

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Final Report to the Research Project

## **Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel**

### **Measurement of ultra-fine particles in the exhaust gas of diesel engines fuelled with biodiesel**

Kennzeichen / Project number(s): 22007404 (FNR); 530/044 (UFOP); 2-TA-VDB (VDB)

Projektleiter / Project manager: Prof. Dr.-Ing. A. Munack

Beteiligte Wissenschaftler/innen / Participating Scientists:

Dr. N. Grope, Dipl.-Chem. Y. Ruschel, Dipl.-Chem. O. Schröder

sowie / as well as

Prof. Dr. J. Krahl,

Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

Projektlaufzeit / Project term: 01.03.2005 – 30.06.2007

Gefördert durch / Funded by the

FNR, UFOP, VDB



## **Keine erhöhte Feinstaubbelastung durch Verwendung von Biodiesel**

An einem Nutzfahrzeugmotor wurden Abgasmessungen mit vier Kraftstoffen (Biodiesel, Dieseldieselmotoren, Shell V-Power Diesel<sup>®</sup> sowie einem Blend aus Aral Ultimate Diesel<sup>®</sup> mit 5% Biodieselbeimischung) durchgeführt. Ziel des Forschungsprojekts mit dem Titel „Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel“ war es, den zuvor bei Biodiesel versus Dieseldieselmotoren beobachteten Anstieg von ultrafeinen Partikeln aufzuklären, um Aussagen zur möglichen Gefährdung durch eine Feinstaubbelastung durch Biodiesel treffen zu können.

Parallel wurden limitierte Emissionen vergleichend bestimmt. Bei diesen war für Biodiesel – mit Ausnahme von NO<sub>x</sub> – ein deutlicher Vorteil gegenüber den anderen Kraftstoffen zu erkennen. Durch den Einsatz eines Dieseloxidationskatalysators (DOC) konnten die oxidierbaren Komponenten zum Teil drastisch abgesenkt werden. Die Untersuchungen der Partikelmasse ergaben für Biodiesel einen vergleichsweise hohen Anteil an unverbranntem Kraftstoff. Der DOC minderte diesen erwartungsgemäß.

Für die Messung der ultrafeinen Partikel wurde zunächst die Probenahme optimiert. Durch heiße Verdünnung des Abgases vor dem Messgerät konnte ein deutlicher Rückgang an ultrafeinen Partikeln im Nukleationsbereich (aerodynamischer Durchmesser von 10 bis 30 nm) erzielt werden. Mit DOC waren die Nukleationspartikel ebenfalls stark vermindert und ließen sich durch heiße Verdünnung nicht weiter absenken. Somit ist darauf zu schließen, dass es sich bei den ultrafeinen Nukleationspartikeln überwiegend um Tröpfchen aus unverbranntem Kraftstoff handelt und nicht um Ruß, der als gesundheitsrelevant eingestuft ist.

Mit optimierter Probenahme wurden für Biodiesel die niedrigsten Emissionen ultrafeiner Partikel nachgewiesen, während die drei anderen Kraftstoffe untereinander eine ähnliche Partikelverteilung zeigten.

Im Ergebnis des Projektes kann davon ausgegangen werden, dass Biodiesel nicht zu einer gegenüber Dieseldieselmotoren erhöhten Feinstaubbelastung beiträgt.

Das Projekt wurde von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) und dem Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V. (VDB) gefördert und im Institut für Technologie und Biosystemtechnik der FAL in Kooperation mit dem Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg (Prof. Dr. Jürgen Krahl), durchgeführt.

Ansprechpartner: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack, [axel.munack@fal.de](mailto:axel.munack@fal.de), Tel. 0531-596-4201

## **Biodiesel doesn't lead to higher emissions of ultra-fine particles**

Measurements of exhaust gas were carried out for a heavy-duty engine using four different fuels: biodiesel (B100); fossil diesel fuel; Shell V-Power<sup>®</sup> diesel fuel; and a blend of Aral Ultimate<sup>®</sup> diesel fuel with 5% biodiesel. The aim of the underlying research project – entitled “Measurement of ultra-fine particles in the exhaust gas of diesel engines fuelled with biodiesel” – was to examine in detail the increase in ultra-fine particles that is observed when biodiesel is used instead of fossil diesel fuel. An assessment of the risks of exposure to ultra-fine particles was expected as the outcome of the research.

In parallel, the regulated emissions were determined. For these, a relative advantage was observed for biodiesel – with the exception of higher NO<sub>x</sub> emissions. When using an oxidation catalytic converter (DOC), the oxidizable components of the exhaust could be diminished, in part drastically. For biodiesel, the examination of the particle mass revealed a relatively high amount of unburned fuel.

After applying a heated dilution system to the exhaust gas before entering the analyzer, a considerable decrease of ultra-fine particles in nuclei mode (with aerodynamical diameters ranging from 10 to 30 nm) was observed. When using a DOC, the nuclei mode particles were clearly diminished, too, and could not be diminished further by heated dilution. This leads to the conclusion that the ultra-fine particles of nuclei mode mainly consist of unburned fuel and not of soot, which would have to be considered as possibly harmful to human health.

By optimized sampling it could be shown that biodiesel exhibits the lowest emissions of ultra-fine particles, whereas the other fuels, compared to each other, revealed similar particle size distributions.

As a result of the project one can draw the conclusion that biodiesel does not lead to an increased emission of ultra-fine particles.

The project was funded by the *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.* (FNR – Agency of Renewable Resources), the *Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V.* (UFOP – Union for the Promotion of Oil and Protein Plants) and the *Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie* (VDB – Association of the German Biofuels Industry). It was carried out at the Institute for Technology and Biosystems Engineering of the Federal Agricultural Research Center (FAL) in Braunschweig, Germany, in cooperation with the Steinbeis Transfer Center for Biofuels and Environmental Analysis, Coburg, Germany (Prof. Dr. Jürgen Krahl).

Contact: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack, [axel.munack@fal.de](mailto:axel.munack@fal.de), Phone: +49-531-596-4201

# Inhaltsverzeichnis

0	Abkürzungen .....	3
1	Einleitung.....	4
2	Zusammenfassung.....	5
3	Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten.....	7
3.1	Allgemeines zu Kohlenwasserstoffe (HC) .....	7
3.2	Kohlenmonoxid (CO).....	8
3.3	Stickoxide (NO <sub>x</sub> ).....	9
3.4	Partikelmasse (PM).....	11
4	Partikeleigenschaften .....	13
4.1	Partikelgrößenverteilung .....	13
4.2	Biologische Wirkung von Dieselmotoremissionen.....	16
4.2.1	Wirkungen auf den Menschen nach inhalativer Exposition.....	16
4.2.2	Mutagenität .....	18
4.3	Partikelzusammensetzung .....	19
4.4	Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung.....	21
4.5	Untersuchung der Morphologie von Partikeln .....	22
5	Allgemeiner Aufbau eines Oxidationskatalysators.....	23
6	Methoden .....	25
6.1	Motordaten .....	25
6.2	Verwendeter Oxidationskatalysator.....	28
6.3	Verwendete Kraftstoffe.....	28
7	Analysenmethoden für die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten.....	31
7.1	Kohlenwasserstoffe (HC) .....	31
7.2	Kohlenmonoxid (CO).....	31
7.3	Stickoxide (NO <sub>x</sub> ).....	32
7.4	Partikelmassen (PM).....	32
8	Differenzierte Untersuchung der Partikelemission.....	34
8.1	Ermittlung der Partikelzusammensetzung.....	34
8.2	Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Partikelgrößenverteilung.....	35
8.3	Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilung.....	38
8.3.1	Bestimmung mit dem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).....	38
8.3.2	Bestimmung mit dem ELPI (Electronical Low Pressure Impactor) .....	40
8.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	41
8.5	Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion .....	44
9	Ergebnisse .....	45
9.1	Ergebnisse der limitierten Abgaskomponenten .....	45
9.1.1	Kohlenwasserstoffe (HC) .....	45
9.1.2	Kohlenmonoxid (CO).....	47
9.1.3	Stickoxide (NO <sub>x</sub> ).....	48
9.1.4	Partikelmasse (PM).....	49
9.2	Ergebnisse der differenzierten Untersuchungen der Partikelemissionen ...	50
9.2.1	Partikelzusammensetzung .....	50
9.2.2	Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung .....	54
9.2.2.1	Messungen mit DK.....	55
9.2.2.2	Messungen mit RME.....	57
9.2.3	Partikelgrößenverteilung .....	58

9.2.3.1	Ergebnisse mit dem SMPS .....	58
9.2.3.2	Ergebnisse mit dem ELPI.....	69
9.2.4	Untersuchung der Morphologie von Partikeln .....	71
9.2.5	Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion .....	77
10	Literatur .....	80
A	Anhang.....	90
A.1	REM-Aufnahmen.....	90
A.1.1	RME (ohne Oxidationskatalysator).....	90
A.1.2	RME (mit Oxidationskatalysator).....	91
A.1.3	Aral Ultimate Diesel mit 5% RME-Anteil (ohne Oxidationskatalysator) ..	93
A.1.4	Aral Ultimate Diesel mit 5% RME-Anteil (mit Oxidationskatalysator) ..	94
A.1.5	Shell V-Power (ohne Oxidationskatalysator) .....	96
A.1.6	Shell V-Power (mit Oxidationskatalysator) .....	97
A.1.7	Referenz-Dieselmotoren (ohne Oxidationskatalysator) .....	99
A.1.8	Referenz-Dieselmotoren (mit Oxidationskatalysator) .....	100
A.2	Kraftstoffanalysen.....	102

## 0 Abkürzungen

AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
B5Ult	Aral Ultimate + 5% RME
BP	Betriebspunkt
CO	Kohlenmonoxid
CLD	Chemolumineszenzdetektor
CPC	Condensation Particle Counter
CRT	Continuously Regenerating Trap
DK	Diesekraftstoff
DMA	Differential Mobility Analyzer
DME	Dieselmotoremissionen
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOC	Diesel Oxidation Catalyst (Dieseloxidationskatalysator)
ELPI	Electronic Low Pressure Impactor
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
EU	Europäische Union
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GTL	Gas-to-Liquid
HC	Kohlenwasserstoffe
HNO <sub>2</sub>	Salpetrige Säure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
IC	Ionenchromatographie
ISF	Insoluble fraction
KI	Konfidenzintervalle
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MFC	Mass Flow Controller
NDIR	Nichtdispersives Infrarotlicht
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PM	Partikelmasse
PMP	Particle Measuring Programme
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RME	Rapsölmethylester
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxid
SOF	Soluble organic fraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UFP	Ultrafeinpartikel

# 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 (Umweltbundesamt, 2005a).

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. Aus diesem Grund werden weltweit die Abgasgrenzwerte besonders für schwere Nutzfahrzeuge derzeit verschärft.

Die geforderte Emissionsminderung für Dieselmotoren stellt eine technologische Herausforderung dar. Insbesondere die Partikel- und Stickoxidemissionen müssen in den nächsten Jahren drastisch reduziert werden (Zikoridse und Hofmann, 2006).

Die Partikelemission ist in den letzten Jahren zunehmend in das Interesse der breiten Öffentlichkeit gerückt. Die Überschreitung der Grenzwerte für die Partikelemissionen besonders in den großen Städten sowie die Gesundheitsgefahren insbesondere durch Fein- und Ultrafeinpartikel haben zu einer breiten Diskussion und Forderung nach einer drastischen Reduzierung geführt. Im Hinblick auf die Bewertung von Partikeln geraten insbesondere die feinen und ultrafeinen Partikel immer mehr in den Mittelpunkt aktueller Diskussionen. Neben neuen Erkenntnissen zu den gesundheitlichen Wirkungen führten Überschreitungen der EU-Grenzwerte für Feinstaub in mehreren deutschen Städten zu einem vermehrten Interesse (Umweltbundesamt, 2005b). So kam es beispielsweise 2006 an 100 der zirka 450 Messstationen an mehr als 35 Tagen zu einer Überschreitung des zulässigen Grenzwertes von  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Umweltbundesamt, 2007).

Ein großer Teil der gesamten Wirkungen der Luftverschmutzung ist der Staubbelastung zuzuschreiben. Dabei kann es zu einer vorübergehenden Beeinträchtigung der Atemwege, zu vermehrten Krankenhausaufnahmen sowie zu einer Zunahme der Sterblichkeit (Mortalität) aufgrund von Atemwegserkrankungen und Herz-Kreislauf-Problemen kommen. Ergebnisse aus epidemiologischen Studien haben eine annähernd lineare Expositions-Wirkungs-Beziehung ergeben (Umweltbundesamt 2005b; Wichmann, 2003). Somit tragen nicht nur die Konzentrationsspitzen, sondern auch geringere Konzentrationen zu den Wirkungen bei. Es ist daher notwendig, dass nicht



nur die Spitzenbelastungen vermindert werden, sondern vor allem die durchschnittliche Belastung (Umweltbundesamt, 2005b). Emissionsminderungen lassen sich technisch durch Verbesserungen in der motorischen Verbrennung, einer effizienten Abgasnachbehandlung und durch Umstellung auf andere Kraftstoffe wie zum Beispiel Biodiesel (in Deutschland überwiegend Rapsölmethylester, RME) erzielen (Umweltbundesamt, 2005b). In mehreren Untersuchungen an der FAL wurde jedoch ein Anstieg der ultrafeinen Partikel beim Betrieb mit RME festgestellt, inwieweit von diesen Partikeln eine Gefahr ausgehen könnte, muss noch geklärt werden (Munack und Krahl, 2005; Herbst et al., 2006; Krahl et al., 2006a; Ruschel et al., 2006). Das vorliegende Projekt soll zu dieser Klärung beitragen.

## **2 Zusammenfassung**

In der aktuellen Diskussion von Dieselmotoremissionen (DME) stehen die Ultrafeinpartikel im Vordergrund. Gravimetrisch tragen sie nur marginal zur Partikelmasse bei, stehen aber im Verdacht, von sehr hoher Gesundheitsrelevanz zu sein.

In früheren Untersuchungen bezüglich des Emissionsverhaltens von RME im Vergleich mit anderen Kraftstoffen wurde für RME stets ein höherer Ausstoß an Partikeln im Nukleationsbereich von 10 bis 30 nm festgestellt, während dies für andere untersuchte Kraftstoffe nicht so gravierend war (Munack et al., 2003). Die verwendete Partikelmesstechnik mit dem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) ließ allerdings keine detaillierten Unterscheidungen von Ruß- und Kondensationsteilchen zu.

Ziel dieser Arbeit war es, detaillierte Erkenntnisse zu Umfang und Zusammensetzung der Partikelemissionen eines Euro-III Nutzfahrzeugmotors beim Betrieb mit und ohne Oxidationskatalysator zu erhalten. Im 13-Phasen-Test (ESC) wurde der Einfluss des Kraftstoffs auf den Rußausstoß und seine Zusammensetzung untersucht, wobei konventioneller mineralischer Dieselkraftstoff, Rapsölmethylester, Aral Ultimate Diesel mit 5% RME-Beimischung und Shell V-Power Dieselkraftstoff gegenübergestellt wurden. Dabei wurde neben der Gesamtpartikelmasse auch die Anzahl und die Größenverteilung der emittierten Rußpartikel untersucht.

Um detaillierte Erkenntnisse über Rußpartikel und deren Zusammensetzung zu erhalten, wurden flüchtige und nichtflüchtige Bestandteile der emittierten Partikel durch den Einsatz einer beheizten Verdünnung unterschieden. Weitere Erkenntnisse zu Form und Aussehen sollten mit Hilfe von REM-Aufnahmen für ausgewählte

Betriebspunkte geliefert werden. GC-FID-Analysen wurden durchgeführt, um zwischen Schmieröl- und Kraftstofffraktion des Partikulats unterscheiden zu können. Des Weiteren wurden Elementaranalysen und Mutagenitätsuntersuchungen durchgeführt.

In den Messungen der gesetzlich limitierten Emissionen war mit Ausnahme der  $\text{NO}_x$ -Emissionen ein deutlicher Vorteil für RME im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen zu erkennen. Durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators konnten die Emissionen zum Teil drastisch reduziert werden. So wurden in den Emissionen der Gesamtkohlenwasserstoffe Minderungen von 90% nachgewiesen. Für die PM-Emissionen wurden zum Teil gegenläufige Trends beobachtet. So konnte die Partikelmasse für die Kraftstoffe RME und DK durch den Einsatz des Oxidationskatalysators reduziert werden, für die Kraftstoffe V-Power und B5Ult hingegen war eine Zunahme in den Emissionen zu beobachten.

In den Messungen der gesetzlich nicht limitierten Emissionen wurden für RME im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen durchweg Vorteile festgestellt. In den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung konnte für RME ein im Vergleich zu den anderen untersuchten Kraftstoffen erhöhter Anteil an unverbranntem Kraftstoff an den Partikeln nachgewiesen werden. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators war es möglich, eine deutliche Reduktion des organisch löslichen Anteils (SOF) zu erzielen.

In den Messungen mit der heißen Verdünnung konnte eine Reduktion in den Emissionen von Nukleationspartikeln beobachtet werden, die nach dem Oxidationskatalysator nicht mehr auftrat. Diese Ergebnisse wurden auch von den Messungen der Partikelzusammensetzung gestützt. Somit kann man den Schluss ziehen, dass es sich bei den Partikeln im Nukleationsbereich vorwiegend um Tröpfchen aus unverbranntem Kraftstoff handelt, die durch den Einsatz des Oxidationskatalysators reduziert werden. In den Messungen der Partikelanzahl wurden für RME die niedrigsten Emissionen nachgewiesen, die drei anderen Kraftstoffe zeigten untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten.

Die Untersuchungen mit dem REM lieferten interessante Einblicke in die Partikelstruktur. Es konnte in Abhängigkeit von der untersuchten Partikelgröße ein unterschiedliches Erscheinungsbild beobachtet werden. So wiesen Partikel im Größenbereich von 30 bis 260 nm eine kompakte annähernd kugelförmige Struktur auf. Im Größenbereich von 260 bis 960 nm hingegen wurde eine lockere Struktur beobach-

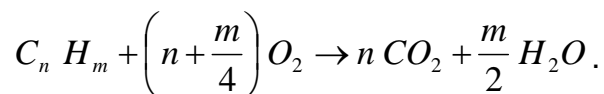
tet. Die untersuchten Partikel wiesen viele Verzweigungen auf. Die gefundenen Erscheinungsformen waren dabei unabhängig vom verwendeten Kraftstoff, dem Abgasnachbehandlungssystem und dem gewählten Betriebspunkt.

Das Niveau der Mutagenität war für die untersuchten Kraftstoffe insgesamt niedrig. Durch den Oxidationskatalysator konnte eine weitere Absenkung der Zahl der Mutationen erreicht werden. Besonders effektiv war diese Absenkung der Mutagenität bei den Kondensaten der Gasphase. Auffällige Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen konnten nicht festgestellt werden.

### **3 Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten**

#### **3.1 Allgemeines zu Kohlenwasserstoffen (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 vollständig erreicht. Je nach Motor und Betriebsbedingungen (Drehzahl, Last, Motortemperatur etc.) können teiloxidierte Verbindungen wie beispielsweise Aldehyde und Ketone entstehen oder unverbrannter Kraftstoff emittiert werden. Die Gesamtheit dieser Komponenten wird als Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die als Summenparameter erfasst werden.

Kohlenwasserstoffe im Motorenabgas stammen aus Bereichen im Verbrennungsgemisch, die nicht oder nur unvollständig von der Verbrennung erfasst wurden. Die Verbrennung im Motor erfolgt in einer sogenannten Diffusionsflamme. Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff sowie alle anderen Luftanteile diffundieren dabei über den Flammenrand in die Flamme hinein. Die Flamme wird zum Flammenkern hin schlechter mit Sauerstoff versorgt, mit der Folge dass der Brennstoff nur zum Teil verbrannt wird. Auf Grund der Inhomogenität des Gemisches ergeben sich bei der dieselmotorischen Verbrennung Zonen mit sehr hohem Luftüberschuss. In diesen Bereichen kommt es zu einer starken Absenkung der lokalen Verbrennungstemperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit geht zurück und führt örtlich zum Erlöschen der

Verbrennung, dem sogenannten *flame quenching* (Pischinger, 1995). Ist die Wärmeabfuhr in Wandnähe so groß, dass die Flamme verlöscht, kommt es zu HC-Emissionen, dies wird als *Quench-Effekt* bezeichnet (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 sind ebenfalls HC-Quellen. Generell sind die Kohlenwasserstoffemissionen aufgrund des Luftüberschusses beim Dieselmotor jedoch deutlich geringer als beim Ottomotor (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

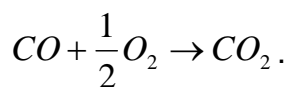
Durch die Vielzahl der Substanzen, die zu dieser Stoffklasse zählen, ist keine einfache Aussage zur direkten Wirkung auf den Menschen möglich. Kohlenwasserstoffe können zum einen toxikologisch wenig relevant sein (z.B. Alkane oder Alkene), zum anderen beinhaltet diese Stoffklasse aber auch kanzerogene Substanzen wie z.B. die Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Diese Stoffklasse ist von besonderer Bedeutung bei der Beurteilung der toxikologischen Wirkung von Dieselmotoremissionen.

### **3.2 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 CO<sub>2</sub> 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 Erstickungserscheinungen, die im Extremfall bis hin zum Tod führen können. Akute Vergiftungen treten ab 2000 ppm, subakute schon ab 500 ppm CO auf (Marquardt und Schäfer, 1994). Der MAK-Wert, der 2004 festgelegt wurde, beträgt 35 mg/m<sup>3</sup> (MAK-Liste, 2004).

Die Kohlenmonoxidbildung wird stark durch das Verbrennungsluftverhältnis  $\lambda$  beeinflusst. Das mittlere Luft-Kraftstoff-Verhältnis ( $\lambda$ ) 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  $\text{CO}_2$  zu oxidieren.

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



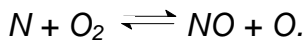
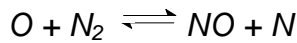
Mit sinkender Temperatur im expandierenden Gas werden die chemischen Reaktionen langsamer und nicht umgesetztes Kohlenmonoxid wird emittiert. Bei extremem Luftüberschuss kann daher die CO-Konzentration trotz eines hohen Sauerstoffangebots zunehmen, da der Kraftstoff in Zonen zu mageren Gemisches und abnehmenden Temperaturniveaus der Verbrennung in Wandnähe zunehmend unvollständig umgesetzt wird (Pischinger, 1995). Zum größten Teil wird Kohlenmonoxid durch Nachoxidation zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Daraus resultieren - im Gegensatz zum Ottomotor - wesentlich niedrigere spezifische CO-Emissionen (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

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

### 3.3 Stickoxide ( $\text{NO}_x$ )

Die beiden Stickstoffoxide Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) werden unter der Bezeichnung  $\text{NO}_x$  zusammengefasst. In Verbrennungsabgasen dominiert NO im Rohabgas mit einem Anteil von etwa 90 % (Munack et al., 2003).

$\text{NO}_x$  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<sub>x</sub>-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<sub>2</sub> zu reagieren. Dadurch wirkt NO ozonzehrend. Reines Stickstoffmonoxid besitzt keine Lungenreizwirkung, bildet aber, sofern keine Umwandlung zu NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> eintritt. NO<sub>2</sub> disproportioniert in Gegenwart von Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die salpetrige Säure (HNO<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub> wahrscheinlich durch die entstehende Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) als Zellgift im Respirationstrakt. Eine Exposition gegenüber 9 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> 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  $\text{NO}_2$  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).

### **3.4 Partikelmasse (PM)**

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

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

teils in den Molekülen, bis schließlich erste Teilchen mit Durchmessern größer 0,001 µm entstehen, aus denen durch Koagulation die sogenannten Primärpartikel mit Durchmessern von 0,01 bis 0,08 µm gebildet werden.

Eine weitere favorisierte Theorie ist die Radikalhypothese. Nach der Kondensation der gebildeten Ketten kommt es zu intramolekularen Ringschlussreaktionen. Danach wird von einer Kombination kleiner Kohlenwasserstoffradikale zu großen verzweigten Ketten ausgegangen. Auch bei dieser Hypothese kommt Acetylen eine entscheidende Rolle zu (Klingenberg et al. 1992). In Abbildung 3-1 ist die Partikelbildung schematisch dargestellt.

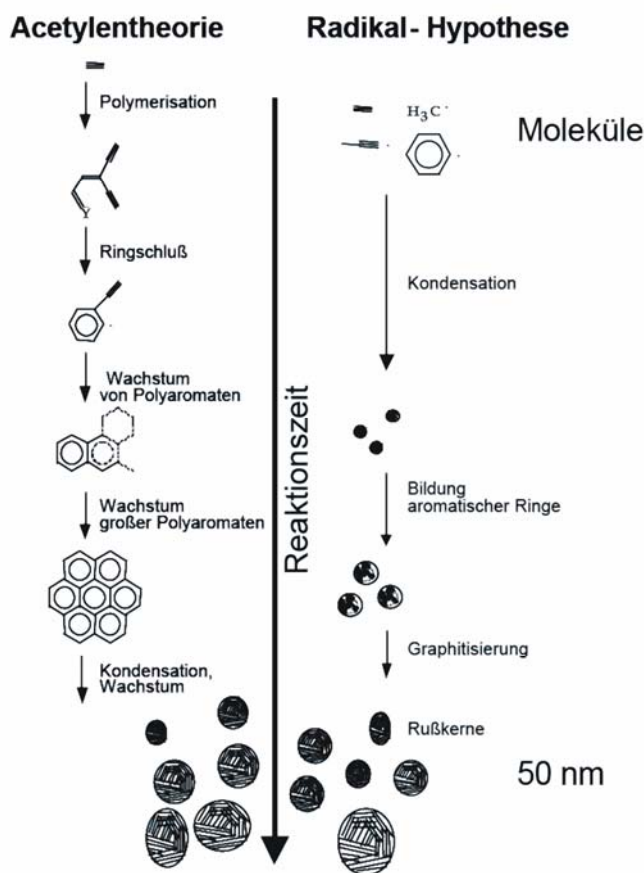


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Partikelbildung (Bechmann et al., 2006).

Figure 3-1: Schematic diagram for the formation of particles

Eine inhomogene Gemischaufbereitung von Kraftstoff und Luft im Brennraum führt zwangsläufig zur Partikelbildung. Diese sind demnach als Produkte der unvollständigen Verbrennung zu betrachten, die durch hohe Temperaturen – allerdings zu Lasten einer erhöhten  $\text{NO}_x$ -Emission – vermindert werden können. Diese unausweichliche Ge-



genlufigkeit gilt derzeit als eines der größten Probleme des Dieselmotors und wird als sogenanntes "Diesel-Dilemma" bezeichnet.

## **4 Partikeleigenschaften**

Die Wirkung von Partikeln auf die menschliche Gesundheit wurde bereits in verschiedenen Studien untersucht und nachgewiesen (siehe Kapitel 4.2). In diesem Zusammenhang ist es von großer Bedeutung, nähere Informationen über die Struktur und insbesondere die Zusammensetzung der Partikel zu erhalten, um daraus bessere Rückschlüsse auf die Gesundheitsrelevanz ziehen zu können.

In früheren Untersuchungen an RME wurden erhöhte Werte im Bereich der ultrafeinen Partikel mittels SMPS festgestellt (Krahl et al., 2005; Krahl et al., 2006b). Sollten sich diese Messungen bestätigen und sollte es sich bei den festgestellten ultrafeinen Partikeln um Ruß und nicht um unverbrannten Kraftstoff handeln, könnten negative Gesundheitseffekte durch Biodiesel nicht ausgeschlossen werden. Es ist daher von großer Bedeutung, detaillierte Erkenntnisse zur mutagenen Wirkung und der Zusammensetzung der Partikel in Abhängigkeit des verwendeten Kraftstoffs zu gewinnen.

Im Folgenden werden die wichtigsten untersuchten Partikeleigenschaften dargestellt.

### **4.1 Partikelgrößenverteilung**

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 Partikel von ihrer Anzahl einen bedeutenden Beitrag liefern, obwohl sie kaum einen Einfluss auf die Partikelmasse haben (Shi und Harrison, 1999).

Es werden drei Größenklassen bei den Partikeln unterschieden: die ultrafeinen, die feinen und die groben Partikel. Unter dem Begriff der ultrafeinen Partikel werden Partikel zusammengefasst, deren aerodynamischer Durchmesser kleiner als 0,1  $\mu\text{m}$  ist. Eine Untergruppe der ultrafeinen Partikel bilden die Nukleationspartikel, die einen Größenbereich von 9 bis 30 nm abdecken und in Folge von Kondensationsprozessen entstehen (Shi und Harrison, 1999; Khalek et al., 2000). Feine Partikel weisen

einen aerodynamischen Durchmesser zwischen 0,1 und 2,5  $\mu\text{m}$  auf. Die groben Partikel besitzen Durchmesser größer 2,5  $\mu\text{m}$ . Während die feinen und ultrafeinen Partikel größtenteils durch Verbrennungsprozesse entstehen, kann die Bildung der groben Partikel auf mechanische Prozesse zurückgeführt werden, die nicht auf Verbrennungen beruhen, wie beispielsweise durch Zerkleinerungsprozesse oder Abrieb von Reifen, Kupplung und Bremsen (Mayer, 1998, Peters et al., 1998).

Die meisten Partikel aus heutigen Dieselmotoren, die mit konventionellem Dieseldieselkraftstoff betrieben werden, haben einen Durchmesser von 10 bis 300 nm.

Die gesundheitliche Wirkung der Partikel hängt sehr stark von deren Durchmesser ab, daher ist die Messung der Partikelgrößenverteilung von großer Bedeutung.

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 Partikel (Penttinen et al., 2001; Voshaar et al., 2005; Wichmann et al., 2000). Grund hierfür ist das mögliche Vordringen dieser Partikel bis in die Bronchiolen und Alveolen der menschlichen Lunge und den anschließenden Eintritt in die Blutbahn.

Partikel mit einem Durchmesser größer 5  $\mu\text{m}$  werden bevorzugt in den großen Bronchien abgelagert. Partikel kleiner 5  $\mu\text{m}$  hingegen können wesentlich tiefer in die Lungenperipherie eindringen. Hier können sich die Partikel sowohl an den Wänden der kleinen Bronchien als auch auf den Alveolen festsetzen (Abbildung 4-1).

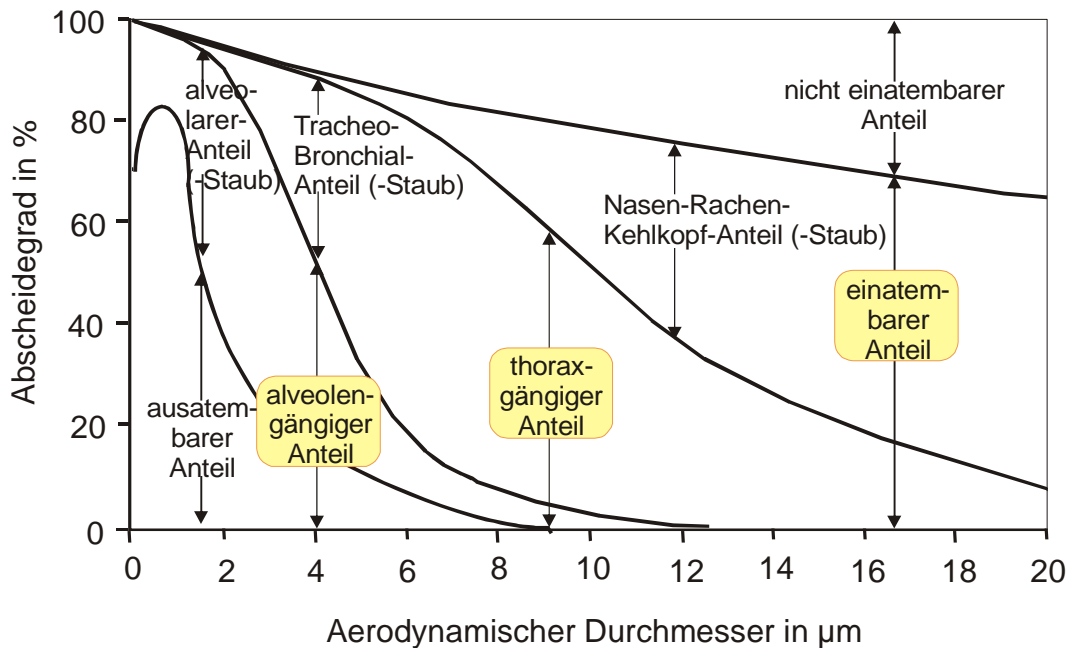


Abbildung 4-1: Abscheidung von Partikeln im menschlichen Atemtrakt in Abhängigkeit von ihrer Größe (MAK- und BAT-Wert-Liste, 2000).

Figure 4-1: Deposition of particles in the human respiratory tract in dependence of the particle size

Während Partikel größer 500 nm aufgrund ihrer Trägheit in den feinen Verästelungen im Lungenraum die Epithelwand berühren können, dominiert bei Partikeln kleiner 500 nm die Diffusion aufgrund Brownscher Molekularbewegung deren Abscheidung. Partikel mit einem Durchmesser von 500 nm werden zu 80 % durch die Atmung wieder ausgeschieden. Mit abnehmender Partikelgröße steigt der Anteil der abgelagerten Partikel in der Lungenperipherie stark an. Je kleiner die eingeatmeten Partikel sind, desto schneller diffundieren sie, und somit ist die Wahrscheinlichkeit für diese Partikel größer, an den Membranen in den Atemwegen zu reagieren, bevor sie wieder mit dem Luftstrom aus der Lunge transportiert werden. Für die Entfernung der Partikel existieren zwei prinzipielle Abwehrmechanismen. In der Luftröhre und in den Bronchien werden schwerlösliche Fremdkörper vorwiegend in der Schleimschicht festgehalten. In den feinen Alveolen nehmen vor allem alveolare Makrophagen partikuläre Fremdkörper auf, inaktivieren und zersetzen sie. Ultrafeine Partikel werden dabei schlecht von den Makrophagen erkannt und somit ist die Verweilzeit der ultrafeinen Partikel im Lungengewebe höher als für größere Partikel. Die ultrafeinen Partikel können somit in die Zellen des Epithels und das darunter liegende Gewebe eindringen und zu Schädigungen führen (GSF, 2005).

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 Ultrafeinpartikel, die zu einem erhöhten Herzinfarkttrisiko 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 Ultrafeinpartikel festzulegen (Penttinen et al., 2001, Voshaar et al., 2005).

Ein Zahlenbeispiel soll verdeutlichen, wie verschwindend gering der Beitrag dieser Partikelfraktion zur Gesamtmasse ist:

Wird für die Teilchen die Einheitsdichte  $1 \text{ g/cm}^3$  und kugelförmige Geometrie angenommen, so gilt, dass ein Partikel der Größe  $1 \mu\text{m}$  die gleiche Masse besitzt wie 8000 Partikel mit einem Durchmesser von  $50 \text{ nm}$  (Munack et al., 2005).

