

FUELS JOINT  
RESEARCH GROUP



Band 1

Jens Schaak

# Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Ethern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlen- wasserstoffe

Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger



Cuvillier Verlag Göttingen



Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern  
sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der  
polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe





**Emissionen aus der dieselmotorischen  
Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern  
sowie synthetischen Kraftstoffen  
unter besonderer Berücksichtigung der  
polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Jens Schaak  
aus Peine



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2012

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2012

978-3-95404-173-2

1. Referent:	Prof. Dr. Jürgen Krahl
2. Referent:	Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts
3. Referent:	Prof. Dr. Uwe Schröder
eingereicht am:	19.12.2011
mündliche Prüfung (Disputation) am:	07.05.2012

Druckjahr 2012

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,  
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-173-2



## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Publikationen

Munack, A., Claußen, M., Bencker, B., Maly, M., Ruschel, Y., Schaak, J., Schröder, O., Wilharm, T., Bünger, J., Krahl, J. (2008). Präliminare Untersuchungen zur Herstellung und Emissionsprüfung regenerativer Fischer-Tropsch-Kraftstoffe. Abschlussbericht; Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts (Hrsg.).

Munack, A., Krahl, J., Wilharm, T., Ruschel, Y., Schaak, J., Schröder, O., Schmidt, L. (2009). Emissionsprüfung synthetischer Dieselmotoren. *Landbauforschung – vTI Agricultural and Forestry Research*, 59, 4, 345-356

Munack, A., Pabst, C., Ruschel, Y., Schaak, J., Schmidt, L., Schröder, O., Bünger, J., Krahl, J. (2010). Vergleichende Bestimmung der Mutagenität aus der Verbrennung von Rapsöl und Dieselmotoren. Abschlussbericht; Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, 110 S.

Munack, A., Schaak, J., Schröder, O., Krahl, J., Bünger, J. (2010). Fuel and Technology Alternatives for Buses – Measurements with NExBTL and Jatropha Oil Methyl Ester in a Euro III Heavy Duty Engine. Report of the Johann Heinrich von Thünen-Institute Braunschweig and Coburg University of Applied Sciences for the International Energy Agency (IEA), 60 S.

Munack, A., Pabst, C., Ruschel, Y., Schaak, J., Schmidt, L., Schröder, O., Bünger, J., Krahl, J. (2011). Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselmischungen. Endbericht zum Projekt; Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, 114 S.



## Tagungsbeiträge

Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Ruschel, Y., Schaak, J., Schmidt, L., Bünger, J. (2008). The use of biodiesel as blend component: Emissions and health effects; in: proceedings of the 99st American Oil Chemists` Society Annual Meeting, Seattle, U.S.A., 79-80

Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Ruschel, Y., Schaak, J., Schmidt, L., Bünger, J. (2008). Emissionen und Gesundheitswirkungen von Biodiesel, Dieselkraftstoff und deren Mischungen; im Tagungshandbuch: Jahrestreffen des Fachausschusses Biokraftstoffe (Hrsg.: Dechema und VDI-GVC), 4

Bünger, J., Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Schaak, J., Schammert, K., Handrich, C., Hallier, E., Westphal, G., Brüning, T. (2009). Genotoxic effects of diesel engine emissions from combusted diesel, biodiesel and biodiesel blends; in: proceedings of the 100st American Oil Chemists` Society Annual Meeting, Orlando, U.S.A., 75

Krahl, J., Bünger, J., Munack, A., Schröder, O., Schaak, J., Schmidt, L., Ruschel, Y. (2009). Regulated and non-regulated emissions from bio-based fuels; in: proceedings of the 100st American Oil Chemists` Society Annual Meeting, Orlando, U.S.A., 75

Schröder, O., Krahl, J., Bünger, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schmidt, L., Schaak, J. (2009). Biodiesel blend effects on emissions and public health; im Tagungsband: 2nd International Congress on Biodiesel: The Science and the Technologies; American Oil Chemists` Society (Hrsg.), 19

Bünger, J., Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Schaak, J., Trißler, M., Hallier, E., Westphal, G., Brüning, T. (2009): Diesel engine emissions from combustion of diesel, biodiesel, and biodiesel blends cause different mutagenicity; im Tagungsband: 2nd International Congress on Biodiesel: The Science and the Technologies; American Oil Chemists` Society (Hrsg.), 23

Schaak, J., Munack, A., Krahl, J., Bünger, J. (2010). Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. In: Tschöke, H., Krahl, J., Munack, A. (Herausgeber). Innovative Automobiltechnik, II:



Zukunftsweisende Arbeiten von Nachwuchsforschern in der Industrie und an Universitäten  
II. Renningen: Expert-Verlag, 22-36

Schröder, O., Munack, A., Schaak, J., Pabst, C., Schmidt, L., Bünger, J., Krahl, J. (2010).  
Einfluss der Pflanzenölsorte auf die Emissionen bei der dieselmotorischen Verbrennung.  
VDI-Berichte, Band 2111, 91-96





*„Nichts setzt dem Fortgang der Wissenschaft mehr Hindernis entgegen  
als wenn man zu wissen glaubt, was man noch nicht weiß.“*

Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799)

IV

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.  
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



## Danksagung

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2007 bis Dezember 2010 im Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts für Ländliche Räume, Wald und Fischerei (ehemals Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft).

Herrn Professor Dr. rer. nat. Jürgen Krahl gilt mein Dank für die Überlassung des interessanten Themas, die Möglichkeit der Bearbeitung verschiedener Projekte, große Freiräume für das eigene Forschen und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Professor Dr.-Ing. Axel Munack danke ich für das langjährige entgegengebrachte Vertrauen, das es mir ermöglichte, als Wissenschaftlicher Angestellter am Institut zu arbeiten. Mein besonderer Dank gilt ihm für die vielen unterschriebenen Bestellanträge.

Bei Herrn Professor Dr. med. Jürgen Bünger (BGFA) bedanke ich mich herzlich für die mehrjährige angenehme Kooperation durch seine Bewertung der mutagenen Wirkung von Dieselmotoremissionen, die fachlichen Diskussionen und die Bestimmung vieler Messreihen („Schon wieder B20?“). Durch die großzügige Bereitstellung seiner Ergebnisse wurde die vergleichende Bewertung zwischen den (Nitro-)PAK-Emissionen und der Mutagenität im Rahmen dieser Arbeit möglich.

Herrn Professor Dr.-Ing. Peter Eilts, Herrn Professor Dr. rer. nat. Uwe Schröder und Herrn Professor Dr. phil. Henning Hopf danke ich für die Bereitschaft, als Mitglied der Prüfungskommission zur Verfügung zu stehen.

Dem Verband Deutscher Biodieselhersteller e.V. (VDB), dem Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V. (OVID) sowie der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) gilt mein Dank für die Finanzierung von Projekten, aus denen die Ergebnisse dieser Arbeit hervorgegangen sind.

Der Biodieselgruppe (alphabetisch Dipl.-Ing. Barbara Fey, Dipl.-Ing. (FH) Christoph Pabst, Dipl.-Chem. Lasse Schmidt, Dipl.-Chem. Kevin Schaper, Dr.-Ing. Barbara Urban sowie Regine Wörner) danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit und das durchweg sehr angenehme Arbeitsklima.

Dipl.-Chem. Olaf Schröder danke ich darüber hinaus für die kurzweilige Bürogemeinschaft, gemeinsame Projektarbeiten sowie fachliche und philosophische Gespräche. Die Ehemaligen Dr. rer. nat. Yvonne Ruschel und Dr. rer. nat. Norbert Grope haben mir die Einarbeitung in die jeweiligen Bereiche erleichtert.



B. Eng. Bianka Berner, B. Eng. Cordula Ast, M. Sc. Tatjana Herr, Nathalie Doan und noch einmal Regine Wörner haben durch ihren Einsatz bei der Aufarbeitung hunderter Proben maßgeblich zum praktischen Teil dieser Arbeit beitragen. Vielen Dank für euren Einsatz!

Der BST-Werkstatt und damit Michael Franke, Hartmut Heise, Marco Hirsch sowie Peer Bittner und Hans Schönfeld danke ich für die Durchführung von Umbauten im Labor und am Prüfstand. Lieselotte Bruhn-Kaczmarek hat sich um die Gestaltung von Abbildungen verdient gemacht.

Für die kritische Diskussionsbereitschaft danke ich Brandrat Dipl.-Chem. Tim Leffler, der sich als mein Vorgänger anderweitig um die PAK-Bekämpfung kümmert. Dr. Werner Schmidt vom Institut für PAH-Forschung sowie Helmut Siegel haben wertvolle Hinweise zur PAK- und Nitro-PAK-Analytik bzw. zur Verbesserung der Serienextraktion geliefert.

Meiner Familie, meinen Freunden und besonders meiner Frau Esther danke ich herzlich für die Unterstützung und das Verständnis in einer Zeit vieler Veränderungen.



# Inhaltsverzeichnis

Vorveröffentlichungen der Dissertation.....	I
Danksagung.....	V
0 Zusammenfassung.....	1
1 Einleitung.....	13
2 Aufgabenstellung.....	23
3 Dieselmotorische Verbrennung – Kraftstoffe und Emissionen.....	26
3.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter.....	30
3.1.1 Stickoxide.....	30
3.1.1.1 Stickstoffmonoxid (NO).....	30
3.1.1.2 Stickstoffdioxid (NO <sub>2</sub> ).....	31
3.1.2 Kohlenstoffmonoxid.....	31
3.1.3 Kohlenwasserstoffe (HC).....	32
3.2 Entstehung von PAK, Nitro-PAK und Ruß.....	33
3.2.1 Grundlagen der PAK.....	33
3.2.2 Grundlagen der Nitro-PAK.....	36
3.2.3 Bildungsmechanismen.....	40
3.3 Gesundheitswirkungen.....	56
3.3.1 PAK.....	56
3.3.2 Nitro-PAK.....	66
3.4 Dieselmotorische Kraftstoffe und ihre Eigenschaften.....	69
3.4.1 Biogene und synthetische Dieselmotorische Kraftstoffe.....	70
3.4.2 Pflanzenöle.....	71
3.4.3 Fettsäuremethylester.....	74
3.4.4 Synthetische Kraftstoffe.....	79
3.5 Auswirkungen einzelner Kraftstoffeigenschaften.....	81
3.5.1 Iodzahl.....	86
3.5.2 Oxidationsstabilität.....	86
3.5.3 Cetanzahl.....	95
3.5.4 Kaltfließverhalten.....	96
3.5.5 Viskosität und Dichte.....	96
3.5.6 Sauerstoffgehalt.....	97
3.5.6.1 Exkurs: Untersuchungen und Simulationen der Verbrennungsvorgänge sauerstoffhaltiger Kraftstoffe.....	99



3.5.7	Aromatengehalt.....	106
3.5.8	Gehalt an Schwefel und Phosphor.....	109
3.5.9	Thermische Stabilität und Verbrennung biogener Kraftstoffe.....	110
3.5.10	Einfluss von Test- und Probenahmebedingungen.....	120
3.5.11	Einfluss von Abgasnachbehandlungssystemen.....	122
3.5.12	Rußoxidation.....	126
3.5.13	Ruß und NO <sub>x</sub> .....	128
4	Experimenteller Aufbau.....	137
4.1	Motoren und Motortestbedingungen.....	137
4.1.1	Motor OM 906 LA.....	137
4.1.2	Motor D0836 LFL 51.....	137
4.1.3	Umrüstsatz.....	138
4.1.4	Motortestbedingungen.....	139
4.1.5	Ablauf der Prüfstandsmessungen.....	141
4.2	Analysenmethoden und Messgeräte.....	143
4.2.1	Gesetzlich limitierte Abgasparameter.....	143
4.2.1.1	Stickoxide (NO <sub>x</sub> ) .....	143
4.2.1.2	Kohlenmonoxid (CO).....	144
4.2.1.3	Kohlenwasserstoffe (HC).....	144
4.2.1.4	Partikelmasse (PM).....	144
4.3	Probenahme für PAK und Nitro-PAK.....	146
4.4	Probenahme und Aufarbeitung für die Mutagenität im Ames-Test.....	148
4.4.1	Mutagenitätsuntersuchung (Bakterieller Rückmutationstest, Ames-Test).....	148
4.4.2	Akzeptanzkriterien und statistische Analyse.....	150
5	Kraftstoffe.....	151
6	Grundlagen der verwendeten Analysenverfahren.....	155
6.1	Bestimmung von PAK-Emissionen.....	155
6.2	Bestimmung von Nitro-PAK-Emissionen.....	156
7	Darstellung der analytischen Verfahren.....	160
7.1	PAK (Partikulat).....	160
7.1.1	Probenvorbereitung.....	160
7.1.1.1	Extraktionsverfahren.....	160
7.1.1.2	Interne Standardisierung.....	163
7.1.1.3	Aufarbeitung.....	165

## VIII



7.1.2	Messung.....	166
7.1.2.1	Analyten.....	166
7.1.2.2	Aufbau des chromatographischen Systems.....	168
7.1.2.3	Auswahl der Eluenten, Gradientenprogramm.....	173
7.1.2.4	Anreicherung über DACC.....	175
7.1.2.5	Schaltzeiten, Wellenlängenpaare, PMT.....	176
7.1.2.6	Kalibrierung und Bestimmungsgrenzen.....	177
7.1.3	Auswertung und Statistik.....	179
7.1.4	Blindwerte und Wiederfindungsraten.....	180
7.2	PAK (Kondensat).....	182
7.2.1	Probenvorbereitung (Extraktion und Aufarbeitung).....	182
7.2.2	Messung.....	183
7.2.3	Blindwerte und Wiederfindungsraten.....	184
7.3	Nitro-PAK (Partikulat).....	186
7.3.1	Probenvorbereitung.....	186
7.3.1.1	Extraktionsverfahren.....	186
7.3.1.2	Interne Standardisierung.....	186
7.3.1.3	Aufarbeitung.....	187
7.3.2	Messung.....	189
7.3.2.1	Analyten.....	189
7.3.2.2	Aufbau des chromatographischen Systems.....	191
7.3.2.3	Auswahl der Eluenten, Gradientenprogramm.....	193
7.3.2.4	Schaltzeiten, Wellenlängenpaare, PMT.....	194
7.3.2.5	Kalibrierung und Bestimmungsgrenzen.....	195
7.3.3	Auswertung und Statistik.....	196
7.3.4	Blindwerte und Wiederfindungsraten.....	196
8	Ergebnisse und Diskussion.....	197
8.1	Variation der Pflanzenölsorte.....	197
8.1.1	Limitierte Emissionen.....	198
8.1.2	PAK.....	201
8.1.3	Mutagenität.....	206
8.1.4	Diskussion.....	210
8.2	Blends aus Petrodieselmotorkraftstoff und Rapsöl.....	216
8.2.1	Limitierte Emissionen.....	216
8.2.2	PAK.....	219



8.2.3	Mutagenität.....	221
8.2.4	Diskussion.....	224
8.3	Dotiertes Rapsöl.....	225
8.3.1	Limitierte Emissionen.....	226
8.3.2	PAK.....	227
8.3.3	Mutagenität.....	228
8.4	Vergleich von Petrodieselmotoröl und Rapsöl im ESC und ETC.....	229
8.4.1	Limitierte Emissionen.....	229
8.4.2	PAK.....	230
8.4.3	Mutagenität.....	232
8.5	Einflüsse von Probenahme und Motorölwechsel bei Betrieb mit Pflanzenölen.....	233
8.5.1	Limitierte Emissionen.....	234
8.5.2	PAK.....	236
8.5.3	Mutagenität.....	238
8.6	Einfluss des Filtermaterials.....	241
8.6.1	PAK.....	241
8.6.2	Mutagenität.....	241
8.7	Einfluss eines Umrüstsatzes auf den Betrieb mit Rapsöl.....	242
8.7.1	Limitierte Emissionen.....	242
8.7.2	PAK.....	243
8.7.3	Mutagenität.....	245
8.8	Variation des Fettsäuremusters verschiedener FSME-Kraftstoffe.....	245
8.8.1	Limitierte Emissionen.....	246
8.8.2	PAK.....	248
8.8.3	Mutagenität.....	250
8.8.4	Diskussion.....	251
8.9	Blends aus Petrodieselmotoröl und verschiedenen FSME.....	254
8.9.1	Blends aus DK und PME.....	254
8.9.1.1	Limitierte Emissionen.....	254
8.9.1.2	PAK.....	255
8.9.1.3	Mutagenität.....	257
8.9.2	Blends aus DK und SME.....	259
8.9.2.1	Limitierte Emissionen.....	259
8.9.2.2	PAK.....	261



8.9.2.3	Mutagenität.....	262
8.9.3	Blends aus DK und RME.....	263
8.9.3.1	Limitierte Emissionen.....	264
8.9.3.2	PAK.....	267
8.9.3.3	Mutagenität.....	268
8.10	Roher/destillierter LME.....	269
8.10.1	Limitierte Emissionen.....	270
8.10.2	PAK.....	271
8.10.3	Mutagenität.....	273
8.11	(Additivierte) B7-Blends.....	274
8.11.1	Limitierte Emissionen.....	275
8.11.2	PAK.....	276
8.11.3	Mutagenität.....	278
8.12	B20-Blends.....	279
8.12.1	Limitierte Emissionen.....	280
8.12.2	PAK.....	282
8.12.3	Mutagenität.....	284
8.13	Gealterter RME mit Ethanol und <i>n</i> -Butanol als Additive.....	284
8.13.1	Limitierte Emissionen.....	285
8.13.2	PAK.....	288
8.13.3	Mutagenität.....	290
8.14	Einfluss des Kraftstofffilters.....	291
8.14.1	Limitierte Emissionen.....	292
8.14.2	PAK.....	295
8.14.3	Mutagenität.....	296
8.15	Messreihe HVO/JME.....	297
8.15.1	Limitierte Emissionen.....	298
8.15.2	PAK.....	299
8.15.3	Mutagenität.....	300
8.16	Nitro-PAK.....	301
9	Design künftiger Dieselmotoren unter besonderer Berücksichtigung der Kraftstoffstruktur.....	307
10	Glossar.....	316
10.1	Abkürzungsverzeichnis.....	316
10.2	Formelzeichen und Einheiten.....	319





11	Literatur.....	320
A	Anhang.....	360
A.1	Kraftstoffanalysen.....	360
A.2	Lösemittel, Chemikalien, Materialien und Geräte.....	371
A.2.1	Lösemittel.....	371
A.2.2	Chemikalien.....	371
A.2.3	Materialien zur Probenahme und Aufarbeitung (PAK und Nitro-PAK).....	372
A.2.4	Geräte und Zubehör.....	372
A.3	Kalibrierungen.....	374



## 0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Zusammensetzung biogener, synthetischer und mineralischer Dieselmotorkraftstoffe auf die limitierten und nicht limitierten Emissionen zweier Nutzfahrzeugmotoren der Abgasnormen Euro III und Euro IV untersucht. Der Fokus richtete sich insbesondere auf die Emissionen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), von denen einige Vertreter karzinogen und/oder mutagen wirksam sind. Insgesamt wurde der Einfluss von über 50 verschiedenen Parametern auf die PAK-Emissionen untersucht, wobei neben verschiedenen Kraftstoffen unterschiedliche Testzyklen und Probenahmebedingungen eingesetzt wurden.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden im Zeitraum von Februar 2007 bis Dezember 2010 am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik am Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) in Braunschweig durchgeführt, vor dem 01.01.2008 als Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft benannt.

Der erste Ergebnisteil der Dissertation bewertet die dieselmotorischen Emissionen von Pflanzenölen im Vergleich zu Petrodieselmotorkraftstoff (DK). Hierzu wurden Untersuchungen an zwei Nutzfahrzeugmotoren durchgeführt. Der OM 906 LA (Euro III) von Mercedes-Benz wurde im Stationärtest ESC betrieben, während am D0836 LFL 51 (Euro IV) von MAN mit kontinuierlich arbeitendem Partikelfilter Tests im transienten ETC sowie im ESC durchgeführt wurden. In einigen Messreihen wurde am OM 906 LA im ESC unter Auslassung der transienten Anteile ( $ESC_{OT}$ , OT = ohne Transientanteil) beprobt.

In drei Messreihen wurden die **reinen Pflanzenöle** Kokosnussöl (KÖ), Palmöl (PÖ), Rapsöl (RÖ), Sojaöl (SÖ) und Leinöl (LÖ) untersucht. Hinsichtlich der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Stickoxide ( $NO_x$ ), Partikelmasse (PM), Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohlenmonoxid (CO) zeigten die reinen Pflanzenöle unterschiedliche Tendenzen. Die Stickoxidemissionen stiegen im Vergleich zu DK und lagen mit Ausnahme von Kokosnussöl über dem Grenzwert von 5 g/kWh für Euro III. Es bestand eine starke Korrelation zwischen der Iodzahl des eingesetzten Pflanzenöls und der  $NO_x$ -Emission (vgl. Schönborn et al., 2008). Die Bewertung der PM-Emissionen wurde durch relativ große Standardabweichungen bei den Pflanzenölen erschwert. Einerseits wurden Emissionen erhalten, die sich nicht signifikant von DK unterschieden, andererseits wurde der Grenzwert von 0,1 g/kWh für Euro III zum Teil deutlich überschritten. Die CO-Emissionen sanken bei Verwendung von Pflanzenölen gegenüber DK bei Betrieb mit KÖ und PÖ, während für RÖ jeweils die höchsten CO-Emissionen der Pflanzenöle gemessen wurden. Gegenüber DK



waren die HC-Emissionen bei LÖ, SÖ und zum Teil bei RÖ deutlich erhöht. PÖ und KÖ zeigten ähnliche HC-Emissionen wie bei Betrieb mit DK.

Für die Bestimmung der PAK-Emissionen in Partikulat- und Kondensatproben wurden die 15 fluoreszierenden Einzelsubstanzen nach EPA-Methode 610 mittels HPLC-FLD bestimmt. Im Vorfeld war hierzu die Entwicklung eines vollständigen Analysenverfahrens nötig, wobei insbesondere die Bereiche Probenvorbereitung, Messung und Auswertung im Fokus standen.

Die Emissionen aus Pflanzenölbetrieb waren im Vergleich zu DK signifikant erhöht, wobei eine deutliche Verringerung bei der stationären Beprobung unter Auslassung der Lastwechsel (Transientanteile, Modus ESC<sub>OT</sub>) auftrat. Die niedrigsten Emissionen wurden mit KÖ im Modus ESC<sub>OT</sub> erzielt. Maxima ergaben sich bei den für Dieselmotoremissionen typischen Vertretern Phenanthren, Fluoranthen und Pyren (He et al., 2010). Während für Leinöl im ESC-Modus in den Partikulatproben ein Spitzenwert von über 12000 ng für Phenanthren ermittelt wurde, sanken die Werte im ESC<sub>OT</sub>-Modus unter 1000 ng. In den Kondensatproben wurden generell geringere PAK-Massen der mutagen und karzinogen bedeutsameren 5- und 6-Ring-PAK detektiert, während leichtflüchtige Komponenten wie Naphthalin verstärkt auftraten.

Die Korrelation der PAK-Emissionen mit den Parametern der Kraftstoffanalysen ergab die höchsten Bestimmtheitsmaße mit der Cetanzahl der Pflanzenöle, wobei eine Erhöhung die Abnahme der PAK-Emission zur Folge hatte. Der Einfluss der Doppelbindungen auf die Cetanzahl war aus den Untersuchungen höher zu bewerten als die Erhöhung der Kettenlänge. Die starke Korrelation mit der Oxidationsstabilität und insbesondere der Iodzahl weisen ebenfalls auf die Abhängigkeit der PAK-Emission von der molekularen Kraftstoffstruktur der Pflanzenöle hin. Mit steigender Iodzahl und sinkender Oxidationsstabilität wurden höhere PAK-Emissionen gemessen.

Auf der Ebene der Verbrennung der Kraftstofftröpfchen kann die höhere PAK-Emission von Pflanzenölen damit aus der Cetanzahl bzw. der schlechteren Verdampfungsgeschwindigkeit erklärt werden. Eine andere Erklärung liefert das schlechtere Luft-Kraftstoff-Verhältnis bzw. die mangelhafte Gemischbildung, so dass in kraftstoffreichen Gebieten eine Oxidation der PAK zu CO<sub>2</sub> verhindert wird.

Die Mutagenität im Ames-Test für die Stämme TA98 und TA100 mit und ohne metabolische Aktivierung (+ S9, - S9) wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. med. Jürgen Büniger untersucht. Die Ergebnisse zeigten analog zu den PAK-Ergebnissen eine starke Erhöhung der mutagenen Wirkung unter Verwendung der Pflanzenöle, insbesondere im ESC-Modus. Die niedrigsten Mutagenitätswerte wurden beim Einsatz von KÖ bestimmt, die höchsten Werte

bei Einsatz von RÖ und SÖ. Die Pflanzenölproben wiesen bei den Untersuchungen eine höhere Partikelmenge pro Filter auf, die aus einem größeren Anteil organisch löslicher Fraktion bestand als bei DK-Betrieb.

Eine Korrelation zwischen der Mutagenität, den PAK-Emissionen, den Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) zur Bestimmung der karzinogenen Risiken sowie der Konzentration des häufig als Leitsubstanz verwendeten Benzo[*a*]pyrens zeigte, dass die Tendenzen zwischen PAK, TEF und Mutagenität zwar gut übereinstimmten, jedoch mit keiner Kombination eine durchweg hohe Korrelation gegeben war.

Bei Untersuchungen von **Blends aus DK bzw. MK1 und Rapsöl** (RÖ-Anteil: 0 %, 20 %, 50 % und 100 %) wurde ein linearer Anstieg der NO<sub>x</sub>-Emissionen mit steigendem RÖ-Anteil gemessen. Die PM- und HC-Emissionen verhielten sich nichtlinear mit einem Minimum (PM) bzw. Maximum (HC) für die 50 %-Blends. Die CO-Emissionen sanken dagegen mit steigendem RÖ-Gehalt.

Die PAK-Emissionen stiegen exponentiell mit steigendem Rapsölanteil. Während eine R20-Mischung nur leichte Erhöhungen der Emissionen ergab, war der Anstieg bei R50 im Vergleich zu DK bereits deutlich zu erkennen. In der MK1-Messreihe sanken die Emissionen durch die ESC<sub>OT</sub>-Probenahme deutlich. Tendenziell stiegen die Emissionen für die PAK ab vier Ringen im Partikulat mit steigendem Rapsölgehalt, wobei sich der 20 %-Blend jedoch nicht signifikant von MK1 unterschied.

Die Mutagenität für den Teststamm TA98 nahm mit steigendem Rapsölgehalt signifikant zu. Die Werte ohne metabolische Aktivierung unterschieden sich für DK und Rapsöl um den Faktor 15, im Kondensat bei deutlich geringeren Mutationswerten um den Faktor 9. Für den Teststamm TA100 ergaben sich gleiche Tendenzen. Die Mutagenität für R20 und R50 im Partikulat unterschied sich nur geringfügig, während sie für Rapsöl im Kondensat mit metabolischer Aktivierung sogar leicht abnahm.

Die Ergebnisse der MK1-Messreihe im Modus ESC<sub>OT</sub> zeigten eine deutliche Verringerung der Mutationen pro Platte im Vergleich zur DK-Messreihe im Modus ESC. Im Partikulat lagen die Werte für MK1, R20MK1 und R50MK1 auf ähnlichem Niveau, während die Werte für Rapsöl gegenüber MK1 maximal um den Faktor 6 erhöht waren. Eindeutiger war der Trend bei den Kondensatproben, in denen die Mutationen für beide Teststämme mit zunehmendem Rapsölgehalt ebenfalls anstiegen.

Zur Klärung, in wieweit die molekulare Kraftstoffzusammensetzung für die Bildung von PAK und Mutagenen bei Rapsöleinsatz verantwortlich ist bzw. ob die Mutagene aus-



schließlich bei der Verbrennung entstehen, wurde eine Messreihe mit **dotiertem Rapsöl** durchgeführt. Dabei kam das nicht mutagene und in Rapsöl gut lösliche Pyren zum Einsatz, mit dem ein Kraftstoff mit einem Massenanteil von 0,2 % Pyren (RaPyr) hergestellt wurde. Hinsichtlich der limitierten Abgasbestandteile führte dies zu einer leichten Abnahme der Emissionen.

Die PAK-Emissionen zeigten mit Ausnahme der deutlich erhöhten Pyren-Emission keine Änderungen zum Einsatz von Rapsöl ohne Pyren. Weder eine Bildung höhermolekularer PAK noch ein Zerfallen in kleinere Ringe wurde beobachtet.

Die Mutagenität im Ames-Test wurde analog zur PAK-Bestimmung ebenfalls im ESC<sub>OT</sub>-Test ermittelt. Während die Mutationen pro Platte von RaPyr gegenüber Rapsöl im Partikulat um den Faktor 1,7 anstiegen (TA98) bzw. geringfügig sanken (TA100), wurde im Kondensat eine Erhöhung bis um das 13-fache festgestellt (TA98). Dies könnte auf die Bildung nitrierter Pyrenderivate hindeuten, die erheblich zur mutagenen Wirkung beitragen.

Der **Vergleich von Petrodieselmotorkraftstoff und Rapsöl im ESC und ETC** wurde mit dem MAN-Motor D0836 LFL 51 durchgeführt. Der Motor war mit einem Turbolader, einer Ladeluftkühlung, einer Abgasrückführung sowie zur Abgasnachbehandlung mit einem PM-Kat<sup>®</sup> ausgerüstet. Die limitierten Emissionen wurden nur im ESC-Test beprobt. Für RÖ waren die NO<sub>x</sub>- und CO-Emissionen gegenüber DK erhöht, letztere lagen jedoch wie die verringerten HC-Emissionen deutlich unterhalb des Grenzwerts.

Die Partikulatergebnisse der PAK-Emissionen im ESC und ETC unterschieden sich für DK kaum voneinander. Für RÖ wurde im ESC-Test auch für den Euro-IV-Motor ein Anstieg der Gesamtemission ermittelt. Im Gegensatz dazu führte die Vielzahl der Lastwechsel im ETC-Test zu keinem Anstieg der PAK-Emissionen. Ähnlich waren die Tendenzen im Kondensat, deren Emissionen für die meisten PAK auf niedrigerem Niveau als im Partikulat lagen. Den Hauptteil der Emissionen für DK machten Naphthalin und Phenanthren aus. Die Emissionen für beide Kraftstoffe verringerten sich im Vergleich zu Euro III deutlich; das Maximum in dieser Messreihe lag bei 470 ng für Pyren. Dies kann unter anderem mit der Abgasnachbehandlung durch den PM-Kat<sup>®</sup> erklärt werden.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass eine Probenahme ohne Berücksichtigung der im Kondensat abgeschiedenen Substanzen für die Bewertung der PAK-Ergebnisse nicht ausreichend ist. Der Anteil der im Kondensat abgeschiedenen PAK an der Gesamt-PAK-Emission stieg im Vergleich zwischen Euro-III- und Euro-IV-Messungen deutlich an. Ins-

besondere Kondensatproben mit hohem Rußanteil erzeugten jedoch Schwierigkeiten hinsichtlich des quantitativen analytischen Nachweises.

Die Mutationen von Rapsöl im ESC-Test im Ames-Test mit und ohne metabolische Aktivierung waren gegenüber DK erhöht. Im ETC-Test (Kondensat) unterschieden sich DK und Rapsöl um den Faktor 2 (- S9) bzw. den Faktor 1,5 (+ S9). Für TA100 ergaben sich keine eindeutigen Unterschiede.

Um den **Einfluss der Probenahme und des Motorölwechsels** auf die Ergebnisse von PAK und Mutagenität intensiver herauszuarbeiten, wurde in einer weiteren Messreihe neben dem stationären auch der transiente Anteil des ESC-Tests mit dem Motor OM 906 LA separat beprobt. Zusätzlich wurde die Dauer des Lastwechsels im ESC-Test von 3 Sekunden auf 15 Sekunden verlängert.

Die spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen aller Rapsöläufe waren sehr ähnlich, wobei nur die Stickoxidemissionen von DK unterhalb des Grenzwertes für Euro III lagen. Der Grenzwert der PM-Emissionen von 0,1 g/kWh wurde von Rapsöl nach dem Motorölwechsel deutlich überschritten, während der Mittelwert davor knapp unterhalb des Grenzwertes war. Die spezifischen CO- und HC-Emissionen lagen für alle RÖ-Messungen unter (CO) bzw. über (HC) den DK-Werten, unterschritten die Grenzwerte wie in den anderen Messreihen jedoch deutlich.

Die PAK-Emissionen ergaben eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Probenahmeart und unterstrichen die Bedeutung des Transientanteils im ESC. Die Verlängerung des Lastwechsels führte für Rapsöl zu einer Halbierung der PAK-Emission, was darauf hinweist, dass starke Lastwechsel zu höheren PAK-Emissionen führen können.

Der Wechsel des Motoröls hatte keinen Einfluss auf die Emissionen im Partikulat, führte aber in den Kondensatproben zu einer Zunahme für 3- bis 4-Ring-PAK und zu einer Abnahme der 5- und 6-Ring-PAK. Ergebnisse, nach denen das Motoröl als Senke für PAK fungiert (Abbass et al., 1991; Frølund und Schramm, 1997; Brandenberger et al., 2005) stehen damit insbesondere für die untersuchten PAK mit fünf und sechs Ringen im Einklang mit den Messungen. Andererseits waren die Größenordnungen der PAK-Emissionen von RÖ und DK nicht entscheidend vom Alterungszustand des Motoröls abhängig.

Der geringe Einfluss des Motoröls wurde auch bei der Bestimmung der Mutagenität deutlich, wohingegen die Verlangsamung des Lastwechsels eine Abnahme der Mutationen pro Platte zur Folge hatte. Die Addition der Werte aus der separaten Beprobung von transientem und stationärem Anteil stimmte für den Stamm TA100 gut mit der gleichzeitigen Be-

probung beider Anteile überein, während im Stamm TA98 der transiente Anteil bereits höhere Mutationen pro Platte aufwies als bei der gleichzeitigen Beprobung.

Untersuchungen zum **Einfluss des Filtermaterials** auf die Mutagenität zeigten, dass sich die durchgängig verwendeten teflonbeschichteten Glasfaserfilter und zum Vergleich eingesetzte konventionelle Glasfaserfilter nicht wesentlich unterschieden und damit für die erhöhten PAK- und Mutagenitätswerte bei RÖ-Einsatz nicht verantwortlich waren.

Der **Einfluss eines Umrüstsatzes auf den Betrieb mit Rapsöl** im Vergleich zur routinemäßig eingesetzten Vorwärmung des Kraftstoffs auf 70 °C wurde mit einem herkömmlichen Umrüstsatz getestet. Die Umrüstung hatte eine geringfügige Zunahme der NO<sub>x</sub>- und HC-Emissionen sowie eine Abnahme der PAK-Emissionen zur Folge. Für die Mutagenitätsuntersuchungen war bei den Partikelextrakten unter Einsatz des coil-Systems weder im Stamm TA98 noch bei TA100 ein signifikanter Einfluss auf die Zahl der Mutationen bei Rapsölbetrieb festzustellen, während die Mutagenität der Kondensatproben sogar weiter anstieg. Mit der Umrüstung eines nicht auf Rapsölkraftstoff kennfeldoptimierten Motors ist damit keine Verringerung der erbgutverändernden Wirkung im Vergleich zur Kraftstoff-erwärmung zu erreichen.

Die Ergebnisse der Pflanzenölmessreihen zeigen, dass eine signifikante Unterscheidung der PAK-Emissionen und der mutagenen Wirkung von Dieselmotoren mineralischen und biogenen Ursprungs möglich ist. Eine Ableitung der erbgutverändernden Wirkung von Dieselmotoremissionen aus gesetzlich limitierten Parametern wie der Partikelmasse konnte nicht erfolgen. Kurzkettige Moleküle ohne Doppelbindungen (wie im Fall von Kokosnussöl) induzierten ein geringeres gesundheitsgefährdendes Potenzial, während eine Erhöhung der Kettenlänge sowie der Einsatz von Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Molekülen mit Doppelbindungen nachteilige Effekte ergab. Anscheinend reichte der in Pflanzenölen molekular gebundene Sauerstoff nicht aus, um den lokalen Sauerstoffmangel und die Bildung großer PAK-Mengen aus der unvollständigen Verbrennung zu unterdrücken. Dieses Verhalten konnte verfahrensbedingt auch durch den Einsatz eines handelsüblichen Umrüstsatzes nicht verbessert werden.

Die systematischen Testreihen verdeutlichen damit im Widerspruch zu Arbeiten u.a. von Krist et al. (2007), Thuneke et al. (2007) sowie Dorn und Zahoransky (2009) für den Pflanzenölbetrieb in nicht kennfeldoptimierten Motoren signifikante Nachteile. Zum Teil sind die Unterschiede der Ergebnisse auf die Nichterfassung der transienten Phasen der Test-

zyklen (Lastwechsel) bei der Probenahme der anderen Arbeiten zurückzuführen, wie in den vorgelegten Testreihen mit und ohne Transientanteilprobenahme gezeigt werden konnte. Für off-road-Maschinen mit starken Lastwechseln, die insbesondere in der Landwirtschaft und in unmittelbarer Nähe zum Bedienpersonal betrieben werden, lassen die Ergebnisse selbst unter Verwendung eines herkömmlichen Umrüstsatzes schwere Bedenken für den uneingeschränkten Einsatz von Pflanzenölen aufkommen.

Messungen zur **Variation des Fettsäuremusters reiner Biodieselmotorkraftstoffe** ergaben eine verringerte Leistung beim Einsatz von Fettsäuremethylester(FSME)-Kraftstoffen, die mit 6 % für Kokosnussölmethylester (KME) am stärksten war.

Die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten zeigten unterschiedliche Tendenzen. Die Emissionen von Partikelmasse, Kohlenmonoxid sowie Kohlenwasserstoffen sanken bei Betrieb mit Sojaölmethylester (SME), Palmölmethylester (PME), Rapsölmethylester (RME) sowie KME gegenüber DK. Sie lagen deutlich unterhalb der jeweiligen Grenzwerte. Im Vergleich zu den Pflanzenölen ergab der Einsatz der FSME eine deutliche Absenkung der PM-Emissionen.

Dagegen wurde der Emissionsgrenzwert der Stickoxide von SME, PME und RME überschritten, die Messungen mit KME blieben knapp unterhalb des Grenzwertes. Die Iodzahl korrelierte sehr gut mit den  $\text{NO}_x$ -Emissionen ( $R^2 = 0,943$ ). Diese Ergebnisse legen eine Abhängigkeit der  $\text{NO}_x$ -Emissionen vom Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren (University of California, 2008; Bakeas et al., 2011a und b) nahe.

Die PAK-Emissionen aller FSME-Kraftstoffe lagen unterhalb der DK-Werte und waren damit deutlich geringer als die der entsprechenden Pflanzenöle. Im Allgemeinen wurden als Hauptkomponenten Fluoren, Phenanthren, Fluoranthren und Pyren nachgewiesen, in den Kondensatproben zusätzlich Naphthalin, das jedoch wegen seiner hohen Volatilität in stark unterschiedlichen Massen detektiert wurde. Im Gegensatz zu den Pflanzenölen war bei den FSME-Kraftstoffen der PAK-Anteil im Kondensat höher als im Partikulat.

Bei der Korrelation der Parameter der Kraftstoffanalysen mit den PAK-Emissionen ergaben sich hohe Bestimmtheitsmaße für die Dichte ( $R^2 = 0,984$ ) sowie die Iodzahl ( $R^2 = 0,976$ ). Die Korrelation zwischen PAK, TEF-Werten und Mutagenität war geringer als im Fall der Pflanzenölmessreihen und wies durch die deutlich besseren Werte für die Summe aus Partikulat und Kondensat im Vergleich zu den Einzelwerten auf unterschiedliche Verteilungen bei der Probenahme hin.

Die Mutagenität im Partikulat ergab im Stamm TA98 für alle FSME geringere Mutationsraten als bei DK, die geringsten Werte wurden bei KME gemessen. Bei den Kondensat-



proben wurden höhere Mutationen pro Platte für PME und SME erhalten. Im Vergleich zu den Messungen im reinen Pflanzenölbetrieb war die mutagene Wirkung drastisch verringert.

Die Emissionen verschiedener **Blendabstufungen** aus Mischungen von DK mit PME, SME sowie RME zeigten sowohl lineare als auch nichtlineare Effekte. Bei **PME** (PME-Gehalt: 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 100 %) sanken neben der Leistung auch die PM-, CO- sowie HC-Emissionen linear mit steigendem PME-Gehalt. Für die NO<sub>x</sub>-Emissionen ergab sich ein Minimum bei PME20 sowie ein Maximum bei PME. Tendenziell sanken auch die Emissionen der PAK (Partikulat). Zum Teil lagen die Werte für PME10 und PME20 auf ähnlichem Niveau mit DK. Nicht eindeutig verliefen dagegen die PAK-Konzentrationen im Kondensat sowie die Bestimmungen der Mutagenität. Bei letzteren kam es in den Partikulatproben zu einer maximalen Mutationsrate bei PME10, im Kondensat verschob sich das Maximum zu PME30 (TA100) bzw. PME (TA98).

Die limitierten Abgaskomponenten bei Betrieb mit **SME** (SME-Gehalt: 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 100 %) folgten nur bei den Stickoxiden einer linearen Tendenz. Dabei wurde der Grenzwert bei reinem SME überschritten. Die PM-, CO- und HC-Emissionen waren bei SME10 gegenüber DK erhöht und bei SME am geringsten.

Die PAK-Massen im Partikulat nahmen zwar bei Steigerung des SME-Gehalts in der Summe deutlich ab, die Konzentration von 5- oder 6-Ring-PAK folgte diesem Trend jedoch nicht und zeigte zum Teil Maxima für SME. Im Kondensat wurden für einige PAK Maxima bei SME10 erhalten.

Die Mutagenität ergab Maximalwerte für das Partikulat bei SME20 sowie SME. Im Kondensat war die Steigerung der Mutationsrate für SME noch deutlicher, eine lineare Zunahme mit steigendem SME-Gehalt wurde für den TA100-Stamm erhalten. Im Vergleich zur Messreihe der reinen FSME-Kraftstoffe war die Mutagenität im Stamm TA98 für SME erhöht, für DK dagegen verringert.

Messungen von **RME-Blends** (RME-Gehalt: 0 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 100 %) wurden am Euro IV-Motor durchgeführt. Die NO<sub>x</sub>- und HC-Emissionen nahmen mit steigendem RME-Gehalt erwartungsgemäß zu bzw. ab. Bei den NO<sub>x</sub>-Untersuchungen wurden für alle Kraftstoffe Werte unterhalb des Grenzwerts von 3,5 g/kWh gemessen.

Die PAK-Emissionen (Partikulat) stiegen zum Teil mit höherem RME-Gehalt, sanken jedoch bei reinem RME-Einsatz. Die Anzahl der Mutationen pro Platte im Partikulat ergab

für den Teststamm TA98 die gleichen Tendenzen wie bei den Messungen mit SME am OM 906 LA mit Maxima bei RME20 und RME. Die Werte waren gegenüber den DK-Referenzkraftstoffen sowie RME5 und RME40 erhöht.

Den Einfluss hoher Konzentrationen ungesättigter Verbindungen auf das Verbrennungsverhalten verdeutlichen Messungen mit **rohem und destilliertem Leinölmethylester (LME)**. Die limitierten Abgasemissionen waren mit Ausnahme der HC-Emissionen gegenüber RME erhöht.

Die Gesamt-PAK-Emissionen der LME-Kraftstoffe lagen zwar zwischen denen von DK und RME, für die Einschätzung der Mutagenität relevante PAK wie Benzo[*a*]pyren wurden jedoch bei Betrieb mit LME verstärkt gebildet. Diese Tendenz wurde bei der Bestimmung der Mutagenität von Partikulat und Kondensat bestätigt und unterstrich damit die Ergebnisse aus der Variation des Fettsäuremusters.

In einer Messreihe zu derzeit marktrelevanten **B7-Blends** aus RME wurde der Einfluss zweier Additive (3 % Hydrotreated Vegetable Oil in B7HVO sowie 2 % Ethanol und 2 % *n*-Butanol in B7E2B2) auf die Emissionen untersucht. Während der Zusatz von HVO den Fokus auf den Zusatz eines synthetischen Kraftstofftyps biogenen Ursprungs richtet, erfolgte der Zusatz von Ethanol und Butanol unter dem Gesichtspunkt einer Sedimentauflösung von oxidativen Abbauprodukten in Biodieselblends. Bei den limitierten Abgaskomponenten wurden für B7 zu vernachlässigende Zunahmen der Stickoxidemissionen und geringfügige Abnahmen der PM-, CO- und HC-Emissionen erhalten. Für B7E2B2 fiel insbesondere eine Abnahme der PM-Emission gegenüber B7 auf, während die Additivierung mit HVO keine Auffälligkeiten gegenüber B7 aufwies. Unterschiede der PAK-Emissionen der B7-Kraftstoffe lagen meist im Bereich der Standardabweichung. Die Mutagenität zeigte eindeutige Unterschiede nur für den TA98-Stamm. Dabei konnte durch den Zusatz von HVO und den Alkoholen die erhöhte Mutagenität von B7 gegenüber DK im Partikulat verringert werden, in den Kondensatproben hatten die Additive dagegen keinen wesentlichen Effekt.

Zur Klärung der erhöhten Mutagenität von B20-Blends wurde das Emissionsverhalten von **B20-Blends** aus DK und RME unter Zusatz zweier Oxidationsstabilisatoren untersucht. Außerdem kam ein Kraftstoff aus 80 Prozent GTL und 20 Prozent RME (B20GTL) zum Einsatz. Die Stabilisatoren BHT (zugesetzt in B20BHT) und BioStable<sup>TM</sup> 403 E (zugesetzt in B20BSE) beeinflussten die limitierten Emissionen außer einer deutlichen Abnahme der

HC-Emissionen nur geringfügig. Für einige PAK wurden bei Einsatz von B20 erhöhte Mittelwerte detektiert, der Einfluss der Additive war emissionsmindernd, aber nicht signifikant. Die Mutagenität von B20-Blends für den Stamm TA98 stieg in der Summe aus Partikulat und Kondensat bei B20BSE gegenüber B20 an, bei B20BHT wurde sie auf das Niveau von DK verringert. Im Kondensat lag die mutagene Wirkung von RME zum Teil signifikant über der Mutagenität der anderen Kraftstoffe.

Dem Effekt von **gealtertem RME** und dem Zusatz von **Ethanol und *n*-Butanol als Additiven** galt eine weitere Messreihe. B20, B20E2B2 sowie RME wurden sowohl mit frischem RME als auch unter Verwendung von künstlich gealtertem RME (40 Stunden bei 110 °C unter Zufuhr gereinigter Luft) untersucht. Die Alterung hatte keine eindeutigen Effekte auf die gesetzlich limitierten Emissionen. Der Grenzwert der Stickoxidemissionen wurde durch RME und RMEalt überschritten, der Zusatz der Alkohole bewirkte eine leichte Verbesserung der NO<sub>x</sub>-, PM- und CO-Emissionen gegenüber B20. Die HC-Emissionen waren geringfügig erhöht.

Eine Erhöhung der PAK-Emissionen durch Alterung des RME ergab sich punktuell für einige PAK. Die Zugabe der Alkohole hatte keinen eindeutigen Effekt. Für die Mutagenitätsmessungen im Partikulat wurde eine Verringerung der Mutationsrate pro Platte bei gealterten Kraftstoffen erhalten, während die Raten im Kondensat nicht eindeutig waren. Für die RME-Kondensatproben (frisch und gealtert) wurden erneut deutlich erhöhte Mutationswerte gegenüber DK festgestellt.

Aus dem Wissen heraus, dass Biodiesel Sedimente in Lagerungs- und Fahrzeugtanks löst, was zur Verstopfung des Kraftstofffilters führen kann, wurden **Messungen mit und ohne Kraftstofffilter** durchgeführt. Nach Ausbau des Kraftstofffilters wurden Abnahmen der Stickoxidemissionen sowie Zunahmen der PM-Emissionen für alle Kraftstoffe nachgewiesen, wobei deutlich geringere Leistungen bei Messungen ohne Kraftstofffilter berücksichtigt werden müssen. Erhöhte PAK-Emissionen wurden für B20alt ohne Filter im Vergleich zu B20alt mit Filter gemessen, bei 5- bis 6-Ring-PAK lagen die Werte für Messungen ohne Kraftstofffilter jedoch unter denen mit Kraftstofffilter.

Die Mutagenität im Partikulat stieg für die B20-Kraftstoffe bei Ausbau des Kraftstofffilters in beiden Teststämmen deutlich an, während bei den Kondensatproben sowie für DK in Partikulat und Kondensat keine diesbezügliche eindeutige Tendenz festzustellen war. In den Kondensatproben waren für den Stamm TA98 alterungsbedingte Effekte entscheidender.

Diese Ergebnisse können als weiterer Hinweis dafür gelten, dass bei B20 Sedimente gebildet werden, die ohne Kraftstofffilter bzw. bei Filtern mit größerer Filterfeinheit (Porendurchmesser) vermehrt in den Brennraum gelangen und zu einer erhöhten Bildung von Mutagenen führen.

Eine Messreihe mit **Jatrophaölmethylester (JME) und HVO** ermöglichte eine deutliche Unterscheidung der gesetzlich limitierten Emissionen. Sie glichen eher DK (HVO) bzw. RME (JME). Die Stickoxidemissionen von JME lagen geringfügig oberhalb des Grenzwertes von 5 g/kWh und waren damit geringer als bei RME. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen von HVO waren gegenüber allen anderen Kraftstoffen signifikant verringert, gegenüber DK um 15 %. JME zeigte dagegen mit einer Abnahme von 38 % gegenüber DK die geringsten PM-Emissionen, während sich für HVO eine Verringerung um 8 % einstellte. Die leichte Absenkung der spezifischen Emissionen von HVO zu DK galt auch für die CO- und HC-Emissionen, bei denen für JME deutliche Vorteile gegenüber HVO gemessen wurden.

In Summe zeigte JME die geringsten PAK-Emissionen, wobei dies für HVO bei den ab Fluoranthen eluierten PAK der Fall war. Trotz des im Vergleich zu DK sehr geringen Aromatengehalts von HVO bzw. NExBTL (Rantanen et al., 2005) wurden damit deutliche PAK-Emissionen generiert, die in ihrer Verteilung mit den Hauptkomponenten Flu, Phe, Fla und Pyr dem Verhalten von DK entsprachen.

Die Mutagenität der FSME-Kraftstoffe lag in den Partikulatproben im Bereich von DK, im Kondensat jedoch bis zu einem Faktor 4 darüber. JME zeigte Vorteile gegenüber RME, die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant. Durchweg sehr geringe Mutationen pro Platte wurden für HVO gemessen.

Entgegen dem langjährigen Trend (Bünger et al., 2010a) wurde im Verlauf der Arbeit eine erhöhte erbgutverändernde Wirkung von reinem RME gegenüber DK festgestellt. Die einzige Ausnahme bildete die Messreihe zur Untersuchung der reinen FSME. Der Anstieg betraf Partikulat- und Kondensatproben sowie Proben mit und ohne metabolische Aktivierung gleichermaßen. Neben Änderungen am Prüfstand können kraftstoffseitig unbekannte Additivierungen für die Ergebnisse verantwortlich sein.

Für die Bestimmung der **Nitro-PAK-Emissionen** wurde wie im Fall der PAK ein vollständiges Analysenverfahren entwickelt, das insbesondere die Bereiche Probenvorbereitung, Messung und Auswertung umfasste. Die Emissionen von zehn Nitro-PAK-

Einzelsubstanzen wurden nach der *online*-Reduktion in die analogen Amine mittels HPLC-FLD bestimmt.

Die Ergebnisse unterstreichen die ungünstige Bedeutung transienter Anteile für den Betrieb mit Pflanzenölen wie Rapsöl. Die Nitro-PAK-Emissionen eines Gas-to-Liquid-Kraftstoffs (GTL), GTL mit einem B15-Anteil aus RME oder reinem RME waren dagegen geringer als bei Betrieb mit DK. Zwischen den Nitro-PAK-Emissionen und der Mutagenität war insbesondere für den Stamm TA98 ohne metabolische Aktivierung eine hochgradige Korrelation ( $R^2 = 0,985$  bzw.  $0,996$ ) aus dem Nachweis von 9 bzw. 6 Nitro-PAK festzustellen.

Zusammenfassend legen die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse beim Einsatz biogener Kraftstoffe einen hohen Anteil gesättigter, kurzkettiger Verbindungen zur Unterdrückung von PAK, Nitro-PAK und erbgutverändernder Verbindungen nahe. Ferner wird deutlich, dass die Bildung von PAK und Nitro-PAK als Kennzeichen der unvollständigen Verbrennung signifikant von der Kraftstoffstruktur, aber auch den Test- und Probenahmebedingungen abhängt.

In Verbindung mit den Untersuchungen der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten zeigen die Resultate das Potenzial, über eine Veränderung der Kraftstoffstruktur Emissionen bestehender und künftiger Motortechnologien zu verringern und damit einen Beitrag zur Einhaltung von Emissionsvorschriften zu liefern. Damit einher geht die Möglichkeit, das Risiko einer Gefährdung von Mensch und Umwelt zu verringern.

# 1 Einleitung

Der begrenzten Verfügbarkeit fossiler Kraftstoffe stehen der Wunsch nach Mobilität sowie die steigende Motorisierung in Schwellenländern und aufstrebenden Industrienationen wie China und Indien gegenüber. In Deutschland werden etwa 13 % der Energie im Verkehrssektor verbraucht, wobei hauptsächlich flüssige Kohlenwasserstoffe verwendet werden (Pischinger et al., 2010). Biokraftstoffe und Erdgas können eine kurzfristig verfügbare sowie ökologisch und ökonomisch vielversprechende Lösung darstellen, besitzen in den meisten Ländern aber nur ein eingeschränktes Substitutionspotenzial für konventionelle mineralische Kraftstoffe (Geringer, 2008; Bickert, 2010b). Daher kann zur Rohstoffsicherheit der Zukunft der Einsatz biogener Kraftstoffe nur mit einer Effizienzsteigerung der Motoren, Einsparungen in der Mobilität und einer Reflexion der Konsumgewohnheiten einhergehen (Schaub und Vetter, 2007).

Laut EU-Richtlinie zur Förderung der Verwendung Erneuerbarer Energien (2009/28/EG) sind ab 2020 mindestens 10 Prozent des Gesamtenergiebedarfs im Transportsektor durch erneuerbare Energien zu decken, wobei eine Berücksichtigung von Nachhaltigkeitskriterien hinsichtlich des Treibhausgasreduzierungs potenzials in Etappen erforderlich ist (Bockey, 2010). Die in Abbildung 1-1 dargestellten Treibhausgas(THG)-Minderungs potenziale zeigen, dass die gesteckten Ziele nach derzeitigen Berechnungen nicht von allen Biokraftstoffen eingehalten werden. So wird z.B. der in Deutschland hauptsächlich hergestellte Biodiesel aus Rapsöl diese Forderung ab 2017 nicht erfüllen. Gleiches gilt ab 2018 für Rapsöl. Nur wenige der in Abbildung 1-1 dargestellten Kraftstoffe sind in der Lage, die geforderten Treibhausgasreduzierungs potenziale von 60 % ab 2018 deutlich zu unterbieten. Hinzu kommt, dass einige Kraftstoffe bisher nur eine Option darstellen, ihre Herstellung jedoch technisch noch nicht möglich bzw. nicht ausgereift ist.

Auf der anderen Seite besteht die Gefahr, dass hoch entwickelte Industrienationen ihren Energiebedarf in Entwicklungsländern decken und ein Konflikt mit der Nahrungsmittelversorgung auftritt, während in Europa Agrarprodukte im Überschuss produziert werden und gleichzeitig große Brachflächen für den Energiepflanzenanbau zur Verfügung stünden (Geringer, 2008). Bei der Teller-Tank-Diskussion sind jedoch auch Börsenspekulationen, Naturkatastrophen, und die zunehmende Nachfrage nach Fleisch und Milchprodukten in Schwellenländern zu berücksichtigen (von Hohenthal, 2010; Gaul, 2010).

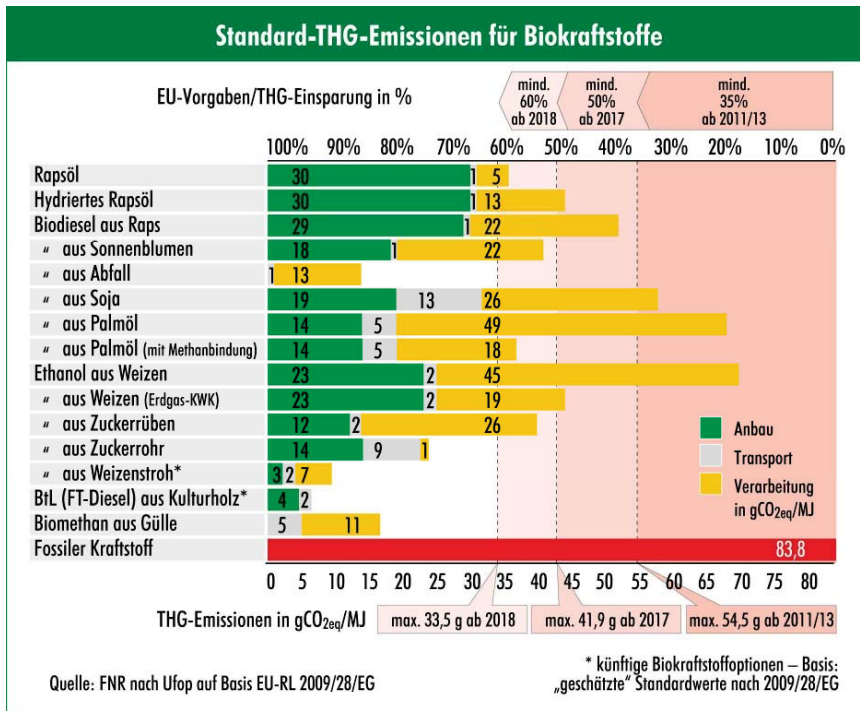


Abbildung 1-1: Standard-THG-Emissionen für Biokraftstoffe (FNR, 2010)

Der Biokraftstoffmarkt hat sich auf der Grundlage verschiedener Gesetzesänderungen wie der Einführung der Nachhaltigkeitsverordnung in den letzten Jahren stark gewandelt. Nach einem deutlichen Anstieg von Produktion und Kapazität in den ersten Jahren des neuen Jahrtausends (Abbildung 1-2) hat sich nach Angaben des Bundesamtes für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (in UFOP, 2010) der Verbrauch von reinem Biodiesel (B100) sowie Pflanzenöl allein zwischen 2008 und 2009 um 78 % bzw. 75 % verringert. Auf der anderen Seite wurde der Anteil der Beimischung von Biodiesel durch die im Februar 2009 genehmigte Erhöhung der Beimischung von 5 auf 7 Volumenprozent um 41 % gesteigert. Im Frühjahr 2011 lag der Anteil der Beimischung von Biodiesel bei 6,5 % mit rückläufiger Tendenz (UFOP, 2011). Es ist anzunehmen, dass der Trend eher in Richtung Biodieselbeimischung verstärkt wird, da der Einsatz von reinem Biodiesel wegen der erhöhten Stickoxidemissionen und dem höheren Aufwand für Abgasnachbehandlungskonzepte wenig reizvoll erscheint (Geringer, 2008).

Der Markt für reine Pflanzenölkraftstoffe ist in Deutschland durch steigende Rapsölpreise, fehlende Steueranreize sowie die Kosten der Umrüstung ebenfalls stark zurückgegangen und konzentriert sich auf den landwirtschaftlichen Bereich. Darüber hinaus führen Überkapazitäten sowie der Preisdruck durch Importe und Wettbewerb zu mangelnder Planungssicherheit. Die Unzufriedenheit der Pflanzenölbranche mit den Zielen und Bewertungen des jährlich vom Bundesministerium der Finanzen herausgegebenen Biokraftstoffberichts ist nicht verwunderlich (Kaiser und Duft, 2011), schließlich ist der Markterfolg von Bio-

kraftstoffen stark an den Kostenfaktor für den Verbraucher gekoppelt (Festel, 2007). Außerdem ist zu beachten, dass die Preise nachwachsender Kohlenstoffquellen mit dem Rohölpreis korrelieren (Nordhoff et al., 2007). Daraus ergibt sich, dass die Wirtschaftlichkeit von Produkten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe durch steigende Rohölpreise nicht unbedingt besser wird.

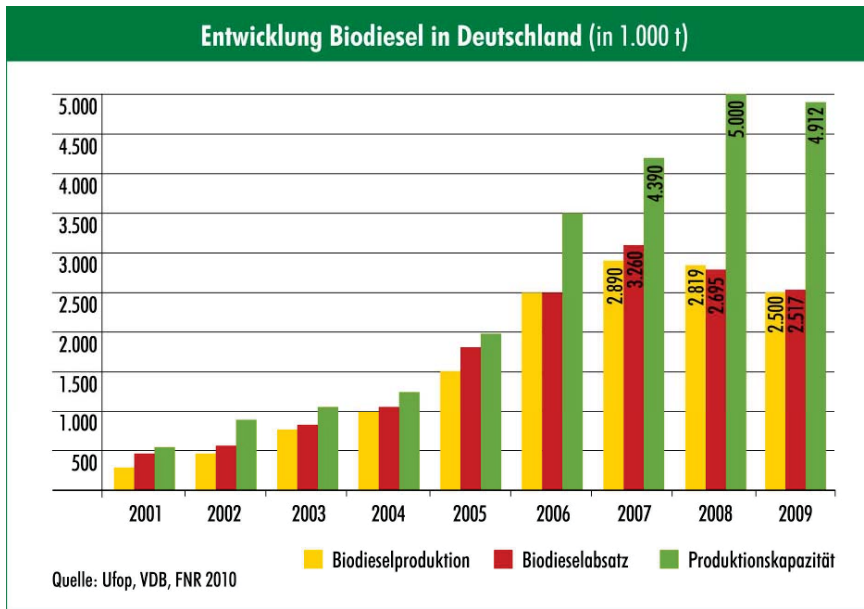


Abbildung 1-2: Entwicklung der Biodieselzahlen in Deutschland 2001-2009 (FNR, 2010)

Global betrachtet haben Pflanzenöle eine mehr als doppelt so hohe Bedeutung am Bioenergiemarkt wie Getreide. So liegt der Treibstoffanteil an der Welterzeugung bei ca. 13 %, zuzüglich der Verwendung als Brennstoff z.B. in Blockheizkraftwerken. Zwischen 60 und 75 % der Rapsernte (je nach Ertrag) gehen rein rechnerisch in die Biodieselerzeugung (Bickert, 2010a). Ein bedeutender Nachteil von Pflanzenölen liegt in der begrenzten Lagerfähigkeit, da Licht, Luftsauerstoff und Mikroorganismen zu Änderungen der chemischen Zusammensetzung und Verschlechterungen der Qualität führen können.

Große Hoffnungen werden in Kraftstoffe der so genannten zweiten Generation gesetzt, bei denen im Gegensatz zu Pflanzenölen und Biodiesel bewusst auf pflanzliches Restmaterial oder schnell wachsende Hölzer bzw. den ihnen gemeinsamen Grundkörper Lignozellulose zurückgegriffen wird. Die Edukte stehen praktisch unbegrenzt zur Verfügung. Die Erzeugung synthetischer Kraftstoffe wie BTL (Biomass-to-Liquid) oder GTL (Gas-to-Liquid) erfolgt über Synthesegas (Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid) auf der Grundlage des Fischer-Tropsch-Prozesses oder der Methanolsynthese (Dinjus und Dahmen, 2010; Janssen et al., 2010; Von Hohenthal, 2010).



Während synthetische Kraftstoffe bereits im jährlichen Millionen-Tonnen-Maßstab durch Fischer-Tropsch-Synthesenanlagen z.B. in Südafrika (aus Kohle) hergestellt werden, sind Verfahren zur Erzeugung von BTL-Kraftstoffen noch im Erprobungsstadium. Technisch ausgereift ist dagegen die Produktion von HVO (hydrotreated vegetable oil) aus Pflanzenölen, das damit eine Sonderstellung zwischen erster und zweiter Generation einnimmt. Das Öl wird durch Hydrierung in seiner molekularen Struktur verändert, was den positiven Nebeneffekt einer Annäherung an den DK-Siedeverlauf zur Folge hat.

Aus chemischer Sicht sind durch die veränderten Gegebenheiten am Markt eine Vielzahl möglicher Kraftstoffsorten und Mischungen vorhanden – ein Zustand, der politisch sogar ausdrücklich gewünscht ist (EU-Richtlinie 2009/28/EG, Randnummer 29). Der Diversität gegenüber stehen auf technischer Seite einzuhaltende Abgasgrenzwerte, die bei gesetzlich festgelegten Biokraftstoffanteilen eine immer gezieltere Anpassung der Parameter Kraftstoff, Motor und Abgasnachbehandlungssystem erfordern. Die Hersteller kraftstoffrelevanter Bauteile befinden sich darüber hinaus im Spannungsfeld von finanziellen Rahmenbedingungen, globalem Wettbewerbsdruck sowie Kundenwünschen hinsichtlich Leistung, Verbrauch und ökologischer Vertretbarkeit. Prinzipiell kann die Verringerung der Emissionen durch Anpassung des Kraftstoffs an den Motor, die umgekehrte Variante oder beides erfolgen. Bereits durch die Veränderung des Kraftstoffs können erhebliche Veränderungen des Emissionsprofils entstehen. Dabei reagieren Dieselmotoren auf Änderungen der Kraftstoffeigenschaften sensibler als Ottomotoren (Hochhauser, 2009).

Abbildung 1-3 und Abbildung 1-4 zeigen die Änderungen der Abgasgrenzwerte für LKW und Busse von der Vor-EURO-I-Stufe bis EURO VI im stationären (lastkonstanten) ESC- bzw. instationären (transienten) ETC-Test. Mit der Einführung der EURO-VI-Norm ab 31.12.2012 werden die gesetzlich zulässigen Emissionen von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) und Partikelmasse (PM) in einem Zeitraum von etwa 20 Jahren um 97 % abgenommen haben (13-Stufen- bzw. ESC-Test).

