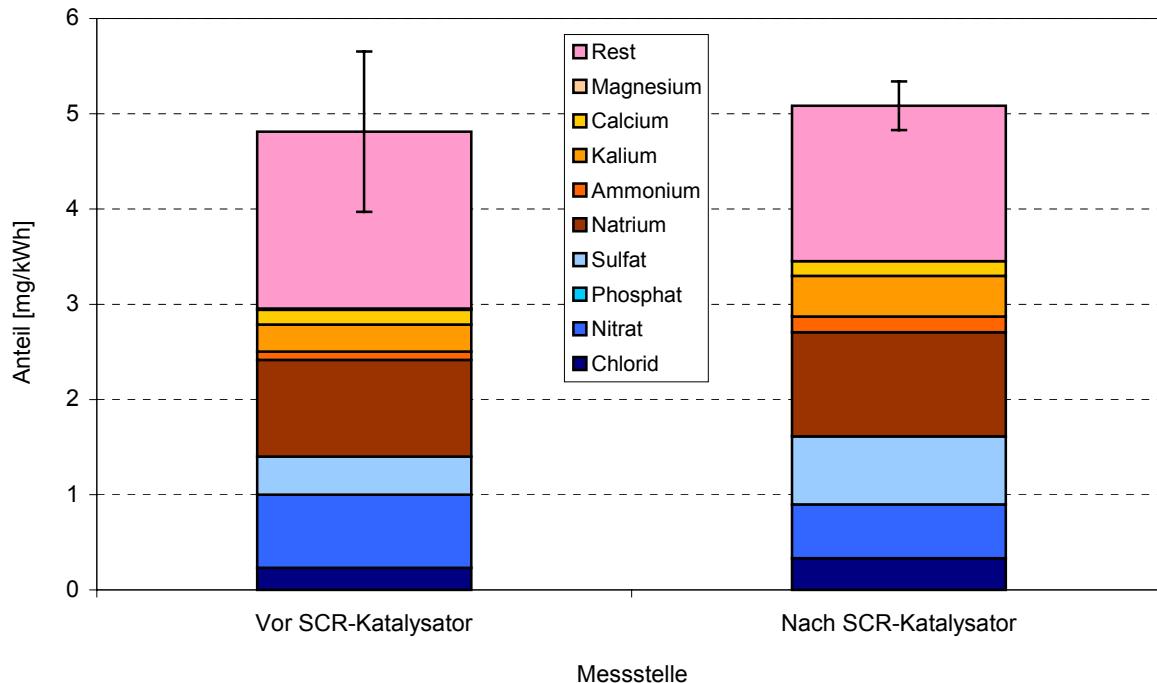


Abb. 3-15: WLF-Zusammensetzung bei Betrieb mit DK vor Dauerlauf bei Einsatz des Dauerlaufkatalysators (0 h) im ESC-Test.

Die Abbildung 3-15 zeigt noch einmal anschaulich, dass kaum eine Minderung der wasserlöslichen Anteile beim Betrieb mit Dieselkraftstoff stattfindet. Der wasserlösliche Anteil der Partikeln ist in diesem Fall sogar nach dem Dauerlaufkatalysator größer, insbesondere aufgrund des erhöhten Sulfatgehalts. Da es sich um einen SCR-Katalysator mit wenigen Betriebsstunden handelt, können die Schwefelrückstände auf der Wabenoberfläche dafür verantwortlich gemacht werden.

Wie schon der Vergleich zwischen der Abbildung 3-7 und Abbildung 3-9 gezeigt hat, ist der wasserlösliche Anteil des Abgaspartikulats von Dieselkraftstoff im Gegensatz zu demjenigen von RME+P etwas geringer. Die Analyse des wässrigen Extrakts gibt nun Aufschluss darüber, warum dies so ist. Die Partikeln vom RME+P weisen vor dem Dauerlaufkatalysator einen größeren Nitrat- und Phosphatanteil auf (siehe Abbildung 3-13). Dafür verantwortlich sind vermutlich die höheren Stickoxidemissionen gegenüber dem fossilen Brennstoff und das dem Biodiesel zugesetzte Tributylphosphat.

Wie in Abbildung 3-13 zu erkennen ist, werden Phosphat und Nitrat vom SCR-Katalysator vermindert. Das Nitrat wird wie die Stickoxide durch den SCR-Katalysator reduziert. Der überwiegende Teil des Phosphats verbleibt im SCR-Katalysator und reagiert mit den aktiven Substanzen

und deckt die Wabenoberfläche ab. Dadurch kommt es zu einer Deaktivierung des SCR-Katalysators. Dieser Einlagerungseffekt ist zwar nicht erwünscht, trägt aber zur Verminderung der wasserlöslichen Fraktion im Betrieb mit RME+P bei. Da Dieselkraftstoff keinen Phosphor und die entstehenden Partikeln im Vergleich zu RME+P einen geringeren Nitratanteil haben, wird die wasserlösliche Fraktion nur geringfügig verringert. Abbildung 3-15 zeigt dies deutlich.

3.2.2 Partikelanzahlverteilung

3.2.2.1 Ergebnisse mit dem ELPI

Die Partikelanzahlverteilung (gemessen mit dem ELPI) ist für alle drei Kraftstoffe in Abhängigkeit vom Abgasnachbehandlungssystem in Abbildung 3-16 dargestellt. Der Begriff SCR-ref. bezieht sich auf ein neuen SCR-Katalysator, der als Referenz eingesetzt wurde, um die Auswirkungen der Laufzeit auf die Reduktionsfähigkeit des Katalysators bezüglich der Partikelanzahl zu ermitteln. Die Bezeichnung SCR-alt bezieht sich auf die Werte, die nach einer Laufzeit von mehr als 1000 Betriebsstunden erhalten wurden.

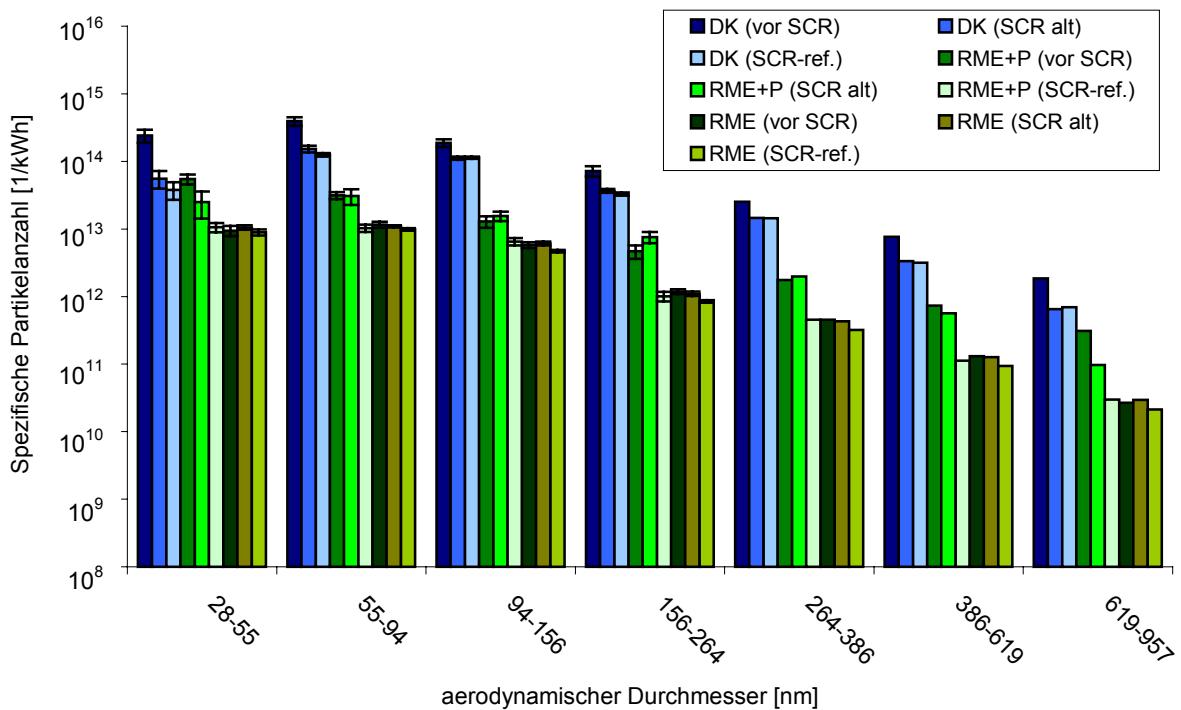


Abb. 3-16: Partikelanzahlverteilung der untersuchten Kraftstoffe (ELPI) im ESC-Test.

Die höchsten Werte für die Partikelanzahl wurden bei DK und die niedrigsten Emissionen für RME ohne zusätzlichen Phosphorgehalt gemessen.

Für RME+P kann im Vergleich zu RME eine höhere Partikelanzahlverteilung beobachtet werden.

Die erhöhten Werte für RME+P können auf die Bildung von Phosphaten zurückgeführt werden, die mittels Ionenchromatographie auf den Partikeloberflächen nachgewiesen wurden.

Bei allen drei Kraftstoffen kann eine Reduktion der Partikelemission durch den Einsatz des SI-NO_x-Katalysators beobachtet werden. Im Verlauf von etwa 1000 Betriebsstunden kann ein Nachlassen der Reduktionsfähigkeit des Katalysators beobachtet werden. Dieses Nachlassen ist besonders stark bei der Partikelanzahlverteilung für RME+P zu beobachten. So erreichen die Werte des Katalysators nach einer Laufzeit von etwa 1000 Betriebsstunden (SCR-alt) zum Teil die Emissionswerte, die vor dem Katalysator ermittelt wurden. Zum Teil kommt es auch zu Überschreitungen der Werte, die vor dem Katalysator aufgenommen wurden. Die genauen Zusammenhänge müssen noch geklärt werden.

3.2.2.2 Ergebnisse mit dem SMPS

Die Partikelanzahlverteilung für alle drei Kraftstoffe in Abhängigkeit vom eingesetzten Abgasnachbehandlungssystem ist in Abbildung 3-17 dargestellt.