## **4.2 Biologische Wirkung von Dieselmotoremissionen**

### **4.2.1 Wirkungen auf den Menschen nach inhalativer Exposition**

Aus epidemiologischen Studien geht hervor, dass gesundheitsschädigende Effekte von DME vor allem mit der Partikelphase assoziiert sind. Bei chronisch kranken Menschen wurden signifikante Assoziationen zwischen Episoden kurzzeitiger starker Erhöhungen der Partikelkonzentrationen in der Außenluft und Anstiegen der Krankenhausweisungen und der 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 Partikel mit einem Durchmesser von  $< 10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) beobachtet (Schwartz, 1993; Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995). Ebenfalls diskutierte Assoziationen mit  $\text{SO}_2$  bestätigten sich nicht (Schwartz, 2000; Schwartz und Neas, 2000; Samet et al., 2000). Die Working Group on Public Health and Fossil-Fuel Com-

bustion 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 ( $PM_{2,5}$ ) und ultrafeinen ( $PM_{0,1}$ ) 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 Dieselrußpartikel ist die Kanzerogenität. Während die kanzerogene Wirkung von partikulären DME durch die Auslösung von Lungentumoren im Langzeitinhalationsversuch an Ratten eindeutig belegt ist (Heinrich et al., 1986; Heinrich et al., 1995; Nikula et al., 1995), ist die Bedeutung der inhalativen Exposition durch partikuläre Verbrennungsemissionen aus Dieselmotoren für die Induktion von malignen Lungentumoren beim Menschen immer noch umstritten. Epidemiologisch haben eine große Zahl von arbeitsmedizinischen Studien erhöhte relative Risiken von 1,2 bis 1,6 für Lungenkrebs nach langjähriger beruflicher Exposition durch hohe Konzentrationen von Dieselmotoremissionen erbracht, wobei aber die 95%-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 krebserregend 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.

Mechanistisch scheint es sowohl einen nicht genotoxischen als auch einen genotoxischen Schädigungsweg durch die in den Atemwegen deponierten Partikel von DME zu geben. Während die unlöslichen Anteile der Partikel 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 Ursachenforschung von Lungentumoren durch Dieselabgaspartikel bestehen, kann davon ausgegangen werden, dass bei den bisher durchgeführten 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).

#### **4.2.2 Mutagenität**

Die hohe mutagene Potenz von Dieselpartikelextrakten wurde erstmals von Huisingh 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 Partikel selbst (Brooks et al., 1980; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984) und die Kondensate der Gasphase von DME im Ames-Test mutagen sind (Stump et al., 1982; Rannug et al., 1983; Matsushita et al., 1986).

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 meta-

bolische 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).

### 4.3 Partikelzusammensetzung

Dieselfuß besitzt eine hohe spezifische Oberfläche. Diese wurde für Rußkerne von Frey und Corn (1967) auf 30-50 m<sup>2</sup>/g bestimmt. Bei Abkühlung in der Abgasanlage können daher verschiedene Stoffe an den entstandenen Teilchen adsorbieren.

In Abbildung 4-2 ist die stoffliche Zusammensetzung von Dieselpartikeln dargestellt.

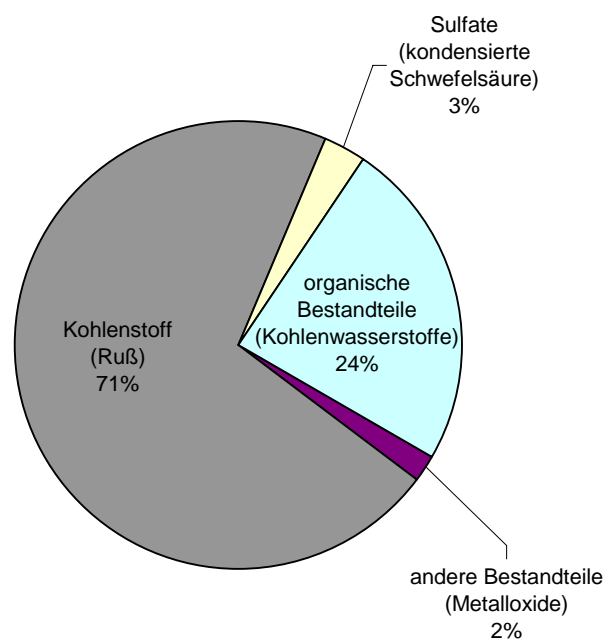


Abbildung 4-2: Stoffliche Zusammensetzung von Dieselpartikeln (van Basshuysen und Schäfer, 2004).

Figure 4-2: Composition of particles in diesel engine exhaust gas

Die emittierten Partikel bestehen aus einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen.

Grundsätzlich bestehen Dieselfußpartikel hauptsächlich aus elementarem Kohlenstoff (Ruß), daneben organischen Verbindungen (unverbrannter oder unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl), kondensierter Schwefelsäure, Metallverbin-

dungen, Stickstoffverbindungen, Wasser und weiteren Spurenelementen. Bei den Metallverbindungen handelt es sich sowohl um Späne und Rostpartikel, die direkt aus dem Motor bzw. der Abgasführung stammen, als auch um Derivate organometallischer Kraft- und Schmierstoffadditive. Der Anteil der kondensierten Schwefelsäure wird von der Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  beeinflusst, die durch Oxidationskatalysatoren stark beschleunigt werden kann. Durch die Verringerung des Schwefelanteils in konventionellem Dieseldieselkraftstoff konnte die Schwefelsäureemission in den Spurenbereich abgesenkt werden (Jacob et al., 2003).

Eine allgemeine quantitative Aussage bezüglich der Zusammensetzung in der Dieselpartikelemmission ist nicht möglich, da sie von vielen verschiedenen Parametern abhängt. Neben konstruktiven Parametern wie Brennraumform und Ausführung der Einspritzanlage gehören hierzu auch der Betriebspunkt bzw. das Lastkollektiv, die Kraftstoff- und Schmierölqualität, das eingesetzte Abgasnachbehandlungssystem sowie der Verschleißzustand des Motors (Wachter und Cartellieri, 1987).

Bei der Partikelzusammensetzung werden drei Gruppen unterschieden:

- Organisch lösliche Fraktion (soluble organic fraction, SOF)
- Wasserlösliche Fraktion (water soluble fraction, WSF)
- Unlösliche Fraktion (insoluble fraction, ISF).

Bei der Verwendung von konventionellem fossilem Dieseldieselkraftstoff werden als SOF unverbrannte Kohlenwasserstoffe im Wesentlichen im Bereich  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{40}$  erhalten. Der Extrakt enthält damit nur einen Teil der ursprünglichen Kraftstoffkomponenten ( $\text{C}_9$ - $\text{C}_{27}$  für europäischen Dieseldieselkraftstoff), aber sämtliche Motorölkompontenten (ca.  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{40}$ ) (Cartellieri und Tritthart, 1985). Nur ein geringer Anteil der SOF kann somit auf Verbrennungsprodukte zurückgeführt werden (Kittelson, 1998). Aufgrund der toxikologischen Bedeutung einiger organischer Komponenten kommt der SOF eine besondere Bedeutung bei der Charakterisierung von Dieselpartikeln zu.

Eine allgemein gültige Aussage bezüglich der quantitativen Zusammensetzung der SOF kann auch hier nicht gegeben werden, da sie im Wesentlichen von den Motor-testbedingungen, dem untersuchten Testzyklus beziehungsweise den angefahrenen Lastpunkten abhängt. Die SOF nimmt allgemein bei geringerer Last und höherer Drehzahl zu, da unter diesen Bedingungen geringere Abgastemperaturen herrschen. Dies führt zu einer verminderten Oxidation von Kraftstoff und Öl (EPA, 2002). Auf molekularer Ebene wird dieser Befund von einigen Autoren mit dem so genannten *scrubbing effect* gedeutet (Wall und Hoekman, 1984). Danach beeinflusst die auf den



Partikeln adsorbierte Sulfatmenge die Adsorption der Kohlenwasserstoffe. Mit steigendem Sulfatgehalt steigt der Anteil der SOF. Dabei ist die Oberfläche von Partikeln aus Teillastpunkten größer als bei Volllastpunkten; dies hat einen direkten Einfluss auf die Adsorption von Sulfat (Durán et al., 2003 a, b).

#### **4.4 Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung**

In zahlreichen Studien wurde der Einfluss der Temperatur während der Verdünnung auf die Partikelanzahlverteilung untersucht (Khalek et al., 1999; Shi und Harrison, 1999; Khalek et al., 2000; McAughey, 2002; GRPE, 2003; OICA, 2003). Der Einfluss der Temperatur ist dabei für Partikel im Größenbereich von 9 nm bis 30 nm besonders charakteristisch.

Untersuchungen haben ergeben, dass eine hohe relative Luftfeuchtigkeit und niedrige Temperaturen während der Verdünnung zu einem Anstieg der Partikel im Bereich von 9 bis 30 nm führen (Khalek et al., 2000; Shi und Harrison, 1999; Rönkkö et al., 2006).

Die Bildung von Nukleationspartikeln wird initiiert durch Kohlenwasserstoffe, Schwefeloxide und Wasser, die sich in der heißen Gasphase des Abgases befinden sobald die Temperatur abfällt. Dieser Temperaturabfall wird durch Mischen des heißen Abgases mit der kühleren Verdünnungsluft erreicht (Kittelson, 1998). Die treibende Kraft bei der Partikelbildung ist das Sättigungsverhältnis, welches über das Verhältnis des Partialdrucks der Substanzen zum gesättigten Dampfdruck definiert ist. Für Kohlenwasserstoffe der SOF oder Schwefelsäure wird das maximale Sättigungsverhältnis während des Prozesses der Verdünnung und Abkühlung des Abgases erreicht und liegt typischerweise bei einem Verdünnungsverhältnis zwischen 5 und 30 (Khalek et al., 1998).

In Abhängigkeit vom Schwefelgehalt des Kraftstoffs werden zwei Theorien für die Bildung favorisiert. Bei Kraftstoffen mit einem hohen Schwefelgehalt (350 ppm) wird davon ausgegangen, dass die Bildung von Nukleationspartikeln durch die Nukleation von Schwefelsäure-Wasser-Tröpfchen initiiert wird (Vogt et al., 2003; Khalek et al., 2000). Die Quelle für den Schwefel, der die Bildung von Nukleationspartikeln in Form von Schwefelsäure initiiert, stammt aus dem Kraftstoff und dem Motoröl. Diese ersten Nukleationspartikel weisen eine Größe von 1 nm auf. Durch Kondensation flüchtiger organischer Substanzen auf diesen Primärpartikeln kommt es zu einem Anwachsen

der Partikel auf 9 bis 30 nm (Khalek et al., 2000). Bei schwefelarmen (< 10 ppm) und schwefelfreien Kraftstoffen dominiert die Bildung der Partikel aus Kohlenwasserstoffen die aus dem Motoröl und dem unverbranntem Kraftstoff stammen (Wedekind et al., 2000; Vogt et al., 2003).

Ein geringer Teil der Nukleationspartikel kann einen festen Kern aus Ruß oder metallischer Asche, die aus Motoröladditiven stammen, aufweisen (Tobias et al., 2001; Montajir et al., 2006).

Die Bildung von Nukleationspartikeln erstreckt sich lediglich auf den Größengrößenbereich bis 30 nm. Diese Zusammenhänge erklären, warum Auswirkungen der Temperaturen lediglich im SMPS, das im Bereich von 10 bis 300 nm misst, jedoch nicht im ELPI (Electronical Low Pressure Impactor) (Messbereich 30 nm bis 10 µm) festzustellen sind.

Durch Erhöhung der Temperatur während der Verdünnung ist es möglich, die Anzahl der Nukleationspartikel zu reduzieren, da die flüchtigen organischen Bestandteile in die Gasphase übertreten. Die Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Partikelgrößenverteilung ermöglicht somit Aussagen bezüglich der Partikelzusammensetzung in Abhängigkeit der Kraftstoffeigenschaften.

#### **4.5 Untersuchung der Morphologie von Partikeln**

Neben der chemischen Zusammensetzung und der Größe der Partikel hat auch die Partikeloberflächenstruktur einen bedeutenden Einfluss auf die Wirkung von Partikeln (Mangelsdorf et al., 1999). Aus arbeitsmedizinischer Sicht scheint die Oberflächenform von großer Bedeutung zu sein. Für die durch die Partikel ausgelösten Wirkungen wird die chronische Entzündung - hervorgerufen durch den Kontakt der Partikel mit der Zelloberfläche - als Ursache betrachtet. Hier werden radikalische Verbindungen gebildet (O- und NO-Radikale), die zu einer oxidativen DNA-Schädigung führen und somit auch Mutationen auslösen können (Wachter, 2006).

Für die Charakterisierung der Morphologie der Partikel werden vor allem elektronenmikroskopische Verfahren verwendet. Mit diesen Methoden ist es möglich, statistische, wie den Feret- oder Martin-Durchmesser und geometrische Partikelabmessungen, wie beispielsweise den Durchmesser des flächenäquivalenten Kreises, zu bestimmen (Shell-Lexikon, 2000). Darüber hinaus bieten diese Verfahren die Möglichkeit, Aussagen bezüglich der Struktur und des optischen Erscheinungsbildes des

Partikulats zu treffen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass Partikel aus der motorischen Verbrennung aus einem Gemisch von Einzelpartikeln, Partikelclustern, Agglomeraten und Tröpfchen bestehen (Franke, 2002). Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) hat sich dabei - bedingt durch die schonende Probenahmetechnik - durchgesetzt (Tschöke und Franke, 2000; Tschöke und Franke, 2002; Lee et al., 2003). Daneben kommt aber auch nach wie vor die Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) zum Einsatz (Armas et al., 2001; Lapuerta et al., 2003).

Elektronenmikroskopische Aufnahmen liefern prinzipiell nur zweidimensionale Projektionen der dreidimensionalen Objekte. Ein weiterer Nachteil dieser Aufnahmetechniken ist, dass Tröpfchen - die insbesondere bei der Diskussion der Nukleationspartikel von Bedeutung sind - nicht direkt dargestellt werden können. Unter der Einwirkung des Vakuums unter Elektronenbeschuss dampfen die Tröpfchen im Elektronenmikroskop aus (Franke, 2002).

## **5 Allgemeiner Aufbau eines Oxidationskatalysators**

Um die zunehmend sinkenden Abgasgrenzwerte auch in Zukunft einhalten zu können, sind innermotorische Maßnahmen allein nicht mehr ausreichend. Eine Kombination von innermotorischen Maßnahmen, neuen und zum Teil alternativen Kraftstoffen und einer effizienten Abgasnachbehandlung wird daher immer wichtiger.

Zurzeit existieren zur wirksamen Reduzierung der dieselmotorischen Schadstoffemissionen verschiedene Konzepte

- Oxidationskatalysator (DOC)
- Partikelfilter
- SCR-Verfahren
- NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren

Der Oxidationskatalysator dient der Minderung der gasförmigen CO- und HC-Emissionen (Tanaka et al., 2005; Katare et al., 2007; Vaaraslahti et al., 2006). Daneben können auch an den Rußpartikeln adsorbierte Kohlenwasserstoffe reduziert werden.

Als Träger dient ein temperaturstabiler Wabenkörper aus Keramik (Monolith) oder Metallträger Metalit, der mit einer Vielzahl dünnwandiger Kanäle durchzogen ist (Abbildung 5-1).

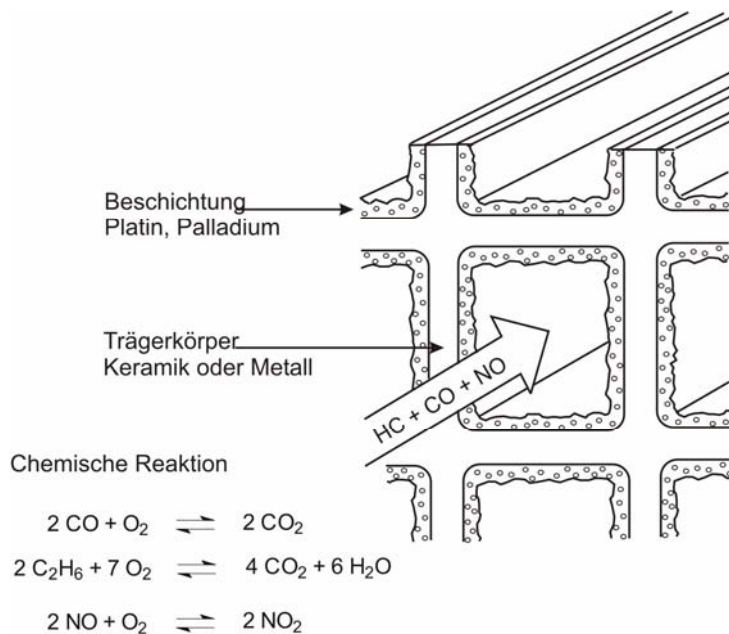


Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau eines Oxidationskatalysators und der chemischen Reaktionen (Hinds, 1989; Friedl, 1991).

Figure 5-1: Schematic diagram showing the construction of an oxidation catalyst as well as the chemical reactions

Auf dem Träger befindet sich der sogenannte Washcoat. Der Washcoat besteht aus porösem Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und enthält weiterhin noch eine Sauerstoffspeicherkomponente wie zum Beispiel Ceroxid. Durch die poröse Oberfläche wird die zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert. In dem Washcoat sind die katalytisch aktiven Edelmetalle eingelagert. Im Oxidationskatalysator enthält der Washcoat die Edelmetalle Platin und/oder Paladium (Friedl, 1991; Vaaraslahti et al., 2006; Nasri et al., 1998; Zelenka et al., 1990).

Im Fahrzeugsektor weisen die eingesetzten Oxidationskatalysatoren im Allgemeinen eine axial durchgängige Zellenstruktur mit Wandbeschichtung auf. Alle Reaktionen laufen durch Kontakt mit dem Katalysator an den Wänden ab. Die Weite der Kanäle liegt um 1 mm, die Verweilzeit des Mediums bei einigen hundertstel Sekunden. Für Gasmoleküle ist diese kurze Verweilzeit ausreichend, um in Folge des starken Diffusionsdruckes an die Oberfläche zu gelangen und dort zu reagieren. Partikel hingegen haben eine 100 bis 1000-fach geringere Diffusionsgeschwindigkeit als Moleküle. Ein Partikel kann sich während einer Verweilzeit von 0,01 Sekunden im Katalysator der Wand nur maximal um 0,3 mm annähern. Somit kann eine Abscheidung von Partikeln in größerem Rahmen ausgeschlossen werden (Motorlexikon, 2007; Hinds, 1989).

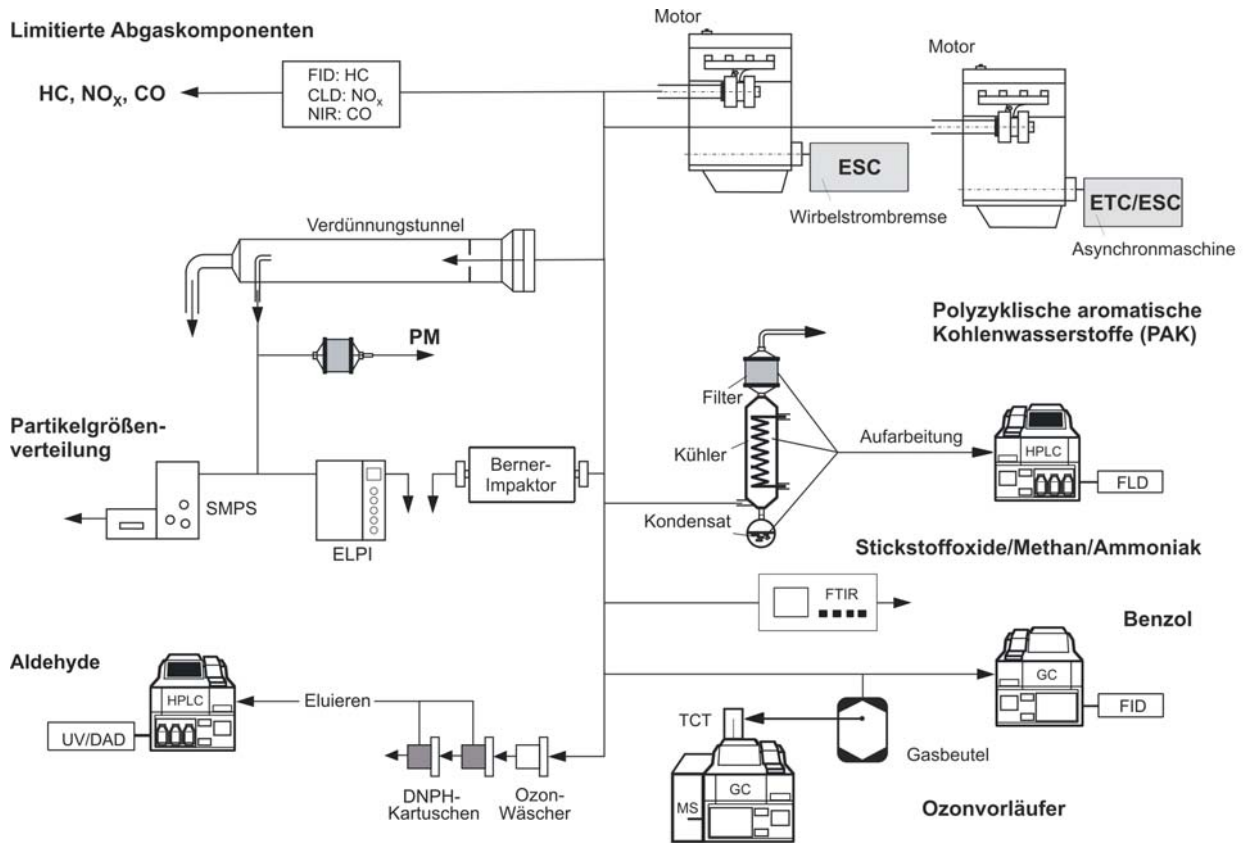
Ein Nachteil des Oxidationskatalysators ist die Bildung von  $\text{SO}_3$  aus  $\text{SO}_2$ , dies kann je nach eingesetztem Kraftstoff zu einer Erhöhung der Gesamtpartikelmasse führen (Alander et al., 2004; Vogt et al., 2003; Maricq et al., 2002; Harayama et al., 1992; Zelenka et al., 1990; Nasri et al., 1998). Des Weiteren wird im Oxidationskatalysator NO durch vermehrt zu  $\text{NO}_2$  umgesetzt, die nach MAK wesentlich höher toxisch eingestufte Komponente der Stickoxide (Motorlexikon, 2007).

Aufgrund der hohen Priorität der Reduzierung der Partikelemissionen und der  $\text{NO}_2$ -Problematik wird der Oxidationskatalysator in Kombination mit Partikelfiltersystemen und SCR-Systemen verwendet. Im Partikelfiltersystem wird der Oxidationskatalysator aufgrund der erhöhten Bildung von  $\text{NO}_2$  eingesetzt, mit dessen Hilfe der im Filter abgeschiedene Ruß bereits ab Temperaturen von  $230^\circ\text{C}$  umgesetzt werden kann. Dieser Prozess ist als CRT (Continuously Regenerating Trap) bekannt geworden (Kandylas et al., 2002; Villani et al., 2006).

## **6 Methoden**

### **6.1 Motordaten**

Ein Schema des Emissionsprüfstandes, an dem die Untersuchungen durchgeführt wurden, ist in Abbildung 6-1 dargestellt.



Stand: Januar 2007

Abbildung 6-1: Schema des Emissionsprüfstandes an der FAL.

Figure 6-1: Schematic diagram of the emission test stand at the FAL

Am Prüfstand steht ein moderner Mercedes-Benz Motor OM 906 LA mit Turbolader und Ladeluftkühlung zur Verfügung (Tabelle 6-1). Mercedes-Benz verbaute diesen Motor unter anderem in der LKW-Reihe ATEGO, in Linienbussen für den Stadtverkehr und im UNIMOG.

Tabelle 6-1: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA

Table 6-1: Technical data of the test engine OM 906 LA

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

Die Motorwelle des Prüfmotors ist mit einer regelbaren Wirbelstrombremse gekoppelt, welche die Motorlast bestimmt und so ein automatisches Anfahren verschiedener Lastpunkte ermöglicht. Sämtliche Testläufe werden nach Vorschrift des ESC-Testzyklusses (European Stationary Cycle) durchgeführt. In Abbildung 6-2 sind die vorgegebenen Drehmomente und Drehzahlen bezogen auf die maximale Last bzw. auf die Nenndrehzahl grafisch dargestellt.

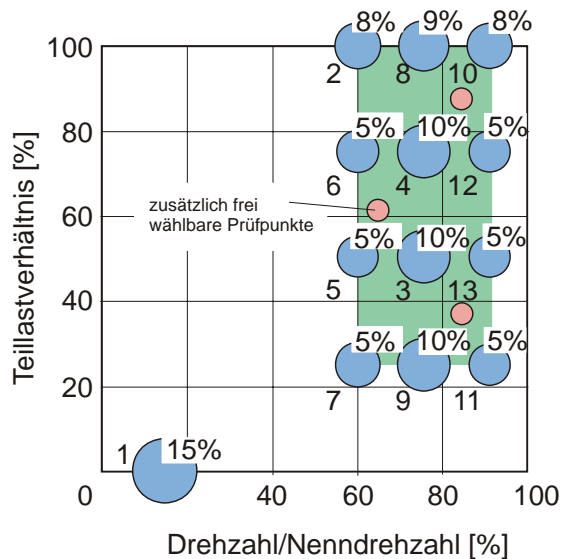


Abbildung 6-2: ESC-Testzyklus.

Figure 6-2: ESC test cycle

Der zeitliche Verlauf ist durch die Nummerierung der einzelnen Punkte angegeben, die Wichtung ist jeweils oberhalb der jeweiligen Betriebspunkte aufgeführt. Abbildung 6-3 zeigt die Umsetzung dieser Vorgaben, also den tatsächlichen Verlauf am Emissionsprüfstand des Instituts.

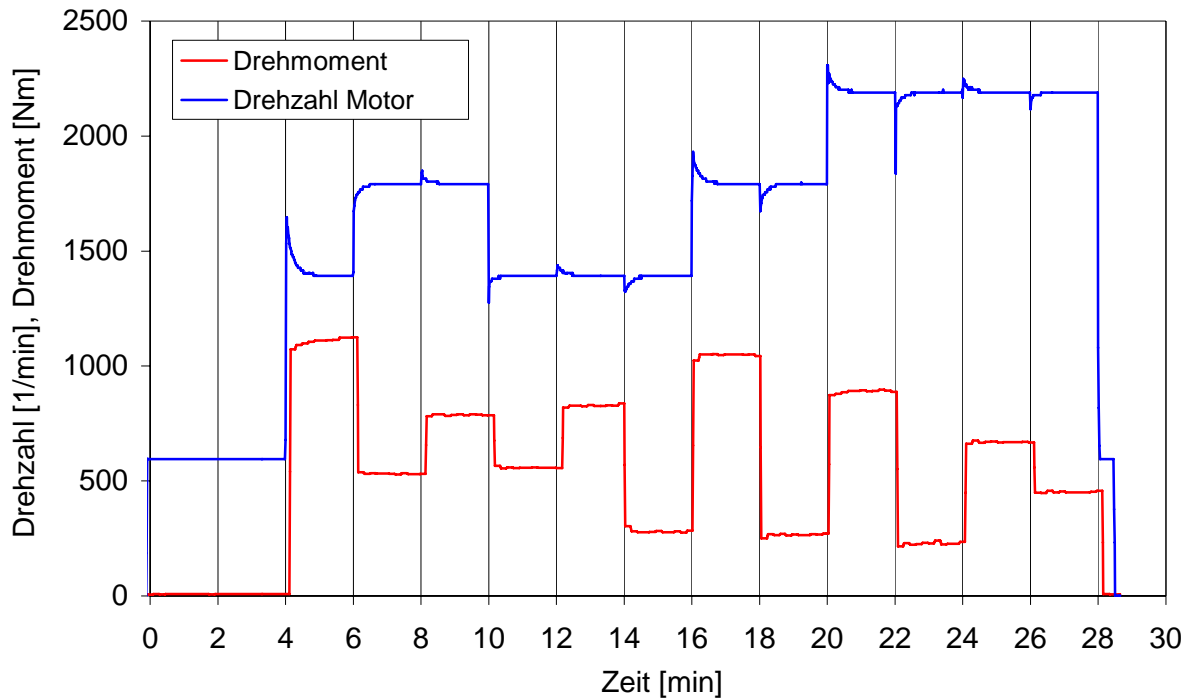


Abbildung 6-3: Tatsächliche Drehzahl- und Drehmomentverläufe (ESC-Test).

Figure 6-3: Real courses of the number of revolutions and the torque (ESC test)

## 6.2 Verwendeter Oxidationskatalysator

Als Abgasnachbehandlungssystem wurde ein Oxidationskatalysator der Firma Oberland Mangold GmbH eingesetzt. Die technischen Daten des verwendeten Oxidationskatalysators sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Technische Daten des eingesetzten Oxidationskatalysators

Table 6-2: Technical data of the used oxidation catalyst

Katalysator-Matrix	Ø 225 mm, Länge 90 mm
Katalysator-Mantel	Ø 229 mm, Länge 110 mm
Zellen/inch <sup>2</sup>	400 cpsi
Edelmetalle	50 g/ft <sup>3</sup> Pt

## 6.3 Verwendete Kraftstoffe

Die Kraftstoffe haben einen wesentlichen Einfluss auf das Emissionsverhalten von Motoren. Über die Kraftstoffeigenschaften kann die Immissionsituation unmittelbar beeinflusst werden. Kraftstoffe aus Biomasse (Biomass to Liquid, BTL) oder Erdgas



(Gas to Liquid, GTL) als Ersatz für Dieselkraftstoff besitzen ein großes Potenzial. Durch den Einsatz dieser nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellten BTL- und GTL-Kraftstoffe ist es möglich, die Schadstoffemissionen zu reduzieren (Metz et al., 2000; Aufdenblatten et al., 2002; Krahl et al., 2004; Krahl et al., 2005).

Die Cetanzahl des verwendeten Kraftstoffs ist ein Maß für die Zündwilligkeit. Durch hohe Cetanzahlen wird der Zündverzögerung verkürzt. Dadurch werden die Druck- und Temperaturspitzen zu Beginn der Verbrennung reduziert, die Bildung von thermischem NO geht zurück. Für die Bildung von Partikeln sind der Schwefel- und Aromatengehalt von großer Bedeutung. Je geringer die Gehalte an Schwefel und Aromaten sind, desto weniger Partikel werden gebildet (Wachter, 2006). Hier liegt der deutliche Vorteil des schwefelfreien RME. Der Einfluss der Kraftstoffeigenschaften insbesondere auf die Partikelemissionen und Partikeleigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit an vier verschiedenen Kraftstoffen untersucht. Dabei wurden RME als Biokraftstoff, konventioneller mineralischer Dieselkraftstoff sowie zwei marktgängige Dieselkraftstoffe untersucht. In Tabelle 6-3 sind die Kraftstoffe mit den entsprechenden Kurzbezeichnungen aufgeführt.

Tabelle 6-3: Untersuchte Kraftstoffe

Table 6-3: Fuels used in the tests

<b>Kraftstoffbezeichnung</b>	<b>Kraftstoff und Zusammensetzung</b>
B5ULT	95 % ARAL <i>Ultimate</i> <sup>®</sup> Diesel + 5 % Rapsölmethylester (RME)
DK	Fossiler Dieselkraftstoff
RME	Rapsölmethylester
V-Power	SHELL <i>V-Power</i> <sup>®</sup> Diesel

Ausschlaggebend für die Verwendung dieser Kraftstoffe waren frühere Untersuchungen an RME im Vergleich zu anderen Kraftstoffen, die in den Messungen mit dem SMPS hohe Emissionen an Partikeln im Nukleationsbereich von 10 bis 30 nm ergaben (Munack und Krahl, 2005; Herbst et al., 2006; Krahl et al., 2006a; Ruschel et al., 2006). Aus diesem Grund sollten detaillierte Untersuchungen bezüglich des Gesamtkohlenstoffausstoßes im Betrieb mit RME durchgeführt werden. Die anderen Kraftstoffe wurden zum Vergleich dazu eingesetzt.

Der RME wurde von der Firma Carl Büttner Mineralöl-GmbH, Leer bezogen. Die Darstellung von RME erfolgt durch Veresterung von Rapsöl mit Methanol. Im Ver-

gleich zu fossilem Dieselkraftstoff werden bei Betrieb mit RME tendenziell geringere CO-, HC- und Partikelmasseemissionen erhalten, während die Stickoxidemissionen ansteigen. Die Mutagenität gemäß Ames-Test wird um über 50 % gesenkt (Krahl et al., 2006) und Sharp (2006) weist auf erheblich geringere Emissionen kanzerogener PAK und Nitro-PAK hin. Die Förderung von RME erfolgt durch eine 2003 von der EU erlassene Richtlinie. In der Richtlinie zur „Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor“ (EU-Richtlinie 2003/30/EG vom 08.05.2003) sollen die Mitgliedstaaten bis zum 31.12.2010 einen Mindestanteil an Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren Kraftstoffen von 5,75 % (bezogen auf Otto- und Dieselkraftstoffe im Verkehrssektor) sicherstellen (Amtsblatt der europäischen Union 2003; Hofmann et al., 2006).

ARAL *Ultimate*<sup>®</sup> Diesel und SHELL *V-Power*<sup>®</sup> Diesel sind seit der Markteinführung 2004 als Premium-Dieselmotorkraftstoffe erhältlich und wurden von öffentlichen Tankstellen bezogen. Bei ARAL *Ultimate* handelt es sich um einen vollständig auf Mineralöl basierenden Kraftstoff, der jedoch in einem aufwendigen Raffinationsprozess mit strengeren Vorgaben hergestellt und mit Additiven versetzt wird. Hierdurch werden Zündwilligkeit und Siedeverhalten verbessert (Stappen, 2006). Diesem Kraftstoff wurden fünf Massenprozent RME zugemischt. Aral *Ultimate* wurde als Dieselmotorkraftstoff ausgewählt, da dieser von Hause aus kein RME enthält. Es war somit möglich eine definierte prozentuale Beimischung von RME zu einem Dieselmotorkraftstoff vorzunehmen. SHELL *V-Power* Diesel setzt sich aus drei Bestandteilen zusammen: Einem Basismotorkraftstoff (Hauptanteil), einer synthetischen Gas-to-liquid (GTL)-Komponente sowie einem Additivpaket (SHELL).

Als vierter Kraftstoff wurde fossiler Dieselmotorkraftstoff der Firma Haltermann eingesetzt. Für die Untersuchungen nach dem Oxidationskatalysator war es notwendig, eine zweite Charge von den beiden Kraftstoffen Aral *Ultimate* Diesel und Shell *V-Power* Diesel von der Tankstelle zu beziehen. Die entsprechenden Kraftstoffanalysen für alle verwendeten Kraftstoffe befinden sich im Anhang A-2.

## **7 Analysenmethoden für die gesetzlich limitierten Abgas-komponenten**

### **7.1 Kohlenwasserstoffe (HC)**

Die Kohlenwasserstoffe werden mittels eines Flammenionisations-Detektors (FID) ermittelt.

Das Probegas wird hierbei in eine Helium-Wasserstoff-Flamme geführt, die in einem elektrischen Feld brennt. Die im Probegas enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden durch die Flamme ionisiert und führen so zu einer Veränderung des elektrischen Feldes, durch die der HC-Gehalt ermittelt wird. Dabei führt eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190 °C beheizte Leitung das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höher siedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden (Pierburg Instruments, 2002).

### **7.2 Kohlenmonoxid (CO)**

Der CO-Gehalt wird mit einem Gasanalysator der Firma Multor 710 (Firma Maihak) analysiert. 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).

### **7.3 Stickoxide (NO<sub>x</sub>)**

Die Stickoxide werden mit einem Chemilumineszenzdetektor der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Bei diesem Messverfahren wird die durch chemische Vorgänge ausgelöste Lichtausstrahlung (Chemilumineszenz) des angeregten Stickstoffdioxidmoleküls NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> ausgenutzt. Dieses angeregte NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>-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<sub>2</sub>) Ozon (O<sub>3</sub>). Dieses wird dem Probengas zugeführt und führt zur Bildung von NO<sub>2</sub> und angeregtem NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Die angeregten NO<sub>2</sub>-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 Strahlungsimpulse ist somit ein Maß für den Stickstoffmonoxidanteil im Abgas. Da im Probengas jedoch neben NO auch NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas. Die Bestimmung des Stickstoffdioxidanteils im Probegas erfolgt dann über die Differenzbildung zwischen Gesamtanteil und Stickstoffmonoxidanteil (Pierburg Instruments, 2002).