Bei diesen Angaben darf nicht vergessen werden, dass die jeweils gültige Abgasnorm nicht dem tatsächlichen Fahrzeugbestand entspricht. Laut Kraftfahrt-Bundesamt (2011) gab es mit Stand 01. Januar 2011 in Deutschland über 4,7 Millionen Nutzfahrzeuge, davon über 2,4 Millionen Lastkraftwagen (LKW). Davon sind 2,3 Millionen LKW in Emissionsklassen eingeteilt. Die Verteilung in Abbildung 1-5 verdeutlicht, dass lediglich 9 % der LKW der aktuell gültigen EURO-V-Norm entsprechen (inklusive EEV = enhanced environmentally friendly vehicle). Über die Hälfte entfällt dagegen auf die Klassen EURO III und EURO IV. Da 93 % der in Deutschland zugelassenen LKW durch einen Dieselmotor angetrieben werden (Kraftfahrt-Bundesamt, 2011), sind Dieselmotoren der Klassen EURO III

und EURO IV derzeit gut geeignet, um die Effekte von Emissionen auf Mensch und Umwelt beim Einsatz verschiedener Dieselkraftstoffe herauszuarbeiten.

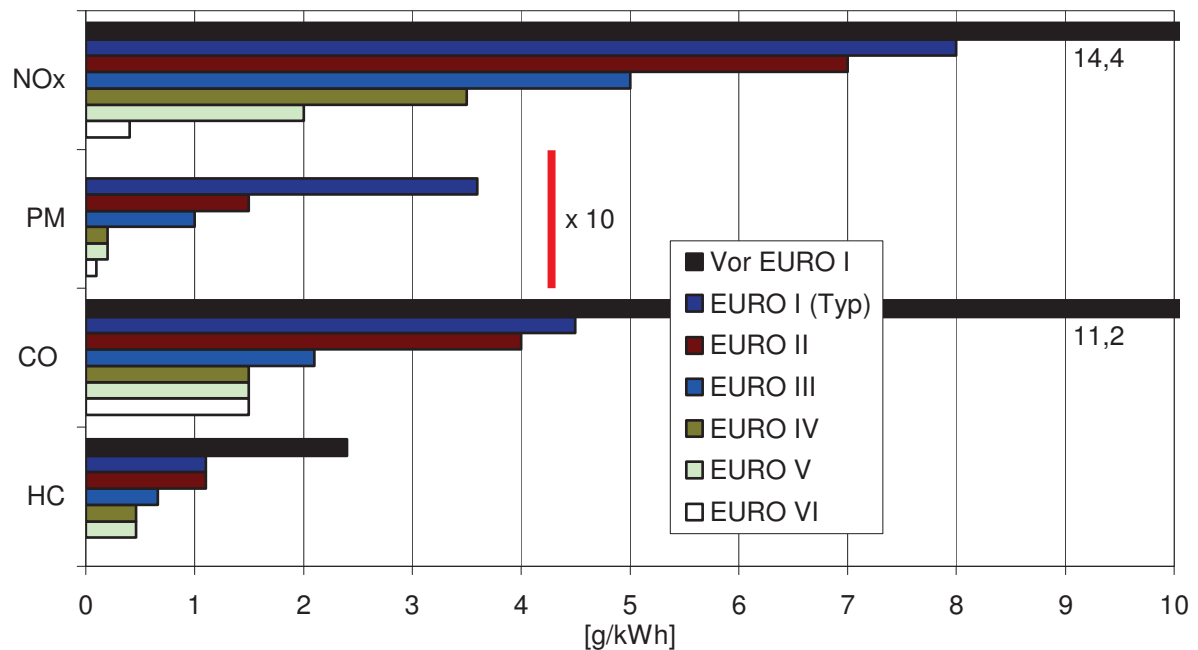


Abbildung 1-3: Abgasgrenzwerte für LKW und Busse im 13-Stufen-Test (bis EURO II) und ESC-Test (Datenquelle: Umweltbundesamt, 2009). Für EURO I wurde der Wert für die Typprüfung angegeben.

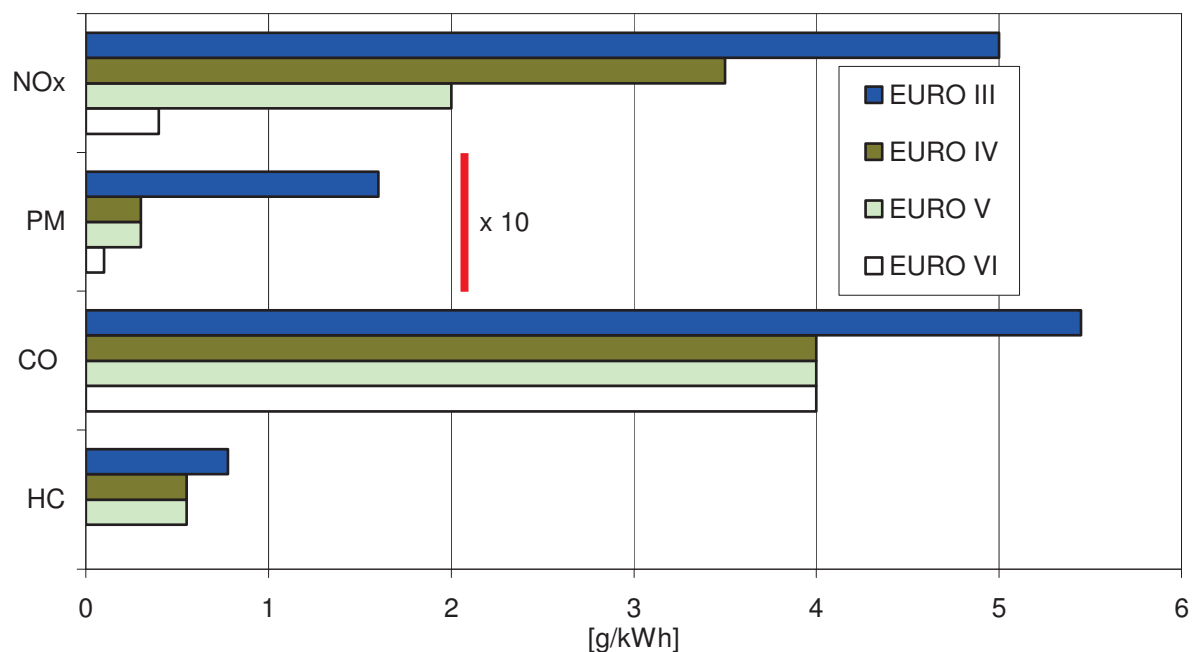


Abbildung 1-4: Abgasgrenzwerte für LKW und Busse im ETC-Test (Datenquelle: Umweltbundesamt, 2009)

Die gleiche Tendenz einer überproportionalen Fokussierung auf zukünftige Technologien ist für den Parameter Kraftstoff zu erkennen. Das Interesse von Forschung und Öffentlichkeit richtet sich häufig auf Kraftstoffe, die auf dem Markt weder in ausreichender Menge vorhanden sind, noch in absehbarer Zeit kostenattraktiv produziert werden können. Auf der anderen Seite sind chemische Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffen fossilen, biogenen und synthetischen Ursprungs untereinander, ihre Einflüsse auf aktuell verfügbare Motoren und deren Einzelkomponenten, die resultierenden Emissionen sowie Effekte für Mensch und Umwelt zum Teil weder untersucht geschweige denn verstanden.

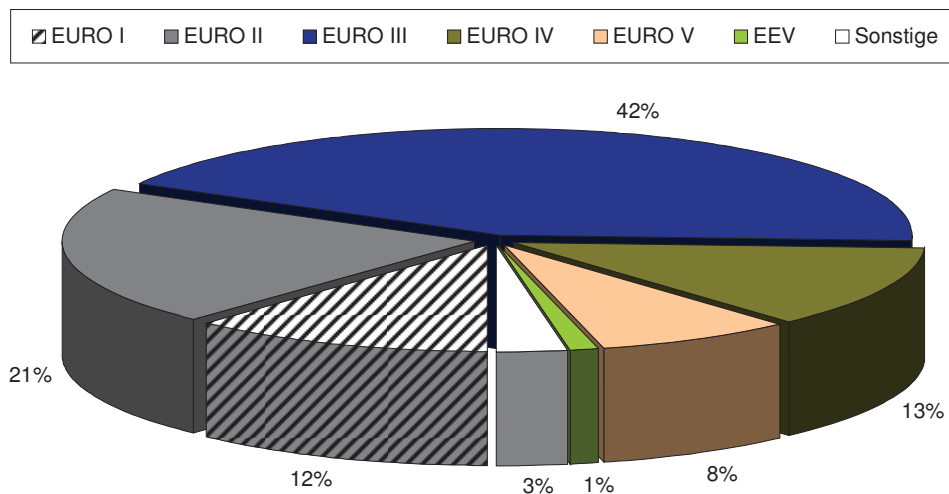


Abbildung 1-5: Aufteilung der LKW nach Emissionsklassen mit Stand 01. Januar 2011 (Datenquelle: Kraftfahrt-Bundesamt, 2011). EEV erfüllen ebenfalls die EURO-V-Norm.

Die mittlere Abgaszusammensetzung der für diese Dissertation relevanten Euro-III- und Euro-IV-Motoren ist Abbildung 1-6 exemplarisch angegeben. Danach bestehen bei Euro III etwa 99,7 % des Rohabgases aus den Elementen bzw. Verbindungen Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser. Bei der MAN Nutzfahrzeuge Gruppe (2004 und 2008) sind auch 10 % Sauerstoff und unter 1 % Edelgase definiert, wobei die anderen Abgaskomponenten entsprechend verringert auftreten. Etwa 0,3 % bilden die Schadstoffe Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und die Partikelmasse (PM). Bei der Emissionsklasse Euro IV ist der Schadstoffanteil gegenüber Euro III mehr als halbiert.  $\text{CO}_2$  wird nicht als Schadstoff eingruppiert, da es ein Endprodukt der vollständigen Verbrennung darstellt (Ruschel, 2010).

Obwohl der Partikelanteil an der Abgaszusammensetzung in Abbildung 1-6 jeweils am geringsten ist, stehen Rußpartikel durch die öffentliche Feinstaubdebatte immer wieder im Mittelpunkt, wenn die Gesundheitsgefährdung von (Diesel-)Motoren diskutiert wird.

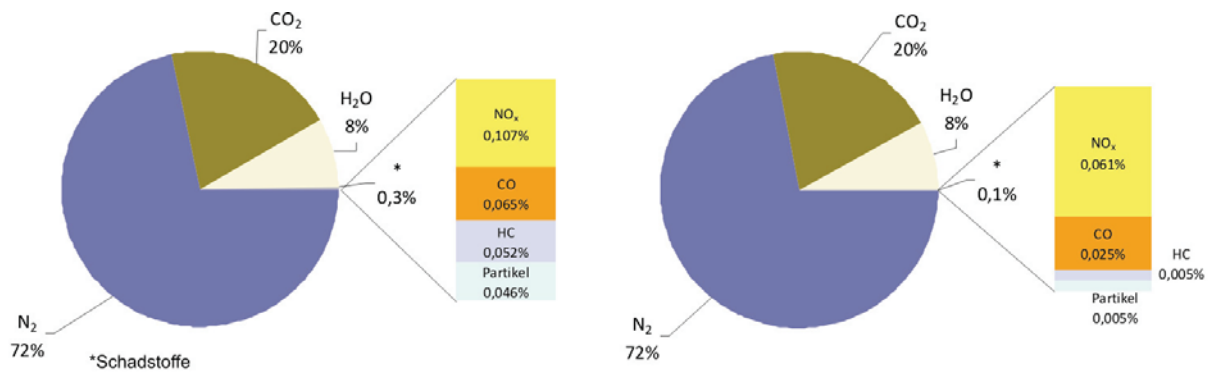


Abbildung 1-6: Mittlere Abgaszusammensetzung für Euro III- und Euro IV-Dieselmotoren (ÖVK, 2005; MAN Nutzfahrzeuge Gruppe, 2004 und 2008; Ruschel, 2010)

Die Partikelmasse setzt sich aus einem kohlenstoffhaltigen Kern und daran adsorbierten organischen Molekülen sowie geringen Mengen an Sulfaten, Nitraten, Metallen und anderen Spurenstoffen zusammen, die sich aufgrund der hohen Oberfläche anlagern können. Die Partikelmasse wird unter anderem aus Feinpartikeln (Durchmesser < 2,5 µm) und Ultrafeinpartikeln (Durchmesser < 100 nm) gebildet. Aktuelle Messgeräte sind je nach Konfiguration in der Lage, Partikelgrößen bis zu einem Minimalwert von 2,5 nm zu detektieren (Übersicht in: Pelzer et al., 2010; Ruschel, 2010).

In den letzten Jahren wurde durch die Verwendung von Abgasnachbehandlungskonzepten eine Verringerung der Partikelmasse erzielt. Dies kann jedoch eine Erhöhung der Partikelanzahl zur Folge haben, da Feststoffteilchen nicht mehr als Adsorptionsoberfläche für kleine Partikel zur Verfügung stehen (Helmers, 2009). Nach einer Studie der University of California (2008) sind Ultrafeinpartikel zwar nur mit 1-20 % an der Partikelmasse aus Dieselmotoremissionen beteiligt, jedoch mit 50-90 % an der Partikelanzahl. Während vor einigen Jahren noch über die Tauglichkeit der Partikelmasse als alleiniges Maß für die Partikelemissionen diskutiert wurde (Burtscher, 2005), ist die Partikelgrößenverteilung mittlerweile durch die Festlegung in der Euro VI-Norm zu einem gleichberechtigten Parameter geworden.

Aus chemischer Sicht besteht Dieselrußpartikulat aus etwa 18.000 verschiedenen hochmolekularen organischen Komponenten (Mazzarella et al., 2007). Eine Auflistung der Hauptkomponenten aus der dieselmotorischen Verbrennung, unterteilt nach Gasphase und Partikelphase, gibt Tabelle 1-1.

Tabelle 1-1: Hauptkomponenten aus der dieselmotorischen Verbrennung (Zielinska, 2005)

Gasphase	Partikelphase
<i>Organische Verbindungen</i>	<i>Organische Verbindungen</i>
Alkane und Cycloalkane (C2-C20)	Alkane und Cycloalkane (C16-C36)
Alkene (C2-C4)	<i>n</i> -Alkansäuren und deren Disäuren
Carbonsäuren (C1-C3)	<i>n</i> -Alkensäuren
Monozyklische aromatischen Verbindungen	Aromatische Säure und deren Disäuren
PAK (2-4 Ringe)	PAK (3-≥6 Ringe)
Alkyl-PAK (2-3 Ringe)	Alkyl-PAK (3-5 Ringe)
Phenole	Oxy-PAK
Carbonyle	Nitro-PAK
	Heterozyklische Verbindungen
<i>Anorganische Verbindungen</i>	<i>Anorganische Verbindungen</i>
NO <sub>x</sub>	Elementarer Kohlenstoff
SO <sub>2</sub>	Sulfate, Nitrate
CO, CO <sub>2</sub>	Metalle (Spuren)
Ammoniak	Wasser

Die in Abbildung 1-7 gezeigte exemplarische Zusammensetzung bei 70 % Last aus Betrieb eines Vierzylindermotors mit DK verdeutlicht, dass etwa 50 % der Partikel aus elementarem Kohlenstoff bestehen, während der organische Kohlenstoffanteil bei 25 % und der Metallgehalt bei 1,3 % liegen.

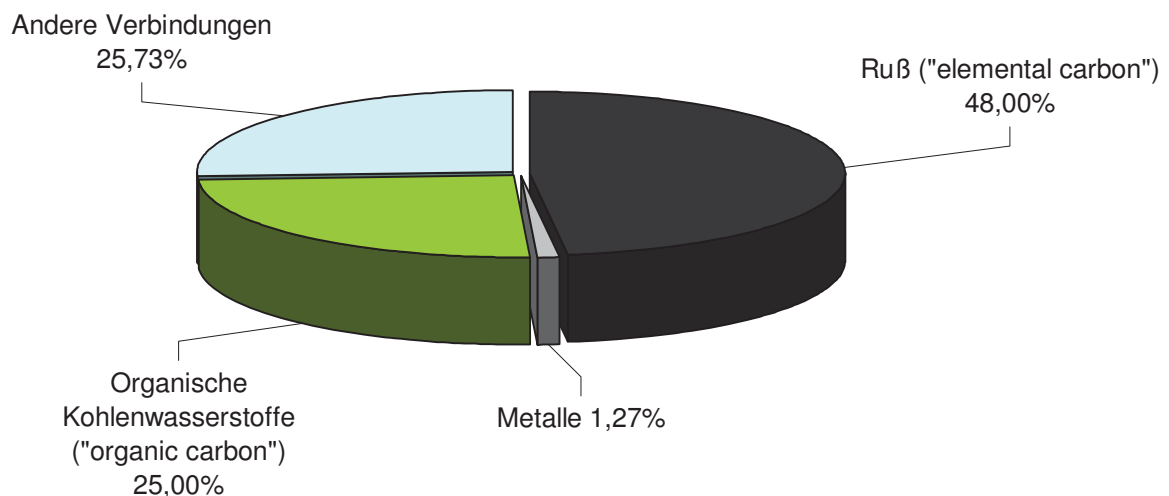


Abbildung 1-7: Exemplarische Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln eines Vierzylindermotors bei 70 % Last (nach Sharma et al., 2005)

Die sonstigen Komponenten sind nach Sharma et al. (2005) aus den Elementen Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel aufgebaut. Dabei ist zu beachten, dass Dieselrußpartikel je nach Kraftstoff, Schmieröl, Motor, Last und Drehzahl sowie Abgasnachbehandlungskonzept deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen zeigen (Vaaraslahti, 2004). So gibt die US EPA den organisch löslichen Anteil der Partikelmasse in einem Bereich von ca. 20 % bis 40 % an (EPA, 2002a), wobei dieser Bereich bei der Verwendung biogener Kraftstoffe noch deutlich überschritten wird (Schaak, 2007).

Seit vielen Jahren sind negative Auswirkungen von Dieselmotoremissionen auf die Gesundheit bekannt und beschrieben. Aktuelle Untersuchungen von Mills et al. (2011) legen nahe, dass Nanopartikel aus der dieselmotorischen Verbrennung für nachteilige vaskuläre Effekte nach Inhalation verantwortlich sind, die durch den Einsatz von Partikelfiltern jedoch deutlich verringert werden können (Lucking et al., 2011). In zahlreichen Studien wurde ein erhöhtes Lungenkrebsrisiko nach langjähriger hoher Exposition gegenüber Dieselmotoremissionen nachgewiesen (Bünger et al., 2010a). Die kurzzeitige Exposition kann dagegen Reizungen und Entzündungen auslösen (Wörgetter und Luger, 2009).

Die Risikoabschätzung von Dieselrußpartikeln verschiedener Masse und Größe und der daran adsorbierten Substanzen wird jedoch durch zahlreiche Annahmen und Vereinfachungen erschwert. Hinzu kommt die Schwierigkeit, andere Risikoquellen relativ zu gewichten (Wichmann, 2003) bzw. eine Unterscheidung von Verbrennungsquellen wie der Industrie und Hausfeuerungsanlagen überhaupt zu ermöglichen (Bünger et al., 2010a).

Startpunkt der negativen Gesundheitswirkung von Partikeln ist die Atmung. Hierüber werden Partikel größer als fünf Mikrometer oder kleiner als zehn Nanometer in den großen Bronchien abgelagert (BAFU, 2006). Die übrigen Partikel können sich entweder auf den Wänden der Bronchien absetzen oder in den Alveolarbereich vordringen. Da im Alveolarbereich Abwehrmechanismen der Lunge wie Flimmerhärchen oder eine Schleimschicht fehlen, kommen bis hierher vorgedrungene Partikel mit den Lungenepithelzellen in Kontakt und können diese schädigen. Bei einer Schwächung des Reinigungsprozesses der Makrophagen können die Partikel sogar vollständig in der Lunge verbleiben (Heinrich, 1998). Ultrafeine Partikel oder daran adsorbierte Substanzen gehen in das Blutssystem über und sind in der Leber, dem Herz und im Gehirn nachweisbar (BAFU, 2006).

Zu den toxischen Substanzen, die im Alveolarbereich freigesetzt werden, gehören die polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und die nitrierten oder oxidierten Derivate (Nitro-PAK, Oxy-PAK). Einige Vertreter dieser Substanzklassen sind wegen der karzinogenen und/oder mutagenen (erbgutverändernden) Wirkung essentiell für die Cha-

rakterisierung der Wirkung von Dieselmotoremissionen, obwohl der Anteil der PAK an der Partikelzusammensetzung nur mit bis zu einem Prozent angegeben wird (Wörgetter und Luger, 2009) und der Anteil der Nitro-PAK noch um einen Faktor 100 bis 1000 darunter liegt. Die Bedeutung der PAK-Bildung aus der dieselmotorischen Verbrennung lässt sich daran ermessen, dass Kraftfahrzeuge mit Dieselmotoren in Australien zu Beginn des neuen Jahrhunderts für 80 % der landesweiten PAK-Emissionen verantwortlich waren (Lim et al., 2005).

Studien über den Betrieb mit Biokraftstoffen zeigen, dass Vorteile hinsichtlich der gesetzlich limitierten Abgasparameter nicht zwangsläufig auf die PAK-Emissionen oder die Mutagenität im Ames-Test übertragen werden können (Krahl et al., 2007a). Trotz zum Teil stark verringerter Partikelmasse aus Betrieb mit reinem Biodiesel wird auf eine erhöhte Zytotoxizität und Mutagenität (Kooter et al., 2011) bzw. auf eine Erhöhung der toxischen Wirkung infolge von Entzündungsreaktionen hingewiesen (Brito et al., 2010).

Bei neuen Motor- und Abgasnachbehandlungskonzepten oder dem Einsatz von Additiven besteht die Möglichkeit, dass Abgaskomponenten mit erhöhtem Gefährdungspotenzial gebildet werden (Bünger et al., 2010a). So berichten Sharp et al. (2000) von einer deutlichen Erhöhung der Nitro-PAK-Konzentration bei Betrieb mit einem Oxidationskatalysator gegenüber Messungen ohne Katalysator, während die PAK-Emissionen wie erwartet mit Katalysatoreinsatz durchweg absanken. Beim Betrieb mit reinen Pflanzenölen wie Rapsöl lässt die gemessene Erhöhung der Mutagenität im Ames-Test um den Faktor 59 gegenüber DK an einem nicht kennfeldoptimierten Dieselmotor ebenfalls schwere Bedenken gegenüber dem unbeschränkten Einsatz biogener Kraftstoffe aufkommen (Bünger et al., 2007; Krahl et al., 2009a). Negative Gesundheitswirkungen bei Verwendung von Rapsöl für Dieselmotoren haben unter anderem dazu geführt, dass der Betrieb mit Rapsöl nach TRGS 554 in teilweise oder ganz geschlossenen Räumen bzw. untertägig nicht zulässig ist (TRGS, 2009).

Die kurze Auflistung von Ergebnissen verdeutlicht, dass eine umfassende Bewertung des kraftstoffseitigen Effekts auf die Emissionen gesundheitsrelevanter Substanzen notwendig ist. Diese Arbeit will durch die Untersuchung der PAK- und Nitro-PAK-Emissionen aus dem dieselmotorischen Betrieb mit Kraftstoffen biogenen, synthetischen und fossilem Ursprung einen Beitrag dazu liefern.

## 2 Aufgabenstellung

Die Motivation zur Durchführung der vorliegenden Arbeit lag in vorhergehenden Untersuchungen zur gesundheitlichen Wirkung von Dieselmotoremissionen im Rapsölbetrieb, in denen mit und ohne Vorwärmung des Kraftstoffs im Ames-Test eine gegenüber Dieselmotorkraftstoff drastische Erhöhung der Mutagenität nachgewiesen wurde (Bünger et al., 2007). Parallel dazu wurde eine erhöhte Mutagenität bei der Verwendung eines Blends aus 20 % Rapsölmethylester und 80 % DK gegenüber reinem DK festgestellt (Krahl et al., 2008).

Zur Klärung, ob für den Mutagenitätsanstieg auch die z.T. karzinogen und/oder mutagen wirkenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe verantwortlich sind, sollte zunächst eine vollständige analytische PAK-Methodenentwicklung auf der Grundlage der Arbeit von Leffler (2006) erfolgen. Der Fokus lag auf der Extraktion von Partikulat- und Kondensatproben sowie der Aufarbeitung und Messung der 15 fluoreszierenden EPA-PAK mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC).

Darüber hinaus sollte durch die zusätzliche Bestimmung von nitrierten PAK eine Korrelation mit der Mutagenität im Ames-Test für verschiedene Kraftstoffsorten und unterschiedliche Probenahmearten untersucht werden. Hierzu musste ebenfalls ein vollständiges Analysenverfahren entwickelt werden, das die Extraktion der Partikulatfraktion sowie Aufarbeitung und Messung nitrierter PAK mittels HPLC ermöglichte. Es ist bekannt, dass an Dieselmotorausgas adsorbierte Nitro-PAK trotz ihrer geringeren Konzentration im Vergleich zu den PAK eine deutlich höhere Aktivität im Ames-Test aufweisen.

Parallel zur Analyse von PAK und Nitro-PAK wurden Proben zur Bewertung der erbgutverändernden Wirkung genommen und im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Professor Dr. med. Jürgen Bünger (Universität Bochum) untersucht. Dies ermöglichte einen direkten Vergleich der Untersuchungen und sollte in der Gesamtschau die Güte der Übereinstimmung zwischen PAK und Mutagenität herausstellen. Zur Beprobung standen an institutseigenen Prüfständen ein EURO-III-Motor sowie ein EURO-IV-Motor mit Partikelfilter zur Verfügung.

Für die Klärung der oben genannten Motivation wurden verschiedene biogene, synthetische und mineralische Dieselmotorkraftstoffe auf ihre PAK-Emissionen untersucht und mit der Mutagenität im Ames-Test verglichen. Hierzu wurden in den Messreihen mineralischer Referenzdieselmotorkraftstoff und Rapsöl (für Pflanzenöle) bzw. RME (für Biodiesel) eingesetzt. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte der Einfluss von Kraftstoffeigenschaften wie der Cetanzahl, der Oxidationsstabilität oder der Anzahl der Doppelbindungen auf die Entstehung und Verteilung der PAK-Emissionen herausgearbeitet werden.



Aus Messungen von Blends aus Rapsöl mit DK bzw. dem schwedischen Dieselkraftstoff MK1 war abzuleiten, ob sich ein linearer Zusammenhang zwischen der steigenden Beimischung von Rapsöl und der PAK-Emission bzw. Mutagenität ergab. Um Hinweise auf die Bildung und den Abbau der PAK beim Betrieb mit Rapsöl zu erhalten, sollte durch Zugabe einer PAK-haltigen Komponente die Synthese kleinerer PAK oder der Aufbau größerer Moleküle untersucht werden. Darüber hinaus war dem Hinweis einiger Autoren nachzugehen, wonach das Motoröl als Senke für PAK fungieren kann (Abbass et al., 1991; Frølund und Schramm, 1997; Brandenberger et al., 2005).

Neben der Kraftstoffzusammensetzung war der Einfluss der Beprobung transienter und stationärer Anteile beim Lastwechsel im ESC-Test zu untersuchen und zu klären, inwieweit sich diese Anteile bei den Kraftstoffen DK und Rapsöl auswirken. Zu dieser Fragestellung gehörte auch die Untersuchung verschiedener Filtermaterialien zur Einschätzung einer möglichen Artefaktbildung bei der Probenahme sowie der Auswirkung eines handelsüblichen Umrüstsatzes bei Rapsölbetrieb. Der Vergleich zwischen dem stationären ESC- und dem transienten ETC-Test am Euro-IV-Motor D0836 LFL 51 erweiterte die Aussagekraft auf eine test- und motorseitige Emissionsbewertung.

Beim Betrieb mit verschiedenen Biodieselsorten sollte analog zu den Pflanzenölversuchen der Einfluss der molekularen Kraftstoffzusammensetzung auf die PAK-Emission untersucht werden. Durch Messungen von Blends aus den Biodieselsorten SME, PME und RME in 5- bis 10 %-Schritten sollte einerseits eine Erweiterung der Datenbasis zur Mutagenität von Biodieselblends erfolgen, andererseits die Entwicklung eines möglicherweise steigenden Biodieselanteils in zukünftigen Blends dargestellt werden. Außerdem ermöglichte die Verwendung verschiedener Biodieselsorten die Abbildung unterschiedlicher Märkte.

Demgegenüber sollten Messungen mit B7-Blends die PAK-Emissionen aktuell verfügbarer Dieselkraftstoffe aufzeigen. Die Additivierung der B7-Blends mit hydriertem Pflanzenöl (3 %) und einer Ethanol/*n*-Butanol-Mischung (je 2 %) zeigte das Emissionsverhalten nach Zugabe verschiedener Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen.

Die erhöhte Mutagenität von B20-Blends sollte von mehreren Seiten beleuchtet werden. Durch Arbeiten von Fang und McCormick (2006) war bekannt, dass es während der Herstellung von Blends aus ca. 20 % Biodiesel und unpolarem Dieselkraftstoff zu einer drastischen Sedimentbildung kommen kann. Da außerdem ein Zusammenhang zwischen dem oxidativen Abbau des Biodiesels und der Sedimentbildung besteht und die Sedimente durch Alkoholzusatz gelöst werden können (Munack et al., 2009), sollte der mögliche Zusammenhang zwischen der Alterung von RME und der PAK-Bildung untersucht werden.



Dies war unter anderem durch Messungen mit künstlich gealtertem Biodiesel, verschiedenen Oxidationsstabilisatoren und Alkoholbeimischungen herauszustellen.

Aus der Bewertung von Kraftstoffeigenschaften, Probenahmebedingungen und Testmotoren sollten abschließend qualitative Vorschläge zur kraftstoffseitigen Verringerung der PAK-Emissionen erfolgen. Um hierzu Aussagen in einem größeren Kontext treffen zu können, wurden neben den im Vordergrund stehenden PAK-Emissionen in allen Messreihen die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Stickoxide, Partikelmasse, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe mitberücksichtigt. Dabei sollten die durch die Arbeitsgruppe von Professor Dr. Jürgen Krahl aus Prüfstandsmessungen erhaltenen und ausgewerteten Rohdaten im Rahmen der Dissertation zusammengefasst und bewertet werden.

### 3 Dieselmotorische Verbrennung – Kraftstoffe und Emissionen

Die dieselmotorische Verbrennung kann zeitaufgelöst in die Schritte Zündverzug sowie unkontrollierte und kontrollierte Verbrennung eingeteilt werden (Abbildung 3-1). Nach Ban-Weiss et al. (2007) ist der Ablauf wie folgt:

- Zündverzug (AB): Der Kraftstoffstrahl zerbricht in mikrometergroße Tropfen, die verdampfen und mischen sich mit der Umgebungsluft. Eine Zündung findet jedoch nicht statt. Die Dauer des Zündverzugs richtet sich unter anderem nach der Oxidationswilligkeit des Kraftstoffs, der Lufttemperatur, der Größe der injizierten Kraftstofftröpfchen und dem Ausmaß der Kraftstoff-Luft-Durchmischung (Pickett et al., 2005).
- Schnelle oder unkontrollierte Verbrennung (BC): Es erfolgt die Selbstzündung eines Kraftstoffanteils, der während der Zündverzugsphase injiziert wurde. Der Druck steigt deutlich an – in Abhängigkeit von der Kraftstoffmenge in der Brennkammer, die wiederum von der Länge des Zündverzugs abhängt.
- Kontrollierte Verbrennung (CD): Die Verbrennung verläuft in diesem Bereich größtenteils kontrolliert durch Mischung des Kraftstoffs mit der heißen, komprimierten Luft im Zylinder. Bei der Abwärtsbewegung des Kolbens werden die Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Expansion schlagartig verringert („eingefroren“) und sind deutlich von einem chemischen Gleichgewichtszustand entfernt. Die relativ hohen Stickoxid- und Partikelmasse-Emissionen sind hierfür ein Beispiel.

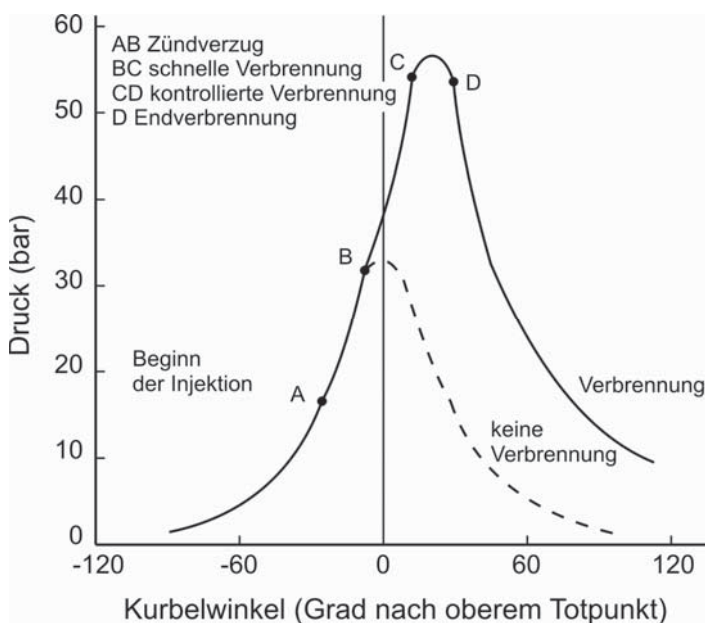


Abbildung 3-1: Schematischer Druck-Kurbelwinkel-Verlauf für die dieselmotorische Verbrennung (nach Ban-Weiss et al., 2007)

Die Kombination aus chemisch-kinetischen Modellen und Ergebnissen aus Validationen haben in den letzten Jahren zu einer deutlichen Erkenntnissteigerung in der dieselmotorischen Verbrennung und damit auch der Rußbildung beigetragen. Das aus Lasermessungen abgeleitete Modell von Flynn et al. (1999; vgl. Abbildung 3-2), basierend auf einem Modell von Dec aus dem Jahr 1997, ist weit verbreitet und wurde in den letzten Jahren um Details wie Wandinteraktionen (Dec und Tree, 2001) oder den Einfluss von Biokraftstoffen erweitert. Abbildung 3-2 und die folgende Erklärung geben, in Anlehnung an Flynn et al. (1999), einen Überblick über die thermischen und chemischen Zusammenhänge bei der wolkenförmigen Verbrennung eines Kraftstoffstrahls sowie die Rußentstehung.

Im linken Bildrand zu sehen ist die Injektion des relativ kalten Kraftstoffstrahls, der zunächst mit heißer Luft vermischt wird. Die hohen Geschwindigkeiten des zerstäubten Kraftstoffs bewirken eine intensive lokale Durchmischung mit den durch Kompression auf hohen Druck und hohe Temperatur gebrachten Gasen. Dies führt zur Zündung und vorge-mischten Verbrennung (Dobbins et al., 2006). Das Kraftstoff-Luft-Gemisch dringt in eine mantelförmige Diffusionsflamme vor, in der eine Erwärmung auf über 825 K eintritt. In dieser kraftstoffreichen Zone werden unter vollständigem Verbrauch des lokal verfügbaren Sauerstoffs ca. 15 % der gesamten Verbrennungswärme erzeugt. Im weiteren Verlauf der Verbrennungswolke steigen die Temperatur und damit die Konzentrationen der Produkte der kraftstoffreichen Verbrennung wie Kohlenstoffmonoxid, teiloxidierte Kohlenwasserstoffe und Partikel. Die Temperaturlage einerseits und das Fehlen von Sauerstoff zur Rußoxidation andererseits führen zu idealen Rußbildungsbedingungen innerhalb der Kraftstoffwolke. Diesen Kern umgibt eine dünne Diffusionsflamme, in der mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  die gewünschten Produkte der vollständigen Verbrennung entstehen. In diesem Bereich werden Kraftstofffragmente und Partikel oxidiert, die vorherrschenden hohen Temperaturen bevorzugen jedoch auch  $\text{NO}_x$ -Bildungsreaktionen. Detaillierter wird auf diese Prozesse in Kapitel 3.5.13 eingegangen.

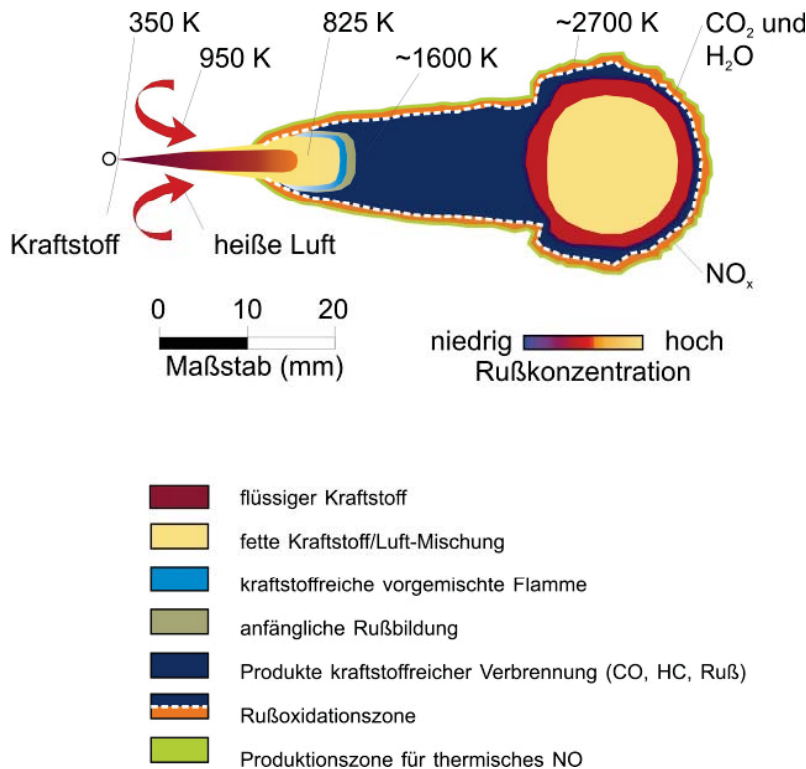


Abbildung 3-2: Überblick zur Kraftstoffverbrennung nach Flynn et al. (1999) und Stein (2008)

Wenn statt eines Kraftstoffstrahls nur ein einzelner Tropfen betrachtet wird, kann bei der Simulation des Einspritzverhaltens zwischen siedender und normaler Verdampfung unterschieden werden. Wird Kraftstoff bei einer höheren Temperatur als die zum Umgebungsdruck gehörende Sättigungstemperatur eingespritzt, wird der Tropfen durch den Wärmetransfer der ihn umgebenden Gase schnell erhitzt, was zur Erhöhung des Dampfdrucks und einem Siedevorgang führt. Die Oberflächentemperatur des Tropfens steigt weiter, wobei das Siedeverhalten zunächst von den leichtflüchtigen Komponenten bestimmt wird. Dabei bleibt die Innentemperatur des Tropfens geringer als die Oberflächentemperatur. Im weiteren Verlauf wird die Zusammensetzung vermehrt von den schwerflüchtigen Komponenten bestimmt und die Temperaturdifferenz zwischen Innenbereich und Oberfläche des Tropfens sinkt. Die Verdampfung verlangsamt sich und zeigt den Charakter einer normalen Verdampfung (Ra und Reitz, 2009). Dabei verdampfen kleinere Tropfen deutlich schneller als größere (Berta et al., 2006) und signifikante Unterschiede je nach verwendetem Kraftstoff sind festzustellen. Für das Injektionsverhalten eines Sechskomponentenkraftstoffs berechneten Ra und Reitz (2009) die Molmasse an zwei Positionen des Kraftstoffstrahls für die Zeitpunkte 0,5 ms und 2 ms nach Beginn der Injektion. Zu beiden Zeitpunkten wurde eine höhere durchschnittliche Molmasse als zu Beginn des Einspritzvorgangs ermittelt, wobei die Molmasse in Injektornähe geringer und an der Strahlspitze durch schwerflüchtigere Komponenten höher war.

Zhang und Kong (2011) berechneten die Lebensdauer von Tropfen bei der Verdampfung von Mischungen aus Petrodieselmotorkraftstoff und Biodiesel. Die Lebensdauer erhöht sich mit steigendem Volumenanteil des Biodiesels wegen der höheren kritischen Temperatur im Vergleich zu Petrodieselmotorkraftstoff. Der Volumenanteil des Biodiesels steigt im Blend während des Verdampfungsvorgangs an, wobei der Biodieseldampf an der Strahlspitze konzentriert auftritt, während der Dampf des Petrodieselmotorkraftstoffs den gesamten Flüssigkeitsstrahl umgibt. Abbildung 3-3 zeigt dies zu einem definierten Zeitpunkt. Für B20 (aus 20 % Biodiesel und 80 % DK) ist der Anteil des DK dem Verlauf von B0 sehr ähnlich, er existiert in einem weiträumigen Bereich. Der Biodieselanteil von B20 konzentriert sich dagegen auf eine geringe Region an der Strahlspitze. B100 produziert deutlich geringere Dampfmenngen als B0, die wie im Fall von B20 relativ weit vom Injektor entfernt sind. Die Molmassen des Dampfes sind stets geringer als die Molmassen des flüssigen Kraftstoffs, was auf das frühe Verdampfen von Substanzen mit geringerer Molmasse hinweist.

Die Autoren betonen außerdem, dass die Lebensdauer des Tropfens von Umgebungsdruck und Temperatur abhängig ist. Zwei Effekte sind bei einem höheren Umgebungsdruck gegenläufig und für die Lebensdauer ausschlaggebend: Die Stoffübergangszahl reduziert sich und bewirkt eine geringere Verdampfungsgeschwindigkeit, andererseits ist auch die Verdampfungsenthalpie verringert, was die Geschwindigkeit erhöht.

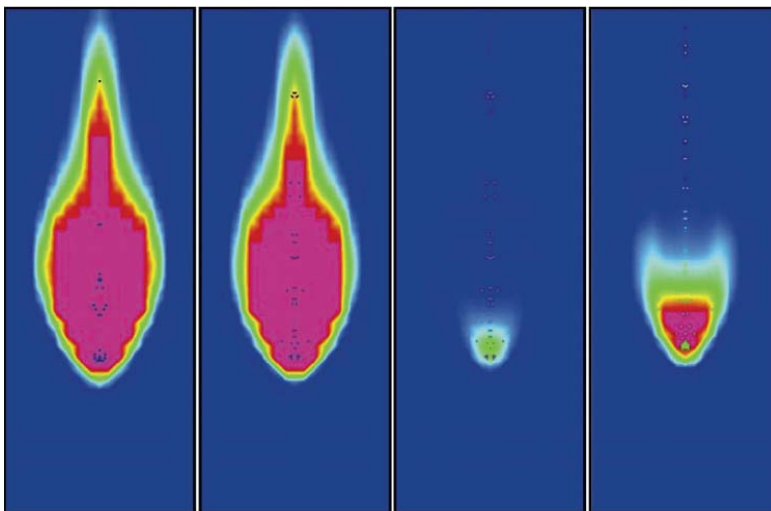


Abbildung 3-3: Dampfverteilung für (Petro-) Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel für B0 (links), B20 (Dieselanteil von B20 2. von links, Biodieselanteil von B20 2. von rechts) und B100 (rechts); Zeitpunkt: 1,4 ms nach Injektionsstart, Umgebungstemperatur 900 K, Druck 38 bar (Zhang und Kong, 2011)

### 3.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter

Mineralischer Dieseldieselkraftstoff besteht aus ca. 86,5 Massenprozent Kohlenstoff, ca. 13,5 Massenprozent Wasserstoff sowie geringfügigen Mengen Sauerstoff und Spurenstoffen (z.B. Schwefel). Im idealen Fall würde die Umsetzung von Dieseldieselkraftstoff, repräsentiert durch  $C_{16}H_{34}$ , pro kg Kraftstoff 3,11 kg  $CO_2$  gemäß Reaktionsgleichung (3.1) freigeben (Peterson und Hustrulid, 1998).



Durch die inhomogene Gemischbildung des Dieselmotors, die vorhandenen Spurenstoffe im Kraftstoff sowie das Vorhandensein von Stickstoff in der zur Verbrennung verdichteten Luft verläuft die dieselmotorische Verbrennung unvollständig und nicht nach der idealen Bruttoreaktionsgleichung ab. Neben Kohlenstoffdioxid und Wasser ist daher in Dieselmotoremissionen eine Vielzahl weiterer Substanzen vorhanden, die entweder gar nicht oder nur unvollständig oxidiert wurden bzw. als oxidierte Produkte nicht erwünscht sind. In den nächsten Abschnitten wird grundlegend auf die gesetzlich limitierten Komponenten Stickoxide ( $NO_x$ ), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) eingegangen. Die Partikelmasse (PM) bzw. die Bildung von PAK, Nitro-PAK und Partikeln wird ab Kapitel 3.2 dargestellt, wobei auf Modelle zur Rußbildung detailliert in Kapitel 3.2.3 eingegangen wird.

#### 3.1.1 Stickoxide

Die für die dieselmotorische Verbrennung relevanten Stickoxide NO und  $NO_2$  liegen bei Raumtemperatur als stabile Radikale vor (Riedel, 1999). Generell werden Stickoxide aus der Verbrennung stickstoffhaltiger Brennstoffe oder aus Luftstickstoff bei hohen Temperaturen gebildet. Innerstädtisch können Konzentration bis zu  $180 \mu g NO_x/m^3$  Luft auftreten, während die Konzentration in ländlichen Gebieten bei  $8-10 \mu g NO_x/m^3$  Luft liegen (Reichl, 2000). In der Atmosphärenchemie sind NO und  $NO_2$  von entscheidender Bedeutung, weil sie als aktive Katalysatoren an Oxidationsprozessen beteiligt sind, die zur Ozonbildung in der Troposphäre und Stratosphäre führen (Graedel und Crutzen, 1994).

##### 3.1.1.1 Stickstoffmonoxid (NO)

NO kann in einer endothermen Reaktion als farbloses Gas aus den Elementen  $N_2$  und  $O_2$  gebildet werden, wobei bei  $2000 \text{ }^\circ C$  nur ein Volumenanteil von 1 % NO entsteht (Riedel, 1999). Die NO-Bildung während der dieselmotorischen Verbrennung wird jedoch besser

über verschiedene Radikalreaktionen wie die Mechanismen nach Zeldovich oder Fenimore beschrieben, auf die in Kapitel 3.5.13 im Rahmen des Ruß-NO<sub>x</sub>-“trade-offs“ näher eingegangen wird.

### 3.1.1.2 Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>)

NO reagiert mit Sauerstoff in einer Gleichgewichtsreaktion spontan zu NO<sub>2</sub>, wobei das Gleichgewicht bei Temperaturen oberhalb von 600 °C vollständig auf der Seite der NO-Bildung liegt (Riedel, 1999). Die akute Toxizität von NO<sub>2</sub> führt zur Reizung der Atemwege und es kann je nach Konzentration innerhalb von 30 Stunden zur Bildung von Lungenödemen kommen. Grund hierfür ist, dass 80-90 % des NO<sub>2</sub> im Atemtrakt adsorbiert werden. Bei chronischer Exposition gegenüber NO<sub>x</sub> kann es ebenfalls zu funktionellen Störungen der Lungenfunktion kommen (Reichl, 2000).

Je nach Abgasbehandlungssystem schwankt der NO<sub>2</sub>-Anteil an den NO<sub>x</sub>-Emissionen. Während bei Dieselmotoren ohne Abgasnachbehandlungssystem zwischen 5 % und 10 % NO<sub>2</sub> gemessen werden, können es mit Oxidationskatalysator 30 % bis 50 % und bei Partikelfiltern über 60 % sein (Blassnegger et al., 2009).

### 3.1.2 Kohlenstoffmonoxid

Neben Kohlenstoffdioxid, das bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff entsteht, ist das bei unvollständigen Verbrennungen entstehende Kohlenstoffmonoxid das stabilste Oxid des Kohlenstoffs. Das farb- und geruchlose, sehr giftige Gas wirkt als Reduktionsmittel (Riedel, 1999). In der Atmosphäre ist der Kohlenstoffmonoxidkreislauf über die Hydroxylradikalkonzentration eng mit dem Kreislauf des Methans sowie dem nichtmethanischer Kohlenwasserstoffe verknüpft (Graedel und Crutzen, 1994). Die Autoren unterscheiden zwischen natürlichen CO-Quellen wie den Weltmeeren und der Vegetation sowie anthropogenen Quellen wie der Industrie und der Verbrennung von Biomasse. Als Senken werden unter anderem die Oxidation durch Hydroxylradikale, die Aufnahme durch Böden sowie die Zerstörung in der Stratosphäre angegeben.

Die toxische Wirkung von CO ergibt sich durch die 250-mal höhere Bindungsaffinität zum Hämoglobin im Vergleich zu Sauerstoff. Während akute CO-Vergiftungen (> 2000 mg/m<sup>3</sup> CO) selten sind und sich Auswirkungen je nach Konzentration mit Leistungsschwäche bis hin zum Tod innerhalb weniger Minuten äußern, zeigen sich subakute Vergiftungen (500-2000 mg/m<sup>3</sup> CO) durch Bewusstlosigkeit, Hirnödeme und Krampfanfälle (Reichl, 2000).

Bei der dieselmotorischen Verbrennung stellen die CO-Emissionen im Vergleich zum Ottomotor normalerweise kein ernsthaftes Problem dar (Gruden, 2008). Dies kann unter an-



derem durch den dieselmotorischen Betrieb mit höherem Sauerstoffüberschuss erklärt werden. Demzufolge entsteht CO in Gebieten mit schlechterer Gemischbildung bzw. lokalem Sauerstoffmangel sowie geringen Verbrennungstemperaturen (Hopp, 2005).

Ein Betrieb mit Biodiesel ist im Vergleich zu DK meist mit deutlich reduzierten CO-Emissionen verbunden. Lapuerta et al. (2008) geben dafür die folgenden Gründe an:

- Vollständigere Verbrennung durch höheren Sauerstoffgehalt im Kraftstoff
- Höhere Cetanzahl und daraus resultierende geringere Wahrscheinlichkeit der Ausbildung kraftstoffreicher Zonen
- Vorgezogene Einspritzung und Verbrennung

### **3.1.3 Kohlenwasserstoffe (HC)**

Sowohl die HC- als auch die CO-Emissionen sind bei der dieselmotorischen Verbrennung in Nutzfahrzeugmotoren von untergeordnetem Stellenwert. Darüber hinaus können sie durch Oxidationskatalysatoren ab einer bestimmten Grenztemperatur fast vollständig oxidiert werden (Bosch, 2007). Laut einer Modellrechnung im Auftrag des VDA und des Umweltbundesamtes kann im Zeitraum zwischen 1990 und 2020 für die HC-Emissionen bei einer Abnahme von 94 % von der größten Reduzierung der vier gesetzlich limitierten Parameter ausgegangen werden (VDA, 2010).

Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den HC-Emissionen um einen Summenparameter handelt, der nicht zwischen den einzelnen Substanzen bzw. ihrer toxikologischen Wirkung unterscheidet (Johansen et al., 1997). Für die Bewertung der Umweltwirkungen kann dabei zwischen Geruchsträgern (z.B. Aldehyde), karzinogenen Substanzen (z.B. Benzol) sowie Verbindungen unterschieden werden, die die Photooxidation fördern (z.B. Olefine; LFU, 2003). Eine Sonderstellung nimmt hierbei das Methan ein, das durch die Oxidation zu CO in Gegenwart von NO<sub>x</sub> als bedeutender Ozonbildner fungiert (Graedel und Crutzen, 1994). Der Einfluss der HC-Emissionen auf die Umwelt darf daher nicht unterschätzt werden, was jedoch durch das weitgehende Fehlen genauer Emissionsgrenzwerte befürchtet werden muss (Gruden, 2008).

Bei der dieselmotorischen Verbrennung sinken die Kohlenwasserstoffemissionen mit steigender Last. Im Leerlauf werden Kraftstoff und Schmieröl wegen der geringen Verbrennungstemperaturen nur teilweise oxidiert oder pyrolysiert, was sich in höheren HC-Emissionen zeigt. Mit steigender Drehzahl nehmen die HC-Emissionen dagegen zu, da die Zeit zur Reaktion mit Sauerstoff abnimmt, was ebenfalls zu einer Erhöhung der unverbrannten oder teiloxidierten Substanzen führt (Agarwal et al., 2011).



Bei Betrieb mit Biodiesel werden im Vergleich zu DK meist deutlich reduzierte HC-Emissionen festgestellt. Lapuerta et al. (2008) geben dafür die folgenden Gründe an:

- Vollständigere Verbrennung durch höheren Sauerstoffgehalt
- Höhere Cetanzahl
- Vorgezogene Einspritzung und Verbrennung
- Niedrigere Siedeendtemperatur trotz höherer Siedelage (Vermeidung unverdampfbarer Anteile)
- Verringerte Selektivität des konventionell eingesetzten Flammenionisationsdetektors für sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe
- Kondensation höhersiedender Biodieselkomponenten in Leitungen, die zu den Messgeräten führen

## **3.2 Entstehung von PAK, Nitro-PAK und Ruß**

### **3.2.1 Grundlagen der PAK**

PAK sind Kohlenwasserstoffe, die in ihrer ursprünglichen Form aus mindestens zwei anelierten Ringsystemen ohne funktionelle Gruppen oder Heteroatomen bestehen und durch negative Auswirkungen einiger Vertreter auf Mensch und Umwelt zu den am häufigsten untersuchten Schadstoffen gehören. Sie entstehen insbesondere bei der unvollständigen Verbrennung in Motoren und in der Industrie sowie bei der Pyrolyse von organischen Verbindungen (Schröder, 2010). Bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material wird ein optimaler Temperaturbereich von 660-740 °C für die PAK-Entstehung angegeben (Moret et al., 2000), wobei eine Unterscheidung zwischen PAK aus Bränden und dem Verkehr möglich ist (Villalobos-Pietrini et al., 2006). Eine Übersicht zu PAK-Konzentrationen aus unkontrollierten bzw. ungewollten Verbrennungsvorgängen geben Lemieux et al. (2004).

Ravindra et al. (2008) benennen als Hauptquellen für die PAK-Bildung häusliche, mobile, industrielle, landwirtschaftliche und natürliche Prozesse. Neben der besonderen Bedeutung der Emissionen aus Verbrennungsmotoren für den Menschen, die sich bereits durch die unmittelbare Nähe zum Entstehungsort ergibt, tragen selten beachtete Quellen wie Steinkohlen mit Konzentrationen von einigen Tausend mg/kg beträchtlich zur PAK-Belastung der Umwelt bei (Achten und Hofmann, 2010).

Die Aufnahme der PAK erfolgt über Nahrungsmittel, die Haut oder belastete Luft, z.B. durch Zigarettenrauch. Fetthaltige, geräucherte bzw. getrocknete Nahrungsmittel sind wegen des lipophilen Charakters der PAK stärker belastet (Moret et al., 2000). Die

Hydrophobizität der PAK sorgt in aquatischen Systemen überwiegen dafür, dass PAK an Ruß assoziiert auftreten.

Der PAK-Abbau wird je nach Tageszeit durch die Einwirkung von OH-Radikalen, Hitze, Ozon, Stickoxiden und/oder UV-Licht gefördert (EPA, 1999; Zielinska, 2005). Sonnenlicht hat einen höheren Einfluss auf den PAK-Abbau als Oxidationsmittel wie Ozon oder NO<sub>2</sub> (Kamens et al., 1990), wobei Ozon bei der Probenahme auf Filtern verfahrensbedingt bereits zu deutlichen Unterschieden führen kann (Angelkötter et al., 2003).

PAK aus Verbrennungsprozessen sind an Rußpartikel adsorbiert und werden nach Extraktion des Partikulats mit organischen Lösemitteln als organisch lösliche Fraktion erhalten. Dabei ergeben sich eindeutige Unterschiede zwischen Ottomotoren und Dieselmotoren. Die massenbezogene Toxizität der Emissionen beider Motorkonzepte kann zwar auf ähnlichem Niveau liegen (Mauderly et al., 2002) bzw. es können Kaltstarts bei Ottomotoren deutlich ungünstigere PAK-Emissionen aufweisen, im Durchschnitt ist jedoch von deutlich höheren Emissionen aus Dieselmotoren auszugehen (Matti Maricq, 2007). Untersuchungen zu PAK-Emissionen aus Betrieb von Ottomotoren wurden unter anderem von Westerholm et al. (1996), Riddle et al. (2007) und Elghawi et al. (2010) durchgeführt. Höhere Konzentrationen individueller PAK wurden als Marker für die jeweilige Quelle vorgeschlagen, z.B. Fluoranthren und Pyren (Ravindra et al., 2008; Marr et al., 1999) bzw. Phenanthren und Anthracen (Wingfors et al., 2001) für schwere Nutzfahrzeuge.

Eine Unterscheidung der PAK erfolgt häufig anhand ihrer Ringanzahl, wobei Substanzen mit 3-4 Ringen als leichte und mit 5 und mehr Ringen als schwere PAK bezeichnet werden können (Moret et al., 2000). Die Einteilung kann alternativ nach der Flüchtigkeit erfolgen, wobei 2- bis 3-Ring-Substanzen größtenteils in der Gasphase zu finden sind, während PAK mit 3 und mehr Ringen eher partikelgebunden auftreten. Die Verteilung ist von Faktoren wie dem Dampfdruck, der Umgebungstemperatur sowie der Größe, chemischer Zusammensetzung und vorhandener Oberfläche der Partikel abhängig (Liu et al., 2007). Die Aufteilung der PAK in Gasphase und Partikulat aus Betrieb mit verschiedenen Dieselkraftstoffen und Betriebspunkten zeigte in den meisten Fällen eine höhere Konzentration an PAK in der Gasphase (He et al., 2010). Messungen in einem Autotunnel von Oliveira et al. (2011) verdeutlichten, dass 46 % der Gesamt-PAK-Masse aus PAK mit zwei oder drei Ringen gebildet wurde, wobei 84 % der PAK an Partikeln mit einem Durchmesser von weniger als 0,49 µm adsorbiert waren.

Der PAK-Transport innerhalb eines Dieselmotors zwischen Injektion und Abgasemission konnte von Frølund und Schramm (1997) durch Dotierung von PAK-freiem Schmieröl und

synthetischem Kraftstoff mit Pyren aufgeklärt werden (Abbildung 3-4). Die Autoren beschreiben das Modell wie folgt.

Weg (1) kennzeichnet PAK in unverbranntem Kraftstoff, der sich nach der Mischung mit Luft als Teil des Kraftstoff-Luft-Gemisches der Hauptverbrennung entzieht und mit dem Abgasstrom entfernt wird. Weg (2) beschreibt ebenfalls das Verhalten von PAK aus dem Kraftstoff. Er endet innerhalb der Brennkammer zunächst in der Ölschicht, die durch den Kraftstoffstrahl bzw. feine Kraftstofftröpfchen erreicht und zum Teil durchdrungen werden. Durch Ölverbrauch können PAK aus dem Ölfilm direkt in das Abgas übergehen. Durch den indirekten Weg (3) gelangen PAK aus der Ölwanne in die Brennkammer, gehen in den gasförmigen Zustand über und verbrennen oder werden über das Abgas entfernt. Während Weg (4) die Abgabe von PAK aus der Brennkammer über die Ölwanne in die Umgebung definiert, kennzeichnet Weg (5) die Pyrosynthese von Pyren während der Verbrennung.

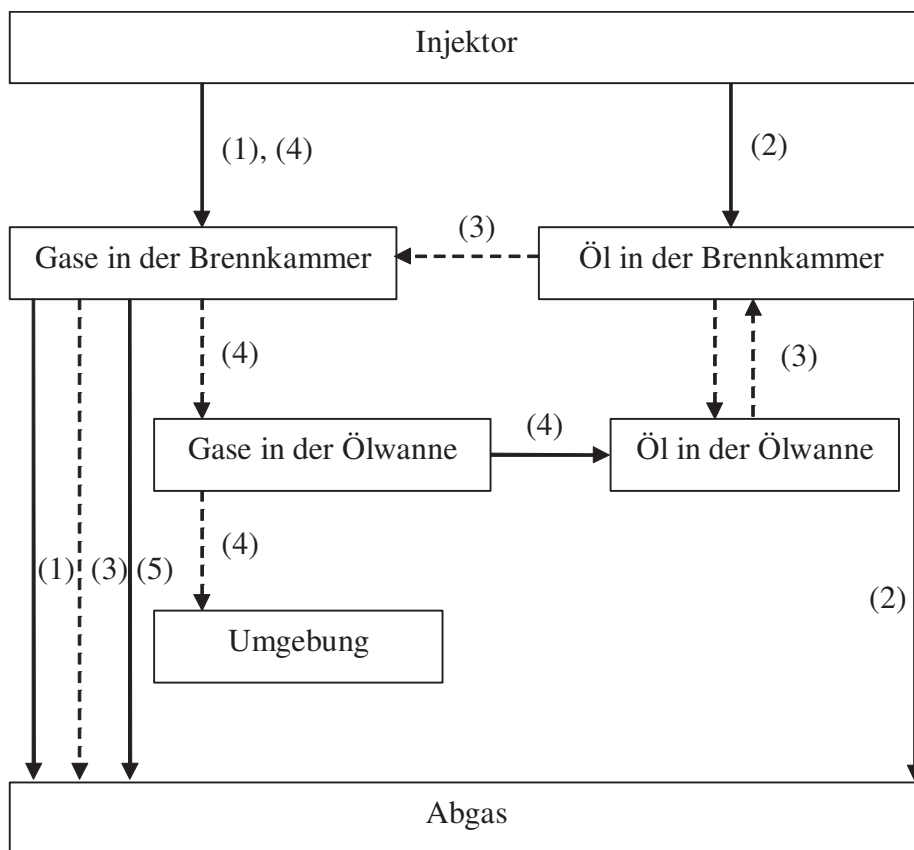


Abbildung 3-4: Physikalisches PAK-Transportmodell für Dieselmotoren. Durchgezogene Pfeile zeigen direkte, unterbrochene Pfeile indirekte Transportwege (nach Frølund und Schramm, 1997)

In Untersuchungen an einem 6-Zylinder-Motor im Stationärbetrieb wiesen Frølund und Schramm (1997) nach, dass der höchste Pyren-Anteil im Abgas aus dem Kraftstoff stamm-

te, während der Anteil der Pyrosynthese unter den gegebenen Betriebsbedingungen zu vernachlässigen war. Signifikante PAK-Emissionen werden nach Mitchell et al. (1994) auch durch das Schmieröl beigetragen. Brandenberger et al. (2003) berichten von bis zu sechsfach erhöhten PAK-Konzentrationen in gebrauchten Schmieröl im Vergleich zu Petrodieselskraftstoff und unterstreichen damit dessen möglichen Einfluss auf die PAK-Emissionen. Dagegen berichten Liang et al. (2005) aus Studien an einem Dieselgenerator von einer höheren Diversität der PAK im Dieselruß und schließen daraus auf einen bedeutenden Anteil der PAK-Bildung während der Verbrennung.

### 3.2.2 Grundlagen der Nitro-PAK

Nitro-PAK entstehen direkt während der Verbrennung parallel zur PAK-Bildung oder nachfolgend durch verschiedene Umweltprozesse. Es handelt sich um Verbindungen mit einer oder mehreren exozyklischen Nitro-Gruppe(n). Stickstoffhaltige Ringsysteme werden besser als Hetero-PAK zusammengefasst.

Untersuchungen zu Nitro-PAK-Belastungen wurden unter anderem in der Umgebungsluft, in Innenräumen, Schornsteinen, Böden, Sedimenten, Nahrungsmitteln sowie menschlichem Gewebe durchgeführt (Watanabe und Noma, 2009; Taga et al. 2005). Die Emissionen nitrierter PAK in der Umwelt liegen ein bis drei Größenordnungen unter denen der PAK (Albinet et al., 2008; Schneider et al., 1990; Bamford und Baker, 2003), partikelgebunden im ng/g-Bereich (Bamford et al., 2003) bzw. im niedrigen µg/g-Bereich (EPA, 2002a). Leichtflüchtige Nitro-PAK wie 1- und 2-Nitronaphthalin, die durch Atmosphärenreaktionen aus Naphthalin gebildet werden (Phouongphouang und Arey, 2003), sind in Summe mit bis zu 80 % an der Gesamt-Nitro-PAK-Konzentration beteiligt (Albinet et al., 2007a), wobei in Städten verkehrsbedingt ein höherer Beitrag von 1-Nitropyren zu erwarten ist (Bamford und Baker, 2003). Bei solchen Bewertungen ist zu beachten, dass sich die Konzentrationen selbst in begrenzt durchmischten Umgebungen wie Straßentunneln signifikant von der Probenahme an Prüfständen unterscheiden. Die Verdünnung wird im ersten Fall direkt nach Auspuffrohr mit 1:1000 beschrieben, am Prüfstand mit 1:20 (Dimashki et al., 2000) oder 1:10 (Zielinska, 2005).

Partikelgebundene Nitro-PAK aus direkten Emissionsquellen werden durch die elektrophile Nitrierung von PAK in Gegenwart von verschiedenen Nitrierungssubstanzen wie NO<sub>2</sub>- oder NO<sub>3</sub>-Radikalen, Nitrosyl- (NO<sup>+</sup>) und Nitroniumionen (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) oder HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> gebildet (Heeb et al., 2010; Nielsen, 1984; Zhang et al., 2011). PAK wie Pyren und Fluoranthen dienen somit als Vorläufersubstanzen (Kamens et al., 1994; Heeb et al., 2010). Die PAK können hinsichtlich ihrer Reaktivität in elektrophilen aromatischen Reaktionen klas-

sifiziert werden, wobei Anthracen und Benzo[*a*]pyren deutlich reaktiver sind als beispielsweise Naphthalin (Fiedler und Mücke, 1990). In der älteren Literatur wird von mindestens 100 nachweisbaren Nitro-PAK in Extrakten von Dieselrußpartikulat ausgegangen (Paputa-Peck et al., 1983). Sellström et al. (1987) nennen über 90 Analyten. Diese Zahlen dürften durch die deutliche Verbesserung der Deseleinspritztechnologie und die daraus resultierende Verringerung der Analytkonzentrationen mittlerweile zu hoch sein. Muster und Konzentrationen variieren je nach Motor, eingesetzten Kraftstoffen und Additiven, Testbedingungen und Abgasnachbehandlungskonzept (Watanabe und Noma, 2009).