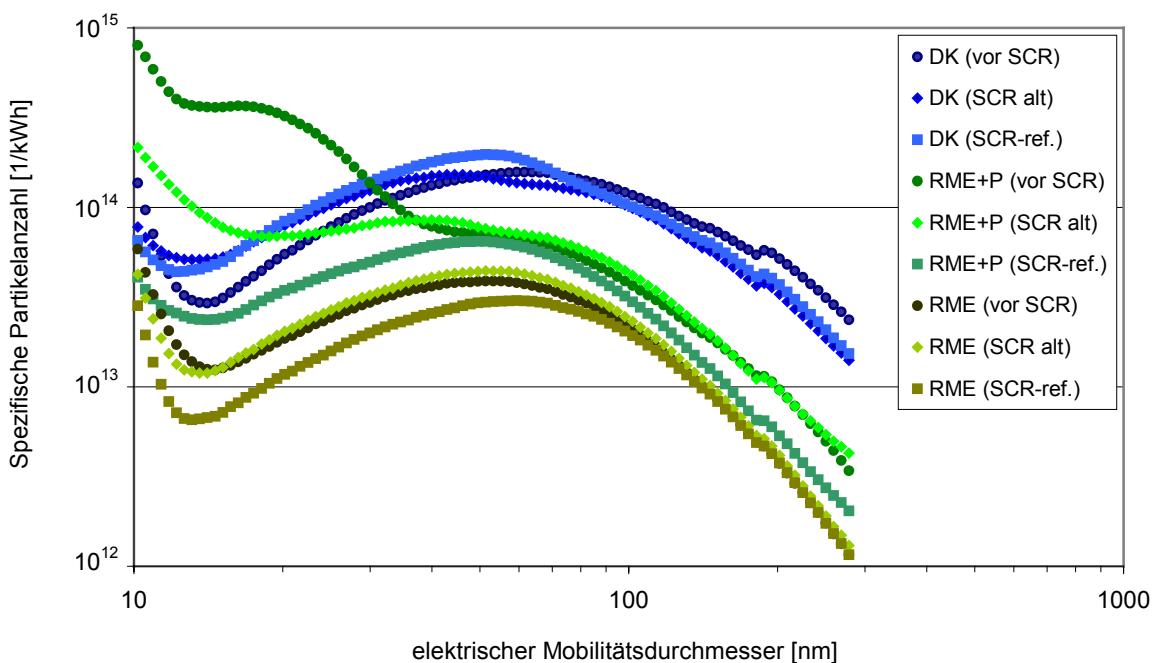


Abb. 3-17: Partikelanzahlverteilung der untersuchten Kraftstoffe (SMPS) im ESC-Test.

Die Ergebnisse folgen den Tendenzen, die in den ELPI-Messungen gemessen wurden. Während im Bereich der Partikelgrößen von 50 bis 280 nm kaum Unterschiede zu sehen sind, ist die Wirkung des Katalysators besonders im Bereich von 10 bis 40 nm eindeutig erkennbar. Die Katalysatoreffizienz ist für RME+P und RME (ohne zusätzliche Anreicherung) im Bereich von 10 bis 40 nm im Vergleich zu DK stärker ausgeprägt.

Dieses beobachtete Verhalten der Partikelanzahlverteilung für den Größenbereich von 10 bis 40 nm könnte auf die Zusammensetzung der Partikeln zurückgeführt werden. Ausgehend von den Untersuchungen von Lapuerta et al. (2002) und Sakurai et al. (2003) könnten die Partikeln im Bereich von 10 bis 40 nm größtenteils aus Kohlenwasserstoffen aufgebaut sein, die durch den Temperaturabfall während der Verdünnung kondensieren (GRPE, 2003; Fierz and Burtscher, 2003). Durch den Katalysator werden die Kohlenwasserstoffe oxidiert und dieses würde zu einer Reduktion der emittierten Partikeln führen. Dagegen ist davon auszugehen, dass die Partikeln im Größenbereich von 50 bis 280 nm größtenteils aus einem festen Kern bestehen, an dessen Oberfläche flüchtige Komponenten wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe angelagert sind. Durch den Katalysator wird eine Oxidation der Kohlenwasserstoffe, die auf der Partikeloberfläche angelagert sind, erreicht. Die Partikelanzahl wird aber nur geringfügig reduziert. Inwieweit diese Annahmen stimmen, lässt sich zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht sagen, da ELPI und SMPS lediglich Aussagen zum Partikeldurchmesser zulassen, jedoch nicht zur Struktur und Zusammensetzung der Partikeln.

Es kann also festgehalten werden, dass eine Reduktion der Partikelanzahl durch den Einsatz des SINOx®-Katalysators erreicht wird. Die Reduktion ist besonders effizient für Partikeln im Größenbereich von 10 bis 40 nm, bei denen es sich wahrscheinlich um Nukleationspartikeln handelt, die während der Verdünnung gebildet werden (GRPE, 2003; Fierz and Burtscher, 2003).

Des Weiteren ist festzustellen, dass ein hoher Phosphorgehalt im Biodiesel zu einem signifikanten Anstieg der Ultrafeinpartikeln führt. Somit deutet sich an, dass der in der Norm EN 14214 zulässige Grenzwert für Phosphor mit 10 ppm als zu hoch einzuschätzen ist. Daher wird eine Absenkung dieses Wertes oder die freiwillige Selbstverpflichtung aller Biodieselhersteller dringend empfohlen.

3.2.3 *Aldehyde und Ketone*

Die spezifischen Emissionen an Aldehyden und Ketonen für die drei untersuchten Kraftstoffe sind in Abbildung 3-18 dargestellt.

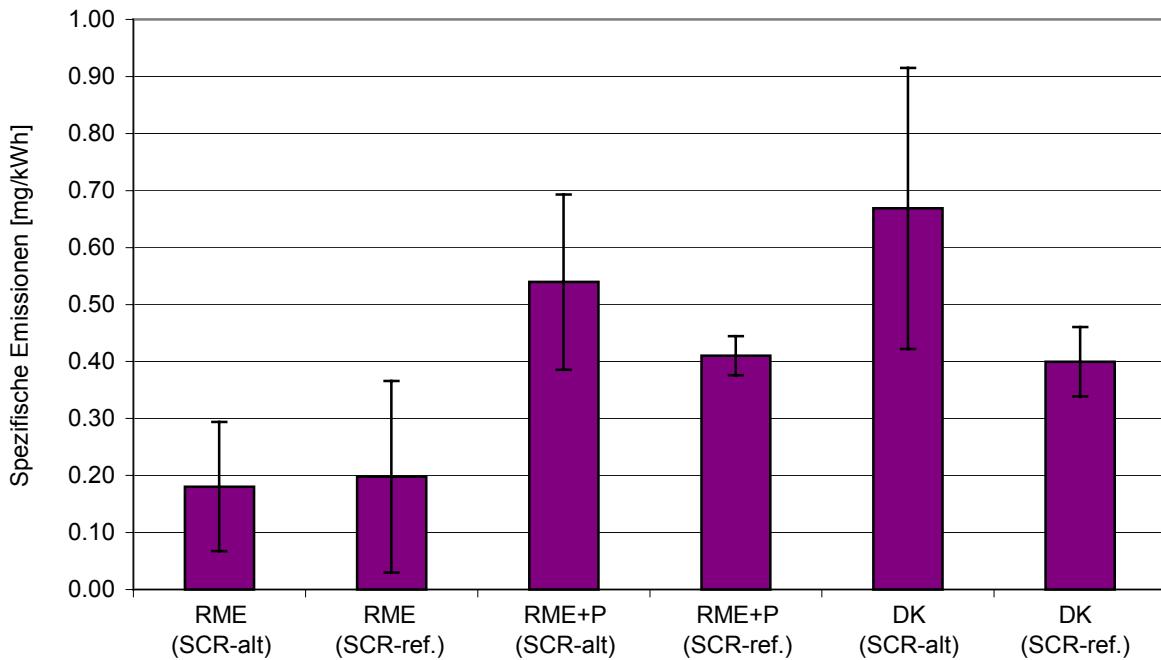


Abb. 3-18: Spezifische Gesamtemission an Aldehyden und Ketonen im ESC-Test.

Für DK und dem RME+P ist eine Zunahme der Emissionen durch die Alterung des Katalysators festzustellen. Die Zunahme der Emissionen am alten Katalysator im Vergleich zum Referenzkatalysator kann auf ein Nachlassen der Reduktionsfähigkeit der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden, die auch in den Emission der gesetzlich limitierten Substanzen und der Partikelanzahl beobachtet werden konnte.

Für RME ohne Phosphoranreicherung kann kein signifikanter Anstieg der Emission mit dem Alter des Katalysators festgestellt werden. Für RME konnte ein minimal höherer Emissionswert von 0,20 mg/kWh für das Referenzsystem im Vergleich zu dem gealterten Katalysatorsystem mit einem Emissionswert von 0,18 mg/kWh festgestellt werden.

In Abbildung 3-19 sind die im Abgas nachgewiesenen Aldehyde und Ketone dargestellt.

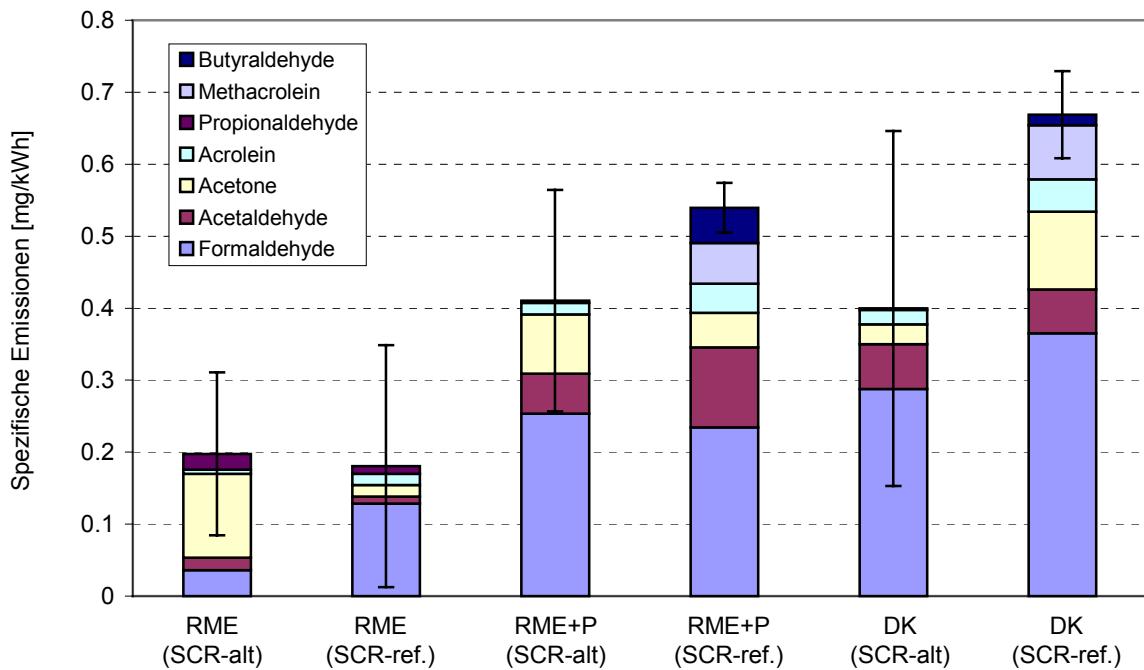


Abb. 3-19: Emissionsmassenstrom der einzelnen Aldehyde und Ketone im ESC-Test.

Durch das Nachlassen der Reduktionsfähigkeit des Katalysators mit zunehmender Laufzeit ist ein Anstieg der Emission der einzelnen Aldehyde und Ketone zu beobachten. Während z.B. für am Referenzkatalysator keine Butyraldehyd nachweisbar ist, wurde für das gealterte SCR-System eine zusätzliche Emission an Butyraldehyd gemessen.