### **7.4 Partikelmassen (PM)**

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgt an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel, der das Abgas verdünnt und auf unter 51,7°C abkühlt. Die Partikel

werden auf einem zweistufigen Filter gesammelt, indem ein Teilstrom aus dem verdünnten Abgas entnommen und durch die Filter geführt wird. Mit Hilfe eines Massendurchflussreglers wird hierbei ein definierter Volumenstrom eingestellt. Das Gesamtprobevolumen  $V_{SAM}$ , das durch den Filter gesogen wird, ergibt sich aus der Vorgabe, dass die Filterbelegung je Prüfphase mindestens vier Sekunden je 0,01 Wichtungsfaktor im ESC-Test dauern muss. Dies muss außerdem so spät wie möglich erfolgen und darf nicht früher als fünf Sekunden vor dem Phasenende abgeschlossen sein. Für die Probenahme wird für jeden Betriebspunkt die Verdünnung errechnet und der Massendurchflussregler so eingestellt, wie es der Wichtung im ESC-Test entspricht. Die Probenahme erfolgt dann jeweils 60 Sekunden lang und endet drei Sekunden vor Ende des Betriebspunktes. Dabei wird das Verdünnungsverhältnis ständig überwacht, so dass das Abgasprobevolumen gegebenenfalls durch Verlängern bzw. Verkürzen der Probenahmezeit korrigiert werden kann. Bei den Filtern handelt es sich um PTFE-beschichtete Glasfaserfilter, deren gravimetrische Analyse per Mikrogrammwaage erfolgt.

Die Partikelemission berechnet sich dann nach

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

mit

PT: spezifische Partikelemission

$M_{PF}$ : Gesamtmasse auf den Partikelfiltern

$V_{SAM}$ : Gesamtprobevolumen

$V''_{EDF,i}$ : Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i

$WF_i$ : Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i

$P_i$ : Leistung im Betriebspunkt i.

## 8 Differenzierte Untersuchung der Partikelemission

### 8.1 Ermittlung der Partikelzusammensetzung

Die Probenahme erfolgt direkt aus dem Rohabgas. Das zu untersuchende Partikulat wird auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern gesammelt. Für die Extraktion der mit Partikeln belegten Filter kommt das so genannte Fextra-Verfahren (Fa. IKA) zum Einsatz, bei dem während der Extraktion eine Wirbelschicht ausgebildet wird. Gegenüber der Soxhlet-Methode erzeugt dieses Verfahren 50- bis 100-fach höhere Filtrationsdrücke und somit eine effizientere Extraktionswirkung.

Nach der Extraktion werden die extrahierten Filterhälften für weitere Untersuchungen bezüglich der wasserlöslichen Fraktion aufbewahrt.

Der Anteil der SOF an der gesamten Masse des Partikulats ergibt sich aus Wägungen vor und nach Extraktion. Die erhaltene Differenz entspricht dabei dann der SOF. Neben der gravimetrischen Bestimmung wird für eine Bestimmung des Kraftstoffanteils und des Motorölanteils an der SOF der gewonnene Extrakt mittels GC-FID untersucht. Die technischen Daten für die verwendete Kapillarsäule sind in Tabelle 8-1 angegeben.

Tabelle 8-1: Technische Daten der Kapillarsäule *MXT-2887*

Table 8-1: Technical data of the capillary column *MXT-2887*

Hersteller	RESTEK
Stationäre Phase	<i>Crossbond</i> 100% Dimethyl-polysiloxan
Polarität	stark unpolar
Säulenlänge	10 Meter
Innendurchmesser	0,53 mm
Filmdicke	2,65 µm
Temperaturbereich	-60°C bis 400°C

Alle Untersuchungen werden unter folgenden Bedingungen durchgeführt (Tab. 8-2), die für alle durchgeführten Untersuchungen maßgebend sind und die Bestimmung von Kraftstoff- und Ölanteil in akzeptabler Analysenzeit ermöglichen.

Tabelle 8-2: Parameter der GC-Analyse

Table 8-2: Parameters of the GC analysis

Temperaturgradient	50°C (3 Minuten) – 15°C/min – 300°C (5 Minuten)
Splitverhältnis	<i>splitless</i> -Modus
Trärgasfluss (bei 50 °C)	12,8 mL/min
Injektortemperatur	300°C isotherm
Detektortemperatur	300°C isotherm
Injektionsvolumen	1 µL

Für die Bestimmung der wasserlöslichen Fraktion wurde ein Verfahren von Schwarz angewandt (2005).

Die Extraktion erfolgt in einem Büchnertrichter unter zu Hilfenahme einer Vakkumpumpe. Als Lösemittel wird ein Isopropanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis von 1:10 verwendet. Der Gewichtsverlust nach der Extraktion entspricht dem wasserlöslichen Anteil.

Der erhaltene wässrige Extrakt wird anschließend mittels Ionenchromatographie (IC) auf seine Zusammensetzung hin untersucht. Die IC-Analysen wurden an der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgten an einem Ionenchromatographen der Firma Metrohm (Metrohm 860). Die Trennung der Anionen erfolgt an einer Metrosop RPX 100-Säule (Länge: 75 mm, Innendurchmesser: 4,6 mm, Filmdicke: 6 µm). Als mobile Phase wurde eine Lösung aus 2 mM NaHCO<sub>3</sub>/1,3 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet.

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).

## 8.2 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Partikelgrößenverteilung

In früheren Untersuchungen bezüglich des Emissionsverhaltens von RME im Vergleich mit anderen Kraftstoffen wurde stets ein höherer Ausstoß an Partikeln im Nukleationsbereich von 10 bis 30 nm festgestellt, während dies für andere untersuchte Kraftstoffe nicht so gravierend war (Munack et al., 2003; Munack und Krahl, 2005; Herbst et al., 2006; Krahl et al., 2006a; Ruschel et al., 2006). Die verwendete Messtechnik mit dem SMPS lässt keine detaillierten Unterscheidungen von Ruß- und

Kondensationsteilchen zu, da in dieser Messanordnung der elektrische Mobilitätsdurchmesser bestimmt wird, der eine von Masse und Dichte unabhängige Größe ist (Hinds, 1989).

Um detaillierte Erkenntnisse über Rußpartikel und deren chemische Zusammensetzung zu erhalten, sollten flüchtige und nichtflüchtige Bestandteile der Partikel durch den Einsatz eines Thermodenuders unterschieden werden.

Der ursprünglich geplante Thermodenuder kam nicht zum Einsatz, da in verschiedenen Studien über Missweisungen beim Einsatz eines Thermodenuders berichtet wurde. Literaturstudien (Fiertz und Burtscher, 2003; GRPE, 2003) haben ergeben, dass Thermodenuder, gleich von welchem Hersteller, nicht in der Lage sind, die Gesamtzahl an flüchtigen Bestandteilen der emittierten Partikel zu entfernen.

So ist es nicht möglich, Komponenten ab  $C_{40}$  mit Hilfe eines Thermodenuders aus dem Abgas zu entfernen (GRPE, 2003). Zusätzlich kommt es zu einem Verlust sowie einer zusätzlichen Emission von Partikeln durch den Einsatz eines Thermodenuders. Der Verlust von Partikeln kann dadurch erklärt werden; dass ein Teil des Abgases in die Aktivkohle gelangt und hier gehalten wird. Das Entstehen zusätzlicher Partikel konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dies ist mit einem Ablösen der Aktivkohle nach einem längeren Betrieb zu erklären (Fiertz und Burtscher, 2003). Um dieses Problem zu umgehen, ist es notwendig, die Aktivkohle in regelmäßigen Abständen zu erneuern. Ein weiteres Problem ist, dass es keine deutlichen Anzeichen dafür gibt, wann ein Austausch notwendig wird.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde als Alternative das von der PMP-Gruppe (Particle Measurement Programme) empfohlene Hot Dilution System angewandt.

Bei der Hot Dilution wird das zu untersuchende Abgas auf eine Temperatur hochgeheizt, bei der die flüchtigen Komponenten in die Gasphase übergehen. Anschließend wird das Abgas ausreichend verdünnt, um somit eine Übersättigung und damit die Kondensation der flüchtigen Komponenten zu verhindern. Die flüchtigen Abgaskomponenten verbleiben somit in der Gasphase und üben keinen Einfluss auf die Partikelanzahlmessung aus (Fiertz und Burtscher, 2003). Die Vorteile eines Hot Dilution Systems gegenüber einem Thermodenuder sind, dass keine Partikelverluste auftreten und dass das System nicht auf Aktivkohle angewiesen ist, die einen regelmäßigen Austausch benötigt. Und als wichtigstes Kriterium gilt, dass alle flüchtigen Komponenten der emittierten Partikel durch den Einsatz eines Hot Dilution Systems ent-



fernt werden können. Dazu gehören auch C<sub>40</sub>-Verbindungen, die mit einem Thermo-  
denuder nicht entfernt werden konnten (GRPE, 2003).

Durch eine Erhöhung der Temperatur während der Verdünnung ist es möglich, die  
Bildung von Nukleationspartikeln zu unterdrücken, die unter bestimmten Bedingun-  
gen während der Verdünnung gebildet werden, da die flüchtigen organischen Be-  
standteile in die Gasphase übertreten (Fiertz und Burtscher, 2003; GRPE, 2003).

Für die Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf die Partikelanzahlverteilung  
wird ausgehend vom Verdünnungstunnel eine beheizte Verdünnungsstrecke ver-  
wendet. Ein Schema des im Rahmen des Projekts entwickelten Aufbaus ist in Abbil-  
dung 8-1 dargestellt. Gemessen wird in einem Temperaturbereich von 20 bis 250°C.

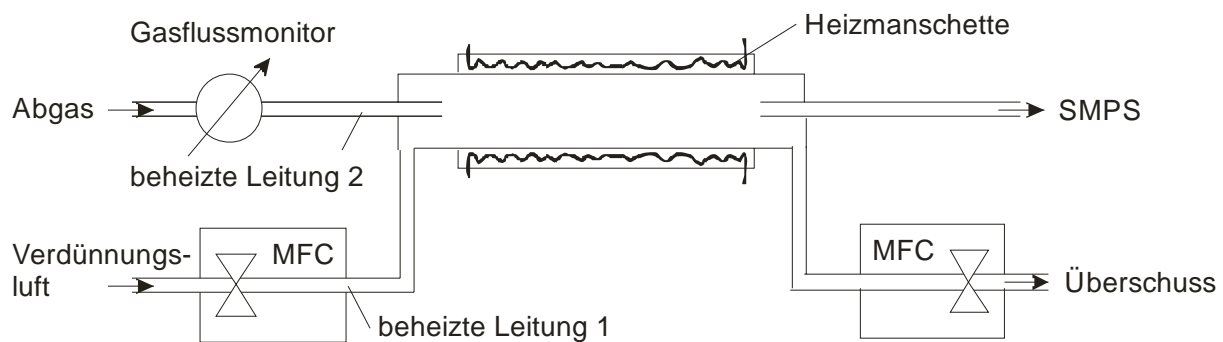


Abbildung 8-1: Schematischer Aufbau der entwickelten temperierbaren Verdünnungsstrecke.

Figure 8-1: Schematic diagram of the developed heated dilution system.

Die Verdünnungsstrecke wird durch Verwendung einer Heizmanschette auf eine  
Temperatur von bis zu 250°C beheizt. Für die Verdünnung in der Verdünnungsstrecke  
wird gefilterte und vorgeheizte Druckluft eingebracht. Über einen Massenfluss-  
regler (MFC) wird gewährleistet, dass der Volumendurchsatz konstant ist. Im Rah-  
men dieser Arbeit wurde der MFC für alle Messungen auf einen Volumendurchfluss  
von 9 L/min. eingestellt. Das Erhitzen der Druckluft wird durch einen Heizschlauch  
realisiert; damit ist es möglich, das Abgas in der Verdünnungsstrecke mit bis zu  
250°C heißer, partikelfreier Luft zu verdünnen. Am Einlass des SMPS wurde ein  
Fluss von 1 L/min. eingestellt, der vor jeder Messung überprüft und gegebenenfalls  
neu eingestellt wurde. Ein zweiter Massenflussregler wurde auf einen Volumendurch-  
fluss von 11 L/min. eingestellt. Er dient dazu, dass ein konstantes Volumen am Ende  
der Leitung aus dem System abgeführt wird.

## **8.3 Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilung**

### **8.3.1 Bestimmung mit dem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)**

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgt nach der Probenahme über eine Mehrlochsonde am Ende des Abgasverdünnungstunnels durch ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) System der Firma TSI. Allerdings ist zur Vermeidung von Überladungen des Messgerätes eine sekundäre Verdünnung um den Faktor 9 mittels eines zusätzlichen Mischungsrohres erforderlich.

Prinzipiell besteht das SMPS-System aus einem Klassierer, an dessen Eingang ein Vorimpaktor angebracht ist (Differential Mobility Analyzer, DMA), sowie einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC). Die Abbildungen 8-2 und 8-3 zeigen den schematischen Aufbau des Systems.

Durch einen Vorimpaktor werden zunächst Partikel abgeschieden, die oberhalb der Messgrenze des SMPS liegen. Das Abgas mit den verbleibenden Partikeln wird anschließend in einen Neutralisator geleitet. Durch eine radioaktive Quelle (Kr-85) im DMA erhalten die Partikel 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 Metallelektroden werden die positiv geladenen Partikel 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 Partikel separiert und dem CPC zugeleitet. Die so erzeugten Partikelgrößenklassen haben einen elektrischen Mobilitätsdurchmesser von 10 bis 300 nm. Dieser elektrischen Mobilitätsdurchmesser wird durch Dichte, Form und elektrischen Eigenschaften bestimmt und muss nicht mit dem physikalischen Durchmesser identisch sein.

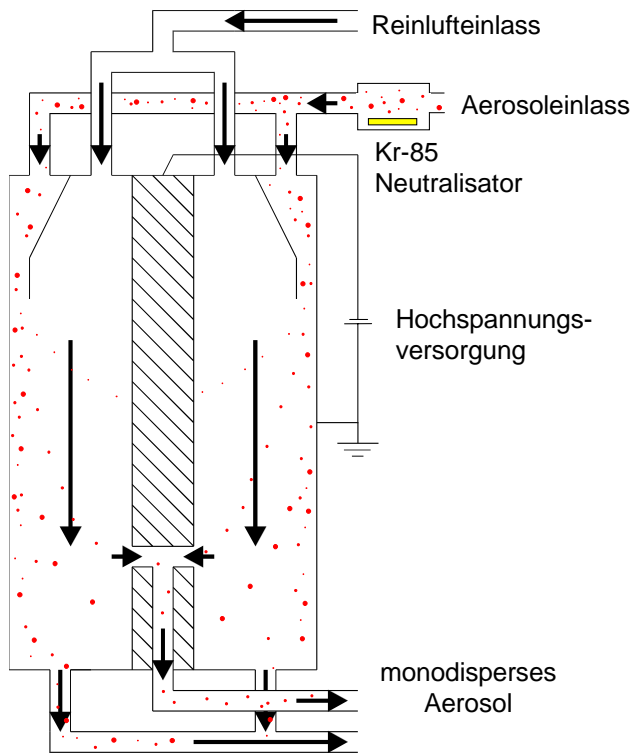


Abbildung 8-2: Vereinfachte Darstellung des DMA.

Figure 8-2: Simplified diagram of the construction of a Differential Mobility Analyzer.

Die abschließende Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Zählung von Streulichtpulsen (bei niedriger Konzentration) oder durch Messung der Streulichtintensität. Um eine hohe Zähleffizienz auch für kleine Partikel zu erreichen, dienen die Partikel in einem übersättigten Alkoholdampf (Butanol) als Kondensationskerne, wodurch sie in ihrer Größe auf mehrere Mikrometer anwachsen und damit einen größeren Streuquerschnitt erhalten (BUWAL, 2000). Eine Unterscheidung zwischen festen und flüchtigen Abgasbestandteilen respektive Abgasteilchen und Tröpfchen ist mit dieser Messanordnung des SMPS nicht möglich, da im SMPS die Trennung über den elektrischen Mobilitätsdurchmesser der Partikel erfolgt. Diese Größe ist von Masse und Dichte unabhängig und dadurch gekennzeichnet, dass Partikeln gleicher elektrischer Mobilität ein gleicher Mobilitätsdurchmesser zugeordnet wird (Hinds, 1989).

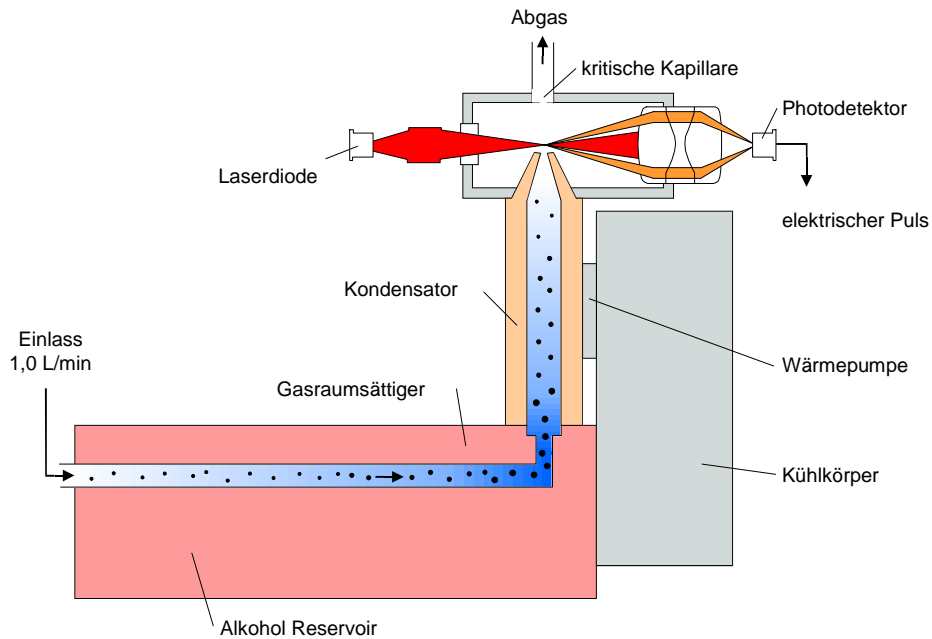


Abbildung 8-3: Vereinfachte Darstellung des CPC.

Figure 8-3: Simplified diagram of the construction of a Condensation Particle Counter.

### 8.3.2 Bestimmung mit dem ELPI (Electronical Low Pressure Impactor)

Es handelt sich dabei um ein Echtzeit-Partikelmessgerät der Firma Dekati, 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. Abbildung 8-4 veranschaulicht das Messprinzip des ELPI.

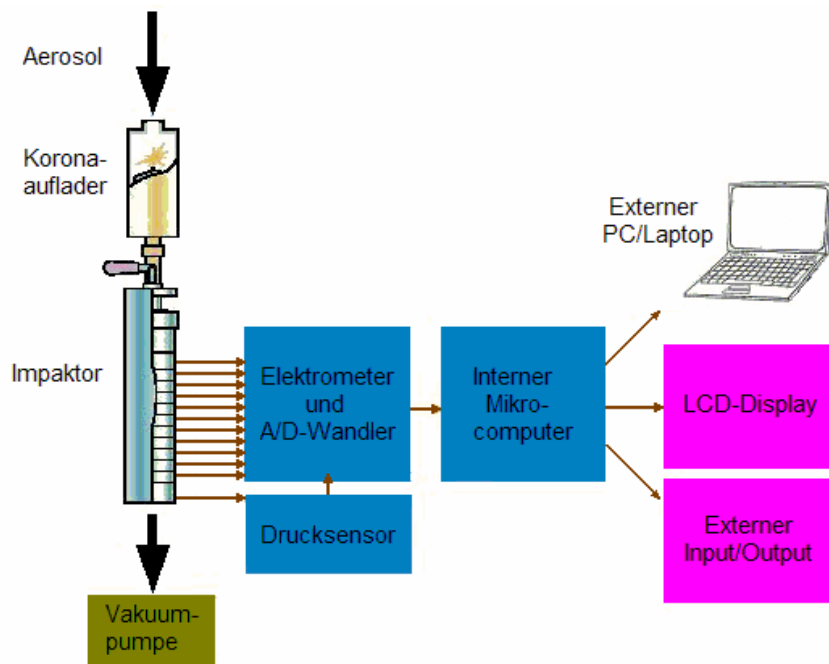


Abbildung 8-4: Funktionsprinzip des ELPI (Dekati, 2002)

Figure 8-4: Principle of operation of an Electronical Low Pressure Impactor

Die zu untersuchende Aerosolprobe wird über eine Mehrlochsonde, die sich am Ende des Abgasverdünnungstunnels befindet, zunächst durch eine Vorkammer geleitet. Dort werden die Partikel 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 Partikel bezogen (Dekati, 2001).

## 8.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Untersuchungen erfolgten an einem ISI 60 Rasterelektronenmikroskop. Der grundsätzliche Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 8-5 dargestellt.

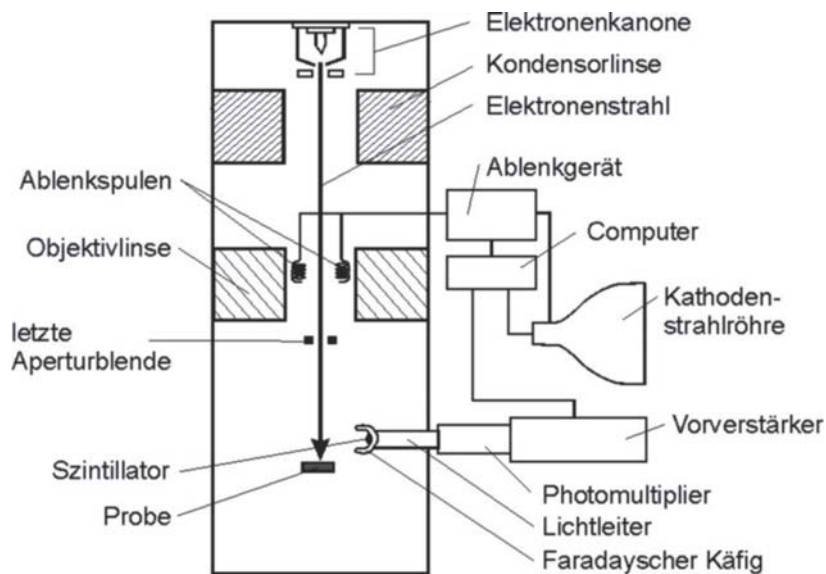


Abbildung 8-5: Schema eines REM (Hinds, 1989).

Figure 8-5: Schematic diagram of a Scanning Electron Microscope (SEM)

Am Kopf des REM befindet sich eine Wolfram-Glühkathode als Elektronenquelle mit einer Hochspannungsversorgung (typisch 1000 bis 30000 Volt). Hier wird zunächst ein Elektronenstrahl erzeugt. Die Elektronen werden dann mit bis zu 30 kV in Richtung der zu untersuchenden Probe beschleunigt und durchlaufen dabei ein System aus magnetischen Linsen, die den Strahl bündeln. Schließlich gelangt er in ein XY-Ablenksystem, das aus zueinander rechtwinklig angeordneten Spulenpaaren besteht und eine Zeilenabrasterung gewährleistet. Je feiner der Elektronenstrahl erzeugt werden kann, desto präziser wird die Abrasterung der Probe, und somit können bis zu 100.000-fache Vergrößerungen entstehen.

Durch das Auftreffen des Strahles werden die an der Oberfläche der Probe befindlichen Atome angeregt und in die Lage versetzt, Sekundärelektronen zu emittieren. Diese werden anschließend von einem Sekundärelektronendetektor aufgenommen, verstärkt und auf einem mit einer Kathodenstrahlröhre verbundenen Monitor zur Anzeige gebracht.

An Spitzen der gerasterten Oberfläche werden viele Sekundärelektronen emittiert, an topografischen Tälern hingegen weniger (Hinds, 1989). Erstere erscheinen auf dem Monitorbild besonders hell und letztere eher dunkel, weil die resultierende Helligkeit direkt proportional zur Anzahl an emittierten Elektronen ist (Flegler et al., 1995).

Die Probe muss dem Vakuum standhalten können und an ihrer Oberfläche elektrisch leitfähig sein, damit Aufnahmen mittels REM möglich sind. Daher wird zunächst eine wenige Nanometer dünne Goldschicht auf das zu untersuchende Objekt aufgesput-

tert, bevor es über die luftdichte Probenkammer ins Mikroskop eingeführt werden kann.

Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung wurden für verschiedene Kraftstoffe in Abhängigkeit von ihrer Größe mittels REM untersucht. Für die Probenahme wurden einzelne Impaktorstufen des ELPI sowohl mit Aluminiumfolien als auch mit Glasfaserfiltern ausgestattet. Die Partikel wurden im Impaktor in Abhängigkeit von ihrer Größe abgeschieden und hinsichtlich ihrer Struktur untersucht.

In Tabelle 8-3 sind die verwendeten Stufen und die dazugehörigen Größenklassen dargestellt.

Tabelle 8-3: Verwendete Impaktorstufen für die REM-Aufnahmen.

Table 8-3: Impactor size ranges/classes used for the SEM photographs

Stufe	Größenklassen [nm]
1	28-55
2	55-94
3	94-156
4	156-264
5	264-386
6	386-619
7	619-957

Aufgrund des hohen Probenaufkommens wurden lediglich die ersten sieben der insgesamt 12 Impaktorstufen ausgewertet.

Die Belegungszeit und somit auch die Belegungsichte spielt eine große Rolle bei der Untersuchung des Erscheinungsbildes der Partikel. Es muss eine gewisse Mindestanzahl von Partikeln vorhanden sein, um gesicherte Aussagen treffen zu können. Befinden sich allerdings zu viele Partikel auf der Probe, so kommt es zu Überlappungen, womit die Unterscheidung zwischen einzelnen Partikeln nicht mehr möglich ist (Klingenberg et al., 1994).

Durch Variation der Belegungszeit wurde eine optimale Belegungsichte bei einer Belegungszeit von 5 Minuten festgestellt. Diese Belegungszeit wurde für alle untersuchten Kraftstoffe und sowohl mit als auch ohne Oxidationskatalysator eingehalten. Es wurden drei verschiedene Betriebspunkte gewählt, um zu untersuchen, inwieweit

die Wahl der Last einen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Partikel hat. Für die Untersuchungen wurde Betriebspunkt 1 als Leerlaufpunkt angefahren, Betriebspunkt 10 als Volllastpunkt sowie als Teillastpunkt zusätzlich noch Betriebspunkt 5.

Ein Nachteil dieses Messverfahrens ist, dass sich die Partikel im Impaktor aufgrund der hohen Geschwindigkeit, mit der sie auf die Drallplatte treffen, beim Auftreffen verformen können. Anders als bei der wesentlich sanfteren Methode, die von Klingenberg et al. (1994) gewählt wurde. Dabei wurde ein Kupfernetz in einer Probenahmeverrichtung extern auf dem Abgasstrang angebracht. Vorbeiströmende Partikel wurden auf dem Kupfernetz abgeschieden. Allerdings war dabei eine Auftrennung der Partikel entsprechend ihrer Größe nicht möglich, wie sie mit dem ELPI erfolgt.

## **8.5 Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion**

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

Für die Untersuchung der Partikel auf ihre Mutagenität wurden diese auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern unter jeweils gleichen motorischen Bedingungen gesammelt. In einer Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan wurde zunächst die organisch lösliche Partikelfraktion von der organisch unlöslichen Fraktion getrennt. Die erhaltenen Extrakte wurden anschließend im Rotationsverdampfer eingeeengt und in Dimethylsulfoxid aufgenommen, da dieses für die verwendeten Bakterien nicht toxisch ist. Von diesem Gesamtextrakt wurden verschiedene Konzentrationen hergestellt und im Ames-Test auf ihre mutagene Wirkung geprüft.

Der Ames-Test ist das weltweit am häufigsten eingesetzte in-vitro-Testverfahren, um die Mutagenität komplexer Gemische zu untersuchen (Bünger et al., 2003). Der Test wurde nach dem überarbeiteten Protokoll von Maron und Ames (1983) mit den Stämmen TA 98 und TA 100 durchgeführt. TA98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA100 Basenpaar-Substitutionen auf.

Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) durchgeführt. Diese S9-Fraktion wird aus Rattenlebern nach der Beschreibung von Maron und Ames (1983) gewonnen. Als Positivkontrollen wurden die Mutagene Methylmethansulfonat und 2-Aminofluoren verwendet. Alle Proben wurden parallel sowohl ohne metabolisierendes System als auch mit vierprozentigem S9-Zusatz an sechs verschiedenen Konzentrationen der Extrakte getestet.



Die doppelt angelegten Testreihen wurden mindestens dreimal wiederholt. Nach den Kriterien von Ames et al. (1975) wurden die Ergebnisse als positiv gewertet, wenn es zu einer Verdopplung in der Kolonienzahl der Rückmutationen kommt und eine dosisabhängige, reproduzierbare Dosis-Wirkungs-Beziehung vorliegt (Bünger et al., 2003).

## **9 Ergebnisse**

Alle Messungen wurden - soweit nicht anders angegeben - mit zweifacher Wiederholung durchgeführt, und aus den Einzelresultaten jeweils der Mittelwert gebildet.

Die Bezeichnung DOC in den Diagrammen bezieht sich auf den verwendeten Oxidationskatalysator. Im Folgenden sind die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen dargestellt.

### **9.1 Ergebnisse der limitierten Abgaskomponenten**

#### **9.1.1 Kohlenwasserstoffe (HC)**

Durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators als Abgasnachbehandlungssystem sind Reduktionen von bis zu 90% in der Emission der Gesamtkohlenwasserstoffen möglich (Abbildung 9-1).

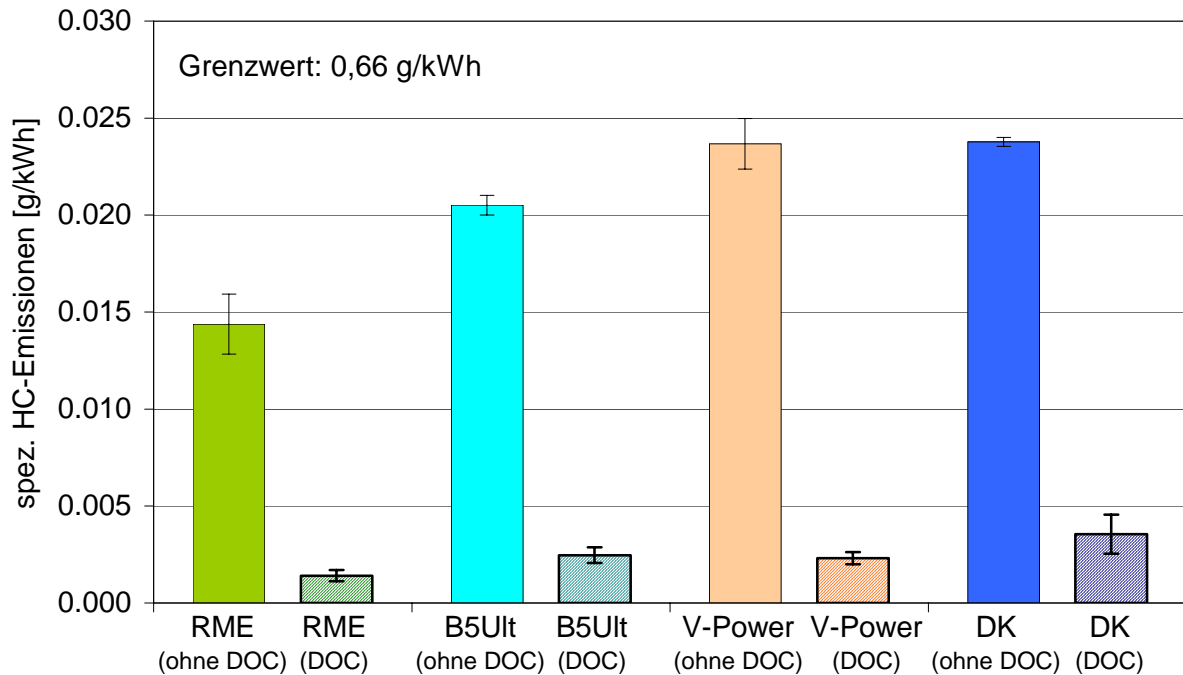


Abbildung 9-1: Vergleich der spezifischen Kohlenwasserstoffemission im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Figure 9-1: Comparison of specific emissions of hydrocarbons without and with oxidation catalyst in the ESC test

Mit allen vier verwendeten Kraftstoffen konnte der Euro-III Grenzwert von 0,66 g/kWh eingehalten werden. Die niedrigsten Emissionen wurden sowohl mit als auch ohne Oxidationskatalysator für RME erhalten. Ohne Oxidationskatalysator wiesen die beiden Kraftstoffe V-Power und DK ähnliche Emissionen auf, für B5Ult hingegen konnten leicht niedrigere Werte gemessen werden. Nach dem Oxidationskatalysator weist DK im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen die höchsten Emissionen auf, B5Ult und V-Power lagen zwischen den Kraftstoffen RME und DK.

Für die Kraftstoffe RME und Shell V-Power wurden durch die Verwendung des Oxidationskatalysators Reduktionen von 90% festgestellt. Für die Kraftstoffe B5Ult und DK wurden Emissionsminderungen von 85% für DK bis 88% für B5Ult erhalten.

Es konnte gezeigt werden, dass durch den reinen Kraftstoff RME bereits ohne Oxidationskatalysator Minderungen in den HC-Emissionen im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen erzielt werden können. Der Einsatz des Oxidationskatalysators führte zu einer weiteren effizienten Reduzierung sowohl für RME als auch für die drei anderen verwendeten Kraftstoffe.

### 9.1.2 Kohlenmonoxid (CO)

Mit allen verwendeten Kraftstoffen konnte der Euro-III Grenzwert von 2,1 g/kWh sowohl mit als auch ohne Oxidationskatalysator eingehalten werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 9-2 dargestellt.