Für die Bewertung der Umweltbelastung durch Nitro-PAK ist auch die indirekte (sekundäre) Bildung von Nitro-PAK durch Gasphasenreaktionen und/oder Gas-Partikelreaktionen bedeutsam (Bamford und Baker, 2003; Hien et al., 2007). 2-Nitrofluoranthren und 2-Nitropyren, die durch Verbrennungsprozesse nicht direkt gebildet werden, können unter Beteiligung von NO<sub>x</sub> tagsüber durch OH-Radikale und nachts durch NO<sub>3</sub>-Radikale entstehen (Albinet et al., 2008; Atkinson et al., 1990; Atkinson und Arey, 2007; Ciccioli et al., 1989). Sie wurden in Gasphasenreaktionen von Fluoranthren und Pyren als Hauptkomponenten erhalten (Arey et al., 1986). Der in Abbildung 3-5 gezeigte Bildungsweg von 2-Nitropyren beginnt mit einem OH-Radikalangriff an der Stelle mit der höchsten Elektrodichte (Position 1) und der Addition von NO<sub>2</sub> an der *ortho*-Position (Zielinska und Samy, 2006). Der Bildungsweg von 1-Nitropyren erfolgt dagegen durch direkte NO<sub>2</sub>-Anlagerung, eine Bildung durch Gasphasenreaktionen ist nicht bekannt (Bamford und Baker, 2003).

Das Verhältnis zwischen 2-Nitrofluoranthren zu 1-Nitropyren wird zur Abschätzung der Anteile primärer und sekundärer Quellen herangezogen, wobei ein Quotient kleiner als 5 auf eine höhere Bedeutung primärer Quellen hinweist (Albinet et al., 2008; Miller-Schulze et al., 2010). In einigen Fällen kann die Unterscheidung zwischen den aus Verbrennungsprozessen und aus Gasphasenreaktionen gebildeten Nitro-PAK in unterschiedlichen Gebieten (städtisch, Umland oder ländlich) auf die Quelle (Diesel- oder Ottomotor) zurückgeführt werden, wobei wie bei den PAK definierte Analyten als Marker für biogene oder anthropogene Quellen dienen (Albinet et al., 2007a; Saldarriaga et al., 2008; Zielinska et al., 2010). Andererseits können z.B. 1-Nitropyren und 2-Nitrofluoren als weit verbreitete Umweltschadstoffe betrachtet werden, die eine Bewertung von Effekten auf die menschliche Gesundheit durch signifikante Grundkonzentrationen stören (Zwirner-Baier und Neumann, 1999).

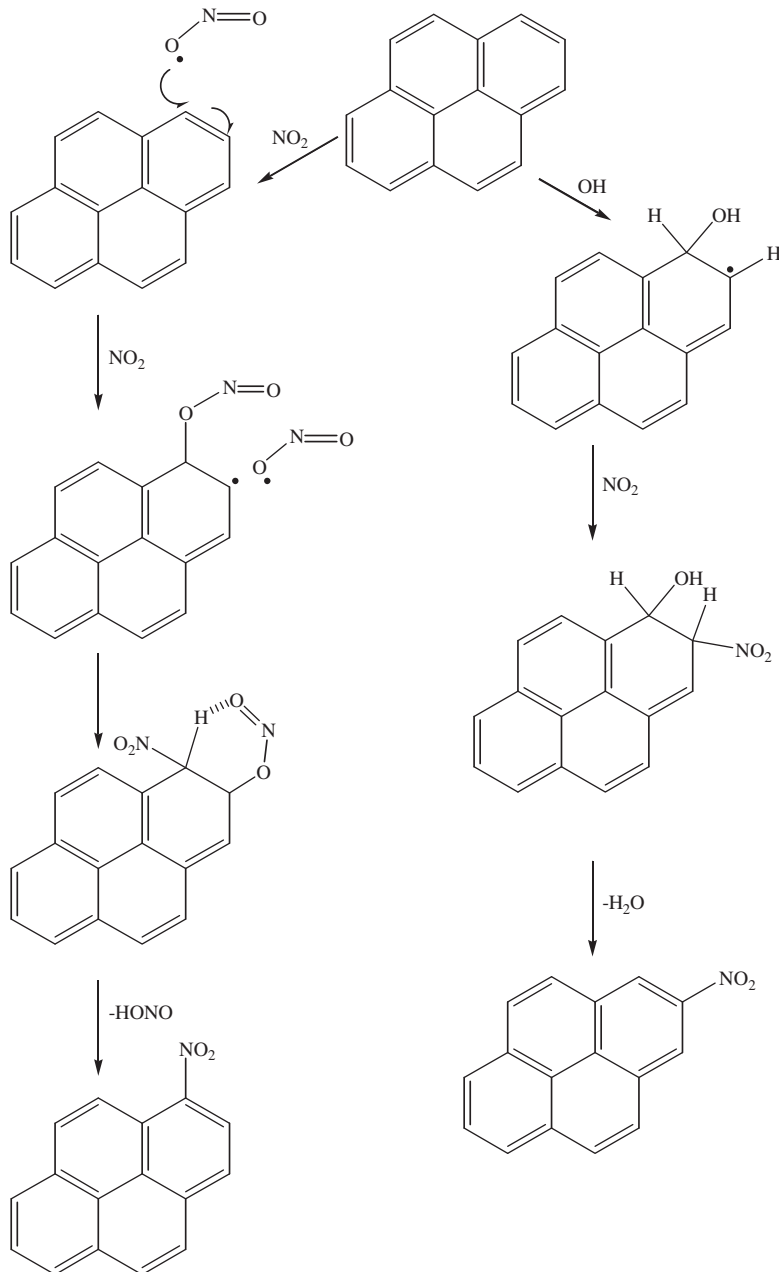


Abbildung 3-5: Mögliche Mechanismen zur Bildung von 1- und 2-Nitropyren unter OH- und NO<sub>2</sub>-Radikalbeteiligung (Miet et al. (2009) für 1-Nitropyren; Arey et al. (1986) für 2-Nitropyren)

Heeb et al. (2010) weisen darauf hin, dass durch die Verwendung von Dieselpartikelfiltern und den daraus resultierenden höheren Temperaturen Gasphasenreaktionen auch für größere PAK möglich werden, die in der Umwelt an derartigen Reaktionen nicht teilnehmen würden. Des Weiteren wurde bei der Alterung von Dieselmotoremissionen durch Tageslicht oder die Zugabe von Radikalvorläufern wie NO<sub>3</sub> eine erhöhte Bildung von Partikeln und Nitro- bzw. Oxy-PAK beobachtet, die mit einer Erhöhung der toxischen Wirkung einhergingen (Zielinska et al., 2010). Die photochemische Bildung z.B. von 2-Nitropyren kann sogar den Beitrag anthropogener Quellen übersteigen und damit eine Erhöhung der

mutagenen Wirkung verursachen (Marino et al., 2000). Andere Studien weisen dagegen auf den Abbau von Nitro-PAK unter UV- und Sonnenlicht hin, der schneller erfolgt als für PAK (Hayakawa et al., 2002). Neben der Photolyse als Hauptabbauweg der meisten Nitro-PAK wird der nächtliche Abbau durch Ozon für möglich gehalten (Bamford und Baker, 2003).

Relevant für die Probenahme an Prüfständen ist die Nitro-PAK-Bildung im Verdünnungstunnel oder als Artefakt auf Filtern (Gorse et al., 1983; Hartung et al., 1984; Christensen, 2003; Carrara et al., 2010) und PU-Schäumen (Arey et al., 1989). Eine Reaktion von Pyren mit  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  zu 1-Nitropyren oder analoge Reaktionen anderer PAK bei der Probenahme mit High-Volume-Samplern kann zu einer Überbewertung dieses für Dieselmotoremissionen typischen Analyten führen (Pitts et al., 1978; Pitts, 1979). Beckmann et al. (1989) stellten bei Untersuchungen von teflonbeschichteten Glasfaserfiltern einen linearen Zusammenhang zwischen Pyrenkonzentration, Salpetersäurekonzentration, Abgasfeuchtigkeit und 1-Nitropyren-Bildungsrate her. Danach wird mit geringerer Feuchtigkeit, daraus resultierender höherer Azidität und höherer Pyrenkonzentration eine erhöhte 1-Nitropyren-Konzentration erhalten.

Dimashki et al. (2000) gehen von sehr geringer Artefaktbildung auf Filtern bei der Probenahme in einem Verkehrstunnel von unter 0,1 % aus. Heeb et al. (2008) geben nach Untersuchungen mit  $^{13}\text{C}$ -markierten PAK eine maximale Artefaktbildung von 1-Nitropyren aus Pyren mit  $6 \pm 5$  % an, schließen aus den sonstigen geringen Nitrierungsraten jedoch auf geringe Beeinflussungen. In einer nachfolgenden Studie (Heeb et al., 2010) wurden eine deutlich höhere Artefaktbildung für 1-Nitropyren festgestellt, die bei Verwendung verschiedener Dieselpartikelfilter bis zu  $22 \pm 28$  % ausmachte. Nitronaphthalinartefakte wurden dagegen nicht nachgewiesen.

Fiedler und Mücke (1990) weisen qualitativ auf eine Verringerung der Artefaktbildung bei sofortiger Kühlung des heißen Abgases nach Austritt aus der Auspuffanlage und möglichst geringer Probenahmedauer hin. Heeb et al. (2008) schlagen hierzu eine Temperatur unter  $30$  °C und Kühlung der Kondensate bei unter  $4$  °C vor. Da die im Rahmen dieser Dissertation verwendete Probenahme mit einer Kühlertemperatur von  $-18$  °C arbeitet und die Kondensate bei  $-18$  °C gelagert werden, ist aus diesen Betrachtungen von einer geringen Artefaktbildung auszugehen. Eine Kühlung durch höhere Verdünnungsverhältnisse, wie unter anderem von Beckmann et al. (1989) vorgeschlagen, ist wegen möglicher Verunreinigungen der Ansaugluft nicht empfehlenswert.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Artefaktbildung stellen Denuder dar, bei denen die Adsorption der Gasphase auf dem Filter durch vorgeschaltetes Festphasenmate-



rial vermieden wird (Christensen, 2003; Ravindra et al., 2008). Durch eine derartige Unterdrückung von Reaktionen mit Ozon wurde in Umweltproben eine Erhöhung der partikulärer PAK-Konzentration um einen Faktor 2 und darüber ermittelt (Goriaux et al., 2006), wobei hierzu eine sorgsame Anpassung der Probenahmezeit erforderlich ist (Possanzini et al., 2006). Die Bedeutung von Temperatureinflüssen bei der Probenahme von Umweltproben zeigen Ergebnisse von Albinet et al. (2007b), wonach eine erhöhte Innentemperatur durch Heizvorgänge bei konventionellen High-Volume-Apparaturen für Unterbestimmungen um einen Faktor 3-4 während der Winterperiode verantwortlich sein können.

### 3.2.3 Bildungsmechanismen

Nach Rogge et al. (1993) werden die Partikelemissionen besonders durch unverbrannte, teiloxidierte und pyrolysierte Bestandteile aus Kraftstoff und Schmieröl und pyrolysierte Kraftstoffadditive beeinflusst. Die Rußemissionen von Dieselmotoren sind damit aus der unvollständigen Oxidation von Brennstoffmolekülen zu verstehen, die sich unter sukzessiver Dehydrierung während der Verbrennung und im Abgasstrang bilden.

Ein Großteil des im Brennraum erzeugten Rußes wird umgehend oxidiert und daher im Abgas nicht nachgewiesen. In Rußproben detektierte PAK können als Indikatoren für Rußbildungsmechanismen dienen, sind jedoch andererseits „Überlebende“ eines Prozesses, in dem reaktivere PAK in der Rußbildung weiter fortgeschritten sind (Bartle et al., 2010). In Flammexperimenten kommt es daher zu einer inversen Korrelation zwischen PAK-Gehalt und Rußbildung (Lima et al., 2005).

Die Kraftstoffzusammensetzung beeinflusst die Rußbildung maßgeblich. Je mehr Kohlenstoff ein Kraftstoffmolekül enthält, desto mehr ist die Rußbildung tendenziell begünstigt. Auf der anderen Seite verringert sich die Tendenz mit steigendem Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt.

Ruß ist chemisch nicht eindeutig definiert. Nach einer gängigen Charakterisierung handelt es sich um eine feste Substanz, die annähernd aus acht Anteilen Kohlenstoff und einem Teil Wasserstoff besteht. Die Rußbildung erfolgt durch unverbrannten Kraftstoff bei erhöhten Temperaturen. Als Rußdichte wird häufig ein Wert von  $1,8 \text{ g/cm}^3$  angegeben, wobei dieser Wert nach aktuellen Simulationen zu hoch erscheint (Totton et al., 2010). Zur Definition der (Ruß-)Partikelgröße gibt es unterschiedliche Vorgehensweisen. Unter Berücksichtigung des aerodynamischen Durchmessers klassifizieren Bechmann et al. (2002) die in Tabelle 3-1 genannten Bereiche (oberer Teil). Es handelt sich dabei um den Durchmesser, den ein kugelförmiges Teilchen der Dichte  $1 \text{ g/cm}^3$  haben müsste, damit es die

gleiche Sinkgeschwindigkeit in Luft aufweisen würde, wie das betrachtete Teilchen (BAFU, 2006).

Tabelle 3-1: Definition der Größenbereiche von Partikeln (Bechmann et al., 2002)

Aerodynamischer Durchmesser d	Bezeichnung
d < 50 nm	Nanopartikel
d < 100 nm	Ultrafeine Partikel
d < 2,5 µm	Feinpartikel (PM <sub>2,5</sub> )
d < 10 µm	Feinpartikel (PM <sub>10</sub> )
d > 10 µm	Grobpartikel
d < 50 nm	Nukleationsmodus
50 nm < d < 1 µm	Akkumulations- oder Agglomerationsmodus

Für die Entwicklung von flüssigen Kohlenwasserstoffen zu festen Rußpartikeln und die mögliche Umsetzung in gasförmige Produkte werden sechs Prozesse angegeben (vgl. Abbildung 3-6; Tree und Svensson, 2007; Agarwal et al., 2011):

- Pyrolyse
- Nukleation (Rußkernbildung)
- Oberflächenwachstum
- Koaleszenz (Partikelkoagulation)
- Agglomeration
- Oxidation

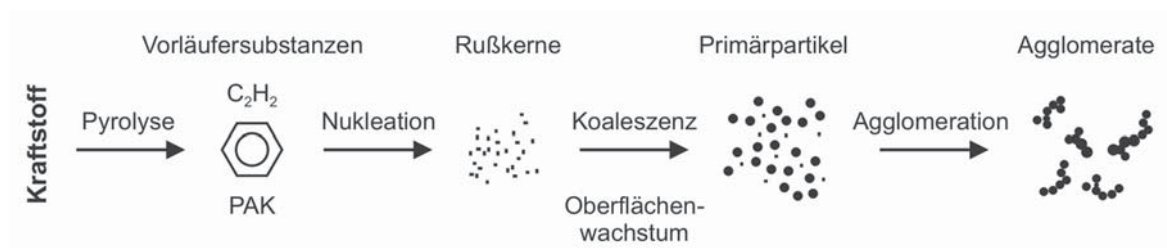


Abbildung 3-6: Einzelschritte der Rußbildung aus der Gasphase zu festen agglomerierten Partikeln (nach Dale und Kenth, 2006)

Bevor detailliert auf die Bildungsmechanismen für PAK, Nitro-PAK und Ruß eingegangen wird, erfolgt zunächst eine Beschreibung der Einzelschritten aus Abbildung 3-6. Diese ori-



entiert sich an den Artikeln von Richter et al. (2005), Tree und Svensson (2007) und Agarwal et al. (2011).

Bei der **Pyrolyse** werden die Kraftstoffmoleküle bei hohen Temperaturen gespalten bzw. ändern ihre Bindungsstruktur, wobei selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff keine nennenswerten Oxidationsprozesse eintreten. Pyrolysereaktionen sind meist endotherm und von der Konzentration abhängig. Dabei entstehen Verbindungen, die als Rußvorläufer dienen. Die Bildung dieser Substanzen erfolgt als Konkurrenz zwischen der reinen Kraftstoffpyrolyse und der Oxidation von Kraftstoff- und Rußvorläufermolekülen durch OH-Radikale. Beide Geschwindigkeitsraten steigen mit der Temperatur, aber die Oxidationsrate steigt schneller. Aus diesem Grund rußen vorgemischte Flammen mit gewissen Sauerstoffkonzentrationen weniger als Diffusionsflammen, bei denen in der Pyrolysezone kein Sauerstoff vorhanden ist und deren Rußtendenz mit der Temperatur ansteigt. Typische Pyrolyseprodukte sind neben den PAK vor allem ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Polyacetylene und Acetylen. Außerdem tritt eine Radikalbildung ein, die je nach Kettenlänge bzw. Lebensdauer zu einer Beschleunigung der Pyrolyse führen kann.

Durch Reaktionen von Radikalen kleinerer PAK mit Acetylen, PAK oder PAK-Radikalen vergrößert sich die Molekülstruktur. Bei bestimmter Größe reagieren einzelne PAK miteinander, während andere PAK weiter wachsen und Partikelbildung (**Nukleation**) aus der Gasphase eintritt. Die Nukleation ist an Regionen mit Temperaturen zwischen 1300 K und 1600 K und hohen Radikalkonzentrationen gebunden. Durch Nukleation gehen die Kraftstoffmoleküle in einen Feststoff über, wobei andere Moleküle daran kondensieren oder adsorbiert werden. Zu diesem Zeitpunkt sind die Wasserstoffanteile noch recht hoch. Die entstandenen Rußkerne (Primärpartikel) tragen zwar nur geringfügig zur Partikelmasse bei, besitzen jedoch aktive Seiten zum weiteren Oberflächenwachstum. Die Bildung des ersten aromatischen Rings ist im Gegensatz zum nachfolgenden Wachstum der Ringsysteme geschwindigkeitsbestimmend und noch signifikant von der Kraftstoffstruktur abhängig. Hohe Lasten fördern die Bildung von kohlenstoffreichen nichtflüchtigen Partikeln, die volatile Substanzen adsorbieren und dadurch die Nukleation unterdrücken. Sind andererseits flüchtige Substanzen im Überschuss vorhanden, ist die Adsorptionsfläche zu gering und die einsetzende Kondensation fördert die Nukleation. Daher wird bei niedrigeren Lasten und der relativ schlechten Verbrennungsqualität die Bildung organischer Partikel bevorzugt.

Der Übergang zum Prozess des **Oberflächenwachstums** ist fließend und die beiden Prozesse stehen in Konkurrenz zueinander. Die Masse der heißen Nukleationspartikel wird durch Aufnahme von Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase (z.B. Acetylen) deutlich erhöht. Dieser Prozess setzt sich auch mit der Entfernung der Rußpartikel aus der heißen re-



aktiven in kältere und weniger reaktive Zonen fort. Die Zahl der Partikel bleibt dabei zunächst unverändert. Reaktive Stellen werden durch Wasserstoffabspaltung aktiviert, während das Wachstum mit der Oxidation durch  $O_2$ , OH und O konkurriert. Da der Hauptteil des Massenzuwachses auf diese Phase der Verbrennung fällt, ist ihre Dauer maßgeblich für die Gesamtrußmasse verantwortlich. Die Abnahme der Geschwindigkeit der Oberflächenbildung mit steigender Partikelgröße geht einher mit dem experimentell beobachteten H/C-Verhältnis und wird durch die Abnahme der Anzahl reaktiver Seiten und Zentren hervorgerufen.

In den nachfolgenden Schritten **Koaleszenz** (Koagulation) und **Agglomeration** erfolgen Verbindungen von Partikeln. Dies führt zu einer Abnahme der Partikelanzahl unter Massenkonstanz. Bei der Koaleszenz kombinieren zwei annähernd kugelförmige zu einem ebenfalls kugelförmigen Partikel. Agglomeration beschreibt die Kombination von Partikeln zu Gruppen, die aus Primärpartikeln bestehen und je nach Größenklasse, Kraftstoff und Last unterschiedliche Erscheinungsformen annehmen (Ruschel, 2010). Als weiterer Parameter hat das Injektionssystem entscheidenden Einfluss auf die Partikelform.

Nach der Verbrennung agglomerisieren die Partikel weiter. Vorgänge wie die Eliminierung funktioneller Gruppen, Zyklisierung und Ringkondensation finden statt, während die polyaromatischen Schichten weiter wachsen, sich ausrichten und Wasserstoff entfernt wird. Typisch ist die Bildung kettenähnlicher Strukturen. Während der Graphitisierung aus der ursprünglich amorphen Struktur bleibt die Partikelanzahl konstant, die Partikelmasse nimmt jedoch ab (Richter und Howard, 2000).

Die **Oxidation** von Kohlenwasserstoffen bzw. Ruß zu  $CO$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$  kann zu jedem Zeitpunkt zwischen Pyrolyse und Agglomeration auftreten und wird in Kapitel 3.5.12 näher beschrieben. In kraftstoffreichen Mischungen erfolgt die Oxidation der Rußoberfläche stärker über OH als über  $O_2$ . Bei mageren Gemischen und hohen Temperaturen darf der Beitrag von  $O_2$  dagegen nicht vernachlässigt werden (Xu et al., 2003) bzw. er überwiegt (Richter und Howard, 2000).

Zum mechanistischen Verständnis der Bildung aromatischer Substanzen und Ruß wird häufig auf Laboruntersuchungen mit Flammen zurückgegriffen, da die Randparameter sowie Edukte und Produkte besser kontrolliert und detektiert werden können. Aus dem ausführlichen Übersichtsartikel von McEnally et al. (2006), der grundlegende Ergebnisse zur Rußbildung in Flammen erörtert, sind im Folgenden wesentliche Aussagen zusammengefasst. Der Schwerpunkt liegt auf Zusammenhängen, die für die dieselmotorische Verbrennung relevant sind.



Zunächst muss zwischen vorgemischten und nicht vorgemischten sowie laminaren und turbulenten Flammen unterschieden werden. Nicht vorgemischte Flammen werden auch als Diffusionsflammen bezeichnet und treten in Dieselmotoren auf. Bei ihnen sind Kraftstoff und Luft vor den Flammen nicht gemischt, das Kraftstoff-Luft-Verhältnis ist null (Jones et al., 2004). Diffusionsflammen sind besser für das Verständnis der PAK- und Rußbildung geeignet. Durch die nicht vollständig zu erreichende Durchmischung im Verlauf des Brennvorgangs reagieren die Abbauprodukte untereinander, bilden größere Kohlenwasserstoffe und schließlich Ruß, statt zu CO<sub>2</sub> und Wasser oxidiert zu werden.

Vorgemischte Flammen, wie sie in Ottomotoren auftreten, existieren im Idealfall aus vollständig durchmischten Kraftstoff-Luft-Bereichen und sind daher einfacher zu untersuchen. Aus dem letztgenannten Grund wird meist mit laminaren Flammen gearbeitet, bei denen turbulente Schwankungen vermieden werden.

Die ersten wichtigen Schritte der Verbrennung sind die Fragmentierung der Kraftstoffmoleküle unter Radikalbildung sowie bei der PAK-Entstehung die Bildung des ersten aromatischen Ringsystems. Resonanzstabilisierte Radikale besitzen hierbei eine besondere Bedeutung, da sie themodynamisch stabiler sind als nicht resonanzstabilisierte. Sie reagieren langsamer mit Sauerstoff und dissoziieren langsamer. Außerdem gilt, dass stabile Kohlenwasserstoffe bevorzugt zu resonanzstabilisierten Radikalen abgebaut werden. Daher kann es zur Anhäufung hoher Konzentrationen resonanzstabilisierter Radikale kommen.

Der genannte Abbau der stabilen Kohlenwasserstoffe erfolgt in kraftstoffreichen Flammen im Wesentlichen durch die folgenden drei Reaktionswege:

- Abspaltung eines Wasserstoffatoms durch Radikale
- Einfache Bindungsspaltung unter Bildung von zwei Radikalen
- Komplexe Bindungsspaltung unter Spaltung mehrerer Bindungen und Bildung von zwei stabilen Kohlenwasserstoffen

Die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser drei Wege unterscheiden sich aufgrund verschiedener Bindungsstärken. So erfolgt die Abspaltung von Wasserstoffatomen an der Allylposition deutlich schneller als an der Alkylposition und die einfache Bindungsspaltung der allylischen C-C-Bindung schneller als die allylische C-H-Spaltung.

Der Reaktionsmechanismus ist durch die Flammenbedingungen und die Kraftstoffstruktur bedingt und je nach Kettenlänge kann er sich deutlich unterscheiden. Bei hohen Temperaturen sind unimolekulare Reaktionswege der einfachen und komplexen Bindungsspaltung bevorzugt, da sie höhere Aktivierungsenergien besitzen als die bimolekulare Wasserstoff-

abspaltung. Im Gegensatz zu kurzkettigen Moleküle werden längere Kohlenwasserstoffketten eher durch unimolekulare Dissoziationen abgebaut. Der Grund hierfür liegt in den schwächeren Bindungen langkettiger Moleküle und der Möglichkeit der Ausbildung von Übergangszuständen.

Die unimolekulare C-C-Dissoziation ist in Flammen der bevorzugte Abbauweg der meisten Kohlenwasserstoffradikale. Normalerweise erfolgt sie über eine  $\beta$ -Spaltung, wobei das radikaltragende C-Atom mit  $\alpha$  bezeichnet wird. Die  $\beta$ -Spaltung ist die schnellste Dissoziation, da sie ein stabiles sowie ein radikalisches Produkt bildet, während eine Dissoziation an anderer Stelle des Moleküls ein Radikal und ein Diradikal zur Folge hat.

Neben der unimolekularen  $\beta$ -Spaltung unter Alkenbildung, bei der z.B. aus einem 3-Heptylradikal 1-Buten sowie ein *n*-Propylradikal entstehen kann, gehören H-Atom-Isomerisierungen zu den Hauptreaktionen von Alkylradikalen. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von 1- oder 2-Heptyl aus 3-Heptyl (jeweils als Radikal). Je nach Geschwindigkeit wird entweder die Isomerisierung oder die Dissoziation bevorzugt ablaufen. Abbildung 3-7 fasst die möglichen Abbauege größerer Alkane wie Heptan oder Decan zusammen.

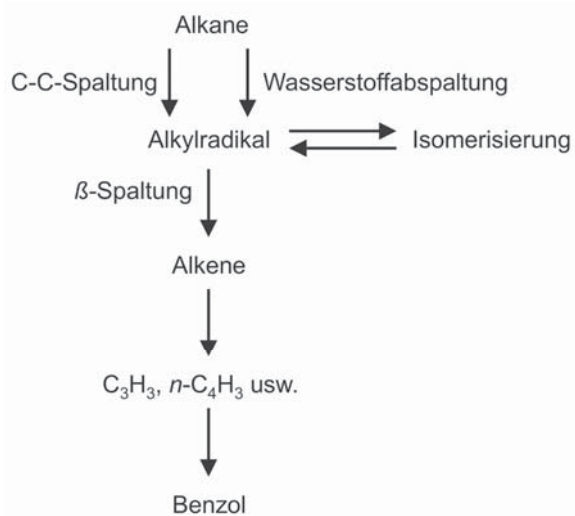


Abbildung 3-7: Zersetzung von Kraftstoffmolekülen und Benzolbildung aus größeren Kohlenwasserstoffen (nach McEnally et al., 2006)

McEnally et al. (2006) geben als weiteren Abbauweg für Kohlenwasserstoffradikale die Reaktion mit Sauerstoff an, die wegen ihrer geringen Aktivierungsenergie und der exothermen Energiebilanz insbesondere bei niedrigen Temperaturen auftritt. Die Reaktion führt zur Bildung eines chemisch aktivierten Peroxy-Addukts, das sich durch Stöße in ein Peroxyradikal stabilisiert, isomerisiert oder in die Edukte dissoziiert. Die letztgenannte

Möglichkeit erfolgt bei Temperaturen über 900 K, was den gängigen Mechanismus in Richtung der unimolekularen Dissoziation verschiebt.

Ein dritter Abbauweg von Kohlenwasserstoffradikalen ist die Addition an stabile Kohlenwasserstoffe oder deren Radikale. Die dabei entstehenden Zwischenprodukte können auch in diesem Fall stabilisiert, isomerisiert und dissoziiert werden. Diese Reaktionsart führt zur Bildung von Aromaten und tritt ein, falls Radikale sehr langsam über unimolekulare Dissoziationen oder mit Sauerstoff reagieren. Beispiele sind das Methylradikal oder resonanzstabilisierte Radikale.

Die Produktbildung wird auch durch den Verzweigungsgrad beeinflusst. Unverzweigte Alkane bilden mehr Ethen, verzweigte Alkane dagegen längere Alkene. Trotz ähnlichem mechanistischem Verhalten bilden zyklische Alkane wie Cyclohexan mehr Benzol im Vergleich zu nicht zyklischen Vertretern. Als Grund wird der Abbau unter Isomerisierung zu längeren Kohlenwasserstoffen vermutet.

Zur Klärung der Reaktionswege von Alkenen gibt Abbildung 3-8 einen Überblick über die Bezeichnungen von Bindungen am Beispiel von 1-Penten. Da die Bindungsstärke in der Reihenfolge allylisch < alkylich < vinylisch steigt, werden C-H- und C-C-Bindungen bevorzugt an allylischen Positionen abgebaut. Wichtigste Abbaureaktionen sind unimolekulare Dissoziationen. Bei hohen Temperaturen kommt es bevorzugt zur Spaltung allylischer C-C-Bindungen, wohingegen Eliminierungen über sechsgliedrige Übergangszustände bei niedrigen Temperaturen bevorzugt sind. Für 1-Hexen werden für die C-C-Spaltung Allylradikale und *n*-Propylradikale erhalten, bei der Eliminierung entsteht Propen. Die Produkte können im weiteren Reaktionsverlauf Benzol über die gleichen Reaktionswege wie die Alkane bilden (vgl. Abbildung 3-7).

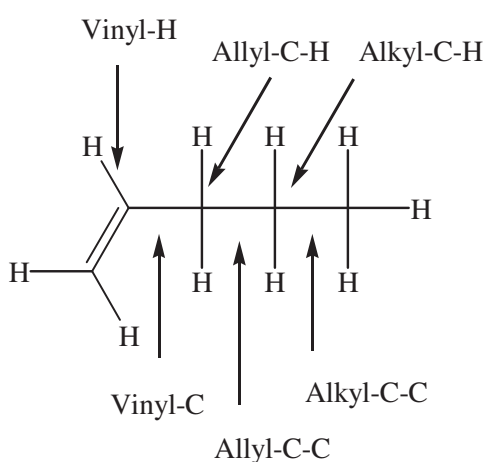


Abbildung 3-8: Vinylische, allylische und alkyliche C-C- und C-H-Bindungen für 1-Penten (nach McEnally et al., 2006)



Aromatische Verbindungen bewirken (in nicht vorgemischten Flammen) eine deutliche Erhöhung der Rußbildung, da die erste Ringbildung als langsamer Reaktionsschritt bereits vollzogen ist. Außerdem sind bei aliphatischen Brennstoffen die zur Ringbildung benötigten Substanzen in geringerer Konzentration vorhanden (Richter und Howard, 2000). Daher sind die Rußkonzentrationen bei aromatenfreien Brennstoffen von der Reaktionsgeschwindigkeit der Benzolbildung abhängig. Ein weiterer geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist nach McEnally et al. (2006) die Addition des ersten neuen Rings an ein bestehendes Molekül. Außerdem ist der Mechanismus der ersten Ringaddition stärker von der molekularen Kraftstoffstruktur abhängig als nachfolgende Wachstumsschritte. Größere Aromaten werden durch Addition weiterer kompletter Ringe und nicht durch Ringspaltung und anschließende Neusynthese gebildet.

Die Bildung von Benzol und Naphthalin als einfachste aromatische Vertreter kann nicht auf einen Reaktionsweg beschränkt werden und ist insbesondere von der Kraftstoffstoffzusammensetzung abhängig. So zeigt Abbildung 3-9 sechs Möglichkeiten eines aromatischen Bildungswegs aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Bei den Reaktionen a und b wird aus den C<sub>4</sub>-Radikalen *n*-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> bzw. *n*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> und Acetylen ein Phenylradikal bzw. Benzol gebildet. Es handelt sich hierbei um bevorzugte Bildungswege, da kein Transfer eines Wasserstoffatoms über C-Atome nötig ist und Acetylen in kraftstoffreichen (fetten) Flammen in hohen Konzentrationen vorhanden ist. Das Phenylradikal kann in Abhängigkeit von der Umgebung durch Wasserstofftransfer zu Benzol reagieren.

Die Reaktionen c und d erfolgen unter Beteiligung zweier Propargylradikalen, wobei c als einfacher und d als mehrstufiger Prozess abläuft. Die beteiligten Radikale (Propyl-, Allyl-) sind resonanzstabilisiert und können daher in relativ hoher Konzentration auftreten. Ansonsten sind Radikal-Radikal-Reaktionen wegen zu geringer Konzentrationen für die Beschreibung von Verbrennungsvorgängen meist unwesentlich.

Eine Ausnahme hierzu bildet unter anderem die Reaktion e, da die beteiligten Radikale resonanzstabilisiert (Cyclopentadienylradikal) bzw. in kraftstoffreichen Flammen relativ unreaktiv sind (Methylradikal). Der Prozess verläuft mehrstufig unter intermediärer Bildung von Fulven (Methylencyclopentadien).

Reaktion f stellt eine unimolekulare Eliminierung von H<sub>2</sub> aus Cyclohexadien dar. Diese kann für das gezeigte 1,4-Isomer oder das 1,3-Isomer erfolgen. Auch ein zweistufiger Radikalmechanismus über resonanzstabilisierte Cyclohexadienylradikale ist möglich.



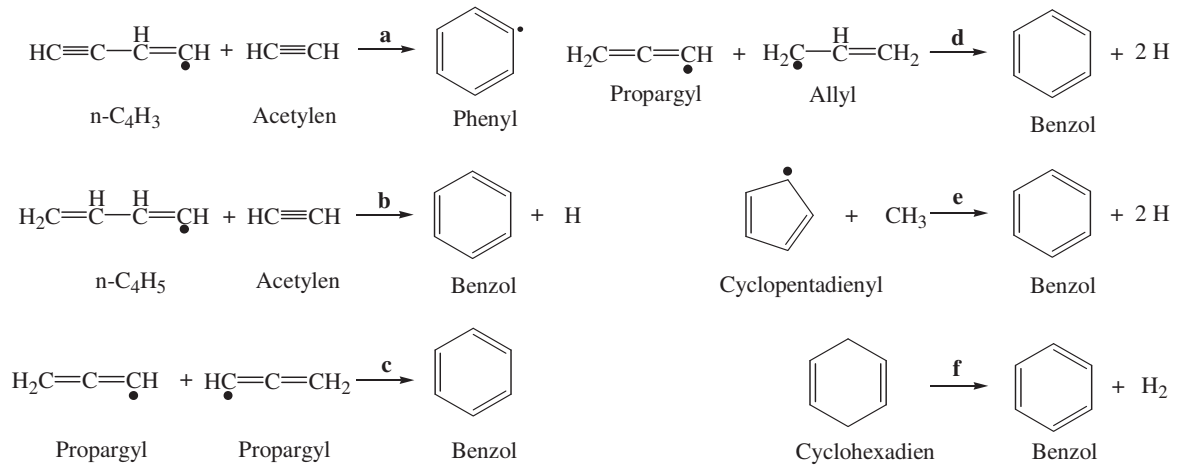


Abbildung 3-9: Wichtige Reaktionswege zur Bildung eines aromatischen Ringsystems aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen (nach McEnally et al., 2006)

Abbildung 3-10 zeigt Reaktionswege zur Bildung von 2-Ring-Aromaten wie Naphthalin. Reaktion g geht die Wasserstoffabspaltung von Phenylacetylen unter Bildung des 2-Ethynylphenyls voraus. Es handelt sich hierbei um ein Beispiel für den HACA-Mechanismus (vgl. Abbildung 3-13). Der Reaktionsweg ist aus den gleichen Gründen wie a und b bevorzugt.

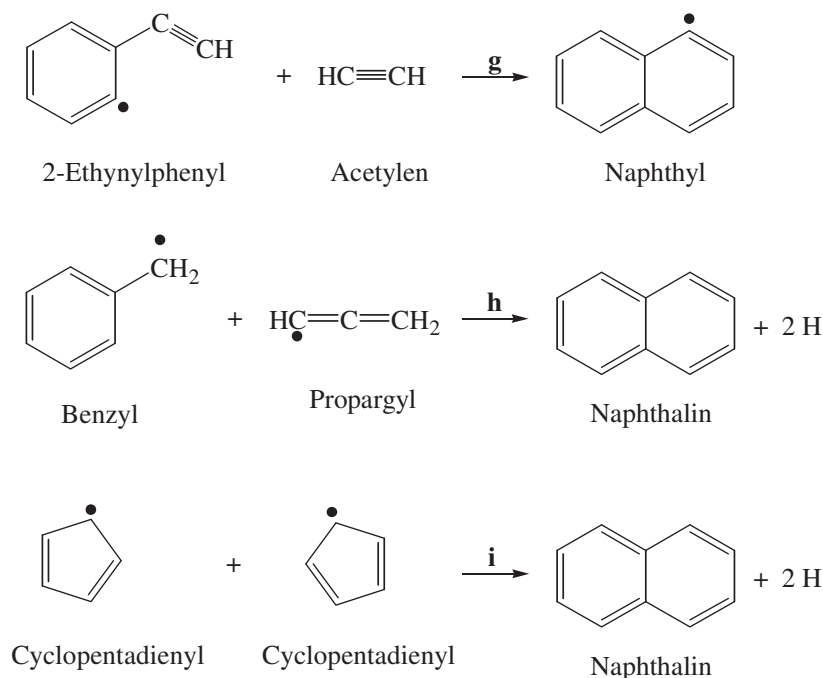


Abbildung 3-10: Wichtige Reaktionswege zur Bildung von 2-Ring-Aromaten aus Einringsystemen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen (nach McEnally et al., 2006)

Die Addition eines Propargylradikals an ein Benzylradikal unter Naphthalinbildung (Reaktion h) verläuft als mehrstufige Radikal-Radikal-Reaktion, bei der beide Radikale resonanzstabilisiert auftreten. Gleiches gilt für die Kombination zweier Cyclopentadienylradikale in Reaktion i.

McEnally et al. (2006) weisen aus der Betrachtung der verschiedenen möglichen Reaktionswege darauf hin, dass Benzol und Naphthalin aus einer Vielzahl von Vorläufern gebildet werden können. Die Benzolbildung ist bereits aus allen Kohlenstofffragmentkombinationen möglich (C1+C5, C2+C4, C3+C3). Aus der Verbrennung längerer Kohlenwasserstoffe ist mit einer Vielzahl möglicher Fragmente zu rechnen, auch wenn je nach Kraftstoff die Bildung bestimmter Vorläufer bevorzugt stattfinden wird.

Der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Rußbildung wird durch Einbringen geringer Mengen eines Oxidationsmittels in die Flamme erreicht. Anschließend kann zwischen reiner Pyrolyse (ohne Sauerstoffbeteiligung) und oxidativer Pyrolyse unterschieden werden. Der Pyrolysemechanismus des Kraftstoffs und insbesondere die Geschwindigkeit der Benzol- und Naphthalinbildung bestimmen die Geschwindigkeit der Rußbildung.

Abbildung 3-11 zeigt die Reaktionswege der reinen und oxidativen Pyrolyse von Ethen (oben) und Benzol (unten). Bei der reinen Pyrolyse von Ethen wird ein Bruch von Doppel- und Dreifachbindungen bei gewöhnlichen Verbrennungstemperaturen nicht beobachtet, so dass die Reaktionen auf die Wasserstoffabspaltung und Addition zu C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beschränkt bleiben. Oxidativ ist die Spaltung von Doppel- und Dreifachbindungen dagegen möglich, was durch die thermodynamisch günstige Bildung von stabilen C=O-Bindungen verstärkt wird.

Bei der reinen Pyrolyse von Benzol (Abbildung 3-11, unten) ist der C-C-Bindungsbruch im resonanzstabilisierten Ring nicht möglich. Stattdessen erfolgt die Bildung von Phenylradikalen, die unter anderem zu Phenylacetylen weiterreagieren. Die oxidative Pyrolyse kann dagegen eine Öffnung des Rings unter Bildung stabiler C=O-Verbindungen bewirken. Dabei entstehen unter anderem CO sowie Cyclopentadienylradikale, die in einer Eigenreaktion gemäß Abbildung 3-10 (Reaktion i) zur Naphthalinbildung beitragen können (McEnally et al., 2006).

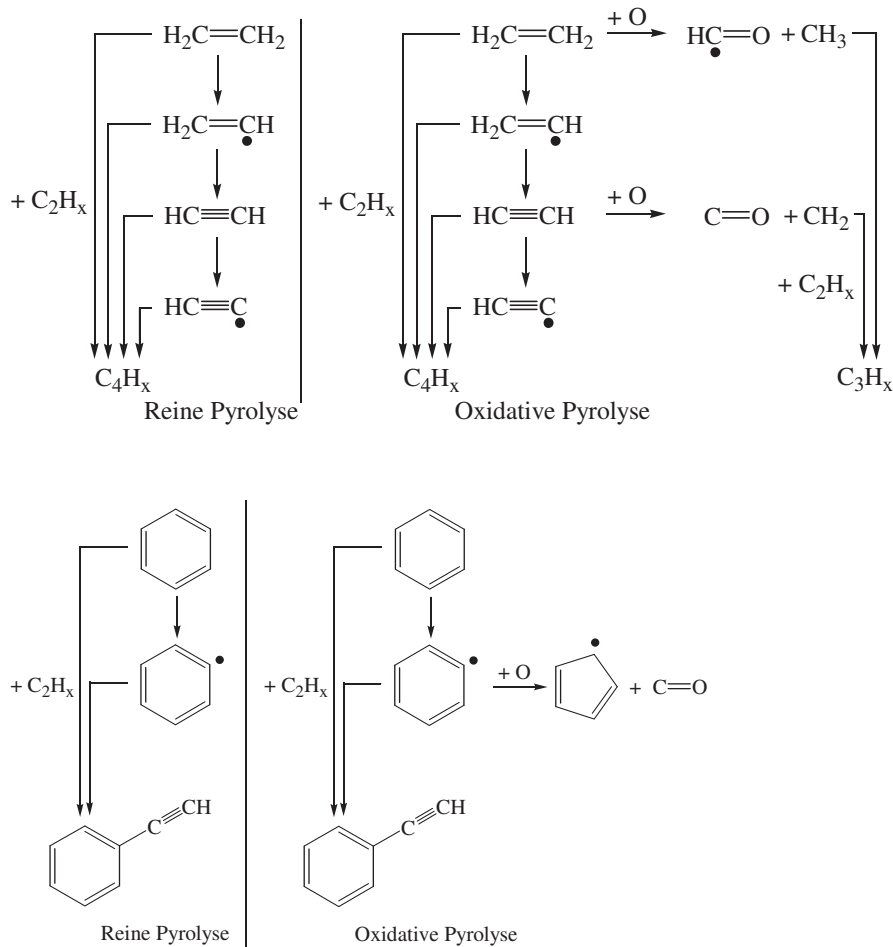


Abbildung 3-11: Reine und oxidative Pyrolyse von Ethen (oben) und Benzol (unten) nach McEnally et al. (2006)

Einen weiteren Bildungsweg von Aromaten aus Acetylen schildert Krüger (2000) auf der Grundlage von Untersuchungen durch Hopf und Musso (1969). Bei der in Abbildung 3-12 dargestellten Reaktion von Acetylen (1) zu Benzol (2) wird als erstes Zwischenprodukt das Vinyliden (3) über eine 1,2-Wasserstoffverschiebung gebildet. Durch Anlagerung von Acetylen entsteht das Vinylacetylen (4) sowie über eine weitere 1,2-Wasserstoffverschiebung das Carben (5). Zur Bildung des Benzols (2) erfolgt die Umlagerung des Zwischenprodukts 1,3-Hexadien-5-in (6,7) aus der *trans*- (6) in die *cis*-Form (7). Als Intermediat konnte über thermische Reaktionen das Isobenzol (1,2,4-Cyclohexatrien) nachgewiesen werden (Hopf et al., 1997).

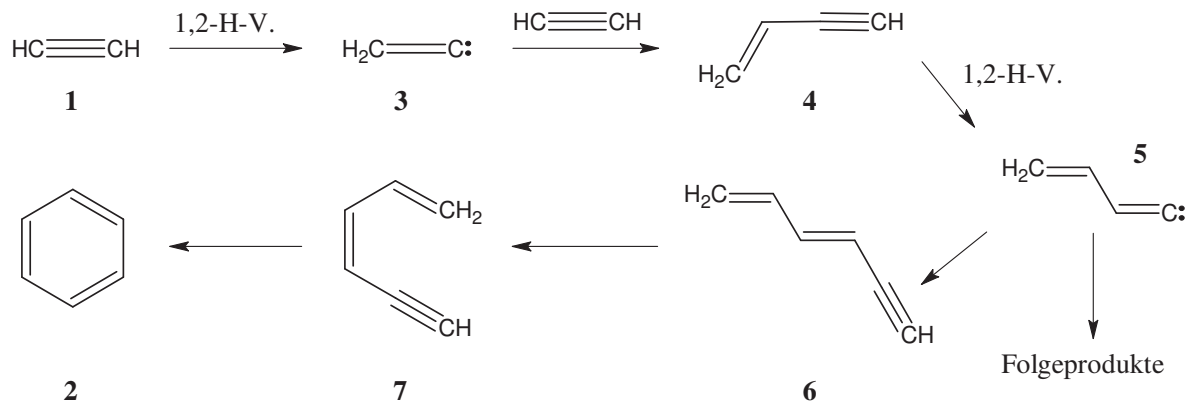


Abbildung 3-12: Mechanismus der Benzolbildung aus Acetylen (nach Krüger, 2000)

Durch verbesserte Computerleistungen und Fortschritte beim mechanistischen Verständnis ist es in den letzten Jahren gelungen, neben der Rußbildung auch detaillierte Beschreibungen der PAK-Bildung und der chemischen Zusammensetzung von Rußpartikeln zu entwickeln sowie reale Verbrennungsabläufe in guter Übereinstimmung anzunähern. Die Simulationen erfolgen beispielsweise über Monte-Carlo-Algorithmen und sind trotz sinnvoller Vereinfachungen komplex, deshalb soll im Folgenden nur eine zusammenfassende Betrachtung erfolgen.

Bei der Simulation erfolgt nach McEnally et al. (2006) zunächst die Definition der chemischen Reaktionskinetik inklusive aller relevanter Reaktionen. Der Mechanismus wird durch die Überprüfung mit Messungen verbessert und anschließend die analytische Identifikation von Reaktionswegen vollzogen.

Die relevanten Rahmenbedingungen für die Simulation der Verbrennung in Dieselmotoren liegen bei 800-1200 K, 10-50 bar und einem Kraftstoff-Luft-Verhältnis von 0,5 bis 3 (Pitz und Mueller, 2010). Die Autoren vermuten jedoch, dass PAK unter 860 K wahrscheinlich nicht im nötigen Zeitfenster (Millisekundenbereich) zünden.

Im ersten Schritt muss zunächst von einem Standard-Rußmodell ausgegangen werden. Nach Celnik et al. (2008) wird das Rußmodell von Frenklach und Wang (1991), aktualisiert von Appel et al. (2000), in der Literatur am häufigsten verwendet. Dieses sieht Wasserstoffabstraktionen sowie Kohlenstoff-Additionen vor (hydrogen abstraction carbon addition, HACA), wobei die alternative Bezeichnung "hydrogen abstraction  $\text{C}_2\text{H}_2$ -addition" auf die Schlüsselrolle von Acetylen hinweist. Auf Grundlage dieses Modells wurden von Appel et al. (2000) für laminare vorgemischte Flammen die in Abbildung 3-13 dargestellten Hauptbildungswege für Naphthalin (A) über eine Vinylacetylen-Addition und für Phenanthren (B) über ein intermediär gebildetes Biphenyl formuliert.

Der HACA-Mechanismus ist charakteristisch für die Verbrennung von Alkanen. Die Bedeutung der Cyclopentadienylradikale für die Rußbildung nimmt zu, falls der Kraftstoff aromatische Kohlenwasserstoffe enthält (Bartle et al., 2010).

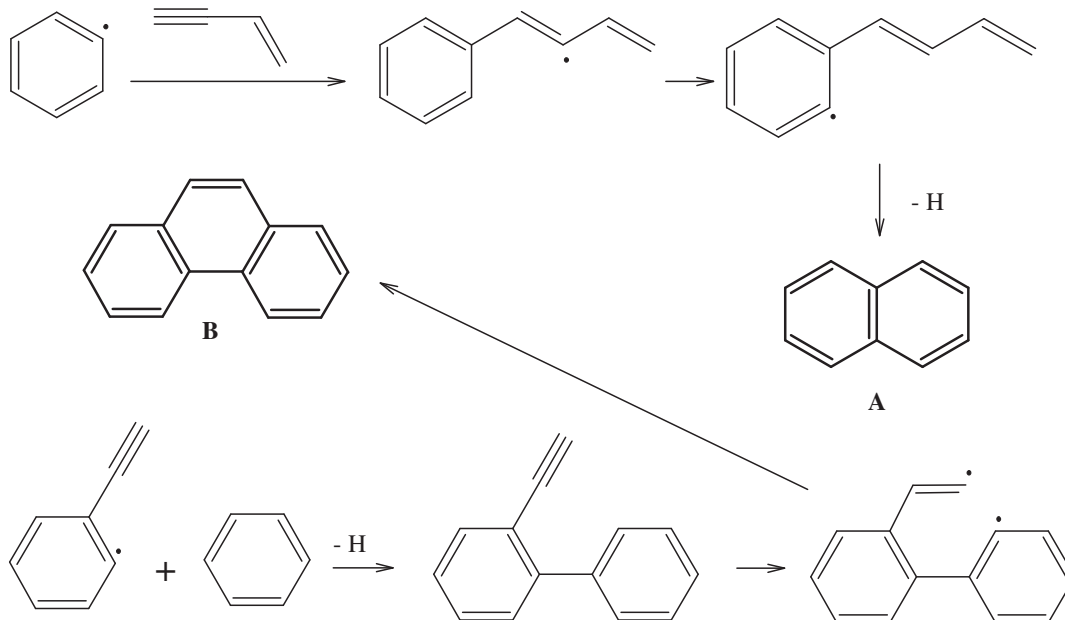


Abbildung 3-13: Bildungsmechanismen für Naphthalin (A) und Phenanthren (B) (nach Appel et al., 2000)

In Abbildung 3-14 sind die Stellen verdeutlicht, an denen Oberflächenreaktionen an einem beispielhaften PAK prinzipiell stattfinden können (nach Raj et al., 2010). Während bei einer freien Kante zwei Kohlenstoffatome beteiligt sind, sind es bei einer Bucht fünf. Die Positionen haben bei der Bewertung der Reaktivität eine entscheidende Bedeutung, da PAK in Rußpartikeln langsamer wachsen als in der Gasphase, was in der sterischen Hinderung der aktiven Zentren der PAK im Ruß begründet sein könnte (Sander et al., 2011). Die simulierte Oxidation der Kohlenstoffradikale von 2- bis 4-Ring-Aromaten und Ruß mit  $O_2$ -Molekülen in vorgemischten Flammen ergab ähnliche Raten für die in Abbildung 3-14 dargestellten Bereiche mit Ausnahme des Sessels, dessen Reaktionen mit Kohlenstoffradikalen erhöhte Aktivierungsenergien besitzen (Celnik et al., 2009).

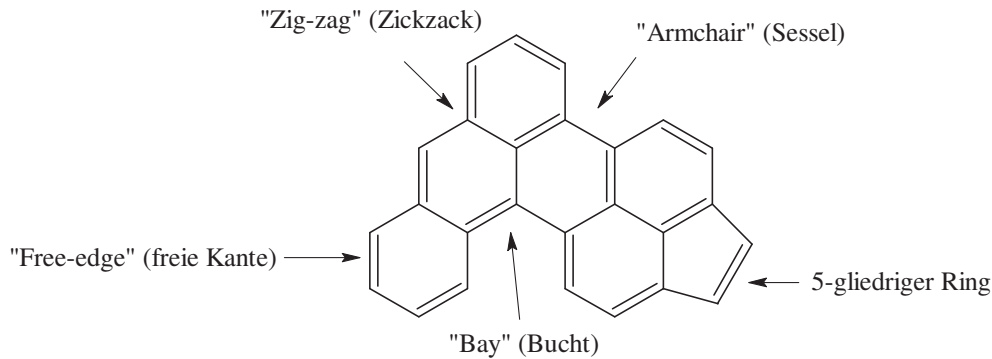


Abbildung 3-14: Möglichkeiten für Oberflächenreaktionen an einem beispielhaften PAK (nach Raj et al., 2010). Da die englischsprachigen Begriffe auch in deutschsprachiger Literatur verwendet werden, sind beide Begriffe genannt.

Raj et al. (2009) entwickelten einen Wachstumsmechanismus, der die Verteilung reaktiver Stellen an einem PAK sehr genau bestimmen kann. Dieser Mechanismus berücksichtigt, dass reaktive Stellen wegen sterischer Hinderung für das Rußwachstum unerreichbar werden können (Abbildung 3-15). Der Anteil der unerreichbaren Stellen steigt mit zunehmender PAK-Größe zu Beginn stark an und nähert sich im Verlauf einer Asymptote.

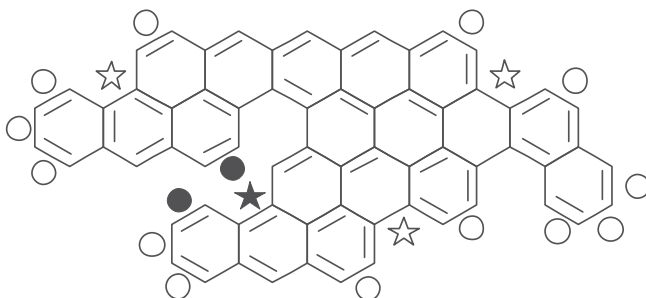


Abbildung 3-15: Berechnetes PAK-Molekül aus einer laminaren vorgemischten Flamme (Abstand vom Brenner = 5 mm, Brennstoff: Ethen). Gefüllte Symbole zeigen unerreichbare freie Kanten (Kreise) bzw. Sesselpositionen (Sterne). Die hohlen Symbole geben die erreichbaren Positionen an. Daten und Abbildung aus Raj et al., 2009

Andere Untersuchungen sind auf den Abbau von Stickstoffmonoxid an Rußmolekülen fokussiert, um die Vorgänge der Rußoxidation besser zu verstehen und bestehende Abgasnachbehandlungskonzepte wie den Dieselpartikelfilter (DPF) zu verbessern. Sander et al. (2009) berechneten verschiedene Reaktionswege und Übergangszustände für die NO-Anlagerung und beschreiben den detaillierten Mechanismus. Für den exemplarisch in Abbildung 3-16 dargestellten Reaktionsweg an Naphthacen (das Molekül ist vereinfacht dargestellt) sind drei benachbarte Kohlenstoffatome nötig. Im ersten Reaktionsschritt adsorbiert ein NO-Molekül mit der N-O-Bindung parallel zur Rußoberfläche unter Ausbil-

dung eines fünfgliedrigen Übergangszustandes (1). Die Desorption von NO kann vernachlässigt werden, da die hierzu benötigte Aktivierungsenergie größer als die Dissoziationsenergie der N-O-Bindung ist. Ein zweites NO-Molekül adsorbiert über das Sauerstoffatom benachbart zum bereits angelagerten (2). Alternativ kann eine Anlagerung über vier benachbarte Zentren in der Abfolge O-N-N-O erfolgen, die zwar energetisch stabiler als die in Abbildung 3-16 ist, durch die Blockierung aktiver Zentren im Verlauf der Rußoxidation aber unbedeutender wird. Die Blockierung kann unter anderem durch die falsche Orientierung bei der Anlagerung der NO-Moleküle (N-O-N-O) auftreten, da hier eine Ausbildung der N-N-Bindung nicht möglich ist. Beim in Abbildung 3-16 dargestellten Mechanismus erfolgt dagegen unter gleichzeitigem Bruch beider N-O-Bindungen und der Ausbildung einer N-N-Bindung (3) die Abspaltung von N<sub>2</sub> (4,5).

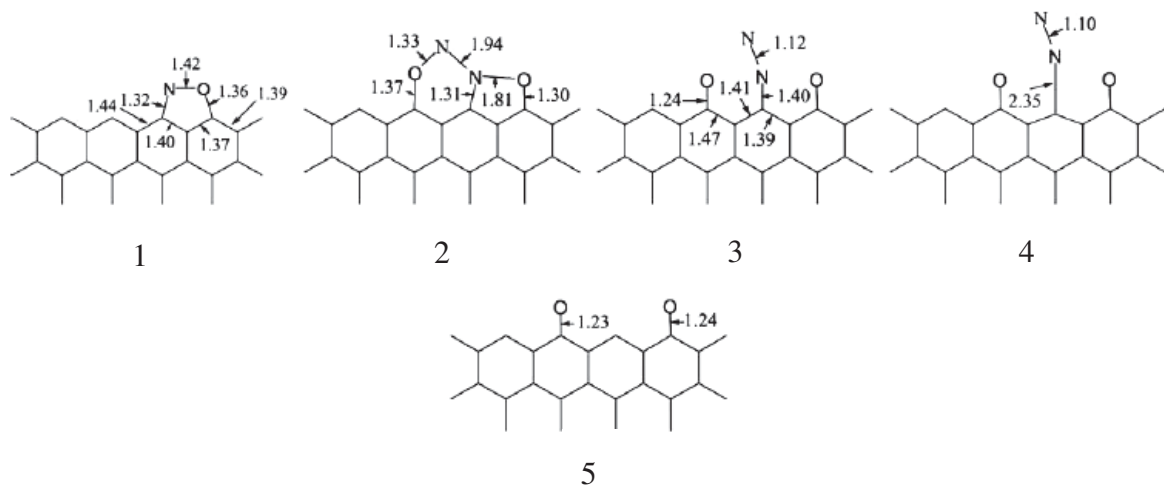


Abbildung 3-16: Stabile Moleküle und Übergangszustände eines möglichen Reaktionsweges für den NO-Abbau an Naphthacen. Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Abbildung aus Sander et al. (2009)

Raj et al. (2011) zeigen, dass die nicht katalytischen Wechselwirkungen zwischen Ruß und Stickstoffmonoxid stark von den vorhandenen aktiven Bereichen sowie der Temperatur abhängen und untersuchten daraus die Bildung von CO, N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O. Der in Simulationen und Experimenten nach einiger Zeit beobachtete Abbruch der NO-PAK-Reaktion wird unter anderem durch das Fehlen von Reaktionsbereichen zur Chemisorption von NO begründet. Die im Modell berechneten CO- und N<sub>2</sub>-Konzentrationen wichen von den realen Experimenten leicht ab, was die Autoren auf Verunreinigungen im Ruß durch Sauerstoff- und Stickstoffatome, einen unvollständigen Reaktionsmechanismus oder die schnelle Konversion von NO durch besonders reaktive Bereiche wie Zickzacks zurückführten.

Nicht jede Kollision zweier PAK führt zu einem Rußkern, weshalb die Wahrscheinlichkeit der PAK-Dimerisierung berücksichtigt werden muss (Sander et al., 2011). Die Rußkern-

bildung kann unter anderem auf die Reaktion von PAK-Radikalen mit anderen PAK, Acetylen sowie zwischen PAK-Radikalen untereinander zurückgeführt werden (Richter et al., 2005). Das Zusammentreffen und die Koagulation von PAK kleiner als Pyren bzw. von sehr großen mit kleinen PAK sind in Umgebungen mit hohen (Flammen-)Temperaturen unwahrscheinlich (Raj et al., 2010). Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Rußpartikel-dichte, die bedeutenden Einfluss auf die simulierte Partikelgrößenverteilung hat (Totton et al., 2010).

Mosbach et al. (2009a) simulierten die Rußbildung an einem Verbrennungsmotor mit homogener Kompressionszündung (HCCI) bei einem fetten *n*-Heptan-Gemisch und erhielten neben Anzahl, Masse, Dichte und Durchmesser der Rußpartikel auch Informationen über die chemische Zusammensetzung. Die Simulation im HCCI-Modus ist vorteilhaft, da das Verdampfen der Tröpfchen und Gemischbildungsvorgänge nicht berücksichtigt werden müssen. Bei Untersuchungen mit einer Abgasrückführungsrate (AGR-Rate) von etwa 20 % bei zehn aufeinander folgenden Arbeitsspielen konnte nachgewiesen werden, dass größtenteils durch AGR zurückgeführte Partikel zur Partikelmasse beitragen, während die Partikelanzahl von neu gebildeten Partikeln bestimmt wird. Dies resultierte aus der bimodalen Partikelgrößenverteilung, die sich mit steigender Zykluszahl ausbildete (Mosbach et al., 2009b). Das Modell wurde in der Folge erfolgreich auf die Bedingungen eines Ottomotors zur Vorhersage der NO-Emissionen erweitert (Etheridge et al., 2011 a und b).

Ein Ausschnitt der Simulationen zum Flammenverlauf einer nicht vorgemischten Dieselflamme und die räumliche Bildung verschiedener Emissionsparameter sind in Abbildung 3-17 gezeigt (Tao et al., 2007). Zum dargestellten Zeitpunkt ist die Rußkonzentration sehr hoch und die Flammenspitze noch nicht auf die Kolbenwand aufgetroffen. Die Abbildung zeigt den Motor von oben, mit der Einspritzdüse links und einer daraus resultierenden Kraftstoffinjektion von links nach rechts. Auf der linken Seite in Abbildung 3-17 ist die simulierte Rußkonzentration dargestellt. Es wird deutlich, dass die Rußbildung etwas stromabwärts von der Strahlspitze entfernt beginnt. Im vorderen Bereich des Wirbels, dem so genannten "head vortex", ist die Rußkonzentration am höchsten. Nach außen hin nimmt die Rußkonzentration ab und erreicht, in Übereinstimmung mit dem Modell von Flynn et al. (1999; Abbildung 3-2), Werte nahe null an der Umfangsline der Flamme aufgrund von Oxidationsvorgängen.

Die Simulation der Partikelgrößenverteilung (Abbildung 3-17, rechts) verdeutlicht, dass die größten Partikel erst im vorderen Bereich des Wirbels gebildet werden (a). Stromaufwärts sind die Partikel deutlich kleiner. Außerhalb der eigentlichen Rußzone existieren dünne Rußschichten, die als gelb-grüne Bereiche (b) markiert und aus relativ großen Parti-



keln aufgebaut sind, jedoch unter Berücksichtigung der geringen Rußkonzentration nur aus wenigen Partikeln bestehen können. Außerdem fällt auf, dass kleine Rußpartikel weit über den außen liegenden Hochtemperaturbereich der Flamme verstreut sind. Sie existieren in der kraftstoffreichen vorgemischten Zone und sind auch stromaufwärts nachzuweisen. Dies ist im Modell nach Flynn et al. (1999) nicht aufgeführt, da hierbei die Partikel an der Umfangslinie komplett oxidiert werden (Tao et al., 2007).

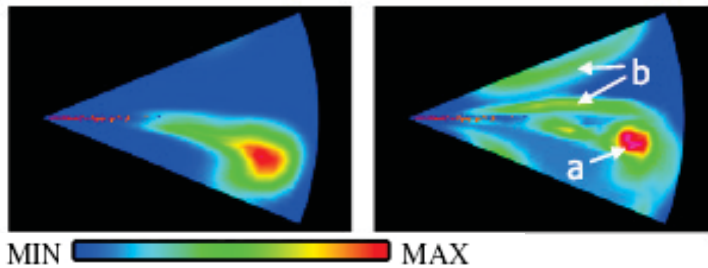


Abbildung 3-17: Simulierte Rußkonzentration (links, Farbschema: 0-40 g/m<sup>3</sup>) und Verteilung der Rußpartikelgröße (rechts, Farbschema: 0-100 nm) vor dem Auftreffen der Flamme auf die Kolbenwand (Ausschnitt einer Abbildung von Tao et al., 2007)

Westbrook et al. (2006) weisen darauf hin, dass die Rußbildung durch die kraftstoffreiche vorgemischte Zündung erfolgt, die wegen Sauerstoffmangels vor der kompletten Verbrennung des Kraftstoffs endet. Da sauerstoffhaltige Kraftstoffe die Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung unterdrücken, schließen die Autoren bei den Zündungsvorgängen auf einen von Natur aus vorgemischten Prozess. Die Beschreibung der dieselmotorischen Verbrennung durch eine nicht vorgemischte (Diffusions-)Flamme würde eine Erhöhung der Rußvorläufersubstanzen durch sauerstoffhaltige Kraftstoffe bedeuten und scheint damit nur für den anschließenden Rußabbrand zutreffend.

### 3.3 Gesundheitswirkungen

#### 3.3.1 PAK

Die Auswirkungen von PAK und deren Metaboliten auf Organismen und Umweltsysteme gehören zu den am intensivsten untersuchten Wirkungsbeziehungen. Neben der historischen Bedeutung für die Beschreibung der Krebsentstehung und die hohe karzinogene/mutagene Wirkung einiger Vertreter auf den Menschen sind hierfür die unmittelbare Exposition, die hohe Persistenz in der Umwelt (sog. POP = persistent organic pollutants; Roberz, 2005; Meyer, 1999; Grope, 2001; Bandowe, 2010) und das damit verbundene ubiquitäre Auftreten (Lima et al., 2005) verantwortlich. PAK-Einzelsubstanzen und Mischungen wurden unter anderem hinsichtlich ihrer toxischen, (photo)zytotoxischen, genotoxi-

schen, mutagenen, teratogenen und/oder karzinogenen Wirkung untersucht (Marin-Morales et al., 2009; Flowers et al., 2002).