Aussagen bezüglich der Effektivität des SCR-Katalysatorsystems Aldehyde und Ketone zu mindern, können nicht getroffen werden, da lediglich Untersuchungen nach dem SCR-Katalysatorsystem durchgeführt wurden. Trotzdem kann festgehalten werden, dass ein Dauerbetrieb mit RME+P zu einem Nachlassen der Reduktionsfähigkeit des SCR-Katalysatorsystems führt. Die positiven Ergebnisse für RME sollten einen Anreiz geben, den Grenzwert von Phosphor im RME weiter abzusenken.

3.2.4 Alkane, Alkene und Aromaten

Die spezifischen Abgaskonzentrationen der Ozonvorläufersubstanzen für die drei untersuchten Kraftstoffe sind in Abbildung 3-20 dargestellt.

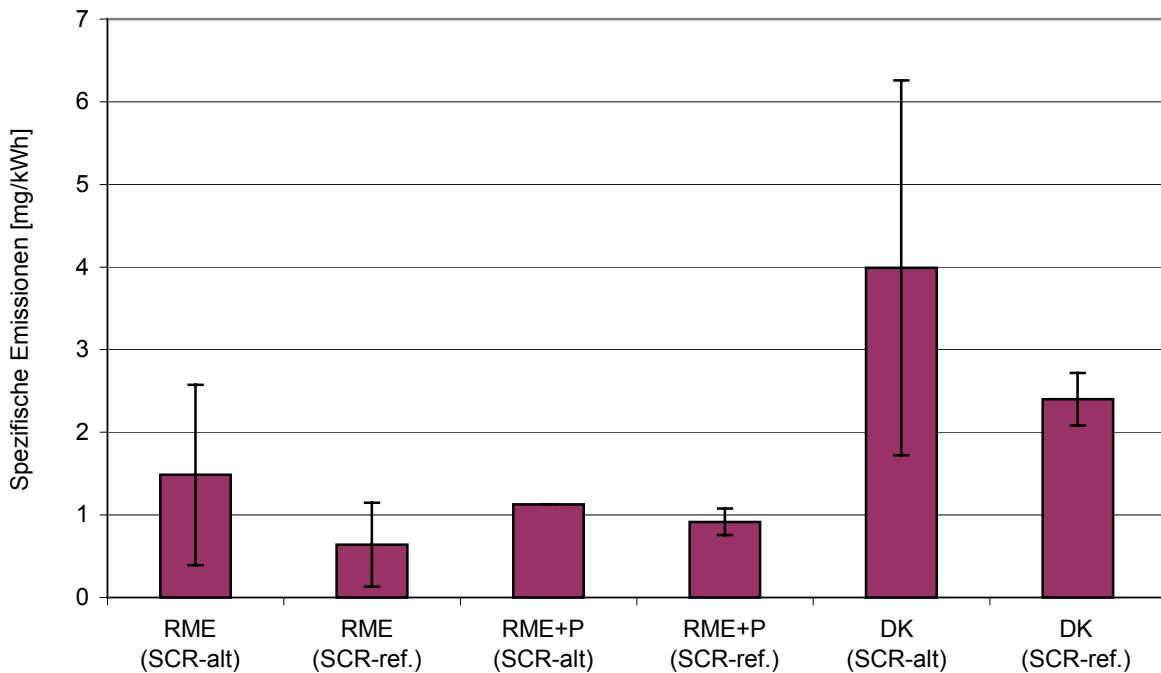


Abb. 3-20: Spezifische Gesamtemission an Ozonvorläufersubstanzen im ESC-Test.

Bei den Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen sind auch hier klare Vorteile für RME und RME+P gegenüber DK zu erkennen. Am Referenzkatalysator sind die Unterschiede zwischen RME und RME+P in den Abgaskonzentrationen nur gering. Für DK wurde im Vergleich zu RME+P eine etwa 30 % höhere Abgaskonzentration gemessen. Durch den Betrieb mit RME+P über den Dauerlauf ist eine Abnahme der Umsetzung von Ozonvorläufern festgestellt worden, was sich in einer Zunahme der Abgaskonzentration bemerkbar macht. Diese Ergebnisse bestätigen die bereits für die Gesamtemission an HC festgestellten Trends (Kapitel 3.1.1).

In Abbildung sind die nachgewiesenen Einzelsubstanzen.

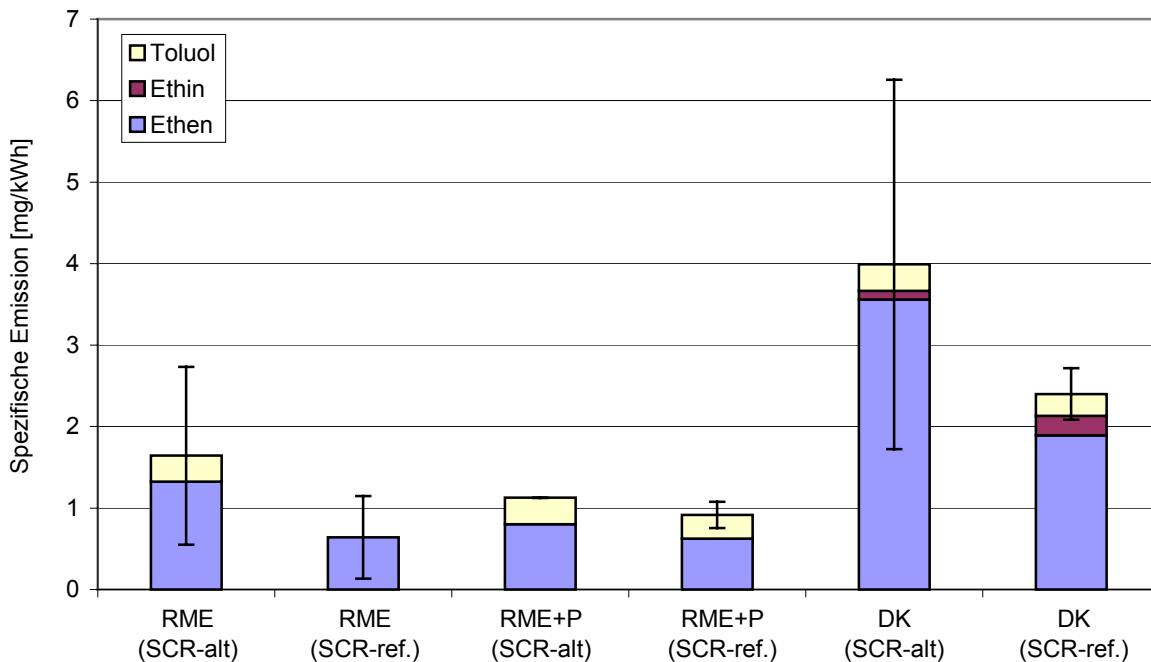


Abb. 3-21: Emissionsmassenstrom der einzelnen Ozonvorläufersubstanzen im ESC-Test.

Aus Abbildung 3-21 geht hervor, dass der Betrieb mit RME+P im Dauerlauf vor allem auf die Emission von Ethen Auswirkungen hat. In den Emissionen von Toluol ist nur eine geringfügige Änderung zu beobachten. In der Emission von Ethin ist eine leichte Abnahme für DK am Daueraufkatalysator gemessen worden.

Wie bei den Aldehyden wurden lediglich Messungen nach dem SCR-Katalysatorsystem durchgeführt. Daher können hier an dieser Stelle keine Aussagen über Emissionen vor dem SCR-Katalysatorsystem getroffen werden. Trotzdem weisen die erhaltenen Ergebnisse darauf hin, dass im Betrieb sowohl RME mit geringem Phosphorgehalt als auch für RME+P der derzeitigen Norm EN 14214 entspricht, eine Absenkung der Emission der Ozonvorläufer erzielt werden kann. Der Dauerbetrieb mit RME+P führte zu einer Abnahme der Katalysatoraktivität und somit zu einer Zunahme in der Abgaskonzentration der Ozonvorläufer, es ist zu empfehlen den Phosphorgehalt im RME weiter zu reduzieren, um dieses Problem zu vermeiden.

3.2.5 Mutagenität

3.2.5.1 Masse an Partikulat der unlöslichen und löslichen Fraktionen

In Abbildung 3-22 ist der Einfluss der Kraftstoffe und des SCR-Katalysatorsystems auf die Masse des emittierten Partikulats dargestellt.

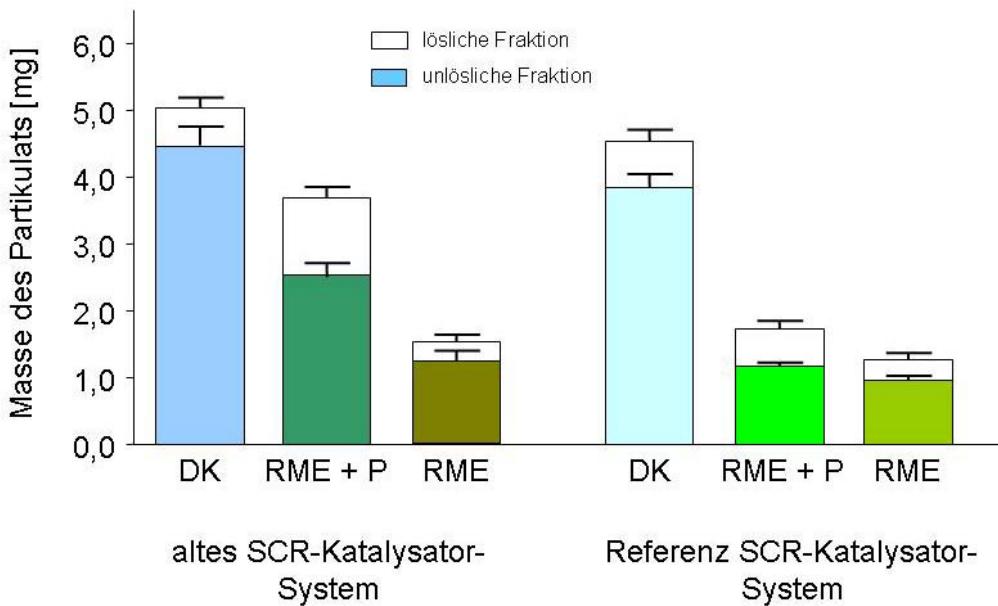


Abb. 3-22: Masse des Partikulats über den ESC-Test.

Je nach Kraftstoff zeigten die Massen des Partikulats ein unterschiedliches Verhalten. Die Masse an Partikulat das auf seine mutagene Wirkung hin untersucht werden sollte, ergab für die Gesamtmasse des Partikulats ähnliche Verhältnisse für RME+P und DK wie sie für die gravimetrische Bestimmung der PM von der Firma Argillon gemessen wurden. Ein direkter Vergleich ist allerdings nicht möglich, da sowohl die Probenahmezeiten als auch die Probeentnahmestellen unterschiedlich waren (Abb. 2-3). Die niedrigsten Emissionen an Partikulat wurden für RME gemessen. Im Vergleich zu DK weist RME+P niedrigere Emissionen auf, liegt aber von der Masse des Partikulats über der von RME. Die SCR-Katalysatorsysteme zeigten vor allem bei der Verwendung von RME+P eine deutlich höhere Emission an Partikulat durch das gealterte System.