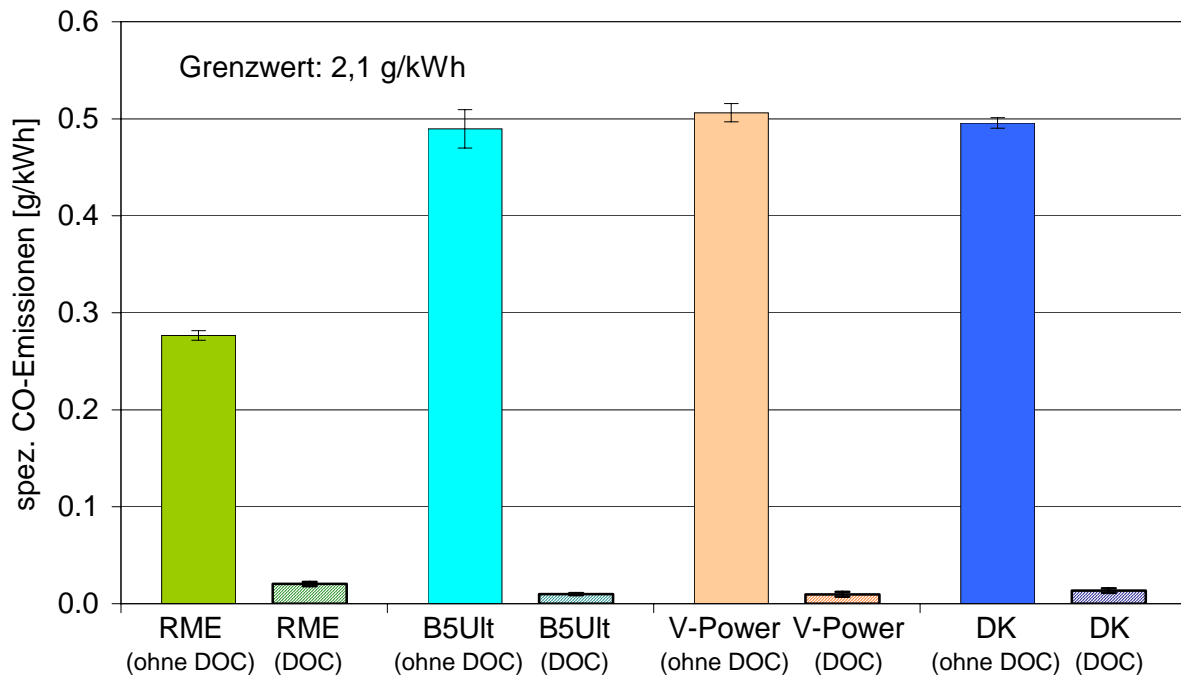


Abbildung 9-2: Vergleich der spezifischen Kohlenmonoxidemission im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Figure 9-2: Comparison of specific emissions of carbon monoxide without and with oxidation catalyst in the ESC test.

RME wies ohne Oxidationskatalysator im Vergleich zu den anderen drei Kraftstoffen die geringsten Emissionen auf. Die Kraftstoffe B5Ult, V-Power und DK wiesen untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten auf. Bei den Messungen mit dem Oxidationskatalysator wurden für RME im Vergleich mit den anderen Kraftstoffen die höchsten Emissionen erhalten. Die beiden Kraftstoffe B5Ult und V-Power zeigten im Gegensatz zu den Messungen ohne Oxidationskatalysator die geringsten Emissionen, dies weist auf eine effektivere Oxidation am Katalysator hin. Beide Kraftstoffe zeigten auch bei den Messungen mit Oxidationskatalysator untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten.

Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators war es möglich, die ohnehin geringen CO-Emissionen nochmals um bis zu 98% zu reduzieren. Während ohne Oxidationskatalysator ein deutlicher Vorteil für RME gegenüber den anderen Kraftstoffen zu er-

kennen war, kehrte sich dieses Emissionsverhalten bei Einsatz des Katalysators um. Hier wies RME die vergleichsweise höchsten Emissionen auf.

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

Die Ergebnisse der Messungen mit und ohne Oxidationskatalysator sind in Abbildung 9-3 dargestellt.

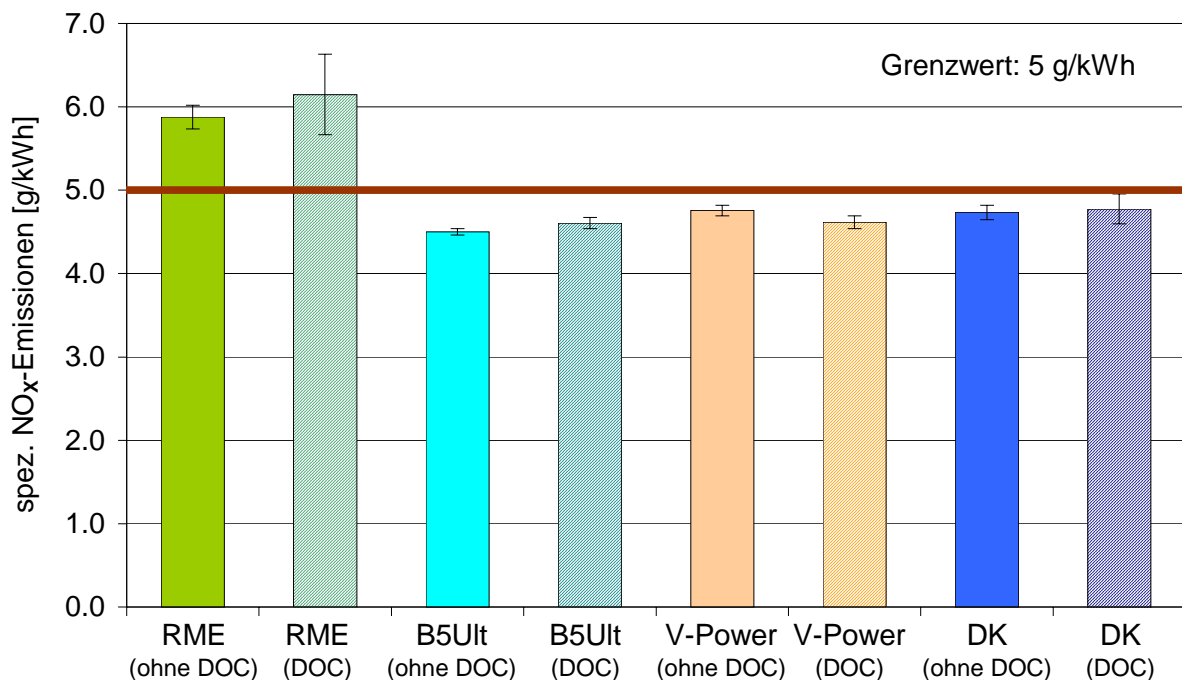


Abbildung 9-3: Vergleich der spezifischen Stickoxidemission im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Figure 9-3: Comparison of specific emissions of nitrous oxides without and with oxidation catalyst in the ESC test.

Im direkten Vergleich der vier verwendeten Kraftstoffe sowohl mit als auch ohne Oxidationskatalysator zeigten sich die Nachteile für RME gegenüber den anderen Kraftstoffen.

Im Vergleich zu den anderen limitierten Emissionen wies RME in Bezug auf die anderen drei Kraftstoffe die höchsten NO<sub>x</sub>-Emissionen auf. Der Euro-III Grenzwert von 5 g/kWh wurde von RME sowohl ohne als auch mit Oxidationskatalysator überschritten. Die anderen Kraftstoffe zeigten wie bereits bei den CO-Emissionen untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten und lagen unter dem Euro-III Grenzwert.

Der Einsatz des Oxidationskatalysators führte zu einem Anstieg der Emissionen für RME um 4%. Für die anderen Kraftstoffe waren Anstiege von 1% für DK und 2% für

B5Ult zu verzeichnen. Die Emissionen für V-Power hingegen lagen nach dem Oxidationskatalysator etwa 3% niedriger. Festzuhalten wäre, dass für den untersuchten Motor der Einsatz von RME egal ob mit oder ohne Oxidationskatalysator im Hinblick auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen als Reinkraftstoff nicht zu empfehlen ist, da die Einhaltung der entsprechenden Grenzwerte nicht gewährleistet wird. Eine Zumischung des Kraftstoffs zu anderen Kraftstoffen stellt allerdings kein Problem dar; eine Überschreitung des Euro-III Grenzwertes wurde für das Kraftstoffgemisch B5Ult nicht beobachtet.

#### 9.1.4 Partikelmasse (PM)

Die Ergebnisse der Partikelmassen für die verwendeten Kraftstoffe in den Messungen mit und ohne Oxidationskatalysator sind in Abbildung 9-4 dargestellt.

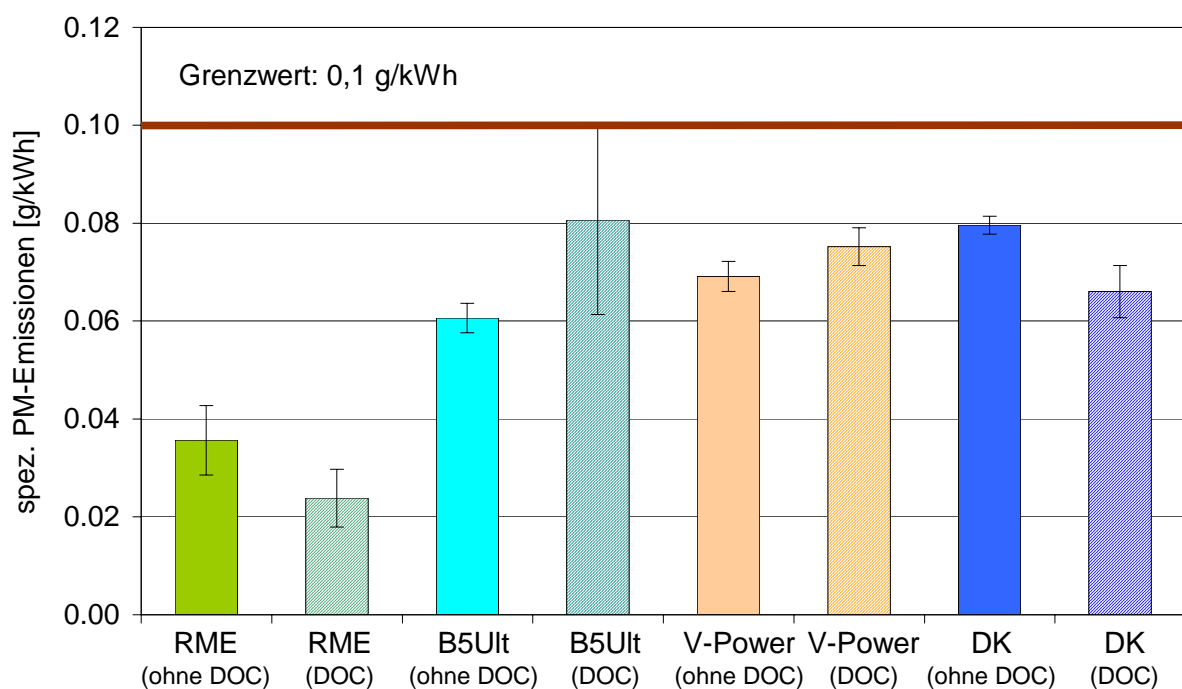


Abbildung 9-4: Vergleich der spezifischen Partikelmasse im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Figure 9-4: Comparison of specific emissions of particulate matter without and with oxidation catalyst in the ESC test.

Für alle vier Kraftstoffe wurde der Euro-III Grenzwert von 0,1 g/kWh eingehalten. Wie bereits bei den HC-Emissionen wurden die niedrigsten Emissionen für den biogenen Kraftstoff RME erhalten. Die höchsten Emissionen konnten für DK festgestellt werden. Die Emissionen der beiden Kraftstoffe B5Ult und V-Power befanden sich im Mit-

telfeld. Durch den Einsatz von RME war es bereits ohne Nachbehandlungssystem möglich, gegenüber DK Reduktionen in den Partikelemissionen zu erzielen.

Während bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator die Werte für DK gegenüber den restlichen untersuchten Kraftstoffen erhöht waren, wurden nach dem Oxidationskatalysator geringere Emissionswerte im Vergleich zu den beiden Kraftstoffen B5Ult und V-Power erhalten.

Die Ergebnisse bei Verwendung eines Oxidationskatalysators waren im Gegensatz zu den HC-Messungen für die vier Kraftstoffe unterschiedlich. Während für RME durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators eine Reduktion um 33% und für DK um 17% erzielt werden konnte, stieg die Partikelemission für die Kraftstoffe B5Ult und V-Power an. Für V-Power wurde ein Anstieg von 8% und für B5Ult von 25% gemessen. Eine mögliche Erklärung für diese Entwicklung kann darin gefunden werden, dass in der Zeit der Messungen dieser beiden Kraftstoffe Baumaßnahmen in unmittelbarer Umgebung zum Prüfstand stattfanden, die ein hohes Aufkommen von Staub mit sich brachten. Die zur Verdünnung benötigte Ansaugluft wurde direkt aus der Umgebungsluft entnommen; somit waren Messungen betroffen, die nach dem Verdünnungstunnel stattfinden. Um eventuelle Verfälschungen der Messergebnisse zu verhindern, wurde versucht, die Messungen zu Zeiten geringeren Aktivitäten durchzuführen. Allerdings konnte eine vollständige Vermeidung des Einflusses nicht erreicht werden. Es ist daher vorgesehen, diese Untersuchungen zu gegebener Zeit zu wiederholen.

## **9.2 Ergebnisse der differenzierten Untersuchungen der Partikelemissionen**

### **9.2.1 Partikelzusammensetzung**

In Abbildung 9-5 ist die Partikelzusammensetzung für die untersuchten Kraftstoffe mit und ohne Oxidationskatalysator dargestellt.

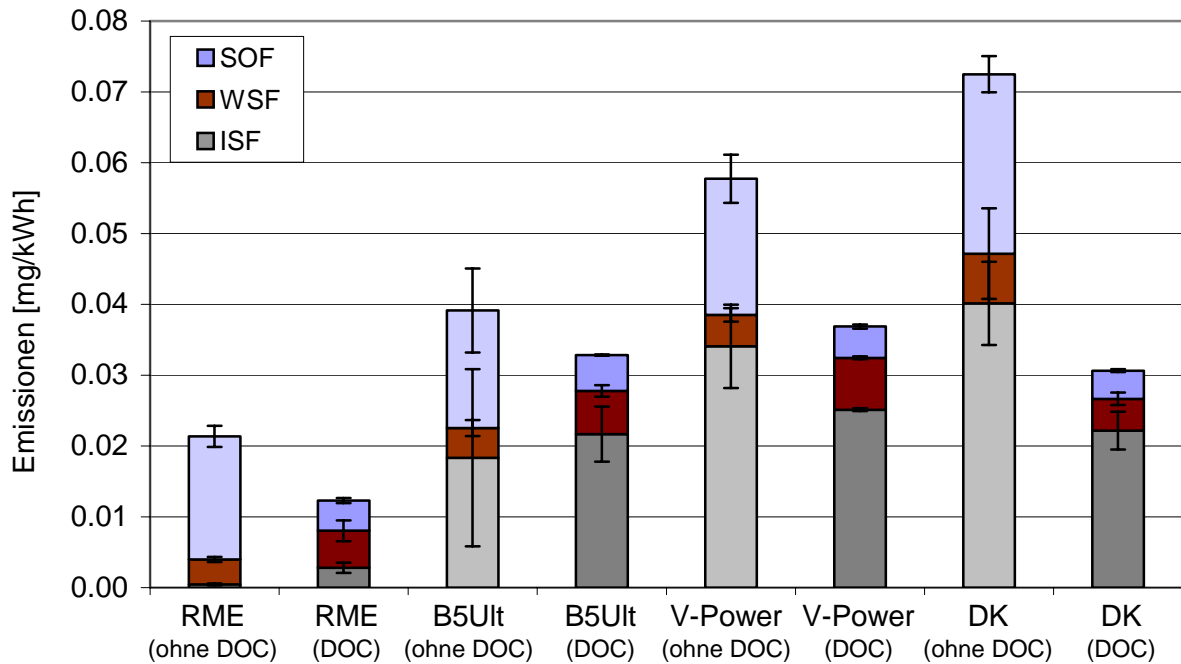


Abbildung 9-5: Partikelzusammensetzung im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.  
 Figure 9-5: Composition of particles without and with oxidation catalyst.

Die Untersuchungen der Partikelzusammensetzung ohne Oxidationskatalysator haben für RME einen hohen Anteil an SOF ergeben, die bezogen auf die Gesamtmasse des Partikulats höher war im Vergleich zu den anderen untersuchten Kraftstoffen. So wurden für die SOF der Dieselmotoren Anteile von 32% für V-Power bis 42% für B5Ult an der Gesamtmasse des Partikulats ermittelt. Für RME wurde ein SOF-Anteil von 84% an der Gesamtmasse erhalten, der etwa um den Faktor zwei höher lag als für die anderen untersuchten Dieselmotoren. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurde für alle vier untersuchten Kraftstoffe eine Reduktion in der SOF-Emission um den Faktor vier beobachtet.

Die SOF wurden auf ihren Kraftstoff- und Motorölanteil untersucht, die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 9-6 dargestellt.

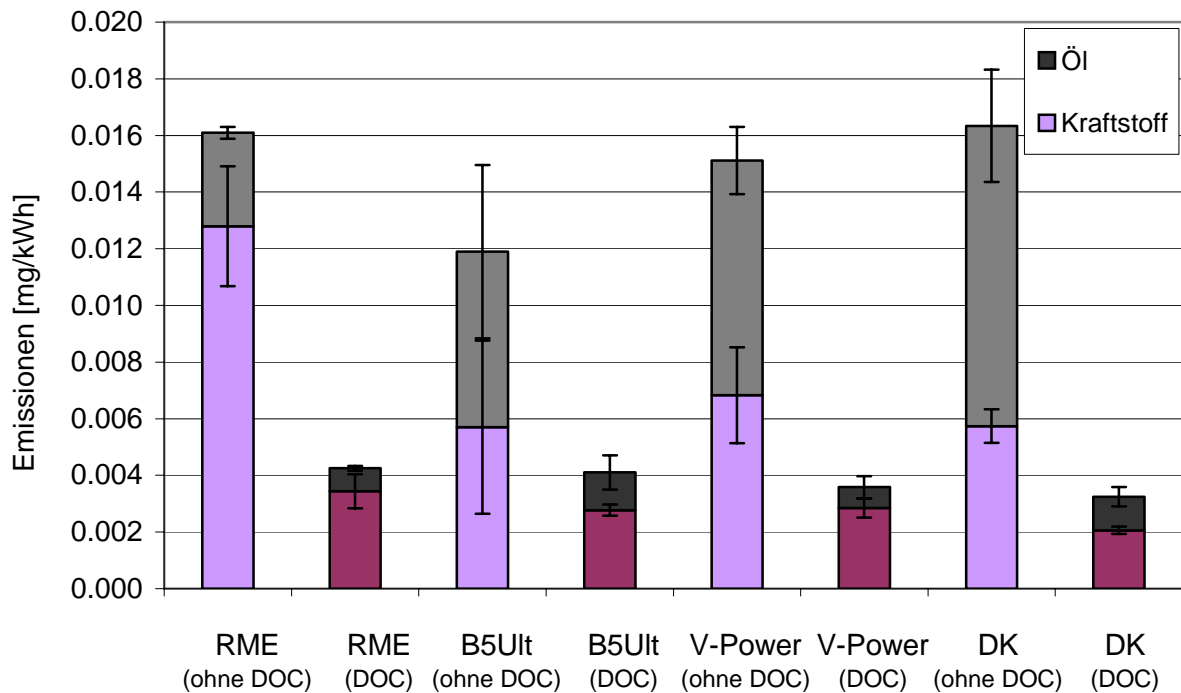


Abbildung 9-6: Kraftstoff- und Motorölanteil der SOF im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Figure 9-6: Fraction of fuel and engine oil within the SOF without and with oxidation catalyst in the ESC test.

Die SOF von RME wies einen hohen Anteil an unverbranntem Kraftstoff auf. Im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen überwog bei RME der Kraftstoffanteil mit etwa 69% gegenüber dem Motorölanteil. Für die anderen untersuchten Kraftstoffe ergaben sich hingegen höhere Anteile an Motoröl gegenüber dem Anteil unverbrannten Kraftstoffs. So wurde für DK ein Anteil des Motoröls von 54% gegenüber dem Anteil an unverbranntem Kraftstoff ermittelt. Der Oxidationskatalysator bewirkte für alle untersuchten Kraftstoffe eine Reduktion sowohl im Kraftstoffanteil als auch im Motorölanteil. Nach dem Oxidationskatalysator zeigten alle vier Kraftstoffe ein ähnliches Emissionsverhalten und wiesen ähnliche Werte in den Kraftstoff- und Motorölanteilen auf. Bezüglich der WSF zeigten alle untersuchten Kraftstoffe mit Ausnahme von DK gleiche Emissionen, die bei 0,01 mg/kWh lagen. Die WSF war für DK mit 0,016 mg/kWh leicht erhöht. Mit Oxidationskatalysator wurde mit Ausnahme von DK für die untersuchten Kraftstoffe eine leichte Erhöhung der WSF beobachtet.

In Abbildung 9-7 sind die Ergebnisse für die Untersuchungen der WSF mittels IC zusammengefasst.



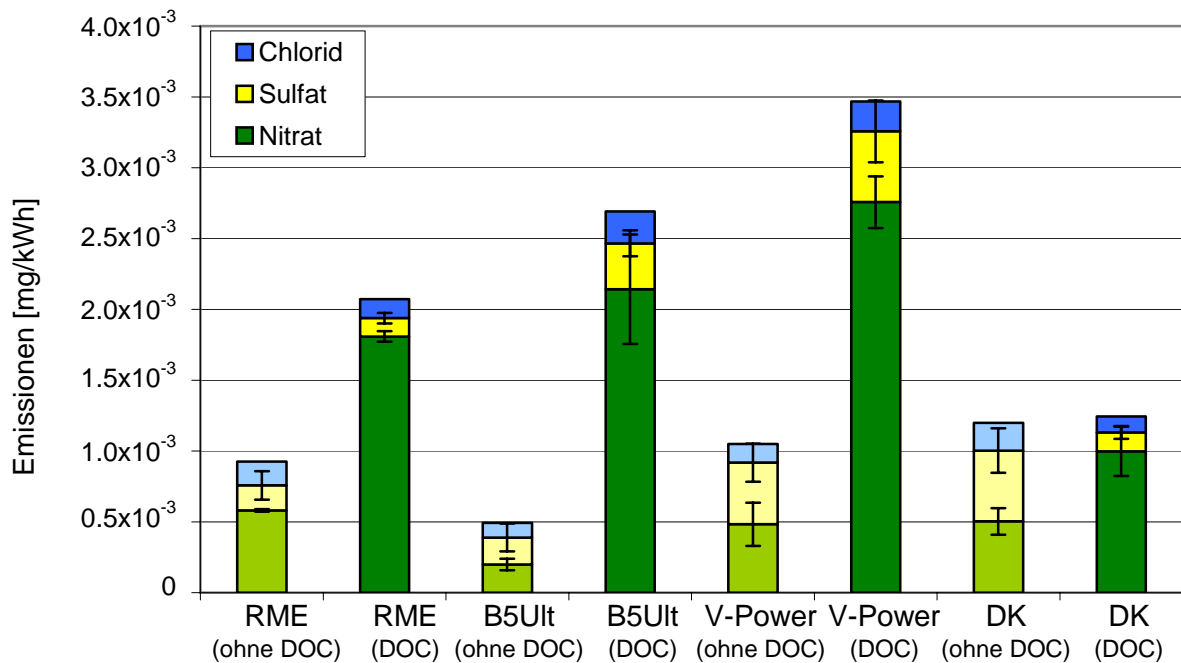


Abbildung 9-7: Zusammensetzung der WSF im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Figure 9-7: Composition of the WSF without and with oxidation catalyst in the ESC test.

Wie aus den Untersuchungen der WSF hervorgeht, wurden in den Messungen mit Oxidationskatalysator erhöhte Nitratkonzentrationen nachgewiesen. Diese Zunahme führte zu einem Anstieg der WSF, der in Abbildung 9-5 für die Kraftstoffe RME, B5Ult und V-Power gut zu erkennen ist. Eine Zunahme in der WSF konnte für DK jedoch nicht festgestellt werden. Dies kann damit erklärt werden, dass mit der Zunahme der Nitratkonzentration gleichzeitig auch eine Abnahme der Sulfatkonzentration einherging. Diese in den Messungen ohne Oxidationskatalysator beobachteten erhöhten Werte waren für den leicht erhöhten Wert der WSF für DK verantwortlich.

Bei der ISF war ein deutlicher Unterschied zwischen RME und den restlichen Kraftstoffen zu beobachten. Für RME wurden lediglich 2% der Gesamtmasse des Partikulats als ISF nachgewiesen. Für die drei anderen Kraftstoffe hingegen wurden Werte von 47% für B5Ult bis 59% für V-Power gemessen. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die Emissionen von RME größtenteils aus SOF besteht, während für die anderen Kraftstoffe hohe Emissionen an ISF zu beobachten waren.

Bezüglich der ISF zeigen die vier Kraftstoffe untereinander unterschiedliche Emissionstendenzen mit und ohne Oxidationskatalysator. Während die Kraftstoffe RME und B5Ult einen leichten Anstieg der ISF mit Oxidationskatalysator zeigten, war für die Kraftstoffe V-Power und DK ein Rückgang der Emissionen zu beobachten. Da die

Zusammensetzung der ISF nicht untersucht wurde, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, wodurch der Anstieg der ISF verursacht wurde.

Die untersuchten Kraftstoffe haben bezüglich der Partikelzusammensetzung unterschiedliche Emissionen ergeben. Für RME konnte ein höherer SOF-Anteil nachgewiesen werden, der bezogen auf die Masse des Partikulats höher lag im Vergleich zu den übrigen Dieselmotorkraftstoffen. Dabei konnte in der GC nachgewiesen werden, dass die SOF durch einen hohen Kraftstoffanteil geprägt war. B5Ult, V-Power und DK wiesen in ihrer Zusammensetzung ein ähnliches Emissionsverhalten auf; es konnte nachgewiesen werden, dass ein hoher Anteil der SOF auf die Emission von Motoröl zurückzuführen war. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurde eine Reduktion der SOF für alle Kraftstoffe erzielt. Die Kraftstoffe wiesen nach dem Oxidationskatalysator untereinander ähnliche Werte in der Zusammensetzung der SOF auf. Die WSF lag für alle Kraftstoffe ohne Oxidationskatalysator in ähnlichen Konzentrationen vor. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators war, mit Ausnahme von DK, eine Zunahme der WSF zu beobachten. Die IC-Analyse der WSF hat für alle Kraftstoffe einen Anstieg in der Nitratkonzentration ergeben, die für den beobachteten Anstieg verantwortlich war. Dieser Anstieg konnte auch für DK nachgewiesen werden; gleichzeitig war dabei jedoch eine Abnahme in der Sulfatkonzentration zu beobachten.

Bezüglich der ISF zeigten die untersuchten Kraftstoffe ein differenziertes Verhalten. Für RME wurde nur eine geringe ISF nachgewiesen, während sie für die restlichen Kraftstoffe in den Werten höher lag im Vergleich zur SOF. Der Einsatz des Oxidationskatalysators bewirkte bei den Kraftstoffen RME und B5Ult eine Zunahme. Bei den Kraftstoffen V-Power und DK hingegen wurde eine leichte Erniedrigung der Werte beobachtet.

### **9.2.2 Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung**

Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung wurden für die beiden Kraftstoffe RME und DK durchgeführt, da diese beiden Kraftstoffe ausreichend zur Verfügung standen. Jede Messung wurde bei der jeweiligen Temperatur, mit vierfacher Wiederholung im Betriebspunkt neun (1800 min.<sup>-1</sup>; 265 Nm) ohne Oxidationskatalysator durchgeführt. Dieser Betriebspunkt wurde für die Untersuchungen gewählt, da in diesem Punkt sowohl der Nukleationsbereich als auch der Akkumula-

tionsbereich vertreten ist und der Einfluss der Temperatur auf beide Bereiche beobachtet werden kann. Die Messungen wurden ohne Oxidationskatalysator durchgeführt, um den Effekt der Temperatur besser untersuchen zu können, da unter diesen Messbedingungen gewährleistet ist, dass in ausreichender Menge flüchtige organische Substanzen - die zur Bildung von Nukleationspartikeln führen - zur Verfügung stehen. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf das verdünnte Abgas.

### 9.2.2.1 Messungen mit DK

Die Ergebnisse für die Messungen der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Temperaturen sind in Abbildung 9-8 dargestellt.

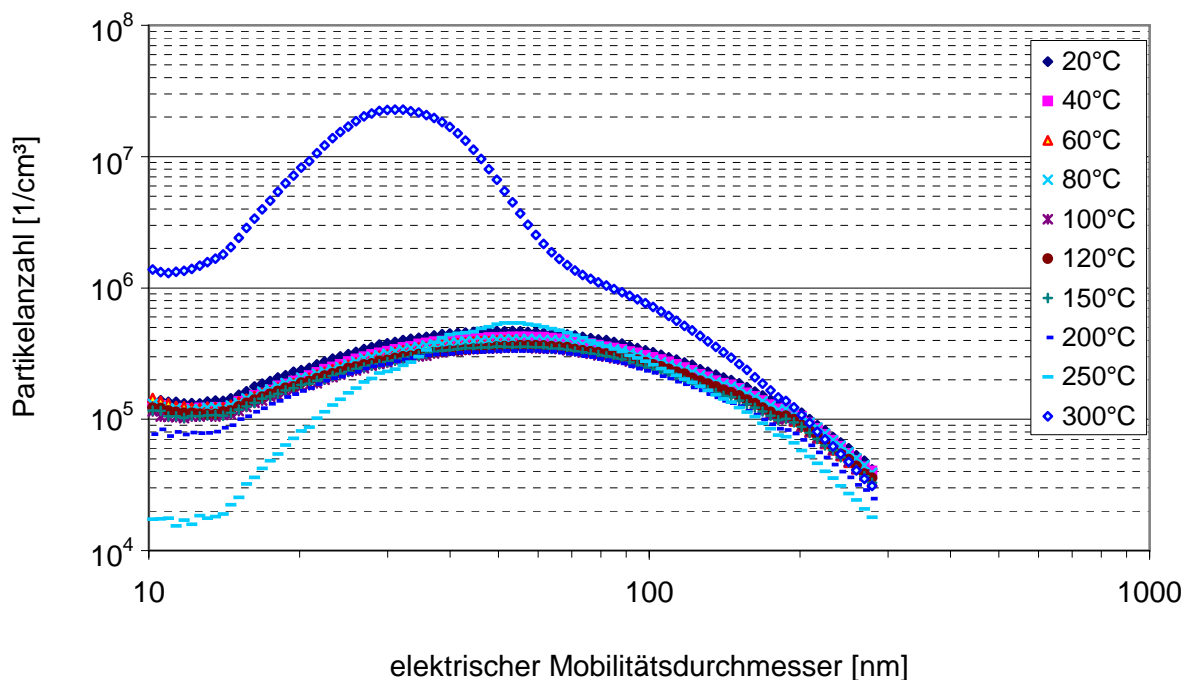


Abbildung 9-8: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur während der Verdünnung für DK, BP 9.

Figure 9-8: Particle size distribution in dependence of the temperature during dilution; fossil diesel fuel (DF), operating point 9.

Aus Abbildung 9-8 geht hervor, dass eine Auswirkung der Temperatur erst ab etwa 200°C auftrat. Die Temperaturerhöhung wirkte sich dabei lediglich auf den Bereich von 10 bis 30 nm aus. Im Temperaturbereich von 20 bis 200°C waren keine Veränderungen in den Partikelanzahlverläufen beobachtbar. Bei einer Temperatur von 200°C konnte für DK ein leichter Rückgang der Partikel im Größenbereich von 10 bis

30 nm beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 250°C war ein Rückgang der Partikel in diesem Größenbereich um etwa das 10-fache zu verzeichnen.

Bei den nach der heißen Verdünnung gemessenen Partikeln kann es sich um den nach der heißen Verdünnung verbleibenden festen Kern, der aus Ruß, metallischer Asche oder schweren Kohlenwasserstoffen besteht, handeln (Montajir et al, 2006).

Eine Erhöhung der Temperatur auf 300°C hatte anders als erwartet keine weitere Reduzierung der Partikelanzahl zur Folge sondern führte zu einem Anstieg der Partikelanzahl im Bereich von 10 bis 150 nm, mit einem Maximum bei 30 nm. Die Partikelanzahl lag dabei erheblich höher als bei den anderen Temperaturen.

Ein Ausreißer kann ausgeschlossen werden, da für alle fünf Messungen bei 300°C gute Übereinstimmungen vorliegen, wie auch für die Messungen bei den anderen Temperaturen (Abbildung 9-9).

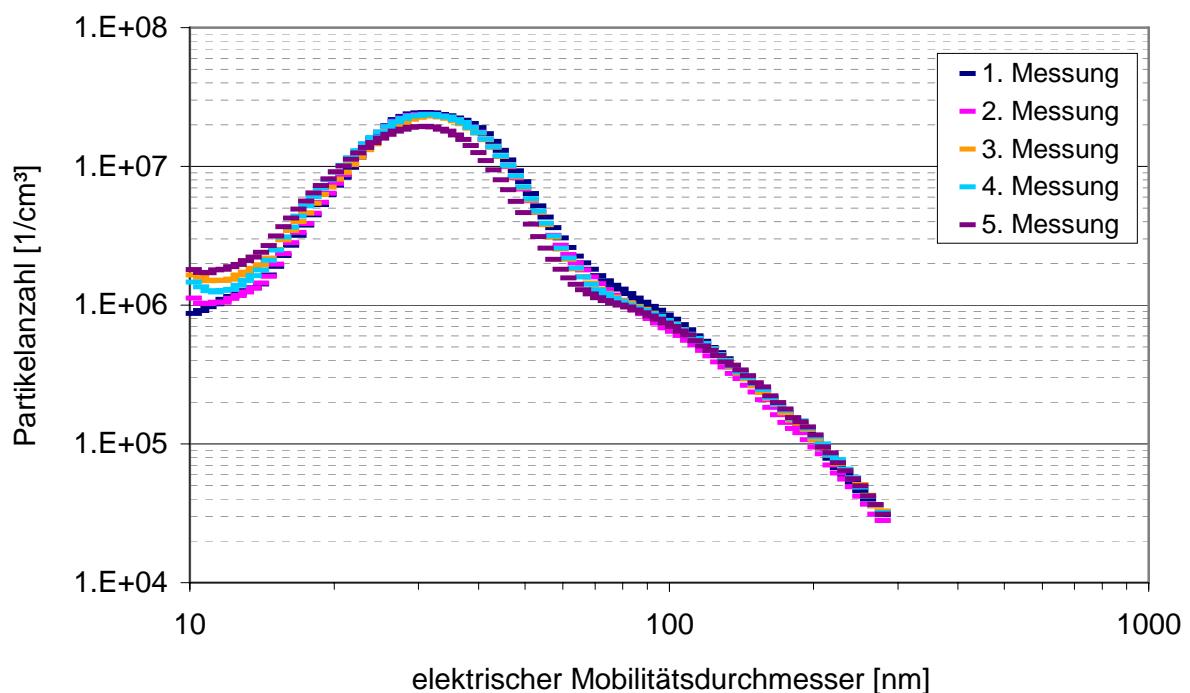


Abbildung 9-9: Partikelgrößenverteilung bei 300°C während der Verdünnung für DK, BP 9.

Figure 9-9: Particle size distribution for a temperature of 300 °C during dilution; DF, operating point 9.

Der plötzliche Anstieg der Partikelanzahl bei 300°C könnte auf einen Zerfall größerer Partikel in kleinere Partikel zurückgeführt werden. Ähnliche Ergebnisse konnten in der Literatur bisher noch nicht gefunden werden; eine umfangreiche Literaturrecherche wurde diesbezüglich durchgeführt.

### 9.2.2.2 Messungen mit RME

Die Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Partikelanzahlverteilung sind für RME in Abbildung 9-10 dargestellt.