Entscheidend für die Wirkung von PAK aus Verbrennungsprozessen ist die Adsorption der Substanzen an Partikeln, die eine hohe Oberfläche besitzen und als Trägersubstanz für das Einbringen der PAK in den Körper fungieren. Ultrafeinpartikel besitzen selbst ein hohes gesundheitsgefährdendes Potenzial, da sie bis in den Alveolarbereich der Lunge eindringen und damit in den Blutkreislauf gelangen können. Die höchste Ablagerungseffizienz im Alveolarbereich wird bei einem Durchmesser von ca. 20 nm (Agarwal et al., 2011) bzw. in einem Bereich von 15-500 nm (Hofer et al., 2001) angenommen.

Neben der Wirkung von Ruß und PAK sind jedoch auch andere biologische Effekte bei der Bewertung von Dieselpartikulat zu berücksichtigen. So weisen Sagai et al. (1993) auf die Bildung von Superoxid( $O_2^-$ )-Radikalen und Hydroxyl(OH)-Radikalen durch Dieselruß hin, die erheblich zur Toxizität in der Lunge beitragen.

Einer breiten Öffentlichkeit bekannt ist der Zusammenhang zwischen Zigarettenrauch und Lungenkrebs. Pro Zigarette werden etwa 10 ng des von der International Agency for Research on Cancer (IARC) als Humankarzinogen (Gruppe 1) klassifizierten Benzo[*a*]pyrens inhaliert (Swauger et al., 2002, IARC 2011). Die direkte Mutagenität von Tabakrauch wird stärker den nitrierten und oxydierten PAK zugeschrieben (Liu et al., 2007). Daneben besteht durch Tabakrauch eine höhere Gefahr, an Harnblasenkrebs zu erkranken (Roos und Herbst, 2010). Dies unterstreicht, dass die Wirkung karzinogener Substanzen nicht auf den Ort der ursprünglichen Aufnahme beschränkt werden kann. Die Konzentration der karzinogenen Stoffe ist jedoch häufig so gering, dass zur Abschätzung der Wirkung auf Biomarker wie das 1-Hydroxypyren als Pyrenmetabolit ausgewichen wird (Huang et al., 2007).

Neben Kohleprodukten wie Teer und Pech wird auch unbehandeltem oder wenig aufgearbeitetem Mineralöl eine gesicherte karzinogene Wirkung zugeschrieben, während Dieselmotoremissionen als wahrscheinlich (Gruppe 2A) und Ottomotorabgase als möglicherweise karzinogen (Gruppe 2B) eingeordnet werden (IARC, 2011). Eine weitere wichtige Quelle für PAK stellt die Nahrung dar. So kann 1 kg auf Holzkohle gegrilltes Steak die gleiche Masse des häufig als Leitsubstanz verwendeten Benzo[*a*]pyrens (BaPyr, Wirkungsäquivalent = 1) wie 100 Zigaretten enthalten (Amin und El-Bayoumy, 2005). Durch moderne Räuchertechniken ist der Gehalt an BaPyr in entsprechenden Nahrungsmitteln jedoch in den letzten Jahren deutlich gesunken (Belitz et al., 2008). Eine ausführliche Bewertung der 16 von der EU als prioritär eingestuften PAK in verschiedenen Lebensmittelgruppen ist bei Ziegenhals (2008) zu finden.

Die folgende Zusammenfassung der gesundheitsschädigenden Wirkung von PAK auf molekularer Ebene erfolgt in Anlehnung an Luch und Baird (2010), Luch (2005) sowie Jacob und Greim (2004).

Wegen ihrer komplexen polykondensierten und lipophilen Struktur sind PAK biologisch inert, bis sie durch Enzyme in elektrophile Metaboliten umgesetzt werden. Die biologische Aktivität kann auf bestimmte Regionen der PAK-Moleküle zurückgeführt werden. Toxikologisch bedeutsam sind hierbei die Regionen Bucht (bay) und Fjord sowie die sterisch gehinderte Bucht (Abbildung 3-18). Die Existenz z.B. einer Buchtregion muss aber nicht zwangsläufig zu einer erhöhten biologischen Aktivität führen, wie das Beispiel Benzo[*a*]pyren (sehr stark aktiv) und Benzo[*e*]pyren (schwach aktiv) verdeutlicht. Die Methylierung von Chrysen an der 5-Position bewirkt dagegen eine erhöhte karzinogene Wirkung.

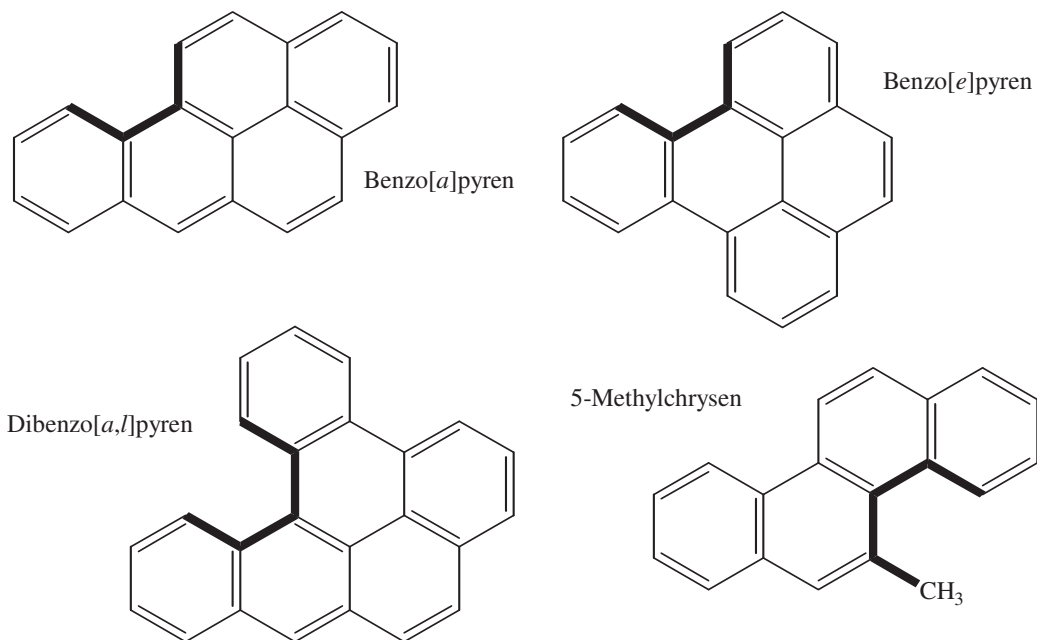


Abbildung 3-18: Toxikologisch wichtige Regionen in PAK-Molekülen (in Fettdruck): Bucht (Benzo[*a*]pyren, Benzo[*e*]pyren), Fjord (Dibenzo[*a,l*]pyren) und sterisch gehinderte Bucht (5-Methylchrysen). Die Einteilung erfolgt abweichend zu Abbildung 3-14. Nach dem Teil einer Abbildung von Luch und Baird (2010)

Allgemein kann die Aktivitätssteigerung durch Methylierung entweder über elektronische und sterische Änderungen oder Modifikationen der Konformation des Moleküls, Metabolits bzw. DNA-Produkts erklärt werden (Hecht et al., 1985; Luch und Baird, 2010). Die Tumorindizierung von 7,12-Dimethylbenz[*a*]anthracen (Abbildung 3-19), das aus der zweifachen Methylierung des schwach aktiven Benz[*a*]anthracens entsteht, ist in der Mäusohaut gegenüber BaPyr signifikant erhöht.

Ebenfalls in Abbildung 3-19 dargestellt ist Dibenzo[*a,l*]pyren, dessen tumorinduzierende Wirkung die des 7,12-Dimethylbenz[*a*]anthracens noch um einen Faktor 10 bis 20 übersteigt (Higginbotham et al., 1993). Das Wirkungsäquivalent für Dibenzo[*a,l*]pyren wird mit 100 angegeben, so dass bei der Analyse eines gebrauchten Mineralöls die Wirkung dieses Analyten mit ca. 42 % der karzinogenen Gesamtwirkung abgeschätzt wurde (Jacob und Seidel, 2004). Die im Gegensatz zu seinen Isomeren höhere karzinogene Wirkung wird für Dibenzo[*a,l*]pyren durch das Vorhandensein einer Fjord-Region erklärt. Luch und Jacob (2004) kommen zu dem Ergebnis, dass selbst geringfügige Expositionen gegenüber Dibenzo[*a,l*]pyren als Gefährdung der menschlichen Gesundheit einzuordnen sind.

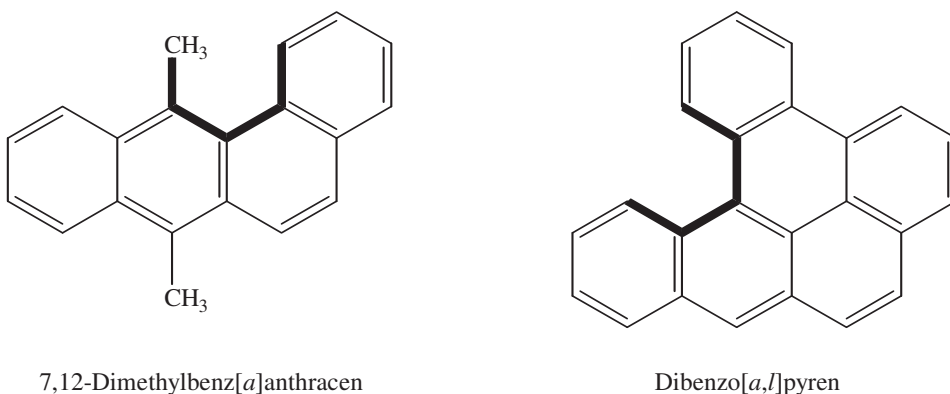


Abbildung 3-19: Zwei Substanzen, deren karzinogene Wirkung nach Metabolismus höher als die von BaPyr einzuschätzen ist (nach Luch und Baird, 2010)

Die Metabolisierung der PAK beginnt meist durch eine Monooxygenierung durch Cytochrom P450 (CYP). Die Enzyme CYP1A1 und CYP1B1 bewirken hohe Aktivitäten und weisen darüber hinaus eine Regioselektivität auf, die zur Bildung der biologisch besonders aktiven vicinalen (d.h. an direkt miteinander verbundene Kohlenstoffatome gebundene) Dihydrodiol-Epoxid-Form aus PAK mit Bay- und Fjord-Regionen führt (Glatt, 2004; vgl. letzter Reaktionsschritt in Abbildung 3-20). Für das Beispiel BaPyr in Abbildung 3-20 erfolgt der Angriff an der 7,8-Position unter Ausbildung eines Aren-Epoxids als (*R,S*)- oder (*S,R*)-Isomer, wobei in der Abbildung nur die in hohem Enantiomerenüberschuss gebildete erstgenannte Form dargestellt ist. Die enzymatische Hydrolyse durch eine Form der Epoxidhydrolase (EPHX1) bildet im nächsten Schritt ein (*R,R*)-Diol in der *trans*-Form. Die erneute Epoxidierung durch CYP1A1 und CYP1B1 kann prinzipiell unter Ausbildung einer *syn*- und einer *anti*-Konfiguration erfolgen, wobei die an Position 7 befindliche Hydroxygruppe als Orientierung dient. Als Hauptprodukt wird das optisch rechtsdrehende (+)-*anti*-Diastereomer gebildet. Für gewöhnlich führen *anti*-Diastereomere stärker zur Bildung von DNA-Addukten und Mutationen als *syn*-Diol-Epoxide (Glatt, 2005).

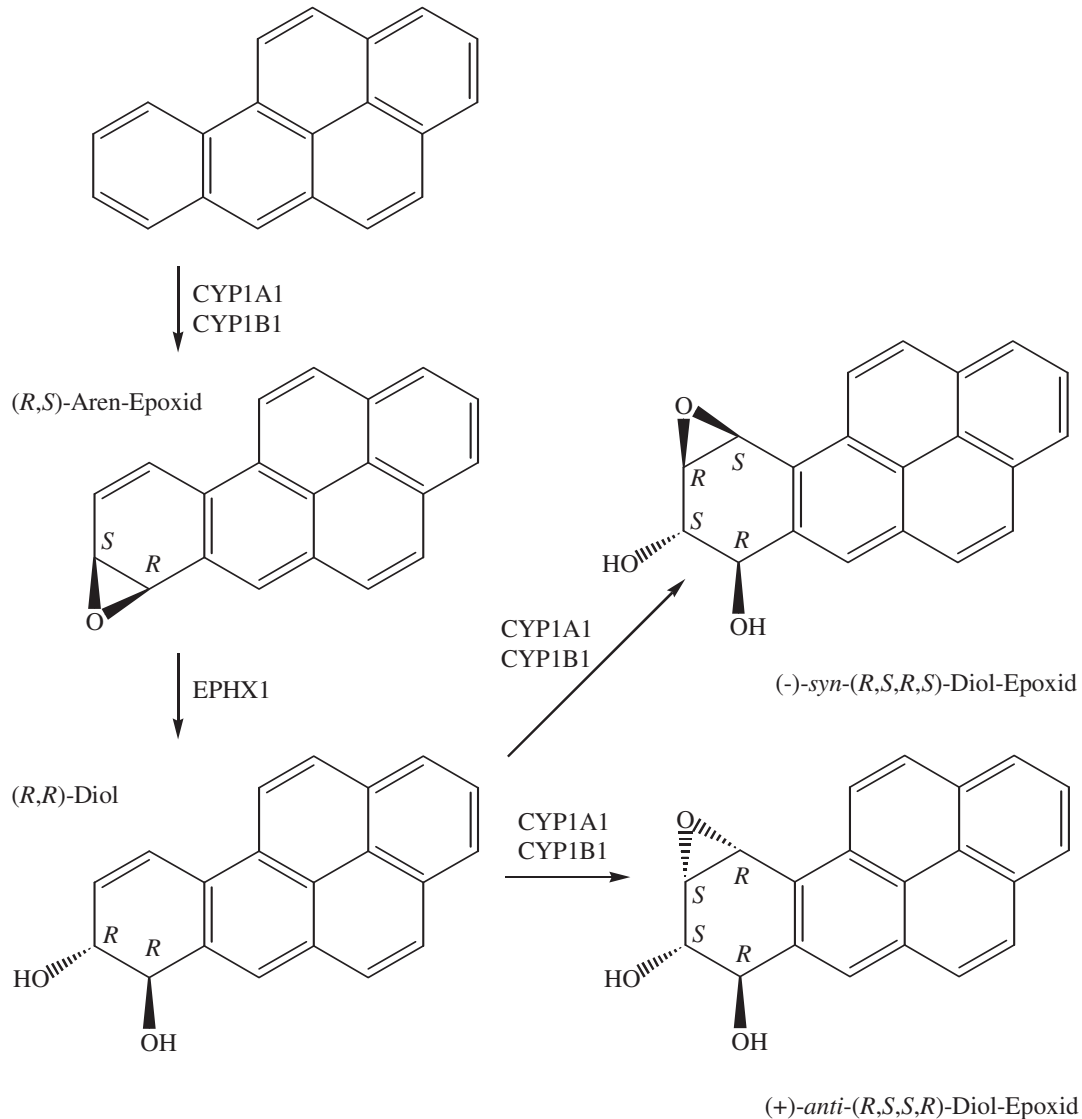


Abbildung 3-20: Hauptabbauweg von BaPyr zum (+)-anti-(R,S,S,R)-Diol-Epoxid (BaPyr-7,8-dihydrodiol-9,10-epoxid; verändert nach Luch und Baird, 2010).

Anschließend erfolgt bevorzugt über eine *trans*-Öffnung des Dihydrodiol-Epoxids die kovalente Bindung an die exozyklische N<sup>2</sup>-Aminogruppe des Desoxyguanosin-Restes der DNA (Abbildung 3-21, Seidel und Angerer, 2004).

Falls die Addukte nicht durch die so genannte Nukleotidexzisionsreparatur metabolisiert werden oder durch Zelltod unwirksam werden, kann eine Umwandlung der Basenstruktur (z.B. Guanin → Thymin durch PAK mit Bay-Regionen oder Adenin → Thymin durch PAK mit Fjord-Regionen) stattfinden (Naegeli und Geacintov, 2005; Besaratinia und Pfeifer, 2005). Dies führt zu einer Störung der DNA-Replikation. Die DNA-Reparatur selbst kann unter Ausbildungen von Mutationen verlaufen (Glatt, 2004).

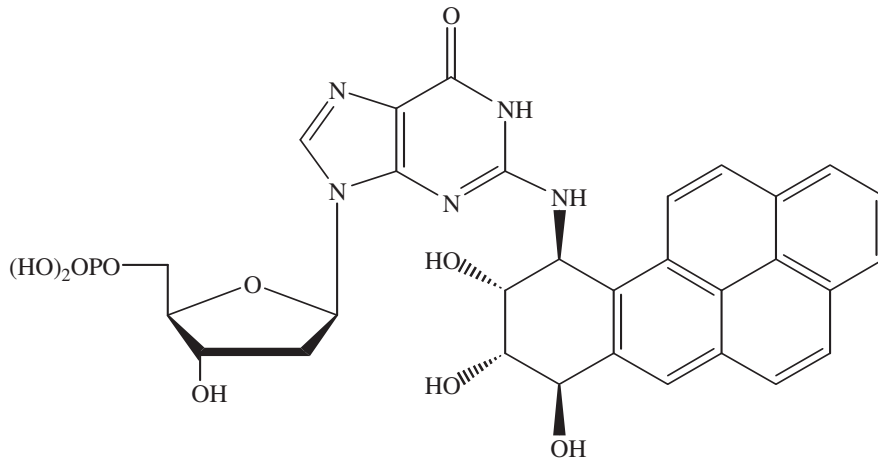


Abbildung 3-21: Haupt-DNA-Addukt des (+)-*anti*-(*R,S,S,R*)-Diol-Epoxids von BaPyr: (+)-*trans-anti*-BaPyr-DE-N<sup>2</sup>-Desoxyguanosin (Besaratina und Pfeifer, 2005)

Alternativ kann der PAK-Abbau auch über andere Wege erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Bildung hochreaktiver PAK-Radikalkationen durch Peroxidasen (Cavalieri und Rogan, 1992; Glatt, 2004; Luch und Baird, 2010; Courter et al., 2007). Ein hieraus gebildetes Zwischenprodukt ist das instabile 6-Phenol des BaPyr, das unter Autoxidation zu den drei stabilen Chinonen der 1,6-, 3,6- und 6,12-Konfiguration weiterreagiert (Abbildung 3-22). Ein weiterer Bildungsweg verläuft unter Bildung von *ortho*-Chinonen über Katechol-Zwischenstufen (Luch und Baird, 2010; Courter et al., 2007). Oxidierte PAK sind Endprodukte vieler biologischer und chemischer PAK-Metabolisierungsreaktionen und wegen ihrer höheren Polarität und der toxischen Wirkung auf Mensch und Umwelt von besonderer Bedeutung bei der Bewertung von Umweltprozessen (Lundstedt et al., 2007).

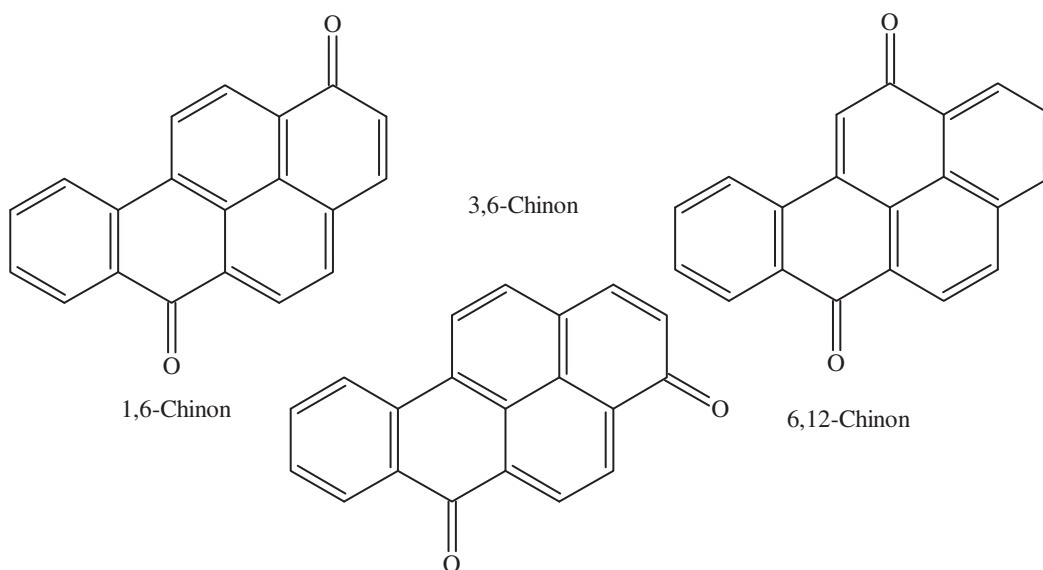


Abbildung 3-22: Autoxidationsprodukte von BaPyr-6-Phenol (Luch und Baird, 2010)

Die biologische Wirkung von PAK-Gemischen kann nicht aus den Wirkungen der Einzelsubstanzen abgeschätzt werden, da sich die Effekte addieren, multiplizieren oder aufheben können (Luch und Baird, 2010). Die Verwendung von BaPyr als Indikator wäre durch die häufige Verwendung von Toxizitätsäquivalenten mit Bezug auf BaPyr zwar denkbar, jedoch allein durch die Instabilität des Analyten gegenüber Sonnenlicht und Oxidation sowie die daraus resultierende Unterbestimmung nicht sinnvoll (Saldarriaga et al., 2008). Trotzdem hat es in der Vergangenheit verschiedene Ansätze gegeben, um PAK für verschiedene Kompartimente zusammenzufassen. Am bekanntesten ist die Bewertung der 16 PAK nach der Festlegung der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA (EPA, 1984). Der Fokus lag dabei nicht auf der toxikologischen Wirkung, sondern dem Auftreten der Analyten in der Umwelt hinsichtlich Häufigkeit und Konzentration, dem vorhandenen Informationsstand sowie ihrem repräsentativen Charakter für die Substanzklasse der PAK (Ravindra et al., 2008). Einige stark wirksame Substanzen wie Dibenzo[*a,l*]pyren sind in der EPA-Methode 610 jedoch nicht berücksichtigt.

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA, European Food Safety Authority) hat zur Risikoabschätzung eine eigene Liste mit 16 relevanten PAK definiert, die der Karzinogenität Rechnung trägt (EFSA, 2008a,b). Die Substanzen zeigten in Tierversuchen mit somatischen Zellen mutagene und genotoxische Wirkungen sowie karzinogenes Potenzial (Schröder, 2010). Sie sind in Tabelle 3-2 mit der IARC-Klassifizierung, Hinweisen zur Mutagenität und den Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) aufgeführt. Letztere werden unter anderem zur Bewertung von PAK-Gemischen in Aerosolproben häufig als Summenparameter angegeben (Wada et al., 2001). Unterschiedliche TEF-Werte in der Literatur (vgl. Tabelle 3-2) führen jedoch zu entgegengesetzten Wertungen. So weißt Christensen (2003) unter Berücksichtigung von Emissionsmessungen an einem Nutzfahrzeugmotor sowie eines TEF für Fluoranthen von 0,05 darauf hin, dass das Risiko adverser Effekte gegenüber Benzo[*a*]pyren um den Faktor 7 erhöht ist. Würde bei diesen Messungen ein TEF von 0,001 berücksichtigt, läge das Risikoverhältnis zwischen Fluoranthen und Benzo[*a*]pyren nur noch bei 0,1.

Laut EFSA (2008b) ist der Ansatz des TEF-Summenparameters für die Risikocharakterisierung von PAK-Gemischen in Lebensmitteln unter anderem wegen der mangelhaften Vorhersagbarkeit der Karzinogenität „wissenschaftlich nicht haltbar“. Ebenso kritisch muss die Abschätzung der mutagenen Wirkung auf der Basis von Benzo[*a*]pyren als Leitsubstanz gesehen werden, da sie die komplexe Zusammensetzung von Umweltproben nicht abbilden kann (Mücke, 2009).



Die EFSA-Substanzen können mittels GC-MS gut analysiert werden (Schröder, 2010), stellen bei der Trennung über HPLC jedoch Schwierigkeiten insbesondere bei der Trennung der Dibenzopyrene dar. Mit der im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Analytik konnten die EFSA-PAK in präliminaren Messungen nicht zufriedenstellend getrennt werden, weshalb die Substanzen aus EPA-Methode 610 nachgewiesen wurden.



Tabelle 3-2: Relevante PAK nach EPA 610 (1984) und EFSA (2008) sowie deren Mutagenität, Karzinogenität und akute Toxizität (Herbst, 2004)

Name	EPA 610	EFSA	IARC*	TEF**	TEF2**	Mutagenität	Karzinogenität	Akute Toxizität LD <sub>50</sub> [mg/kg]
Naphthalin	X		2B	0,001		inaktiv <sup>#</sup>	inaktiv <sup>#</sup>	1780 (Ratte) <sup>#</sup>
Acenaphthylen	X		---	0,001		k.A. <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>
Acenaphthen	X		3	0,001		aktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>	10000 (Ratte) <sup>#</sup>
Fluoren	X		3	0,001		inaktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>
Phenanthren	X		3	0,001	0,0005	inaktiv <sup>#</sup>	inaktiv <sup>#</sup>	700 (Ratte) <sup>#</sup>
Anthracen	X		3	0,01	0,0005	inaktiv <sup>#</sup>	aktiv <sup>#</sup>	111 (Amsel) <sup>#</sup>
Fluoranthren	X		3	0,001	0,05	inaktiv bis schwach aktiv <sup>#</sup>	inaktiv <sup>#</sup>	2000 (Ratte) <sup>#</sup>
Pyren	X		3	0,001	0,01	inaktiv <sup>#</sup>	inaktiv <sup>#</sup>	9400 (Maus) <sup>#</sup>
Benz[ <i>a</i> ]anthracen	X	X	2B	0,1	0,005	schwach bis mäßig aktiv <sup>#</sup>	schwach aktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>
Chrysen	X	X	2B	0,01	0,03	mäßig aktiv <sup>#</sup>	schwach aktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthren	X	X	2B	0,1	0,05	mäßig aktiv <sup>#</sup>	mäßig bis stark aktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>
Benzo[ <i>j</i> ]fluoranthren		X	2B		0,05		“significant carcinogenic activity“ <sup>4,‡</sup>	
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthren	X	X	2B	0,1	0,1	mäßig aktiv <sup>#</sup>	schwach aktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>
Benzo[ <i>a</i> ]pyren	X	X	1	1	1	sehr stark aktiv <sup>#</sup>	sehr stark aktiv <sup>#</sup>	50 (Ratte) <sup>#</sup>
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracen	X	X	2A	5	1,1	mäßig bis stark aktiv <sup>#</sup>	stark bis sehr stark aktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>



Benzo[ghi]perylen	X	X	3	0,01	0,02	schwach aktiv <sup>#</sup>	inaktiv bis schwach aktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>
Indeno[1,2,3-cd]pyren	X	X	2B	0,1	0,1	mäßig aktiv <sup>#</sup>	mäßig aktiv <sup>#</sup>	k.A. <sup>#</sup>
Cyclopenta[cd]pyren		X	2A		0,02		“positive response“ <sup>‡</sup>	
Dibenzo[a,e]pyren		X	3		0,2		nicht eindeutig <sup>‡</sup>	
Dibenzo[a,h]pyren		X	2B		1		“significant carcinogenic activity“ <sup>‡</sup>	
Dibenzo[a,i]pyren		X	2B		0,1		“positive results“ <sup>‡</sup>	
Dibenzo[a,l]pyren		X	2A		1		“positive results“ <sup>‡</sup>	
5-Methylchrysen		X	2B				“positive results“ <sup>‡</sup>	
Benzo[c]fluoren		X	3				“positive results“ <sup>‡</sup>	

\* IARC-Klassifizierung für die Wirkung auf Menschen (IARC, 2011): 1 = karzinogen, 2A = wahrscheinlich karzinogen, 2B = möglicherweise karzinogen, 3 = Klassifizierung nicht möglich

\*\* TEF1 aus Nisbet und LaGoy (1992); TEF2 aus Larsen und Larsen (1998) und Pino (2009)

# Herbst (2004)

‡ IARC (2010)



Bei der Bewertung der mutagenen Wirkung von PAK muss zwischen der direkten und indirekten Mutagenität unterschieden werden (Gagnon, 2008). Der im Rahmen dieser Arbeit diskutierte Ames-Test ist das weltweit am häufigsten eingesetzte *in-vitro*-Testverfahren um die Mutagenität komplexer Gemische zu untersuchen. Die Verwendung des Ames-Tests erfolgt meist mit den Teststämmen TA98 und TA100 von *Salmonella typhimurium*. TA98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA100 Basenpaar-Substitutionen auf. Die Unterscheidung zwischen direkter und indirekter Mutagenität wird durch Zugabe von Leberenzymen (so genannter S9-Fractionen) erreicht. Blackburn et al. (2008) nutzen den TA98-Stamm ohne metabolische Aktivierung für das "nitration assay"-Verfahren. Hierbei wird die mutagene Wirkung von PAK nach Nitrierung mit hoher Selektivität im Picogrammmaßstab nachgewiesen.

Für künftige Motorkonzepte ist eine Veränderung der PAK-Verteilung und der damit verbundenen karzinogenen und mutagenen Bewertung zu erwarten (vgl. Heeb et al., 2008). Gasförmige Komponenten sind wegen ihres signifikanten Beitrags gleichberechtigt neben der Partikelphase zu betrachten (Shah et al., 2005). Die Autoren detektierten im Kaltstart und Leerlauf Naphthalin-Emissionen, die um mehrere Größenordnungen gegenüber anderen PAK erhöht waren. Kashiwakura und Sakamoto (2010) weisen nach Untersuchungen von 13 PAK aus dem Betrieb dreier Fahrzeuge mit Oxidationskatalysator ( $n = 2$ ) oder SCR-System ( $n = 1$ ) ebenfalls auf die erhöhte Bedeutung des leichtflüchtigen Naphthalins hin, das trotz des geringen TEF-Wertes von 0,001 bis zu 74 % des Benzo[*a*]pyren-Äquivalents bewirkte. Bei der Kombination verschiedener Abgasbehandlungskonzepte mit unterschiedlichen Kraftstoffen durch Tang et al. (2007) war Naphthalin mit über 50 % an der PAK-Gesamtmasse beteiligt. Damit wird durch den unvollständigen Nachweis von Naphthalin bei Partikeluntersuchungen ein unbekannter toxischer Anteil nicht erfasst (Mücke, 2009).

### 3.3.2 Nitro-PAK

Der relative Beitrag nitrierter PAK an der karzinogenen Wirkung wird generell höher bewertet als der Anteil der PAK. Albinet et al. (2008) schätzen diesen für Umweltproben auf 20 % ein, obwohl die Konzentrationen der Nitro-PAK um ein bis drei Größenordnungen geringer als die der PAK liegen (vgl. Kapitel 3.2.2). Nitrierte Pyrene und Fluoranthene scheinen hauptsächlich für die negativen Gesundheitseffekte beim Menschen verantwortlich zu sein (Marino et al., 2000). Gesundheitliche Bedenken durch Aufnahme über die Nahrung werden durch geringe Konzentrationen mit einzelnen Ausnahmen wie gegrilltem

Fleisch unter 5 µg/kg (Amin und El-Bayoumy, 2005) bzw. im Bereich unter 0,1 µg/kg angegeben und sind damit als sehr gering einzustufen (Weiß, 2002).

Im Gegensatz zu den PAK, die eine enzymatische Aktivierung benötigen, wirken Nitro-PAK sowie Oxy-PAK als direkte Mutagene (Schuetzle, 1983; Johansen et al., 1997). Für die Mutagenität ist daher von einer höheren Wirkung der Nitro-PAK gegenüber den PAK auszugehen (Rivedal et al., 2003), wobei Stoffe wie das 1-Nitropyren für Bakterien mutagen, an Säugetierzellen jedoch deutlich weniger aktiv sein können (Dutcher et al., 1985). Nach HEI (2002) bewirken Nitro-PAK die stärkste mutagene Aktivität der in Dieselmotor-emissionen nachgewiesenen Substanzklassen.

Es gibt Hinweise darauf, dass die erhöhte Mutagenität im Ames-Test bzw. die erhöhte Genotoxizität auf erhöhte NO<sub>x</sub>-Emissionen bestimmter Kraftstoffe und die Nitrierung von PAK zurückzuführen sind (Kooter et al., 2011; Wachter, 2007). Durant et al. (1996) sind allerdings der Meinung, dass die Wirkung von Nitro-PAK in Umweltproben möglicherweise überschätzt wird. Sie untersuchten in einer groß angelegten Studie die Wirkung von 67 PAK, Nitro-PAK und Oxy-PAK auf menschliche Zellen und wiesen für den biologisch aktivsten Nitro-PAK 1,6-Dinitropyren eine um den Faktor 4 geringere Mutagenität als für Benzo[*a*]pyren nach. Die Autoren erklären die Diskrepanz mit der stark erhöhten mutagenen Wirkung von Nitro-PAK auf Bakterien wie *Salmonella typhimurium*, deren bakterieneigene Nitroreduktaseenzyme den Metabolismus zur Bildung mutagener Arylhydroxylamine bewirken. Untersuchungen mit einem TA98-Stamm ohne Nitroreduktase (TA98NR) zeigten für eine Mischung aus 1- und 3-Nitrobenzo[*a*]pyren geringere Revertanzahlen als in einem gewöhnlichen TA98-Stamm (Thornton-Manning et al., 1989).

Bei Untersuchungen der an Partikeln adsorbierten Nitro-PAK im direkten Umfeld einer Straße wiesen Kawanaka et al. (2008) auf die besondere Bedeutung der Ultrafeinpartikel (< 0,12 µm) hin. Der Nachweis von sechs Nitro-PAK verdeutlichte, dass mit Ausnahme des 2-Nitrofluoranthens jeweils ca. 20 % der Substanzkonzentration in dieser Größenklasse vorhanden war, obwohl jene nur zu etwa 2 % zur Gesamtmasse beitrug. Auf die Masse bezogen war die Mutagenität der Ultrafeinpartikelfraktion gegenüber der Fraktion der Akkumulationspartikel deutlich erhöht. Fünf Nitro-PAK waren für 14 % der direkten mutagenen Wirkung im Teststamm TA98 verantwortlich, wobei 1,8-Dinitropyren mit 9 % den größten Beitrag lieferte. Diese Untersuchungen sind damit wegen der Trägerfunktion von Ultrafeinpartikeln für toxische Komponenten in den Alveolarbereich der Lunge von besonderer Brisanz.

Tabelle 3-3 führt die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Nitro-PAK auf, wobei die Dinitropyrene zwar chromatographisch getrennt, aber durch die Wahl des Extraktionsverfah-

rens nicht in Dieselpartikulat nachgewiesen wurden (vgl. Kapitel 7.3.1.3). Die ebenfalls in Tabelle 3-3 angegebene Mutagenität im Ames-Test in Anzahl der Revertanten pro Nanomol verdeutlicht für einige Substanzen eine starke Erhöhung der Mutagenität bei Verwendung von TA98-Stämmen im Vergleich zu TA100-Stämmen. In diesen Fällen kommt Raster Schub-Mutationen ein höherer Stellenwert zu als Basenpaar-Substitutionen. Das Fehlen der Nitroreduktaseenzyme in TA98NR bewirkt mit Ausnahme von 1,6-Dinitropyren eine deutliche Abnahme der Mutagenität, was auf die Bedeutung der Nitroreduktase im Metabolismus dieser Substanzen hinweist (Purohit und Basu, 2000).

Tabelle 3-3: Wirkungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nitro-PAK

Name	IARC*	PEF**	Mutagenität im Ames-Test***		
			TA98 (+/- S9)	TA98NR (+/- S9)	TA100 (+/- S9)
1-Nitronaphthalin	3		0,99 <sup>‡</sup> /0,27 <sup>‡</sup>		2,3 <sup>‡</sup> /3,3 <sup>‡</sup>
2-Nitronaphthalin	3		0,39 <sup>‡</sup> /0,46 <sup>‡</sup>		3,2 <sup>‡</sup> /3,6 <sup>‡</sup>
2-Nitrofluoren	2B	0,01	25 <sup>‡</sup> /57 <sup>‡</sup>	--- <sup>#</sup> /0,8 <sup>#</sup>	22 <sup>‡</sup> /36 <sup>‡</sup>
9-Nitroanthracen	3		0,59 <sup>‡</sup> /0,66 <sup>‡</sup>		2,0 <sup>‡</sup> /1,9 <sup>‡</sup>
3-Nitrophenanthren			--- <sup>‡</sup> /330 <sup>‡</sup>		--- <sup>‡</sup> /620 <sup>‡</sup>
1,6-Dinitropyren	2B	10	14000 <sup>‡</sup> / 120000 <sup>‡</sup>	--- <sup>#</sup> / 209000 <sup>#</sup>	760 <sup>‡</sup> /15000 <sup>‡</sup>
1-Nitropyren	2B	0,1	370 <sup>‡</sup> /690 <sup>‡</sup>	685 <sup>#</sup> /11 <sup>#</sup>	55 <sup>‡</sup> /210 <sup>‡</sup>
1,3-Dinitropyren	3		4500 <sup>‡</sup> /93000 <sup>‡</sup>	--- #/24750 <sup>#</sup>	5400 <sup>‡</sup> / 22000 <sup>‡</sup>
3-Nitrofluoranthren	3		250 <sup>‡</sup> /5900 <sup>‡</sup>		200 <sup>‡</sup> /2400 <sup>‡</sup>
7-Nitrobenz[ <i>a</i> ]anthracen	3		1,4 <sup>‡</sup> / < 1 <sup>‡</sup>		11 <sup>‡</sup> /0,55 <sup>‡</sup>
6-Nitrochrysen	2B	10	42 <sup>‡</sup> /66 <sup>‡</sup>		160 <sup>‡</sup> /130 <sup>‡</sup>
6-Nitrobenzo[ <i>a</i> ]pyren	3		170 <sup>‡</sup> /33 <sup>‡</sup>		160 <sup>‡</sup> /22 <sup>‡</sup>

\* IARC-Klassifizierung für die Wirkung auf Menschen (IARC, 2011): 1 = karzinogen, 2A = wahrscheinlich karzinogen, 2B = möglicherweise karzinogen, 3 = Klassifizierung nicht möglich

\*\*“Potency equivalency factors“ (PEF) aus OEHHA (2005); analog zu den TEF wird BaPyr als Referenz der Wert 1 zugeordnet

\*\*\* Mutagenität in Anzahl der Revertanten pro Nanomol (<sup>‡</sup>WHO, 2003; <sup>#</sup>Purohit und Basu, 2000)

Der komplexe Metabolismus für Nitro-PAK beinhaltet verschiedene Reaktionswege (Amin und El-Bayoumy, 2005; Gagnon, 2008; Weiß, 2002), wobei auch beim Metabolismus der Nitro-PAK CYP-Enzyme eine wichtige Rolle spielen:

- Einfache Reduktion der Nitrogruppe
- Reduktion der Nitrogruppe und anschließende Acylierung bzw. Veresterung
- Ringoxidation
- Kombination von Ringoxidation und Reduktion der Nitrogruppe, ggf. mit nachfolgender Veresterung

Für die Bewertung der mutagenen Wirkung und des photochemischen Abbaus ist die Position der Nitro-Gruppe sowie ihre Orientierung entscheidend (Warner et al., 2004). Ist die Nitro-Gruppe senkrecht angeordnet, resultiert daraus eine sehr schwache oder nicht vorhandene direkte Mutagenität im Ames-Test mit den Stämmen TA98 und TA100 (Fu et al., 1994).

Für die meisten im Rahmen dieser Dissertation untersuchten und in Tabelle 3-3 aufgeführten Substanzen liegen noch keine gesicherten Untersuchungen zur Karzinogenität vor (Gruppe 3). Vier Substanzen werden als möglicherweise karzinogen eingestuft (Gruppe 2B) – unter anderem 1-Nitropyren, das häufig als Leitsubstanz für Dieselmotoremissionen angesehen wird. Ebenso kann 9-Nitroanthracen auf direkte Emissionen von Dieselmotoren zurückgeführt werden (Saldarriaga et al., 2008). Gleiches gilt für 6-Nitrobenzo[*a*]pyren, das jedoch im Gegensatz zu seinen 1-, 2- und 3-Isomeren nur als schwaches Mutagen zu bezeichnen ist (Fu et al., 1994; Kawanaka et al., 2008).

### 3.4 Dieselkraftstoffe und ihre Eigenschaften

Grundlegend ist die Tatsache, dass sich Dieselkraftstoffe mineralischen, biogenen und synthetischen Ursprungs hinsichtlich ihrer Zusammensetzung deutlich unterscheiden. Die Zusammensetzung für DK in Abbildung 3-23 zeigt die relative Verteilung der einzelnen Substanzklassen. Danach besteht DK je zu einem Drittel aus zyklischen Alkanen, Aromaten sowie *n*-Alkanen und *iso*-Alkanen (Pitz und Mueller, 2010). Die eingezeichneten Einzelsubstanzen können für eine Simulation der Verbrennungseigenschaften herangezogen werden (vgl. Kapitel 3.2.3).

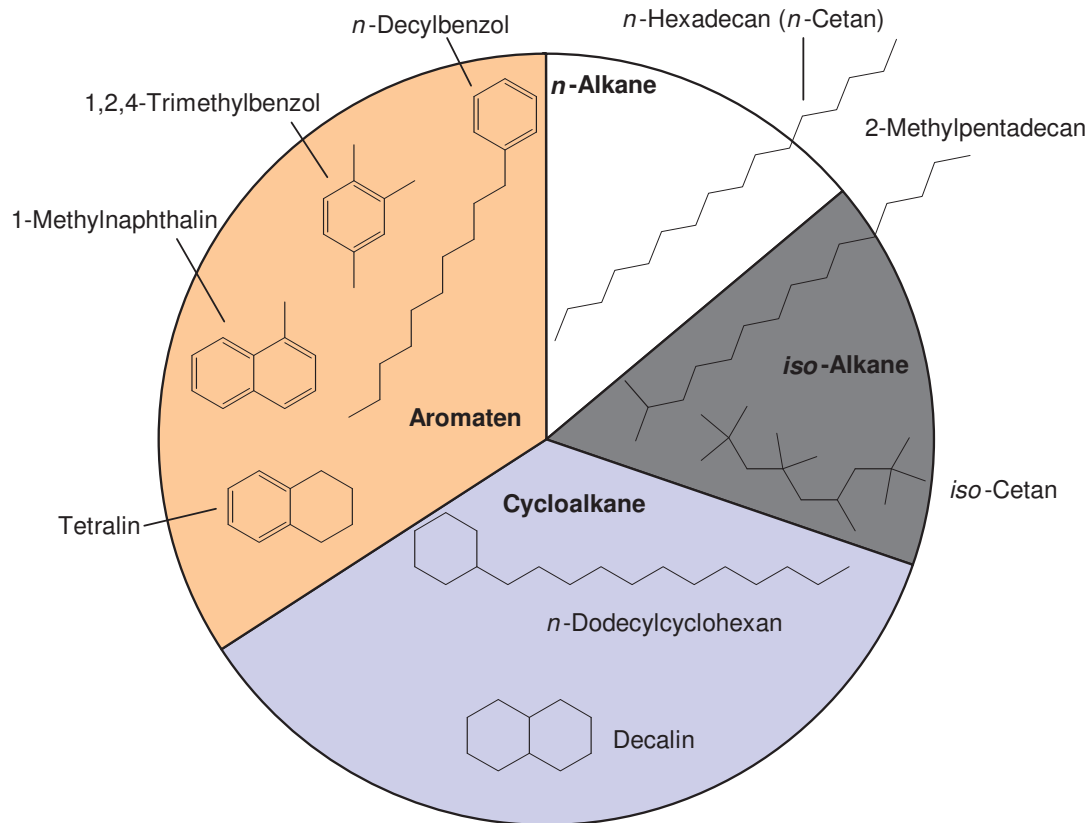


Abbildung 3-23: Relative Anteile chemischer Klassen in DK und charakteristische Substanzen zur Simulation der Kraftstoffeigenschaften (nach Pitz und Mueller, 2010)

### 3.4.1 Biogene und synthetische Dieselkraftstoffe

Neben dem auf petrochemischer Basis hergestellten DK sind biogene und synthetische Dieselkraftstoffe in den letzten Jahren von einem Nischenprodukt zu gängigen, wenn auch mengenmäßig eingeschränkten Alternativen auf dem Kraftstoffmarkt geworden. Im Folgenden werden Eigenschaften von Pflanzenölen, Fettsäuremethylestern (FSME; „Biodieseln“) und synthetischen Kraftstoffen vorgestellt und punktuell mit dem DK-Betrieb verglichen.

Zur allgemeinen Einschätzung sind in Tabelle 3-4 zunächst die Effekte verschiedener Kraftstoffparameter auf die Emissionen auf der Grundlage von Petrodieselmotoren zusammengefasst (Hochhauser, 2009). Aus der Tabelle kann z.B. entnommen werden, dass eine Erhöhung der Fettsäureester-Anteile ( $\uparrow$ ) im Allgemeinen eine Verringerung der HC-, CO- und PM-Emissionen zur Folge hat, während die  $\text{NO}_x$ -Emissionen durch eine Abnahme der FSE-Konzentration ( $\downarrow$ ) verbessert werden. Für schwere Nutzfahrzeugmotoren werden durch den Zusatz von synthetischen Fischer-Tropsch(FT)-Kraftstoffen durchweg geringere Emissionen erzielt. Je nach Motor, Abgasnachbehandlungssystem, weiteren Kraftstoffeigenschaften und Probenahme kann es zu erheblichen Abweichungen von den in

Tabelle 3-4 dargestellten Zusammenhängen kommen. Auf den Einfluss einzelner Kraftstoffparameter auf Betrieb und Emissionen wird detailliert in Kapitel 3.5 eingegangen.

Tabelle 3-4: Einfluss von Parametern auf die Emissionen von Dieselmotoren (Hochhauser, 2009)

Die gezeigten Anpassungen führen zur Emissionsminderung (leichte/schwere Nutzfahrzeuge; Erklärung siehe Text)						
	Dichte	Cetanzahl	Aromaten/PAK	Schwefel	FSE	FT
HC	↓ / *	↑ / ↑	↑ / ↓	--- / ---	↑ / ↑	↑ / ↑
CO	↓ / *	↑ / ↑	↑ / *	--- / ---	↑ / ↑	↑ / ↑
NO <sub>x</sub>	* / ↓	* / *	↓ / ↓	--- / ---	↓ / ↓	# / ↑
PM	↓ / *	↓ / #	↓ / ↓	↓ / ↓	↑ / ↑	↑ / ↑
FSE: Fettsäureester; FT: Fischer-Tropsch-Kraftstoff ---: Kein Effekt; *: ungenügende Datengrundlage; #: Effekt ist nicht eindeutig						

### 3.4.2 Pflanzenöle

Der Gedanke, Dieselmotoren mit Pflanzenölen zu betreiben, ist so alt wie der Motor selbst (Diesel, 1912). Verwendet werden meist Motoren, deren Kennfeld nicht explizit auf den Pflanzenölbetrieb eingestellt wurde. Die grundsätzlich andere Zusammensetzung von Pflanzenölkraftstoffen gegenüber DK führt zu veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Veränderungen von Lagerungsbedingungen sowie Auswirkungen auf Motorkomponenten und die Verbrennungscharakteristik nach sich ziehen. Besonders nachteilig sind die hohe Viskosität, die geringe Flüchtigkeit und das schlechte Kaltfließverhalten einzuschätzen (Srivastava und Prasad, 2000), die entweder zur Anpassung des Kraftstoffs (z.B. durch Umesterung in Biodiesel) oder zur Änderung von Betriebsparametern führen. Zur Anpassung wurden verschiedene Umrüstsätze entwickelt und als 1- oder 2-Tanksysteme auf den Markt gebracht. 1-Tank-Systeme werden ausschließlich mit Pflanzenöl betrieben, während bei 2-Tank-Systemen nach Start mit DK auf Pflanzenöl umgestellt wird, wenn der Betriebszustand hierfür geeignet ist (Übersicht in: KTBL, 2009).

Einige Einflussfaktoren wie Dichte, Flammpunkt und Zündwilligkeit sind spezifisch durch die Ölsorte gegeben und nicht zu beeinflussen, während andere wie die Oxidationsstabilität, die Gesamtverschmutzung oder der Gehalt an Phosphor, Kalzium und Magnesium durch Anbau, Lagerung und Kraftstoffproduktion deutlich variieren können (Thuncke und Remmele, 2009; Witzelsperger und Remmele, 2010). Einen Überblick über relevante Kenngrößen und hauptsächlich beeinflusste Parameter gibt Tabelle 3-5. Auf einige Para-



meter wird im Folgenden gesondert eingegangen. In der für Rapsölkraftstoff zugrunde liegenden DIN 51605 ist nach Anpassung im September 2010 unter anderem eine Verschärfung der Grenzwerte für Phosphor, Kalzium und Magnesium zum Einsatz in Systemen mit Abgasnachbehandlung erfolgt.

Tabelle 3-5: Relevante Kenngrößen von Rapsölkraftstoff bzw. Pflanzenölen (Thuncke und Remmele, 2009; Srivastava und Prasad, 2000; vgl. Tabelle A-3)

Parameter	Beschreibung/Anmerkung	Beeinflussung
Dichte (15 °C)	Weitgehend genetisch fixiert	Verbrauch, Emissionen
Flammpunkt nach Pensky-Martens	Temperatur, bei der entflammbare Dämpfe gebildet werden	Siedeverhalten, Ablagerungen
Kinematische Viskosität bei 40 °C	Gegenüber DK etwa zehnfach erhöht	Fließ- und Pumpfähigkeit, Zerstäubungsverhalten
H <sub>u</sub> (unterer Heizwert)	Volumenbezogener Heizwert bis 10 % geringer als für DK	Spezifischer Kraftstoffverbrauch
Cetanzahl (CZ)	Nur bedingt aussagekräftig, da Prüfmotoren nicht pflanzenöлтаuglich; schwankt stark je nach eingesetztem Öl	Zündwilligkeit
Koksrückstand*	Durch Messung der Gesamtprobe anderes Verfahren als bei DK und Biodiesel	Bildung kohlenstoffhaltiger Rückstände bei der Verbrennung
Iodzahl	Mittlere Doppelbindungsanzahl	Ablagerungen im Motor, Alterungsbeständigkeit
Schwefelgehalt	Von Natur aus relativ niedrig (< 10 mg/kg)	Emissionen, Katalysatorfunktion
Gesamtverschmutzung	Massenanteil ungelöster Feststoffe	Verstopfung von Filtern und Einspritzsystem, Ablagerungen im Brennraum
Säurezahl	Anteil freier Fettsäuren	Korrosion, Verschleiß, Rückstandsbildung im Motor
Oxidationsstabilität bei 110 °C	Oxidativer Alterungsgrad	Verstopfungen durch Viskositätsanstieg, Verringerung der Schmierfähigkeit des Motoröls
Phosphorgehalt	Liegt in Form von Phospholipi-	Oxidationsstabilität, Ablagerun-

Parameter	Beschreibung/Anmerkung	Beeinflussung
	den vor	gen im Brennraum, Katalysatorvergiftung
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	Korreliert unter Umständen mit dem Phosphorgehalt	Ablagerungen im Brennraum, Katalysatorvergiftung
Aschegehalt (Oxidasche)*	Anteil anorganischer Feststoffe	Verschleiß an Kraftstoff- und Einspritzsystem
Wassergehalt	Steigt bei unsachgemäßer Lagerung	Filterverstopfung bei niedrigen Temperaturen, Alterung durch Wachstum von Mikroorganismen

\*Mit Änderung der DIN 51605 im September 2010 gestrichen

Das Vorheizen von Pflanzenölen zur Senkung der Viskosität ermöglicht ein dem Petrodieselkraftstoff ähnliches Einspritzverhalten hinsichtlich Tropfendurchmesser und Tropfenverteilung sowie eine bessere Zerstäubung des Kraftstoffs. Diese ist neben der Viskosität insbesondere von der Oberflächenspannung und der Dichte abhängig (Ejim et al., 2007). Bei 150 °C stimmt die Viskosität von Rapsöl und DK sehr gut überein (Ciajolo et al., 2001). Spicher und Lüft (2007) nennen einen Wert von 100 °C, raten für den Praxiseinsatz aber zu einer Betriebstemperatur bis 70 °C, um Polymerisationen zu unterbinden. Eine Additivierung des Rapsöls zur Verbesserung des Fließverhaltens ist möglich, aber generell nicht üblich (Kastl und Remmele, 2010). Insgesamt ist von einer notwendigen Anpassung der Einspritzung bei der Verwendung von Pflanzenölen als Kraftstoffe auszugehen (Hopp, 2005). Der Autor wies für den Rapsölbetrieb eine deutliche Zunahme des Zündverzugs, das teilweise Ausbleiben der Vorverbrennung, ein ungleichförmiges Spritzbild sowie insgesamt eine schlechtere Gemischbildungsqualität nach.

Bei der Angabe der Cetanzahl wird auf die nicht auf Pflanzenölbetrieb optimierten Bedingungen des Prüfmotors hingewiesen (Thuneke und Remmele, 2009). Knothe et al. (1998) weisen darauf hin, dass das Zündverhalten von Pflanzenölen besser ist als aus der Cetanzahl zu schließen ist.

Hohe Drehzahlen und Lasten wirken sich zwar positiv auf den Verbrennungsprozess im Rapsölbetrieb aus (Thuneke et al., 2007), allerdings reicht eine Kraftstoff-Betriebstemperatur von 70 °C nicht aus, um negative Effekte der Gemischbildung wie Bildung vergrößerter Tröpfchen, eingeschnürte und zu lange Einspritzstrahlen, Auftreffen von Kraftstoff auf die relativ kalte Zylinderwand, Schmierölverdünnung sowie Verzögerungen

des Einspritzbeginns beinockengesteuerten Einspritzsystemen komplett zu vermeiden (Spicher und Lüft, 2007; Kohler und Knechtges, 2009; Wichmann, 2009).

Das schlechtere Verdampfungsverhalten, ausgedrückt durch Flammpunkt und Siedeverlauf, spricht damit gegen den Einsatz von Rapsöl in Motoren mit hohem Niedriglastanteil. Im Leerlauf- und Schwachlastbetrieb kann es mit Rapsölkraftstoff an umgerüsteten Motoren zu höheren PM- und CO-Emissionen im Vergleich zu DK kommen. Bei hohen Drehzahlen und unter Volllast sind die PM- und CO-Emissionen gleich oder geringer (Thuncke et al., 2007; Thuncke und Emberger, 2007). Dagegen geben Yilmaz und Morton (2011) für Untersuchungen mit verschiedenen vorgewärmten Pflanzenölen in allen Lastpunkten höhere CO- und geringere HC-Emissionen an. Sind CO- und HC-Emissionen erhöht, ist dies ein Hinweis auf schlechte Gemischbildung und Zündung im Pflanzenölbetrieb (Wichmann, 2009).

Durchgängig höhere Emissionen in verschiedenen Betriebspunkten wurden von Thuncke et al. (2007) für die Stickoxide gemessen, während die HC-Emissionen deutlich geringer waren. Dorn et al. (2007) ermittelten dagegen an einem 4-Zylinder Common-Rail-Motor verringerte NO<sub>x</sub>-Emissionen im Pflanzenölbetrieb bei hoher Drehzahl.

Große Unsicherheit herrscht bei der Einschätzung der erbgutverändernden Wirkung von Rapsölemissionen. Reproduzierte Ergebnisse an einem Euro III-Motor ergaben beim Betrieb mit Rapsöl mutagene Effekte, die im Vergleich zu DK bis zum Faktor 59 erhöht waren (Bünger et al. 2007, Krahl et al. 2007a). Blassnegger et al. (2009) wiesen ähnliche, jedoch deutlich schwächer ausgeprägte Ergebnisse für die direkte Mutagenität an einem STEP III A-Schleppermotor nach. Für einen Euro V-LKW wurde eine Zunahme der Prämutagene erhalten, während eine Aktivität von Direktmutagenen nicht ermittelt wurde. Andere Autoren kommen zu dem Fazit, dass die Mutagenität von Rapsölemissionen im Wesentlichen geringer einzuschätzen ist als bei Betrieb mit mineralischem Dieselkraftstoff (Thuncke et al., 2007, Krist et al., 2007). Ein Vergleich der Ergebnisse ist schwer möglich, da eine standardisierte Probenahme bisher nicht festgelegt ist und einige Untersuchungen statistisch nicht abgesicherte oder nicht signifikante Ergebnisse ergaben. Hinzu kommt, dass die erbgutverändernde Wirkung nicht zwangsläufig aus anderen Abgaskomponenten abzuleiten ist.

### **3.4.3 Fettsäuremethylester**

Fettsäuremethylester, vereinfacht als Biodiesel bezeichnet, haben gegenüber DK eine bessere Schmierfähigkeit, ein geringeres Gesundheitsgefährdungspotenzial (z.B. Hautreizungen) sowie eine bessere Abbaubarkeit in aquatischen Systemen (Graboski und McCor-

mick, 1998; Murillo et al., 2007; Demirbas, 2007). Im Vergleich zu Pflanzenölen hat Biodiesel ein höheres Substitutionspotenzial, da es neben gleichen positiven Eigenschaften wie dem geringen Schwefel- und Aromatengehalt durch die deutliche Abnahme der kinematischen Viskosität stärker dem DK entspricht.

Biodiesel besteht aus einfach alkylierten langkettigen Fettsäureestern, die durch katalytische Umsetzung von Pflanzenölen, tierischen Fetten oder anderen Lipiden mit einem kurzkettigen Alkohol entstanden sind (Sendzikiene et al., 2007).

Der Kettenlängenbereich ist meist C14 bis C20 (Sharp et al., 2000). Gewöhnlich wird zur Umesterung Methanol eingesetzt, was zu Fettsäuremethylestern als Produkte führt. Die Umsetzung sollte möglichst vollständig verlaufen, da normüberschreitende Gehalte an Mono-, Di- und Triglyzeriden Ablagerungen an Injektordüsen, Kolben und Ventilen bewirken können (Pinzi et al., 2009). Die Übersicht mit weiteren Grenzwerten nach DIN EN 14214 (DIN, 2003) in Tabelle 3-6 zeigt, dass zum Teil die gleichen Eigenschaften getestet werden und gleiche Grenzwerte festgelegt sind wie für Rapsölkraftstoff nach DIN 51605. Die Kraftstoffeigenschaften werden insbesondere durch Kettenlänge, Sättigungsgrad und Verzweigungsgrad bestimmt (Knothe, 2005). Die Anzahl der Prüfparameter ist für FSME-Kraftstoffe etwas höher, da unter anderem der Umesterungsschritt eine zusätzliche Qualitätsüberwachung erfordert.

Tabelle 3-6: Eigenschaften und Tendenzen von FSME- und Pflanzenölkraftstoffen nach DIN

Eigenschaft	DIN EN 14214	DIN 51605	Tendenz DIN EN 14214 zu DIN 51605
Dichte (15 °C), [kg/m <sup>3</sup> ]	875-900	900 <sup>#</sup> -930 <sup>#</sup>	↓
Kin. Viskosität (40 °C), [mm <sup>2</sup> /s]	3,5-5	max. 36	↓↓
Flammpunkt nach Pensky-Martens [°C]	min. 120	min. 220 <sup>#</sup>	↓*
Säurezahl [mg KOH/g]	max. 0,5	max. 2	↓
Iodzahl [g Iod/100 g]	max. 120	95 <sup>#</sup> -125	↓
Wassergehalt [mg/kg]	max. 500	max. 750	↓
Phosphorgehalt [mg/kg]	max. 10	max. 12	↑/↓**
Erdalkaligehalt (Ca + Mg), [mg/kg]	max. 5	max. 20	↑/↓**
Cetanzahl/Zündwilligkeit***[-]	min. 51	min. 40	↑
Schwefelgehalt [mg/kg]	max. 10	max. 10	Gleicher Grenzwert
Gesamtverschmutzung [mg/kg]	max. 24	max. 24	
Oxidationsstabilität bei 110 °C [Stunden]	min. 6	min. 6	



Eigenschaft	DIN EN 14214	DIN 51605	Tendenz DIN EN 14214 zu DIN 51605
CFPP [°C]	max. 0/-10/ -20	---	Verfahren für Rapsölkraftstoff nicht einzusetzen
Koksrückstand [% (m/m)]	max. 0,3	(max. 0,4)	Nur noch in DIN EN 14214
Aschegehalt [% (m/m)]	max. 0,02	(max. 0,01)	
Estergehalt [% (m/m)]	min. 96,5	---	Nur in DIN EN 14214
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 Std. bei 50 °C), [Korrosionsgrad]	max. 1	---	
Gehalt an Linolensäuremethylester [% (m/m)]	max. 12	---	
Methanolgehalt [% (m/m)]	max. 0,2	---	
Freies Glycerin [% (m/m)]	max. 0,02	---	
Monoglyzeride [% (m/m)]	max. 0,8	---	
Diglyzeride [% (m/m)]	max. 0,2	---	
Triglyzeride [% (m/m)]	max. 0,2	---	
Gesamtglyceringehalt [% (m/m)]	max. 0,25	---	
Alkaligehalt (Na + K), [mg/kg]	max. 5	---	
Heizwert [kJ/kg]	---	min. 36000	
Visuelle Begutachtung	---	Frei von sichtbaren Verunreinigungen	

\*Bei additiviertem Rapsölkraftstoff \*\*Abnahme des Gehalts nach DIN 51605 ab 01.01.2012 auf 3 mg/kg (P) bzw. je 1 mg/kg (Ca, Mg) \*\*\*Prüfverfahren „nur bedingt für die Messung der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff geeignet“ (DIN 51605) #In der Neufassung der DIN 51605 veränderte Parameter

Der (obere) Heizwert ist durch den höheren Sauerstoffgehalt im Biodiesel geringer als für Petrodieselmkraftstoff. Vellguth (1983) gibt einen volumetrischen Heizwertverlust von ca.



10 % an. Dies muss durch einen Mehrverbrauch kompensiert werden, der mit zunehmender Kettenlänge (Knothe, 2005) und Sättigung (Pinzi et al., 2009) ansteigt.

Die molekulare Kraftstoffzusammensetzung hat unter anderem starke Auswirkungen auf das Kaltfließverhalten. Dieses wird zwar durch höhere Anteile ungesättigter Verbindungen verbessert, jedoch verringert sich dadurch die Oxidationsstabilität. Der Zielkonflikt kann umgangen werden, wenn statt des gewöhnlichen Methanols zur Veresterung längerkettigere oder verzweigte Alkohole benutzt werden. Der Grund hierfür liegt in der Verringerung der Schmelztemperatur, die auch von anderen Faktoren wie der Kettenlänge sowie Vorkommen und Orientierung von Doppelbindungen abhängt (Knothe und Dunn, 2009). Ähnliches gilt für die kinematische Viskosität, die für Biodiesel zwar etwas höher als für DK ist, aber annähernd eine Größenordnung unter der von Pflanzenölen liegt. Knothe und Steidley (2005) beschreiben den Anstieg der Viskosität mit der Erhöhung der Parameter Kettenlänge von Fettsäure oder Alkoholrest, Sättigungsgrad, Konzentration der freien Fettsäuren und Substanzen mit OH-Gruppen.

Ein weiteres Problem beim Niedertemperaturbetrieb können Monoacylglyceride sowie Sterylglykoside darstellen, die sich bei kalten Bedingungen in Tanks ablagern und zu Verstopfungen von Kraftstofffiltern führen (Van Gerpen et al., 1996; Kotrba, 2006). Die Substanzen haben darüber hinaus hohe Schmelztemperaturen (Dunn, 2009). Die Kristallisation erfolgt durch Änderungen von Temperatur, Wassergehalt oder Kontakt mit Rostpartikeln, ist aber auch durch das Blenden mit dem unpolaren DK möglich bzw. wird dadurch sogar verstärkt (ASG, 2008). In Untersuchungen von Moreau et al. (2008) betrug der Anteil der Sterylglykoside in verschiedenen aus Biodiesel isolierten Feststoffen bis zu 68 %. Die Bildung von Präzipitaten kann alternativ durch die Entstehung von Oligomeren aus oxidativen Abbauprodukten erklärt werden.

Die Schmierfähigkeit von Biodiesel ist höher als die von DK, was sich günstig auf die Langlebigkeit des Motors auswirkt (Demirbas, 2007). Die Schmierfähigkeit von Petrodieselmotoren mit verringertem Schwefelgehalt wird bereits durch geringe Biodieselskonzentrationen verbessert (Muñoz et al., 2011). Über die verbesserte Schmierfähigkeit von Biodiesel wird auch begründet, warum selbst bei sehr hohen Verbrennungstemperaturen keine toxisch wirksamen Metalle aus dem Abrieb des Motors im Abgas vorkommen (Agarwal et al., 2011).

Der Kraftstoffverbrauch ist bei der Verwendung von Biodiesel leicht erhöht. Kousoulidou et al. (2010) erklären dies mit Änderungen der Viskosität und Oberflächenspannung, die zu einer ungünstigen Verschiebung des Zündzeitpunkts führen. Außerdem ist durch den höhe-



PAK-Emissionen aus Betrieb mit dem Methylester aus gebrauchtem Speiseöl waren gegenüber RME deutlich erhöht, was auf negative Gesundheitswirkungen bei Verwendung von thermisch behandeltem Pflanzenöl hindeutet. Karavalakis et al. (2010b) ermittelten bei der Untersuchung von Biodieselblends aus gebrauchtem Speiseöl ebenfalls signifikante Emissionserhöhungen für Carbonyle (insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein) sowie die meisten untersuchten PAK. Von verringerten PAK-Emissionen gegenüber DK beim Einsatz von Biodiesel aus gebrauchtem Speiseöl berichten dagegen Yang et al. (2007a).

Eine Übersicht zu Emissionen aus Betrieb mit Estern aus gebrauchten Speiseölen von Kulkarni und Dalai (2006) nennt Messungen von Mittelbach und Tritthart (1988), bei denen verschiedene Biodiesel aus gebrauchtem Speiseöl genutzt wurden. Dabei wurden trotz deutlich verringerter Partikelmasse erhöhte PAK-Emissionen im Vergleich zu DK innerhalb der Toleranzgrenzen gemessen. Ein weiterer kritischer Punkt bei Verwendung gealterter Kraftstoffe war die Lagerung, bei der von erhöhten Anteilen unlöslicher Bestandteile auszugehen ist (Bouaid et al., 2007). Mit Ausnahme von erhöhten NO<sub>x</sub>-Emissionen stellen Kulkarni und Dalai (2006) zusammenfassend jedoch keine negativen Tendenzen für den Einsatz von Estern aus gebrauchten Speiseölen fest.