3.2.5.2 Mutagenität mit und ohne metabolische Aktivierung

Das Partikulat wurde auf seine Mutagenität sowohl mit als auch ohne metabolische Aktivität untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3-23 zusammengefasst.

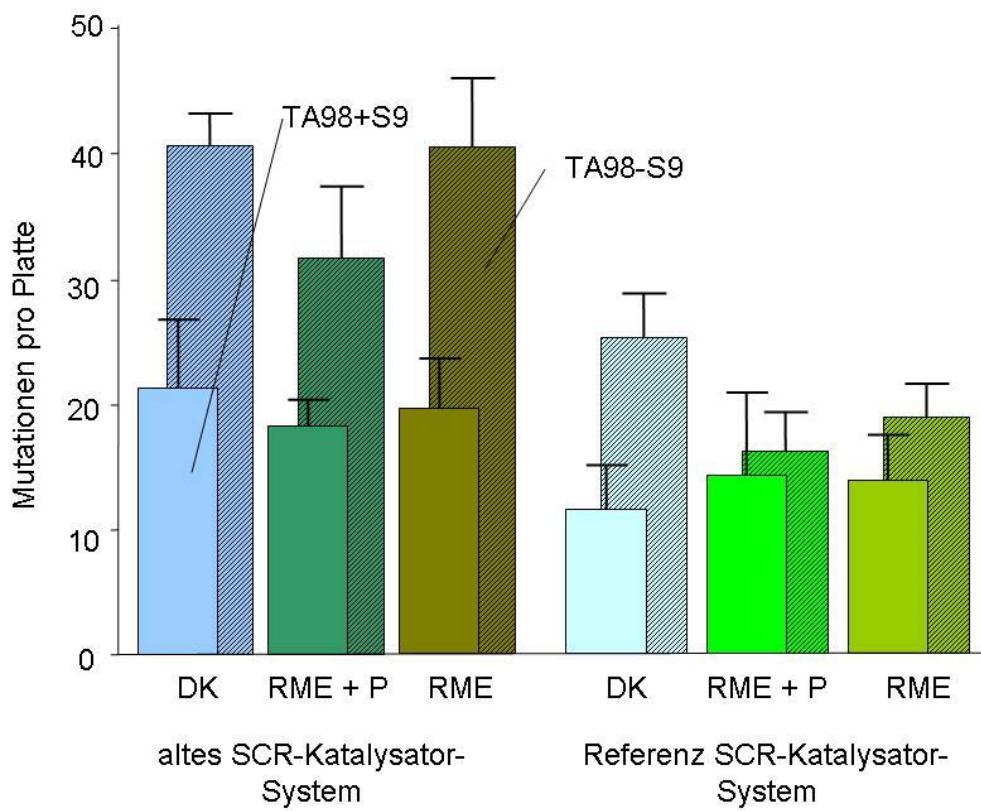


Abb. 3-23: Einfluss der Kraftstoffe und der SCR-Syteme auf die Mutagenität der DME.

Die Zahl der Mutationen ohne metabolische Aktivierung (TA98-S9) lag im Verhältnis zu früheren eigenen Untersuchungen ohne SCR-Kat-System sehr niedrig (Bünger et al., 1998; Bünger et al., 2000a; Bünger et al., 2000b; Krahl et al., 2003a; Krahl et al., 2003b; Bünger et al., 2006). Ein signifikanter Unterschied des Einflusses der einzelnen Kraftstoffe war sowohl mit (TA98+S9) wie auch ohne metabolische Aktivierung insgesamt nicht darstellbar. Allerdings zeigte sich ein Anstieg der Mutationen für das gealterte SCR-Katalysatorsystem.

Das SCR-Kat-System trägt somit zu einer weiteren deutlichen Absenkung der Mutagenität von DME bei. Der Gehalt an Phosphor im RME hatte keinen nennenswerten Effekt auf die Anzahl der Mutationen, führt aber bedingt durch den Aktivitätsverlust des SCR-Katalysators über den Dauerlauf mit RME+P zu einem leichten Anstieg der Mutationen.

4 Literatur

- AltOptronic (2001). Betriebsanleitung LDS 3000. AltOptronic AB, Göteborg
- Amann, C., Siegla, D. (1982). Diesel particulates – what they are and why. *Journal of Aerosol Science and Technology* 1, 73-101
- Ames, B.N., Lee, F.D., Durston, W.E. (1973): An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc Natl Acad Sci USA* 70, 782 - 786
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella*/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat. Res.* 31, 347 – 363
- Amon, B., Fischer, S., Hofmann, L., Zürbig, J.(2004). SCR-A Technology for Global Emissions Controll of Diesel Engines. SAE-Paper F2004V160
- AVL (1998). Smart Sampler PC Software Manuel, AVL LIST GmbH, Graz
- 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, S. 1183-1191
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2002). Handbuch Verbrennungsmotor Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. 2. Auflage, ATZ/MTZ Fachbuch, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- Baumbach, G. (1993). Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Belisario, M.A., Buonocore, V., De Marinis, E., De Lorenzo, F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutat Res* 135, 1 - 9
- Bhatia, R., Lopipero, P., Smith, A.H. (1998). Diesel exhaust exposure and lung cancer. *Epidemiology* 9, 84 - 91
- Bond, J.A., Wolff, R.K., Harkema, J.R., Mauderly, J.L., Henderson, R.F., Griffith, W.C., McClellan, R.O. (1988). Distribution of DNA adducts in the respiratory tract of rats exposed to diesel exhaust. *Toxicology and Applied Pharmacology* 96, 336-346
- Brooks, A.L., Wolff, R.K., Royer, R.E., Clark, C.R., Sanchez, A., McClellan, R.O. (1980). Biological availability of mutagenic chemicals associated with diesel exhaust particles; in *Health Effects of Diesel Engine Emissions*. EPA/600/9-80/57a, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA
- Bünger, J., Krahl, J., Franke, H.U., Munack, A., Hallier, E. (1998). Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutat. Res* 415, 13 - 23
- 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, G., Ruhnau, P., Schulz, T., Hallier, E. (2000b). Comparison of diesel engine emissions from biodiesel and petrol diesel fuel: Particle size and number analysis, cytotoxic and mutagenic effects. *Arch Toxicol*

- Bünger, J., Krah, J., Weigel, A., Schröder, O., Brüning, T., Müller, M., Hallier, E., Westphal, G. (2006). Influence of fuel properties, nitrogen oxides, and exhaust treatment by an oxidation catalytic converter on the mutagenicity of diesel engine emissions. *Arch Toxicol* 80, in press
- Busby, W.F. Jr, Newberne, P.M. (1995). Diesel emissions and other substances associated with animal carcinogenicity; in: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 187 – 220
- Busca, G., Lietti, L., Ramis, G., Berti, F. (1998). Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia over Oxide Catalysts. A Review *Appl. Catal. B: Environmental* 18
- BUWAL-Bericht (Februar 2000). Partikelausstoss von benzinbetriebenen Personenwagen – Untersuchungen zur Partikelanzahl und –masse sowie den Messverfahren.
- Carter, W.P.L., Bufalini, J.J. (1991). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *EPA-Bericht 600/3-91/050*
- Carter, W.P.L. (2000). [online] <http://www.cert.ucr.edu/~carter/absts.htm>
- Clark, C.R., Vigil, C.L. (1980). Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicol Appl Pharmacol* 56, 100 - 115
- Claxton, L.D. (1983). Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ Mutagen* 5, 609 - 631
- Claxton, L.D., Barnes, H.M. (1981). The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the *Salmonella typhimurium* test system. *Mutat Res* 88, 255 - 272
- Crump, K.S. (1999). Lung cancer mortality and diesel exhaust: Reanalysis of a retrospective cohort study of U.S. Railroad workers. *Inhal Toxicol* 11, 1 - 17
- Dasenbrock, C., Peters, L., Creutzberg, O., Heinrich, U. (1996). The carcinogenic potency of carbon particles with and without PAH after repeated intratracheal administration in the rat. *Toxicol Lett* 88, 15 – 21
- Dekati Ltd. (2001). ELPI – User Manual. Version 3.13, Dekati Ltd, Tampere
- Dekati Ltd. (2002). Technical Brochures ELPI – Electronical Low Pressure Impactor. Tampere
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1987). Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Dieselmotorenmissionen. Wiley-VCH, Weinheim
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (2005). Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH, Weinheim
- Deutz (2002). Partikelextraktion zur Bestimmung der differenzierten Partikelzusammensetzung. Deutz AG, Köln
- Dockery, D.W., Pope, C.A. III (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu Rev Public Health* 15, 107 - 132
- Dockery, D.W., Pope, C.A. III, Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N Engl J Med* 329, 1753 – 1759

- EPA (1998). Health assessment document for diesel emissions: SAB Review draft. EPA/8-90/057C. Office of Research and Development, Washington, DC, USA
- Fierz, M., Burtscher, H. (2003). Separation of solid and volatile fraction by thermodesorption and hot dilution. In: 7. International ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles. 16.-18. August 2001 in Zürich. Tagungsunterlagen auf CD-ROM.
- Forum Partikelemissionen, Nürnberg, Germany, September 2002
- 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
- GRPE Particle Measurement Programme (PMP). 46th GRPE. 19.-23. Mai 2003. Agenda item 2. <http://www.unece.org>, Download am 20.03.2006
- Health Effects Institute (1995) Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. A special report of the institute's diesel working group, Cambridge, USA
- Health Effects Institute (1999). Diesel exhaust and lung cancer: Epidemiology and quantitative risk assessment. A special report of the institute's diesel epidemiology expert panel. Cambridge, USA
- Heinrich, U., Muhle, H., Takenaka, S., Ernst, H., Fuhst, R., Mohr, U., Pott, F., Stöber, W. (1986). Chronic effects on the respiratory tract of hamsters, mice and rat after long-term inhalation of high concentrations of filtered and unfiltered diesel engine emissions. *J Appl Toxicol* 6, 383 - 395
- Heinrich, U., Fuhst, R., Rittinghausen, S., Creutzenberg, O., Bellmann, B., Koch, W., Levsen, K. (1995). Chronic inhalation exposure of Wistar rats and two different strains of mice to diesel engine exhaust, carbon black, and titanium dioxide. *Inhal Toxicol*, 7, 533 – 556
- Henschler, D. (1994). Persönliche Mitteilung. Universität Würzburg
- Houben, L., Lepperhoff, G. (1990). Untersuchungen zur Rußbildung während der dieselmotorischen Verbrennung. Supplement Motortechnische Zeitschrift 51, Anhang im Jahresband, XI – XVI
- Hühn, W. (1970). Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten ihrer Verminderung. Motortechnische Zeitschrift 31(3), 109
- Hüthwohl, G., Li, Q., Lepperhoff, G. (1993). Untersuchung der NO_x-Reduzierung im Abgas von Dieselmotoren durch SCR-Katalysatoren. Motortechnische Zeitschrift 54, S. 310-315
- Huisingsh, J., Bradow, R., Jungers, R., Claxton, L., Zweidinger, R., Tejada, S., Bumgarner, J., Duffield, F., Waters, M. (1978). Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions, in: Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures. Plenum Press, New York, 382 – 418
- IARC (1989). Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline exhausts and some nitroarenes. IARC Monographs, Vol. 46
- Informationsschrift Umweltpolitik (1992). Auswirkungen der Luftverunreinigungen auf die menschliche Gesundheit. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn.
- Inomata, M., Miyamoto, A., Muratami, Y. (1980). Mechanism of the Reaction of NO and NH₃ on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas Condition.