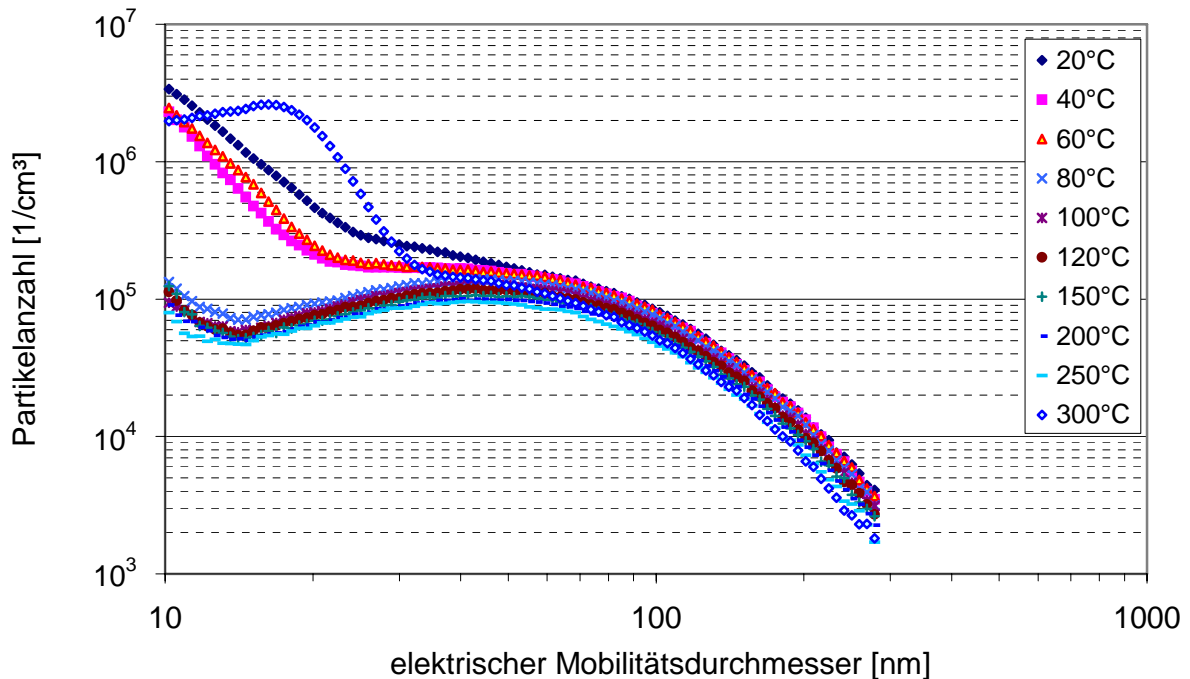


Abbildung 9-10: Partikelanzahlverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur während der Verdünnung für RME, BP 9.

Figure 9-10: Particle size distribution in dependence of the temperature during dilution; RME, operating point 9.

Im Temperaturbereich von 20 bis 60°C sind noch keine Veränderungen zu beobachten. Die Partikelanzahlverteilung wird dominiert von Partikeln im Bereich von 10 nm bis 30 nm. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 80°C ist eine starke Abnahme der Nukleationspartikel um den Faktor 10 in diesem Bereich zu beobachten. Im Temperaturbereich von 80 bis 250°C bleibt die Partikelanzahlverteilung nahezu unverändert.

Ab einer Temperatur von 300°C kommt es wie bereits bei den Messungen mit DK zu einem erneuten Anstieg der Partikel mit einem Maximum bei 17 nm.

Der Einfluss der Temperaturen auf den Größenbereich von 10 bis 20 nm, der im Gegensatz zu den Messungen mit DK bereits bei 80°C große Auswirkungen hat, weist darauf hin, dass es sich bei diesen Partikeln größtenteils um flüchtige organische Substanzen handelt. Dieses Ergebnis wird von den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung gestützt, in denen für RME ohne Oxidationskatalysator ein hoher Anteil an SOF, jedoch nur ein geringer Anteil an ULF nachgewiesen wurde.

Wie auch bei den DK-Messungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Partikeln im Bereich von 10 bis 20 nm, die nach der heißen Verdünnung bei Temperaturen größer 80°C gemessen wurden, um feste Partikel aus Ruß, metallischer Asche oder schweren Kohlenwasserstoffen handelt (Montajir et al, 2006).

Alle weiteren Messungen mit dem SMPS wurden für die vier Kraftstoffe sowohl bei 20°C als auch bei 250°C durchgeführt. Als niedrigste Temperatur wurde 20°C gewählt, da unter diesen Bedingungen für RME die höchste Anzahl an Nukleationspartikeln gemessen wurde. Die obere Temperaturgrenze lag bei 250°C, da bei dieser Temperatur der höchste Effekt in der Reduktion der Nukleationspartikel zu beobachten war und Temperaturen über 250°C zu einem erneuten Anstieg geführt haben.

### **9.2.3 Partikelgrößenverteilung**

#### **9.2.3.1 Ergebnisse mit dem SMPS**

Alle Messungen wurden sowohl bei 20°C als auch bei 250°C durchgeführt, um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Temperatur im ESC-Test zu untersuchen. Durch die hohen Temperaturen sollte die Bildung von Nukleationspartikeln unterdrückt werden. Dadurch sollte es möglich sein zwischen festen und vorwiegend flüssigen Partikeln zu unterscheiden.

Da eine Darstellung für die Messungen mit und ohne Oxidationskatalysator für alle vier Kraftstoffe bei 20°C und bei 250°C aus Gründen der Übersicht nicht möglich ist, werden die Untersuchungen mit und ohne Oxidationskatalysator in diesem Kapitel einzeln dargestellt.

In Abbildung 9-11 sind die Ergebnisse für die Messungen ohne Oxidationskatalysator dargestellt.

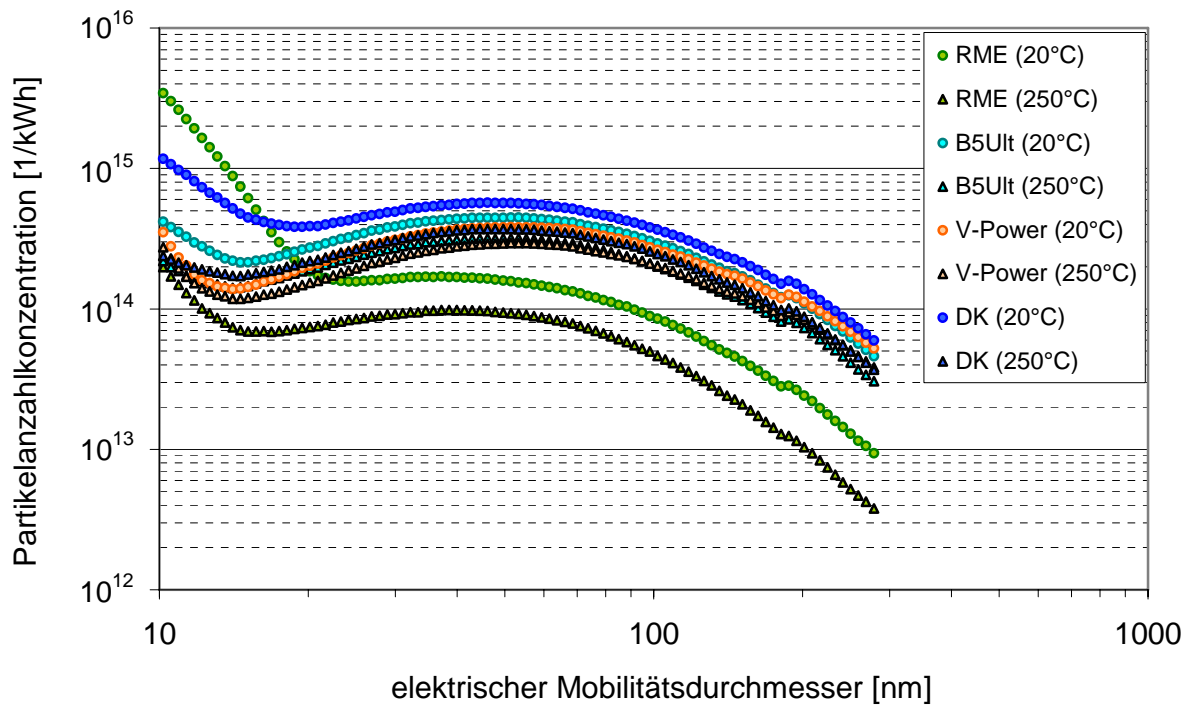


Abbildung 9-11: Ergebnisse der Messungen mit dem SMPS ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.

Figure 9-11: Results of the SMPS analyses without oxidation catalyst; ESC test.

Die Emissionen bei 20°C für RME lagen insbesondere im Bereich von 10 bis 20 nm höher als die der anderen Kraftstoffe. Durch eine Temperatur von 250°C während der Verdünnung war es möglich, die Partikelanzahl in diesem Bereich um den Faktor 10 unter das Niveau der anderen Kraftstoffe zu senken (Abbildung 9-12).

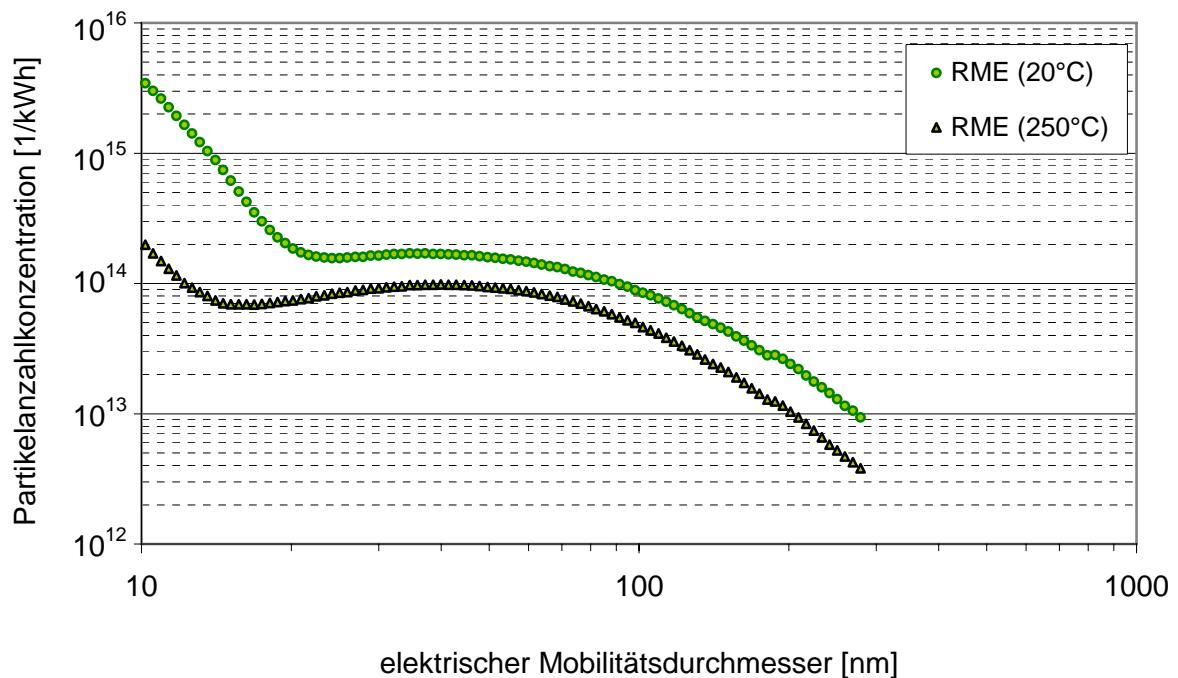


Abbildung 9-12: Partikelanzahlverteilung für RME ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.  
 Figure 9-12: Particle size distribution for RME without oxidation catalyst; ESC test

Von der heißen Verdünnung werden vor allem Partikel von 10 bis 30 nm beeinflusst. Bei diesen Partikeln handelt es sich um Nukleationspartikel, die vermutlich während der Abkühlung durch spontane Kondensation entstanden sind, somit also vorwiegend aus einer flüssigen Phase bestehen. Dies steht in Korrelation mit den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung (siehe Kapitel 9.2.1). Für RME wurde in den Messungen ohne Oxidationskatalysator für die SOF - die größtenteils auf unverbrannten Kraftstoff zurückgeführt werden konnte - ein Anteil von 84 % an der Gesamtmasse des Partikulats nachgewiesen.

Ein ähnliches Verhalten konnte auch für DK beobachtet werden (Abbildung 9-13).



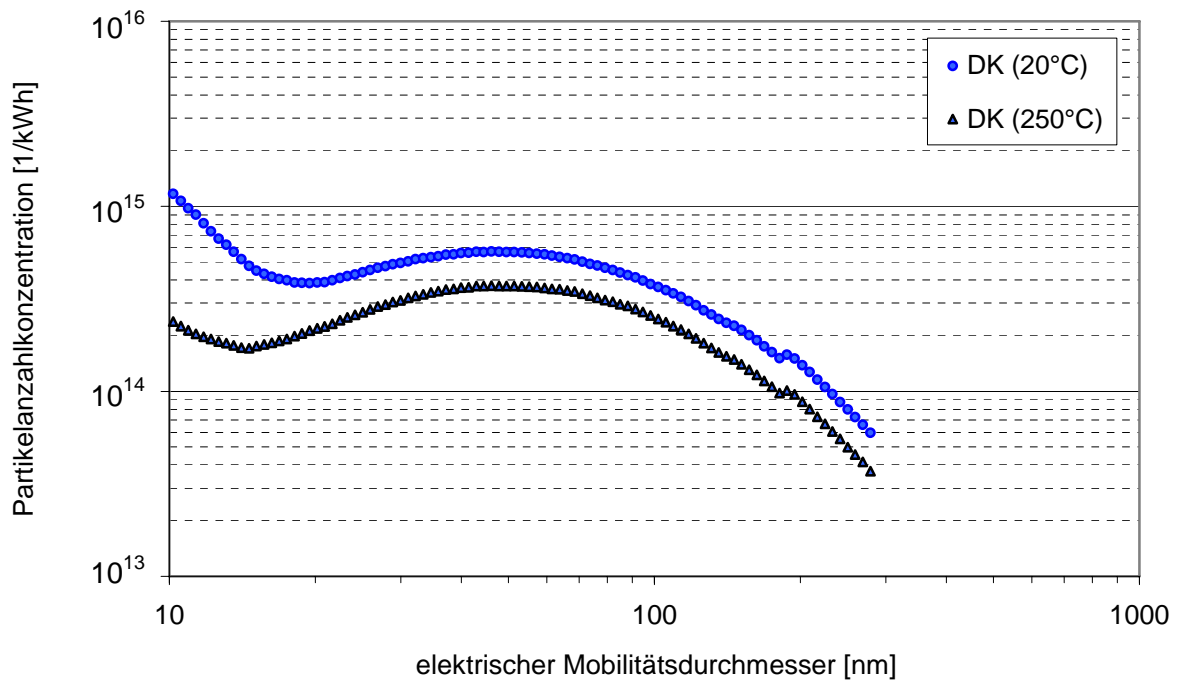


Abbildung 9-13: Partikelanzahlverteilung für DK ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.  
 Figure 9-13: Particle Size distribution for DF without oxidation catalyst; ESC test.

Wie auch für RME konnte die Emission an Partikeln im Bereich von 10 bis 30 nm durch den Einsatz der heißen Verdünnung reduziert werden, was auf Nukleationspartikel hinweist, die während der Abkühlung vermutlich in Folge von Kondensation gebildet wurden.

Für die beiden Kraftstoffe B5Ult und V-Power waren diese Temperatureinflüsse nicht so stark ausgeprägt wie für RME und DK.

Für B5Ult wurden über den gesamten Bereich leicht niedrigere Emissionen durch die beheizte Verdünnung erzielt (Abbildung 9-14). Dieses Verhalten wurde auch für RME und DK beobachtet, allerdings ist der Temperatureinfluss insbesondere im Größenbereich von 10 bis 30 nm nicht so stark ausgeprägt wie bei RME und DK.

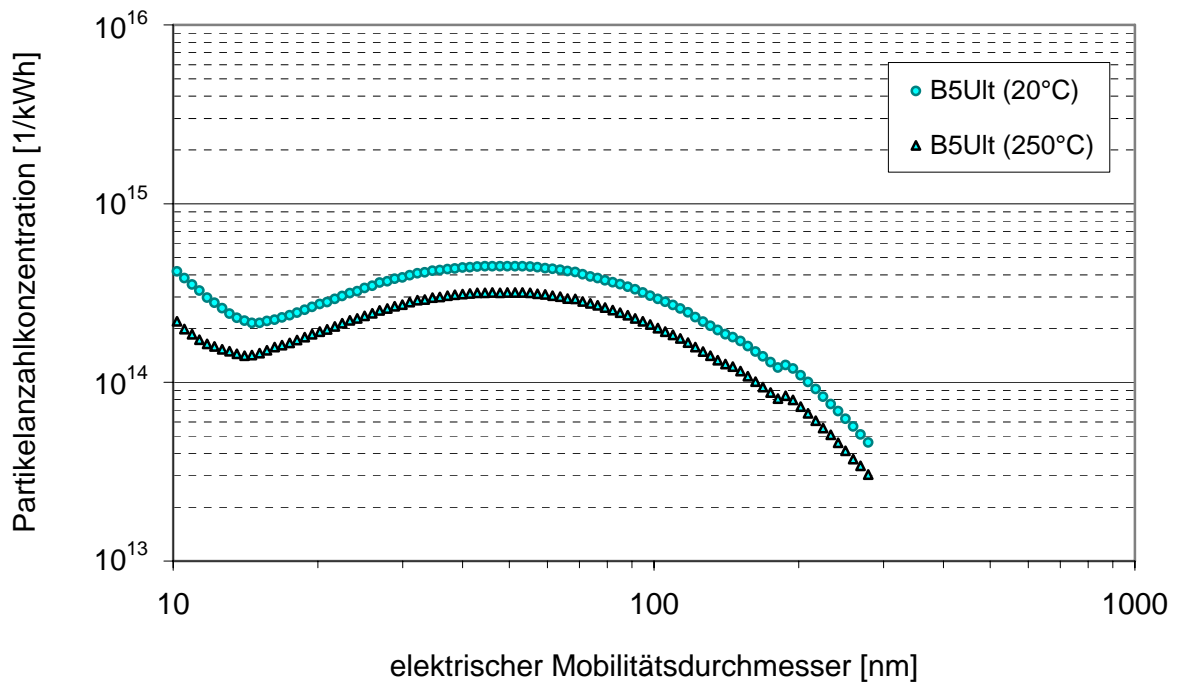


Abbildung 9-14: Partikelanzahlverteilung für B5Ult ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.  
 Figure 9-14: Particle size distribution for B5Ult without oxidation catalyst; ESC test.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in der Zusammensetzung des Kraftstoffs liegen. Diesem Kraftstoff werden Additive beigegeben, die die Zündwilligkeit und das Siedeverhalten verbessern (Stappen, 2006). Diese Additive könnten für eine bessere Verbrennung verantwortlich sein, so dass weniger organische Abgas-komponenten wie zum Beispiel unverbrannter Kraftstoff, wie er häufig bei RME zu finden ist, für die Nukleation bereitstehen. Dieses Ergebnis korreliert mit den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung, hier wurde für B5Ult ein Anteil von 42% an der Gesamtmasse des Partikulats nachgewiesen. Inwieweit der Anteil von RME zu den leicht höheren Werten bei 20°C führt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, da Untersuchungen des Temperatureinflusses für den reinen Kraftstoff noch nicht durchgeführt wurden.

Für den Kraftstoff V-Power konnte für den Größenbereich von 10 bis 30 nm kein Einfluss der Temperatur beobachtet werden (Abbildung 9-15).

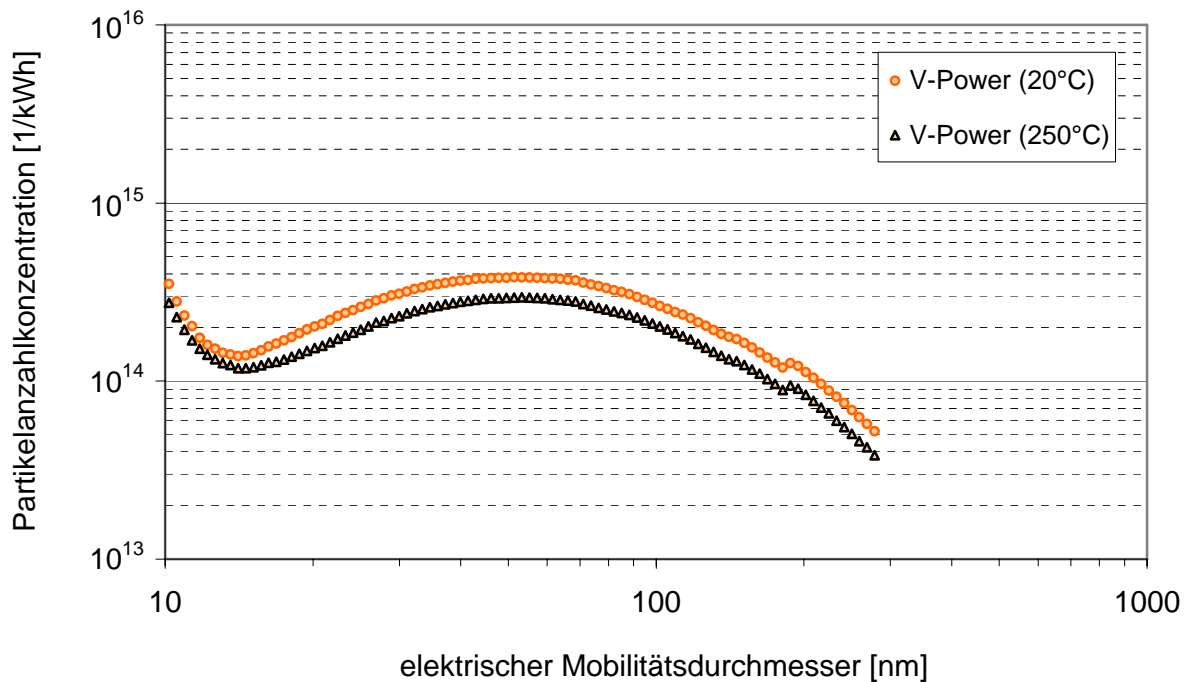


Abbildung 9-15: Partikelanzahlverteilung für V-Power ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.

Figure 9-15: Particle size distribution for V-Power without oxidation catalyst; ESC test.

Die emittierten Partikel im Partikelgrößenbereich um 10 nm können vermutlich nicht auf Kondensationsvorgänge während der Abkühlung zurückgeführt werden. Da die Partikelanzahl nicht durch die Temperaturen beeinflusst wurden, handelt es sich bei den emittierten Partikeln vermutlich um feste Rußpartikel.

Zusammenfassend konnte für RME ein deutlicher Rückgang der Anzahl ultrafeiner Partikel durch Erhöhung der Temperatur auf 250°C erreicht werden. Aus diesen Ergebnissen und den Ergebnissen der Partikelzusammensetzung geht hervor, dass es sich bei den beobachteten Nukleationspartikeln um Tröpfchen handelt, die größtenteils auf unverbrannten Kraftstoff zurückzuführen sind. Ein ähnlicher, wenn auch nicht so stark ausgeprägter Temperatureffekt konnte ebenso für DK beobachtet werden. Auch hier handelt es sich vermutlich größtenteils um Nukleationspartikel. Bei den beiden Kraftstoffe B5Ult und V-Power war kaum ein Einfluss der Temperatur während der Verdünnung zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass die emittierten Partikel größtenteils einen festen Kern aufweisen.

Diesen Partikeln ist größere Bedeutung im Hinblick auf eine möglich toxikologische Wirkung beizumessen als den Kondensationspartikeln aus der Verbrennung von

RME. Für die festen Rußpartikel ist eine toxikologische Wirkung in der Literatur belegt (Penttinen et al., 2001; Amato et al., 2002).

Ähnliche Tendenzen wie für die Messungen ohne Oxidationskatalysator wurden für die Messungen nach dem Oxidationskatalysator erhalten (Abbildung 9-16).

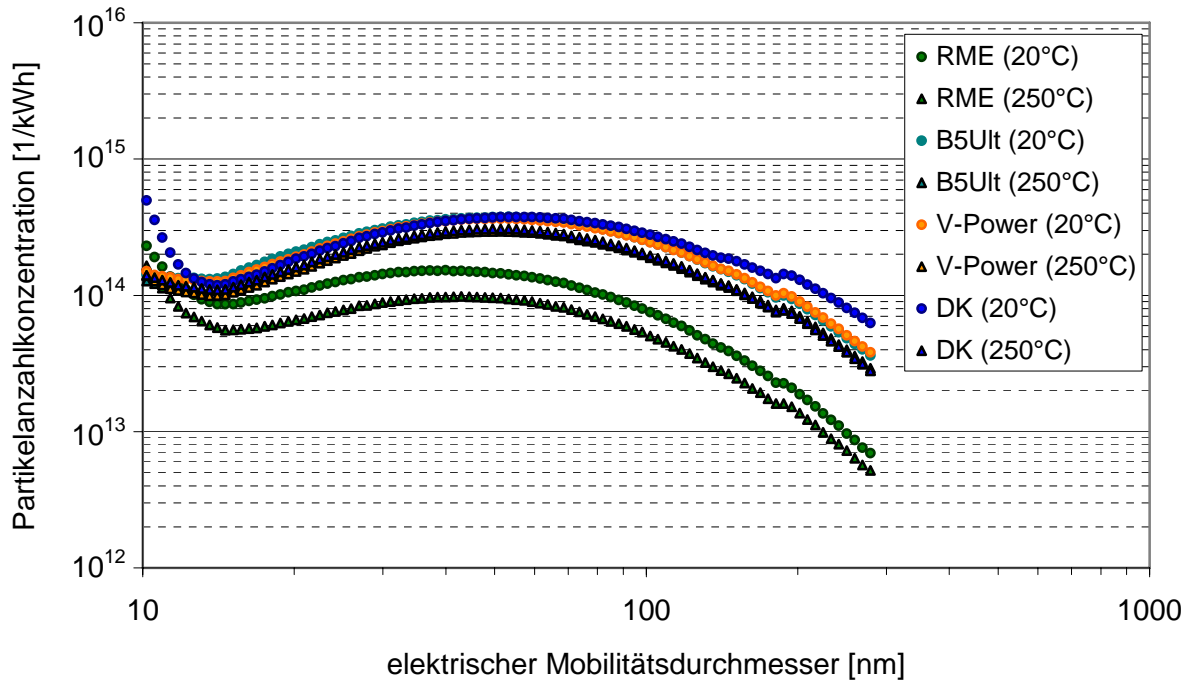


Abbildung 9-16: Ergebnisse der Messungen mit dem SMPS nach Oxidationskatalysator im ESC-Test.

Figure 9-16: Results of the SMPS analyses after passing through the oxidation catalyst; ESC test.

Bei der Beurteilung der Partikelanzahlmessung nach Oxidationskatalysator müssen zwei Bereiche betrachtet werden. Im Bereich von 10 bis 12 nm weist DK die höchsten Emissionen auf, die allerdings durch den Einsatz der heißen Verdünnung wieder reduziert werden können. Bei den Partikeln im vorderen Größenbereich handelt es sich zum Teil um Nukleationspartikel, die für DK durch den Einsatz der heißen Verdünnung reduziert werden können. RME weist bei Verwendung des Oxidationskatalysators über den gesamten Messbereich die niedrigsten Emissionen auf. In Abbildung 9-17 sind die Messungen mit und ohne Oxidationskatalysator in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

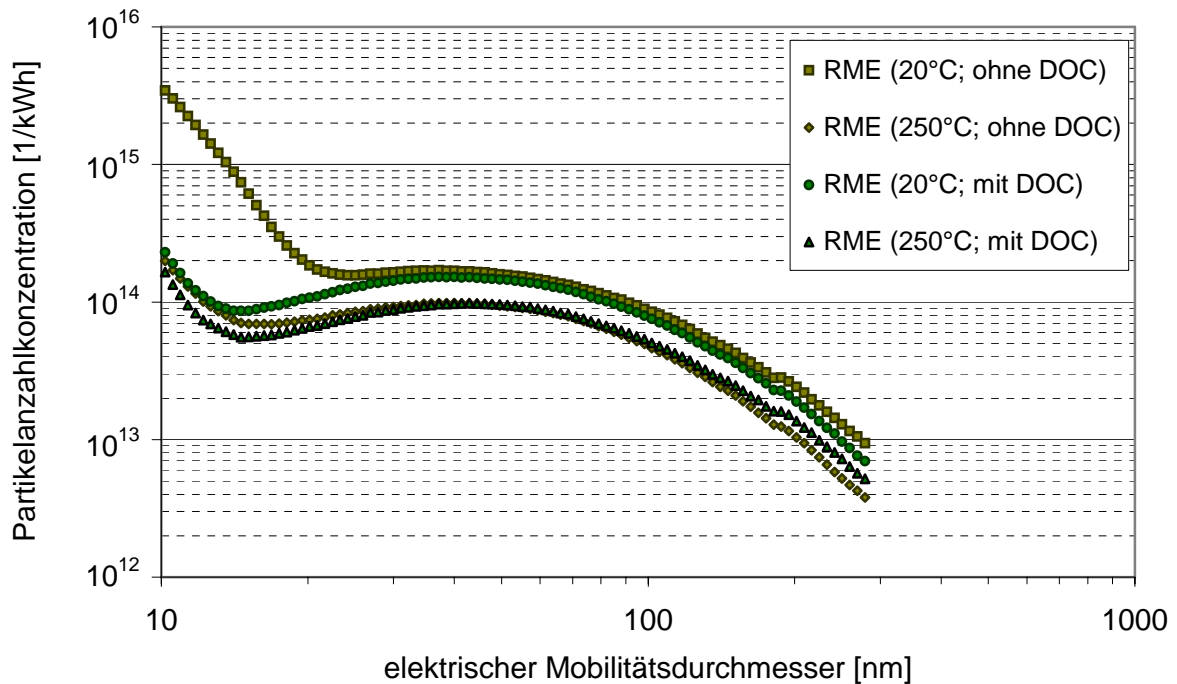


Abbildung 9-17: Partikelanzahlverteilung für RME mit und ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.

Figure 9-17: Particle size distribution for RME with and without oxidation catalyst; ESC test.

Bei Verwendung des Oxidationskatalysators verschwindet der zuvor zu beobachtende Temperatureinfluss auf die Partikel im Größenbereich von 10 bis 20 nm. Die zuvor beobachteten Nukleationspartikel, die durch die beheizte Verdünnung bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator reduziert wurden, sind in den Messungen mit Oxidationskatalysator nicht mehr zu beobachten.

Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Kohlenwasserstoffe aus der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs im Katalysator reduziert werden. Somit kann angenommen werden, dass die bei der Verbrennung von RME beobachteten Partikel im Größenbereich von 10 bis 20 nm größtenteils auf unverbrannten Kraftstoff zurückgeführt werden können. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Partikelzusammensetzung, bei denen eine Reduktion in der SOF um den Faktor vier festgestellt werden konnte. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits in einer früheren Studie an einem anderen Motor im Betrieb mit RME bei Einsatz eines Oxidationskatalysators erhalten (Schröder et al., 1999). In dieser Studie bewirkte der Einsatz eines Oxidationskatalysators bei der Verwendung von RME eine erhebliche Absenkung der emittierten Partikel im ultrafeinen Bereich auf das Emissionsniveau von herkömmlichem DK ohne Katalysator.

Ein anderes Verhalten wurde für DK beobachtet (Abbildung 9-18).

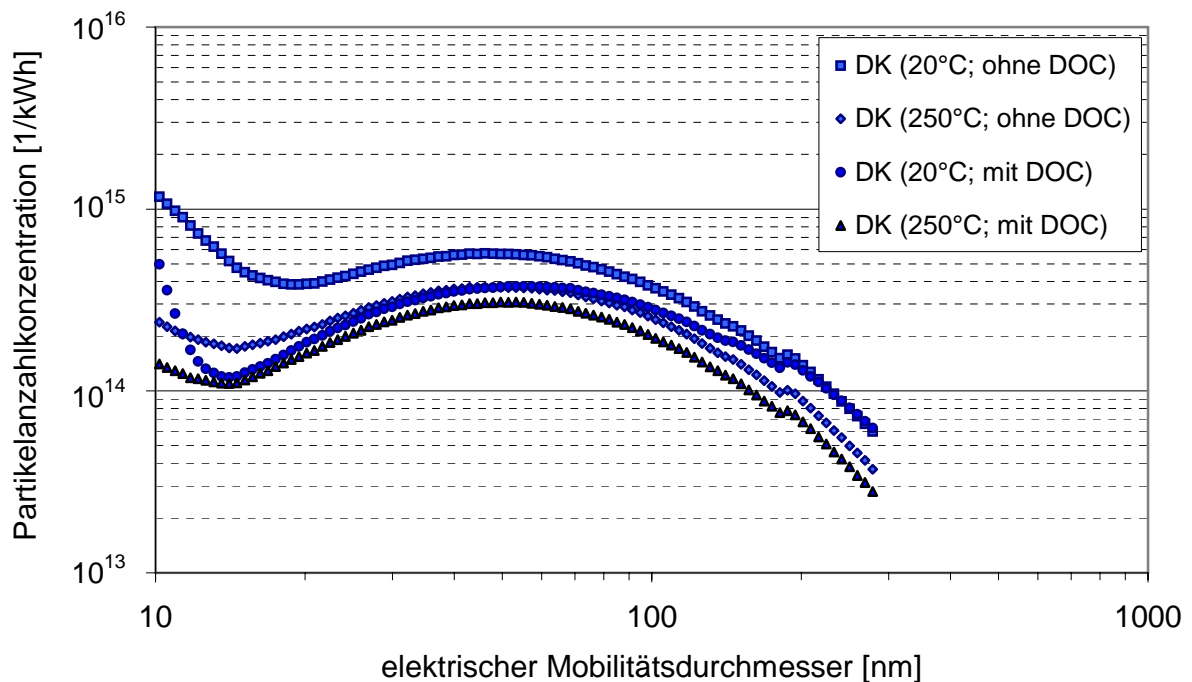


Abbildung 9-18: Partikelanzahlverteilung für DK mit und ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.

Figure 9-18: Particle size distribution for DF with and without oxidation catalyst; ESC test.

Im Größenbereich von 10 nm bis 12 nm ist für DK bei 20°C ein steiler Anstieg in der Partikelanzahl zu beobachten. Durch den Einsatz der heißen Verdünnung können diese Nukleationspartikel reduziert werden. Durch die heiße Verdünnung können die Partikelemissionen in den Bereich der Emissionen der Kraftstoffe B5Ult und V-Power gebracht werden. Der Einsatz des Oxidationskatalysators führt zu einer Reduktion der Partikel im ultrafeinen Bereich. Dieses Ergebnis wird gestützt durch die Messungen der SOF, die durch den Einsatz des Oxidationskatalysators um den Faktor 6 reduziert werden konnte (siehe Kapitel 9.2.1). Die noch nach dem Oxidationskatalysator zu beobachtenden Temperatureinflüsse können vermutlich auf Nukleationspartikel zurückgeführt werden, die aus einer wässrigen Phase bestehen.

Die beiden Kraftstoffe B5Ult und V-Power weisen untereinander ein ähnliches Verhalten bezüglich der Partikelanzahlverteilung auf. In Abbildung 9-19 ist das Emissionsverhalten für B5Ultimate mit und ohne Oxidationskatalysator dargestellt.