Einen anderen Ansatz zur Bestimmung der toxischen Eigenschaften im Vergleich von Biodiesel mit DK wählten Dwivedi et al. (2006) sowie Betha und Balasubramanian (2011). Während Dwivedi et al. (2006) für B20 durch den deutlich geringeren Na-Gehalt insgesamt eine Verringerung der Metallemissionen für B20 erhielten, berichten Betha und Balasubramanian (2011) für B100 aus gebrauchtem Speiseöl von einem erhöhten toxischen Potenzial der Biodieselabgase. Dies war unter anderem auf den deutlich erhöhten Gehalt an Ni und Cr zurückzuführen, die als Elemente oder deren Verbindungen in bestimmten Modifikationen nach IARC (2011) als karzinogen (Gruppe 1) eingestuft sind.

#### **3.4.4 Synthetische Kraftstoffe**

Synthetische Kraftstoffe aus dem Fischer-Tropsch-Verfahren wie GTL (Gas-to-Liquid), BTL (Biomass-to-Liquid) oder das aus hydriertem Pflanzenöl hergestellte HVO (hydrotreated vegetable oil) stellen einen vielversprechenden Ansatz zur kraftstoffseitigen Reduzierung der gesetzlich limitierten Emissionen dar. Diese Vorteile ergeben sich insbesondere aus den sehr hohen Cetanzahlen und den geringen Aromaten- und Schwefelgehalten von FT-Kraftstoffen (Clark et al., 2005; Hochhauser, 2009), was im Hinblick auf die Cetanzahl den Einsatz von hohen AGR-Raten ermöglicht (Kitano et al., 2005). Außerdem sind die Dichte und das C/H-Verhältnis verringert (Kitano et al., 2005) und es bestehen



Vorteile durch eine gleiche bis verbesserte Kraftstoffqualität sowie die Einsparung von Umrüstungen durch Anpassung an den Siedeverlauf von DK (Geringer, 2008; Plass und Reimelt, 2007; Fürnsinn und Hofbauer, 2007).

Als Reinkraftstoffe können FT-Kraftstoffe wie GTL und BTL zurzeit nicht eingesetzt werden, da die untere Grenze der nach DIN EN 590 geforderte Dichte von  $820 \text{ kg/m}^3$  nicht eingehalten wird (Ruschel, 2010). Eine Beimischung synthetischer Kraftstoffe von bis zu 20 Volumenprozent (Ruschel, 2010) bzw. 30 % (für HVO; Kuronen et al. 2007) zu DK nach DIN EN 590 ist dagegen möglich.

Nachteilig sind für FT-Kraftstoffe die geringere Energiedichte und Schmierfähigkeit sowie das schlechtere Kälteverhalten im Vergleich zu DK (Alleman und McCormick, 2003; Hochhauser, 2009; Kuronen et al., 2007). Die Emissionstendenzen von GTL-Blends sind je nach Testzyklus unterschiedlich und für  $\text{NO}_x$  und PM zum Teil unabhängig vom GTL-Anteil, während die CO- und HC-Emissionen mit steigendem GTL-Anteil deutlicher abnehmen (Hasegawa et al., 2007). Reines GTL zeigte bei Messungen von Munack et al. (2005) gegenüber DK verringerte Emissionen aller gesetzlich limitierten Komponenten sowie der Mutagenität im Ames-Test. Untersuchungen von Krahl et al. (2007b) an einem Euro-III-Motor zeigten für GTL hinsichtlich der  $\text{NO}_x$ -Emissionen deutliche Vorteile gegenüber DK und besonders gegenüber RME. Für die HC-, CO- und PM-Emissionen lagen die Emissionen zwischen denen von DK und RME. Armas et al. (2010) weisen nach Untersuchungen unterschiedlicher Injektionsstrategien ebenfalls darauf hin, dass der Einsatz von GTL-Kraftstoff alle gesetzlich limitierten Emissionen verringern kann. Dabei sind die geringen PM-Emissionen von GTL-Kraftstoffen auf die Verringerung der volatilen organisch löslichen Fraktion zurückzuführen (Lapuerta et al., 2010).

Havey et al. (2006) wiesen für einen synthetischen FT-Diesel und seinen 30 %-Blend verringerte PM-,  $\text{NO}_x$ - und HC-Emissionen gegenüber DK mit unterschiedlichen Schwefelgehalten nach. Der Einsatz des FT-Kraftstoffs hatte darüber hinaus verringern den Einfluss auf die Nitro-PAK-Emissionen, die qualitativ von den  $\text{NO}_x$ -Emissionen abhingen.

Ein anderer Ansatz nutzt Pflanzenöle, die über die Prozessschritte Hydrogenierung, Hydrodeoxygenierung und Hydrodecarboxylierung in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden (Šimáček et al., 2010). Das bereits im Großmaßstab hergestellte HVO wird auch mit dem Markennamen NExBTL der finnischen Neste Oil Corporation bezeichnet. Dabei handelt es sich um einen FT-ähnlichen synthetischen Kraftstoff aus *n*- und *iso*-Alkanen, der schwefel-, sauerstoff-, stickstoff- und aromatenfrei ist (Rantanen et al., 2005). Aatola et al. (2008) nennen das Ausbleiben biodieseltypischer Effekte wie erhöhte  $\text{NO}_x$ -Emissionen,

Ablagerungen, begrenzte Lagerungsstabilität, Schmierölalterung und eingeschränktes Kaltstartverhalten als weitere Vorteile für HVO.

Untersuchungen von Geringer (2008) ergaben für den HVO-Einsatz Verringerungen der CO-, HC- und PM-Emissionen von knapp 40 % gegenüber DK. Die NO<sub>x</sub>-Emission sank um ca. 5 %, während Leistung, Drehmoment und volumetrischer Verbrauch geringfügig schlechter waren.

Messungen von Kuronen et al. (2007) an zwei Stadtbussen und zwei Busmotoren zeigten deutliche Verringerungen der gesetzlich limitierten Parameter um bis zu 14 % (NO<sub>x</sub>), 46 % (PM), 78 % (CO) und 48 % (HC) bei Einsatz von NExBTL gegenüber DK. Die PAK-Emissionen waren für den HVO-Kraftstoff tendenziell, aber nicht signifikant besser. Ebenfalls durchgeführte Mutagenitätsuntersuchungen des Partikulats im Ames-Test waren unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Autoren erwähnen, dass die Schmierfähigkeit erst durch den Zusatz von Additiven unterhalb des in der EN 590 geforderten Grenzwerts lag.

Rantantien et al. (2005) berichten bei Untersuchungen an einem PKW mit und ohne Oxidationskatalysator unter Verwendung eines 85%-NExBTL-Blends von signifikanten Verringerungen der Mutagenität (TA98 - S9) und der PAK-Emissionen bis 80 % gegenüber Petrodieselmotoren. Messungen mit Blends aus 5 % NExBTL hatten dagegen eine leichte Erhöhung der PAK-Emissionen zur Folge, während die Tendenz der Mutagenität nicht eindeutig war. Während die Abnahme der CO- und HC-Emissionen vom steigenden Anteil des NExBTL abhing, gab es, im Gegensatz zu Untersuchungen mit Nutzfahrzeugmotoren, keine klare Abnahme der NO<sub>x</sub>-Emissionen. Aatola et al. (2008) weisen aus Untersuchungen an einem NFZ-Motor darauf hin, dass mit auf HVO optimierten Einspritzbedingungen noch deutlichere Emissionsminderungen erzielt werden können.

### **3.5 Auswirkungen einzelner Kraftstoffeigenschaften**

Die Bewertung von Emissionen kann grundsätzlich durch die Art des eingesetzten Kraftstoffs erfolgen (z.B. Rapsölmethylester im Vergleich zu Palmölmethylester). Schwankungsbreiten der Kraftstoffeigenschaften durch die Wahl des Ausgangsmaterials, Produktionsbedingungen und Beimischungen machen jedoch eine genaue chemisch-molekulare Analyse der Kraftstoffzusammensetzung notwendig. Bereits die im Vergleich zu Petrodieselmotoren aus relativ wenigen Komponenten bestehenden Pflanzenöle oder deren Ester zeigen bei der Betrachtung des Kohlenwasserstoffgerüsts deutliche Unterschiede hinsichtlich Kettenlänge sowie Anzahl und Lage von Doppelbindungen. Werden die einzelnen Fettsäuren bzw. deren Ester isoliert betrachtet, können Emissionen und Verbrennungseigenschaften wie der Zündverzögerung einer Substanz eindeutig zugeordnet und auf Struktur-

merkmale zurückgeführt werden. Dies ist zwar ebenso möglich durch den direkten Vergleich von Kraftstoffen, die sich in ihren Strukturmerkmalen hinreichend unterscheiden, dieser kann jedoch durch Überlagerungen gegenteiliger Effekte erschwert werden. Außerdem legt die Vielzahl weltweit verwendeter Grundstoffe für die Biokraftstoffproduktion eine Vereinfachung der Emissionsbewertung anhand der molekularen Kraftstoffzusammensetzung nahe. So kategorisiert No (2011) unter Berücksichtigung von genießbaren und ungenießbaren Grundstoffen bereits 86 verschiedene Ölsamen, tierische Fette, Abfallstoffe (z.B. Altspeiseöle) und Algen, die zur Biodieselproduktion herangezogen werden.

Schon eine Übersicht wesentlicher Eigenschaften wie der Cetanzahl (CZ) und der Iodzahl (IZ) von Einzelkomponenten, aus denen Dieselkraftstoffe verschiedenen Ursprungs aufgebaut sind, zeigt deutliche Tendenzen (Tabelle 3-7). Die Cetanzahl steigt mit der Kettenlänge und sinkt mit höherem Grad der Unsatüfung. Ungesättigte Fettsäuren verringern die Oxidationsstabilität, während gesättigte zu Problemen im Kaltfließverhalten führen (Ramos et al., 2009; Thuncke und Remmele, 2009). Die Dichte von FSME steigt tendenziell mit höherem Grad der Unsatüfung und sinkt linear mit steigender Temperatur (Ejim et al., 2007).

Pinzi et al. (2009) haben die Einflüsse des Fettsäuremusters auf einige Biodiesel-Parameter aus Untersuchungen verschiedener Autoren zusammengetragen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-8 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass deutliche Korrelationen zwischen der molekularen Kraftstoffstruktur und einzelnen Parametern bestehen (++(+); --(-)), während die Tendenzen für andere Parameter gering sind (+; -) oder eine polynomische Annäherung nötig ist. Der steigende Grad der Unsatüfung hat sowohl Vorteile (Kälteverhalten) als auch Nachteile (Oxidationsstabilität, Cetanzahl, NO<sub>x</sub>-Emissionen). Die Zunahme der Cetanzahl mit steigender Kettenlänge hat eine direkte Abnahme der NO<sub>x</sub>-Emissionen zur Folge, da sich Cetanzahl und NO<sub>x</sub>-Emission umgekehrt proportional verhalten.

In den folgenden Kapiteln wird detaillierter auf die genannten Korrelationen eingegangen, wobei insbesondere der Einfluss auf die resultierenden Emissionen im Fokus steht.

Tabelle 3-7: Eigenschaften von Hauptkomponenten verschiedener Dieselmotoren (Knothe, 2010; McCormick et al., 2001)

Substanz	CZ [-]/ IZ [g Iod/100 g]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	ST [°C]	KV [mm <sup>2</sup> /s]*	OST [Std.]**
<b>Petrodieselmotoren/HVO</b>					
Decan C11	---/---		-29,6	0,97	
Undecan C12	---/---		-25,5	1,20	
Dodecan C13	80/---		-9,57	1,46	
Tetradecan C14	---/---		5,82	2,09	
Pentadecan C15	---/---		9,95	2,46	
Hexadecan C16	100/---		18,12	2,93	
Heptadecan C17	---/---		22,0		
Octadecan C18	---/---		28,2		
<b>Biodiesel</b>					
Methyldecanoat C10:0	51,6/---		-13,48	1,71	> 24
Methylaurat C12:0	66,7 (1)/--- 61,2/0,3 (2)	0,8730	4,30	2,43	> 24
Methylmyristat C14:0			18,09	3,30	
Methylpalmitat C16:0	85,9 (1)/--- 74,3/0,5 (2)	0,8674	28,48	4,38	> 24
Methylstearat C18:0	101 (1)/--- 86,9/0,5 (2)	0,8684	37,66	5,85	> 24
Methyloleat C18:1	59,3; 55,0 (1)/--- 56,0 (2)/90 (2)	0,8796	-20,21	4,51	2,79
Methylinoleat C18:2	38,2; 42,2 (1)/--- 41,7 (2)/151 (2)	0,8943	-43,09	3,65	0,94
Methylinolenat C18:3	22,7 (1)/--- 45,9 (2)/165 (2)	0,8941	-55,0	3,14	0,00
Methylerucat C22:1	74,2/---		-3,05	7,33	

ST: Schmelztemperatur; KV: Kinematische Viskosität; OST: Oxidationsstabilität

\* bei 40 °C \*\* nach EN 14112

(1) Knothe (2010) (2) McCormick et al. (2001) nach ASTM D613 (CZ) und ASTM D1510 (IZ)

Tabelle 3-8: Einfluss des Fettsäuremusters auf Biodieselparame-ter (nach Pinzi et al., 2009)

Parameter	Norm	Grad der Un- sättigung der Fettsäure (FS)			Kettenlänge	Andere Faktoren und Wechselwirkungen
		Einfach ungesättigt	Zwei- und dreifach ungesättigt	Mehrfach ungesättigt		
Iodzahl	EN 14214; EN 14111	Direkte Abhängigkeit (++) ; jede Doppelbindung kann mit 253,8 g Iod reagieren				
Oxidationsstabilität (OST)	EN 14214; EN 14112	OST (-) sinkt mit Un-sättigung	Sinkt stärker als für einfach ungesättigte FS (---)	Dramatisch abnehmende Stabilität (---)		
Cetanzahl (CZ)	EN 14214; EN 5165	Wichtigster Parameter; abnehmende CZ (---)			Steigt mit zunehmender $\text{CH}_2$ -Anzahl (++)	Hängt von der Dichte (+) nach einem Polynom 2. Ordnung ab
$\text{NO}_x$ -Emission		Steigt an (++)	Steigt stärker als für einfach ungesättigte FS (+++)		Sinkt (--)	Umgekehrt proportional zur CZ
PM-Emission					Nichtlinearer Zusammenhang	Sinkt mit C12:0 und C16:0
Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen (CP und PP)		Steigt an (+++)	Steigt weniger stark an als für einfach ungesättigte FS	Geringer Anstieg (+)	Sinkt (-)	
Kinematische Viskosität	EN 14214;	Nichtlineare Abnahme	Sinkt weniger stark		Polynom 2. Ordnung	



Parameter	Norm	Grad der Unsattigung der Fettsäure (FS)				Kettenlänge	Andere Faktoren und Wechselwirkungen
		Einfach ungestigt	Zwei- und dreifach ungestigt	Mehrfach ungestigt	ungestigt		
kositt	EN ISO 3104	me mit Unsattigung; erste Doppelbindung mit höherem Einfluss	als für einfach ungestigte FS		nung		
Methylestergehalt	EN 14214; EN 14103	Geringe Abnahme der Reaktivität während der Umesterung mit Methanol unter überkritischen Bedingungen (-)				Reaktivität sinkt bei heterogener Katalyse (--)	

+ geringe direkte Korrelation zwischen Biodieseleigenschaft und Fettsäuremuster; ++ mittlere direkte Korrelation; +++ signifikante direkte Korrelation; - geringe inverse Korrelation; -- mittlere inverse Korrelation; --- signifikante inverse Korrelation

### 3.5.1 Iodzahl

Die Iodzahl ist ein Maß für den Sättigungsgrad einer Fettsäure, eines Fettsäureesters oder eines Öls. Sie wird für die Verwendung von FSME als Kraftstoff nach DIN EN 14214 mit einem Maximum von 120 Gramm Iod pro 100 g Kraftstoff angegeben, für Pflanzenöle nach DIN 51605 muss sie unter 125 g Iod pro 100 g liegen. Neben der Bestimmung der Oxidationsstabilität (Kapitel 3.5.2) lassen sich daraus Rückschlüsse auf die Polymerisationstendenz und die Bildung von Ablagerungen ziehen (Knothe, 2007). Dabei ist zu beachten, dass die Iodzahl der Fettsäure oder des Öls durch Begleitsubstanzen wie Carotine beeinflusst wird. Da die Iodzahl einer Mischung neben der Anzahl der Doppelbindungen von der Molekülmasse abhängt, ist die Iodzahl von Triacylglyceriden und den analogen Fettsäuremethylestern fast identisch, während für höhere Ester eine deutliche Abnahme der Iodzahl erhalten wird (Knothe, 2002). Für eine Mischung verschiedener Fettsäuren in Gleichung (3.2) gelten nach Knothe (2002) als  $A_{Cx}$  der prozentuale Anteil der jeweiligen Fettsäure,  $DB$  die Anzahl der Doppelbindungen des Moleküls sowie  $MM_F$  die Molekülmasse. Die relative Atommasse zweier Iodatome ergibt 253,81. Eine andere Möglichkeit zur Berechnung der Iodzahl sieht die DIN EN 14214 als Ergänzung zur Prüfmethode der Iodzahl nach DIN EN 14111 vor, wobei jedoch nur Methylester im Bereich C16:1 bis C22:1 berücksichtigt werden.

$$IZ(Mischung) = \sum 100 \cdot \frac{A_{Cx} \cdot 253,81 \cdot DB}{MM_F} \quad (3.2)$$

### 3.5.2 Oxidationsstabilität

Mischungen gleicher Iodzahl unterscheiden sich in der Praxis oft deutlich in ihrer Oxidationsstabilität. Die Iodzahl berücksichtigt hierbei nur die Anzahl, aber nicht die Anordnung der Doppelbindungen, die einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität besitzt. Aus Tabelle 3-8 wird deutlich, dass die Oxidationsstabilität stark vom Fettsäuremuster abhängt und eine bessere Beschreibung zum (oxidativen) Abbau ermöglicht als die Iodzahl. In den letzten Jahren wurden daher Konzepte entwickelt, die Reaktivität und Kraftstoffstruktur besser berücksichtigen. Eine Übersicht über aktuelle Bestimmungsmethoden zur Stabilität von Biodiesel inklusive Bewertung geben Jain und Sharma (2010b).

Untersuchungen zur Oxidationsstabilität von Pflanzenölen und Estern liefern wichtige Hinweise auf Bindungsstärken und bevorzugte Abbaumechanismen, die – wie im Folgenden gezeigt wird – auch Rückschlüsse auf die (unvollständige) Verbrennung unter PAK-

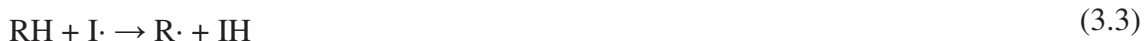
Bildung erlauben. Entscheidend für die Oxidationsstabilität sind bereits Produktionsprozesse wie die Auswahl des Rohmaterials, Pressung und Raffination (Bouaid et al., 2007). Für den oxidativen Abbau von Biodiesel nennt Knothe (2007) darüber hinaus die folgenden Parameter:

- Vorhandensein von Luft und Licht
- Oberfläche zwischen Biodiesel und Luft
- (Erhöhte) Temperatur
- Spurenkonzentrationen, z.B. von Metallen im Containermaterial (insbesondere Kupfer)
- Hohe Konzentration von Peroxiden und niedrige Konzentration von Antioxidantien

Ähnliche Schlussfolgerungen ziehen Karavalakis et al. (2010a) für die Oxidationsstabilität von Dieselmotorkraftstoff-Biodiesel-Blends. Danach ist jedoch für die Stabilität der Blends die chemische Struktur weniger entscheidend als der Oxidationsfortschritt des Biodiesels (frisch oder bereits gealtert), das Vorhandensein von Additiven/Antioxidantien und die Qualität des Petrodieselmotorkraftstoffs. Mit höherem Biodieselgehalt sowie geringerer Schwefelkonzentration sinkt die Stabilität, da Schwefel als Oxidationsinhibitor fungiert. Bei schwefelfreiem DK wird die Stabilität des Blends stark von Antioxidantien des Biodiesels bestimmt.

Der allgemeine Mechanismus zum autoxidativen Abbau von ungesättigten Fettsäuren ist in der Literatur wie folgt angegeben (Gunstone, 1984; Jain und Sharma, 2010a). Zu einigen Reaktionen wurden Geschwindigkeitskonstanten nach Cosgrove et al. (1987) eingetragen, die im Verlauf dieses Kapitels berücksichtigt werden.

Startreaktion:



Kettenfortpflanzung:







Abbruchreaktionen:



\* Bezeichnung nach Cosgrove et al. (1987)

Der erste Reaktionsschritt in Gleichung (3.3) besteht in der Bildung eines Kohlenwasserstoffradikals  $R\cdot$  aus einem Fettsäure-Molekül. Hierzu ist ein Initiator (I) nötig. Die Abspaltung von Wasserstoff kann durch Metallkatalyse oder thermisch beschleunigt werden (Destailats und Angers, 2005). Durch die Kettenfortpflanzungsmechanismen in Gleichung (3.5) und (3.6) werden Hydroperoxide  $ROOH$  gebildet, wobei eine Umlagerung der ursprünglichen Doppelbindung(en) oder eine *cis/trans*-Isomerisierung möglich ist. Die Hydroperoxide werden durch konjugiert angeordnete Doppelbindungen stabilisiert (Korus und Mousetis, 1984). Ein Abbruch der Reaktion erfolgt durch die Kombination von zwei freien Radikalen (Gleichungen (3.7), (3.8)).

Vor der Reaktion zwischen Sauerstoff und ungesättigter Fettsäure muss ein Reaktionspartner aktiviert werden. Eine Möglichkeit besteht in der Reaktion der Fettsäurekomponente über resonanzstabilisierte Allyl-Radikale (Gunstone, 1984). Auf der anderen Seite können die beiden Modifikationen des Sauerstoffs prinzipiell über eine Autoxidation (via Triplettzustand) oder eine Photooxidation (via Singulettzustand) reagieren. Der Anteil und die Art der daraus gebildeten Hydroperoxide variiert, wobei die Photooxidation deutlich schneller abläuft und durch gewöhnliche, dem Biodiesel zugesetzte Antioxidantien nicht beeinflusst wird (Knothe, 2007). Für die Herstellung und den Transport von Biodiesel wird der Anteil der Photooxidation jedoch als unwesentlich eingestuft (NREL, 2005).

Geringe Strukturunterschiede haben einen deutlichen Einfluss auf den oxidativen Abbau. So werden freie Fettsäuren über Autoxidationen schneller abgebaut als ihre korrespondierenden Methylester. Eine Erklärung liefert der katalytische Einfluss der Carboxylgruppen auf die Zersetzung einer geringen Menge an Hydroperoxiden unter Radikalbildung (Miyashita und Takagi, 1986).

Strukturbedingt können Öle und Fettsäureester alkyliche, allyliche und *bis*-allyliche Positionen besitzen. Dies ist beispielsweise für Linolsäure (C18:2) und Linolensäure (C18:3) der Fall, während Ölsäure (C18:1) keine *bis*-allyliche Position besitzt. Durch die relativ geringe Bindungsenergie der *bis*-allylichen Wasserstoffatome und die Resonanzstabilisierung des entstehenden Radikals erfolgt die Abspaltung energetisch begünstigt an dieser Position (Destailats und Angers, 2005; Abbildung 3-24).

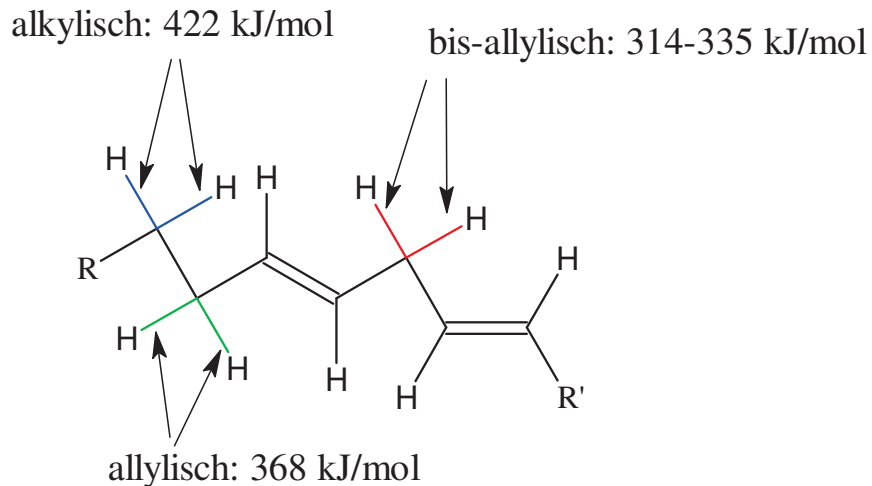


Abbildung 3-24: Dissoziationsenergien verschiedener Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen (nach Wagner et al., 1994)

In Tabelle 3-9 sind die Hydroperoxide aufgeführt, die sich bei der Autoxidation von Linolessäure an den *bis*-allylischen Positionen theoretisch ergeben können sowie die tatsächlich ermittelten prozentualen Anteile. Zwar sind alle Produkte weiterhin dreifach ungesättigt, es werden jedoch keine Substanzen mit zwei *bis*-allylischen Zentren gebildet, sondern nur konjugierte Diene.

Hydroperoxide sind instabil und bilden in weiteren Reaktionsschritten sekundäre Oxidationsprodukte durch Umlagerung, Bindungsspaltung oder Dimerisierung (Knothe, 2007; Fang und McCormick, 2006). Dies hat eine Erhöhung der Säurezahl zur Folge. Eine erhöhte Azidität von Kraftstoffen führt zu Korrosion und Ablagerungen im Motor, insbesondere an den Einspritzdüsen (Steinbach et al., 2008).

Knothe (2007) unterscheidet zwischen monomeren und oligomeren sekundären Oxidationsprodukten. Zur ersten Gruppe zählen unter anderem Carbonyle, Epoxide, Di- und Trihydroxide und Dihydroperoxide. Als Oligomere, die sich insbesondere aus C18:2 und C18:3 bilden, werden Verknüpfungen über Peroxy-, Ether- und C-C-Gruppen oder konjugierte Dien-Trien-Verbindungen zusammengefasst. Als übliche Oligomergröße berichten Korus und Mousetis (1984) von Tetrameren. Zwar werden die Oligomere durch die hohe Polarität der Methylester in Lösung gehalten, fallen jedoch in Mischungen mit unpolarem Dieselmotorkraftstoff als Präzipitat aus (Bondioli et al., 2002; NREL, 2005; Munack et al., 2009).

Tabelle 3-9: Primärprodukte des autoxidativen Abbaus von Linolensäure C18:3 (Gunstone, 1984)

Produkt	Anteil [%]
	0
	0
	45
	37
	8
	10

Verschiedene Ansätze ermöglichen die Berechnung oder experimentelle Bestimmung der Oxidationsstabilität. Ein häufig gemessener Parameter ist die Peroxidzahl, die ansteigend eine Erhöhung der Cetanzahl bewirkt. Peroxide können jedoch Kunststoffe angreifen. Die Peroxidzahl steigt bei monatelanger Lagerung von Biodiesel, wobei Lichtausschluss den Wert deutlich verringert (Bouaid et al., 2007).

Knothe und Dunn (2003) und Knothe (2007) berichten bei Messungen des Ölstabilitätsindex OSI (“Oil stability index“ nach AOCS-Methode Cd 12b-92) von einem überproportionalen Einfluss geringer Mengen höher ungesättigter Komponenten auf die Oxidation von Fettsäureestern – ein Effekt, auf den bereits Gunstone und Hilditch (1946) hinwiesen. Moser (2009) berichtet, dass Substanzen ohne Doppelbindungen wie Methylstearat nach 40 Stunden bei 110 °C keine oxidativen Abbauprozesse zeigten. Außerdem wies der Autor

für zwei C18:1-Modifikationen gleicher Molmasse und unterschiedlicher Lage der Doppelbindung einen OSI-Unterschied von einer Stunde nach. Stabiler sind nach diesen Untersuchungen FSME-Kraftstoffe, deren Doppelbindung(en) näher am Ester-Rest lokalisiert sind. Gleiches gilt für die thermodynamisch stabileren *trans*-Isomere im Vergleich zu den *cis*-konfigurierten Molekülen.

Knothe und Dunn (2003) korrelierten den OSI mit der Iodzahl sowie zwei neu eingeführten Parametern – APE (“allylic position equivalents“, Gleichung (3.9)) für die Bedeutung allylischer Positionen sowie BAPE (“bis-allylic position equivalents“, Gleichung (3.11)) für *bis*-allylische Positionen.

$$\text{APE} = ap_a \cdot A_{Ca} + ap_b \cdot A_{Cb} + ap_c \cdot A_{Cc} + \dots \quad (3.9)$$

$$\text{APE} = 2 \cdot (A_{C18:1} + A_{C18:2} + A_{C18:3}) \quad (3.10)$$

$$\text{BAPE} = A_{C18:2} + 2 \cdot A_{C18:3} \quad (3.11)$$

Aus der allgemeinen Form für die APE mit  $ap_x$  als Anzahl der allylischen Positionen und  $A_{Cx}$  als prozentualem Anteil einer Fettsäure in einer Mischung wird Gleichung (3.10) für C18-Fettsäuren erhalten, die im Normalfall zwei Allylpositionen besitzen (Knothe, 2002). Der Zusammenhang für die BAPE ergibt sich aus der Tatsache, dass C18:1 keine *bis*-allylische Position besitzt, C18:2 dagegen eine und C18:3 zwei.

Abbildung 3-25 zeigt die Korrelation des OSI mit IZ, APE und BAPE von fünf Mischungen verschiedener Anteile der vier C18-Fettsäuremethylester C18:0 bis C18:3 (Knothe und Dunn, 2003; Knothe, 2007). APE und IZ geben den OSI nicht zufrieden stellend wieder. Dagegen korrelieren OSI und BAPE sehr gut. Die Untersuchungen von Knothe und Dunn (2003) unterstreichen damit einerseits die Bedeutung der *bis*-allylischen Positionen für die Oxidation von Biodiesel und Pflanzenölen, andererseits die Vorhersagbarkeit der Oxidationsstabilität anhand des BAPE selbst in chemisch ähnlichen Kraftstoffmischungen. Auf der anderen Seite können die BAPE die Reaktivität konjugierter Systeme nicht vorhersagen (Knothe, 2002). Trotzdem dient die *bis*-allylische Struktur als Schlüssel zum Verständnis von oxidativer und thermischer Stabilität (Jain und Sharma, 2010a).

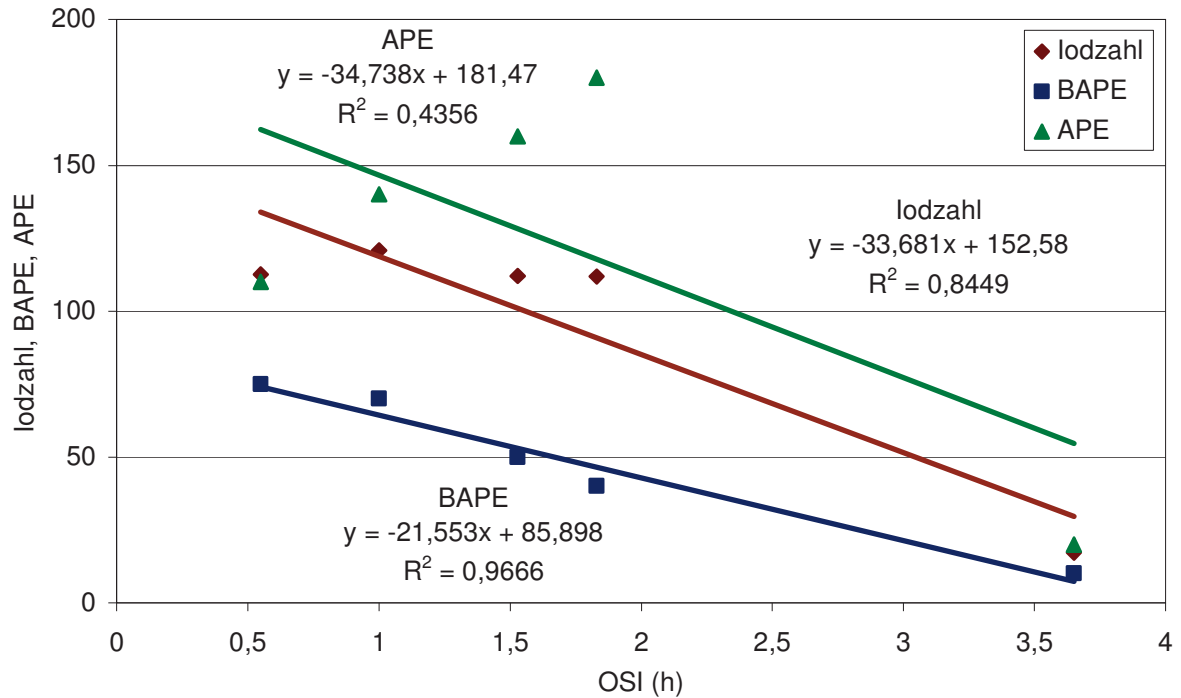


Abbildung 3-25: Korrelation von OSI mit Iodzahl, BAPE und APE (unter Verwendung von Daten aus Knothe und Dunn, 2003; Knothe, 2007)

Eine andere Größe zur Bestimmung der Oxidationsstabilität unter besonderer Berücksichtigung *bis*-allylischer Positionen ist die Oxidierbarkeit als Maß für die Reaktivität eines Stoffes durch Autoxidation. Cosgrove et al. (1987) erhielten diesen Parameter aus Gleichung (3.12) unter Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Gleichungen (3.4), (3.6) und (3.8).

$$-d[O_2]/dt = \{k_p / (2k_t)^{1/2}\} [RH] R_i^{1/2} \quad (3.12)$$

Die Ausdrücke in [] bezeichnen die Konzentration von Sauerstoff bzw. der mehrfach ungesättigten Fettsäure RH. Die graphische Darstellung von  $-d[O_2]/dt$  über  $[RH]R_i^{1/2}$  liefert als Steigung die Oxidierbarkeit als  $k_p/(2k_t)^{1/2}$ , die linear von der Anzahl der *bis*-allylischen Positionen abhängt. Linoleat (C18:2) mit einer und Docosahexaenoat (C22:6) mit fünf *bis*-allylischen Positionen unterscheiden sich um den Faktor 5. Für die von Cosgrove et al. (1987) untersuchten Fettsäuren sowie Mono- und Diglyzeride ergab sich damit eine Autoxidationsrate, die proportional zur Substratkonzentration RH und der Quadratwurzel der Geschwindigkeitskonstante des Initiierungsschritts  $R_i$  war. Die Autoxidation der Triglyzeride verlief dagegen komplexer.

Neff et al. (1992) berechnen die Oxidierbarkeit allein über den Gehalt an C18:1, C18:2 und C18:3, wobei sie den Anteilen unterschiedliche Wichtungsfaktoren voran stellen (Gleichung (3.13)). Danach beeinflusst C18:1 die oxidative Stabilität nur geringfügig, verglichen mit C18:2 und C18:3, die um einen Faktor 50 bzw. einen Faktor 100 höher gewichtet sind. Mit der experimentell ermittelten Peroxidzahl korrelierte die Oxidierbarkeit mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0,85$ .

$$OX = (0,02 [\text{Oleat-\%}] + [\text{Linoleat-\%}] + 2 [\text{Linolenat-\%}])/100 \quad (3.13)$$

Seit langem bekannt ist der negative Einfluss einiger Metalle auf die Oxidationsstabilität (Wexler, 1964). Übergangsmetalle wie Kupfer oder Eisen wirken als Lewis-Säure (Elektronenpaar-Akzeptoren) für mehrfach ungesättigte Fettsäuremoleküle (Kenreck, 2007). Eine Kontamination von 1,5 ppm Kupfer ergab für Jatropaölmethylester eine drastische Verringerung der Induktionsperiode im Rancimat-Test als Maß für die Oxidationsstabilität. Der Einfluss des Metalls ist katalytisch, da höhere Konzentrationen die Induktionsperiode nicht verringerten (Sarin et al., 2009). Der negative Einfluss von Kupfer gilt auch für chemisch ähnlich aufgebaute Fluide wie Hydrauliköle (Werner, 2000).

Um die Oxidationsstabilität zu erhöhen, werden je nach Norm unterschiedliche Empfehlungen zum Zusatz von Stabilisatoren auf der Basis des gängigen BHT (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol) vorgenommen (AGQM, 2011).

Im Pflanzenöl natürlich vorkommende Tocopherole oder zugesetzte synthetische Additive verlangsamen die geschilderten Oxidationsprozesse, aber verhindern sie nicht. Durch die Raffination von Pflanzenölen oder die Umesterung in Biodiesel mit anschließender Destillation wird ein großer Teil der Tocopherole entfernt. Eine Zusammenfassung verschiedener Antioxidantien von Jain und Sharma (2010a) kommt zu dem Ergebnis, dass eine signifikante Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel bisher nur durch Zusatz von TBHQ (*tert*-Butylhydrochinon), Pyrogallol und Propylgallat bekannt ist. Solche synthetischen Antioxidantien sind effektiver als natürliche, wobei  $\gamma$ -Tocopherol noch die beste Wirkung der drei Tocopherol-Isomere  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  ausübt (BIOSTAB, 2003).

Untersuchungen zur Lagerungsstabilität von Biodiesel während eines Jahres zeigten die deutlichsten Unterschiede in den Parametern Oxidationsstabilität und Peroxidzahl (BIOSTAB, 2003). Ein Flottenversuche unter Verwendung von reinem Biodiesel mit geringer Oxidationsstabilität ergab RME-Ablagerungen an einer Verteilerpumpe, Korrosion an einigen Teilen sowie Probleme mit verstopften Kraftstofffiltern. Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass nur mit richtiger Additivierung und unter Ausschluss von Luft, Wasser und

Sonnenlicht eine Nutzung nach einjähriger Lagerung ohne Qualitätsverluste möglich ist. Für Rapsöl kommen Harndorf et al. (2008 und 2010) dagegen zu dem Ergebnis, dass der Zusatz wirksamer Antioxidantien im Konzentrationsbereich von 0,1 % (m/m) eine deutliche Erhöhung der Oxidationsstabilität zur Folge hat und der Grenzwert der DIN 51605 bei einer gewöhnlichen Lagerung von 900 Tagen sicher eingehalten wird.

Ergebnisse eines Flottenversuchs unter Beteiligung von 40 Institutionen (Durbin et al. 2010) geben Hinweise auf technische Probleme bei Lagerung und Einsatz verschiedener Biodieselblends im Bereich B2-B100 mit einem Schwerpunkt auf B20. Sie sind im Folgenden skizziert:

- 22 von 40 Institutionen berichteten über verstopfte Filter an Kraftstoffpumpen und/oder Filtern
- Bei 18 Institutionen trat Filterverstopfung nur beim anfänglichen Wechsel von Petrodieselmotorkraftstoff auf Biodiesel ein, vier hatten auch nach Austausch der Filter permanente Probleme
- Bei zwei dieser vier Institutionen wurde B20 verwendet, die anderen beiden machten keine genauen Angaben
- Bei Verwendung von B5- oder B10-Blends trat keine Filterverstopfung auf
- Als Ursache für auftretende Verstopfung wurden mikrobielles Wachstum, Glycerin und wachs- oder gelartige Substanzen angegeben

Probleme mit B20-Blends wurden auch im Langzeitbetrieb erhalten. Tao (1995) berichtet von einem 1000-Stunden-Test mit B20 aus Sojaölmethylester und No. 2-Diesel, der nach 650 Stunden wegen Ablagerungen in der Kraftstoffpumpe und Filterverstopfung abgebrochen werden musste.

Eine andere Störungsquelle bei der Lagerung von Biodieselblends ist die oben genannte Oligomerbildung aus oxidativen Abbauprodukten, die zur Trübung des Kraftstoffs durch Präzipitatbildung führt. Als Zwischenprodukte gebildete Hydroperoxide können Elastomere angreifen (Monyem und Van Gerpen, 2001). Die unlöslichen Bestandteile bewirken Störungen des Kraftstoffsystems, insbesondere der Einspritzpumpen (Mittelbach und Gangl, 2001). Neben der Lagerung als natürlichem Vorgang kann die Alterung künstlich z.B. bei 43 °C gemäß ASTM D 4625 (Bondioli et al., 2002) oder zusätzlichen Eintrag von Sauerstoff unter Erhitzen auf 110 °C erfolgen (Munack et al., 2009).

Der Verlauf der Oligomerbildung über dem Biodieselanteil ist nichtlinear und variiert je nach Kraftstoffqualität. Fang und McCormick (2006) geben das Maximum der Oligomer-

bildung bei B20 an, wobei ein ULSD (*ultra low sulphur diesel*) und ein nicht näher spezifizierter Biodiesel (wahrscheinlich Sojaölmethylester, SME) verwendet wurden. Untersuchungen des National Biodiesel Boards (1997) weisen je nach Petrodieselmotortyp ein Maximum bei B40 oder B60 auf. Munack et al. (2009) ermittelten für Mischungen von künstlich gealtertem RME mit einem GtL-Kraftstoff ein Maximum bei B10, wobei der zulässige Normwert für die Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12662 um den Faktor 60 überschritten wurde. Parallel durchgeführte Emissionsmessungen an einem Euro III-Motor zeigten keine Auffälligkeiten beim Betrieb mit gealtertem RME bzw. in Blends mit DK. Als Grund wird der Einsatz eines Dieselmotortypfilters mit geringer Porengröße genannt, der das Eindringen der Präzipitate in den Brennraum verhindern könnte. Eine andere Möglichkeit sehen die Autoren in der geringen Menge der Alterungsprodukte, die keine Auswirkung auf die Emissionen erkennen lassen.

Monyem und Van Gerpen (2001) untersuchten die Emissionen von oxidiertem und nicht oxidiertem Biodiesel (jeweils rein und als 20 %-Blend) und verglichen sie mit Petrodieselmotortyp in zwei Lastpunkten und zu drei Injektionszeiten. Mit oxidiertem Biodiesel (Biodiesel nach ca. zehnstündigem Erhitzen bei 60 °C unter Sauerstoffeintrag) wurden die geringsten CO- und HC-Emissionen gemessen, die signifikant unter den Emissionen des nicht oxidierten Kraftstoffs lagen. Für die NO<sub>x</sub>-Emissionen und die Rauchzahl nach Bosch war der Einfluss der Oxidation dagegen nicht signifikant.

### 3.5.3 Cetanzahl

Die Cetanzahl liefert wichtige Informationen über den Zündverzug. Bei zu geringer CZ droht ein klopfender Motorbetrieb und es kommt zu einer mangelhaften Verbrennung. Die Cetanzahl von Biodiesel richtet sich nach den Oxidationsbedingungen, weshalb Biodiesel mit einer hohen Anzahl an Doppelbindungen und geringer Kettenlänge geringere Cetanzahlen besitzt (Puhan et al., 2010; Tabelle 3-7; Tabelle 3-8). Auch Kettenverzweigungen verringern die Cetanzahl (Knothe et al., 1998).

Zur Cetanzahlerhöhung können Additive wie 2-Ethylhexylnitrat zugegeben werden, was bei späten Injektionszeitpunkten eine Verringerung der Stickoxidemissionen als positiven Nebeneffekt zur Folge hat (McCormick et al., 2003; Szybist et al., 2007b). Grund hierfür sind die Verkürzung des Zündverzugs und die Verringerung der Kraftstoffmenge, die in der vorgemischten Phase verbrennt (Ladommatos et al., 1996a). Trotz höherer Cetanzahlen einiger Biodiesel im Vergleich zu Petrodieselmotortyp sind die Stickoxidemissionen erhöht. Für eine ausführliche Diskussion der dafür verantwortlichen Zusammenhänge wird auf Kapitel 3.5.13 verwiesen.



Hochhauser (2009) weist der Erhöhung der Cetanzahl verringerte HC- und CO-Emissionen sowie erhöhte PM-Emissionen für leichte Nutzfahrzeuge zu, während bei schweren Nutzfahrzeugen der PM-Effekt nicht eindeutig ist. McCormick et al. (2001) fanden eine hohe Korrelation zwischen Cetanzahl, Dichte und Iodzahl beim Einsatz von Biodiesel. Die  $\text{NO}_x$ -Emissionen stiegen mit sinkender Cetanzahl (vgl. Tabelle 3-8) sowie höherer Dichte und Iodzahl. Die Autoren definierten darüber hinaus einen Bereich der Cetanzahl und Dichte, in dem die PM-Emissionen trotz unterschiedlicher Kraftstoffstruktur nicht anstiegen. Für den Einfluss der Cetanzahl auf die Gesamtkohlenwasserstoffemissionen beim Einsatz von Biodiesel gibt es dagegen keine eindeutige Tendenz (Pinzi et al., 2009; Ladommatos et al., 1996a).

### 3.5.4 Kaltfließverhalten

Die Verwendung langkettiger FSME-Moleküle führt zu Kaltstartproblemen und Blockierungen von Kraftstofffilter und Kraftstoffleitungen bei kühlen Temperaturen. Mit steigender Kettenlänge gesättigter FSME-Moleküle steigen der CP- bzw. CFPP-Wert als Maße für das Kaltfließverhalten durch die höheren Schmelztemperaturen dieser Verbindungen (Tabelle 3-7), so dass sich ein Zielkonflikt mit der Zündwilligkeit/Cetanzahl ergibt (Pinzi et al., 2009). Außerdem ist nach Tabelle 3-7 der Einfluss der Sättigung auf das Fließverhalten größer als der Kettenlängeneinfluss. Knothe (2005) weist neben verschiedenen Ansätzen wie der Mischung mit DK und dem Einsatz von Additiven auf das verbesserte Kaltfließverhalten beim Einsatz von verzweigten Estern durch Umesterung z.B. mit *iso*-Propanol hin.

### 3.5.5 Viskosität und Dichte

Die Viskosität ist für Injektion und Verbrennung gleichermaßen entscheidend (Pinzi et al., 2009). Eine höhere Viskosität verschlechtert die Zerstäubung des Kraftstoffs und erhöht die Bildung von Ablagerungen und Verkokungen (Knothe, 2005). Dies ist insbesondere bei nicht erwärmten Pflanzenölen der Fall, die eine Viskosität im Bereich von 28-40  $\text{mm}^2/\text{s}$  besitzen, während die Umesterung in Biodiesel eine Verringerung auf 4-5  $\text{mm}^2/\text{s}$  bewirkt (Knothe, 2010).

Die Erhöhung der Kettenlänge sowie ein steigender Sättigungsgrad führen zur Erhöhung der Viskosität (Jain und Sharma, 2010a; Kousoulidou et al., 2010). Dies gilt auch für den Einfluss der Estergruppe, da die Viskosität von Ethylestern etwas größer ist als für Methyl-ester, während eine Verzweigung wenn überhaupt nur geringe Effekte hat (Knothe, 2005). *Cis*-konfigurierte Doppelbindungen ergeben geringere Viskositäten als *trans*-

Konfigurationen, wobei die Position der Doppelbindung die Viskosität wenig beeinflusst (Knothe 2005; Knothe, 2007).

Die Viskosität verschiedener Biodieselarten kann um über 100 % variieren und damit einen bedeutenden Einfluss auf das Zerstäubungsverhalten ausüben. Verunreinigungen durch Glyceride beeinflussen die Viskosität ebenfalls signifikant, wohingegen die Oberflächenspannung nur einen unbedeutenden Einfluss auf die Zerstäubung hat (Allen und Watts, 2000).

Oxidationsprozesse führen zu einer Erhöhung der Viskosität, was in der Bildung von Oligomeren, freien Fettsäuren, Doppelbindungsisomerie und den höheren Sättigungsgrad begründet ist (Knothe, 2007, NREL, 2005). Langzeituntersuchungen über 170 Tage von Mittelbach und Gangl (2001) zeigten signifikante Erhöhungen der Viskosität bei Biodieselproben, die Licht und Luftsauerstoff ausgesetzt waren. Der obere Grenzwert der kinematischen Viskosität von  $5,0 \text{ mm}^2/\text{s}$  bei  $40 \text{ °C}$  laut DIN EN ISO 3104 wurde jedoch eingehalten.

Eine Änderung der Kraftstoffdichte hat zur Leistungserhaltung eine Anpassung von Injektionsvolumen, -dauer und -zeitpunkt zur Folge, was Auswirkungen auf die Verbrennungscharakteristik und die Emissionen ausüben kann (Hochhauser, 2009). Der Autor berichtet von einer engen Abhängigkeit zwischen Dichte, Cetanzahl und Aromatengehalt in Dieselmotorkraftstoffblends. Die  $\text{NO}_x$ -Emissionen stiegen mit höherer Dichte. Nach Mikkonen et al. (1997) senken besonders die Verringerung von Dichte und Gesamtaromatengehalt die  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei Dieselmotorkraftstoffen, wobei die Autoren Schwierigkeiten bei der Differenzierung beider Effekte angaben. Beim Einsatz von Biodiesel sind nach McCormick et al. (2001) Dichte, Cetanzahl und Iodzahl hoch korreliert.

### **3.5.6 Sauerstoffgehalt**

Während Petrodieselmotorkraftstoff keinen Sauerstoff bzw. Werte nahe null aufweist, wird die Verbrennungschemie durch oxygenierte Kraftstoffe deutlich verändert. Kraftstoffseitig eingeführter Sauerstoff führt zu anderen Reaktionswegen, Intermediaten und Produkten und kann Rußbildung und Rußoxidation maßgeblich beeinflussen. Insbesondere in kraftstoffreichen Regionen der Flamme, in denen hohe Temperaturen pyrolytische Reaktionen fördern, ist die Verfügbarkeit von Sauerstoff bei oxygenierten Kraftstoffen gegenüber DK erhöht (Sison et al., 2007). Daher wird der Sauerstoffgehalt von Kraftstoffen neben dem Aromatengehalt häufig unter dem Gesichtspunkt der Rußverringerung diskutiert (Matti Maricq, 2011). Der Einsatz von Kraftstoffen oder Additiven mit einem definierten Sauerstoffgehalt hat das Ziel, die Bildung von Rußvorläufern zu unterbinden bzw. entstandenen

Ruß wirkungsvoll zu oxidieren. Dabei ist die Unterdrückung der Bildung von Rußvorläufern höher zu bewerten als die spätere Rußoxidation durch OH-Radikale, deren Sauerstoff aus dem Kraftstoff stammt (Kitamura et al., 2002). Als Nachteil der Zugabe oxygenierter Komponenten ist zu erwähnen, dass es zu einer Erhöhung der Aldehydemissionen kommen kann (Battin-Leclerc, 2008).

Tree und Svensson (2007) haben Daten verschiedener Autoren zur prozentualen Verringerung von Ruß, Partikelmasse bzw. Rauch in Abhängigkeit vom prozentualen Sauerstoffgehalt im Kraftstoff untersucht. Sie stellten fest, dass sich die Emissionen mit steigendem Sauerstoffgehalt verringerten, wobei neben linearen auch Verläufe mit abnehmender Effizienz auftraten. Außerdem wurde deutlich, dass eine (nahezu) komplette Rußeliminierung bei einem Sauerstoffgehalt von 27-35 % möglich ist. Der Einfluss steigender Anteile oxygenierter Kraftstoffe ist auch lastabhängig, wie eine leichte Erhöhung der Partikelmasse im geringen Lastbereich bei Cheng et al. (2002) zeigt. Bei höheren Lasten wurde von den Autoren die zu erwartenden Verringerungen der PM-Emissionen nachgewiesen.

Als sauerstoffhaltige Kraftstoffkomponenten können unter anderem Alkohole wie Methanol (Sayin et al., 2010), Ethanol oder *n*-Butanol eingesetzt werden, bei deren Verwendung jedoch Unterschiede hinsichtlich der Mischbarkeit mit DK beachtet werden müssen (Kaack et al., 2009). Diese ist für *n*-Butanol besser, verbunden mit Vorteilen hinsichtlich der verringerten Hydrophilie, des höheren Heizwertes, der höheren Cetanzahl und des geringeren Dampfdrucks (Rakopoulos et al., 2010; Festel, 2007). Untersuchungen von *n*-Decan und 1-Decanol an einem Einzylinder-Dieselforschungsmotor durch Pischinger et al. (2010) ergaben für den sauerstoffhaltigen Kraftstoff eine Rußreduktion um bis zu 90 %. Die Autoren nennen hierfür mehrere Gründe. Verdampfungsenthalpie sowie Viskosität und Oberflächenspannung von 1-Decanol sind erhöht, was in der Gasphase zu lokal verringerten Temperaturen und verlangsamer Gemischaufbereitung führt. Die Rußbildungszone wird kaum erreicht und der gebildete Ruß durch kraftstoffgebundenen Sauerstoff oxidiert. Durch den erhöhten Sauerstoffgehalt unterscheiden sich die verschiedenen C-H-Bindungsstärken von oxygenierten Moleküle in biogenen Brennstoff von denen der reinen Kohlenwasserstoffe in Petrodieselmotoren, was ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten zur Folge hat (Kohse-Höinghaus et al., 2010).

Über die kraftstoffseitige Verringerung der Rußemission können Motoranpassungen hinsichtlich einer Reduzierung der Stickoxidemissionen durchgeführt werden, so dass eine simultane Verringerung beider Schadstoffe möglich ist (Cheng et al., 2002). Miyamoto et al. (1998) berichten, dass neben der Verbesserung von Ruß- und NO<sub>x</sub>-Emissionen auch eine Verringerung der Rauch- und THC-Emissionen möglich ist. Nach McCormick et al.

(2001) sind zur Verringerung von Ruß- und NO<sub>x</sub>-Emissionen beim Einsatz von Biodieseln jedoch Anforderungen der Dichte und der Cetanzahl zu beachten.

### **3.5.6.1 Exkurs: Untersuchungen und Simulationen der Verbrennungsvorgänge sauerstoffhaltiger Kraftstoffe**

Im Folgenden sind Untersuchungen zusammengefasst, die sich mit dem Einfluss der molekularen Kraftstoffstruktur sauerstoffhaltiger Komponenten auf die Rußbildung beschäftigen. Darüber hinaus wird eine Übersicht zu Modellrechnungen relevanter Verbrennungsvorgängen gegeben.

Numerische Simulationen und Tests an einem Einzylindermotor von Mueller et al. (2003) zeigen, dass die Wahl eines geeigneten Kraftstoffadditivs Ruß effektiv verringern kann. Der Molekülstruktur kommt eine zentrale Bedeutung zu, wie die Berechnungen für den Ester Dibutylmaleat (DBM) und Tripropylenglykolmethylether (TPGME) zeigen. Bei Verwendung von DBM können über 30 % des gebundenen Sauerstoffs wegen direkter CO<sub>2</sub>-Bildung durch Decarboxylierung des Esters nicht am Oxidationsprozess teilnehmen, außerdem wird über die vorhandene Doppelbindung die Acetylenbildung begünstigt. Dagegen kann durch Kombination von TPGME und dem geringer wirksamen Effekt eines verbesserten Sauerstoffeintrags in den Zylinder durch eine Absenkung der Gastemperatur bei einem Sauerstoffverhältnis ab ca. 40 % von einer rußfreien Verbrennung ausgegangen werden. Dabei ist zu beachten, dass die Autoren das Sauerstoffverhältnis als Quotient aus dem zur Verfügung stehenden und dem für eine stöchiometrische Verbrennung benötigten Sauerstoff definierten und Sauerstoff in „festen“ Verbindungen nicht berücksichtigt wurde.

Untersuchungen von Buchholz et al. (2004) verdeutlichen den Zusammenhang der Molekülstruktur von DBM mit der Fähigkeit der Rußverringerng. <sup>14</sup>C-Untersuchungen an drei verschiedenen Positionen (Abbildung 3-26) ergeben, dass das 1,4-Maleat-Kohlenstoffatom (\*) weder in der emittierten Partikelmasse, noch in Ablagerungen im Zylinder nachweisbar ist. Die C=O-Doppelbindung wird daher während der Verbrennung nicht gespalten. Das 2,3-Maleat-Kohlenstoffatom (#) hat eine größere Tendenz zur Bildung von Ablagerungen, es ist an der Partikelmassebildung jedoch nur durchschnittlich beteiligt. Der 1-Butyl-Kohlenstoff (+) bindet relativ schwach an den Sauerstoff der Butylestergruppe, was zu einer direkten Produktion von CO<sub>2</sub> und der geringen Effektivität von DBM hinsichtlich einer PM-Verringerung führt. Für eine effektive Rußverringerng wird von den Autoren daher eine Verteilung der Sauerstoffatome in der molekularen Struktur unter Vermeidung von Estern vorgeschlagen (Szybist et al., 2007a). Auch Sison et al. (2007) unterstreichen, dass

der gleiche Sauerstoffgehalt im Kraftstoff zu unterschiedlich starker Rußbildung führen kann.

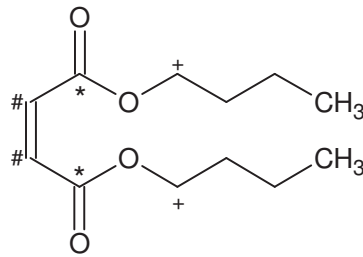


Abbildung 3-26: Molekulare Struktur und Nomenklatur der Kohlenstoffpositionen von DBM (Buchholz et al., 2004). \* = 1,4-Maleat-Kohlenstoff, # = 2,3-Maleat-Kohlenstoff, + = 1-Butyl-Kohlenstoff

Im Gegensatz dazu kommen Cheng et al. (2002) bei Tests von vier sauerstoffhaltigen Additiven zu dem Ergebnis, dass die gemessene Partikelmasse weniger von der chemischen Struktur (z.B. dem Anteil an C-C-Bindungen) als vielmehr vom Sauerstoffgehalt abhängt. Die Autoren untersuchten mit Dimethoxymethan, Diethylether, einer Mischung aus Monoglyme (= Ethylenglykoldimethylether) und Diglyme (= Diglykoldimethylether) sowie Ethanol die Auswirkungen relativ kurzkettiger Moleküle, was eine mögliche Erklärung zu den gegenteiligen Ergebnissen von Mueller et al. (2003) darstellt. Als Grund für die verringerte Produktion von Rußvorläufersubstanzen werden bei Cheng et al. (2002) veränderte Reaktionswege zur Bildung von Pyrolyse- und Abbauprodukten sowie höhere Radikalkonzentrationen angegeben, die eine verbesserte Rußoxidation durch Sauerstoffanlagerung bewirken. Das Wachstum des aromatischen Ringsystems wird durch hohe OH-Radikalkonzentrationen insbesondere bei Einsatz von Ethanol gehemmt. Zusätzlich durchgeführte  $^{14}\text{C}$ -Isotopenmarkierungsexperimente zeigen, dass der Kohlenstoff aus Ethanol im Vergleich zu Kohlenstoff aus dem (Petro-) Dieselmotorkraftstoff mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 50 % an der Rußbildung beteiligt ist, obwohl Ethanol in Vorversuchen als Reinkraftstoff keine Partikelmasse produzierte (Buchholz et al., 2002). Bei der parallel durchgeführten numerischen Modellierung der Anlagerung von sauerstoffhaltigen Additiven bei der Rußbildung weisen Cheng et al. (2002) auf die Schlüsselrolle der Reaktionsprodukte der fetten vorgemischten Flamme hin. *n*-Heptan wird bevorzugt unter  $\beta$ -Spaltung und der Bildung von kleinen Kohlenwasserstoffen abgebaut, die leicht zu Rußvorläufern führen. Dagegen kann Dimethoxymethan ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) durch das Fehlen von C-C-Bindungen Rußvorläufer nur über längere Reaktionswege bilden. Dies gilt nach den Berechnungen der Autoren auch für Ethanol, da die C-O-Bindung stärker als die C-C-Bindung ist.

Zu gleichen Ergebnissen hinsichtlich einer ungünstigen Beteiligung von C-C-Bindungen kommen Ogawa et al. (2003) nach Berechnungen mit 0-dimensionaler Simulation. Im Vergleich zu Ethanol wurde für Dimethylether (DME) eine geringere PAK-Bildung berechnet, dessen Einsatz jedoch nach Cheng et al. (2002) mit Modifikationen an den Kraftstoffleitungen verbunden ist und wohl daher von den Autoren nicht eingesetzt wurde.

Schönborn et al. (2007) arbeiteten Unterschiede für Strukturisomere von  $C_{10}H_{22}O$  (Ether und Alkohole) heraus und konnten geringere Partikelmasse- und  $NO_x$ -Emissionen für alle oxygenierten Kraftstoffe nachweisen. Es traten strukturabhängige Unterschiede auf. So führten sekundäre Alkohole zu höheren PM-Emissionen als primäre und Alkohole produzierten im Durchschnitt mehr Ruß bei höheren Lasten als Ether.

Wang et al. (2009) nennen fünf Parameter für die Reduzierung der Partikelmasseemissionen durch sauerstoffhaltige Kraftstoffblends. Neben einem hohen Sauerstoffgehalt sind dies eine hohe Cetanzahl, ein geringer Schwefel- und Aromatengehalt sowie eine angepasste Viskosität.

Das Verbrennungsverhalten von Biodiesel kann durch Modellsubstanzen (Surrogate) angenähert werden, die in der Regel deutlich kurzkettiger sind als in der Realität. Der Grund für die Wahl kleinerer Ester liegt in der Zahl der zu betrachtenden Substanzen und Reaktionen. Diese nimmt mit steigender Kettenlänge zu. So wurden bereits für die Simulation der Oxidation von Methyldecanoat 3012 Moleküle und 8820 Reaktionen berücksichtigt (Herbinet et al., 2008). Zwar ist die Simulation der Verbrennung kurzkettiger Substanzen wegen ihrer niedrigeren Reaktivität aufgrund des verlängerten Zündverzugs nicht unbedingt praxisrelevant, ermöglicht aber das schrittweise Verständnis der Verbrennung größerer Ester (Kohse-Höinghaus et al., 2010; Hakka et al., 2009).

Beim Vergleich des gesättigten Esters Methylbutanoat mit dem ungesättigten Ester Methyl (*E*)-2-butenat in laminaren (nicht vorgemischten) Diffusionsflammen wurde festgestellt, dass der ungesättigte Ester größere Mengen an Rußvorläufersubstanzen bildet als der gesättigte (Gail et al., 2008). Doppelbindungsisomere besitzen unterschiedliche Reaktivitäten, wie Untersuchungen mit Methyl-9-decenoat und Methyl-5-decenoat beweisen. Hierbei zeigte das 9-Isomer mit der Doppelbindung am Ende des Alkylrestes eine höhere Reaktivität, da die zentrale Lage der Doppelbindung im 5-Isomer Isomerisierungen im Verlauf der Oxidation erschwert (Herbinet et al., 2010).

Westbrook et al. (2009) berichten von der Möglichkeit, Surrogate bei der Simulation aus langen *n*-Alkanen (z.B. *n*-Decan) und kurzkettigen Methylestern wie Methylbutanoat zusammenzusetzen, um einerseits das Zündverhalten (Alkane) und andererseits die bereits

bei relativ niedriger Temperatur eintretende Bildung von CO und CO<sub>2</sub> (Ester) abzubilden. Die direkte CO<sub>2</sub>-Bildung wirkt sich dabei tendenziell negativ aus, da der Sauerstoff an der Rußoxidation nicht mehr beteiligt ist und weniger Kohlenstoff von der Bildung von Rußvorläufersubstanzen ferngehalten werden kann als bei der Bildung von CO (Szybist et al., 2007b). Als Intermediate werden bei der Esterverbrennung CH<sub>3</sub>OCO-Radikale gebildet, die sich unter Bildung von CH<sub>3</sub>-Radikale und CO<sub>2</sub> zersetzen (Kohse-Höinghaus et al., 2010).

Umgekehrt betonen Wang et al. (2011) die frühe CO<sub>2</sub>-Bildung positiv, weil der so gebundene Kohlenstoff nicht zur Rußbildung zur Verfügung steht. Außerdem weisen die Autoren darauf hin, dass die Estergruppe z.B. in Methylbutanoat die Gesamtreaktivität verringert, der relative Effekt aber mit steigender Kettenlänge abnimmt.

Dagaut et al. (2007) berichten für die Oxidation von RME von guten Übereinstimmungen der Reaktionskinetik mit *n*-Hexadecan (Cetan), wobei diese Vereinfachung Doppelbindungen nicht berücksichtigt.

Naik et al. (2011) simulierten bereits die Verbrennung von Methylstearat und Methyloleat und erhielten dabei eine geringfügig erhöhte Reaktivität für Methylstearat. Die Doppelbindung in C18:1 behindert die Ausbildung von sechs- und siebengliedrigen Übergangszuständen bei niedrigen Temperaturen, die für C18:0 bedeutend beitragen. Der Effekt ist umso größer, je weiter die Doppelbindung im Zentrum der aliphatischen Kette angeordnet ist (Zhang et al., 2009).

Ein wichtiger Parameter für die Simulation und Charakterisierung verschiedener Kraftstoffe ist die Wärmefreisetzung bei der Niedertemperaturverbrennung, die erst in den letzten Jahren verstärkt berücksichtigt wurde. Sie ist oft durch andere thermodynamische Effekte wie die Verdampfung des Kraftstoffs überdeckt, scheint aber bei modernen Konzepten wie HCCI oder teilhomogenen Niedertemperaturbrennverfahren eine Schlüsselrolle einzunehmen (Szybist et al., 2007a; Pischinger et al., 2010). Einen Überblick zur idealisierten Wärmefreisetzung bei der Niedertemperaturverbrennung in Abhängigkeit vom Kurbelwinkel gibt Abbildung 3-27.