Journal of Catalysis 62, S. 140-148

- Ishinishi, N., Kuwabara, N., Nagase, S., Suzuki, T., Ishiwata, S., Kohno, T. (1986). Long-term inhalation studies on effects of exhaust from heavy and light duty diesel engines on F344 rats, in: Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust. Elsevier Science Publishing, New York, 329 – 348
- IVECO (2005). Persönliche Mitteilung. IVECO Motorenforschung Arbon
- Iwai, K., Udagawa, T., Yamagishi, M., Yanada, H. (1986) Long-term inhalation studies of diesel exhaust on 344 SPF rats, in: Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust. Elsevier Science Publishing, New York, 349 – 360
- Jacob, E., Weisweiler, W., Müller, W. (1996). Gesteuerter Diesel-Katalysator für die PKW-Anwendung unter Verwendung von festem Harnstoff als Reduktionsmittel. GD-Kat-Forschungsbericht
- 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
- Jüntgen, H. (1985). Katalytische Abgasreinigung bei Feuerungsanlagen. VDI Bericht Nr. 525
- Klingenbergs, H., Lies, K.-H., Winneke, H. (1992). Dieselabgas - Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. VDI-Fortschrittberichte Reihe 12, Nr. 172, 1 - 21, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Koebel, M., Elsner, M., Madia, G. (2001). Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures. Industrial and Engineering Chemistry Research 40, S. 52-59
- Koebel, M., Madia, G., Elsner, M. (2002). Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures. Catalysis Today 73, S. 239-247
- Koebel, M. (2003). Thermal and hydrolytic decomposition of urea for automotive selective reductionsystems: thermochemical and practical aspects. Industrial Engineering Chemistry Research 42, S. 2093-2100
- König, A., Held, W., Richter, T., Puppe, L. (1988). Katalytische Stickoxidverminderung bei Dieselmotoren. VDI-Bericht 714
- Kolar, J. (1990). Stickstoffoxide und Luftreinhaltung. Springer-Verlage, Berlin Heidelberg
- Kotin, P., Falk, H.L., Thomas, M. (1955). Aromatic hydrocarbons: III. Presence in the particulate phase of diesel-engine exhausts and the carcinogenicity of exhaust extracts. Arch Ind Health 11, 113 – 120
- Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsöl im Vergleich zu Dieselkraftstoff. VDI-Fortschrittberichte, Reihe 15, Nr. 110, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Krahl, J., Bünger, J., Munack, A. (1998). 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, S. 104 – 122
- Krahl, J., Bünger, J., Munack, A., Bahadir, M., Schröder, O., Stein, H., Dutz, M. (2003a). Biodiesel and Swedish low sulfur diesel fuel as ecologically compatible fuels in modern diesel engines. Fresen Environ Bull, 12, 640-647

- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Bünger, J. (2003b). Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. Society of Automotive Engineers, SAE 2003 Transactions, Journal of Fuels and Lubricants 112, Warrendale, PA, USA, 2447-2455
- Länderausschuss für Immissionsschutz (1992). Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Lapuerta, M., Armas, O., Ballesteros, R. (2002). Diesel particulate emissions from biofuels derived from spanish vegetable oils. SAE-paper 2002-01-1657, 1-7
- Lenz, H.P., Pucher, E., Kohoutex, P., Rennenberg, H., Hahn, J., Elstner, E.F., Hippels, S. (1993). Emissionen, Immissionen und Wirkungen von Abgaskomponenten. VDI-Fortschrittsbericht, Reihe 12, Nr. 183
- Lewtas, J. (1983). Evaluation of the mutagenicity and carcinogenicity of motor vehicle emissions in short-term bioassays. Environ Health Perspect 47, 141 – 152
- Lipke, W., Johnson, J. (1978). The physical and chemical character of diesel particulate emissions – measurement techniques and fundamental considerations. SAE-Paper 780108
- Lofti, C.F.P., Brentani, M.M., Böhm, G.M. (1990). Assessment of the mutagenic potential of ethanol auto engine exhaust gases by the *Salmonella typhimurium* microsomal mutagenesis assay, using a direct exposure method. Environ. Research 52, 225 - 230
- MAK-Liste (2004) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 40: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Marhold, H. (2003). Feinstaubproblematik in Linz. Grüne Reihe, Bericht Nr. 1/2003, Amt für Umwelt und Naturschutz, Linz
- Maron, D.M., Ames, B.N. (1983). Revised methods for the *Salmonella* mutagenicity test. Mutat Res 113, 173 – 215
- Marquardt, H., Schäfer, S.G. (1994). Lehrbuch der Toxikologie. Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- Matsushima, T., Sawamura, M., Hara, K., Sugimura, T. (1976) A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system, in: In vitro metabolic activation in mutagenesis testing. Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 85 - 88
- Matsushita, H., Goto, S., Endo, O., Lee, J., Kawai, A. (1986). Mutagenicity of diesel exhaust and related chemicals, in: Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust. Elsevier Science Publishing, New York, 103 – 118
- Mattes, P., Remmels, W., Sudmanns, H. (1999). Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor. MTZ Motortechnische Zeitschrift 60(4), 234 - 243
- Mauderly, J.L. (1994). Toxicological and epidemiological evidence for health risks from inhaled diesel engine emissions. Environ Health Perspect 102 Suppl 4, 165 - 171
- Mauderly, J.L., Jones, R.K., Griffith, W.C., Henderson, R.F., McClellan, R. (1987). Diesel exhaust is a pulmonary carcinogen in rats exposed chronically by inhalation. Fundam Appl Toxicol 9, 208 – 221
- Meurer, S. (1966). Der Wandel in der Vorstellung vom Ablauf der Gemischbildung und

- Verbrennung im Dieselmotor. Motortechnische Zeitschrift 27(4), 131 - 139
- Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Krahl, J., Bünger, J. (2003). Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 252
- Muscat, J.E. (1996). Carcinogenic effects of diesel emissions and lung cancer: the epidemiologic evidence is not causal. J Clin Epidemiol 49, 891 - 892
- Nikula, K.J., Snipes, M.B., Barr, E.B., Griffith, W.C., Henderson, R.F., Mauderly, J.L. (1995). Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in F344 rats. Fundam Appl Toxicol 25, 80 - 94
- Nold, A., Bochmann, F. (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotorenmissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 59, 289 - 298
- Oberdörster, G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. Int Arch Occup Environ Health 74, 1 – 8
- Office of Health and Environmental Assessment (1990). Health assessment document for acrolein. EPA/600/8-86/014F
- Ohe, T. (1984). Mutagenicity of photochemical reaction products of polycyclic aromatic hydrocarbons with nitrite. Sci Total Environ 39, 161 - 175
- Pederson, T.C., Siak, J.S. (1981). The role of nitroaromatic compounds in the direct-acting mutagenicity of diesel particle extracts. J Appl Toxicol 1, 54 – 60
- Penttinen, P., Timonen, K.L., Tittanen, P., Mirme, A., Ruuskanen, J., Pekkanen, J. (2001). Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. European Respiratory Journal 17, 428-435
- Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J., Heyder, J. (1997). Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. Am J Respir Crit Care Med 155, 1376 – 1383
- Pierburg Instruments (2002) Betriebsanleitung AMA 4000. Pierburg Instruments GmbH, Neuss
- Pischinger, F. (1995). Verbrennungsmotoren I und II. Vorlesungsumdruck Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
- Pope, C.A. III, Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., Heath, C.W. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. Am J Respir Crit Care Med 151, 669 - 674
- Pott, F., Roller, M. (1997). Current data and questions of interest on the carcinogenicity of solid particles of diesel engine exhaust and other sources. Zentralbl Hyg Umweltmed 200, 223 – 280
- Prescher, K., Stieper, K., Groth, K., Stanev, A., Lange, J., Berndt, S. (1997). Die Aldehydemission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffqualität. Motortechnische Zeitschrift 58 (6), 318-325
- Ramis, G., Busca, G., Bregani, F., Forzatti, P. (1990). Fourier Transform-Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide and Ammonia on Vanadia-Titania and Mechanism of Selective Catalytic Reduction. Applied Catalysis 64, S 259-278
- Rannug, U., Sundvall, A., Westerholm, R., Alsberg, T., Stenberg, U. (1983). Some aspects of

- mutagenicity testing of the particulate phase and the gas phase of diluted and undiluted automobile exhaust. Environ Sci Res 27, 3 – 16
- Remmele, E., Wilharm, T. (2000). Stand der Standardisierung und der Forschungsarbeit sowie neue Erkenntnisse aus der Analytik.
- Richtlinie 1999/96/EG (1999a). Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Dezember 1999. Anhang III, Anlage 1, Absatz 2.7.4
- Richtlinie 1999/96/EG (1999b). Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Dezember 1999. Anhang III, Anlage 4, Absatz 4
- Riedel, E. (1999). Allgemeine und Anorganische Chemie. 7. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York
- Rosenkranz, H.S. (1996). Mutagenic nitroarenes, diesel emissions, particulate-induced mutations and cancer: An essay on cancer-causation by a moving target. Mutat Res 367, 65 - 72
- Rosenkranz, H.S., Mermelstein, R. (1983). Mutagenicity and genotoxicity of nitroarenes. All nitro-containing chemicals were not created equal. Mutat Res 114, 217 - 267
- Rusch, K., Hofmann, L., Zuerbig, J. (2003). PM-Reduction by SCR-Catalyst. SAE-Paper 2003-01-0777
- Sakurai, H., Park, K., McMurry, P.H., Zarling, D.D., Kittelson, D.B., Ziemann, P.J. (2003). Size-dependent mixing characteristics of volatile and non-volatile components in diesel exhaust aerosols. Journal of Environmental Science and Technology 37, 5487-5495
- Salvi, S., Blomberg, A., Rudell, B., Kelly, F., Sandström, T., Holgate, S.T., Frew, A. (1999). Acute inflammatory response in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. Am J Respir Crit Care Med 159, 702 - 709
- Samet, J.M., Dominici, F., Curriero, F.C., Coursac, I., Zeger, S.L. (2000). Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987-1994. N Engl J Med 343, 1742 -1749
- Schäfer, A., Naber, D., Gairing, M. (1998). Biodiesel als alternativer Kraftstoff für Mercedes-Benz-Dieselmotoren. Mineralöltechnik 43
- Scheepers, P.T.J., Bos, R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, II. Toxicity. Int Arch Occup Environ Health 64, 163 – 177
- Schmidt, H. (1989). Reduzierung der Kohlenwasserstoff-Rohemissionen eines Ottomotors beim Kaltstart und bei der instationären Kaltabfahrt. Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig
- Schwarz, S. (2005). Einfluss von Biodiesel auf ein SCR-Abgasnachbehandlungssystem. Diplomarbeit, Fachhochschule Coburg.
- Schwartz, J. (1993). Particulate air pollution and chronic respiratory disease. Environ Res 62, 7 - 13
- Schwartz, J. (2000a). Daily deaths are associated with combustion particles rather than SO₂ in Philadelphia. Occup Environ Med 57, 692 - 697
- Schwartz, J., Neas, L.M. (2000b). Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. Epidemiology 11, 6 - 10
- Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K. Godden, D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. Lancet 345 (8943), 176 – 178
- Sharp, C. (1998). Exhaust Emissions and Performance of Diesel Engines with Biodiesel Fuels.