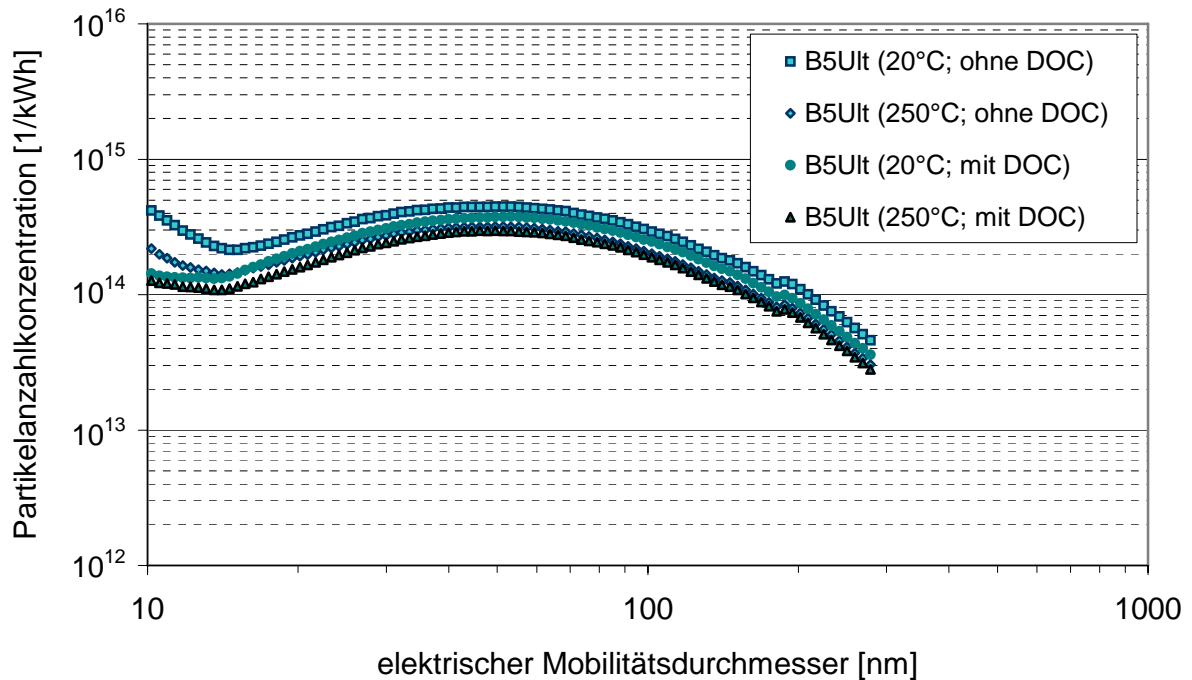


Abbildung 9-19: Partikelanzahlverteilung für B5Ult mit und ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.

Figure 9-19: Particle size distribution for B5Ult with and without oxidation catalyst; ESC test:

Die Unterschiede, die noch während der Messungen ohne Oxidationskatalysator auftraten, wurden nach dem Oxidationskatalysator nicht mehr beobachtet. Wie bereits bei RME kann der Temperatureinfluss auch bei diesen beiden Kraftstoffen nicht mehr beobachtet werden. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die zuvor für B5Ult beobachteten Nukleationspartikel vermutlich auf unverbrannten Kraftstoff zurückgeführt werden können. Der Einsatz des Oxidationskatalysators führt zu einer Reduzierung des emittierten unverbrannten Kraftstoffs. Dadurch ist zu erklären, warum ein Temperatureinfluss nach dem Oxidationskatalysator nicht mehr zu beobachten ist, wie es auch durch die Messungen der SOF bestätigt werden konnte (siehe Kapitel 9.2.1). Der Vergleich der Messungen mit und ohne Oxidationskatalysator ist für V-Power in Abbildung 9-20 dargestellt.

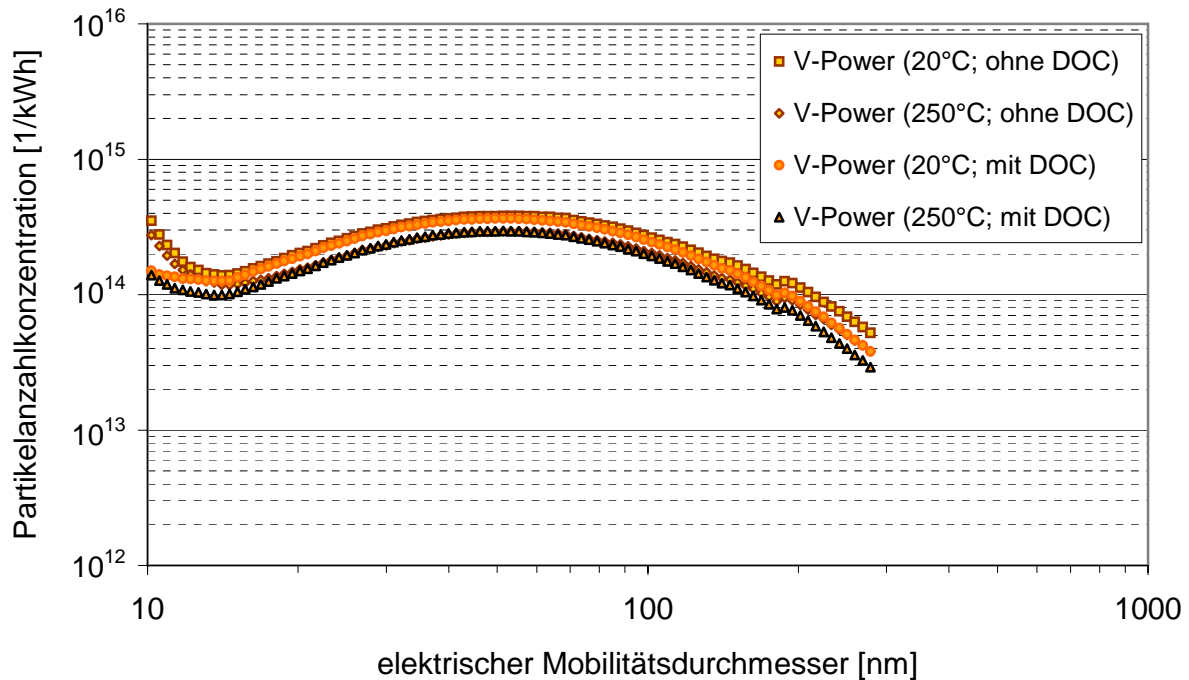


Abbildung 9-20: Partikelanzahlverteilung für V-Power mit und ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.

Figure 9-20: Particle size distribution for V-Power with and without oxidation catalyst; ESC test.

In den Messungen von V-Power wurde wie bereits bei den Messungen mit RME und B5Ult kein Einfluss der Temperatur während der Verdünnung nach dem Oxidationskatalysator festgestellt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass flüchtige organische Substanzen, die bei der Bildung von Nukleationspartikeln eine große Rolle spielen, am Oxidationskatalysator umgesetzt wurden. Während ohne Oxidationskatalysator ein leicht erhöhter Wert in der Partikelanzahlverteilung im Bereich von 10 bis 15 nm zu beobachten war, wurde hinter dem Oxidationskatalysator diese Erhöhung nicht mehr festgestellt.

Nukleationspartikel wurden, mit Ausnahme von DK, nach dem Oxidationskatalysator nicht mehr beobachtet. Wie auch bereits bei den anderen Messungen, mit Ausnahme der  $\text{NO}_x$ , wies RME im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen bei Einsatz des Oxidationskatalysators die niedrigsten Emissionen über den gesamten Messbereich auf. Die Kraftstoffe B5Ult, V-Power und DK hingegen wiesen ähnliche Emissionswerte nach dem Oxidationskatalysator auf.

Zusammenfassend konnte bei den Messungen mit dem SMPS sowohl ein Einfluss der Temperatur als auch des Oxidationskatalysators auf die Partikelgrößenverteilung festgestellt werden. Die beobachteten Auswirkungen waren auf den Größenbereich



von 10 bis 20 nm begrenzt. Durch Erhöhung der Temperatur von 20°C auf 250°C wurde eine Absenkung der Partikelanzahl im genannten Größenbereich festgestellt; diese Absenkung war am stärksten bei RME ausgeprägt. Dieser Einfluss der Temperatur trat nach dem Oxidationskatalysator nicht mehr auf. Der Einsatz des Oxidationskatalysators bewirkte allerdings eine ähnlich starke Absenkung der Partikelanzahl im ultrafeinen Bereich. In Korrelation mit den Ergebnissen aus Kapitel 9.2.1 kann angenommen werden, dass die Partikel im ultrafeinen Bereich durch Kondensation flüchtiger organischer Substanzen, die von unverbranntem Kraftstoff stammen, gebildet wurden (Wedekind et al., 2000; Vogt et al., 2003). Ähnliche Ergebnisse wurde auch für die Kraftstoffe B5Ult und V-Power erhalten, allerdings sind die Auswirkungen der Temperatur und des Oxidationskatalysators geringer als für RME. Bei den Messungen mit DK hat der Einsatz der heißen Verdünnung wie auch der Einsatz des Oxidationskatalysators eine Absenkung der Partikel zur Folge. Im Gegensatz zu den anderen drei Kraftstoffen wurde allerdings auch nach dem Oxidationskatalysator ein Einfluss der Temperatur auf den Partikelgrößenbereich um 10 nm festgestellt. Es kann angenommen werden, dass die nach dem Oxidationskatalysator beobachteten Partikel auf die Kondensation von Wasser zurückzuführen sind (Khalek et al., 1999; Khalek et al., 2000).

#### 9.2.3.2 Ergebnisse mit dem ELPI

Die Ergebnisse für die Messungen mit und ohne Oxidationskatalysator sind für die vier Kraftstoffe in Abbildung 9-21 dargestellt.

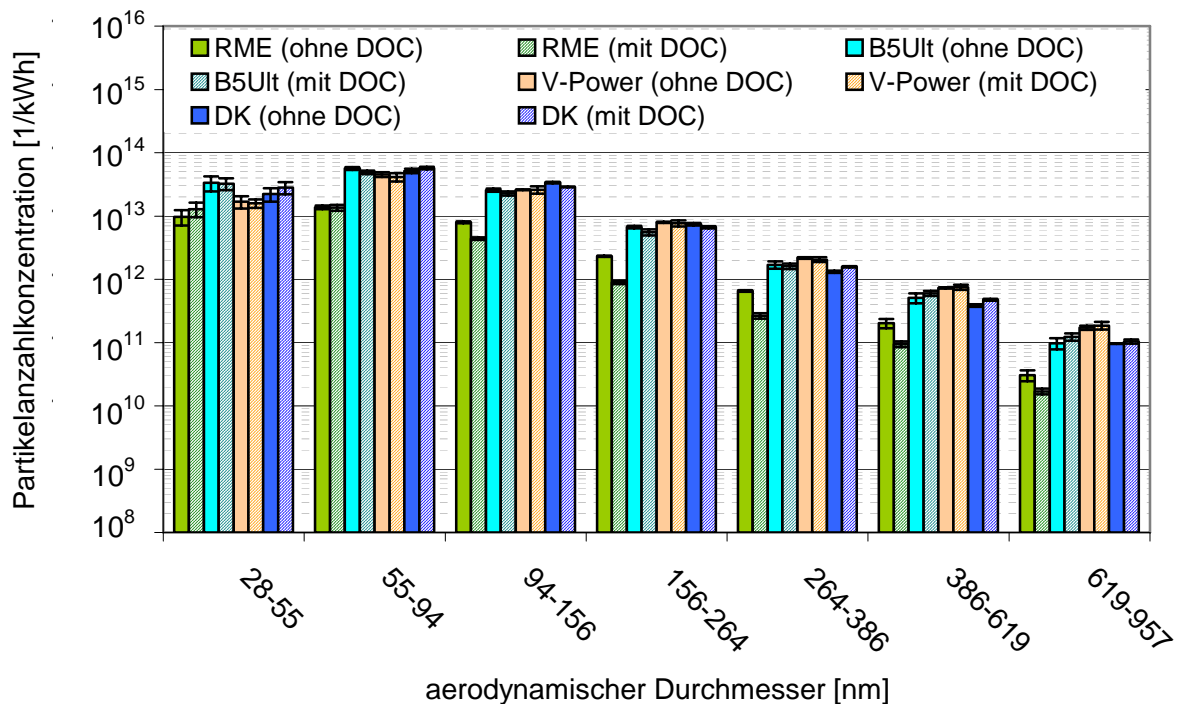


Abbildung 9-21: Partikelanzahlverteilung für die Messungen mit und ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test.

Figure 9-21: Particle size distribution for the measurements with and without oxidation catalyst; ESC test.

RME wies im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen die niedrigsten Emissionen sowohl mit als auch ohne Oxidationskatalysator auf. Die anderen drei Kraftstoffe zeigten über den gesamten Messbereich untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten. Bis zu einem Größenbereich von 156 bis 264 nm sind - mit Ausnahme des Größenbereichs von 28 bis 55 nm, in dem B5Ult leicht erhöhte Emissionen aufweist - kaum Unterschiede zwischen den Kraftstoffen V-Power, B5Ult und DK zu beobachten. Zu größeren Partikeln hin liegen die Emissionen der Kraftstoffe V-Power und B5Ult höher als die für DK. Ab dem Größenklassenbereich von 156 bis 264 nm wurden für V-Power im Vergleich zu den restlichen Kraftstoffen die höchsten Emissionen verzeichnet. B5Ult weist im gesamten Messbereich ähnliche Emissionen auf wie DK. Reduktionen bezüglich der Partikelemissionen werden zurzeit lediglich durch den biogenen Kraftstoff RME erreicht. Der Vergleich zwischen den Messungen mit und ohne Oxidationskatalysator zeigt, dass die Reduktion in der Partikelemission für RME auch an dem für den Betrieb mit fossilem Dieselkraftstoff ausgelegten Oxidationskatalysator erzielt wird. Allerdings ist an diesem Oxidationskatalysator keinerlei Reduktion für DK zu beobachten. Dieses Ergebnis korreliert mit den Messungen mit dem SMPS; hier wurde ebenfalls lediglich für RME ein deutlicher Einfluss des Oxidations-

katalysators festgestellt, während der Einfluss bei DK im Wesentlichen in dem Größenbereich bis ca. 50 nm ermittelt wurde, in dem der ELPI keine Messwerte liefert. Der hohe prozentualen Anteils der SOF an der Gesamtmasse, die Auswirkung der Temperatur während der Verdünnung und die Auswirkung des Oxidationskatalysators auf die Ergebnisse für die Messungen mit RME weisen darauf hin, dass die in früheren Studien (Munack und Krahl, 2005; Herbst et al., 2006; Krahl et al., 2006a; Ruschel et al., 2006) beobachteten ultrafeinen Partikel größtenteils auf die Emission unverbrannten Kraftstoffs zurückzuführen sind. Für die anderen untersuchten Kraftstoffe konnten keine starken Auswirkungen der Temperatur während der Verdünnung festgestellt werden. Eine hohe Anzahl an Partikeln im Nukleationsbereich wurde für diese Messungen mit dem SMPS im Gegensatz zu den Messungen mit RME nicht festgestellt, was darauf hinweist, dass es sich bei den emittierten Partikeln größtenteils um Partikel mit festem Rußkern handelt.

#### 9.2.4 Untersuchung der Morphologie von Partikeln

Untersuchungen wurden sowohl an Aluminiumfolien als auch an Glasfaserfiltern durchgeführt. Alle REM-Aufnahmen sind in Anhang A1.1 bis A 1.8 aufgeführt. Anfangs wurden Untersuchungen an Aluminiumfolien durchgeführt. In Abbildung 9-22 sind Partikel aus der Verbrennung von RME dargestellt. Die Partikel wurden auf der Impaktorstufe 6 (vgl. Tabelle 8-3) gesammelt und weisen Durchmesser im Partikelgrößenbereich von 386 bis 619 nm auf.

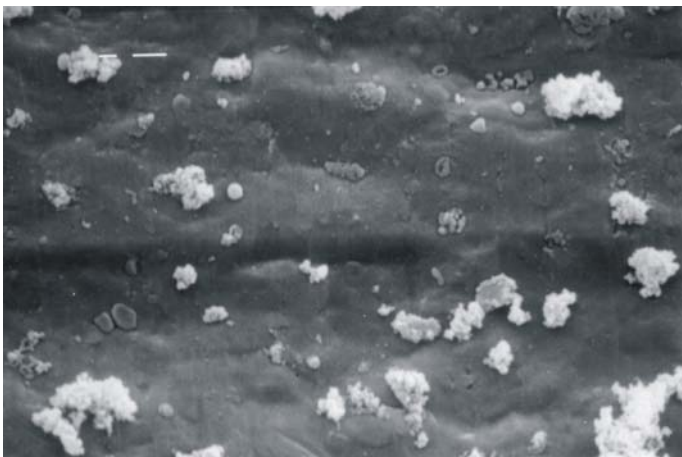


Abbildung 9-22: REM-Aufnahme; RME; BP10, Stufe 6, Vergrößerung 5000.

Figure 9-22: SEM photograph; RME; operation point 6; size class 6; enlargement 5000.

Probleme traten insbesondere auf den niedrigeren Impaktorstufen auf. Hier wurden wesentlich mehr Partikel impaktiert als auf den höheren Stufen (Abbildung 9-23).



Abbildung 9-23: REM-Aufnahme; RME; BP 10, Stufe 2, Vergrößerung 1500.

Figure 9-23: SEM photograph; RME; operating point 10; size class 2; enlargement 1500.

Dies führte zwangsläufig dazu, dass aufgrund der Überladung eine Unterscheidung einzelner Partikel nicht mehr möglich war. Durch Variation der Beladungszeit konnte dieses Problem gelöst werden. Als optimale Beladungszeit wurden für alle Proben fünf Minuten gewählt.

Der Nachteil der Impaktion auf Aluminiumfolien war, dass auf niedrigen Impaktorstufen Untersuchungen mit höheren Vergrößerungen nicht mehr möglich waren, da diese mit einer zunehmenden Unschärfe der Aufnahmen verbunden waren. Um diese Probleme zu umgehen, wurden die Impaktorstufen mit Glasfaserfiltern ausgestattet, da die Partikel sich räumlich verteilt an die einzelnen Fasern anlagern konnten und die Unschärfe nicht mehr auftrat. Abbildung 9-24 zeigt die REM-Aufnahme von DK im Betriebspunkt 5, Impaktorstufe 7 ohne Oxidationskatalysator.

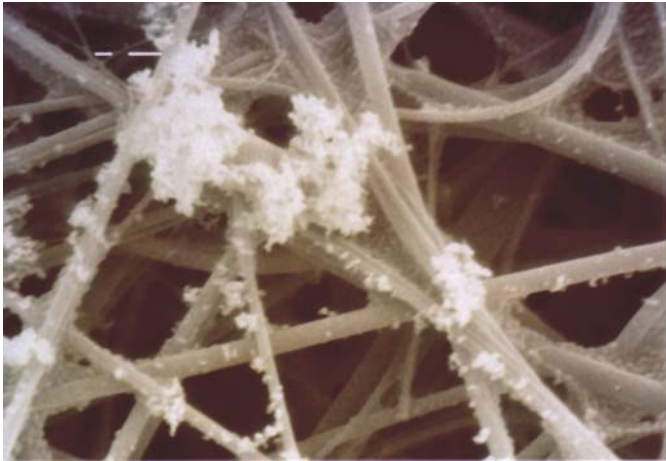


Abbildung 9-24: REM-Aufnahme; B5Ult; BP 5, Stufe 7, Vergrößerung 5000.

Figure 9-24: SEM photograph; B5Ult; operating point 5; size class 7; enlargement 5000.

Alle gemachten Aufnahmen führten zu gleichen Ergebnissen. Dabei waren die erhaltenen Aufnahmen unabhängig von dem verwendeten Kraftstoff, dem Abgasnachbehandlungssystem sowie dem angefahrenen Betriebspunkt. Unterschiede wurden lediglich im Erscheinungsbild der Partikel in Abhängigkeit von der Impaktorstufe festgestellt.

Die REM-Aufnahmen haben gezeigt, dass Partikel, die auf den Impaktorstufen von eins bis vier gesammelt wurden, stets eine kompakte, annähernd kugelförmige Struktur aufwiesen. In den Abbildungen 9-25 und 9-26 sind beispielhaft die REM-Aufnahmen für die Kraftstoffe B5Ult und DK dargestellt.

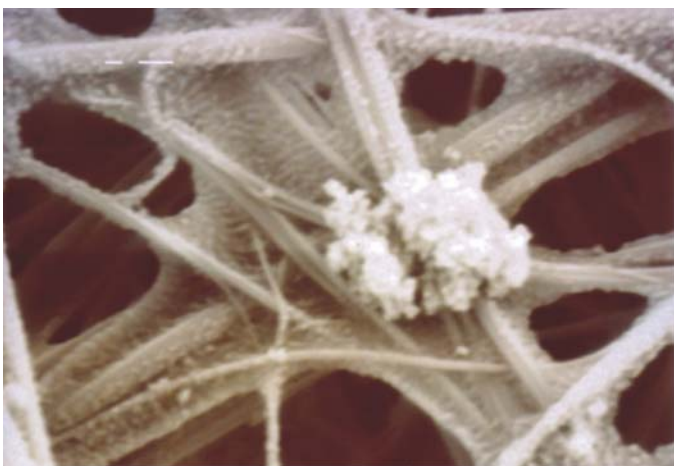


Abbildung 9-25: REM-Aufnahme; B5Ult; BP 10, Stufe 1, Vergrößerung 5000.

Figure 9-25: SEM photograph; B5Ult; operating point 10; size class 1; enlargement 5000.

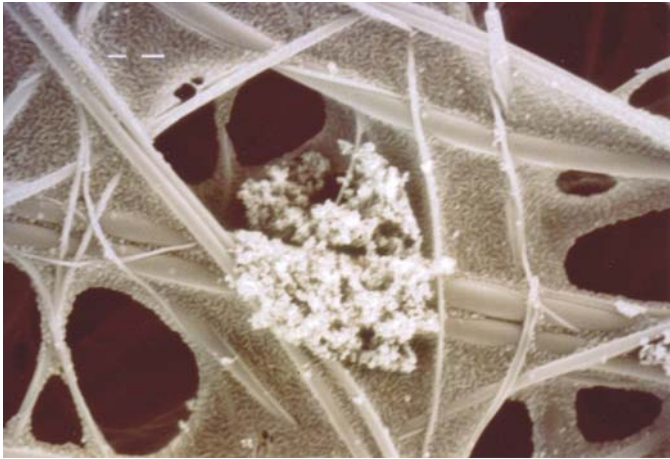


Abbildung 9-26: REM-Aufnahme; DK, BP 5, Stufe 1, Vergrößerung 3000.

Figure 9-26: SEM photograph; DF; operating point 5; size class 1; enlargement 3000.

Diese Erscheinungsformen wurden bereits von Klingenberg et al. (1994) mit einer sanfteren Probenahme - die eine Formveränderung der Partikel durch das Aufprallen der Partikel auf die Probenahme verhindern sollte - beobachtet. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass beim Aufprallen der Partikel auf die Filteroberfläche im Impaktor Verformungen stattfanden. Es war jedoch trotz dieser möglichen Formveränderung möglich, die Struktur der einzelnen Partikel, die sich entlang den Filterfasern abgeschieden haben, gut darzustellen.

Ab der Impaktorstufe 5 veränderte sich die Partikelstruktur. Die Partikel wiesen eine lockere Struktur auf, die viele Verzweigungen besitzt (Abbildung 9-27 und Abbildung 9-28).



Abbildung 9-27: REM-Aufnahme; B5Ult, BP 10, Stufe 6, Vergrößerung 3000.

Figure 9-27: SEM photograph; B5Ult; operating point 10; size class 6; enlargement 3000.





Abbildung 9-28: REM-Aufnahme; DK, BP 10, Stufe 7, Vergrößerung 3000.

Figure 9-28: SEM photograph; DF; operating point 10; size class 7; enlargement 3000.

Diese Aufnahmen werden auch von den Untersuchungen von Klingenberg et al. (1994) bestätigt. In diesen Untersuchungen wurden bizarre dreidimensionale Gebilde beobachtet, deren Segmente aus kettenförmigen Anordnungen von aneinander haftenden Einzelpartikeln gebildet werden.

Partikel mit einer kompakten kugelförmigen Oberfläche weisen eine große Oberfläche auf. Dadurch können an der Oberfläche viele Substanzen und Verbindungen transportiert werden, die dann bei Inhalation bestimmte Reaktionen, wie beispielsweise Entzündungsreaktionen hervorrufen können. Für die durch Partikel ausgelösten Wirkungen wird die chronische Entzündung, verursacht durch den Kontakt der Partikel mit der Zelloberfläche, als Ursache betrachtet (Wachter, 2006; Mangelsdorf et al., 1999). Eine kompakte Partikel mit einer kugelähnlichen Struktur ist somit besser in der Lage, in Kontakt mit der Zelloberfläche zu treten, als ein Partikel mit stark verzweigter, lockerer Struktur. Die Verwendung eines Oxidationskatalysators bewirkte keinerlei Veränderungen in der Partikelform bzw. Struktur der Partikel (Abbildung 9-29 und 9-30).

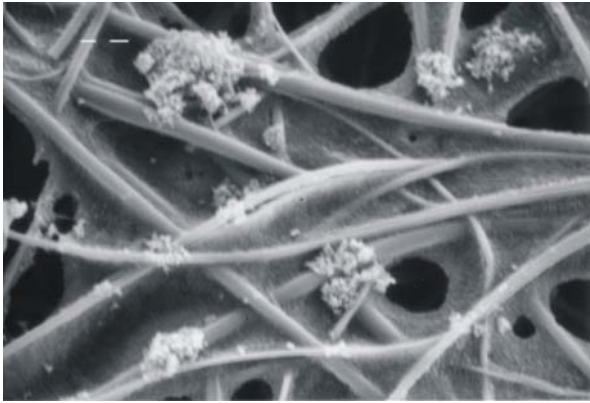


Abbildung 9-29: REM-Aufnahme; DK, BP 1, Stufe 4, Vergrößerung 3000, mit Oxidationskatalysator.

Figure 9-29: SEM photograph; DF; operating point 1; size class 4; enlargement 3000; with oxidation catalyst.

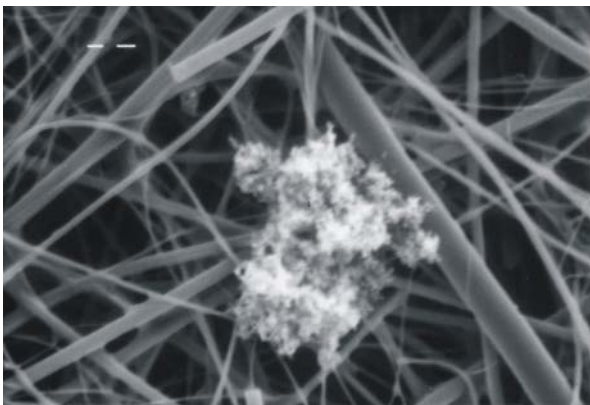


Abbildung 9-30: REM-Aufnahme; DK, BP 1, Stufe 7, Vergrößerung 3000, mit Oxidationskatalysator.

Figure 9-30: SEM photograph; DF; operating point 1; size class 7; enlargement 3000; with oxidation catalyst.

Diese Ergebnisse können darauf zurückgeführt werden, dass organische Substanzen, die auf der Oberfläche der Partikel angelagert sein können, im REM nicht dargestellt werden können. Durch den Oxidationskatalysator werden organische Substanzen, die an den Partikeln angelagert sind, vermindert. Daher waren keine Unterschiede in den Aufnahmen mit und ohne Oxidationskatalysator zu erkennen.

Obwohl Strukturänderungen in Folge des Aufpralls von Partikeln auf den Impaktorstufen nicht ausgeschlossen werden können, ist davon auszugehen, dass die durchgeführten REM-Aufnahmen ein gutes Abbild der Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung geliefert haben. Dies wird auch durch die Untersuchungen von Klingenberg et al. (1994) gestützt, die zu ähnlichen Ergebnissen mit einer sanfteren Probenahme - die diese Strukturänderungen verhindern sollte - gelangt waren.



## 9.2.5 Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Im Vergleich zu DK, V-Power und B5Ult war die Gesamtmasse der emittierten Partikel bei RME signifikant niedriger. Die nicht lösliche Fraktion war für RME im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen wesentlich niedriger. Dieses Emissionsverhalten wurde bereits in den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung beobachtet (Kapitel 9.2.1). Außer bei RME reduzierte der Oxidationskatalysator die Gesamtmasse an Partikulat nicht signifikant. Bei V-Power und B5Ult zeigte sich sogar ein Anstieg. Bei allen Kraftstoffen führte der Oxidationskatalysator zu einem Anstieg des unlöslichen Anteils der Masse an Partikulat (Abbildung 9-31).

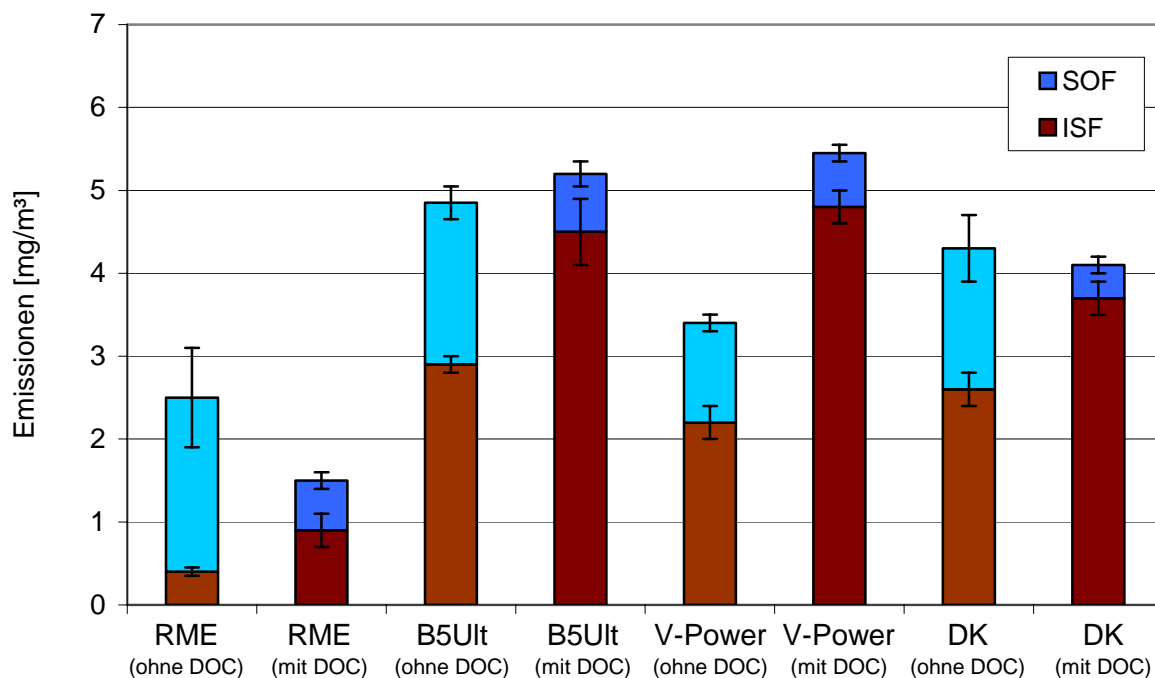


Abbildung 9-31: Einfluss der Kraftstoffe und des Oxidationskatalysators auf die PM-Emission des Motors.

Figure 9-31: Influence of the different fuels and of the oxidation catalyst on the PM emissions of the engine.

Der Anstieg der unlöslichen Fraktion konnte in den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung auf einen Anstieg der Nitratkonzentration zurückgeführt werden.

Das Niveau der Mutationen ohne metabolische Aktivierung (TA98-S9) lag bei allen Kraftstoffen im Vergleich zu früheren Untersuchungen an älteren Motoren schon ohne Oxidationskatalysator deutlich niedriger (Bünger et al., 1998; Bünger et al., 2000a; Bünger et al., 2000b; Krahl et al., 2003a; Krahl et al., 2003b; Bünger et al., 2006).

Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurde die Zahl der Mutationen bei allen Kraftstoffen nochmals signifikant abgesenkt. (Abbildung 9-32).

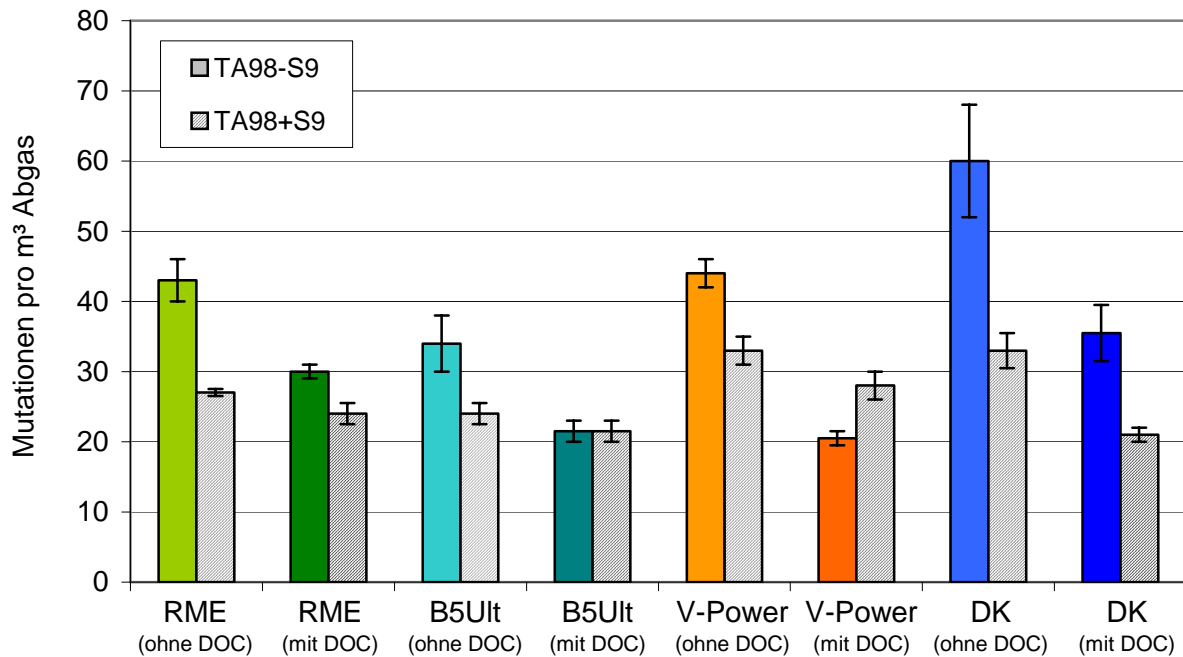
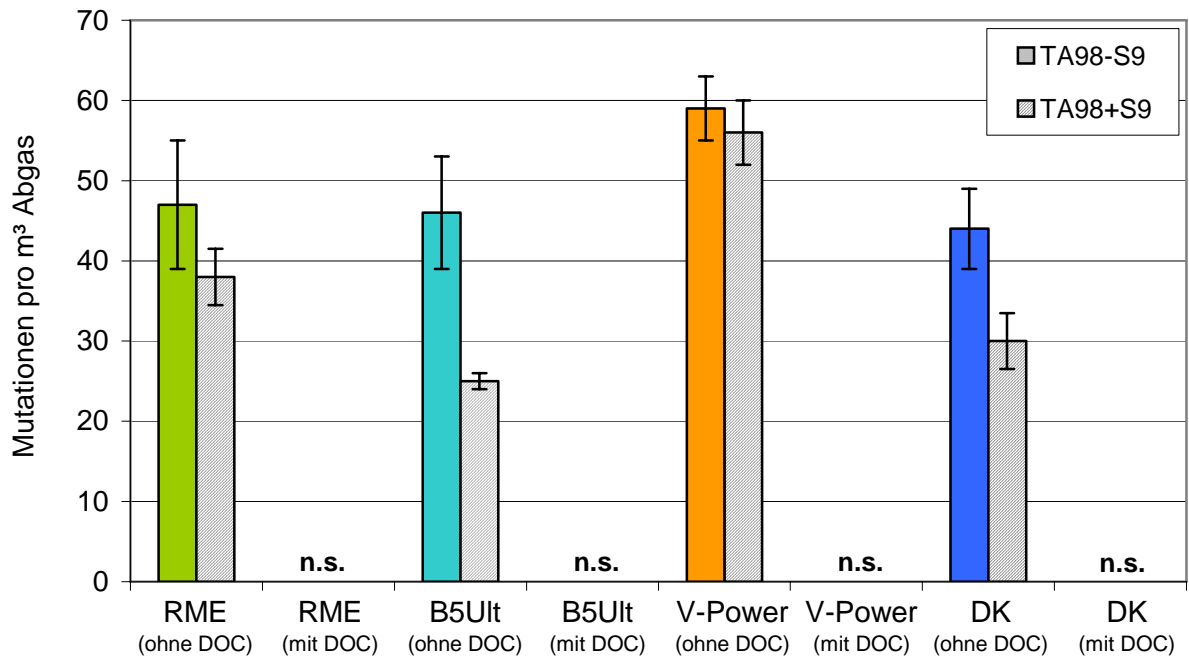


Abbildung 9-32: Einfluss von Kraftstoffen und Oxidationskatalysator auf die Mutagenität der Partikelextrakte.