Danach führt die Reaktion eines brennbaren Kraftstoffgemischs in einer ersten Zündung zunächst zu einer leichten Temperaturerhöhung, was im Abbruch von Kettenverzweigungsreaktionen resultiert. Nach Überwindung des NTC-Bereichs findet in einer zweiten Zündung die Hochtemperaturverbrennung mit der Hauptwärmefreisetzung statt. Pischinger et al. (2010) beschreiben bei der Übertragung der idealisierten Niedertemperaturverbrennung auf den Motorbetrieb die Möglichkeit, durch höhere AGR-Raten und daraus folgende

verringerte Verbrennungstemperaturen eine Verschiebung in den Niedertemperaturbereich zu erreichen.

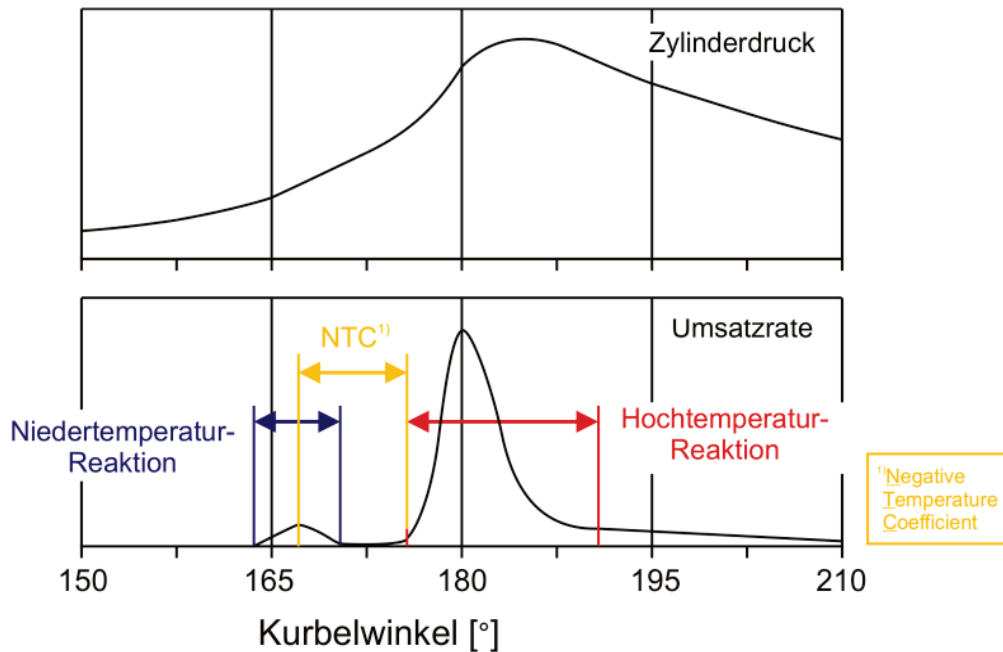


Abbildung 3-27: Idealisierte Wärmefreisetzung bei der Niedertemperaturverbrennung (Pischinger et al., 2010)

Wesentliche Oxidationsschritte von Niedertemperaturreaktionen sind in Abbildung 3-28 verdeutlicht. Sie sind in dieser Form für alle Kohlenwasserstoffe gültig (Herbinet et al., 2008). Der relevante Temperaturbereich wird je nach System unterschiedlich definiert. Bei Herbinet et al. (2011) sind 750 K angegeben, während der Hochtemperaturbereich ab 800 K beginnt.

Nach anfänglicher Radikalbildung und Oxidation mit  $O_2$  wird zunächst ein Peroxyalkylester-Radikal ( $RO_2$ ) gebildet. Diese Reaktion ist nach Szybist et al. (2007a) von zentraler Bedeutung, da sie zu einem bestimmten Zeitpunkt durch Wärmefreisetzung und Kompression nicht mehr begünstigt ist und damit die Niedertemperaturverbrennung beendet.

Das entstandene  $RO_2$ -Radikal isomerisiert zum Hydroperoxyradikal ( $ROOH$ ). Dieses kann Olefine, zyklische Ether oder durch eine weitere Bindung von  $O_2$  Ketohydroperoxide und Hydroxylradikale über eine Isomerisierung bilden. In der Folge reagieren Ketohydroperoxyde unter Bildung von Carbonyl- und Hydroxylradikalen, so dass aus einem Molekül zwei Radikale entstehen, was die Kettenverzweigung im Niedertemperaturbereich einleitet (Zhang et al., 2009). Ebenfalls im Niedertemperaturbereich findet die Decarboxylierung an der Estergruppe statt. Die anderweitige Bildung von  $CO_2$  aus  $CO$  ist bei diesen Bedingungen durch die vorhandenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen nicht möglich (Yetter und



Dryer, 1992; Szybist et al., 2007b). Das gänzliche Fehlen der Niedertemperaturphase bei der Verbrennungssimulation von kurzkettigen Moleküle wie Methylbutanoat ist ein Grund, weshalb diese für die Simulation der Verbrennung von Biodiesel nicht gut geeignet sind (Lai et al., 2011).

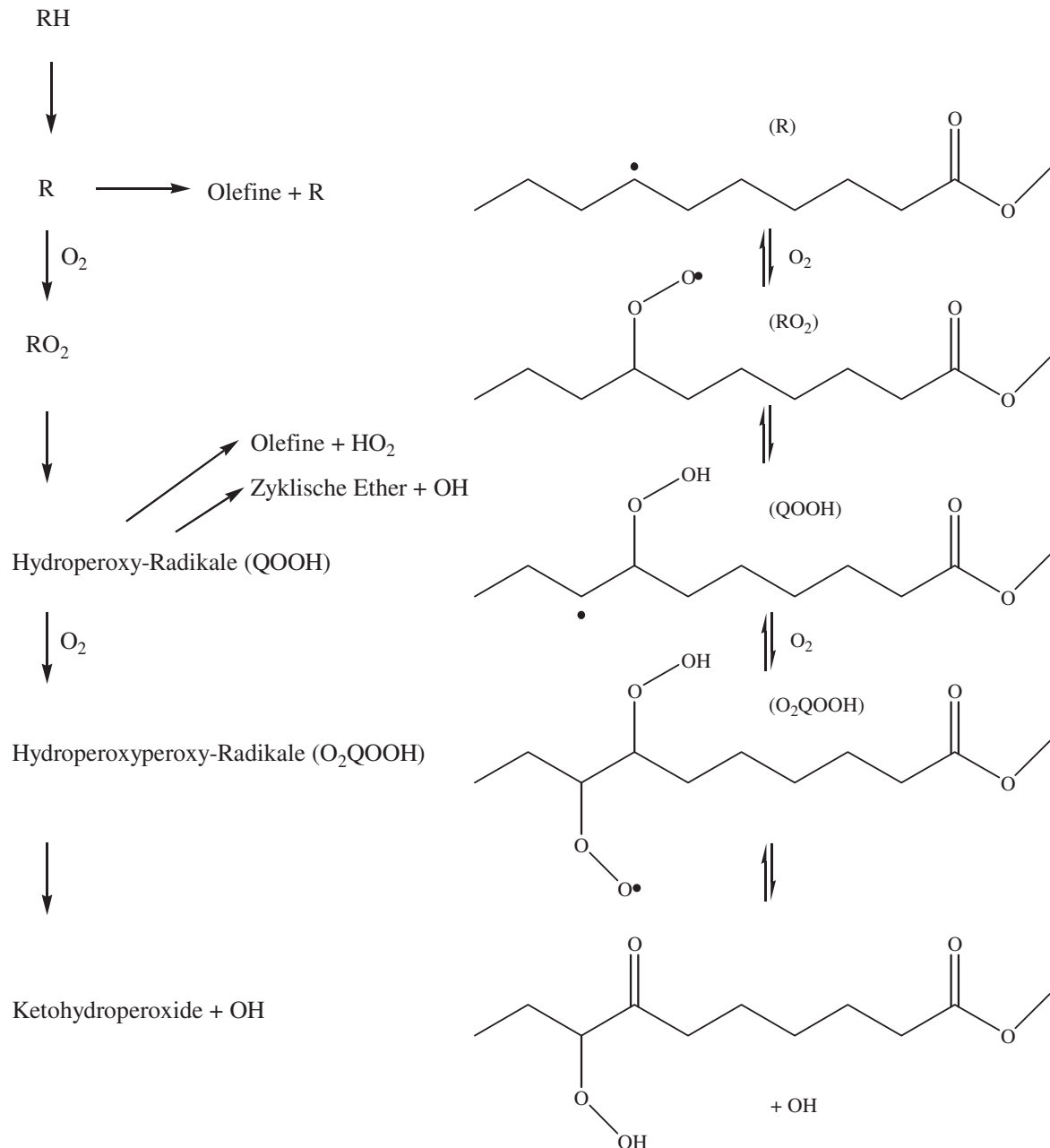


Abbildung 3-28: Wesentliche Oxidationsreaktionen des Methyldecanoat-Mechanismus (nach Herbinet et al., 2008)

Die erhöhte Reaktivität von Ethylestern im Vergleich zu Methylestern im Niedertemperaturbereich kann zum einen über die zusätzlichen sekundären C-H-Bindungen erklärt werden, die Wasserstoffverschiebungen innerhalb des Moleküls und die Ausbildung von sie-

bengliedrigen Übergangszuständen begünstigen. Dies führt zu höheren Oxidationsraten. Zum anderen können unimolekulare Eliminierungen über sechsgliedrige Übergangszustände unter Beteiligung des Ethylrestes generiert werden (Abbildung 3-29), die eine geringe Aktivierungsenergie besitzen (Zhang et al., 2009; Kohse-Höinghaus et al., 2010; Lai et al., 2011).

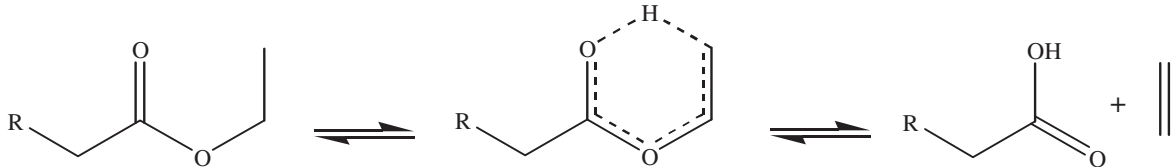


Abbildung 3-29: Unimolekulare Eliminierung eines Fettsäureethylester über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (Zhang et al., 2009)

Eine höhere Doppelbindungsanzahl wie z.B. bei C18:3 wird mit einer Verringerung der Reaktivität vorhergesagt. Die Niedertemperaturchemie von Esterflammen wird daher von der Präsenz und der Position von Doppelbindungen beeinflusst, während bei höheren Temperaturen andere Reaktionsmechanismen ablaufen (Kohse-Höinghaus et al., 2010).

An die Niedertemperaturverbrennung schließt sich der Bereich mit negativem Temperaturkoeffizienten (NTC-Bereich) an, der die Abnahme der Reaktivität eines Kraftstoffs bzw. Verlangsamung der Zündung mit steigender Temperatur beschreibt. Ab einer systemabhängigen Temperatur bewirkt die Spaltung von Wasserstoffperoxid in zwei OH-Radikale den raschen Abbau verbleibender Kraftstoffmoleküle und die Reaktivität steigt wieder an (Curran et al., 1998; Lai et al., 2011). Ein weiterer Grund sind Kettenverzweigungsreaktionen, die bei höheren Temperaturen auftreten und die Zahl der reaktiven Substanzen erhöhen (Kohse-Höinghaus et al., 2010). Damit können an bestimmten Zeitpunkten der Reaktion unimolekulare Abbauwege, die meist Kettenfortpflanzungen ergeben, mit der Addition von O<sub>2</sub>, die verstärkt zu Kettenverzweigungen führt, in Konkurrenz stehen (Fisher et al., 2000).

Im nachfolgenden Hochtemperaturbereich nimmt der Kraftstoffeinfluss auf die Verbrennungskinetik ab. Nach Saxena et al. (2007) kann die Verbrennung von Alkanen und weiteren Kraftstoffen oberhalb von 1000 K auf drei Reaktionen beschränkt werden (Gleichungen (3.14) bis (3.16) mit M als Molekül/Stoßpartner), wobei nur noch die erste Gleichung von der Kraftstoffzusammensetzung abhängig ist.



### 3.5.7 Aromatengehalt

Petrodieselkraftstoff enthält naturbedingt aromatische Verbindungen mit einer durchschnittlichen Kohlenstoffanzahl von 12 (Farrell et al., 2007). Da Dieselkraftstoff nach DIN EN 590 bis zum 11 Massenprozent polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten darf, klingt es nach einfachen Überlegungen zunächst plausibel, Kraftstoffen mit hohem Aromatengehalt auch ein hohes Potenzial zur Bildung von PAK und Partikelmasse zuzuordnen. In der Tat geht die Verringerung des Aromatengehalts im Kraftstoff insbesondere mit einer verringerten Bildung von niedermolekularen PAK einher (HEI, 2002). Jones et al. (2004) vermuten, dass die PAK-Bildung von aromatenhaltigen Kraftstoffen bei höherem Luft-Kraftstoff-Verhältnis als für aromatenfreie Kraftstoffe erfolgen kann, weil Aromaten als Vorläufer für größere Moleküle und zur Nukleation von Ruß dienen.

Die Auswirkungen des Aromatengehalts im Kraftstoff im realen dieselmotorischen Betrieb sind jedoch häufig widersprüchlich. Ein Grund hierfür liegt in der praktischen Schwierigkeit, bei der Änderung des Aromatengehalts Parameter wie die Cetanzahl, Dichte und Volatilität konstant zu halten (Ladommatos et al., 1997), wobei sich insbesondere für die beiden erstgenannten Parameter eine starke Korrelation mit dem Einfluss des Aromatengehalts ergibt. Nach Hochhauer (2009) ist die Aromatenstruktur (z.B. Ringanzahl, Seitenketten) mindestens ebenso entscheidend wie der Gesamtaromatengehalt. Außerdem besteht eine deutliche Abhängigkeit vom Testmotor, wie unterschiedliche Ergebnisse gleicher Autoren zeigen (Tree und Svensson, 2007).

Aromatische Verbindungen besitzen eine geringe Cetanzahl, die jedoch mit wachsender Länge von *n*-Alkylseitenketten ansteigt (Knothe, 2005). Dagegen berichten Mi et al. (2000) insgesamt von positiven Einflüssen von Aromaten auf die Cetanzahl, so dass der Aromatengehalt in gewissem Umfang erwünscht ist. Die Autoren ziehen aus Untersuchungen an einem Nutzfahrzeugmotor den Schluss, dass der Gehalt an Mehrringaromaten stärker mit den resultierenden PAK-Emissionen korreliert als der Gesamtaromatengehalt. Mono- und Diaromatengehalten scheinen nach Mitchell et al. (1994) die PAK-Emissionen nicht zu beeinflussen.

Von Borstel (1997) und von Borstel et al. (1999) wiesen bei der Untersuchung von DK mit verschiedenen Aromatengehalten eine deutliche Abhängigkeit der PAK-Emissionen vom PAK-Gehalt nach. Mit Ausnahme von Fluoranthen waren diese auf unverbrannte Kraftstoffanteile zurückzuführen. Auch Mitchell et al. (1994) fanden eine starke Korrelation zwischen dem Gehalt polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Kraftstoff und den PAK-Emissionen.

Mikkonen et al. (1997) berichten einen Anstieg der PAK-Emission und der Mutagenität im Ames-Test mit steigendem Tri-Aromatengehalt. Hinsichtlich der Gesundheitswirkungen weist auch Wachter (2007) darauf hin, dass insbesondere der Mehringaramatengehalt die Bildung erbgutverändernder Substanzen beeinflusst.

McCormick et al. (2003) setzten Kraftstoffe mit verringertem PAK-Gehalt erfolgreich zur Verringerung der NO<sub>x</sub>-Emissionen ein. Eckerle et al. (2008) deuten diesen Effekt durch die geringeren Temperaturen, die durch die Verbrennung von Kraftstoffen mit niedrigerem Aromatenanteil generiert werden. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Bartle et al. (2010), die zwischen der Bildung von Rußvorläufersubstanzen aus Kraftstoffbestandteilen durch Syntheseprozesse und unverbrannten, an Ruß adsorbierten PAK unterschieden.

Frølund und Schramm (1997) untersuchten den üblichen PAK-Transport im Dieselmotor nach Zugabe von definierten Pyrenkonzentrationen zu PAK-freiem Schmieröl und synthetischem Kraftstoff. Die Auswertung der Wiederfindungsrate ergab unverbrannte PAK aus dem Kraftstoff als Hauptemissionsquelle. Barbella et al. (1990) geben die gleichen Tendenzen an und weisen darauf hin, dass eine pyrolytische Bildung nicht beobachtet werden konnte. Zu anderen Ergebnissen kamen Rhead und Hardy (2003), die den Ursprung der Emissionen von Naphthalin, Fluoren, Fluoranthen und Pyren mit <sup>14</sup>C-Isotopenexperimenten an einem Vierzylindermotor bei unterschiedlichen Drehzahl- und Lastverhältnissen untersuchten. Unterschieden wurde zwischen der fehlenden Umsetzung der markierten Substanz sowie einer Neubildung via Pyrosynthese. Mit Ausnahme von Naphthalin bei einigen Betriebspunkten lagen die Wiederfindungsraten unter 2 %. In den meisten Fällen überwog der Anteil der Pyrosynthese. Hierfür wurde bei Naphthalin ein Maximalwert im hohen Drehzahl- und Lastbereich mit knapp 5 % bestimmt. Die Autoren ermittelten eine gute Korrelation des nicht umgesetzten Anteils mit dem LUMO-Energieniveau des PAK. Dabei handelt es sich um das energetisch geringste unbesetzte Orbital nach der Hückel-Theorie (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital). Daraus ließ sich ableiten, dass der nach Verbrennung übrig gebliebene PAK-Anteil von der Reaktionsgeschwindigkeit (Kinetik) und weniger von der thermischen Stabilität abhängt.

Dobbins et al. (2006) gehen davon aus, dass PAK bis zu einer Molmasse von 206 g/mol hauptsächlich aus dem Kraftstoff stammen, während PAK mit einer Molmasse größer/gleich 228 g/mol eher pyrogenen Ursprungs sind.

Ladommatos et al. (1996b) konnten Unterschiede des Rußverhaltens in laminaren Diffusionsflammen anhand der molekularen Struktur der eingesetzten Kohlenwasserstoffe herausarbeiten. Dabei kam der (polyzyklischen) Ringstruktur die größte Bedeutung zu, wobei

auch der Ringumfang (Anzahl der involvierten C-Atome), die Länge der Hauptkette sowie die Zahl, Position und Länge von Seitenketten die Rußtendenz beeinflussten.

In einer nachfolgenden Arbeit untersuchten Ladamatos et al. (1997) verschiedene Mischungen aus Alkanen, Alkoholen und aromatischen Verbindungen bzw. Dieselkraftstoffblends in laminaren Diffusionsflammen und verglichen die Ergebnisse mit Mischungen von Alkanen und aromatischen Verbindungen in einem Einzylinder-Dieselmotor. Die Autoren verdeutlichen, dass Untersuchungen an laminaren Diffusionsflammen nicht zwangsläufig auf die Verhältnisse im Dieselmotor zu übertragen sind. Während die Flammenexperimente einen sensitiven Anstieg der Rußtendenz mit erhöhtem Aromatengehalt bis zu einer Sättigungsgrenze ergaben, waren die Partikelemissionen nach Korrektur des Zündverzugs unabhängig vom Aromatengehalt des Kraftstoffs. Der Zündverzug selbst korrelierte jedoch mit dem Aromatengehalt des Kraftstoffs Toluol in *n*-Heptan.

Tree und Svensson (2007) weisen darauf hin, dass bei Untersuchungen, die einen direkten Zusammenhang zwischen Aromatengehalt und Rußbildung nahe legen, die Cetanzahl oder den Zündverzug nicht konstant gehalten wurden. Außerdem kann eine Erhöhung der Rußbildung durch erhöhte Aromatenanteile auch durch eine Erhöhung des C/H-Verhältnisses erklärt werden. Svensson et al. (2005) untersuchten die Verbrennung von Toluol, *n*-Heptan und *n*-Undecan jeweils in Dimethoxymethan als rußfreiem Kraftstoff in einem Verbrennungsgefäß unter dieseltypischen Bedingungen. Sie konnten durch Konstanz anderer Variablen nachweisen, dass unabhängig von der Kraftstoffstruktur die Rußbildung bei einem C/H-Verhältnis von 0,41 einsetzte und bei höherem Verhältnis mit unterschiedlicher Steigung linear zunahm. Aufgrund des höheren C/H-Verhältnisses begann die Rußbildung bei geringeren Toluolanteilen, woraus sich die höhere Rußbildungstendenz von Aromaten wie Toluol ableiten lässt. Andere Parameter wie z.B. das C/O-Verhältnis zeigten zwar ähnliche Tendenzen, korrelierten jedoch nicht mit dem Beginn der Rußbildung.

Aus der Tatsache, dass selbst bei der dieselmotorischen Verbrennung unter Verwendung von (nahezu) aromatenfreien synthetischen Kraftstoffen die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet wird (Johansen et al., 1997; Havey et al., 2006), kann die PAK-Bildung kraftstoffseitig nicht vollständig unterdrückt werden. Untersuchungen von synthetischen Kraftstoffen mit unterschiedlichem Aromatengehalt zeigten darüber hinaus keine wesentlichen Unterschiede in der PAK-Bildung (Borrás et al., 2009). Falls die PAK-Emissionen, wie einige Studien zeigen, nicht vom PAK-Gehalt des Kraftstoffs abhängen, scheint es nach Rhead und Hardy (2003) wenig Erfolg versprechend, Kraftstoffhersteller

zu einer diesbezüglichen Verringerung zu zwingen, zumal Kraftstoffe mit gutem Emissionsminderungspotenzial zur Verfügung stehen (Borrás et al., 2009).

Manche Autoren erklären die PAK-Emissionen von aromatenarmen biogenen Kraftstoffen durch die PAK-Belastung des Schmieröls, ohne jedoch weiterführende Untersuchungen anzugeben (Sharp et al., 2000). Jones et al. (2004) weisen darauf hin, dass der Fokus nicht nur auf die aromatische Kraftstoffzusammensetzung gerichtet werden sollte, sondern das Oxidationsvermögen während der Verbrennung entscheidend für die Konzentration oxidiert und unoxidiert Substanzen ist.

Insgesamt verdeutlichen die Untersuchungen, dass der Einfluss des Aromatengehalts im Kraftstoff auf die PAK-Emissionen bisher nicht eindeutig geklärt ist und stets unter Berücksichtigung anderer Kraftstoffeigenschaften wie Dichte und Cetanzahl sowie der Verbrennungsbedingungen erfolgen muss.

### **3.5.8 Gehalt an Schwefel und Phosphor**

Schwefelkomponenten werden in der dieselmotorischen Verbrennung meist zu Schwefeldioxid umgesetzt, das in Anteilen von 1-2 % zu Schwefeltrioxid oder Schwefelsäure weiterreagiert. Aus Anlagerungen mit Wassermolekülen oder durch Lösung in Wasser entstandene Schwefelsäuretröpfchen können als Nukleationspartikel für Partikelbildung und Partikelwachstum zur Verfügung stehen (vgl. Kapitel 3.2.3; Hochhauser, 2009).

Der Einfluss des Schwefelgehalts auf die (PAK-)Emissionen wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Eine Einschätzung bei Variation des Schwefelgehalts wird durch die Beeinflussung anderer Parameter wie der Schmierfähigkeit erschwert. Anscheinend hat ein steigender Schwefelgehalt im Gegensatz zu anderen Kraftstoffeigenschaften vorrangig nur eine Erhöhung der Partikelmasse zur Folge, kann aber bei DPF-Systemen einen höheren Kraftstoffbedarf durch einen Anstieg des Katalysatorrückdrucks bewirken (Hochhauser, 2009). Neben der Partikelmasse an sich wird auch die Partikelgröße durch Adsorption oxidiert Schwefelkomponenten an Rußpartikel beeinflusst (Tree und Svensson, 2007).

Vaaraslahti et al. (2005) fanden eine Korrelation des Schwefelgehalts von ULSD-Kraftstoff und Schmieröl mit der Bildung von Nanopartikeln im hohen Lastbereich bei Verwendung eines kontinuierlich regenerierenden Dieseluß-Partikelfilters. Sie schlossen daraus, dass unter den gewählten Bedingungen Nukleationspartikel hauptsächlich aus Schwefelkomponenten gebildet werden. Bei Kraftstoffen mit sehr niedrigen Schwefelgehalten kann daher der Schwefelgehalt im Schmieröl dominieren. Nukleationspartikel traten auch bei Messungen ohne kontinuierlich regenerierenden DPF auf, waren in diesem

Fall allerdings nicht mit dem Schwefelgehalt des Schmieröls korreliert, sondern auf langkettige Kohlenwasserstoffe zurückzuführen.

Opris et al. (1993) berichten ebenfalls von einer Verringerung der Nanopartikelemissionen bei der Absenkung des Schwefelgehalts. Ristovski et al. (2006) untersuchten DK mit 500 ppm und 50 ppm Schwefel und fanden bei gleichen Ergebnisse besonders deutliche Unterschiede im hohen Lastbereich. Hochhauser (2009) berichtet, dass die PM-Emissionen im ESC-Test, in dem relativ hohe Temperaturen erreicht werden, sensitiver vom Schwefelgehalt abhängen. Der Einfluss von Schwefel auf die Partikelanzahl war bei Motoren mit DPF höher zu bewerten, insbesondere für die Partikelanzahlverteilung unter 30 nm. Außerdem zeigten NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren eine höhere Sensitivität gegenüber unterschiedlichen Schwefelgehalten als Harnstoff-SCR-Systeme.

Matzke et al. (2009) stellten nach der Entschwefelung und anschließender Zugabe schwefelhaltiger Modellsubstanzen fest, dass die Entschwefelung nicht der Hauptgrund für die verringerte Schmierfähigkeit von ULSD ist. Wahrscheinlicher ist als Grund die gleichzeitige Entfernung stickstoffhaltiger (aromatischer) Verbindungen anzunehmen. Parallel durchgeführte Versuche unter Zugabe aromatischer Stickstoffkomponenten wie 8-Hydroxychinolin zeigten, dass bereits geringe Konzentrationen von 20 ppm (auf Stickstoff bezogen) die Schmierfähigkeit verbessern. Durch Zusatz von 1-2 % Biodiesel kann die Schmierfähigkeit von LSD erreicht werden (Knothe, 2005).

Lim et al. (2005) berichten von einer Verringerung der PAK-Emission um  $91 \pm 6 \%$  bei Verringerung des Schwefelgehalts im Kraftstoff von unter 500 ppm auf unter 50 ppm. Büniger et al. (2006) weisen auf eine Korrelation zwischen verringertem Schwefelgehalt und geringerer Mutagenität hin. Dagegen ermittelten Opris et al. (1993) in zwei stationären Betriebspunkten zum Teil signifikant erhöhte PAK-Emissionen und eine höhere mutagene Aktivität bei geringerem Schwefelgehalt.

Der erhöhte Gehalt an Phosphor hat einen negativen signifikanten Einfluss auf limitierte und nicht limitierte Emissionen, da die Aktivität von katalytisch wirkenden Systemen herabgesetzt wird (Krahl et al., 2006; Krahl et al., 2007b; Wichmann, 2009). Krahl et al. (2006) schlagen daher die Verwendung von Biodiesel mit einem Phosphorgehalt von deutlich unter 10 ppm vor.

### **3.5.9 Thermische Stabilität und Verbrennung biogener Kraftstoffe**

Neben der Oxidationsstabilität (Kapitel 3.5.2) ist die thermische Stabilität ein wichtiger Parameter für die Bewertung von Kraftstoffen. So sind oxidative und thermische Polymerisationen von Pflanzenölen für die Bildung von Ablagerungen an Injektoren verantwortlich,

da die Polymere unter den gegebenen Betriebsbedingungen nicht mehr verdampfen (Srivastava und Prasad, 2000; Ziejewski et al., 1991). Als dritter Stabilitätsparameter kann die Lagerungsstabilität angegeben werden, auf die ebenfalls in Kapitel 3.5.2 eingegangen wird. Die folgende Diskussion der thermischen Stabilität von Pflanzenölen und deren Estern erfolgt mit dem Fokus auf der Bildung von aromatischen Ringssystemen. Im Zentrum steht die Frage, wie und über welchen Mechanismus die Ringbildung bei der thermischen Belastung/Verbrennung von biogenen Kraftstoffen erfolgen kann und welche Kraftstoffeigenschaften die Ringbildung begünstigen.

Der PAK-Gehalt in Pflanzenölen variiert je nach Herstellungsbedingung. Neutralisation und Desodorierung können den PAK-Gehalt deutlich verringern (Teixeira et al., 2007; Moret und Conte, 2000). Beim Trocknungsprozess und einer Volumenreduzierung vor der Lagerung können Pflanzenöle in den Kontakt mit Abgasen gelangen (Moret et al., 2000). Die Autoren wiesen für Traubenkernöl nach Trocknungsprozess einen Gehalt von 20 ppb nach. Bei der Hitzebleichung von Palmöl bei Temperaturen bis 270 °C wurde eine Bildung von PAK nicht beobachtet, gleiches galt für die Bildung zyklischer Kohlenwasserstoffe als Zersetzungsprodukte von Carotinoiden (DGF, 1992). Bei nativen Ölen, insbesondere Olivenöl, fanden Speer und Montag (1988) PAK-Summenkonzentrationen bis 110 ppb, die sich ebenfalls aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen ergaben, Teixeira et al. (2007) berichten bei kommerziell erhältlichem Olivenöl von 26 ppm. Die DGF (2001) weist darauf hin, dass sich eine PAK-Belastung von Fetten und Ölen insbesondere durch die Trocknung mit Rauchgasen ergibt. Die PAK können bei der Verwendung von Altspeiseölen in den Biodiesel übergehen.

Das Siedeverhalten von Pflanzenölen und Biodiesel unterscheidet sich von DK aufgrund des gänzlich anderen molekularen Aufbaus. Pflanzenöle und Biodiesel besitzen eine geringe Flüchtigkeit, können durch das Erhitzen jedoch verdampfbare brennbare Substanzen bilden (Ziejewski et al., 1991). Die im Gegenzug beobachtete Polymerbildung ungesättigter Fettsäuren bei erhöhten Temperaturen ist ein seit langem bekannter und untersuchter Prozess. Grund hierfür sind unter anderem frühe Berichte über Gesundheitsgefahren beim Verzehr erhitzter Fette. Diese Untersuchungen sind jedoch umstritten, da Fütterungsexperimente nach starker Erhitzung zwar eine Tumorwirkung aufzeigten, die Ergebnisse aber weder reproduzierbar noch unter realistischen Bedingungen erhalten wurden (Billek, 1992; Christie und Dobson, 2000). Für die dieselmotorische Verbrennung wird die Polymerbildung erst ab 250-300 °C zu einem wichtigen Faktor (NREL, 2005).

Aus Untersuchungen von Fettsäuren für Nahrungsmittel unter erhöhten Temperaturen ist die Bildung von zyklischen und dimeren Fettsäuren sowie dimeren Triglyzeriden bekannt



(Abbildung 3-30). Während die Variante (b) aus sterischen Gründen selten vorkommt, ist die Bildung dimerer Triglyzeride durch die Verdopplung des Molekulargewichts gut nachzuweisen. Bei Temperaturen um 270 °C wurde zwar ein deutlicher Anstieg der Bildung dimerer und oligomerer Triglyzeride beobachtet, der Gehalt lag jedoch erst bei einer Dämpfdauer von 4 Stunden bei etwa 6 % (Billek, 1992).

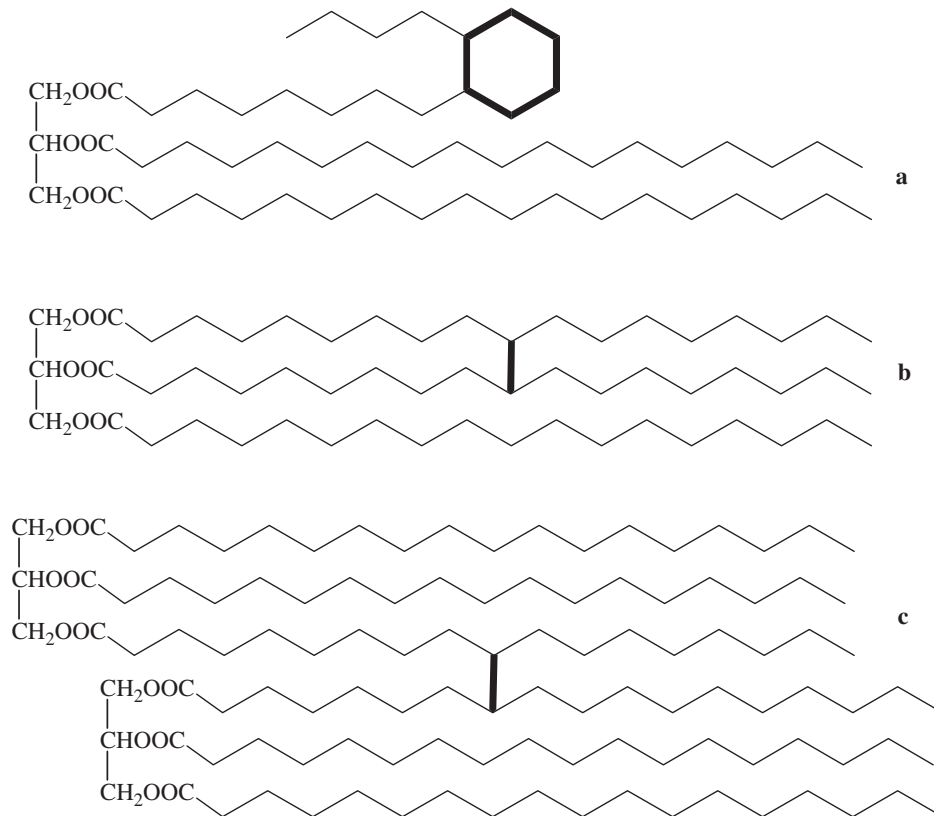


Abbildung 3-30: Schematische Darstellung der Verknüpfung von Fettsäuren unter Bildung von zyklischen (a) und dimeren (b) Fettsäuren sowie dimeren Triglyzeriden (Billek, 1992)

Die thermische Polymerisation ist stärker vom Grad der Unsättigung abhängig als die oxidative Polymerisation (Korus und Mousetis, 1984). Er sinkt mit höherer Temperatur, während Dichte und Viskosität steigen. Ein Anstieg der Viskosität ist ein Hinweis auf den Ringschluss zwischen zwei verschiedenen Glyzeridmolekülen (Wexler, 1964).

Katalytisch wirkende Metalle verringern die notwendige Polymerisationstemperatur und bewirken eine Isomerisierung der methylenverbrückten mehrfach ungesättigten Verbindungen in die thermodynamisch stabilere konjugierte Konfiguration (Wexler, 1964; Jain und Sharma, 2010a). Nach Korus und Mousetis (1984) ist die Isomerisierung in die konjugierte Form der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der thermischen Polymerisation.

Die hohe Polymerisationsneigung von Leinöl ist auf die *bis*-allylischen Positionen der Linol- und Linolensäure zurückzuführen (Knörr et al., 1995). Mehta und Sharma stellten bereits 1956 bei der thermischen Polymerisation von Leinöl eine drastisch verringerte Iodzahl ohne Veränderung des Molekulargewichts fest, was durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen zweier Fettsäureketten eines Glycerid-Moleküls erklärt wurde. Für die Produkte aus dem Erhitzen von Leinöl konnte eine *cis/trans*-Isomerisierung sowie die Erhöhung der durchschnittlichen Molmasse nachgewiesen werden. Je nach verwendeter instrumenteller Analytik fand die Oligomerisierung bis zu Trimeren oder Hexameren statt (van den Berg et al., 2004).

Abbildung 3-31 und Abbildung 3-32 verdeutlichen die Untersuchungen zum Mechanismus der Standöl-Reaktion von Leinöl, einer thermischen Polymerisation unter Sauerstoffabschluss (Zovi et al., 2011).

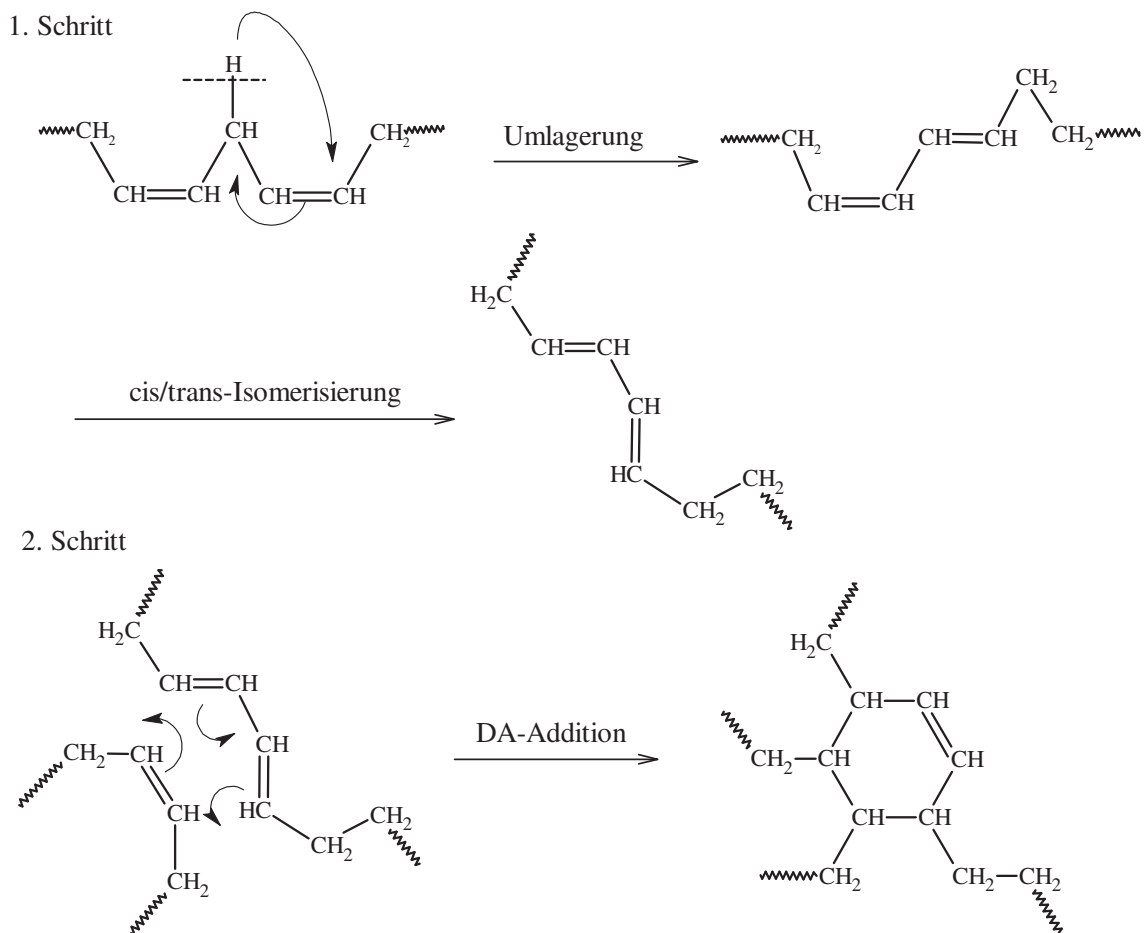


Abbildung 3-31: Diels-Alder-Addition als möglicher Mechanismus der Stand-Reaktion (nach Zovi et al., 2011)

Bei der Variante 1 (Diels-Alder-Addition, Abbildung 3-31) erfolgt zunächst eine Umlagerung in ein konjugiertes System mit anschließender *cis/trans*-Isomerisierung. Unter Annahme einer [1,5]-Sigmatropen Umlagerung ist aus geometrischen Gründen die Produktvielfalt eingeschränkt (Destailats und Angers, 2002). Das umgelagerte System eines Glyceridmoleküls reagiert mit einem anderen Glyceridmolekül unter Beteiligung einer Doppelbindung zu einem einfach ungesättigten Ringsystem.

Eine andere Möglichkeit besteht in der Radikalbildung nach Wasserstoffabspaltung und nachfolgender Radikaladdition (Abbildung 3-32), die bevorzugt an der *bis*-allylischen Position erfolgt (Destailats und Angers, 2005). Als Produkte werden Oligomere aus Radikalcombinationen (vgl. A) oder Eliminierungen (vgl. B) gebildet. Die Auswertung von NMR- und FTIR-Analysen von Zovi et al. (2011) bewies sowohl die *cis/trans*-Isomerisierung als auch die Bildung eines einfach ungesättigten Ringsystems durch Diels-Alder-Addition. Die Existenz von Radikaladditionen wurde durch MS-Analysen bestätigt. Die Autoren schlossen daraus, dass beide Reaktionen stattfinden, wobei sie die Diels-Alder-Reaktion als wichtiger einstufen. C18:1 war bei den Radikalreaktionen nur geringfügig beteiligt, was die Bedeutung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren für diesen Reaktionstyp bestätigte. Destailats und Angers (2005) gehen ebenfalls von einer Bildung konjugierter Systeme durch Diels-Alder-Reaktionen und Radikalreaktionen aus.

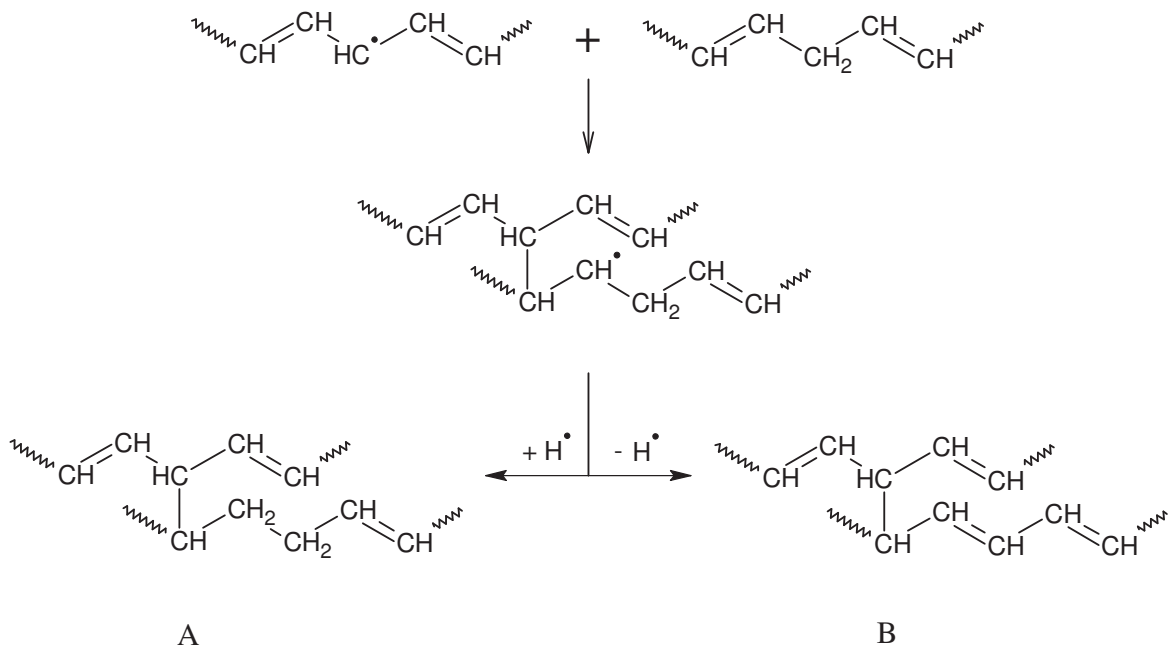


Abbildung 3-32: Radikaladdition als möglicher Mechanismus der Stand-Reaktion (nach Zovi et al., 2011)

Da die Standreaktion unter Verringerung des Doppelbindungsanteils verläuft, untersuchten Zovi et al. (2011) auch den Konversionsanteil, der mit steigender Temperatur im Bereich 270 °C bis 360 °C hinsichtlich Ausbeute und Geschwindigkeit zunahm. Messungen der Viskosität zeigten, dass diese bis zu einem Konversionsanteil von 40 % kaum zunahm, jedoch bei 65 % etwa um den Faktor 30 anstieg.

Dobson et al. (1995) wiesen beim Erhitzen von Leinöl bzw. der darin enthaltenen Linolensäure auf 275 °C verschiedene Cyclopentenyl- und Cyclohexenylfettsäuren nach, die neben einer Doppelbindung im fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringsystem eine weitere *E*- oder *Z*-konfiguriert und damit in unmittelbarer Nachbarschaft zum Ring enthielten. Beim Erhitzen von Sonnenblumenöl wurde dagegen von bicyklischen und monozyklischen gesättigten Verbindungen berichtet. In Abbildung 3-33 sind drei Beispiele für mögliche Produkte dargestellt. Christie und Dobson (2000) weisen in einer Folgearbeit explizit darauf hin, dass die Ringbildung auch beim Erhitzen von Ölsäure möglich ist (vgl. Abbildung 3-33).

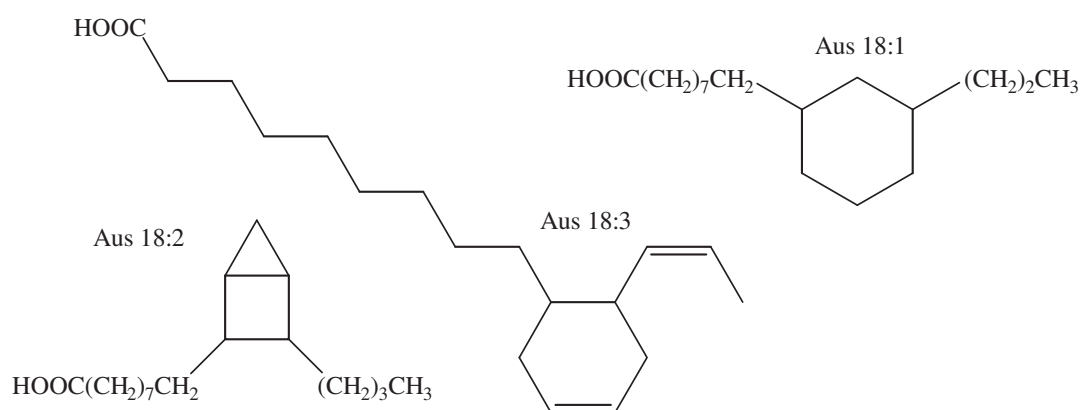


Abbildung 3-33: Beispielhafte Produkte aus dem Erhitzen von Leinöl und Sonnenblumenöl (Dobson et al., 1995; Dobson et al., 1996; Dobson et al., 1997)

Die direkte Bildung aromatischer Verbindungen aus Diels-Alder-Produkten von Pflanzenölen durch Disproportionierung wird von Billek (1992) berichtet. Möhring und Spittler (1990) schildern verschiedene Wege zur Bildung aromatischer *ortho*-substituierter Verbindungen aus Linolsäure (C18:2) bzw. dessen Methylester. Link und Spittler (1992) untersuchten Linolsäure (40 %) in einem Gemisch mit 60 % Ölsäure und beobachteten beim Aufheizen auf 265 °C zunächst den Verbrauch der Linolsäuremoleküle, bevor diese mit Ölsäure reagierten. Es erfolgte eine Umwandlung primärer zyklischer Reaktionsprodukte in aromatische Verbindungen und Cyclohexenderivate. Darüber hinaus können Cyclohexen-Derivate mit zwei Ringen nach Dimerisierung gebildet werden (Freitag, o.D.). Es entstehen Substanzen, die durch zusätzlich vorhandene Doppelbindungen zu weiteren Re-

aktionen befähigt sind (Abbildung 3-34). Voraussetzung ist die Abstraktion eines H-Atoms z.B. durch Oxidation, was durch die in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Bindungsstärken bevorzugt am *bis*-allylischen Zentrum auftritt.

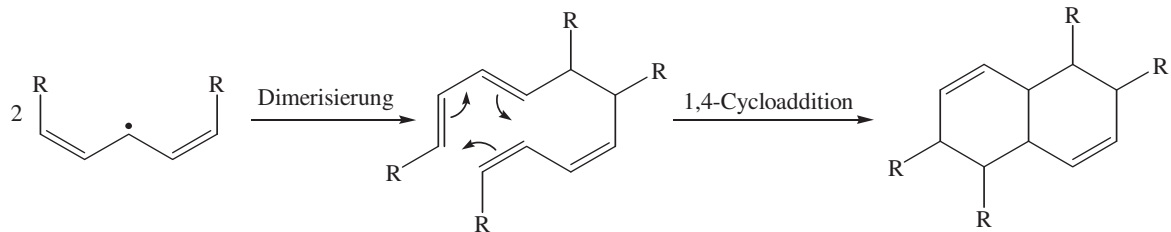


Abbildung 3-34: Entstehung von Cyclohexenderivaten nach Dimerisierung (Freitag, o.D.)

Die Bildung von Aromaten aus Fettsäuren kann auch metallkatalytisch erfolgen (von Mikusch und Sagredos, 1971). Die Ausbeute an Aromaten ist dabei umso größer, je höher die Iodzahl ist. Als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Leinölmethylester wurde das in Abbildung 3-35 gezeigte Isomer gebildet. Die Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren mittels Metallkatalyse kann jedoch auch kontrolliert verlaufen und bildet die Grundlage verschiedener technischer Prozesse (Köckritz und Martin, 2008).

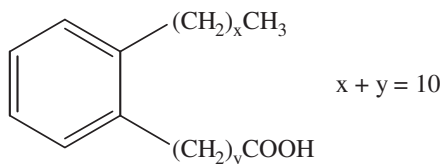


Abbildung 3-35: Hauptisomer der metallkatalytischen Reaktion (0,5 % Pd auf Kohle) von Leinölmethylester bei 270 °C (von Mikusch und Sagredos, 1971)

Schwab et al. (1988) sowie Srivastava und Prasad (2000) geben für die Pyrolyse von Triglyzeriden den folgenden allgemeinen Reaktionsverlauf unter Bildung von Alkanen, Alkenen, Alkadienen, Aromaten und Carbonsäuren an (Abbildung 3-36). Die Aromatenbildung erfolgt unter Beteiligung von Ethen und einem konjugierten Dien sowie Wasserstoffabspaltung bei ausreichend hohen Temperaturen. Srivastava und Prasad (2000) weisen darauf hin, dass das pyrolysierte Pflanzenöl eine geringere Viskosität und höhere Cetanzahl besitzt als das reine Pflanzenöl, jedoch negative Eigenschaften unter anderem durch den hohen Aschegehalt besitzt.

Schwab et al. (1988) bestimmten den Aromatengehalt in pyrolysiertem Sojaöl sowie Distelöl mit hohem C18:1-Gehalt mit 1,9 % bis 2,3 % (Massenprozent). Die Untersuchungen

wurden in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dabei ergab sich für die meisten untersuchten Substanzklassen (z.B. Alkane und Alkene) eine stärkere Abhängigkeit vom eingesetzten Öl als von der umgebenden Gasatmosphäre.

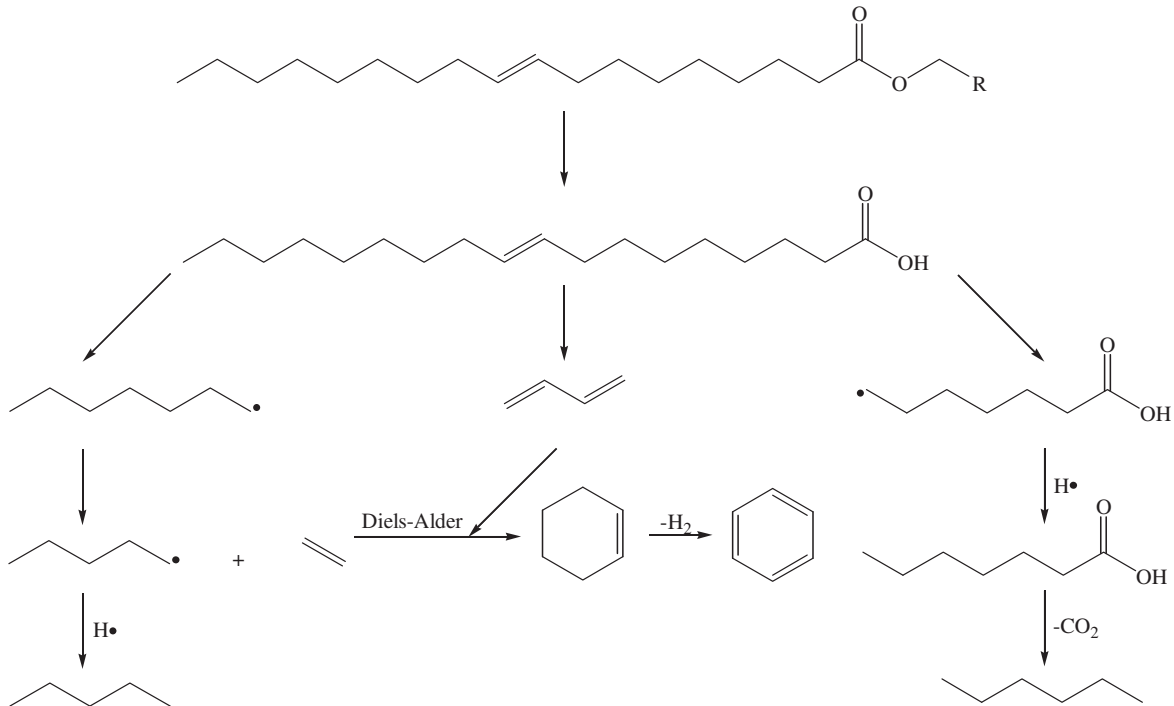


Abbildung 3-36: Schema zum thermischen Abbau von Triglyzeriden (nach Schwab et al., 1988; Srivastava und Prasad, 2000)

Durch den geringeren Energiegehalt der C-C-Bindungen ist deren Bindungsbruch bei thermischen Prozessen gegenüber der C-H-Spaltung üblicherweise bevorzugt (vgl. Kapitel 3.2.3). Es wird daher angenommen, dass die thermische Spaltung bei Molekülen wie C<sub>18</sub>:1 bevorzugt über C-C-Bindungsbrüche verläuft. Für die Verbrennung von mehrfach ungesättigten Molekülen wie C<sub>18</sub>:2 und C<sub>18</sub>:3 wiesen Osmont et al. (2007) jedoch vergleichbare Standard-Reaktionsenthalpien für die Spaltung *bis*-allylischer H-Atome und vermuten damit einhergehend gänzlich andere Reaktionswege. Die Autoren schätzten den Beitrag der C-C- und der C-H-Bindungsspaltung bei diesen Molekülen für gleichbedeutend ein. Daraus wird deutlich, dass bei thermischen Reaktionen wie im Fall der Autoxidation *bis*-allylischen Positionen eine zentrale Rolle einnehmen.

In Tabelle 3-10 sind die Standard-Reaktionsenthalpien für verschiedene Bindungen in C<sub>18</sub>:3 aufgeführt, Abbildung 3-37 verdeutlicht die dazugehörigen Positionen.

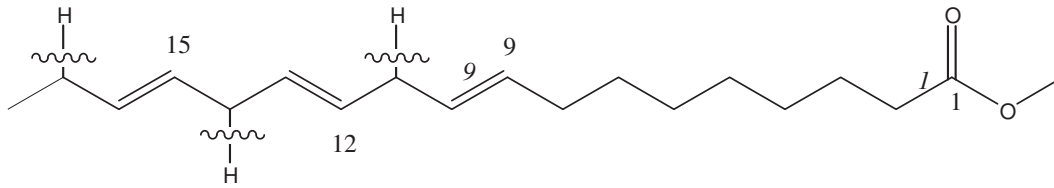


Abbildung 3-37: Struktur von Linolensäure mit der Position der Kohlenstoffatome bzw. C-C-Bindungen (kursiv). Zur Vereinfachung sind die Doppelbindungen in *trans*- statt in *cis*-Konfiguration gezeichnet.

Tabelle 3-10: Standard-Reaktionsenthalpien (Gasphase) für C-H- und C-C-Bindungen in C18:3 (umgerechnet in kJ/mol nach Osmont et al., 2007)

Position	2	8	11	14	17	2	7	17
C-H	386,02	359,23	293,91	313,59	343,32			
C-C						347,09	294,33	303,12

Bei ungesättigten Molekülen erfordert die Spaltung der C-H-Bindung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zur Estergruppe (Position 2 in Abbildung 3-37) die geringste Energie. Die Existenz von Doppelbindungen in einem Molekül verschiebt die Lage der energieärmsten C-H-Bindung, die sich in diesem Fall am C-Atom in  $\alpha$ -Position zur Doppelbindung befindet (z.B. 8). Osmont et al. (2007) wiesen in C18:3 die geringsten C-H-Bindungsenergien an den *bis*-allylischen Positionen 11 und 14 nach, die sich energetisch wiederum leicht unterscheiden.

Bei den C-C-Bindungen sind die  $\beta$ -Positionen für eine Spaltung energetisch bevorzugt – Position 2 bzw. Position 7 für ungesättigte Systeme. Hinzu kommt Position 17 für C18:3. Die Spaltung an Positionen vom Typ 10 sind dagegen energetisch am ungünstigsten, da sie zu Ethenyl-Radikalen ( $C=C\bullet$ ) führen.

Beim Erhitzen von Pflanzenölen und deren Estern wird auch von gezielten Untersuchungen der PAK-Emissionen berichtet. Chen und Chen (2001) erhielten nach dem Erhitzen verschiedener Fettsäuremethylester auf 220 °C für 2 Stunden die Reihenfolge in Ungleichung (3.17).



Die Verringerung der PAK-Bildung mit abnehmendem Sättigungsgrad der Ester konnte auch die Ergebnisse nach Erhitzen von Sojaöl, Sonnenblumenöl und Rapsöl erklären. Bei

den Untersuchungen der Öle traten geringere PAK-Massen als bei den reinen Fettsäureestern auf, was auf zugesetzte Antioxidantien und eine geringere Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Oxidation der Öle zurückgeführt wurde. Als zentralen Zwischenschritt für die PAK-Bildung aus Fettsäuren und Ölen nennen die Autoren die Benzolbildung und geben dafür folgende Möglichkeiten an:

- Oxidation des Abbauprodukts Cyclohexen
- Abbauprodukte mit konjugierten Doppelbindungen reagieren mit Dienophilen über Diels-Alder-Reaktionen zu Benzolderivaten
- Oxidation von Fettsäuren zu Hydroperoxiden und nachfolgende intramolekulare Zyklisierung
- Mehrfach ungesättigte Fettsäuren polymerisieren unter Bildung zyklischer Monomere oder Dimere

Bereits aus diesen mechanistischen Ergebnissen wird deutlich, dass die thermische Belastung verschiedener Pflanzenölen zu verschiedenen Produkten führt und die Ringbildung intramolekular in der Gegend der ursprünglichen vorhandenen Doppelbindung erfolgt (Billek, 1992). Dies hat zur Folge, dass die Bildung monomerer zyklischer Fettsäuren z.B. beim Braten zum Erliegen kommt, wenn Molekülstrukturen mit Doppelbindungen verbraucht werden. Damit hat der Doppelbindungsanteil eine entscheidende Bedeutung bei der Bewertung der thermischen Stabilität. Außerdem ist festzuhalten, dass für die Bildung aromatischer Ringsysteme aus Fettsäuren oder ihren Derivaten pyrolytische Bedingungen nötig bzw. von Vorteil sind.

Es gibt Hinweise darauf, dass die vorgestellten mechanistischen Überlegungen der PAK-Bildung beim Erhitzen von Ölen auch für die dieselmotorische Verbrennung zutreffen können. Knothe et al. (1992) schlossen aus Versuchen in einem Druckreaktor unter Simulation dieselmotorischer Bedingungen, dass PAK bei Betrieb mit Pflanzenölen bereits in der Vorverbrennungsphase gebildet werden. In Folgeversuchen (Knothe et al., 1998) wiesen die Autoren erhöhte Konzentrationen der aromatischen Substanzen Benzol, Ethylbenzol, Toluol sowie der Dimethylbenzolisomere bei der Verwendung von C18:2 und C18:3 im Vergleich zu C18:1 nach. Die Lage der Doppelbindung bei C18:1 hatte ebenfalls Einfluss auf die Aromatenbildung. Die Autoren vermuteten, dass die geringe Cetanzahl und die damit positiv korrelierende Siedetemperatur der Fettsäuren und deren Estern eine entscheidende Rolle spielen. Anscheinend bilden Substanzen mit geringer Cetanzahl wie C18:2 und C18:3 aromatische Verbindungen, die selbst eine geringe Cetanzahl aufweisen



und damit in Summe eine weitere Verlängerung des Zündverzugs bewirken. Bei Betrieb mit gebrauchtem Speiseöl ist außerdem die Aromatenentstehung aus intermediär gebildetem Acrolein möglich (Ballesteros et al., 2010).

Neben dem Kraftstoff muss auch die thermische Belastung des Schmieröls für die PAK-Bildung berücksichtigt werden. Untersuchungen mit gebrauchtem Schmieröl aus einem Diesel-PKW unter Pyrolyse ( $N_2$ -Atmosphäre) und Verbrennung (synthetische Luft) bei 850 °C ergaben signifikant erhöhte PAK-Emissionen bei der Pyrolyse (Fuentes et al., 2007). Naphthalin wurde als Hauptkomponente in einer Größenordnung von bis zu 1 g/100 g Probe erhalten, während das karzinogene Benzo[*a*]pyren nur unter pyrolytischen Bedingungen detektiert wurde.

### **3.5.10 Einfluss von Test- und Probenahmebedingungen**

Im Kaltstart ergeben sich bei verschiedenen Motorkonzepten (Direkteinspritzer, Wirbelkammermotor) höhere PAK-Emissionen als im Warmstart (von Borstel, 1993; Christensen, 2003; Wachter, 2007), wobei PAK mit höherem Molekulargewicht wie Benzo[*a*]pyren verstärkt gebildet werden (Ravindra et al., 2008; Borrás et al., 2009). Die Verdampfung des Kraftstoffs ist im Kaltstart verringert, insbesondere bei Beteiligung von Fettsäureestern, was den Mehrverbrauch und höhere Emissionen bei Verwendung von Biodiesel unter Kaltstartbedingungen erklärt (Fontaras et al., 2009). Bei Verwendung eines DPF sind im Kaltstart ebenfalls erhöhte PAK-Emissionen zu erwarten, da die volle katalytische Effizienz noch nicht erreicht ist (Karavalakis et al., 2010b; Karavalakis et al., 2011). Bei der Verwendung von Biodiesel ist zu beachten, dass die Motorsteuerung und das Abgasnachbehandlungssystem auf DK-Betrieb ausgelegt sind, was zu einer weiteren Verschlechterung der Emissionen unter Kaltstartbedingungen führen kann (Fontaras et al., 2009). Mauderly et al. (2002), Mikkonen et al. (1997), Rantanen et al. (1996) und Blassnegger et al. (2009) berichten von einer erhöhten Mutagenität im Ames-Test unter kalten Motorbedingungen.

Je nach Bezug können die PAK-Emissionen bei geringerer Last ansteigen oder sinken. He et al. (2010) wiesen für DK, B20 sowie reines SME den ersten Fall bei Bezug auf die Leistung und den zweiten Fall bei Bezug auf das Abgasvolumen nach. Johansen et al. (1997) definierten anhand steigender Zylindertemperaturen für DK bei höheren Lasten verringerte PAK-Emissionen. In Konsistenz dazu sinkt die PAK-Konzentration mit steigender Last im Biodieselbetrieb (Ballesteros et al., 2010). Ziejewski et al. (1991) kamen für DK, Sonnenblumenöl und einen 50:50-Blend aus beiden zum gleichen Ergebnis, genauso wie Bakeas

et al. (2011a) und Karavalakis et al. (2011) bei Untersuchungen von Blends aus verschiedenen FSME.

Transientanteile mit schnellen Lastwechseln (Beschleunigungsanteile) können zu deutlich erhöhten Partikelmasseemissionen führen (Hasegawa et al., 2007; Lindgren et al., 2010) und sind daher mit Ergebnissen aus stationären Zyklen nicht zu vergleichen (Wörgetter und Luger, 2008). Bei starken Transientbedingungen, die eher in der Landwirtschaft oder im Gelände als auf der Straße erreicht werden, wird von mehr als verzehnfachten PM-Emissionen berichtet (Lindgren und Hansson, 2004). Häufige Lastwechsel führen jedoch auch im dichten Stadtverkehr zu PAK-Emissionen, die um eine Größenordnung über denen bei einer konstanten Überlandfahrt liegen, wobei die Verteilung der Einzelkomponenten relativ ähnlich ist (Shah et al. 2005).

Die Verwendung der Abgasrückführung führt zu einer Absenkung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen durch Eintrag definierter Anteile von  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf statt angesaugter Luft, die im Wesentlichen aus Sauerstoff und Stickstoff besteht (Agarwal et al., 2006). Bei der Beschleunigung aus kleinen Drehzahlen in ein hohes Drehmoment verzögern niedrige Abgastemperaturen, eine geringe Abgasmenge und die Massenträgheit des Turboladers den Druckaufbau im Verdichter (Bosch, 2007). Dadurch kann der Kraftstoffanteil im Zylinder den verfügbaren Sauerstoffanteil übersteigen und flüssiger Kraftstoff auf Zylinderoberflächen treffen. Daraus resultiert entweder eine kraftstoffreiche Ladung im gesamten Zylinder oder das Auftreten schlecht durchmischter Regionen. Elektronisch gesteuerte Injektionen und angepasste Turbolader können diese Problematik deutlich verbessern (Tree und Svensson, 2007). Außerdem wird im Fall kraftstoffreicher Mischungen gewöhnlich die AGR abgeschaltet, da sie sauerstoffreiche Luft durch sauerstoffarmes Abgas ersetzt. Trotzdem kann ein Anstieg der Emissionen von Abgasbestandteilen, die aus lokalen kraftstoffreichen Regionen resultieren, bei starken positiven Transientbedingungen (Beschleunigungen) nicht vollständig unterdrückt werden (Lindgren et al., 2010). Die Autoren wiesen dies für Untersuchungen an einem 6-Zylinder-Nutzfahrzeugmotor insbesondere für PM und CO nach. Die ebenfalls erhöhten Stickoxidemissionen wurden durch die gestiegene Zylinder-temperatur durch Abschalten der AGR erklärt. Außerdem erhöhten sich die Emissionen mit steigender Last (schlechteres Kraftstoff/Luft-Verhältnis) und verringerter Drehzahl (geringerer Lufteintrag durch Trägheit des Turboladers). Untersuchungen von Kim (2005) kamen zu dem Ergebnis, dass die Emissionen der PAK und Nitro-PAK bei der Verwendung einer AGR deutlich erhöht sind und damit nachteilige Effekte für diese Substanzklassen bewirken können.