Southwest Research Institute, San Antonio, USA

- Shi, J.P., Harrison, R.M. (1999). Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Journal of the Environmental Science and Technology* 33(21), 3730-3736
- Siak, J.S., Chan, J.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ Int* 5, 243 – 248
- StMLU (2002). Pflanzenölbetriebene Blockheizkraftwerke Leitfaden. Aus der Reihe Materialien Umwelt & Entwicklung Bayern, Augsburg
- Stöber, W., Abel, U.R. (1996). Lung cancer due to diesel soot particles in ambient air? A critical appraisal of epidemiological studies addressing this question. *Int Arch Occup Environ Health* 68 Suppl, 3 - 61
- Stump, F., Bradow, R., Ray, W., Dropkin, D., Zwedinger, R., Sigsby, J., Snow, R. (1982) Trapping gaseous hydrocarbons for mutagenic testing. Paper No. 820776; Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA
- Topsoe, N.-Y., Dumesic, J. A., Topsoe, H. (1995). Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. *Journal of Catalysis*, S. 241-252
- TRGS 905: Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe. BArbBl. (1997). Nr. 6, 40 - 46, geändert durch BArbBl. (1997). Nr. 11, 27, geändert durch BArbBl. (1998). Nr. 5, 72 - 73, geändert durch BArbBl. (1998). Nr. 10, 76, geändert durch BArbBl. (1999) Nr. 4, 46
- Umweltbundesamt (2005). Der Beitrag der Lkw-Maut zu einer nachhaltigen Mobilität. Positionspapier des Umweltbundesamtes zur Novellierung der EU-Wegekostenrichtlinie. Berlin
- Vanhaelst, R. (2003). Optische und Thermodynamische Methoden zur Untersuchung der teilhomogenen Dieselverbrennung. Dissertation Universität Magdeburg
- VDB (2005). Rekordjahr für Biodiesel Absatzsteigerung um 45 Prozent . Pressemitteilung 3-2005. Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V., Berlin
- Wang, Y.Y., Rappaport, S.M., Sawyer, R.F., Talcott, R.E., Wei, E.T. (1978). Direct-acting mutagens in automobile exhaust. *Cancer Lett* 5, 39 – 47
- Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W. (2001). Verbrennung - Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstofferkennung. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- Weisweiler, W., Maurer, B. (1997). Harnstoff-SCR; Teil 1: NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff. FVV-Forschungsberichte Heft 650, Vorhaben Nr. 605
- Werner, T. (2005). Persönliche Mitteilung. Argillon GmbH, Redwitz
- Wichmann, H.E., Peters, A. (2000). Epidemiological evidence of ultrafine particle exposure. *Philosophic Transactions of the Royal Society London A* 358, 2751-2769
- 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 Bundesforschungsanstalt für Landtechnik, Heft 22, Wieselburg

A Anhang

A.1 Katalysatoreigenschaften

Tabelle A.1-1: Daten des Dauerlaufkatalysators

Eigenschaften des Dauerlaufkatalysators				
1 Modul (Formkat) 9,5“x10“				
Werkstoffe (1,4301, Matte Interam 100)				
Matte	Interam 100			
Soll-Basisflächengewicht m ²				
Zuschnittgrößen in mm	L	780	B	115
Fläche Matte in mm ²	89700			
Soll-GBD in g/cm ³	1,1			
Wabenlänge in mm	2x5			
Waben				
Mittlerer Waben Ø in mm	von	240	bis	243
Zelligkeit in cpsi	300			
Chargennummer	8567-058		8588-042	
Mittlerer Ø [mm]	238,44		240,7	
Hüllzylinder Ø [mm]	239,26		242,1	
Mattengewicht [g]	545		380	
Ist-Flächengewicht [g]	6076		4236	
Matte	Interam 100		Interam 100	
Werkstoff	4301		4301	
getesteter GBD	1,1		1,1	
Soll-Spalt bei GBD	4,0		4,0	
Rohrdurchmesser [mm]	252,0		252,0	
lokaler Minspalt	4,9		3,5	
lokaler maximaler GBD	1,2		1,2	

Tabelle A.1-2: Daten Referenzkatalysators

Eigenschaften des Referenzkatalysators				
1 Modul (Formkat) 9,5“x10“				
Werkstoffe (1, 301, Matte Interam 100)				
Matte	Interam 100			
Soll-Basisflächengewicht m ²	4070			
Zuschnittgrößen in mm	L	780	B	115
Fläche Matte in mm ²	89700			
Soll GBD in g/cm ³	1,1			
Wabenlänge in mm	2x5			
Waben				
Mittlere Waben Ø in mm	von	240	bis	243
Zelligkeit in cpsi	300			
Chargennummer	8566-067		8588-041	
Mittl.Ø [mm]	239,14		240,56	
Hüllzylinder Ø [mm]	240,17		241,81	
Mattengewicht [g]	464		373	
Ist Flächengewicht [g]	5173		4158	
Matte	Interam 100		Interam 100	
Werkstoff	4301		4301	
getesteter GBD	1,1		1,1	
Soll-Spalt bei GBD	4,0		4,0	
Rohrdurchmesser [mm]	252,0		252,0	
lokaler Minspalt	4,4		3,6	
lokaler maximaler GBD	1,2		1,2	

A.2 Kraftstoffanalysen

Tabelle A.2-1: Kraftstoffanalyse für 1. RME+P

Eigenschaft	Einheit	Resultat	Grenzwerte DIN 14214	
			Min.	Max.
Estergehalt	% (m/m)	>99	96,5	-
Dichte bei 15°C	kg/m³	882,8	860	900
Kin. Viskosität bei 40 °C	mm²/s	4,50	3,5	5,0
Flammpunkt	°C	142	120	-
CFPP	°C	-21	-	0/-20
Schwefelgehalt	mg/kg	<1	-	10,0
Koksrückstand (10%D.)	% (m/m)	<0,01	-	0,3
Cetanzahl	-	52,6	51,0	-
Asche-Gehalt	% (m/m)	0,004	-	0,02
Wassergehalt K.-F.	mg/kg	149	-	500
Gesamtverschmutzung	mg/kg	2	-	24
Kupferkorrosion	Korr. Grad	1	1	
Oxidationsstabilität	h	7,2	6,0	-
Säurezahl	mg KOH/g	0,168	-	0,5
Jodzahl		116	-	120
Linolensäure-ME-Gehalt	% (m/m)	10,7	-	12,0
Methanolgehalt	% (m/m)	<0,01	-	0,20
Gehalt an freiem Glycerin	% (m/m)	<0,01	-	0,020
Monoglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,66	-	0,80
Diglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,11	-	0,20
Triglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,03	-	0,20
Gehalt Gesamtglycerin	% (m/m)	0,19	-	0,25
Phosphorgehalt	mg/kg	9,2	-	10,0
Alkaligehalt (Na + K)	mg/kg	2,1	-	5,0
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	mg/kg	<0,5	-	5,0

Tabelle A.2-2: Kraftstoffanalyse für 2. RME+P

Eigenschaft	Einheit	Resultat	Grenzwerte DIN 14214	
			Min.	Max.
Estergehalt	% (m/m)	-	96,5	-
Dichte bei 15°C	kg/m³	886	860	900
Kin. Viskosität bei 40 °C	mm²/s	-	3,5	5,0
Flammpunkt	°C	>140	120	-
CFPP	°C	-16	-	0/-20
Schwefelgehalt	mg/kg	-	-	10,0
Koksrückstand (10%D.)	% (m/m)	-	-	0,3
Cetanzahl	-	-	51,0	-
Asche-Gehalt	% (m/m)	-	-	0,02
Wassergehalt K.-F.	mg/kg	463	-	500
Gesamtverschmutzung	mg/kg	-	-	24
Kupferkorrosion	Korr. Grad	-	1	
Oxidationsstabilität	h	6,6	6,0	-
Säurezahl	mg KOH/g	0,28	-	0,5
Jodzahl		-	-	120
Linolensäure- ME-Gehalt	% (m/m)	-	-	12,0
Methanolgehalt	% (m/m)	-	-	0,20
Gehalt an freiem Glycerin	% (m/m)	0,02	-	0,020
Monoglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,57	-	0,80
Diglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,17	-	0,20
Triglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,02	-	0,20
Gehalt an Gesamtglycerin	% (m/m)	0,19	-	0,25
Phosphorgehalt	mg/kg	14,7	-	10,0
Alkaligehalt (Na + K)	mg/kg	<0,5	-	5,0
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	mg/kg	<0,5	-	5,0

Tabelle A.2-3: Kraftstoffanalyse für RME

Eigenschaft	Einheit	Resultat	Grenzwerte DIN 14214	
			Min.	Max.
Estergehalt	% (m/m)	-	96,5	-
Dichte bei 15°C	kg/m³	883	860	900
Kin. Viskosität bei 40 °C	mm²/s	-	3,5	5,0
Flammpunkt	°C	151	120	-
CFPP	°C	-13	-	0/-20
Schwefelgehalt	mg/kg	-	-	10,0
Koksrückstand (10%D.)	% (m/m)	-	-	0,3
Cetanzahl	-	-	51,0	-
Asche-Gehalt	% (m/m)	-	-	0,02
Wassergehalt K.-F.	mg/kg	322	-	500
Gesamtverschmutzung	mg/kg	10	-	24
Kupferkorrosion	Korr. Grad	-	1	
Oxidationsstabilität	h	6,6	6,0	-
Säurezahl	mg KOH/g	0,08	-	0,5
Jodzahl		-	-	120
Linolensäure-ME-Gehalt	% (m/m)	-	-	12,0
Methanolgehalt	% (m/m)	-	-	0,20
Gehalt an freiem Glycerin	% (m/m)	n.n.	-	0,020
Monoglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,5	-	0,80
Diglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,16	-	0,20
Triglycerid-Gehalt	% (m/m)	0,08	-	0,20
Gehalt an Gesamtglycerin	% (m/m)	0,16	-	0,25
Phosphorgehalt	mg/kg	0,3	-	10,0
Alkaligehalt (Na + K)	mg/kg	Gerät	-	5,0
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	mg/kg	defekt	-	5,0