Figure 9-32: Influence of the different fuels and of the oxidation catalyst on the mutagenicity of the particle extracts.

Auch nach metabolischer Aktivierung (TA98+S9) zeigte sich ein relativ geringer Einfluss der Kraftstoffe auf die Mutagenität der DME. Der Oxidationskatalysator hatte eine weitere Reduktion der Mutationen zur Folge.

Bei den Untersuchungen der Kondensate war eine sehr effektive Reduktion der mutagenen Potenz der gasförmigen Abgase auffällig. Bei Einsatz des Oxidationskatalysators war kein signifikanter Anstieg der spontanen Mutationsfrequenz mehr zu beobachten (Abbildung 9-33).



n.s. nicht signifikanter Anstieg der Mutationen

Abbildung 9-33: Einfluss von Kraftstoffen und Oxidationskatalysator auf die Mutagenität der Kondensate.

Figure 9-33: Influence of the different fuels and the oxidation catalyst on the mutagenicity of the condensates.

Dies traf auch auf die Tests mit metabolischer Aktivierung zu (Abbildung 9-35).

Die teilweise inkonsistenten Ergebnisse der Partikelmassenbestimmung bedürfen weiterer Untersuchungen, die über das Projekt hinaus geführt werden sollen. Das Niveau der Mutagenität war insgesamt niedrig. Durch den Oxidationskatalysator wurde die Zahl der Mutationen weiter abgesenkt. Besonders effektiv war diese Absenkung der Mutagenität bei den Kondensaten der Gasphase. Dies kann damit begründet werden, dass die Mutagene (PAK und nPAK) in der Gasphase einer Oxidation durch die katalytische Oberfläche leichter zugänglich sind als die partikelgebundenen Mutagene (Tanaka et al., 2005; Katare et al., 2007; Vaaraslahti et al., 2006). Auffällige Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen waren nicht festzustellen.

## 10 Literatur

- Alander, T.J.A., Leskinen, A.P., Raunemaa, M.T., Rantanen, L. (2004). Characterization of diesel particles: effects of fuel reformulation, exhaust aftertreatment, and engine operation on particle carbon composition and volatility. *Environmental Science and Technology* 38 (9), 2707-2714
- Amato, G.D., Liccardi, G., Amato, M.D., Cazzola, M. (2002). Outdoor air pollution, climatic changes and allergic bronchial asthma. *European Respiratory Journal* 20, 763-776
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Method for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. *Mutation Research* 31, 347 – 364
- Amtsblatt der Europäischen Union, L123, 42, Brüssel 2003.
- Armas, O., Ballester, R., Gómez, A. (2001) Morphological analysis of particulate matter emitted by a diesel engine using digital image analysis algorithms and scanning mobility particle sizer. SAE-Technical Paper Series 2001-01-3618
- Aufdenblatten, S., Schänzlin, K., Bertola, A., Mohr, M., Przybilla, K., Lutz, T. (2002). Charakterisierung der Partikelemission von modernen Verbrennungsmotoren. *MTZ* 11, 962-974
- van Basshuysen R und Schäfer F (2000) Shell Lexikon : Verbrennungsmotor. Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, MTZ Heft 9, Folge 60
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2002). Handbuch Verbrennungsmotor Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. 2. Auflage, ATZ/MTZ Fachbuch, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- van Basshuysen R., Schäfer F. (2004). Lexikon Motorentechnik. 1. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- Baumbach, G. (1993). Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Bechmann, O., Carli, S., Engeler, W., Garbe, T., Lach, G., Ryan, L., Schindler, K.-P. (2006). Partikelemission und -messung aus Sicht des Anwenders: Heute und Morgen. [online] <http://www.oica.net/htdocs/WWH/Particulates/Annex%205-6%20VW.pdf>. [download am 19.12.2006]
- 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
- 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* 74, 490 - 498
- Bünger, J., Krahl, J., Stein, H., Müller, M. (2003). Partikelemissionen und Mutagenität von herkömmlichem Dieselmotorkraftstoff, schwedischem Dieselmotorkraftstoff MK1 und Biodiesel. *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft* 239, 115-120
- Bünger, J., Krahl, 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
- BUWAL-Bericht (2000). Partikelaustritt von benzinbetriebenen Personenkraftwagen – Untersuchungen zur Partikelanzahl und -masse sowie den Messverfahren.
- Cartellieri, W., Tritthart, P. (1985). Particulate Analysis of Light Duty Diesel Engines (IDI & DI) With Particular Reference of the Lube Oil Particulate Fraction. SAE Paper 840418.
- 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., 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
- Code of Federal Regulations. Title 40: Protection of Environment; Chapter I: Environmental Protection Agency, Part 86: "Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines: Certification and Test Procedures." Federal Register, US Government Printing Office.
- 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
- Dekati Ltd. (2001). ELPI – User Manual. Version 3.13, Dekati Ltd, Tampere
- Dekati Ltd. (2002). Technical Brochures ELPI – Electronical Low Pressure Impactor. Tampere
- Deutz (2002). Partikelextraktion zur Bestimmung der differenzierten Partikelzusammensetzung. Deutz AG, Köln
- 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

- Dockery, D.W., Pope, C.A. III (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu Rev Public Health* 15, 107 - 132
- Durán, A., Carmona, M., Ballesteros, R. (2003a). Competitive diesel engine emissions of sulphur and nitrogen species. *Chemosphere*, 52, 1819-1823.
- Durán, A., Carmona, M., Monteagudo, J. M., Hernández, J. J. (2003b). An easy correlation to determine soluble and insoluble fractions in diesel particulate matter. *Fuel*, 82, 2173-2178.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2002). Health assessment document for diesel engine exhaust. Prepared by the National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, for the Office of Transportation and Air Quality; EPA/600/8-90/057F.  
Zu finden unter <[www.epa.gov/ncea](http://www.epa.gov/ncea)>, [zitiert am 19.12.2006].
- Fiertz, 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.
- Flegler, S.N., Heckman, J.W., Klomparens K.L. (1995). *Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen.* Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Franke, H.U. (2002). Dreidimensionale Erfassung und Charakterisierung von Dieselpartikeln. Dissertation, Universität Magdeburg
- Frey, J.W., Corn, M. (1967). Diesel exhaust particulates. *Nature* 216, 615-616
- Friedl, H. (1991). Katalytische Nachbehandlung von Dieselmotorenabgas unter besonderer Betrachtung der Partikel- und Schwefelemissionen. *VDI Fortschrittsberichte, Reihe 12, Verkehrstechnik, Fahrzeugtechnik, Nr. 162*
- GRPE Particle Measurement Programme (PMP). 46th GRPE. 19.-23. Mai 2003. Agenda item 2. zu finden unter <<http://www.unece.org>> [zitiert am 20.03.2006]
- GSF (2005). Zusammenspiel und Abwehr - Partikel auf ihrem Weg durch den Körper. Zu finden unter <[http://www.gsf.de/neu/Aktuelles/Zeitschriften/Aerosole/25-28\\_web.pdf](http://www.gsf.de/neu/Aktuelles/Zeitschriften/Aerosole/25-28_web.pdf)> [zitiert am 17.03.2005]
- Harayama, N., Niimura, K., Watanabe, Y. (1992). Effects of sulfate adsorption on performance of diesel oxidation catalysts. SAE paper 920852
- 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
- Herbst, L., Kaufmann, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Krahl, J., Bünger, J., Munack, A. (2006). Comparison of Shell middle distillate, premium Diesel fuel and fossil Diesel fuel with rapeseed oil methyl ester. Abschlussbericht
- Hinds, W.C. (1989). *Aerosol technology - properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley Interscience, New York, John Wiley & Sons
- Hofmann, U., Reinhardt, P., Evtimova, M. (2006). Untersuchungen zum Einsatz eines Partikelfiltersystems beim Betrieb eines Dieselmotors mit Rapsmethylester und Rapsöl. *Chemie Ingenieur Technik*, 78 (6), 709-714
- Huisingh, J., Bradow, R., Jungers, R., Claxton, L., Zweidinger, R., Tejada, S., Bumgarner, J., Duffield, F., Waters, M. (1978). Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions, in: *Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures*. Plenum Press, New York, 382 – 418
- Jacob, E., Rothe, D., Schlögl, R., Su, S., Müller, J.-O., Nießner, R., Messerer, A., Pöschl, U., Müllen, K., Simpson, C., Tomovic, Z. (2003). Dieselruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik. 24. Internationales Wiener Motorensymposium. zu finden unter <<http://w3.rz-berlin.mpg.de/ac/pdf/wienMAN2003.pdf>>, [zitiert am 19.12.2006].
- Kandylas, I.P., Haralampous, O.A., Koltsakis, G.C. (2002). Diesel soot oxidation with NO<sub>2</sub>: engine experiments and simulations. *Industrial and engineering chemistry research* 41, 4372-5384
- Katare, S.R., Patterson, J.E., Laing, P.M. (2007). Diesel aftertreatment modelling: A systems approach to NO<sub>x</sub> control. *Industrial and engineering chemistry research* 46, 2445-2454
- Khalek, I.A., Kittelson, D.B., Graskow, B.R., Brear, F., Wei, Q. (1998). Diesel exhaust particle size: Measurement, issues and trends. SAE paper 980525, 133-145
- Khalek, I.A., Kittelson, D., Brear, F. (1999). The influence of dilution conditions on diesel exhaust particle size distribution measurements. SAE paper 1999-01-1142
- Khalek, I.A., Kittelson, D., Brear, F. (2000). Nanoparticle growth during dilution and cooling of diesel exhaust: experimental investigation and theoretical assessment. SAE paper 2000-01-0515
- Kittelson, D.B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol. Sci.*, 29, 575-588.
- Klingenberg, H., Lies, K.-H., Winneke, H. (1992). Dieselabgas - Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. VDI-Fortschrittberichte Reihe 12, Nr. 172, 1 - 21, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Klingenberg, H., Witzhausen, K., Franke, H.U. (1994). Analyse und Bewertung des physikalischen Prozesses der Wandlung von Dieselpartikeln längs des Abgas-

stranges. Abschlussbericht

- Kolar, J. (1990). Stickstoffoxide und Luftreinhaltung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- 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. *Fresenius Environmental Bulletin* 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. *SAE 2003 Transactions, Journal of Fuels and Lubricants* 112, Warrendale, PA, USA, 2447-2455
- Krahl, J., Munack, A., Capan, E., Herbst, L., Kaufmann, A., Schröder, O., Stein, H. (2004). Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf limitierte und nichtlimitierte Emissionen. *VDI Berichte* 1852, 381-392
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Herbst, L., Kaufmann, A., Bünger, J. (2005). The Influence of fuel design on the exhaust gas emissions and health effects. *SAE paper* 2005-01-3772
- Krahl, J., Munack, A., Bünger, J., Herbst, L., Kaufmann, A., Ruschel, Y., Grope, N., Schröder, O. (2006a). Emissions from a heavy duty Diesel engine: gaseous compounds, particles and related health effects. *VDI-Berichte* 1958: 745-746
- Krahl, J., Munack, A., Grope, N., Schröder, O., Ruschel, Y., Bünger, J., Hofmann, L., Schwarz, S. (2006b). Gasförmige und partikuläre Emissionen sowie Umweltwirkungen von Nutzfahrzeugen im Betrieb mit Alternativkraftstoffen der ersten und zweiten Generation. *VDI-Berichte* 1975, 363-377
- Lapuerta, M., Armas, O., Gómez, A. (2003) Diesel particle size distribution estimation from digital image analysis. *Aerosol Science and Technology* 37:369-381
- Lee, K.O., Zhu, J., Ciatti, S., Yozgatligil, A., Choi, M.Y. (2003) Sizes, graphitic structures and fractal geometry of light-duty diesel engine particulates. *SAE-Technical Paper Series* 2003-01-3169
- Lenz, H.P., Pucher, E., Kohoutek, P., Rennenberg, H., Hahn, J., Elstner, E.F., Hipfels, S. (1993). Emissionen, Immissionen und Wirkungen von Abgaskomponenten. *VDI-Fortschrittbericht, 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
- MAK-Liste (2004) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 40: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- MAK- und BAT-Werte-Liste (2000). Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim
- Mangelsdorf, I., Aufderheide, M., Boehncke, A., Melber, C., Rosner, G., Höpfner, U., Borken, J., Patyk, A., Pott, F., Roller, M., Schneider, K., Voß, J.U. (1999). Durchführung eines Risikovergleichs zwischen Dieselmotoremissionen und Ottomotoremissionen hinsichtlich ihrer kanzerogenen und nicht-kanzerogenen Wirkungen. *Berichte des Umweltbundesamtes* 2/99, Erich Schmidt Verlag, Ber-



lin

- Marhold, H. (2003). Feinstaubproblematik in Linz. Grüne Reihe, Bericht Nr. 1/2003, Amt für Umwelt und Naturschutz, Linz
- Maricq, M.M., Chase, R.E., Xu, N., Laing, P.M. (2002). The effects of the catalytic converter and fuel sulfur level on motor vehicle particulate matter emissions: Light duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 36 (2), 283-289
- 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
- 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
- McAughy (2002). Particle Measurement Programme (PMP): Final Report of Phase 1 of Module 1: Literature Review
- Mayer, A. (1998). Emission factors for fine dust from road traffic. 2. ETH-Workshop on Nanoparticle Measurement
- Mayer, A. (2001). Particles. Zu finden unter <<http://www.akpf.org>> [zitiert am 18.05.2006]
- Metz, N., Resch, G., Schönberger, K., Steinparzer, F. (2000). Größenverteilung und Charakterisierung der Partikel moderner Dieselmotoren. *MTZ* 61, 24-30
- Montajir, R.M., Kawai, T., Goto, Y., Odaka, M. (2006). Potential of thermal conditioning of exhaust gas for stable diesel nano-particle measurement. Zu finden unter <<http://www.ntsels.go.jp>> [zitiert am 22.03.2006]
- Motorlexikon (2007) zu finden unter <<http://www.motorlexikon.de>> [zitiert am 25.03.2007].
- 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
- Munack, A., Krahl, J. (2005). Beitrag von Biokraftstoffen zur Feinstaubemission im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff. *Kraftstoffe der Zukunft* 2005
- Munack, A., Krahl, J., Bünger, J., Herbst, L., Kaufmann, A., Ruschel, Y., Schröder, O. (2005). Vergleich von SHELL Mittel-Destillat, Premium-Dieselmotorkraftstoff und fossilem Dieselkraftstoff mit Rapsölmethylester. Abschlussbericht.
- Muscat, J.E. (1996). Carcinogenic effects of diesel emissions and lung cancer: the epidemiologic evidence is not causal. *J Clin Epidemiol* 49, 891-892

- Nasri, N.S., Jones, J.M., Dupont, V.A., Williams, A. (1998). A comprehensive study of sulfur poisoning and regeneration of precious-metal catalysts. *Energy and Fuel* 12, 1130-1134
- Nikula, K.J., Snipes, M.B., Barr, E.B., Griffith, W.C., Henderson, R.F., Mauderly, J.L. (1995). Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in F344 rats. *Fundam Appl Toxicol* 25, 80 - 94
- Nold, A., Bochmann, F. (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 59, 289 - 298
- Oberdörster, G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int Arch Occup Environ Health* 74, 1 – 8
- Ohe, T. (1984). Mutagenicity of photochemical reaction products of polycyclic aromatic hydrocarbons with nitrite. *Sci Total Environ* 39, 161 - 175
- OICA (2003). Industry comments on proposed particulate measurement techniques. OICA contribution to PMP, Part 1: Synthesis Report
- 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
- Peters, A., Schulz, H., Kreyling, W.G., Wichmann, H.E. (1998). Staub und Staubinhaltsstoffe/Feine und ultrafeine Partikel. in Wichmann, Schlipkötter, Fülgraff: *Handbuch Umweltmedizin*, 14. Erg.Lfg ecomed München
- 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
- 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
- Riedel, E. (1999). *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 7. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Vaaraslahti, K., Keskinen, J., Pirjola, L., Lappi, M. (2006). Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in diesel exhaust: Laboratory and on-road study. *Atmospheric Environment* 40, 2893-2901

- Rosenkranz, H.S., Mermelstein, R. (1983). Mutagenicity and genotoxicity of nitroarenes. All nitro-containing chemicals were not created equal. *Mutat Res* 114, 217 - 267
- 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
- Ruschel, Y., Schwarz, S., Bünger, J., Krahl, J., Munack, A. (2006). Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht
- 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
- Schmidt, H. (1989). Reduzierung der Kohlenwasserstoff-Rohemissionen eines Ottomotors beim Kaltstart und bei der instationären Kaltabfahrt. Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig
- Schröder, O., Krahl, J., Munack, A., Bünger, J. (1999). Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE paper 1999-01-3561
- 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. (2000). Daily deaths are associated with combustion particles rather than SO<sub>2</sub> in Philadelphia. *Occup Environ Med* 57, 692 - 697
- Schwartz, J., Neas, L.M. (2000). Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology* 11, 6 – 10
- Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K. Godden, D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345 (8943), 176 – 178
- Sharp, C.A. Exhaust Emissions and Performance of Diesel Engines with Biodiesel Fuel. Southwest Research Institute. Zu finden unter <<http://www.biodiesel.org>> [zitiert am 19.12.2006].
- Shell, V-Power Diesel als zweite Dieselqualität. Produktinformation, zu finden unter <<http://www.shell.com>> [zitiert am 19.12.2006].
- Shell-Lexikon (2000).
- 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
- Stappen, H.-J. V-Power Diesel und Co. im Test. *Auto Motor und Sport*, zu finden unter <[www.auto-motor-und-sport.de](http://www.auto-motor-und-sport.de)> [zitiert am 26.09.2006].
- 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. SAE paper 820776
- Tanaka, Y., Hihara, T., Nagata, M., Azuma, N., Ueno, A. (2005). Modeling of diesel oxidation catalyst. *Industrial and engineering chemistry research* 44, 8205-8212
- Tobias, H.J., Beving, D.E., Ziemann, P.J., Sakurai, H., Zuk, M., McMurry P.H., Zarling, D., Waytulonis, R., Kittelson, D.B. (2001). Chemical Analysis of diesel engine nanoparticles using a Nano-DMA / Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. *Environmental Science and Technology* 35, 2233-2243
- TRGS 900 Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe.
- Tschöke, H., Franke, H.U. (2000) Morphologische Struktur von Partikeln in Abhängigkeit verschiedener Dieselkraftstoffe. In: Tagungsband zum Forum Partikelemissionen 2000 am 20. September 2000 in Darmstadt-Kranichstein. AVL Deutschland GmbH, 35-48
- Tschöke, H., Franke, H.U. (2002) Rußpartikeluntersuchungen im Zusammenhang mit der Regeneration von Partikelfiltern. In: Tagungsband zum Forum Partikelemissionen 2002 am 24. und 25. September 2002 in Nürnberg. AVL Deutschland GmbH, 230-241
- Umweltbundesamt (2005a). Der Beitrag der Lkw-Maut zu einer nachhaltigen Mobilität. Positionspapier des Umweltbundesamtes zur Novellierung der EU-Wegekostenrichtlinie. Berlin
- Umweltbundesamt (2005b). Hintergrundpapier zum Thema Staub/Feinstaub (PM). Zu finden unter <[www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)> [zitiert am 30.05.2007]
- Umweltbundesamt (2007). Presseinformation des Umweltbundesamt vom 26.01.2007. Zu finden unter <[www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)> [zitiert am 30.05.2007]
- Vaaraslahti, K., Ristimäki, J., Virtanen, A., Keskinen, J., Giechaskiel, B., Solla, A. (2006). Effect of oxidation catalysts on diesel soot particles. *Environmental Science and Technology* 40, 4776-4781
- Villani, K., Vermandel, W., Smets, K., Liang, D., Tendeloo, G., Martens, J.A. (2006). Platinum particle size and support effects in NO<sub>x</sub> mediated carbon oxidation over platinum catalysts. *Environmental Science and Technology* 40, 2727-2733
- Vogt, R., Scheer, V., Casati, R., Benter, T. (2003). On-road measurement of particle emission in the exhaust plume of a diesel passenger car. *Environmental Science and Technology* 37 (18), 4070-4076
- Voshaar, T.H., Heyder, J., Köhler, D., Krug, N., Nowak, D., Scheuch, G., Schulz, H., Witt, C. (2005). Partikuläre Luftverunreinigung und ihre Folgen für die menschliche Gesundheit Stellungnahme der deutschen Gesellschaft für Pneumologie (DGP) zur aktuellen Feinstaub-Diskussion. *Pneumologie* 07, 470-476
- Wachter, F., Cartellieri, W.P. (1987). Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei

- LKW-Dieselmotoren. 8. Int. Wiener Motorensymposium 1987, VDI-Bericht 86, 206 - 239, VDI-Verlag Düsseldorf
- Wachter, F. (2006). Die Umweltrelevanz des Dieselmotors. Vorlesungsskript der TU Graz.
- Wall, J.C., Hoekman, J.C. (1984). Fuel composition effects on heavy-duty diesel particulate emissions. SAE Paper 841364, 197-238.
- 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
- Wedekind, B., Andersson, J., Hall, D., Stradling, R., Barnes, C., Wilson, G. (2000). DETR/SMMT/CONCAWE particle research program: Heavy-duty results. SAE paper 2000-01-2851
- Wichmann, H.E., Peters, A. (2000). Epidemiological evidence of ultrafine particle exposure. *Philosophic Transactions of the Royal Society London A* 358, 2751-2769
- Wichmann, H.E. (2003). Abschätzung positiver gesundheitlicher Auswirkungen durch den Einsatz von Partikelfiltern bei Dieselfahrzeugen in Deutschland. Zu finden unter <[www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)> [zitiert am 30.05.2007]
- 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
- Zelenka, P., Ostgathe, K., Lox, E. (1990). Reduction of diesel exhaust emissions by using oxidation catalysts. SAE paper 902111
- Zikordse, G., Hofmann, U. (2006). Konzepte und Strategien zur Lösung der Schadstoffproblematik sowie Hinweise zur Verwendung von Biodiesel. *Tiefbau* 12, 696-701

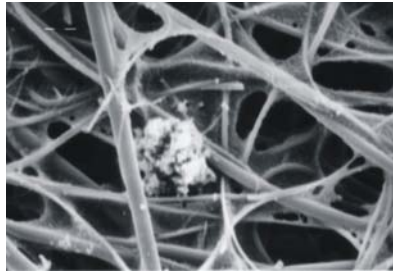
# A Anhang

## A.1 REM-Aufnahmen

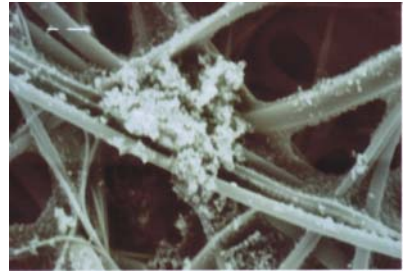
### A.1.1 RME (ohne Oxidationskatalysator)



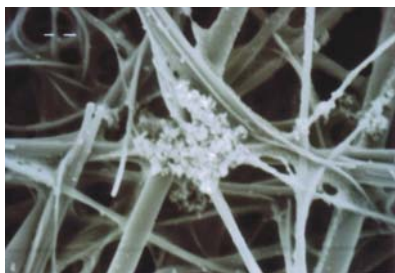
Impaktorstufe 1; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 4; BP 1 (5000)



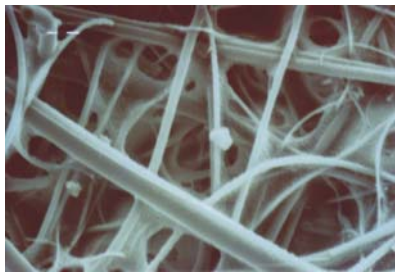
Impaktorstufe 5; BP 1 (3000)



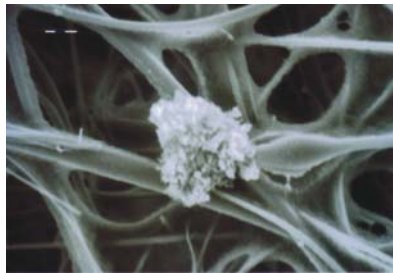
Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



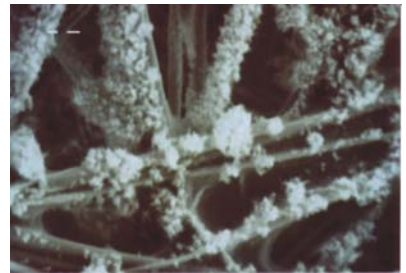
Impaktorstufe 1; BP 5 (5000)



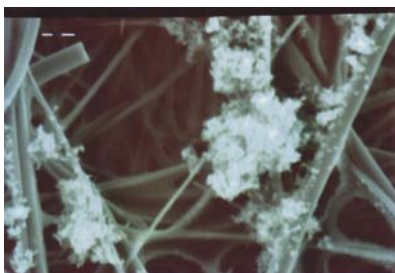
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



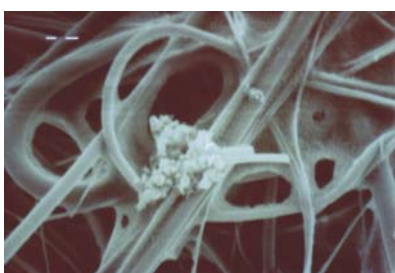
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 7; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 1; BP 10 (3000)

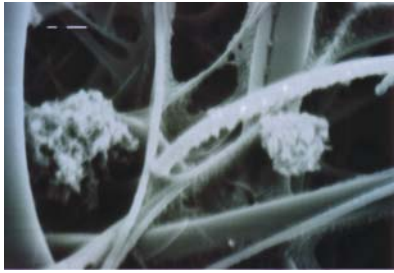


Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)

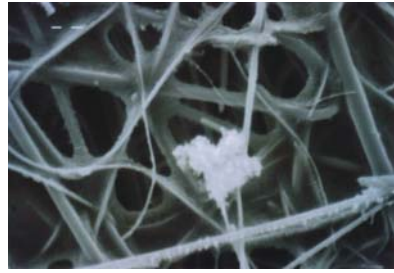


Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)

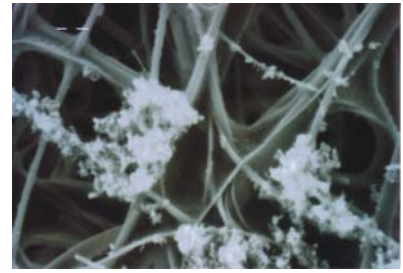




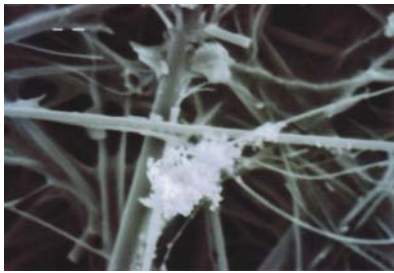
Impaktorstufe 4; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

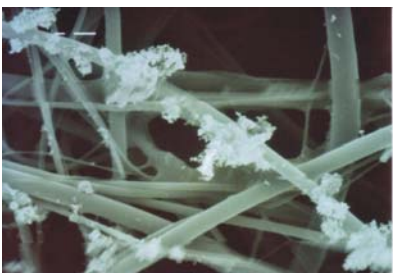


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

### A.1.2 RME (mit Oxidationskatalysator)



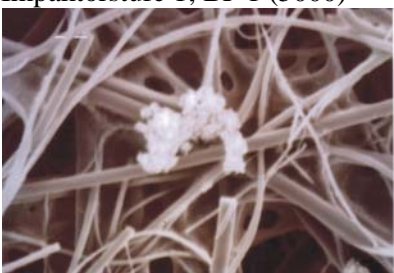
Impaktorstufe 1; BP 1 (5000)



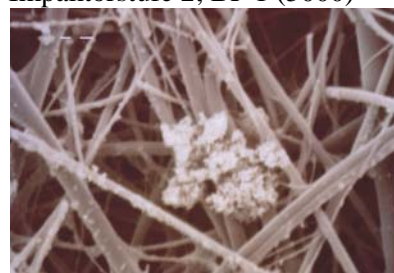
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



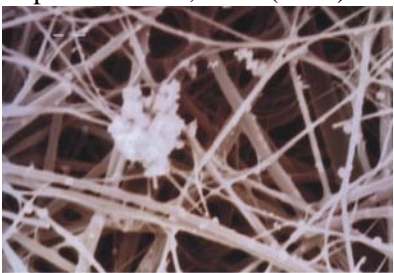
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



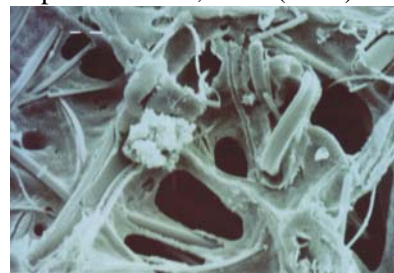
Impaktorstufe 5; BP 1 (3000)



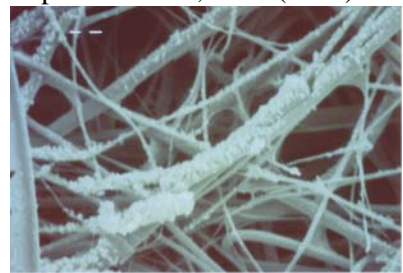
Impaktorstufe 6; BP 1 (3000)



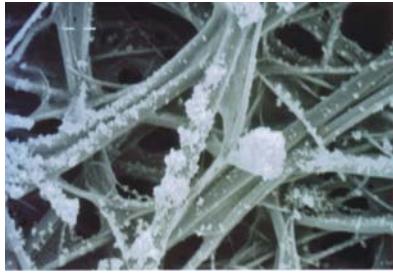
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



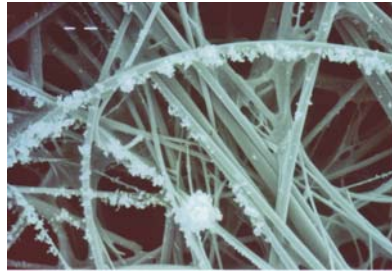
Impaktorstufe 1; BP 5 (3000)



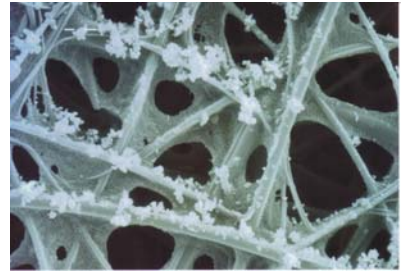
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



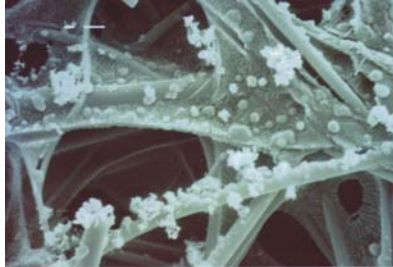
Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



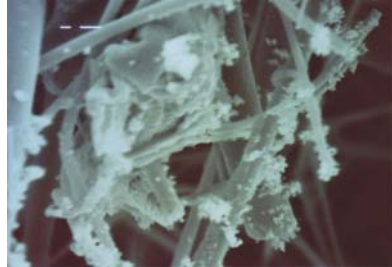
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



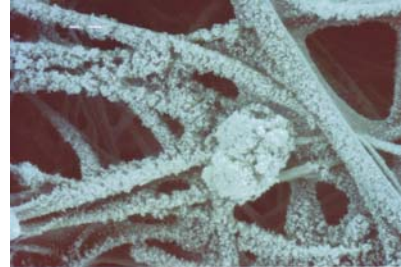
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



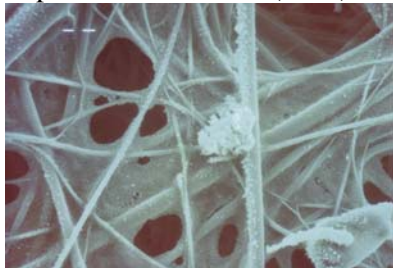
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



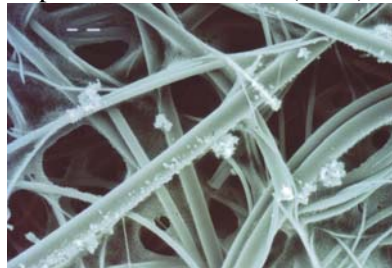
Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)



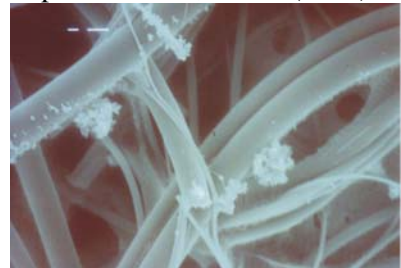
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



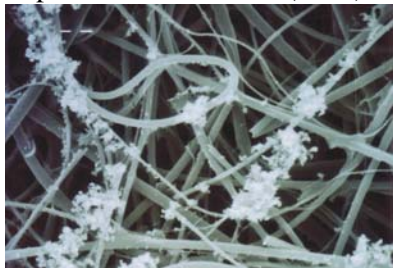
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



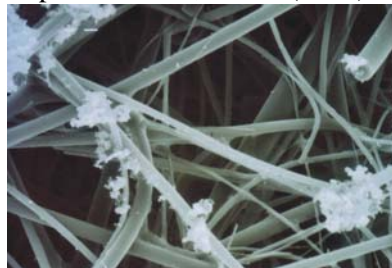
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (5000)



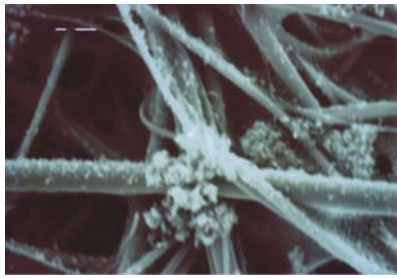
Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)



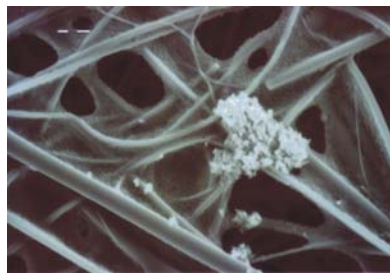
Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)



### A.1.3 Aral Ultimate Diesel mit 5% RME-Anteil (ohne Oxidationskatalysator)



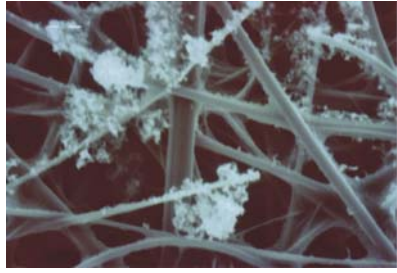
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



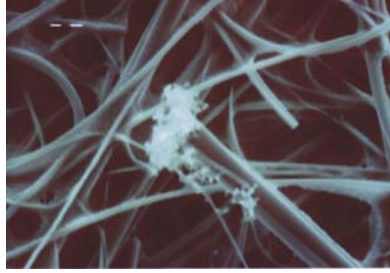
Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