Im Transientbetrieb erfolgt auch eine Erhöhung der Aromatenemissionen (z.B. Benzol) sowie der PAK-Emissionen im Vergleich zum Stationärbetrieb, wie Lindgren et al. (2011) in einer Folgearbeit unter Berücksichtigung eines Petrodieselmotors gemäß der schwedischen Umweltklasse 1 und eines FT-Dieselmotors nachwies. Borrás et al. (2009) geben für Transientbedingungen eine Erhöhung der PAK-Emission um den Faktor 1,5 an. Darüber hinaus stieg der Anteil der höhermolekularen PAK (unter anderem Benzo[*a*]pyren) verglichen mit den niedermolekularen PAK um mehr als das Doppelte an.

Der organisch lösliche Anteil, aus dem die PAK nachgewiesen werden, nimmt mit steigender Last ab, während der Anteil des elementaren Kohlenstoffs ansteigt. Agarwal et al. (2011) weisen darauf hin, dass beim Einsatz von Biodiesel und seinen Blends in allen Betriebspunkten von einem Anstieg der organisch löslichen Fraktion auszugehen ist. Die ermittelte Masse der organisch löslichen Fraktion im ESC-Test zwischen DK und RME unterschied sich an einem Euro-III-Motor etwa um den Faktor 3 (Schaak, 2007).

Puhan et al. (2010) weisen darauf hin, dass die molekulare Struktur der unverbrannten Kohlenwasserstoffe mit dem Kraftstoff-Luft-Verhältnis variiert. In Leerlauf und Vollast sind die Emissionen von den ursprünglich eingesetzten Molekülen geprägt. Im Leerlauf kann ein Teil der Moleküle wegen der relativ geringen Gastemperatur nicht reagieren. Dagegen können Moleküle unter Vollast in fetten Bereichen unter hohen Temperaturen gespalten werden, rekombinieren aber infolge des Luftunterschusses. Der Leerlaufbetrieb kann zu einer Erhöhung der Zytotoxizität durch Carbonylbildung und unverbrannte Kraftstoffanteile bei Biodieselmotoren führen (Bünger et al., 2000). Wachter (2007) geht hinsichtlich der Mutagenität von der gleichen Tendenz aus und nennt die örtliche Brennraumtemperatur als entscheidend.

Einen interessanten Hinweis zur Entwicklung der PAK-Emissionen mit der Betriebsdauer liefern Lin et al. (2006b). Die Autoren untersuchten das Verhalten fünf baugleicher neuer NFZ-Motoren mit fünf verschiedenen Kraftstoffen, wobei jeder Motor nur mit einem Kraftstoff betrieben wurde. Die PAK-Emissionen sanken in allen Fällen mit steigender Betriebszeit zwischen 0 und 300 Stunden.

### **3.5.11 Einfluss von Abgasnachbehandlungssystemen**

Die Verwendung von Dieselpartikelfiltern (DPF) aus porösen keramischen Materialien stellt eine serienmäßig verwendete Möglichkeit zur Verringerung der Partikelmassemmissionen dar. Neben dem gewünschten Vorgang der Rußoxidation, auf den in Kapitel 3.5.12 genauer eingegangen wird, treten durch die thermische Regeneration inerte Ablagerungen im DPF auf, die unter anderem aus Metalloxiden und Sulfaten bestehen. Insbesondere der

Druckverlustanstieg durch Einlagerungen und die maximal möglichen Standzeiten eines Filtersystems stehen auf der technischen Seite im Fokus und können bereits erfolgreich in Simulationen berücksichtigt werden (Deuschle und Piesche, 2010).

Die Regeneration des DPF wird bei der Verwendung von Biodiesel durch die erhöhte Siedelage erschwert (Geringer, 2008). Außerdem kann sie bei Biodiesel und besonders bei Pflanzenölen durch den hohen Anteil partikelgebundener Kohlenwasserstoffe früher einsetzen (Hofmann et al., 2006). Die Kombination von Biodiesel und DPF wird daher zurzeit nur im LKW-Bereich verfolgt, da hier das Freibrennen der Filter durch den längeren und häufigeren Einsatz der Fahrzeuge leichter erfolgen kann (Gaul, 2010).

Eindeutige Tendenzen hinsichtlich der PAK- und Nitro-PAK-Emissionen in bestimmten Lebenszyklen von Abgasnachbehandlungssystemen sind in der Literatur selten zu finden und werden durch Wechselwirkungen mit biogenen Kraftstoffen sowie Additiven erschwert.

Sharp et al. (2000) sowie Pan et al. (o.D.; unter Verwendung der gleichen Daten wie Sharp et al., 2000) bestimmten die Emissionen dreier Nutzfahrzeuge im *Federal Test Procedure* (FTP) mit DK, B20 und reinem Sojaölmethylester, z.T. unter Verwendung von Oxidationskatalysatoren. Die PAK-Emissionen (acht Substanzen) sanken wie erwartet bei Verwendung des Katalysators, im Durchschnitt um den Faktor 2. Meist wurde die Abfolge DK>B20>SME erhalten. Für die Nitro-PAK-Emissionen (fünf Substanzen) führte der Einsatz des Katalysators dagegen zu einem Anstieg der Emissionen bei B20 bis zu einem Faktor 7, womit die Emissionen zum Teil über denen bei Betrieb mit DK lagen. Verantwortlich hierfür war insbesondere der Anstieg der Emissionen von 1-Nitropyren und 6-Nitrochrysen mit einer maximalen Erhöhung um einen Faktor 13 bzw. einen Faktor 31, die für alle Kraftstoffe eintrat. In Summe war die Tendenz der Nitro-PAK für DK nicht eindeutig, während sie für reinen SME leicht anstieg. Mit und ohne Katalysator wurden mit SME die geringsten Emissionen gemessen. Emissionserhöhungen für Nitro-PAK unter Einsatz eines Katalysators werden auch für DK ohne Biodieselanteil berichtet (Mitchell et al., 1994) bzw. für 1-Nitropyren bei verschiedenen Treibstoffarten für möglich gehalten (Blassnegger et al., 2009).

Ratcliff et al. (2010) arbeiteten die Effekte von B20 und B100 (Sojaölmethylester) im Vergleich zu DK mit einem Schwefelgehalt  $\leq 15$  ppm an einem Nutzfahrzeugmotor mit einem kontinuierlich regenerierenden DPF bei stationären Testbedingungen heraus. Mit steigendem Biodieselanteil sanken sowohl die PAK- als auch die Nitro-PAK-Emissionen, für Biodiesel jeweils um etwa 75 %. Der DPF war effektiv bei der Umwandlung der Substanzen, lediglich die Umwandlung von 1-Nitropyren lag für alle Kraftstoffe unter 50 %.

Karavalakis et al. (2010b) berichten von erhöhten PAK- und Nitro-PAK-Emissionen von Biodieselblends aus gebrauchtem Speiseöl beim Einsatz eines Dieselpartikelfilters. Die Autoren führen dies auf die Kraftstoffzusammensetzung, pyrolytische Verbrennungsbedingungen, Schmierölbeteiligung sowie De-novo-Synthesen im Dieselpartikelfilter zurück.

Untersuchungen von Schauer (2004) an einem Nutzfahrzeugmotor mit der Probenahme vor und nach einem Oxidationskatalysator im ESC- und ETC-Test zeigten für die PAK eine Reduktionsrate von 77-100 % (ESC) bzw. 66-100 % (ETC). Bei den Nitro-PAK waren die nach dem Oxidationskatalysator emittierten Mengen infolge der höheren NO<sub>2</sub>-Anteile in beiden Testzyklen deutlich erhöht. Die höchsten Bildungsraten waren für 1- und 2-Nitronaphthalin festzustellen. Der Autor weist auf eine Artefaktbildung auf den Filtern in der Größenordnung von 20 % hin.

Die Begünstigung der Nitrierung von PAK durch die vorhandenen NO<sub>x</sub>-Massenströme im DPF wird auch von anderen Autoren angeführt (Karavalakis et al., 2010b; Carrara et al., 2010). Dieses Verhalten scheint insbesondere bei kontinuierlich regenerierenden Systemen aufzutreten, da ein stromauf des Partikelfilters angeordneter Oxidationskatalysator NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert. Dies führt einerseits zur Absenkung der Rußoxidationstemperatur, ermöglicht andererseits jedoch die PAK-Nitrierung (Bosch, 2007; Knauer, 2009). Höhere NO<sub>2</sub>-Emissionen beim Einsatz von DPF lassen die Verringerung der Gesundheitsbelastung damit fragwürdig erscheinen (Helmers, 2009).

Bünger et al. (2006) erklärten über die PAK-Nitrierung die Erhöhung der direkten Mutagenität im Ames-Test in einigen Betriebspunkten bei der Verwendung eines Oxidationskatalysators und DK mit unterschiedlichen Schwefelgehalten. Außerdem können Dieselpartikelfilter während der Regenerationsphase höhere Mutationsraten im Ames-Test bewirken als ohne Abgasnachbehandlung (Aut et al., 2004).

Carrara et al. (2010) weisen auf die unterschiedlichen Temperaturen beim Betrieb von Dieselpartikelfiltern und daraus resultierende Effekte auf die Reaktionskinetik oder die Gas-Partikelverteilung von Nitro-PAK hin. Die Autoren untersuchten die Verteilung von 1-Nitropyren und 6-Nitrobenzo[*a*]pyren und vermuten bei den betrachteten Betriebsbedingungen eines DPF von 250-450 °C die thermische Desorption von entstandenen Nitro-PAK sowie den Vorläufer-PAK.

Bei Kaltstarts und häufigem Abschalten z.B. durch Start-Stopp-Systeme wird eine Anreicherung von PAK und eine erhöhte Nitro-PAK-Bildung in DPF berichtet. Darüber hinaus gibt es Hinweise, dass gerade PAK mit höherer Ringzahl in DPF besser zurückgehalten werden (Heeb et al., 2008) und dort schneller oxidiert werden können (Mitchell et al., 1994), was die Bewertung des Emissionsprofils erschwert. Trotzdem kann die Bildung ei-

niger Nitro-PAK auf Reaktionen im DPF zurückgeführt werden, wobei stereoselektive Substitutionen an der reaktiven 9-Position erfolgen (Abbildung 3-38).

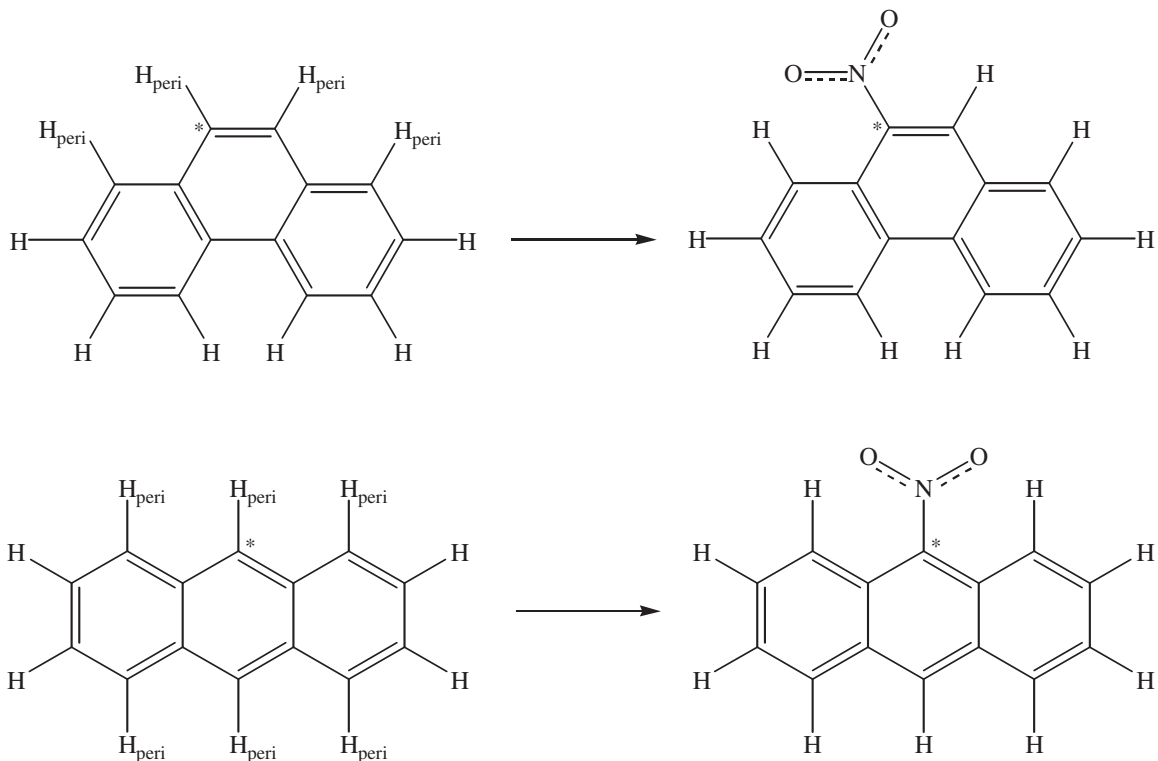


Abbildung 3-38: Stereoselektive Nitrierung von Phenanthren zu 9-Nitrophenanthren (oben) sowie von Anthracen zu 9-Nitroanthracen (unten) durch DPF (Heeb et al., 2008). Die Position 9 ist durch \* gekennzeichnet.

Heeb et al. (2010) untersuchten die Emissionen eines Nfz-Dieselmotors unter Verwendung von 14 verschiedenen DPF, die nach ihrem zusätzlichen Oxidationspotenzial für CO und NO in zwei Gruppen eingeteilt wurden. Die Emission genotoxischer PAK wurde in beiden Gruppen verringert, wobei DPF mit hohem Oxidationspotenzial erwartungsgemäß eine höhere PAK-Umwandlung erzielten. Bestimmte Nitro-PAK (z.B. 1-Nitronaphthalin) wurden unter Verwendung eines DPF gebildet, andere (z.B. 2-Nitronaphthalin) abgebaut. Im Gegensatz zu einer vorherigen Publikation (Heeb et al., 2008) waren die Tendenzen für diese Substanzen damit nicht eindeutig. Überraschenderweise erfolgten Nitrierungen in höherem Maß durch DPF mit geringerem Oxidationspotenzial, obwohl deren NO<sub>2</sub>-Bildung geringer ist. Die Autoren vermuten, dass Abgase aus DPF mit hohem Oxidationpotenzial atmosphärische Oxidationsreaktionen unterstützen.

DPF beeinflussen auch die Emissionen anderer toxisch wirkender Substanzen wie polychlorierte Dibenzodioxine/-furane (PCDD/F), wobei die Aussagen hinsichtlich der toxischen Wirkung unterschiedlich ausfallen (Wenger et al., 2008). Beispielsweise ermittelten

Heeb et al. (2005) deutliche Erhöhungen der PCDD/F-Emissionen für Katalysatoren, die über kupferhaltige Additive regeneriert wurden.

Forschungsbedarf besteht hinsichtlich der Wechselwirkungen von biogenen Kraftstoffen mit zugesetzten Additiven. Schober und Mittelbach (2005) berichten, dass dem Biodiesel zugesetzte Additive zur Verringerung der DPF-Regenerationstemperatur die Oxidationsstabilität verringern und schließen negative Konsequenzen für den Praxiseinsatz nicht aus.

Die Verwendung eines SCR-Systems zur Reduktion der Stickoxide hatte eine deutliche Verringerung der Mutagenität zur Folge, wobei es nach einem 1000-Stunden-Test mit verschiedenen Kraftstoffen zu einer moderaten Erhöhung der Mutagenität im Vergleich zu den Ausgangswerten kam (Krahl et al., 2006). Bünger et al. (2010b) untersuchten die Mutagenität aus Betrieb mit verschiedenen Abgasnachbehandlungssystemen und berichten von einer besonders effektiven Absenkung bei Einsatz der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

### **3.5.12 Rußoxidation**

Der Rußabbau in einem DPF ist eng mit der Reaktivität des Rußes verknüpft, die umso größer ist, je kürzer die Zeit und je niedriger die Temperatur zur Oxidation einer bestimmten Menge ist (Al-Qurashi und Boehman, 2008). Die Oxidation der Rußoberfläche erfolgt in kraftstoffreichen Mischungen eher über OH als über O<sub>2</sub>. Bei mageren Gemischen und hohen Temperaturen darf der Beitrag von O<sub>2</sub> dagegen nicht vernachlässigt werden (Xu et al., 2003) bzw. er überwiegt (Richter und Howard, 2000).

Motorseitig haben Weiterentwicklungen zur Erhöhung der Rußreaktivität geführt. So ist Euro-VI-Dieseluß nach Knauer (2009) aufgrund seiner ungeordneteren Struktur bereits reaktiver als Euro-IV-Ruß. Für die Regenerationseffizienz von Dieselpartikelfiltern ist jedoch nicht nur die Reaktivität entscheidend, sondern auch die spezifische Rußoberfläche, die Rußstruktur und der Kraftstoffverbrauch (Fiebig et al., 2010). Die zur Regeneration des Partikelfilters benötigte Temperatur wird mit Hilfe katalytisch wirkender Systemen oder unter Verwendung des Abgasbestandteils NO<sub>2</sub> gesenkt (Bosch, 2007; Knauer, 2009).

Der Einfluss verschiedener Kraftstoffe und Betriebszustände auf die Rußoxidation schildern Al-Qurashi und Boehman (2008). Oxygenierte Kraftstoffe bilden Ruß, der auf der Oberfläche gebundene Sauerstoffatome enthält und daher eine erhöhte Reaktivität besitzt. Damit ist Biodieseluß reaktiver als Ruß aus Betrieb mit Petrodieselmkraftstoff und GTL. Zu gleichen Ergebnissen kommen Song et al. (2006), die für Ruß aus dem Betrieb mit SME eine fünffach erhöhte Reaktivität im Vergleich zu Ruß aus einem FT-Kraftstoff nachwiesen. Sie begründeten dies in der geordneten Struktur von SME-Ruß zu Beginn der Oxidati-

on, einem anderen Ablauf derselben sowie den Einfluss von oberflächlich vorhandenen Sauerstoffgruppen. Die ursprüngliche Rußstruktur und die Porengrößenverteilung waren dagegen weniger entscheidend.

Zur Verdeutlichung der Oxidation von Biodieseruß entwickelten die Autoren ein Modell, das in Abbildung 3-39 angegeben ist. Im ersten Abschnitt bis zum Abbrand von 40 % überwiegt der Abbau der Rußoberfläche, die aus aliphatischen, kohlenstoffreichen Bereichen besteht. Während dessen werden Mikroporen des Rußes geöffnet und eine Strukturänderung erfolgt. Die Mikroporen erlauben im nächsten Schritt die Rußoxidation im Inneren durch Oxidation der dort vorhandenen reaktiveren Kohlenstoffatome, wobei ein deutlicher Massenverlust auftritt und das Innere ausgehöhlt wird. Dies führt schließlich zur Umlagerung in geordnete flache äußere Schichten unter Koaleszenz. Als Triebkraft dient unter anderem die Minimierung der Spannungsenergie. Der Vergleich mit dem Ruß aus Betrieb mit FT-Kraftstoff bei 75 % Abbrand zeigte einen geringeren Oxidationsgrad im Inneren und eine geringere Schichtumlagerung. Der Abbrand bis 75 % dauerte beim FT-Ruß doppelt so lang.

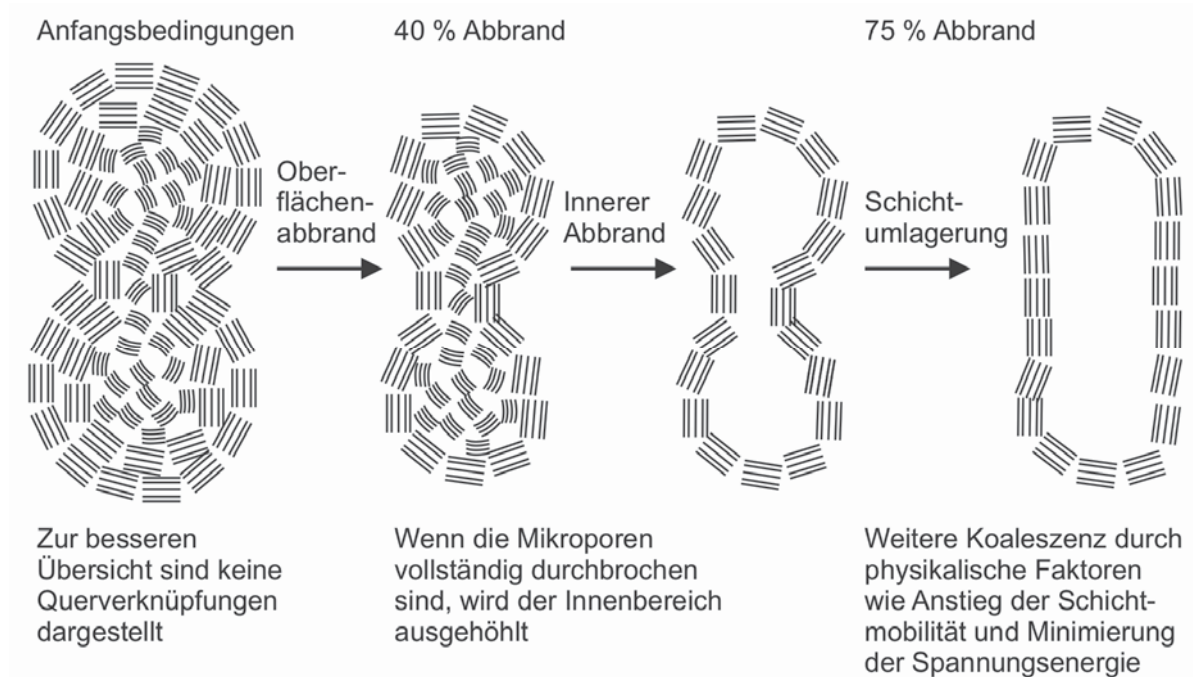


Abbildung 3-39: Vereinfachtes Modell des Oxidationsprozesses für B100-Ruß (nach Song et al., 2006)

Untersuchungen mit HVO durch Happonen et al. (2010) offenbarten dagegen keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich Oberflächenstruktur der Rußpartikel und der Oxidationscharakteristik trotz signifikant abweichender Kraftstoffzusammensetzung. Aus den



Messungen mit Ruß aus Betrieb an einem Nutzfahrzeugmotor ohne Abgasnachbehandlungssystem leiteten die Autoren ab, dass für den DK-Betrieb entwickelte oxidierende Nachbehandlungssysteme ebenso gut für HVO funktionieren sollten.

Lamharess et al. (2011) wiesen eine erhöhte Rußaktivität in Versuchen mit einem B30-Blend aus RME im Vergleich zu ULSD nach. Als Gründe werden der höhere Sauerstoffgehalt, die höhere Oberfläche und Strukturänderungen während der Oxidation angegeben. Während die Oxidation im Inneren für B30 bei 50 % der Rußumwandlung begann, war dies für ULSD erst bei 75 % der Fall. Außerdem startete die Oxidation von B30-Ruß bei niedrigeren Temperaturen durch die stärkere Beteiligung von  $\text{NO}_2$  als Oxidationsmittel.

López Suárez et al. (2011) begründen die höhere Reaktivität von Biodieseluß neben dem höheren Sauerstoffgehalt des Rußes mit der katalytischen Aktivität durch Metalle, die aus dem Rohmaterial und dem Syntheseprozess stammen (hauptsächlich Mg, Cu, K und Cr).

Al-Qurashi und Boehman (2008) untersuchten den Unterschied von Dieseluß bei 0 % und 20 % AGR und erhielten deutliche Änderungen beim Oxidationsverhalten. Der Ruß bei 0 % AGR zeigte wegen seiner geordneten Struktur eine langsamere Oberflächenoxidation. Der Ruß aus 20 % AGR wurde im Kern schneller als außen oxidiert, was auf ungeordnete Strukturen mit aktiven Zentren im Inneren der Primärpartikel zurückgeführt wurde. Eine Reaktion mit Sauerstoff wurde durch poröse Zugänge erklärt. Die Autoren weisen außerdem darauf hin, dass die Rußreaktivität mit andauernder Regenerationszeit im DPF und erhöhtem Phosphorgehalt sinkt, was eine nachteilige Erhöhung der Betriebstemperatur zur Folge hat. Außerdem kann es beim Niedriglastbetrieb durch die geringeren Temperaturen bei der Rußbildung und die höhere Volatilität des gebildeten Rußes zu einer schnelleren Rußoxidation kommen als in hohen Lasten, in denen ein höherer Ordnungsgrad festzustellen ist. Dieser Effekt ist nach Aussage der Autoren jedoch nicht eindeutig.

Versuche zur Kinetik der Oxidation zweier Rußarten von Yezerets et al. (2003) zeigen, dass diese nach Entfernung eines gewissen Rußanteils (bis 25 %) sehr gleichmäßig verlief, sich aber zwischen den Rußarten unterschied. Die zu Beginn oxidierten Substanzen waren entgegen der Vermutung nicht der organisch löslichen Fraktion (SOF) zuzurechnen, obwohl diese Fraktion die hohe Anfangsreaktivität mit begünstigte. In Simulationen ist eine Berücksichtigung der SOF möglich, sie kann aber bei hohen Biodieselanteilen und wegen der Bedeutung des Schmierölanteils für die SOF ungenau werden (Durán et al., 2004).

### **3.5.13 Ruß und $\text{NO}_x$**

Zu den Wechselwirkungen zwischen Stickoxid- und Rußbildung werden in der Literatur verschiedene Erklärungen diskutiert, wobei sich Einflussparameter überlagern und empi-

risch schwer zu unterscheiden sind. Allgemein wird davon ausgegangen, dass bei niedrigeren Verbrennungstemperaturen eine Erhöhung der Rußemissionen auftritt, jedoch die NO<sub>x</sub>-Emissionen verringert werden. Bei hohen Temperaturen gilt das entsprechende Gegenteil (so genannter Ruß-NO<sub>x</sub>-“trade-off“). Zur NO-Bildung wird meist der Zeldovich-Mechanismus angegeben (Mueller et al., 2009):



Während in der Literatur bei der Verwendung von reinem Biodiesel generell von einer deutlichen Verringerung der Rußemissionen berichtet wird, sind die Ergebnisse für die NO<sub>x</sub>-Emissionen nicht eindeutig. Tendenziell wird von einer leichten Erhöhung ausgegangen, die vereinzelt durch geringe Mengen stickstoffhaltiger Proteine in biogenen Kraftstoffen erklärt wird (Yilmaz und Morton, 2011). Wahrscheinlicher sind jedoch Faktoren, die unmittelbar bei der Injektion oder der Verbrennung wirksam sind.

Im Fall der Injektion von Biodiesel wird neben der Beeinflussung durch verringerte Kegelwinkel insbesondere auf den früheren Injektionszeitpunkt hingewiesen (Yuan und Hansen, 2009). Beim System Pumpe-Leitung-Düse wird die Injektion beim Erreichen eines bestimmten Drucks ausgelöst. Entscheidend für den Injektionszeitpunkt beim Unterschied zwischen Biodiesel und DK ist die verringerte Kompressibilität von Biodiesel bzw. das höhere isentropische Kompressionsmodul. Per Definition gibt es die Volumenverringerng einer Flüssigkeit bei einem bestimmten Druck wieder und resultiert aus dem Produkt des Quadrats der Schallgeschwindigkeit und der Dichte einer Probe (Tat und Van Gerpen, 2003). Es hat die Einheit des Druckes und nimmt unter anderem mit steigender Anzahl der Doppelbindungen für C18-Fettsäuremethylester zu. Der zur Injektion benötigte Druck wird in diesem Fall schneller erreicht und der Kraftstoff früher injiziert, was mit einer früheren Zündung und der Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Emissionen einhergeht (Szybist et al., 2007b; Kegl, 2006; Kegl, 2008; Canakci und Van Gerpen, 2001). Für moderne Common-Rail-Systeme kommt das Kompressionsmodul wegen der veränderten Druckgebung als Erklärung nicht in Frage (Ban-Weiss et al., 2007), die Stickoxidemissionen sind jedoch bei Betrieb mit Biodiesel auch mit diesen Einspritzsystemen erhöht (Szybist et al., 2007b; Schönborn et al., 2009).

Schönborn et al. (2008 und 2009) kommen bei umfangreichen Untersuchungen von Injektions- und Verbrennungsparametern zu folgenden Ergebnissen:



- Die  $\text{NO}_x$ -Bildung ist hauptsächlich durch die Länge des Zündverzugs bestimmt. Wird dieser Effekt durch Korrektur des Zündverzugs ausgeblendet, wird der Einfluss der adiabatischen Flammtemperatur sichtbar. Diese ist bei definierten Bedingungen von der Kraftstoffstruktur abhängig und steigt mit der Kettenlänge und dem Grad der Unsattheit. Als dritter Effekt wird die Hitzestrahlung des Rußes angegeben.
- Eine Erhöhung der Kettenlänge, sowohl für das Fettsäureestergerüst als auch für den Alkylrest des Esters, und ein höherer Sättigungsgrad verringern den Zündverzug und damit den Bereich der vorgemischten Verbrennung. Dies verringert wiederum die  $\text{NO}_x$ -Emissionen. Wird der Zündverzug konstant gehalten, produzieren kurzkettige Moleküle dagegen weniger  $\text{NO}_x$ .
- Bei kürzerem Zündverzug und damit kürzerer vorgemischter Phase wird der relative Einfluss der adiabatischen Flammtemperatur auf die  $\text{NO}_x$ -Bildung entscheidender. Dies ist für Kraftstoffe mit höherer Zündqualität der Fall. Über eine sehr gute Korrelation zwischen  $\text{NO}_x$ -Emissionen und der Flammtemperatur bei verschiedenen Laststufen und Biodieselanteilen berichten auch Al-Shemmeri und Oberweis (2011).
- Bei gleichem Injektionszeitpunkt steigen die  $\text{NO}_x$ -Emissionen mit dem Grad der Unsattheit, wie auch die Emissionen unverbrannter Kohlenwasserstoffe und von CO.
- Die PM-Emissionen gesättigter Fettsäuremethylester im Bereich C12:0 bis C18:0 sind sehr ähnlich. Für C22:0 steigen sie wegen der hohen Viskosität und niedrigen Flüchtigkeit zwar deutlich an, liegen jedoch unterhalb der PM-Emissionen von DK.
- Die Anzahl der Doppelbindung im Fettsäureestermolekül korreliert stark mit den Emissionen von Rußpartikeln im Akkumulationsmodus (hier: Partikeldurchmesser 40 nm bis 200 nm). Für den Nukleationsmodus (hier: Partikeldurchmesser 5 nm bis 40 nm) ist die spezifische Partikelanzahl von der Siedetemperatur der einzelnen FSME-Moleküle abhängig, was ein Hinweis auf unverbrannte Kraftstofftröpfchen liefert.
- In Übereinstimmung mit Knothe et al. (2006) können ungesättigte Moleküle unter Bildung höherer  $\text{NO}_x$ - und PM-Emissionen verbrennen. In diesem Fall scheint der Effekt der Hitzestrahlung von Ruß geringer als der Effekt der adiabatischen Flammtemperatur zu wiegen.

Nach Schönborn et al. (2009) erfolgt die  $\text{NO}_x$ -Bildung (im Besonderen die  $\text{NO}$ -Bildung) in bedeutenden Mengen erst im späten Verlauf der Verbrennung, da die Temperaturen in der vorgemischten Verbrennungsphase zu gering und die Gemische zu fett sind. Steigt die Temperatur im Brennraum z.B. durch Injektion größerer Kraftstoffmengen, wird die Dauer der erhöhten Brennraumtemperatur verlängert. Die für Biodiesel typische Verkürzung des Zündverzugs kann damit zum einen die Erhöhung der Stickoxidemissionen erklären, zum anderen die Verringerung des Rußgehalts der Flamme durch erhöhten Lufteintrag in den Kraftstoffstrahl. Dies hat wiederum eine höhere Flammentemperatur zur Folge, da die verringerte Rußbildung weniger Hitzestrahlung aus der Flamme entfernt. Die bei der Rußbildung in der Flamme entstehende Strahlung kann durch Hitzetransport je nach Rußmenge eine Verringerung der Flammentemperatur um bis zu 125 K bewirken. Diese Abkühlung reduziert die temperaturabhängige  $\text{NO}_x$ -Bildung erheblich (Ban-Weiss et al., 2007). Die Abkühlung der Ladung und das „Einfrieren“ der Reaktionen während des Expansionstakts führen ebenfalls zu einer Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Emissionen, was durch ein spätes Erreichen der maximalen Brennraumtemperatur gefördert wird (Szybist et al., 2007b). Dieser Effekt scheint wichtiger zu sein als die Maximaltemperatur selbst (Szybist et al., 2005).

Ng et al. (2011) teilten verschiedene Biodiesel je nach Grad der Unsattheit ein und wiesen für das hoch ungesättigte SME erhöhte  $\text{NO}$ -Emissionen im Vergleich zu geringer ungesättigten Kraftstoffen wie Palmölmethylester (PME) und Kokosnussmethylester (KME) nach. McCormick et al. (2001) definierten dagegen einen Bereich der Dichte und Cetanzahl von Fettsäuremethylestern, in dem die  $\text{PM}$ -Emissionen trotz unterschiedlicher Kraftstoffstruktur nicht anstiegen. Die  $\text{NO}_x$ -Emissionen erhöhten sich mit höherer Dichte und Iodzahl, bei Verwendung von gesättigten Fettsäureestern mit sinkender Kettenlänge zwischen C12 und C18 sowie sinkender Cetanzahl. Den Einfluss von Kettenlänge und Sättigungsgrad von FSME auf die Cetanzahl zeigt Abbildung 3-40. McCormick et al. (2001) schlossen aus den genannten Zusammenhängen, dass die Erhöhung der  $\text{NO}_x$ -Emission im definierten Bereich nicht durch den Ruß- $\text{NO}_x$ -„trade-off“ beschrieben werden kann und damit nicht durch thermische  $\text{NO}$ -Bildung nach dem Zeldovich-Mechanismus angetrieben wird.

Die generelle Abhängigkeit zwischen sinkenden  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei steigender Cetanzahl ist in dieser Form für direkt injizierende Systeme gültig, während mechanisch kontrollierte indirekt einspritzende Systeme den umgekehrten Zusammenhang zeigen (Hochhauser, 2009). Außerdem ist zu beachten, dass Fettsäuremethylester mit vergleichbarer Cetanzahl wie DK leicht erhöhte  $\text{NO}_x$ -Emissionen zeigen, so dass die  $\text{NO}_x$ -Emissionen nicht vollständig über die Cetanzahl zu erklären sind.

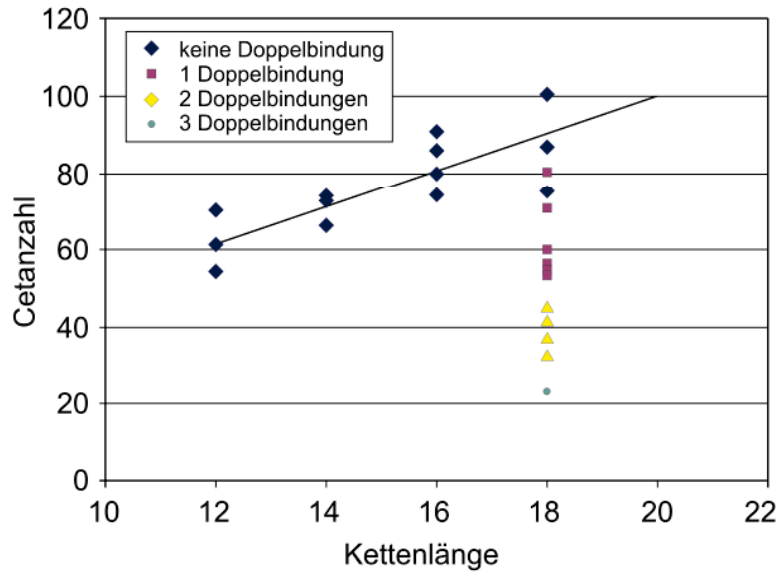
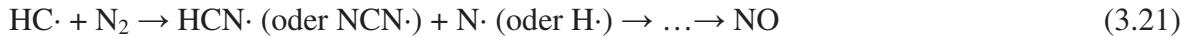


Abbildung 3-40: Cetanzahl von Methylestern in Abhängigkeit von Kettenlänge und Sättigungsgrad (nach Ban-Weiss et al., 2007)

Dahin deuten auch Untersuchungen von Szybist et al. (2005), wonach bei konstanten Injektionszeiten die  $\text{NO}_x$ -Emissionen für B100, DK und verschiedene B20-Blends nicht vom Zündverzögerung sowie der Cetanzahl abhängen. Die Autoren deuteten die Verschiebung des Injektionszeitpunkts zwischen früh, mittel und spät als entscheidenden Parameter, gaben jedoch an, dass eine Verbesserung der Cetanzahl und eine Verringerung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen über den Zusatz von Cetanzahlverbesserern wie 2-Ethylhexylnitrat erreicht werden kann.

Untersuchungen an einem Einzylindermotor von Mueller et al. (2009) bestätigen den Einfluss verschiedener Prozesse auf die erhöhten  $\text{NO}_x$ -Emission für Biodiesel, die sich zum Teil verstärken oder aufheben und nicht für alle Kraftstofftypen gültig sind. Neben dem verringerten Energieverlust durch Hitzestrahlung und dem Einfluss der Cetanzahl werden schnellere Verbrennungsreaktionen beim Betrieb mit Biodiesel zur Förderung der  $\text{NO}_x$ -Bildung angeführt. Die adiabatische Flammtemperatur zeigte dagegen inkonsistente Verläufe und scheint damit in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Schönborn et al. (2009) keine primäre Rolle zu spielen.

Einen weiteren Hinweis liefern Garner et al. (2009), die auf die Bedeutung ungesättigter Komponenten für die Acetylen- und NO-Bildung bei der Pyrolyse von  $\text{C}_7$ -Kraftstoffen hinweisen. Danach besteht eine Korrelation zwischen dem steigenden Grad der Unsatigung und einer höheren Acetylenbildung. Diese ist nicht nur für die Rußbildung wesentlich, sondern greift auch im Temperaturbereich zwischen 1000-1300 K durch die Bildung von CH-Radikalen in den prompten NO-Mechanismus nach Fenimore ein:



Dies kann eine Erklärung für die gleichzeitige Erhöhung von Ruß- und NO<sub>x</sub>-Emissionen beim Einsatz mehrfach ungesättigter Fettsäureester liefern (McCormick et al., 2001), die beim Biodieselbetrieb nach Kousoulidou et al. (2010) bei hohen Lasten und Drehzahlen auftritt.

Aus den geschilderten Zusammenhängen wird verständlich, warum gezielte Maßnahmen zur Änderung der Kraftstoffzusammensetzung getroffen wurden, um darüber die Stickoxidemissionen zu senken. Szybist et al. (2005) weisen darauf hin, dass der Einsatz eines reinen Biodiesel mit einer Iodzahl um 50 die gleichen Stickoxidemissionen aufweist wie DK, das Kälteverhalten jedoch nur den Einsatz in warmen Regionen erlaubt. McCormick et al. (2001) geben eine Iodzahl von 38 für einen NO<sub>x</sub>-neutralen Biodiesel an. Für B20-Blends kann dagegen mit einer Iodzahl um 95 eine praktisch durchführbare NO<sub>x</sub>-Äquivalenz zu DK erreicht werden. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen von B20 unter Verwendung von Sojaölmethylester liegen im Schwankungsbereich marktrelevanter Petrodieselmotorkraftstoffe (Eckerle et al., 2008). Deshalb stellen Blends die einfachste Möglichkeit zur NO<sub>x</sub>-Verringerung gegenüber reinem Biodiesel dar.

Die Verkürzung der Kettenlänge der Fettsäureester führt zwar tendenziell zu einer Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Emissionen, das Niveau kann jedoch unterhalb von DK liegen und verbunden mit Vorteilen hinsichtlich der Siedeeigenschaften eine andere Möglichkeit zur Emissionsverringerung liefern (McCormick et al., 2001).

Motorseitig kann zur Verringerung der NO<sub>x</sub>- und PM-Emissionen auf einen der beiden Parameter optimiert und der andere über Abgasnachbehandlungskonzepte aus dem Abgas entfernt werden. Zur gleichzeitigen Vermeidung werden bevorzugt Mehrfachinjektionsstrategien verwendet. Die dieselmotorische Verbrennung wird dadurch in den Bereich niedrigerer Temperaturen, Ladungsschichtung und vorgemischte Verbrennung verschoben, indem die NO<sub>x</sub>-Bildung aus Temperaturgründen und die Rußbildung durch Abmagern oder vermehrten Eintrag von Luft vor dem Zündvorgang verringert wird (Tree und Svensson, 2007). Die Autoren schildern den Zusammenhang zwischen Ruß- und NO<sub>x</sub>-Bildung sowie Möglichkeiten zur Minderung anhand eines schematischen Konturdiagramms (Abbildung 3-41). Wesentliche Inhalte dieser Untersuchung werden im Folgenden skizziert.

Nach Abbildung 3-41 kann die Rußbildung bei Temperaturen bis 1500 K und ab 2100 K sowie Kraftstoff-Luft-Verhältnissen unter 1,5 vermieden werden. Bei Temperaturen im Bereich 1600-1800 K und kraftstoffreichen Mischungen wird dagegen viel Ruß gebildet.

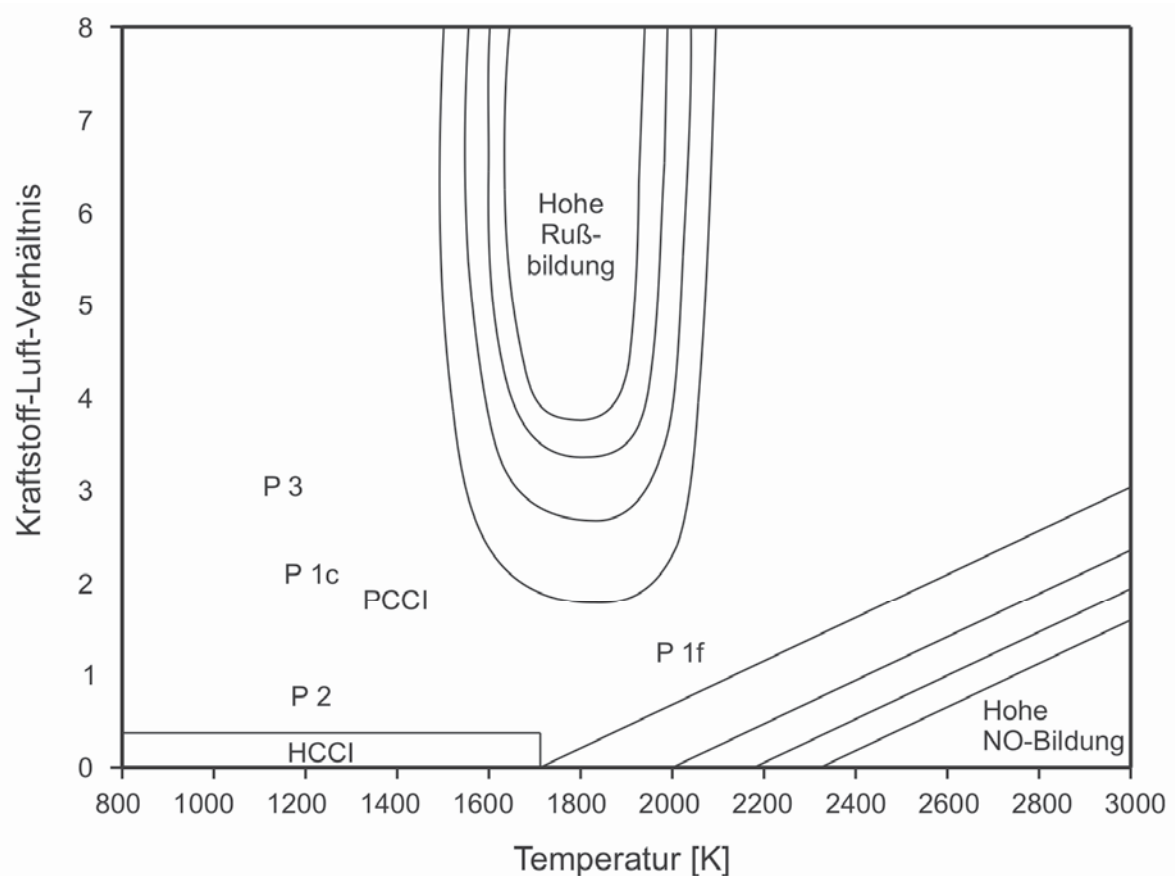


Abbildung 3-41: Ruß-NO-Konturdiagramm (nach Tree und Svensson, 2007). Die Abkürzungen werden im Text erklärt.

Die NO-Bildung kann zwar bei hohen Temperaturen stattfinden, unter kraftstoffreichen Bedingungen erfolgt jedoch die Umwandlung in  $N_2$ . Die klassische dieselmotorische Verbrennung beinhaltet eine hohe Rußproduktion im Zentrum des Kraftstoffstrahls bzw. der entstehenden Kraftstoffwolke (vgl. Abbildung 3-2), während der Flammenbereich, der den Kraftstoffstrahl umgibt, Bedingungen im Bereich hoher NO-Emissionen zeigt. Bei der HCCI-Verbrennung kann durch homogene Durchmischung vor der Zündung durch Kompression eine Niedertemperaturverbrennung erfolgen. Der Reaktionsverlauf verschiebt sich in Richtung magerer Gemische und geringerer Temperaturen (Kapitel 3.5.6.1). Limitierungen des praktisch umsetzbaren Druckanstiegs begrenzen das Kraftstoff-Luft-Verhältnis für die HCCI-Verbrennung jedoch auf einen Wert unter 0,3, womit hohe Lasten schwer zu erreichen sind.

Eine weitere Art der Niedertemperaturverbrennung ist die PCCI-Verbrennung (premixed charge compression ignition). Dabei wird durch frühe oder späte Injektion während eines Zyklus eine lokale Durchmischung erzielt, die eine vorgemischte Ladungsschichtung

bewirkt. Hieraus resultieren bei generell magerer Mischung lokale kraftstoffreiche Regionen.

In Anlehnung an Pickett und Siebers (2004) stellen Tree und Svensson (2007) drei Möglichkeiten zur rußfreien dieselmotorischen Verbrennung bei niedrigen Temperaturen vor, die auch in Abbildung 3-41 eingezeichnet sind. Bei der ersten Methode wurde eine kleine Düsenbohrung von 50  $\mu\text{m}$  verwendet, der Kraftstoff bei einer Umgebungstemperatur von 1000 K injiziert und eine AGR-Rate verwendet, die 10 % Sauerstoffgehalt realisierte. Die Temperaturen von Strahlkern (P 1c) und umgebender Flamme (P 1f) unterschieden sich deutlich, wobei durch AGR die Temperatur auf einem relativ niedrigen Niveau und somit die NO-Bildung gering gehalten wurde.

Die zweite Methode arbeitete mit einer Verringerung der Brennraumtemperatur auf 850 K bei einem Sauerstoffverhältnis von 21 % bei gleicher Düsenbohrung. Vor der Reaktion konnte eine gute Durchmischung der kraftstoffarmen Phase eintreten. Sie zeigte nur ein Temperaturverhalten, das einer mageren vorgemischten Phase (P2). Die Temperatur war ähnlich der Strahlkerntemperatur P 1c.

Bei der letzten Methode wurden eine Düse mit einer Bohrung von 180  $\mu\text{m}$ , eine Umgebungstemperatur von 1000 K, sauerstoffhaltiger Kraftstoff und eine AGR berücksichtigt, die 8 % Sauerstoffanteil generierte. Hierdurch konnte über sauerstoffhaltige Kraftstoffe bei einem fetteren Gemisch der gleiche Effekt wie durch hohen Lufteintrag erzielt werden (vgl. Abbildung 3-41).

Eine weitere Möglichkeit zur Aufhebung der Ruß/NO<sub>x</sub>-Problematik können Wassereinspritzung in das Saugrohr (Wachter, 2007) oder Wasser-Diesel-Mikroemulsionen bieten. Letztere sind im Gegensatz zu Emulsionen durch Zugabe definierter Additive thermodynamisch langzeitstabil (Nawrath, 2006; Bemert et al., 2009). Die Verringerung der Rußoxidation im Vergleich zu DK resultiert aus der schnellen Verdampfung und der Dissoziation von Wasser unter OH-Radikalbildung, während die Stickoxidminimierung aus der Verringerung der Verbrennungstemperatur durch Wasser erklärt wird (Ochoterena et al., 2010; Simon et al., 2010). Allerdings stellten die Autoren fest, dass die Verbrennung von Wasser-Diesel-Kraftstoffen durch erhöhte Zylinderinnendrucke und Temperaturen die NO<sub>x</sub>-Bildung fördert und daher eine Änderung des Zündbeginns nötig wird.

Zur alleinigen Verringerung der NO<sub>x</sub>-Emissionen kann unter anderem die selektive katalytische Reduktion (SCR) eingesetzt werden. Bosch (2007) nennt für dieses Verfahren folgende Vorteile:





- Kein Eingriff in den Motorbetrieb
- Niedrige NO<sub>x</sub>-Emissionen bei geringem Kraftstoffverbrauch
- Selektive Reduktion des Stickoxid-Sauerstoffs
- Der als NH<sub>3</sub>-Quelle verwendete Harnstoff wird großtechnisch hergestellt, ist grundwasserverträglich, wasserlöslich und bei typischen Umweltbedingungen stabil
- Die Harnstoff-Wasser-Lösung (32,5 Massenprozent Harnstoff in Wasser) ist einfach zu dosieren und entmischt sich nicht beim Einfrieren

Eine andere Form ist die selektive nicht katalytische Reduktion unter Verwendung von Additiven. Durch Kombination zweier sauerstoff- und stickstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe konnten Krahl et al. (2010b) eine Verringerung der NO<sub>x</sub>-Emissionen um 45 % erzielen. Nachteilig sind jedoch die hohe Additivkonzentration von 2-4 % sowie die Notwendigkeit von Ethanolzugabe aus Gründen der Löslichkeit.

## 4 Experimenteller Aufbau

### 4.1 Motoren und Motortestbedingungen

Alle Untersuchungen erfolgten am Emissionsprüfstand des Instituts für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts. Dort wurden Emissions-tests hauptsächlich an einem NFZ-Motor OM 906 LA von Mercedes-Benz im europäischen stationären Zyklus (ESC: European Stationary Cycle) durchgeführt. Für den Vergleich von ESC- und ETC-Test (ETC: European Transient Cycle, Europäischer transienter Zyklus) wurde ein MAN-Motor D0836 LFL 51 eingesetzt.

#### 4.1.1 Motor OM 906 LA

Die technischen Daten des Motors OM 906 LA sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Dieser Sechszylindermotor arbeitet mit einem Pumpe-Leitung-Düse-Einspritzsystem sowie mit Abgasurboaufladung und Ladeluftkühlung. Mercedes-Benz verbaute diesen Motor unter anderem in der LKW-Reihe Atego, im Unimog sowie in Linienbussen (Munack et al., 2005). In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung entspricht der Motor den nach EURO III geltenden Emissionsgrenzwerten.

Die Motorwelle ist mit einer regelbaren Wirbelstrombremse gekoppelt. Diese bestimmt die Motorlast und ermöglicht das automatische Anfahren verschiedener Lastpunkte (Munack et al., 2005).

Tabelle 4-1: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA (Munack et al., 2005)

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6370 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2200 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	205 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1200 min <sup>-1</sup>
Verdichtung	18,0 : 1
Abgasnorm	Euro III

#### 4.1.2 Motor D0836 LFL 51

Die technischen Daten des MAN-Motors D0836 LFL 51 mit Turbolader, Ladeluftkühlung sowie Abgasrückführung sind in Tabelle 4-2 dargestellt. Der Sechszylinder-Reihenmotor

arbeitet mit einem Common-Rail-Einspritzsystem und ist in der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung gemäß EURO IV zertifiziert. Zur Abgasnachbehandlung ist ein kontinuierlich arbeitender Partikelfilter (PM-Kat<sup>®</sup>) angeschlossen (Munack et al., 2007). Dieser besteht aus einem Oxidationskatalysator sowie einem Rußpartikelabscheider und arbeitet durch Selbstregeneration wartungsfrei (MAN Nutzfahrzeuge Gruppe, 2008). Der Motor ist an eine Asynchron-Vier-Quadrantenbremse DynoRoad 205/3,5 SL der Firma AVL gekoppelt. Damit können gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union der ESC und der ETC automatisch angefahren werden (Munack et al., 2007).

Tabelle 4-2: Technische Daten des MAN-Motors D0836 LFL 51 (Munack et al., 2007)

Zylinderhub	125 mm
Zylinderbohrung	108 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6871 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	206 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1200 - 1800 min <sup>-1</sup>
Verdichtung	18,0 : 1
Abgasnorm	Euro IV

### 4.1.3 Umrüstsatz

Als Umrüstsatz für Pflanzenöl wurde in einer Messreihe (Kapitel 8.7) das eoil-System<sup>plus</sup> entsprechend den Herstellerangaben der Firma eoil an den Motor OM 906 LA angeschlossen. Die folgende Beschreibung des Systems ist vom Hersteller übernommen (eoil, 2009, Abbildung 4-1).

„Das eoil-System<sup>plus</sup> besteht im Wesentlichen aus vier modularen Systemkomponenten, der eoil-Kraftstoffpumpe, dem eoil-Filtersystem, dem Ultraschallgerät (USG) und der Dosiereinheit AdRU. Die drei erstgenannten Komponenten werden zwischen den ursprünglichen Kraftstoffkreislauf von Kraftstofftank und Einspritzsystem eingebaut. Die Dosiereinheit additiviert über die Luftansaugbrücke den Motor mit dem eoil-Additiv AdRU.

Das Ultraschallgerät fordert über eine Füllstandskontrolle den Nachschub für den verbrauchten Kraftstoff an. Die eoil-Kraftstoffpumpe befördert den Kraftstoff aus dem originalen Kraftstofftank über das eoil-Filtersystem in das USG. Im USG wird das Pflanzenöl bevorratet und mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung aufbereitet. Das Einspritzsystem bedient sich aus dem USG. Der Rücklauf des Einspritzsystems führt in das USG zurück. Da-

durch ist gewährleistet, dass kein betriebswarmer Kraftstoff mit Sauerstoff in Verbindung kommt und oxidieren kann.“

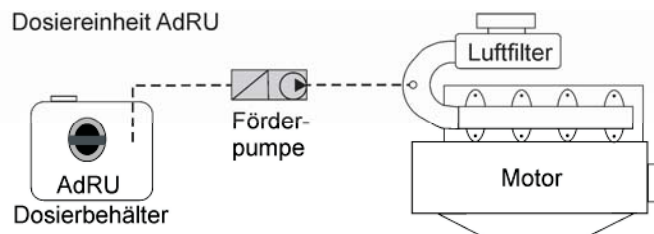
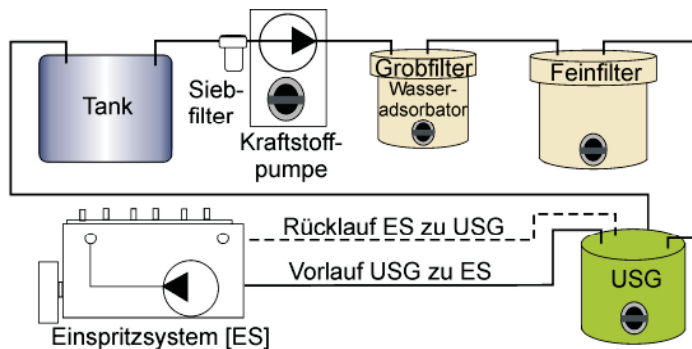


Abbildung 4-1: Aufbau des eoil-Systems (eoil, 2006)

#### 4.1.4 Motortestbedingungen

Die Motoren wurden gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union im ESC und ETC automatisch angefahren. Beim ESC-Test werden 13 Punkte im Motorkennfeld nacheinander berücksichtigt, deren Lastpunkte und Gewichtung in Abbildung 4-2 gezeigt sind.

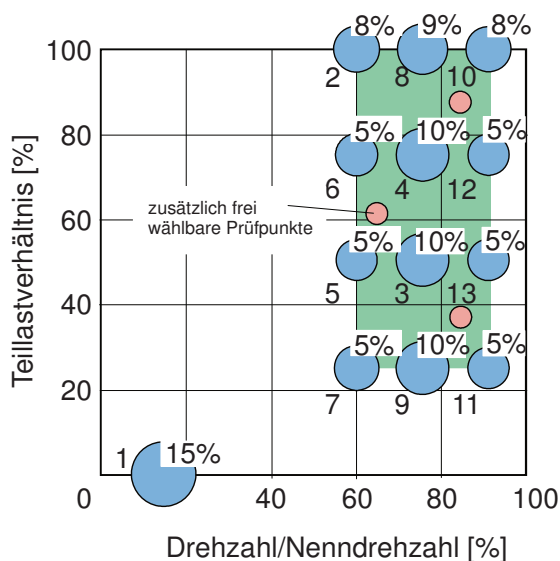


Abbildung 4-2: Motorbetriebspunkte des ESC-Tests (Munack et al., 2007)

Die zusätzlich frei wählbaren Prüfpunkte des ESC-Tests sollen gewährleisten, dass im gesamten Kennfeld die Einstellungen gleichmäßig sind und nicht nur bei den einzustellenden Betriebspunkten eine Optimierung hinsichtlich der Emissionen erfolgt (Stein, 2008). Diese Kontrolle wurde bei den Versuchen nicht durchgeführt.

Der reale Testverlauf eines ESC-Tests ist in Abbildung 4-3 für den MAN-Motor dargestellt. Nach einer vierminütigen Leerlaufphase wurden die weiteren Betriebspunkte jeweils für zwei Minuten angefahren. Die Probenahme für die limitierten Komponenten erfolgte dabei immer in der letzten Minute des jeweiligen Betriebspunktes. Für die Analyse der PAK-Emissionen und des mutagenen Potenzials erfolgte die Probenahme zwischen der zweiten und der 28. Minute des ESC-Tests kontinuierlich. Durch diese Art der Probenahme waren transiente Anteile in der Probe vorhanden und die Gewichtung der Betriebspunkte verschob sich zu Gunsten von Leerlauf und Schwachlastpunkten (Schröder, 2007; Probenahme „ESC“, Abbildung 4-3). Davon abweichend wurde für einige Messreihen die Probenahme wie für die limitierten Komponenten geschaltet (Probenahme ESC<sub>OT</sub>, OT = ohne Transientanteil, Abbildung 4-4). Unter Vernachlässigung der transienten Anteile ergab sich damit die genaue Halbierung der Probenahmezeit für jeden Betriebspunkt. Das Gegenstück zu ESC<sub>OT</sub> bildete die Probenahme ESC<sub>NT</sub> (NT = nur Transientanteil, Abbildung 4-4), bei der die jeweils erste Minute eines Lastpunktes sowie die dritte Minute des Leerlaufs untersucht wurde.

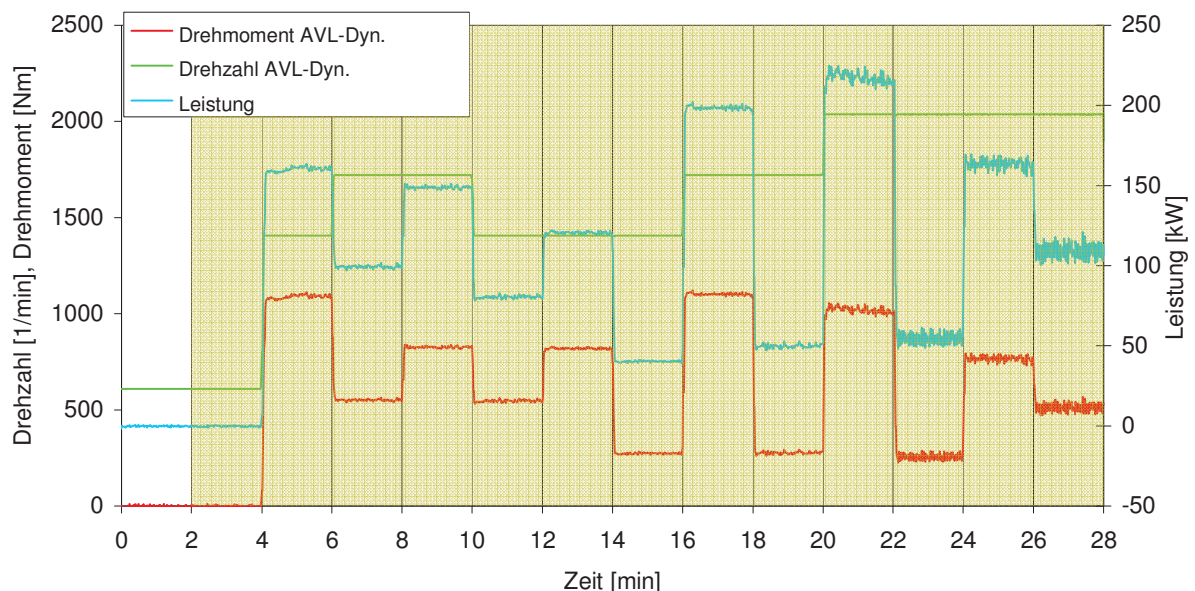


Abbildung 4-3: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ESC-Tests (farblich hinterlegt: Probenahme „ESC“)

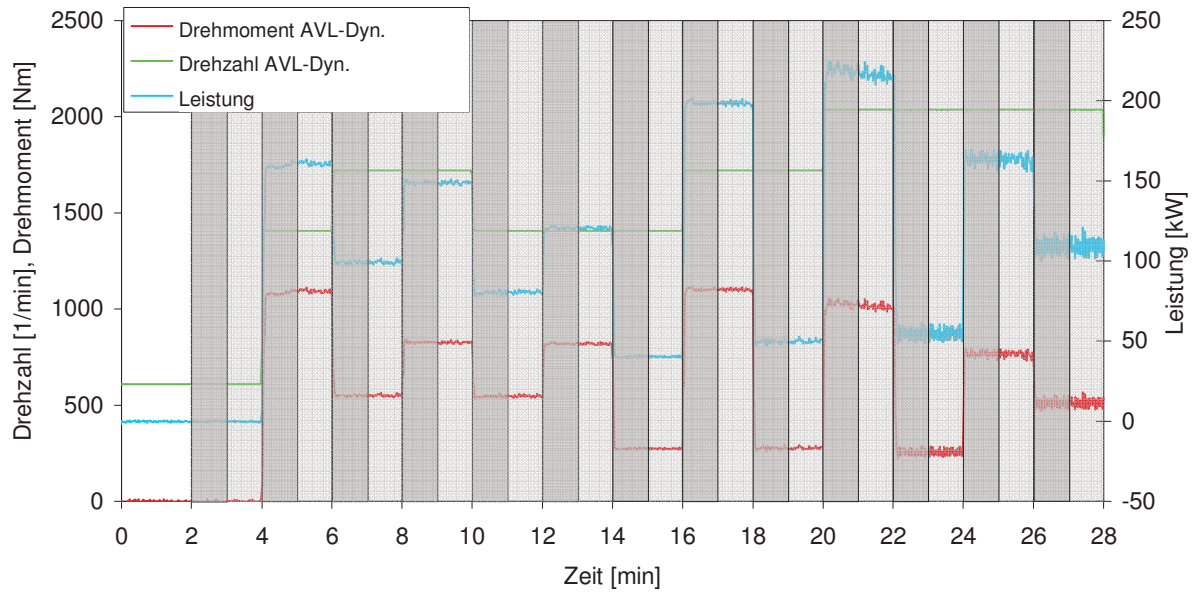


Abbildung 4-4: Verlauf des ESC-Tests mit Probenahme „ESC<sub>OT</sub>“ (hellgrau) sowie „ESC<sub>NT</sub>“ (dunkelgrau)

Der ETC-Test gibt Fahrzyklen aus dem Straßenverkehr wieder. Die ersten zehn Minuten bilden mit Start-, Stopp- und Leerlaufphasen den Stadtverkehr ab, der mittlere Bereich Überlandfahrten und die letzten zehn Minuten eine Autobahnfahrt (DieselNet, 2011). Der Verlauf des ETC-Tests mit dem MAN-Motor ist in Abbildung 4-5 gezeigt.