A.3 Motorölanalysen

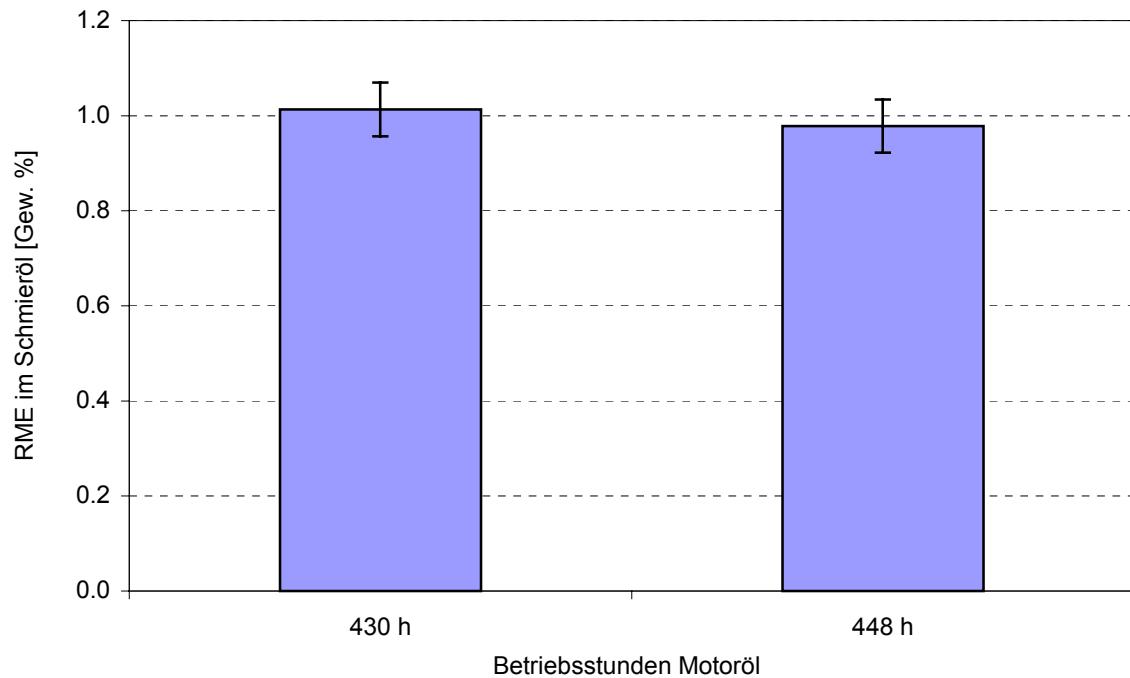


Abb. A.3-1: Grafische Darstellung des Biodieselanteils in die 2. Motorölcharge bei verschiedenen Betriebsstunden

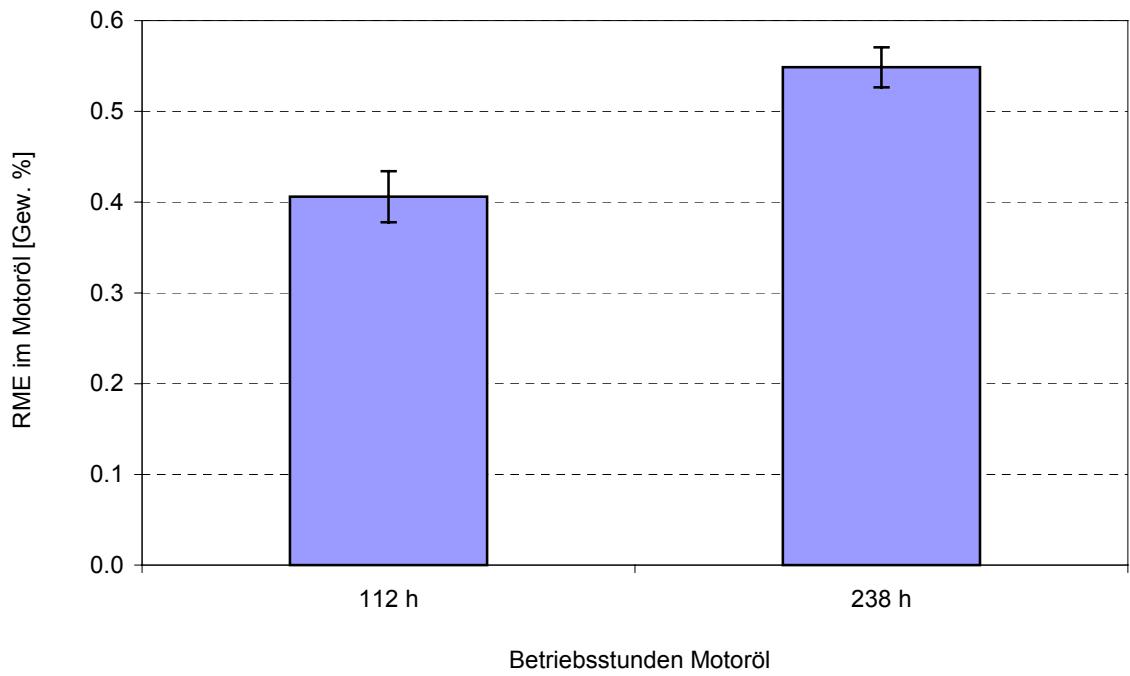


Abb. A.3-2: Grafische Darstellung des Biodieselanteils in die 3. Motorölcharge bei verschiedenen Betriebsstunden

A.4 Gasförmig limitierte Abgaskomponenten über Dauerlauf

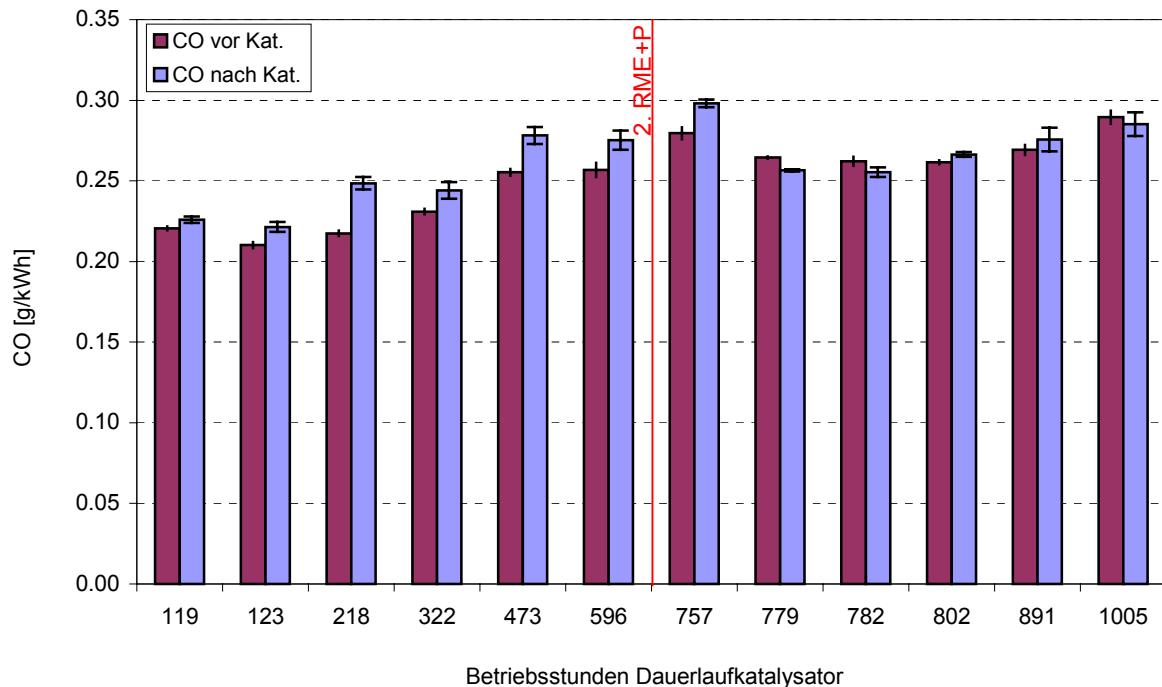


Abb. A.4-1: Grafische Darstellung der gemessenen spezifische CO-Emissionen vor und nach Katalysator mit RME+P über den Dauerlauf

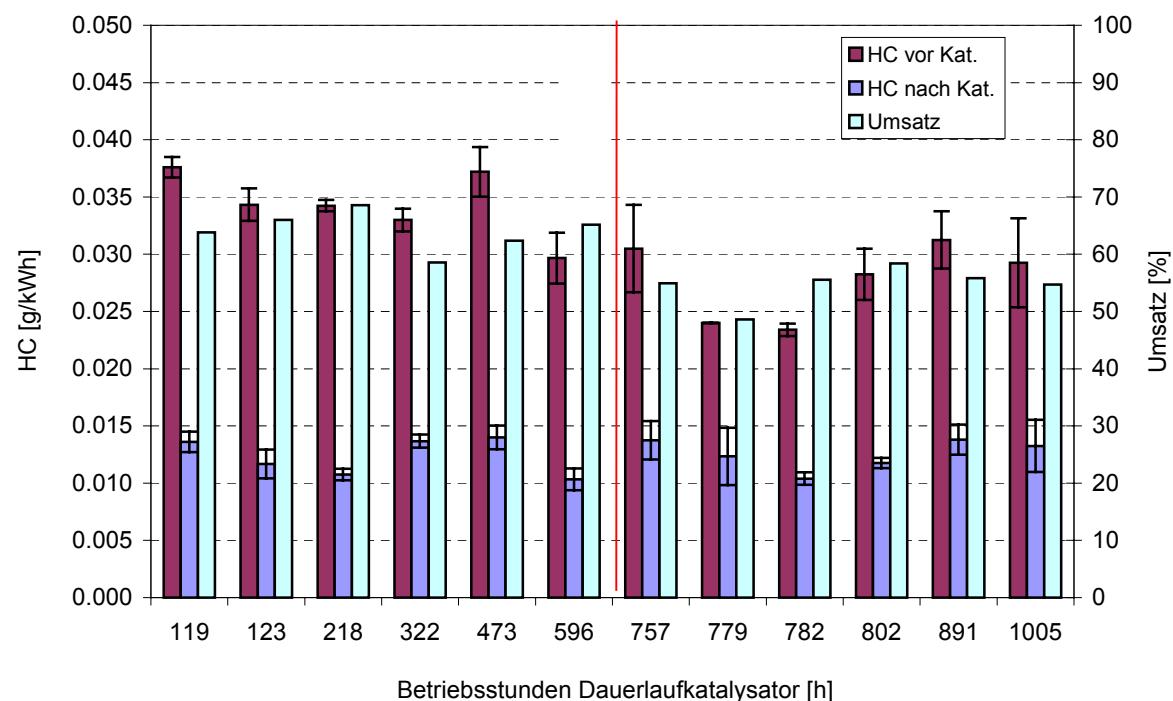


Abb. A.4-2: Grafische Darstellung der gemessenen spezifische HC-Emissionen vor und nach Katalysator mit RME+P über den Dauerlauf