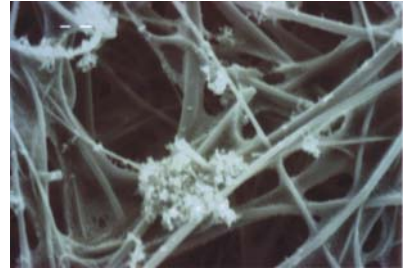
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 5; BP1 (3000)



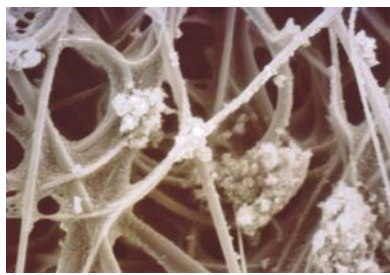
Impaktorstufe 6; BP 1 (3000)



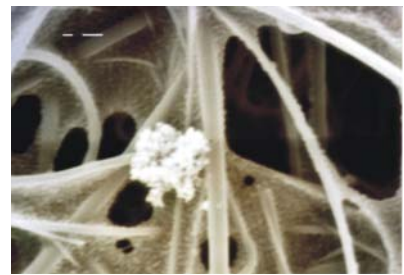
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



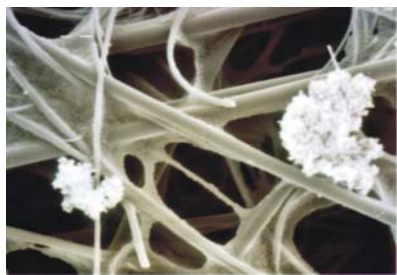
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



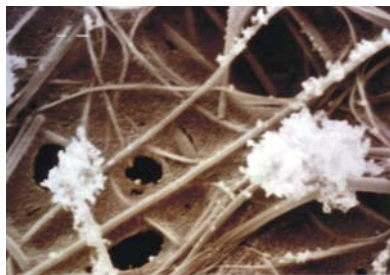
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 4; BP 5 (5000)



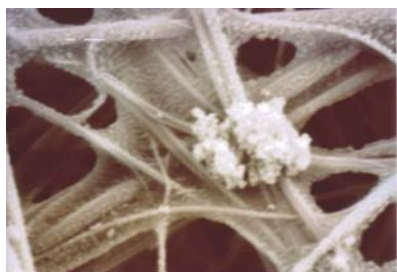
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



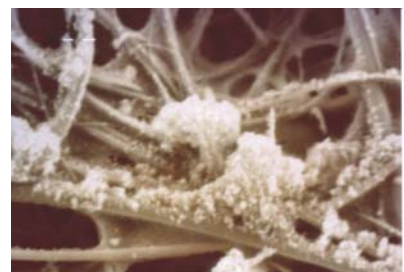
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)

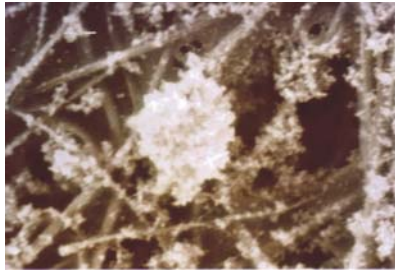


Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)





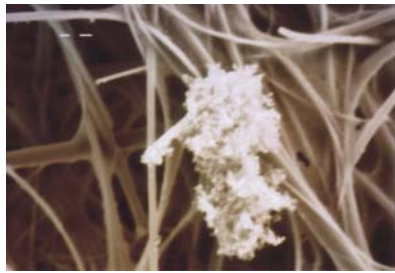
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

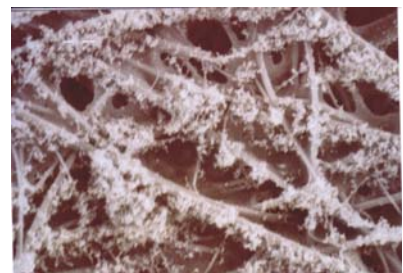
#### A.1.4 Aral Ultimate Diesel mit 5% RME-Anteil (mit Oxidationskatalysator)



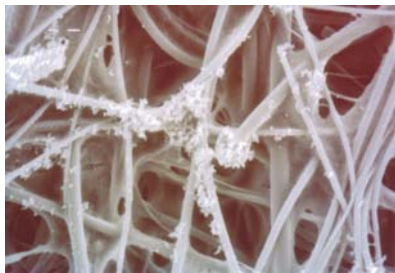
Impaktorstufe 2; BP 1 (3000)



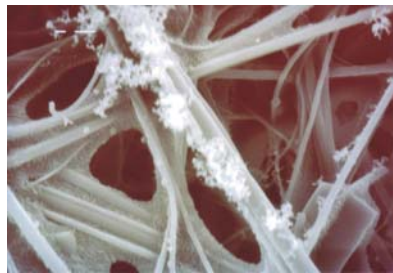
Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



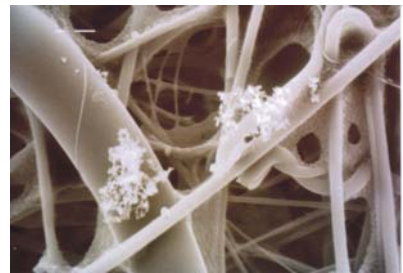
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



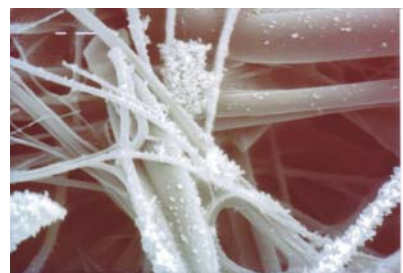
Impaktorstufe 7; BP 1 (5000)



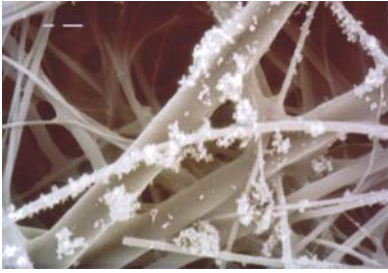
Impaktorstufe 1; BP 5 (3000)



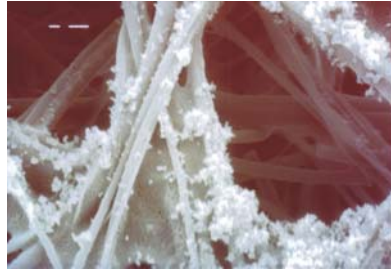
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 3; BP 5 (5000)



Impaktorstufe 4; BP 5 (5000)



Impaktorstufe 5; BP 5 (5000)



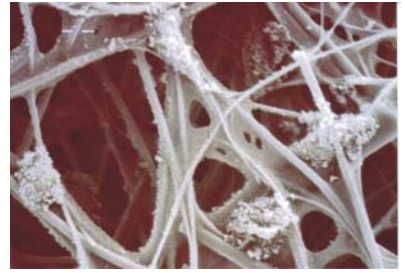
Impaktorstufe 6; BP 5 (5000)



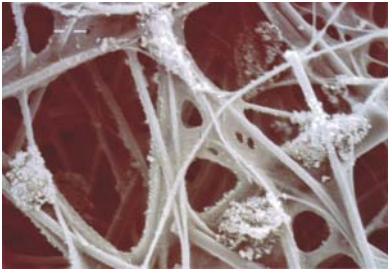
Impaktorstufe 7; BP 5 (3000)



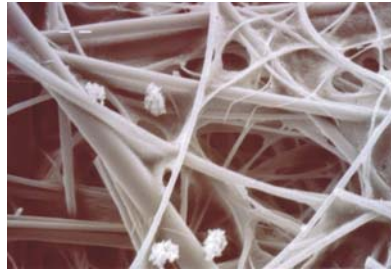
Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)



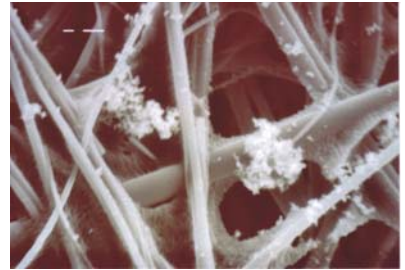
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



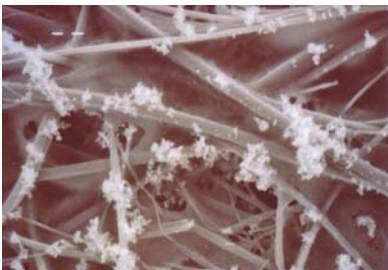
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)



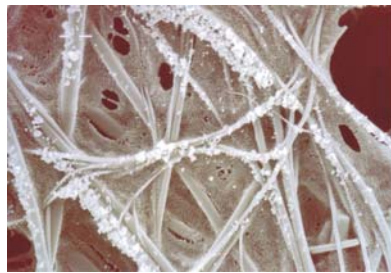
Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)



### A.1.5 Shell V-Power (ohne Oxidationskatalysator)



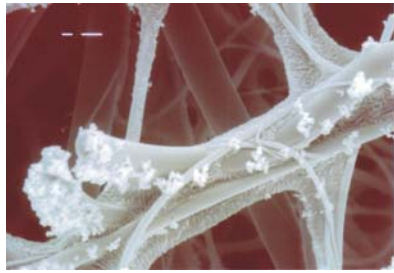
Impaktorstufe 2; BP 1 (3000)



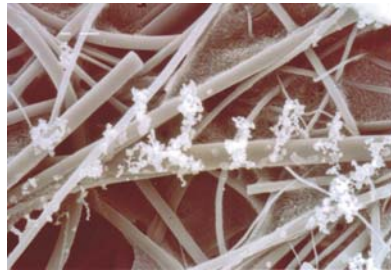
Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



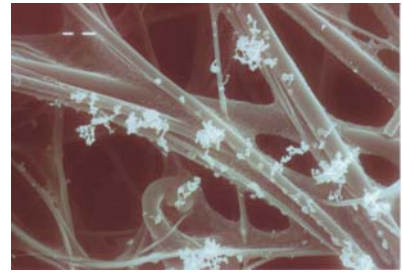
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



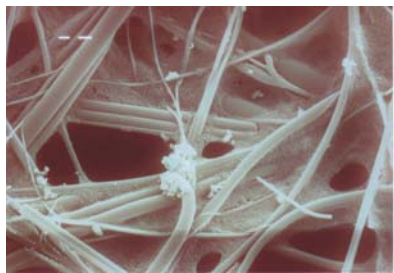
Impaktorstufe 5; BP 1 (5000)



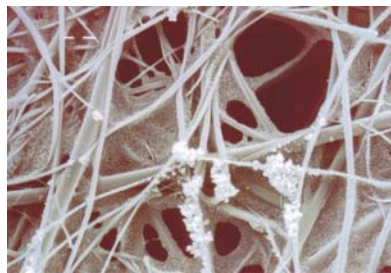
Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



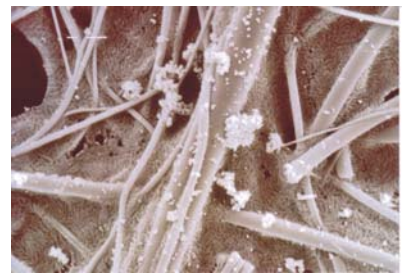
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 1; BP 5 (3000)



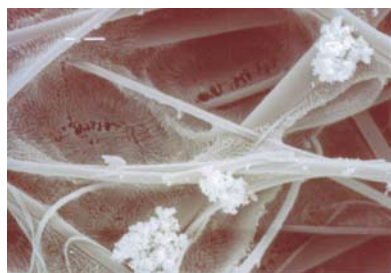
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



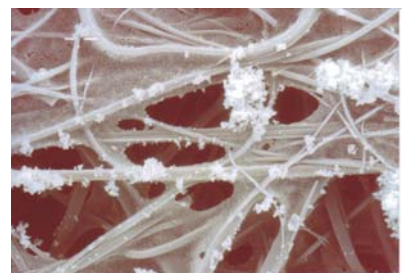
Impaktorstufe 3; BP 5 (5000)



Impaktorstufe 4; BP 5 (5000)



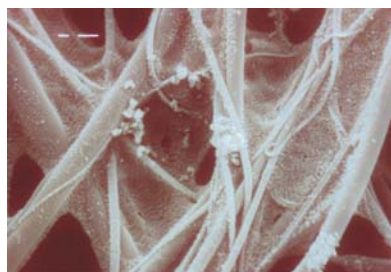
Impaktorstufe 5; BP 5 (5000)



Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 7; BP 5 (3000)

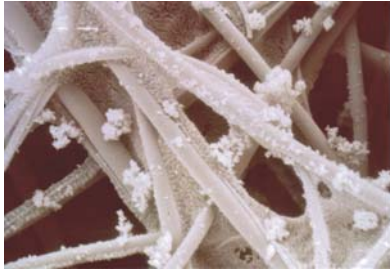


Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)

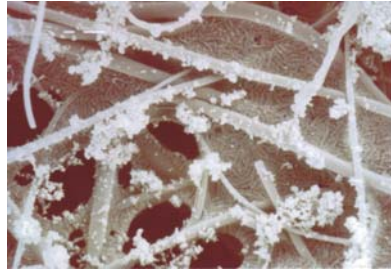


Impaktorstufe 2; BP 10 (5000)

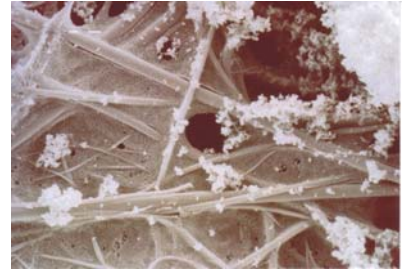




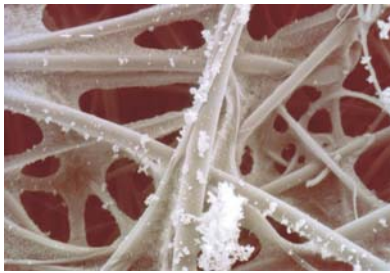
Impaktorstufe 3; BP 10 (5000)



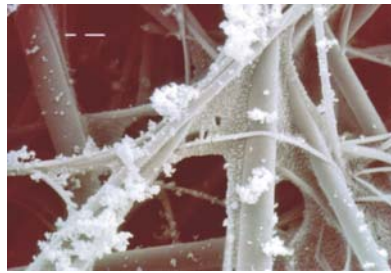
Impaktorstufe 4; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

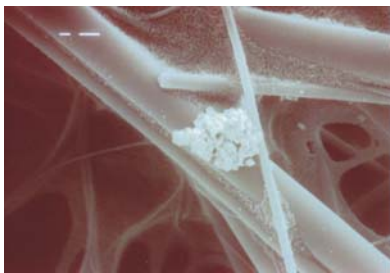


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 7; BP 10 (5000)

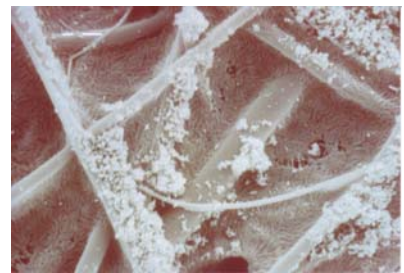
### A.1.6 Shell V-Power (mit Oxidationskatalysator)



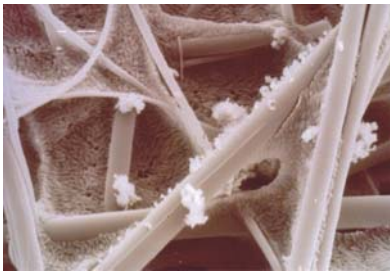
Impaktorstufe 1; BP 1 (5000)



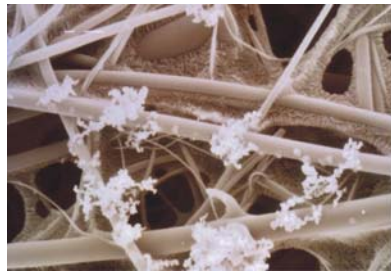
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



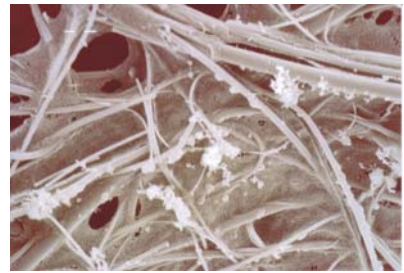
Impaktorstufe 3; BP 1 (5000)



Impaktorstufe 4; BP 1 (5000)



Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



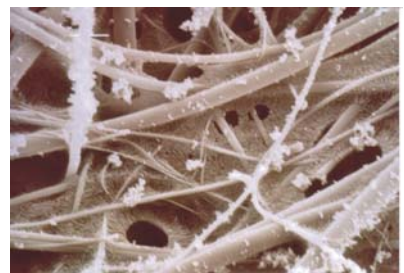
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 1; BP 5 (5000)

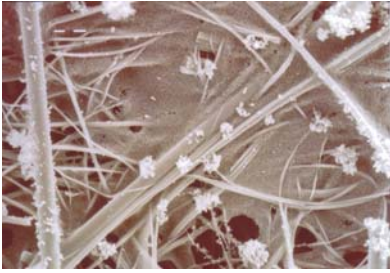


Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)

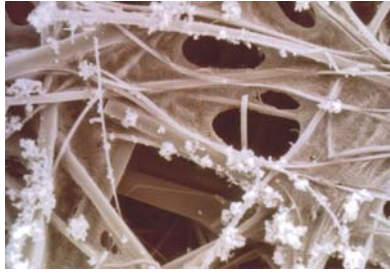


Impaktorstufe 3; BP 5 (5000)





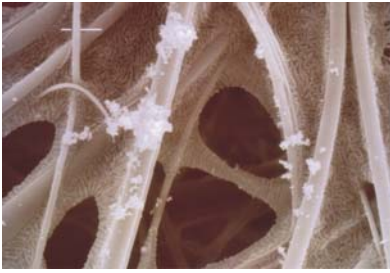
Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



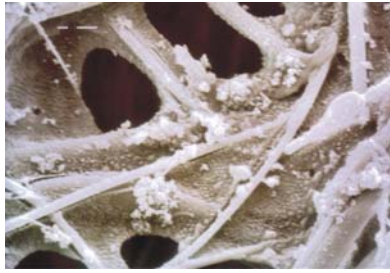
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



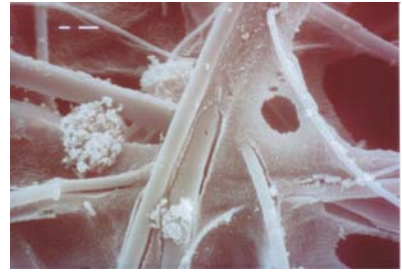
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



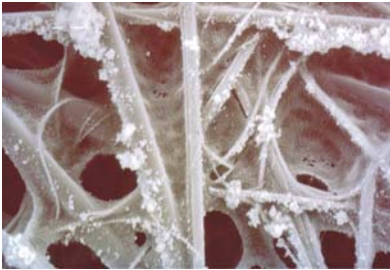
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



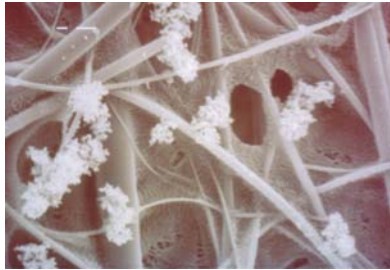
Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)



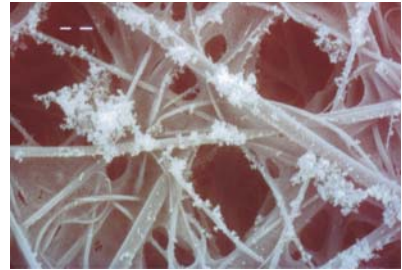
Impaktorstufe 2; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



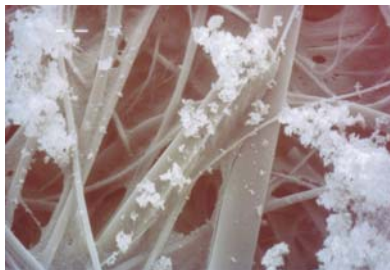
Impaktorstufe 4; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)



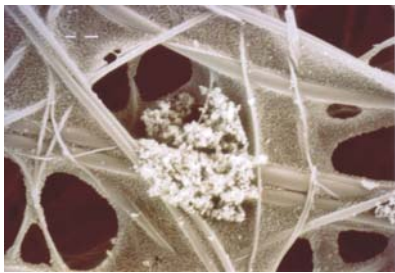
Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)



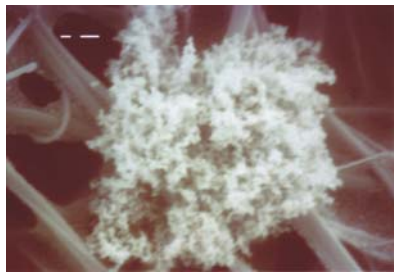
Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)



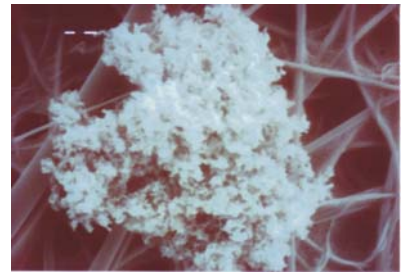
### A.1.7 Referenz-Dieselmotoren (ohne Oxidationskatalysator)



Impaktorstufe 5 BP 1 (3000)



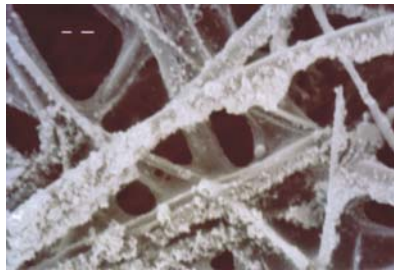
Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



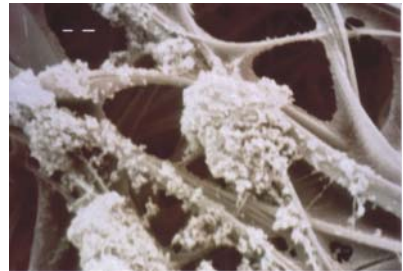
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



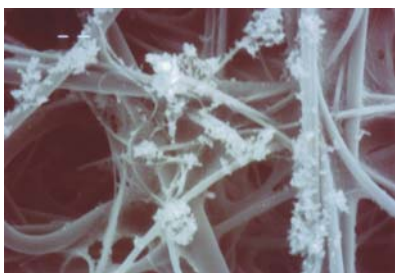
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



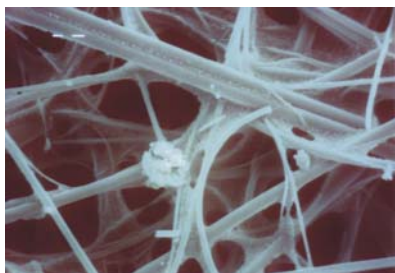
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



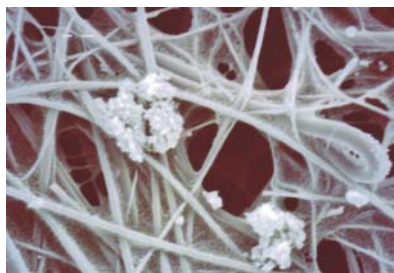
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



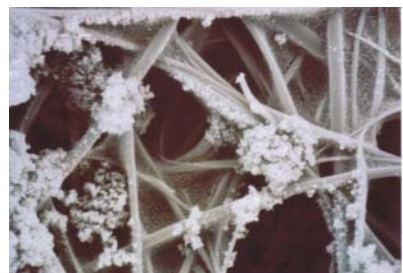
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



Impaktorstufe 1; BP 10 (3000)



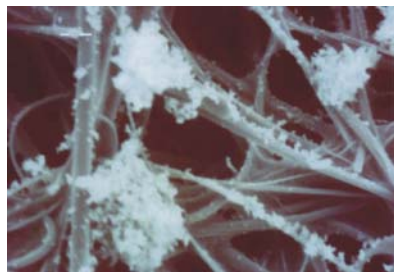
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



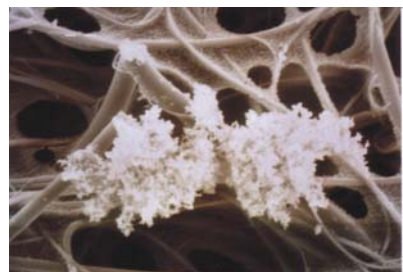
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



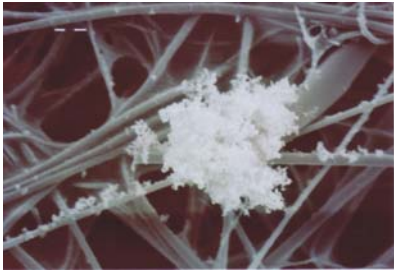
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

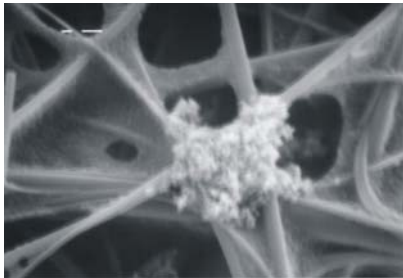


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)

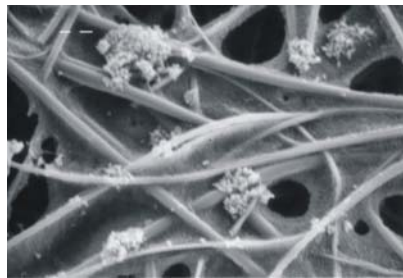


Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

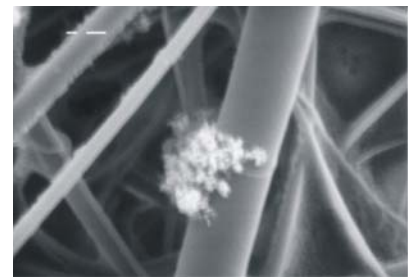
**A.1.8 Referenz-Dieselmotortreibstoff (mit Oxidationskatalysator)**



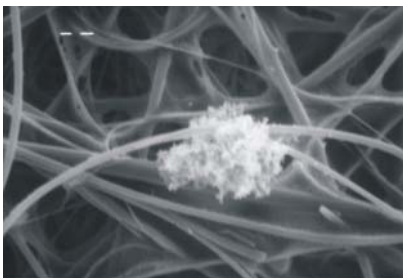
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



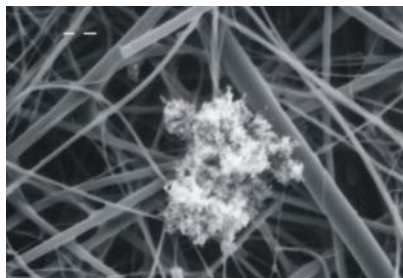
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



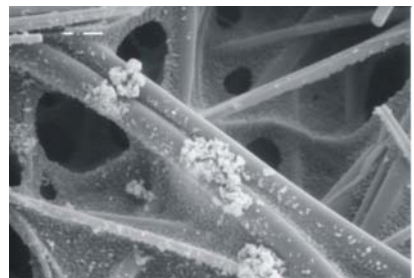
Impaktorstufe 5; BP 1 (5000)



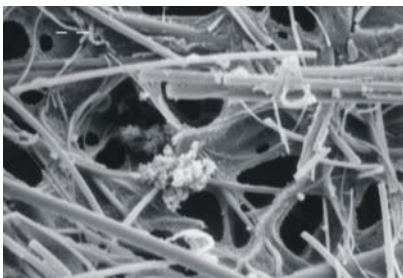
Impaktorstufe 6; BP 1 (3000)



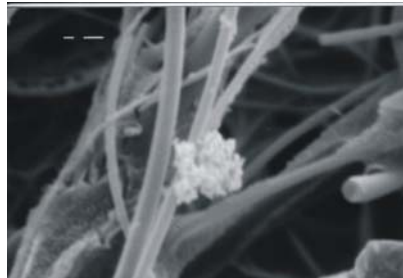
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



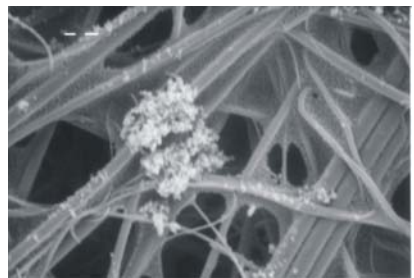
Impaktorstufe 2; BP 5 (5000)



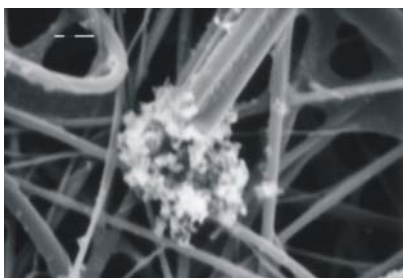
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



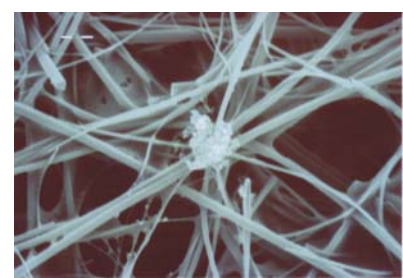
Impaktorstufe 4; BP 5 (5000)



Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 5 (5000)

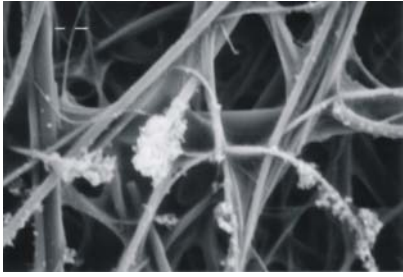


Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)

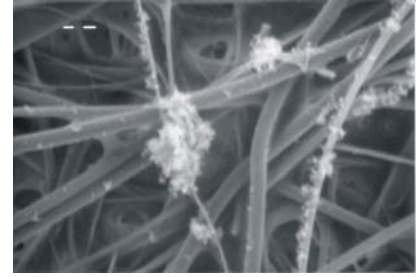




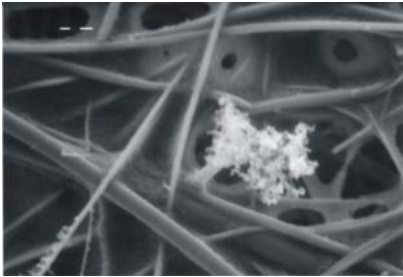
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

## A.2 Kraftstoffanalysen

Tabelle A.2.1: Kraftstoffanalyse für Rapsölmethylester (RME)

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 14214		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	54,5	---	51,0	---	IP498
Dichte (15 °C)	883,9	kg/m <sup>3</sup>	860	900	DIN ISO 12185
Flammpunkt	167	°C	120	---	DIN EN 3679
CFPP	-14	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	2,3	mg/kg	---	10	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40 °C)	4,48	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,10	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	<0,001	Gew. %	---	0,020	ISO 3987
Wassergehalt	366	mg/kg	---	500	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	4	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	7,1	g/m <sup>3</sup>	6,0		DIN EN ISO 14112
Säurezahl	0,166	mg KOH/g	---	0,5	DIN EN14104
Iodzahl	115	g Iod/100 g	---	120	DIN EN 14111
Methanolgehalt	0,04	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14110
Linolensäure-ME-Gehalt	10,6	Gew. %	---	12,0	DIN EN 14103
Gehalt an freiem Glycerin	<0,01	Gew. %	---	0,02	DIN EN 14105
Monoglycerid-Gehalt	0,62	Gew. %	---	0,80	DIN EN 14105
Diglycerid-Gehalt	0,14	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Triglycerid-Gehalt	0,04	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Gehalt an Gesamtglycerin	0,18	Gew. %	---	0,25	DIN EN 14105
Phosphorgehalt	0,6	mg/kg	---	10,0	DIN EN 14107
Alkaligehalt (Na + K)	0,6	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	<0,5	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538

Tabelle A-2.2: Kraftstoffanalyse für Aral *Ultimate*

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	59,4	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	58,8	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15 °C)	828,6	kg/m <sup>3</sup>	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	0,8	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	86	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-27	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	<1,0	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40 °C)	3,16	mm <sup>2</sup> /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,01	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	<0,001	Gew. %	---	0,010	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	30	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	10	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	17	g/m <sup>3</sup>	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250 °C	28,2	Vol. %	---	<65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350 °C	99,9	Vol. %	85	---	
Destillation 95 %	336,0	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	<0,5	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A-2.3: Kraftstoffanalyse für Aral *Ultimate* (2. Charge)

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	65,1	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	59,3	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15 °C)	829,6	kg/m <sup>3</sup>	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	0,7	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	79	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-29	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	<1,0	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40 °C)	3,21	mm <sup>2</sup> /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,04	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	<0,001	Gew. %	---	0,010	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	24	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	9	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	17	g/m <sup>3</sup>	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250 °C	25,3	Vol. %	---	<65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350 °C	97,7	Vol. %	85	---	
Destillation 95 %	341,4	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	<0,5	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A-2.4: Kraftstoffanalyse für SHELL V-Power

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	57,9	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	57,0	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15 °C)	834,6	kg/m <sup>3</sup>	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	4,3	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	61	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-13	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	5,4	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40 °C)	3,240	mm <sup>2</sup> /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,05	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	<0,001	Gew. %	---	0,010	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	51	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	11	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	38	g/m <sup>3</sup>	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250 °C	21,9	Vol. %	---	<65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350 °C	93,3	Vol. %	85	---	
Destillation 95 %	355,6	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	<0,5	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A-2.5: Kraftstoffanalyse für SHELL V-Power (2. Charge)

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	65,1	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	59,3	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15 °C)	829,6	kg/m <sup>3</sup>	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	0,7	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	79	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-29	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	<1,0	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40 °C)	3,21	mm <sup>2</sup> /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,04	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	<0,001	Gew. %	---	0,010	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	24	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	9	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	17	g/m <sup>3</sup>	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250 °C	25,3	Vol. %	---	<65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350 °C	97,7	Vol. %	85	---	
Destillation 95 %	341,4	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	<0,5	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A-2.6: Kraftstoffanalyse für Referenzdieselmotorkraftstoff (DK)

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	53,2	---	52,0	54,0	DIN EN ISO 5165
Dichte (15 °C)	833,8	kg/m <sup>3</sup>	833,0	837,0	DIN ISO 3675
Destillation FBP	358,9	°C	---	370,0	DIN EN ISO 3405
Flammpunkt	102	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-27	°C	---	-5	DIN EN 116
Kin. Viskosität (40 °C)	3,206	mm <sup>2</sup> /s	2,3	3,3	DIN EN ISO 3104
Monoaromatengehalt	16,0	Gew. %	---	---	IP 391
Diaromatengehalt	4,3	Gew. %	---	---	IP 391
Polyaromatengehalt	0,1	Gew. %	---	---	IP 391
Aromatengehalt	20,4	Gew. %	---	---	IP 391
Polyzyklengehalt	4,4	Gew. %	3,0	6,0	IP 391
Schwefelgehalt	< 1	mg/kg	---	10	ASTM D5453
Koksrückstand	0,01	Gew. %	---	0,2	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	0,001	Gew. %	---	0,01	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	0,002	Gew. %	---	0,02	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Neutralisationszahl	0,00	mg KOH/g	---	0,02	ASTM D974
Oxidationsstabilität	< 0,001	mg/mL	---	0,025	DIN EN ISO 12205
Destillation 10 %	251,0	°C	---	---	DIN EN ISO 3405
Destillation 50 %	270,7	°C	245,0	---	
Destillation 90 %	320,8	°C	---	---	
Destillation 95 %	345,1	°C	---	360,0	
Wasserstoffgehalt	13,73	Gew. %	---	---	ASTM D3343
Kohlenstoffgehalt	86,27	Gew. %	---	---	ASTM D3343
Heizwert	43,238	MJ/kg	---	---	ASTM D3338