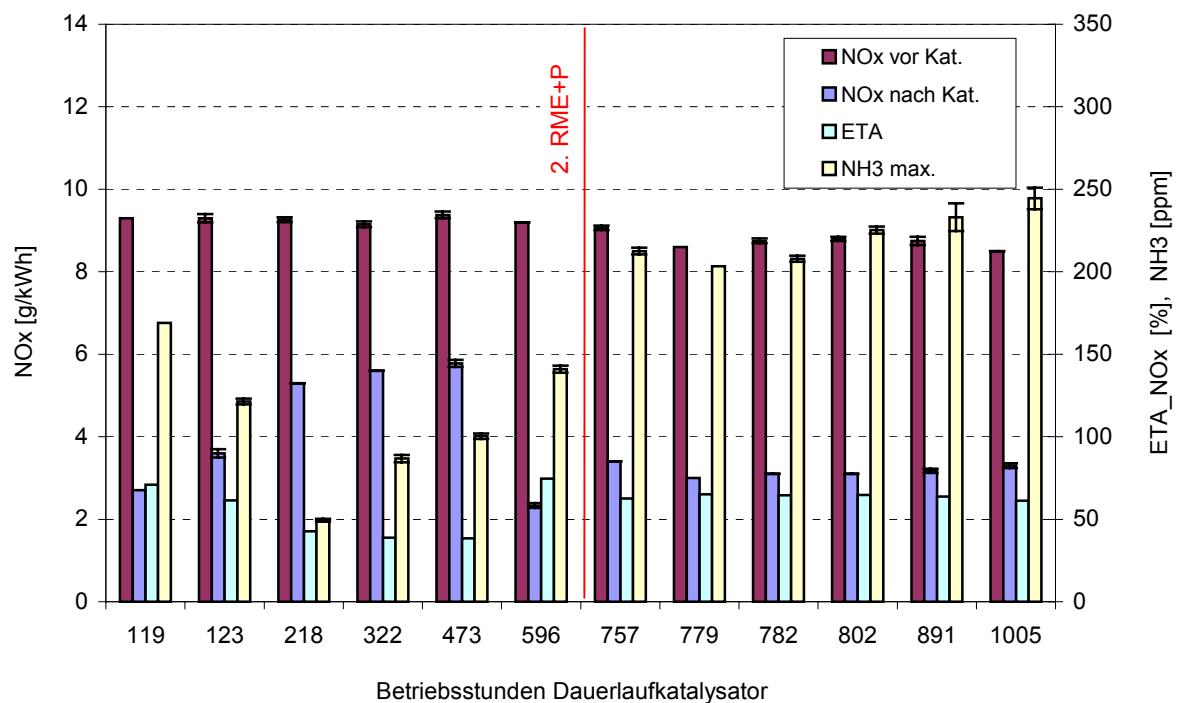


Abb. A.4-3: Grafische Darstellung der gemessenen spezifische NO_x -Emissionen vor und nach Katalysator mit Biodiesel über den Dauerlauf

A.5 Kraftstoffverbrauch und Leistung im Dauerlauf

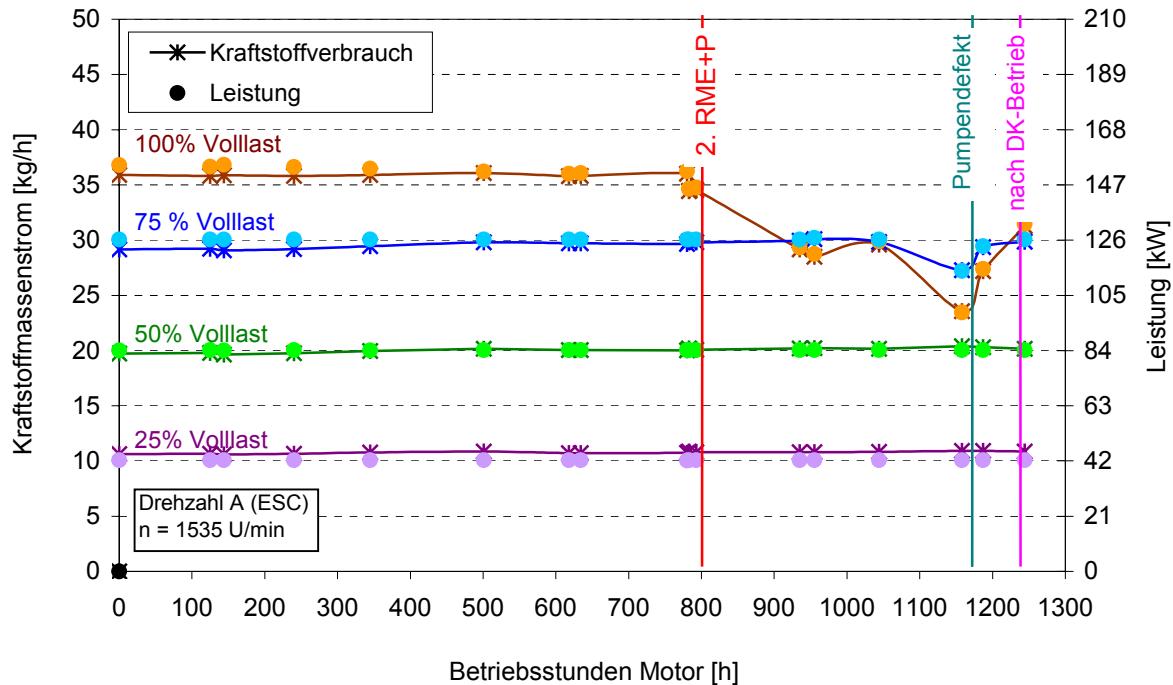


Abb. A.5-1: Kraftstoffmassenströme und Leistungen für die Drehzahl A des ESC-Tests bei verschiedenen Betriebsstunden des Motors für RME+P

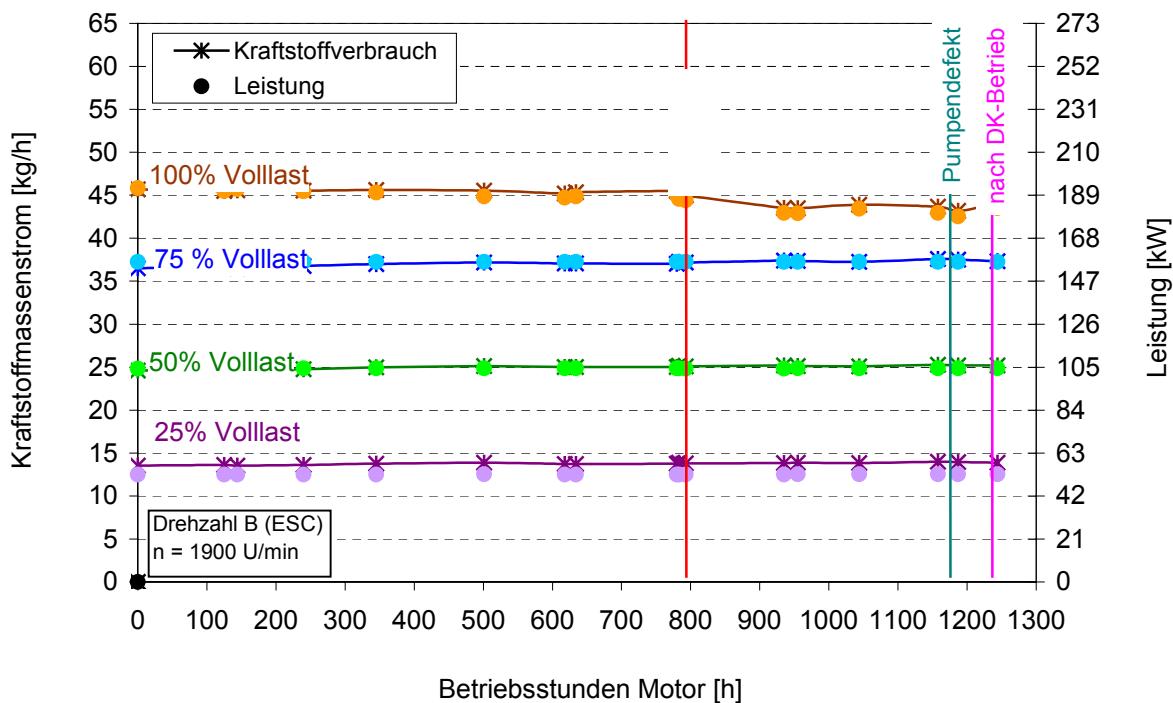


Abb. A.5-2: Kraftstoffmassenströme und Leistungen für die Drehzahl B des ESC-Tests bei verschiedenen Betriebsstunden des Motors für RME+P

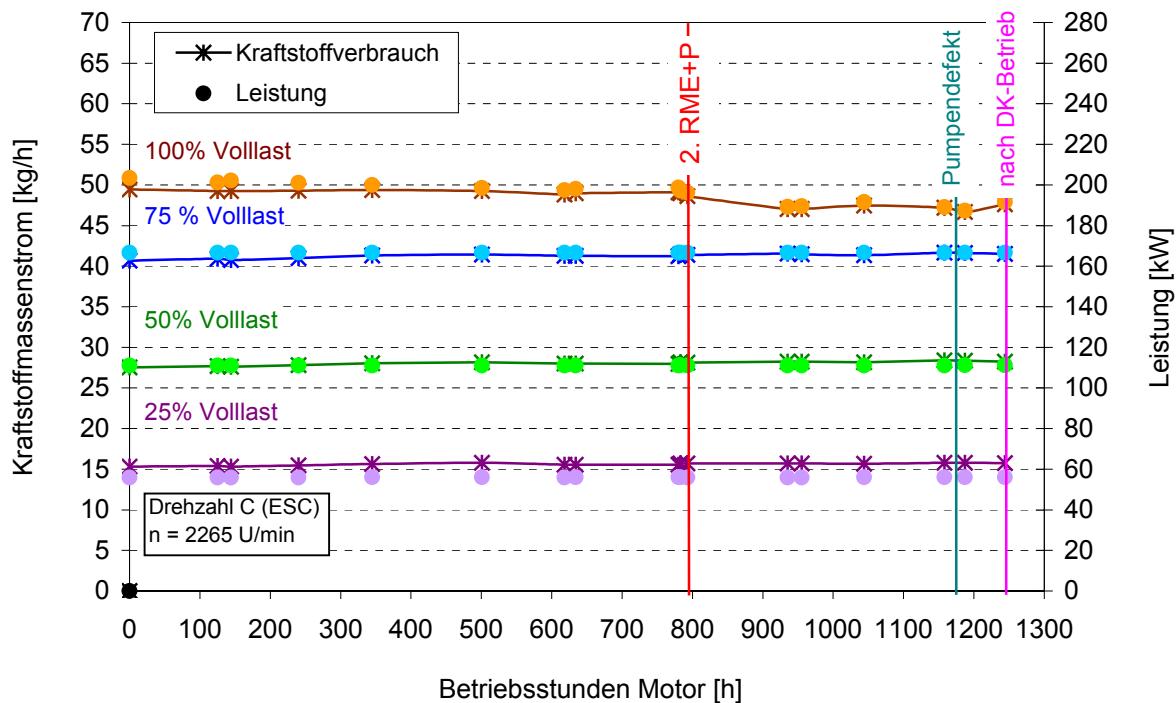


Abb. A.5-3: Kraftstoffmassenströme und Leistungen für die Drehzahl C des ESC-Tests bei verschiedenen Betriebsstunden des Motors für RME+P