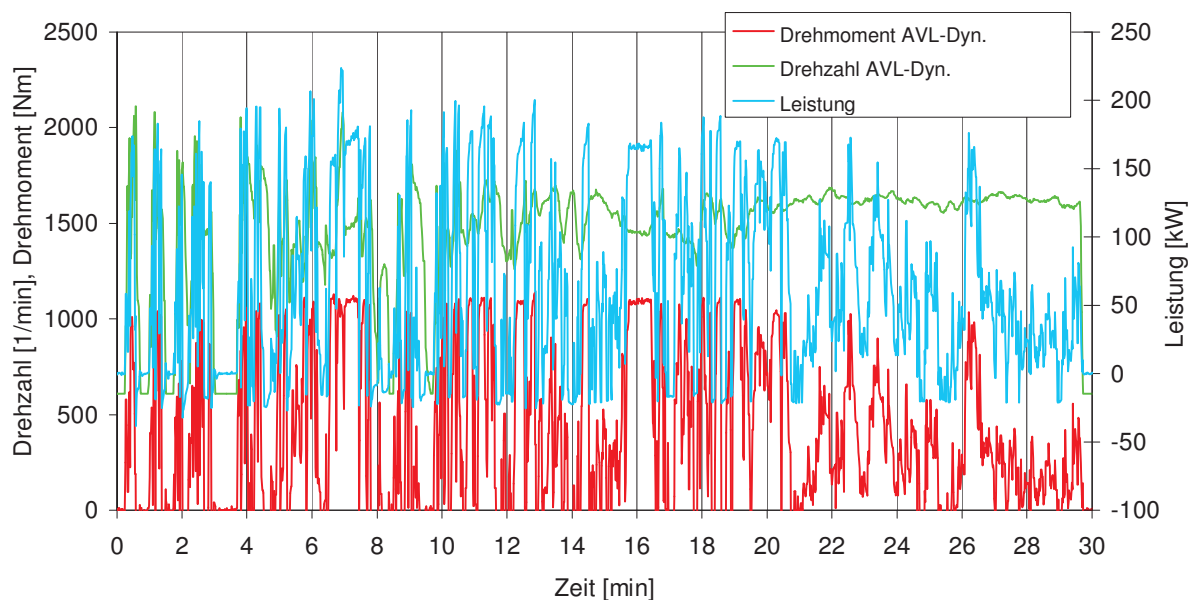


Abbildung 4-5: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ETC-Tests (Kraftstoff: DK)

#### 4.1.5 Ablauf der Prüfstandsmessungen

Zur Durchführung der Beprobungen wurden die Messgeräte für die Bestimmung von NO<sub>x</sub>, CO und HC mindestens 30 Minuten vor dem Warmfahren des Motors angeschaltet und

konditioniert. Bei Messungen mit Pflanzenöl wurde das Heizgerät gestartet, um eine konstante Öltemperatur von 70 °C zu gewährleisten. Die Probenahme für die PAK- und Mutagenitätsproben wurde aufgebaut und erfolgte generell aus dem unverdünnten Abgas. Sie bestand in Strömungsrichtung ab der Sonde des Abgasendtopfes zunächst aus einem Teflonschlauch mit Glasolive (Abbildung 4-6). Darüber erfolgte die Verbindung zu einem sonderangefertigten T-Stück mit 10° oberer Neigung, um bei der Spülung der Apparatur nach Ende des Motorlaufes eine Kontamination des Teflonschlauch mit Lösemittel zu vermeiden. Unter dem T-Stück war ein 250-mL-Rundkolben zum Auffangen des Kondensats angebracht und über dem T-Stück in Strömungsrichtung ein Dimrothkühler sowie ein Intensivkühler. Zwischen den jeweiligen Kernen und Hülsen wurden Teflonhülsen angebracht. Angeschlossene Kryostaten kühlten die Glasapparatur auf -18 °C, die bis zum Start der Messungen mit Stopfen verschlossen wurden.



Abbildung 4-6: Aufbau zur parallelen Probenahme von PAK und Mutagenität aus dem Rohabgas. Links: Übersicht mit Kühlapparatur und Verbindung zum Abgassystem. Rechts oben: Filtereinheit, rechts unten: Kolben zum Auffangen des Kondensats. Zur Verdeutlichung wurde bei Probenahme A (links) die Isolierung und die Aluminiumfolie entfernt. Abdruck der Fotos mit freundlicher Genehmigung von Olaf Schröder (vTI)

Der Motor wurde langsam auf 1600 Umdrehungen und ca. 30 % Last warmgefahren, bis die Öltemperatur zwischen 50-55 °C lag. Drei Filterhalter aus Edelstahl mit jeweils zwei Filtern zur Beprobung des Partikulats für die Bestimmung der gesetzlich limitierten Partikelmasse sowie der PAK und Mutagenität wurden an den Verdünnungstunnel (Kapitel 4.2.1.4) bzw. am Kopf des jeweiligen Intensivkühlers angeschlossen. Die Filterhalter für die Probenahme von PAK und Mutagenität wurden über Vakuumschläuche an eine Pumpe angeschlossen, die einen konstanten Volumenstrom von 25 L/min bereitstellte.

## **4.2 Analysenmethoden und Messgeräte**

Die folgende Übersicht der gesetzlich limitierten Parameter wurde leicht verändert aus den allgemeinen Gerätebeschreibungen, wie sie für den Arbeitskreis niedergelegt sind, entnommen (vTI, 2011).

### **4.2.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter**

Die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenmonoxid (CO) und Gesamtkohlenwasserstoffe (HC) wurden durch die im Folgenden beschriebenen Gasanalytoren durch sekundliche Aufzeichnung der Messwerte bestimmt. Die Auswertung erfolgte aus den Mittelwerten der in der letzten Minute eines Betriebspunktes im ESC-Test aufgezeichneten Analysendaten.

#### **4.2.1.1 Stickoxide ( $\text{NO}_x$ )**

Die Stickoxide wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Grundlage des Messsystems ist die Detektion von Lichtquanten, die von angeregten Stickstoffdioxidmolekülen ( $\text{NO}_2^*$ ) emittiert werden. Dabei wird die Bildung von  $\text{NO}_2$  aus NO durch Ozon genutzt, bei der ca. 10 % elektronisch angeregte  $\text{NO}_2^*$ -Moleküle entstehen. Das Ozon wird aus reinem Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) durch einen im Analysator integrierten Ozongenerator erzeugt.

Aus dem angeregten Zustand kehren die  $\text{NO}_2^*$ -Moleküle umgehend in den nicht angeregten Zustand zurück, wobei Photonen ausgesendet werden (Lumineszenz). Die Photonen werden über einen Multiplier verstärkt und sind damit ein Maß für den NO-Gehalt. Nach diesem Prinzip arbeitet eine der beiden Messkammern. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$ ) muss die Probe jedoch in zwei gleiche Teile aufgetrennt werden. Der andere Teilstrom der heißen und gefilterten Probe durchströmt zunächst einen Konverter, in dem  $\text{NO}_2$  zu NO reduziert wird. Anschließend erfolgt die Detektion in einer



identischen Messkammer wie oben dargestellt.  $\text{NO}_2$  kann dabei als Differenz aus der Messung von  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}$  errechnet werden. Die Kalibrierung erfolgt mit Prüfgas von 795 ppm  $\text{NO}$  in Stickstoff.

#### **4.2.1.2 Kohlenmonoxid (CO)**

Als Messgerät wurden der Gasanalysator BA-5000 der Firma Bühler-Technologies sowie zur Kontrolle der Multor 710 der Firma Maihak unter Verwendung von nicht-disperssem Infrarotlicht (NDIR-Verfahren) eingesetzt. Der gefilterte und unter seine Taupunkttemperatur abgekühlte Probegasstrom wird in zwei gleiche, jeweils durch eine Küvette fließende Teilströme geteilt. Eine dieser Küvetten wird mit infrarotem Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge auf charakteristische Absorptionen des Kohlenmonoxids abgestimmt ist. Dadurch erwärmt sich dieser Teilstrom, und es kommt in einem Verbindungskanal der beiden Küvetten zu einer Ausgleichsströmung, die durch einen Mikroströmungsfühler gemessen wird und ein kalibrierfähiges Maß für den Gehalt der Messkomponente CO ist. Kalibriert wird der Analysator mittels Prüfgas von 0,198 Prozent CO in Stickstoff.

#### **4.2.1.3 Kohlenwasserstoffe (HC)**

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wurde als Messgerät der Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Er arbeitet mit einem Flammenionisations-Detektor (FID), in dem das Probegas in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert wird. Die Flamme brennt in einem elektrischen Feld. Durch Messung der Feldänderung wird der Kohlenwasserstoffgehalt ermittelt. Die Kalibrierung erfolgte mit Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ , Konzentration 91,5 ppm) als Einpunktkalibrierung. Dabei führt eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190 °C beheizte Leitung das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höhersiedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden.

#### **4.2.1.4 Partikelmasse (PM)**

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abbildung 4-7), der nach den europäischen Richtlinien ECE-R 49 und EWG 88/77 von 1992 ausgelegt wurde.

Das Abgas wird verdünnt und auf unter 51,7 °C abkühlt. Die Partikel werden auf einem zweistufigen PTFE-Filter gesammelt, indem ein Teilstrom aus dem verdünnten Abgas entnommen und durch die Filter geführt wird. Mit Hilfe eines Massendurchflussreglers wird

hierbei ein definierter Volumenstrom eingestellt. Das Gesamtvolumen  $V_{SAM}$ , das durch den Filter gesogen wird, ergibt sich aus der Vorgabe, dass die Filterbelegung je Prüfphase mindestens vier Sekunden je 0,01 Wichtungsfaktor 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. Der Wichtungsfaktor, der sich aus folgender Gleichung ergibt, muss dabei mit  $\pm 7$  Prozent eingehalten werden.

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

mit

$V_{SAM}$ : Gesamtprobevolumen

$V_{SAM,i}$ : Probevolumen im Betriebspunkt  $i$

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

$WF_i$ : Wichtungsfaktor des Betriebspunktes  $i$

$q_i$ : Abgasverdünnungsverhältnis im Betriebspunkt  $i$

Als Filter wurden zu Beginn der Dissertation PTFE-beschichtete Glasfaserfilter (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) eingesetzt, wie sie auch für die Bestimmung der PAK-Emissionen und der Mutagenität verwendet wurden. Dies galt für die Messreihen in Kapitel 8.7 (nur RÖ eoil), 8.8 und 8.9.3. Für alle anderen Messreihen wurden zur Bestimmung der Partikelmasse PTFE-beschichtete Borosilicatfilter (EMFAB TX40HI20-WW, Fa. Pall) verwendet. Beim Vergleich der Partikelmassen unter Verwendung beider Filtertypen wurde im Rahmen von Vergleichsmessungen kein signifikanter Unterschied festgestellt. Die Filter wurden vor und nach dem Einsatz 24 Stunden in einer Klimakammer konditioniert (relative Luftfeuchtigkeit  $45 \% \pm 8 \%$ , Temperatur  $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die gravimetrische Analyse erfolgte per Mikrogrammwaage Sartorius M5P.

Die Partikelemission berechnet sich 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

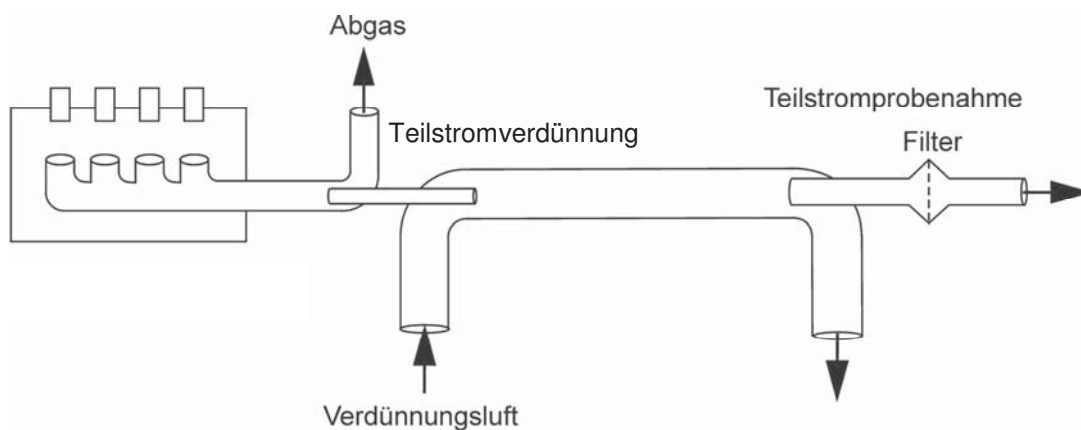


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung des Abgasverdünnungstunnels

### 4.3 Probenahme für PAK und Nitro-PAK

Die Probenahmeeinrichtung wurde in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 aufgebaut (VDI, 1989). Die VDI-Richtlinie 3872 beschreibt dabei die Messung von PAK-Emissionen aus Otto- und Dieselmotoren im instationären und stationären Betrieb. Nach VDI 3872 Blatt 1 wird das unverdünnte Abgas zunächst durch einen Glaskühler und anschließend durch einen Filter geleitet. Im Unterschied dazu beschreibt die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 2 die Entnahme eines Teilstroms und ist damit auch für die Probenahme an größeren Motoren geeignet. Ein Nachteil der Teilstrommethode ist allerdings, dass der Aufbau des Probenahmesystems deutlich aufwendiger ist (VDI, 1995). Untersuchungen haben gezeigt, dass die in Blatt 1 und Blatt 2 beschriebenen Verfahren zu gleichen Ergebnissen führen (Literaturübersicht in: VDI, 1995). Ungeeignet ist die Richtlinie dagegen für die Mes-

sung von PAK-Emissionen stationärer Industrieanlagen. Hierzu ist in der VDI-Richtlinie 3873 Blatt 1 (VDI, 1992) eine eigene Methode beschrieben (BUWAL, 2001).

Die Sammlung der Partikel erfolgte auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Filterfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) aus dem unverdünnten Rohabgas im Verlauf des durchgeführten Tests. Der Volumenstrom wurde über einen Massendurchflussregler (Fa. Analyt-MTC) eingestellt und betrug lastunabhängig konstant 25 Liter pro Minute. Dieser Ansatz wurde gewählt, um eine möglichst hohe Partikelmasse unter Abscheidung volatiler Substanzen zu erhalten. Außerdem konnte auf eine Verdünnung des Abgases verzichtet werden, da kein Messsystem nachgeschaltet war, das einer Verdünnung bedurft hätte.

Die Filter wurden in einen Edelstahlhalter (Abbildung 4-6) gelegt, wobei der Hauptfilter die höhere Partikelmasse adsorbierte und der „Back up“-Filter Durchbrüche der Analyten verhindern sollte. Das derart als Partikulat erhaltene Probenmaterial ist nach Tree und Svensson (2007) allgemein als eine Kombination aus Ruß und anderen flüssigen oder festen Komponenten definiert, die auf Filtern abgeschieden werden. Es kann in einen organisch löslichen, wasserlöslichen und einen unlöslichen Teil getrennt werden. Als Hauptbestandteile waren un- oder teiloxidierte Kraftstoff- und Schmierölkomponenten, Wasser, Metalle, Sulfate und Nitrate zu erwarten.

Ein Ausheizen der Filter vor dem Einsatz wurde nicht durchgeführt, da die PTFE-Beschichtung nur eine begrenzte Temperaturbelastung zuließ und der mögliche Temperaturbereich bis ca. 200 °C eine Desorption von gegebenenfalls adsorbierten PAK mit bis zu sechs anelierten Ringen unwahrscheinlich werden ließ. Die Filter wurden vor und nach dem Einsatz 24 Stunden in einer Klimakammer konditioniert (relative Luftfeuchtigkeit 45 %  $\pm$  8 %, Temperatur 22 °C  $\pm$  1 °C).

Das Rohabgas wurde durch einen Teflonschlauch, eine Glasolive sowie ein sonderangefertigtes T-Stück direkt durch die Hintereinanderschaltung eines Dimrothkühler und eines Intensivkühlers geleitet. Gasförmige Komponenten wurden bei einer Kühltemperatur von -18 °C als Kondensat gesammelt und in einem 250-mL-Kolben abgeschieden (vgl. Kapitel 4.1.5). Nach dem Motorlauf erfolgte die Ablösung von an der Glaswand adsorbierten Komponenten durch Spülen mit 100 mL Methanol (Gradient Grade, Fa. Roth). Die Kühlung des Systems erfolgte über einen Kryostaten unter Verwendung von Glykol.

Trotz dieser Vorkehrungen bei der Probenahme muss damit gerechnet werden, dass die Substanzen mit weniger als vier Ringen (im Rahmen dieser Arbeit sind das Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Anthracen; vgl. Kapitel 7.1.2.1) nicht quantitativ erfasst wurden. Diese Verbindungen liegen bei 25 °C zu mehr als 50 Prozent in der Gasphase vor, während schwerflüchtige PAK wie Benzo[*a*]pyren überwiegend partikelgebun-

den vorliegen (Müller, 2004; Albinet et al., 2008). Die Abscheidungsgrad auf Filtern ist temperaturabhängig (Angelkötter et al., 2003). Gleiche Tendenzen ergeben sich bei der Beprobung der Nitro-PAK (Dimashki et al., 2000).

Bei dem zugrunde liegenden Probenahmeverfahren der VDI 3872, Blatt 1, sind Reaktionen der PAK (z.B. Oxidation oder Nitrierung) und Abblaseeffekte vom Filter minimiert, so dass die Zusammensetzung des PAK-Gemisches erhalten bleibt (Invarianz des PAK-Profiles; VDI, 1989). Da die Einwirkung von Hitze, Ozon, Stickoxiden und/oder UV-Licht den PAK-Abbau fördert (EPA, 1999), wurden die Proben nach dem Lauf umgehend verschlossen, in Aluminiumfolie verpackt, abgedunkelt konditioniert (Partikulatproben) und bei -18 °C gelagert.

Auf die weiteren Schritte des Analysenverfahrens wird in Kapitel 7 detailliert eingegangen.

#### **4.4 Probenahme und Aufarbeitung für die Mutagenität im Ames-Test**

Für die Untersuchung der Partikel auf ihre Mutagenität wurde analog zur Probenahme der PAK verfahren. Gasförmige Komponenten wurden durch Verwendung eines Dimrothkühlers und eines Intensivkühlers als Kondensat bei -18 °C abgeschieden. Die Ablösung von an der Glaswand adsorbierten Komponenten erfolgte wie bei der PAK-Probenahme durch Spülen mit 100 mL Methanol (Gradient Grade, Fa. Roth).

Die nachfolgende Beschreibung der weiteren Arbeitsschritte in diesem Kapitel entspricht der Vorschrift von Professor Dr. med. Jürgen Bünger, in dessen Arbeitskreis alle Aufarbeitungen durchgeführt wurden. Sie wurde leicht verändert aus dem Abschlussbericht zum Projekt „Vergleichende Bestimmung der Mutagenität aus der Verbrennung von Rapsöl und Dieselmotorkraftstoff“ übernommen.

Die Partikulatproben wurden einer Soxhlet-Extraktion mit 150 mL Dichlormethan im Dunkeln unterzogen (Claxton, 1983). Dieses Verfahren ermöglicht die effektivste Gewinnung von Mutagenen aus Dieselmotorkraftstoffpartikulat (Siak et al., 1981). Die Extraktionsdauer wurde auf zwölf Stunden festgesetzt, was 50 bis 60 Extraktionszyklen entsprach. Die gewonnenen Extrakte sowie die Kondensate wurden am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt und unter einem Stickstoffstrom weiter eingetrocknet. Für den Ames-Test wurde der eingetrocknete Extrakt in 4 mL DMSO aufgelöst (Bünger et al., 1998).

##### **4.4.1 Mutagenitätsuntersuchung (Bakterieller Rückmutationstest, Ames-Test)**

Der Ames-Test (Ames et al., 1973 und 1975) deckt die mutagenen Eigenschaften eines weiten Spektrums von chemischen Substanzen und Gemischen durch die Rückmutation einer Serie von verschiedenen Teststämmen auf. Die Mutationen bewirken einen Defekt (die

so genannte Histidin-Auxotrophie) der Teststämme im Gegensatz zu den Wildtypen von *Salmonella typhimurium*. Der Ames-Test ist das weltweit am häufigsten eingesetzte *in-vitro*-Testverfahren, um die Mutagenität komplexer Gemische, wie z.B. von Verbrennungsprodukten, zu untersuchen. Er ist seit 1997 von der OECD als Guideline 471 "Bacterial Reverse Mutation Test" anerkannt. Die Tests wurden nach dem revidierten Standardtestprotokoll von Maron und Ames aus dem Jahr 1983 mit den Teststämmen TA98 und TA100 durchgeführt. TA98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA100 Basenpaar-Substitutionen auf.

Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) durchgeführt. Die Präparation der S9-Fraktion aus Lebern von jungen Sprague-Dawley-Ratten erfolgte entsprechend der Anleitung von Maron und Ames (1983). Für die Induktion der Leberenzyme wurden Phenobarbital und  $\beta$ -Naphthoflavin anstatt des polychlorierten Biphenyls Arochlor-1254 benutzt (Matsushima et al., 1976). Ab Mitte 2009 wurde mit Phenobarbital und Benzoflavin induziertes S9 (Matsushima et al., 1976) von der Firma TRINOVA Biochem, Gießen, LOT No 2427, Herstellung 01.06.2009, benutzt. Die Herstellung des S9-Mix erfolgte ebenfalls nach der Anleitung von Maron und Ames (1983). Die Mutagene Methylmethansulfonat (MMS), 2-Aminofluoren (2-AF) und 3-Nitrobenzanthron (3-NBA) wurden als Positivkontrollen verwandt.

Direkt vor dem Testverfahren wurden die Extrakte in 4 mL DMSO gelöst. Ebenfalls unter Verwendung von DMSO wurde eine absteigende Verdünnungsreihe hergestellt, die für die Tests eingesetzt wurde. 2-AF (100  $\mu\text{g/mL}$ ) und 3-NBA (10  $\text{ng/mL}$ ) wurden ebenfalls in DMSO gelöst. MMS wurde mit destilliertem Wasser (10  $\mu\text{g/mL}$ ) verdünnt.

Flüssiger Top-Agar (2,5 mL), der 0,05 mMol Histidin und 0,05 mMol Biotin enthielt, wurde mit 100  $\mu\text{l}$  einer Testkonzentration der Extrakte und 100  $\mu\text{l}$  einer Übernachtskultur eines Teststammes gemischt. Nach kurzem Schütteln auf einem Vortex wurde das Gemisch direkt auf eine Minimal-Agarplatte, die Vogel-Bonner-E-Medium enthielt, verteilt. Jede Testkonzentration wurde mit beiden Teststämmen und mit und ohne Zusatz von 4-prozentigem S9 untersucht. Jeder Extrakt wurde vierfach getestet.

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



nien) durchgeführt. Routinemäßig wurden zur Kontrolle 10 Prozent der Platten handgezählt.

#### **4.4.2 Akzeptanzkriterien und statistische Analyse**

Die mutagenen Effekte wurden als positiv klassifiziert, wenn der Anstieg der Revertanten eine dosisabhängige, reproduzierbare Dosis-Wirkungsbeziehung aufwies (Krewski et al., 1992; Mortelmans and Zeiger, 2000). Die Revertantenzahlen der positiven Proben (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung) wurden aus dem initialen linearen Teil der Dosis-Wirkungskurven mittels linearer Regression ermittelt. Signifikanzen der Differenz zwischen den getesteten Kraftstoffen wurden mit Students t-Test für unabhängige Variablen zweiseitig berechnet.

## 5 Kraftstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dieselkraftstoffe biogenen, synthetischen und mineralischen Ursprungs sowohl als Reinkraftstoffe als auch in Blends untersucht. Darüber hinaus wurden Kraftstoffe mit wenigen Volumenprozenten anderer Kraftstoffe dotiert oder mit definierten Additiven versetzt und getestet. Eine komplette Übersicht zu Bezugsquellen und Eigenschaften der Kraftstoffe ist im Anhang in Tabelle A-1 bis Tabelle A-5 gegeben. Im Folgenden werden Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffgruppen und Messreihen herausgestellt.

Als reine **Pflanzenöle** wurden Kokosnussöl (KÖ), Leinöl (LÖ), Palmöl (PÖ), Sojaöl (SÖ) und insbesondere Rapsöl (RÖ) eingesetzt. Vor dem Betrieb wurden die Öle in einem Heizkessel auf 70 °C erwärmt. Zum einen unterschieden sich die Parameter in ihrer molekularen Kraftstoffstruktur (z.B. Cetanzahl, Iodzahl, Oxidationsstabilität). Andere Parameter waren von der Kraftstoffstruktur unabhängig. Dazu gehörten Verunreinigungen wie Schwefel, Phosphor, die Erdalkalimetalle Ca und Mg sowie die Gesamtverschmutzung. Einige der für Rapsölkraftstoff definierten Grenzwerte der DIN 51605 wurden insbesondere von Leinöl deutlich überschritten, was sowohl aus der molekularen Kraftstoffstruktur als auch durch Verunreinigungen verursacht wurde (Tabelle A-3). Kokosnussöl als entgegengesetzter Extremfall unterschritt den geforderten Heizwert der DIN 51605.

Die Analyse der Prüfparameter für Rapsölkraftstoff in Tabelle A-3 zeigt Unterschiede von 2 % für die Dichte bei 15 °C zwischen Leinöl (Maximum) und Palmöl (Minimum). Die kinematische Viskosität unterschied sich beträchtlich zwischen 28,1 mm<sup>2</sup>/s (KÖ) und 41,5 mm<sup>2</sup>/s (PÖ), ebenso wie die Cetanzahl mit Werten zwischen 32,9 (LÖ) und 86,9 (KÖ). Der untere Heizwert variierte um 5 %. Die Iodzahl war durch die relativ geringe Konzentration ungesättigter Moleküle in KÖ (23 g Iod/100 g) und PÖ (53 g Iod/100 g) gering, was mit einer hohen Oxidationsstabilität einherging (KÖ: 50,2 Stunden, PÖ: 23,9 Stunden). Der hohe Gehalt an C18:2 und C18:3 führte bei Leinöl zu einer Iodzahl von 182 g Iod/100 g und einer Oxidationsstabilität von nur 1,7 Stunden. Leinöl fiel außerdem durch hohe Gehalte von Schwefel, Phosphor, Oxidasche und den Erdalkalimetallen Ca und Mg auf, die jeweils außerhalb der Grenzwerte für Rapsölkraftstoff lagen. Die Gesamtverschmutzung war für Palmöl deutlich erhöht. Flammpunkt, Säurezahl und Wassergehalt wurden von allen Kraftstoffen eingehalten.

Da die Analyse von LÖ, PÖ und einer Rapsölcharge zunächst nicht geplant war und für diese Kraftstoffe 10-18 Monate nach Durchführung der Emissionsmessungen erfolgte, ist von einer Verschlechterung einiger Prüfparameter – wie der Oxidationsstabilität und der Säurezahl – zwischen Einsatz des Kraftstoffs und Analyse auszugehen. Für die letzte ver-



wendete Rapsölcharge (RÖ 6) wurde eine erhöhte Gesamtverschmutzung gemessen, obwohl der Kraftstoff nach Norm ausgewiesen war. Davon abgesehen waren alle Rapsölkraftstoffe sowie die eingesetzten Petrodieselmkraftstoffe normgerecht.

Mit Ausnahme des ersten eingesetzten Rapsöls wurde zusätzlich eine Analyse des Fettsäuremusters aller Öle durchgeführt. Da die Kettenlänge und Anzahl der Doppelbindungen für die Emissionsbewertung essentiell sind (vgl. Kapitel 3.5), war es Ziel der Messungen, Strukturmerkmale des Kraftstoffs und die resultierenden Emissionen in Beziehung zu setzen.

Während der direkte Vergleich der Kraftstoffeigenschaften reiner Pflanzenöle relativ einfach möglich war, waren bei Messungen von Blends aus Rapsöl mit Petrodieselmkraftstoff geringere Unterschiede zu erwarten. Die volumetrische Mischung von Rapsöl mit DK (Referenzkraftstoff) sowie MK1 (schwedischer Dieselmkraftstoff mit geringem Aromatengehalt) wurde im Institut durchgeführt. Eine zertifizierte Vollanalyse wurde von den Blends wie für alle anderen Kraftstoffmischungen wegen der Vielzahl an Proben und aus Kostengründen nicht durchgeführt.

Messungen der **Methylester** aus Kokosnussöl (KME), Leinöl (LME), Palmöl (PME), Sojaöl (SME) und Rapsöl (RME) wurden in Analogie zur Emissionsbewertung aus Betrieb mit den entsprechenden Pflanzenölen durchgeführt. LME wurde in zwei Varianten eingesetzt. LME (roh) bezeichnet einen Kraftstoff, der direkt der Produktion entnommen wurde, während LME (dest) nach der Produktion destillativ aufgereinigt wurde. Auf Unterschiede wird in Kapitel 8.10 näher eingegangen.

Beim Vergleich der Reinkraftstoffe wichen die Werte von KME und LME am meisten von den Grenzwerten der DIN EN 14214 ab. Da der Estergehalt nach DIN EN 14103 für Methylester kleiner C14:0 nicht bestimmt wurde, ergab sich für KME ein Wert von 43 Massenprozent, während er für die anderen Kraftstoffe mindestens 98 % betrug. Die Dichte variierte zwischen KME und den LME-Kraftstoffen um 2 %, wobei KME unterhalb des Grenzwertes lag. Letzteres galt auch für die kinematische Viskosität von KME und LME (dest). Sie unterschied sich insgesamt um knapp 40 %. Der Schwefelgehalt für KME lag mit 21 mg/kg deutlich oberhalb des Grenzwertes von 10 mg/kg, die anderen Werte waren unauffällig. Die Cetanzahl der LME-Kraftstoffe war erwartungsgemäß niedrig und lag mit 48-49 knapp unterhalb des Grenzwertes der DIN EN 14214 von 51. Der Maximalwert wurde entgegen der Tendenz der Öle nicht durch KME, sondern durch PME erhalten. Die Oxidationsstabilität (unter 0,5 Stunden bis 11 Stunden) sank mit steigender Iodzahl (26 bis 175 g Iod/100 g), wobei nur KME und RME beide Grenzwerte einhielten. Für PME wurde trotz geringer Iodzahl (64 g Iod/100 g) mit einer Oxidationsstabilität von einer Stunde ein

ungewöhnlich niedriger Wert ermittelt. Die relativ hohe Säurezahl von PME und KME lässt auf alterungsbedingte Abbaureaktionen schließen.

Der je nach Jahreszeit festgelegte CFPP-Wert lag zwischen  $-21\text{ °C}$  und  $+1\text{ °C}$  (PME). Wassergehalt und Gesamtverschmutzung wurden mit Ausnahme von SME eingehalten. Die LME-Kraftstoffe überschritten den zulässigen Gehalt an C18:3. Die anderen nicht explizit genannten Parameter (u.a. Flammpunkt, Koksrückstand, Aschegehalt und Korrosionswirkung auf Kupfer) wurden von allen Kraftstoffen eingehalten. Für einen Teil der Kraftstoffe war per Lieferzustand eine Additivierung durch den Oxidationsstabilisator BHT (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol) bekannt.

In mehreren Messreihen wurden Blends aus RME, SME und PME mit DK untersucht. SME und PME wurden als SME10, SME20 und SME30 mit 10 %, 20 % bzw. 30 % FSME-Kraftstoff volumetrisch hergestellt. RME wurde als RME5, RME10, RME20, RME30 und RME40 verwendet. Die Auswirkungen marktrelevanter Biodieselmischungen wurde durch B7, B7HVO mit 3 % HVO sowie B7E2B2 unter Zusatz von 2 % Ethanol und 2 % *n*-Butanol getestet.

B20-Blends wurden unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Diese Blends sind ebenfalls marktrelevant durch die Verfügbarkeit an den Tankstellen einiger US-amerikanischer Bundesstaaten unter Verwendung von SME. Die Messungen sollten zur Klärung der erhöhten Mutagenität von B20-Blends aus Vorversuchen (Krahl et al., 2008) dienen. Der Einfluss der Additivierung mit zwei verschiedenen Oxidationsstabilisatoren (als B20BHT, B20BSE) wurde dabei ebenso untersucht wie der Einfluss der Alterung des RME-Anteils (B20alt). Hierzu wurde künstlich gealterter RME (RMEalt) verwendet. Die Alterung erfolgte unter Zufuhr von gereinigter Luft innerhalb von 40 Stunden bei  $110\text{ °C}$ . Verschiedene B20-Blends wurden in gealterter und nicht gealterter Form mit 2 % Ethanol und 2 % *n*-Butanol versetzt (B20altE2B2; B20E2B2), da die beiden Alkohole in Vorversuchen zu Alterungsprozessen von Biodieselmischungen auftretende Oligomere lösen konnten und damit eine Homogenisierung des Biodieselanteils bewirkten (Munack et al., 2009). Die Auswirkungen der Alkoholzusätze wurden auch durch Messungen mit B20, B20alt und DK ohne Kraftstofffilter (jeweils mit Zusatz „oF“) untersucht. Außerdem wurde ein Vergleich mit einem B20-Blend auf GTL-Basis durchgeführt (B20GTL).

Die Referenz-**Petrodieselkraftstoffe** (Tabelle A-5) hielten die Grenzwerte der DIN EN 590 ein. Die Chargen mit der internen Bezeichnung DK 3 und DK 5 bis DK 10 wurden vom gleichen Hersteller (Haltermann Products, Hamburg) bezogen und zeigten geringe Unterschiede. Auffällig war die Änderung der Schmierfähigkeit im HFRR-Wert zwischen 207 und  $311\text{ }\mu\text{m}$ . Auf Nachfrage beim Hersteller wurde mitgeteilt, dass die Unterschiede



durch veränderte Zugaben eines Additivs zur Verbesserung der Schmierfähigkeit zu erklären waren.

Der Kraftstoff mit der internen Bezeichnung DK 4 wurde von der AGQM bezogen. Er war der einzige Petrodieselmotorkraftstoff, bei dem FSME-Anteile (2,2 %) nachgewiesen wurden. DK ELF, ein Referenzkraftstoff der elf/TOTAL (Givors, Frankreich) ergab im Vergleich zu den anderen Referenzkraftstoffen einen höheren Wert für die Oxidationsstabilität ( $10 \text{ g/m}^3$ ) und den HFRR ( $360 \mu\text{m}$ ). Verringert waren unter anderem die kinematische Viskosität ( $2,7 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) sowie der Sedimentgehalt. Der schwedische Diesel MK1 hob sich von den anderen Petrodieselmotorkraftstoffen etwas ab und lag bei der Dichte und der kinematischen Viskosität unterhalb des jeweiligen Grenzwertes.

## 6 Grundlagen der verwendeten Analysenverfahren

### 6.1 Bestimmung von PAK-Emissionen

Da PAK als ubiquitär und persistent auftretende Umweltsubstanzen und wegen ihrer Gesundheitswirkungen Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen sind, wurden verschiedene analytische Ansätze zur Bestimmung der PAK-Exposition entwickelt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Analysenverfahren gegeben.

Je nach Art (Rohabgas, Verdünnungstunnel) und Abgasvolumen variiert die PAK-Probenahme. Gängige Adsorptionsmaterialien sind Glasfaserfilter (Gratz et al., 2000; Soulligny et al., 2004), ggf. teflonbeschichtet, sowie für gasförmige PAK Materialien wie XAD (Gratz et al., 2000; Lindgren et al., 2011), Polyurethanschaum (Johansen et al., 1997; Turrio-Baldassarri et al., 2004) oder eine Kombination aus beidem (Shah et al., 2005). Die Materialien werden meist gebrauchsfertig als Komplettlösung mittels Glashalterung angeboten, was besonders im Hinblick auf gleich bleibende Qualitätsanforderungen und mögliche Verunreinigungen sinnvoll ist.

Die Extraktion der an Dieselrußpartikulat adsorbierten PAK aus Prüfstands- oder Außenluftuntersuchungen erfolgt meist durch die langwierige Soxhlet-Extraktion (DIN ISO 12884, 2000; Angelkötter et al., 2003; Lin et al., 2006a) oder die deutlich schnellere Ultraschallextraktion (Sharp et al., 2000; Ziejewski et al., 1991; Marr et al., 1999; Sendzikienė et al., 2006). Die letztgenannte Methode kann zwar mit weniger Materialaufwand durchgeführt werden, es sind jedoch Randbedingungen wie die Temperaturerhöhung während der Extraktion sowie Wasserstand und Lage des Ultraschallfeldes im Ultraschallbad zu beachten (Bundt, 1991). Als Lösemittel werden unter anderem Dichlormethan, Cyclohexan, Acetonitril (Smith und Murdock, 1983), Toluol (Herbst, 2004) oder *n*-Hexan mit 10 Vol.-% Diethylether (Stein, 2008) verwendet.

Die überkritische Fluidextraktion hat durch die bessere Durchdringung der Probenmatrix, Verringerung der Analysenzeit und den weitgehenden Verzicht auf organische Lösemittel z.B. durch den Einsatz von CO<sub>2</sub> einige Vorteile gegenüber den konventionellen Methoden (Bøwadt und Hawthorne, 1995; Benner Jr., 1998; Jones et al., 2004; Cammann, 2001; Lage Yusty und Cortizo Daviña, 2005). Andere Verfahren nutzen überkritisches Wasser oder Mikrowellen (Christensen, 2003).

Zur Anreicherung der PAK und zur Abtrennung von Matrixbestandteilen wird gewöhnlich die Festphasenextraktion eingesetzt. Krahl et al. (1995) schlagen eine kombinierte Aufreinigung mit nachgeschalteter Dünnschichtchromatographie vor, um PAK in komplexen Abgaszusammensetzungen nachzuweisen. Eine andere Möglichkeit bieten Säulen, deren Material eine hohe Affinität zu den  $\pi$ -Elektronen der PAK besitzt (von Borstel, 1997). Die

PAK werden durch starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen retardiert. Die Anreicherung kann dabei auch *online* mittels einer kurzen DACC-Säule (DACC = “donor acceptor complex chromatography“) erfolgen, die der eigentlichen analytischen Trennsäule vorgeschaltet ist (van Stijn et al., 1996; Bogusz et al., 2004; Barranco et al., 2004). Der Vorteil dieser Methode liegt in der erheblichen Reduzierung von Kosten- und Personalaufwand sowie dem höheren Probendurchsatz gegenüber einer klassischen Festphasenextraktion. Wird darüber hinaus das System so gestaltet, dass eine Rückspülung (back-flush) möglich ist, findet die Injektion in umgekehrter Elutionsrichtung zur Anreicherung statt, was Bandenverbreiterungen minimiert (Bovanová und Brandšteterová, 2000). In ähnlicher Weise kann die Abtrennung störender Begleitsubstanzen durch fraktionelle (meist semi-präparative) HPLC erfolgen (Tancell et al., 1995; Yadav et al., 2010).

Auf weitere Verfahren zur Extraktion und Probenaufarbeitung wird wegen der großen Bandbreite empirisch entwickelter Verfahren nicht näher eingegangen und auf umfangreiche Übersichtsartikel verwiesen (Pino, 2009; Liu et al., 2007).

Zur PAK-Detektion werden hauptsächlich die Verfahren HPLC mit Fluoreszenzdetektion (FLD), Massenspektrometrie (MS) oder UV-Detektion, Gaschromatographie (GC) mit Flammenionisationsdetektion (FID) oder MS mit verschiedenen Ionisationsformen sowie Dünnschichtchromatographie eingesetzt (Übersichten in: Weißhaar, 2002; Bamford et al., 2003; Liu et al., 2007). Neuere Entwicklungen wie die zweidimensionale Flüssigchromatographie tragen der Minimierung von Aufwand und Lösemittelverbrauch Rechnung (Moret et al., 2000).

Vorteile bei der PAK-Bestimmung mittels GC-MS-Analytik liegen unter anderem im verringerten Aufwand für die Aufreinigung und der höheren Auflösung (Wilson et al., 1991; Havey et al., 2006) sowie einer geringeren Nachweisgrenze (Gratz et al., 2000). HPLC-Messungen sind dagegen relativ unabhängig von der Flüchtigkeit bzw. Molmasse der Analyten und zeigen Vorteile bei thermisch labilen Substanzen (Al-Kindy und Miller, 2009) sowie der Auftrennung von Isomeren (Zhu et al., 1997).

## 6.2 Bestimmung von Nitro-PAK-Emissionen

Die Extraktion der Nitro-PAK kann mit den gleichen Verfahren wie im Fall der PAK erfolgen. Häufig wird vom Einsatz der Ultraschallextraktion berichtet (Hayakawa et al., 1991, 1992 und 2001; Kuo et al., 2003; Schauer, 2004; Maeda et al., 1994; Ohno et al., 2009), wobei die höhere Polarität der Nitro-PAK eine Änderung des Extraktionsmittels nötig macht.

Die verringerte Konzentration der Nitro-PAK stellt hohe Anforderungen an die instrumentelle Analytik hinsichtlich Nachweisgrenze der Analyten und Abtrennung unerwünschter Begleitsubstanzen. Diese ist bei der Nitro-PAK-Analytik noch entscheidender, da insbesondere die gewöhnlich in höherer Konzentration auftretenden PAK und Oxy-PAK sowie Heteroaromaten den analytischen Nachweis stören können (Oehme et al., 1982; Schneider et al., 1990; Niederer, 1998). Eine Möglichkeit besteht in der fraktionierten Trennung der komplexen Matrizes mittels semi-präparativer HPLC, bei der auch eine Unterscheidung zwischen PAK, Nitro-PAK und Oxy-PAK bzw zwischen PAK, Mononitro- und Dinitro-PAK-Phasen erfolgen kann (Umbuzeiro et al., 2008; Fiedler und Mücke, 1990; Niederer, 1998; Bamford et al., 2003; Bezabeh et al., 2003). Ebenso wird der Einsatz von Festphasenextraktionen berichtet (Galceran und Moyano, 1993; Niederer, 1998; Fried, 2001; Jinhui und Lee, 2001; Schauer, 2004; Havey et al., 2006). Voraussetzung ist die Abtrennung von unerwünschten Matrixbestandteilen in einem für die jeweils verwendete instrumentelle Analytik ausreichenden Maßstab.

Der Nachweis der Nitro-PAK kann prinzipiell mit den gleichen chromatographischen Verfahren wie für die PAK erfolgen, jedoch werden unter Umständen andere Detektoren wie der stickstoffselektive Detektor, der Elektroneneinfangdetektor oder der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Fiedler und Mücke, 1990; Bezabeh et al., 2003; Liu et al., 2007) sowie elektrochemische Detektoren (Galceran und Moyano, 1993; Murayama und Dasgupta, 1996) eingesetzt.

Weit verbreitet, da hinsichtlich der Gerätetechnik ausgereift, sind GC-MS-Methoden (Marino et al., 2000; Tang et al., 2007; Zielinska et al., 2010; Heeb et al., 2010). Die negative chemische Ionisation nutzt den elektronenziehenden Effekt der Nitro-Gruppe, was in einer etwa hundertfachen Steigerung der Sensitivität gegenüber der Elektronenstoßionisation resultiert (Bezabeh et al., 2003; Bamford et al., 2003). Ein Nachteil dieser weichen Ionisationsmethode ist allerdings die geringe Fragmentierungsrate, die insbesondere beim Fehlen von reinen Standardsubstanzen zu Unsicherheiten bei der eindeutigen Analytbestimmung führt (Zielinska und Samy, 2006).

Da Nitro-PAK nur geringfügig fluoreszieren (Murayama und Dasgupta, 1996; Schauer et al., 2004), sind sie über eine konventionelle Fluoreszenzdetektion nicht nachzuweisen. Al-Kindy und Miller (2009) verwendeten daher die Fluoreszenzlöschung von Fluorophoren durch Nitro-PAK. Bei diesem Verfahren der indirekten Fluoreszenzdetektion kann ein konventioneller Detektor verwendet werden. Ein häufig angewendetes Verfahren nutzt die Fluoreszenz von Amino-PAK nach Reduktion der ursprünglichen nitrierten Komponenten. Die Zugabe von Reduktionsmitteln wie Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) kann zwar während

der Aufarbeitung erfolgen, ist jedoch im Routinebetrieb zu zeitaufwendig. Mit relativ einfachem apparativem Aufwand ist die Bestimmung unter Verwendung einer katalytisch wirkenden Reduktionssäule möglich (Tejada et al., 1986; MacCrehan et al., 1988; Hayakawa et al., 1993; Schauer, 2004; Delhomme et al., 2007; Mücke, 2009). Neben den Parametern Reduktionstemperatur und Flussrate ist die Langzeitaktivität der Säule entscheidend, die bei Verwendung von 5 % Platin auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid im Bereich einer analytischen Säule liegt (Delhomme et al., 2007). Dieses Material wurde auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

Um 10- bis 100-fach geringere Nachweisgrenzen gegenüber der Fluoreszenzdetektion wurden bei der Kopplung der Flüssigchromatographie mit Chemilumineszenzverfahren erreicht (Tsunoda und Imai, 2005). Li und Westerholm (1994) und Hayakawa et al. (1992) nutzten solche Verfahren zur Bestimmung der Nitro-PAK in Dieselpartikulatproben.

Zur Durchführung sind Chemiluminophore notwendig, die zunächst durch die *online*-Reduktion der Nitro-PAK generiert werden (Hayakawa et al., 2001). Im nächsten Schritt reagieren die Chemiluminophore mit energiereichen Intermediaten, die aus Oxidationsmitteln wie  $H_2O_2$  und Oxalaten wie *Bis*-(2,4,6-trichlorphenyl)-oxalat (TCPO) gebildet werden, unter Ausbildung von *charge-transfer*-Komplexen und elektronisch angeregten Zuständen. Hieraus kehren die Chemiluminophore unter Aussendung von Photonen in den Grundzustand zurück. Amino-PAK gehören durch ihr geringes Oxidationspotenzial und ihre Fähigkeit zur Bildung von *charge-transfer*-Komplexen zu den effektivsten Chemiluminophoren (Baeyens et al., 1998; Jonsson et al., 1998; Milofsky und Birks, 1990). Nachteile des Analysenverfahrens liegen in einer möglichen schlechten Durchmischung der Reagenzien, der Verwendung von Pufferlösungen und der Notwendigkeit, das Auftreten des Chemilumineszenzsignal korrekt zu detektieren (Baeyens et al., 1998).

Darüber hinaus ist die Kombination verschiedener Verfahren möglich. So nutzten Hayakawa und Mitarbeiter einen Fluoreszenz- und einen Chemilumineszenzdetektor zur gleichzeitigen Bestimmung von PAK- und Nitro-PAK (Hayakawa et al., 2002). Das System erfordert jedoch wegen der Verwendung von fünf Pumpen, sechs Säulen und Pufferlösungen (Taga et al., 2005) einen erheblichen Aufwand bei der Methodenentwicklung.

Die Kopplung von HPLC und MS wurde von Bonfanti et al. (1996) zur Bestimmung von PAK- und Nitro-PAK eingesetzt. Für die Bestimmung der nitrierten Komponenten wurden wie im Fall der oben genannten GC-MS-Kopplung die besten Ergebnisse mit der negativen chemischen Ionisation erreicht. Für den Nachweis von Nitro-PAK in Spurenkonzentrationen ist die LC-MS-Kopplung jedoch häufig nicht sensitiv genug (Liu et al., 2007). Tandem-Massenspektrometer (LC-MS-MS) können Sensitivität und Selektivität bedeutend



steigern und ermöglichen auch die Bestimmung von Nitro-Oxy-PAK wie die des hoch mutagenen 3-Nitrobenzanthrons (Mücke, 2009). Schauer (2004) nutzte die LC-MS-Kopplung mit chemischer Ionisation bei Normaldruck und Flugzeitmassenspektrometrie. Eine Übersicht zu Vor- und Nachteilen verschiedener GC- und HPLC-Methoden ist bei Zielinska und Samy (2006) zu finden.

Eine andere Herangehensweise bieten immunologische Schnelltests wie der Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA), der zur Analyse von 1-Nitropyren verwendet wird (Fröschl, 1999). Ein Nachteil der Methode liegt in der mangelnden Selektivität für den Analyten, die aber durch ein einfaches Aufreinigungsverfahren verbessert werden kann (Zühlke et al., 1998).



## 7 Darstellung der analytischen Verfahren

Mit der Charakterisierung der dieselmotorischen Partikelemission hinsichtlich ihrer PAK-Emission ist die hauptsächliche analytische Fragestellung der Dissertation definiert (vgl. Kapitel 2). Als folgende Schritte beim Aufbau eines Analysenverfahrens ergeben sich nach Cammann (2001) die Festlegung von Probenahme und Analysenmethode sowie statistische Betrachtungen und der Bericht (Abbildung 7-1). Der Aspekt der Analysenmethode umfasst hierbei die Probenvorbereitung, Messung und Auswertung.

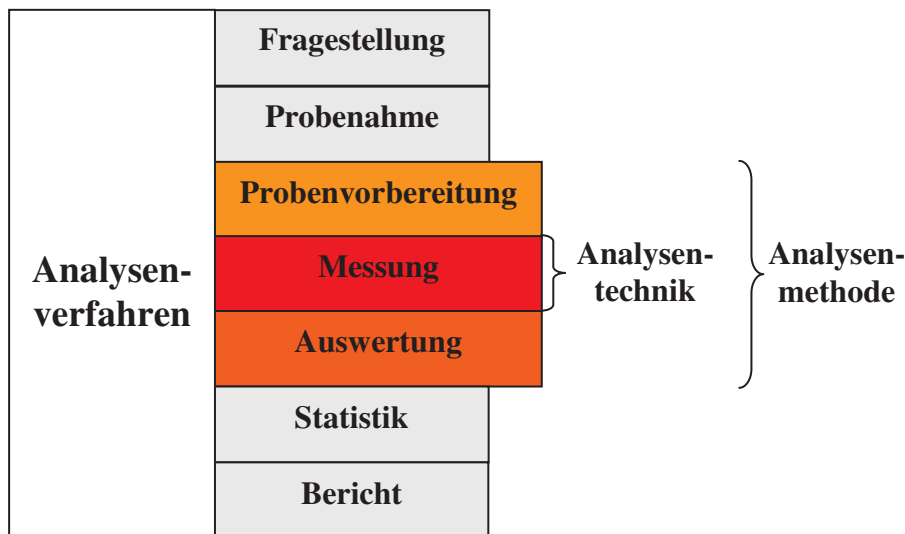


Abbildung 7-1: Aufbau eines Analysenverfahrens nach Cammann (2001)

Im Folgenden werden die verwendeten Analysemethoden für die Bestimmung der PAK und Nitro-PAK vorgestellt. Für Aspekte der Probenahme wird auf Kapitel 4 verwiesen.

### 7.1 PAK (Partikulat)

#### 7.1.1 Probenvorbereitung

##### 7.1.1.1 Extraktionsverfahren

Nach Beendigung des Testlaufs wurden die Filterpaare zunächst für  $24 \pm 6$  Stunden in einer Klimakammer konditioniert. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug  $45 \pm 8$  Prozent, die Temperatur  $22 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ . Nach dem Rückwiegen des belegten Haupt- und Sekundärfilters wurden diese bis zur Extraktion bei  $-18 \text{ °C}$  in Aluminiumfolie eingewickelt lichtgeschützt gelagert. Der Empfindlichkeit der PAK gegenüber UV-Licht wurde außerdem durch die Bearbeitung der Proben in einem abgedunkelten Labor mit fensterseitiger UV-Schutzfolie Rechnung getragen.

Die Extraktion erfolgte paarweise mit einem Serienextraktor fexIKA 50 (Fa. IKA). Dem Serienextraktor liegt das so genannte Fextra-Verfahren zugrunde, bei dem während der Extraktion eine Wirbelschicht ausgebildet wird. Die einzelnen Phasen der Extraktion sind in Abbildung 7-2 dargestellt.

Die Glasapparatur besteht aus einem Basisgefäß, das über ein Dichtungssystem (Schraubkupplung mit Stützscheibe aus Polyphenylensulfid (PPS), PTFE-Filtermembran und PTFE-Schutzring) mit dem Extraktionsrohr verbunden ist. Im Extraktionsrohr befindet sich die Probe sowie von oben aufgeschraubt ein Stabkühler. Das Basisgefäß wird in eine Bohrung des Heiz-Kühl-Blocks gestellt. Der Metallblock ist an ein Heizrührgerät RET control visc C IKAMAG angepasst (Fa. IKA), dessen Temperatur durch eine Heiz-Kühl-Steuerung vorgegeben wird. Diese setzt Schaltimpulse der verwendeten Software labworldsoft (Fa. IKA) in Ventilschaltvorgänge um und regelt hierdurch die benötigten Temperaturverläufe. Der Heiz-Kühl-Block besitzt Anschlüsse für ein- und ablaufendes Kühlwasser, ein weiterer Kühlwasseranschluss ist für die Versorgung der Stabkühler notwendig. Insgesamt ist die Extraktion von bis zu sieben Proben pro Serienextraktor möglich.

In der ersten Phase der Extraktion (Abbildung 7-2) wird das Lösemittel auf eine in Vorversuchen definierte Temperatur aufgeheizt. Zunächst strömt nur Dampf durch die Probe. Das Lösemittel kondensiert am Stabkühler, tropft über die Probe zurück und wird im Extraktionsrohr gehalten (Phase 2). Nachfolgender Dampf durchdringt die kondensierte Flüssigkeit unter Ausbildung der Wirbelschichtextraktion. Sobald der größte Teil des Lösemittels aus dem Basisgefäß verdampft ist und sich im Extraktionsrohr angesammelt hat, werden die Heizung aus und die Kühlung eingeschaltet (Phase 3). Der hierzu richtige Zeitpunkt ist im Rahmen der Methodenentwicklung empirisch zu bestimmen. Durch die schnelle Kühlung des Heiz-Kühl-Blocks wird auch das Basisgefäß rasch abgekühlt, der Lösemitteldampfdruck verringert sich deutlich und ein Unterdruck bildet sich im Basisgefäß aus. Dadurch wird in Phase 4 das im Extraktionsrohr befindliche Lösemittel durch den Membranfilter zurück ins Basisgefäß gesaugt (IKA, 2004).

Gegenüber einer herkömmlichen Soxhlet-Methode erzeugt das Wirbelschichtverfahren 50- bis 100-fach höhere Filtrationsdrücke und somit eine effizientere Extraktionswirkung. Daraus ergeben sich geringere Extraktionszeiten (1/10 bis 1/20 der Soxhlet-Zeit) als bei herkömmlichen Verfahren (Siegel, 1997; Pinhack, 2002). Zudem erfolgt die Extraktion rechnergesteuert und ermöglicht die Bearbeitung großer Probemengen bei geringem Platzbedarf.

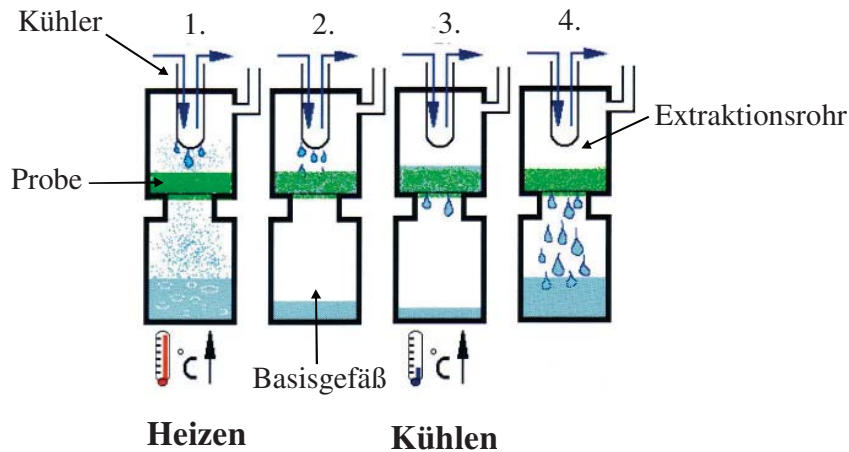


Abbildung 7-2: Phasen des Fextra-Verfahrens (IKA, 2004)

Als Extraktionsmittel wurde nach Vorversuchen zur Extraktionseffizienz und einem Vorschlag von Herbst (2004) folgend Toluol (HPLC-Qualität, Fa. Roth) als das am besten geeignete Lösemittel verwendet. Lösemittelgemische, wie z.B. von Stein (2008) für die Extraktion von Dieselrußproben unter Rückfluss vorgeschlagen, konnten systembedingt wegen der Gefahr des Siedeverzugs nicht eingesetzt werden.

Zur Extraktion wurden 40 mL im Basisgefäß vorgelegt und ein Magnetrührkern zugefügt. Die Extraktionsdauer wurde auf vier Stunden festgelegt, da diese nach Versuchen mit Dieselruß einen guten Kompromiss zwischen Extraktionsdauer und detektierter PAK-Konzentration darstellte. Zur Kontrolle der Arbeitsschritte wurde vor Beginn der Extraktion ein interner Standard (IS) zugesetzt (Kapitel 7.1.1.2), um Abweichungen während der kompletten Probenvorbereitung zu ermitteln. Pro Einheit wurde ein Filterpaar (Haupt- und Sekundärfilter) unter vorsichtigem Falten in das Extraktionsrohr eingeführt, so dass der stärker belegte Hauptfilter zur besseren Benetzung mit Lösemittel unter dem Sekundärfilter platziert wurde. Die Geräte wurden miteinander verschraubt, wobei um das Gewinde des Extraktionsrohres (Verbindung Rohr und Schraubkupplung) zur Gewährleistung der Dichtigkeit präventiv mehrere Lagen PTFE-Band gewickelt wurden. Die Extraktion erfolgte mit den in Tabelle 7-1 genannten Bedingungen.

Die PTFE-Filtermembranen mussten in gewissen Abständen kontrolliert werden, da bei Rissen das Aufstauen des Lösemittels im Extraktionsrohr nicht mehr möglich war. Nach kurzem Abkühlen der Extraktionseinheit wurde in diesem Fall der Filter gewechselt und die Extraktion fortgesetzt.

Nach vierstündiger Extraktionszeit wurden die Basisgefäße abgeschraubt, verschlossen, am Deckel mit Parafilm sowie komplett mit Aluminiumfolie umwickelt und bis zur Aufarbeitung gekühlt bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.

Tabelle 7-1: Bedingungen für die Extraktion der Partikulatproben

Parameter	Erklärung	Wert
Solltemperatur Heizen	Temperatur des Heiz-/Kühl-Blockes, um das Lösemittel zu erhitzen	150 °C
Siededauer	Zeitspanne, wie lange die unter „Solltemperatur Heizen“ eingegebene Temperatur gehalten wird	18 min
Solltemperatur Kühlen	Temperatur, auf die der Heiz-/Kühl-Block durch das Kühlmedium abgekühlt werden soll	95 °C
Filtrationsdauer	Zeit nach Erreichen der Kühltemperatur bis zum Beginn eines neuen Zyklus'	0 min
Rührerumdrehungen		500 min <sup>-1</sup>

### 7.1.1.2 Interne Standardisierung

Zur Quantifizierung von Proben ist die Zugabe eines oder mehrerer interner Standards bekannter Konzentration nützlich (HPLC-Verfahren) bzw. notwendig (GC-Verfahren). Bei der Messung einer Probe kann damit festgestellt werden, ob und in welchem Maß ein Analyt diskriminiert oder überproportional berücksichtigt wird. Je nach Zeitpunkt der Zugabe wird über das gesamte Verfahren ab Extraktion oder ab einem beliebigen späteren Aufarbeitungsschritt standardisiert, wobei eine frühe Zugabe die Genauigkeit des gewählten Verfahrens erhöht. Andererseits ist bei zu geringer Wiederfindungsrate die Fehlerzuordnung erschwert, da mit früher Zugabe des IS eine Vielzahl an Fehlerquellen wie Verluste bei der Extraktion, der Aufarbeitung (insbesondere beim Einengen des Extrakts) oder der Messung (z.B. schlechte Reproduzierbarkeit der Injektion) in Frage kommen.

Als interne Standards werden Substanzen gewählt, die einerseits nicht in der Probenmatrix vorhanden sind, andererseits jedoch chemisch und physikalisch den zu untersuchenden Analyten möglichst ähnlich sind. Das führte beim verwendeten Messprinzip der HPLC mit Fluoreszenzdetektion (FLD) zu Schwierigkeiten bei der Platzierung des IS hinsichtlich einer guten Basislinientrennung, da die Matrizes ein breites PAK-Spektrum aufwiesen und im Gegensatz zur Massenspektrometrie keine strukturellen Informationen erhalten wurden. Erfolg versprechend waren damit nur Substanzen, die vor dem ersten Analyten Naphthalin (Nap) oder nach dem letzten Analyten Indeno[1,2,3-*cd*]pyren (IPyr) eluierten. Der Retentionszeitbereich nach IPyr war bevorzugt, da eine ausreichende Selektivität notfalls durch chromatographische Änderungen verbessert werden konnte, die in einer Verlängerung der Laufzeit ohne Auswirkung auf die zuvor eluierten PAK resultierten. Eine Veränderung der

Elution zur besseren Selektivität eines IS vor Nap hätte dagegen die Trennung aller nachfolgenden PAK beeinflusst.

In Tabelle 7-2 ist eine Auswahl interner Standards für die PAK-Analytik mittels HPLC-FLD aufgeführt. Die mit \* gekennzeichneten Analyten wurden bei der Methodenentwicklung auf ihre Einsatzmöglichkeit untersucht.

Tabelle 7-2: Übersicht möglicher interner Standards für die PAK-Analytik

	Bezeichnung	Quelle	Bemerkung
*	Anthanthren	Schmidt (2007)	Gute Abtrennung von IPyr
*	Azulen	Katalogrecherche	Elution bei Nap, Basislinientrennung durch Matrix erschwert
	Benzo[ <i>b</i> ]chrysen	Grope (2001) Leffler (2006)	Geringe Wiederfindungsraten (Leffler, 2006)
*	1,1'-Binaphthyl	Katalogrecherche	Elution bei Fla
	2,2'-Binaphthyl	Schneider et al. (1990), Krahl (1993)	Nicht untersucht
*	1-Bromnaphthalin	Wingfors et al. (2007)	Verfügbare Reinheit der Ursubstanz nicht ausreichend (97 %)
	9-Chloranthracen	Meyer (1999)	
*	Coronen	Schmidt (2008)	Laut Krahl (1993) im Abgas vorhanden; relativ späte Elution
*	Dibenzo[ <i>a,e</i> ]fluoranthren	Schmidt (2007)	Elution bei IPyr
	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]fluoranthren	Meyer (1999) Grope (2001)	Nicht untersucht
*	6-Methylchrysen	Schmidt (2007)	Elution bei Chr
*	<i>para</i> -Quaterphenyl (pQ)	Krahl (1993) Schauer (2004)	Gute Abtrennung von IPyr
	Picen	Schmidt (2008)	schwer löslich
*	Triphenylen (TRI)	Schauer et al. (2003) Schauer (2004)	Elution bei Pyr, Basislinientrennung durch Matrix erschwert

Da die PAK-Analytik nach den Vorarbeiten durch Leffler (2006) mit nicht zufrieden stellenden Ergebnissen unter Verwendung von Benzo[*b*]chrysen übernommen wurde, wurde nach erfolgreichen Tests hinsichtlich Selektivität und Wiederfindungsrate zunächst mit

Anthanthren (Anthanth; Institut für PAH-Forschung, Greifenberg) in Toluol standardisiert. Bei der einige Monate später durchgeführten Methodenentwicklung für die Kondensatproben wurden für Anthanth jedoch ebenfalls niedrige Wiederfindungsraten ermittelt, die auf das verwendete Extraktionsverfahren zurückzuführen waren (Kapitel 7.2.1). Das bei Vorarbeiten durch Leffler (2006) wegen Memoryeffekten ausgeschlossene und bereits von Krahl (1993) eingesetzte *para*-Quaterphenyl (pQ) zeigte sich dagegen als gut geeignet und wurde ab Mai 2008 durchgehend für die interne Standardisierung von Partikulat und Kondensat eingesetzt (pQ: Fa. Fluka).

Einem Vorschlag von Schauer et al. (2003) folgend wurde neben pQ der Einsatz von Triphenylen (TRI) erprobt. Die Autoren nutzten pQ für die drei PAK mit der höchsten Molmasse (DBAnt, BPer, IPyr, vgl. Tabelle 7-3), während die restlichen EPA-PAK aus der Methode 610 mit TRI standardisiert wurden. Der Grund lag in der abnehmenden Wiederfindungsrate für die genannten drei Substanzen, wie sie auch von Knauer (2009) berichtet wird. Dieser Ansatz wurde aus zwei Gründen nicht weiterverfolgt. Zum einen konnte bei der Methodenentwicklung der Kondensate eine gute Wiederfindungsrate für DBAnt, BPer, IPyr und pQ erhalten werden (Kapitel 7.2.3). Zum anderen eluierte TRI bei den durchgeführten Messungen von Realproben in einem Bereich zwischen Pyren und Benz[*a*]anthracen, in dem die Basislinientrennung durch eine Vielzahl an Substanzen erschwert wurde. Daher wurde TRI nicht als zusätzlicher IS berücksichtigt.

### 7.1.1.3 Aufarbeitung

Nach Abschluss der Extraktion wurde zunächst in einen 100-mL-Kolben überführt und der Extrakt mit einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck auf ca. 1 mL eingeeengt, in einen 10-mL-Kolben umgefüllt und unter gelindem Stickstoffstrom (Reinheit 5.0) in Acetonitril (ACN) umgelöst. Ein restloses Eindampfen der Probe war im Hinblick auf die Bestimmung von PAK mit drei bzw. vier Ringen wie Fluoranthen und Pyren unbedingt zu vermeiden (VDI, 1989). Grundsätzlich ist jedoch beim Einengen sowie Wechsel des Lösemittels mit Verlusten der 2- bis 4-Ring-PAK zu rechnen (HLUG, 1998). Der eingeeengte Extrakt wurde mit einer Einwegspritze über eine Kanüle aufgenommen und durch einen Spritzenvorsatzfilter aus PTFE (Porendurchmesser 0,2 µm) in einen Messkolben gegeben. Dessen Volumen wurde nach dem aus Voruntersuchungen zu erwartenden PAK-Konzentrationsbereich zwischen 1 und 25 mL gewählt, standardmäßig wurden 2-mL-Kolben verwendet. Es wurde mit Acetonitril aufgefüllt und ein Aliquot dieser Lösung in eine silanisierte Kurzgewindeflasche aus Braunglas überführt, mit einem UltraClean®-Septum verschlossen und mittels HPLC-FLD untersucht. Die Abtrennung der PAK von

störender Matrix anhand einer aufwendigen Festphasenextraktion konnte durch Verwendung einer *online*-Anreicherung über DACC vermieden werden (Kapitel 7.1.2.4).

## 7.1.2 Messung

### 7.1.2.1 Analyten

Für die PAK-Belastung einer Probe wird häufig der Satz von 16 Einzelsubstanzen mit zwei bis sechs anellierten Ringen im Molekulargewichtsbereich 128 bis 278 herangezogen, wie er von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA für verschiedene Messverfahren festgelegt ist (EPA, 1984). Die 16 Einzelsubstanzen sind mit ihrer im Rahmen dieser Arbeit gebräuchlichen Abkürzung in Tabelle 7-3 aufgeführt.

Tabelle 7-3: Liste der 16 PAK nach EPA-Methode 610 in Elutionsreihenfolge

	Name	Abkürzung	Ringe	Molmasse [g/mol]*	Schmelz-/Siedetemperatur [°C]**
1	Naphthalin	Nap	2	128	80-82 <sup>‡</sup> /218 <sup>#</sup>
(2)	Acenaphthylen	nicht fluoreszierend	3	152	78-82 <sup>‡</sup> /280 <sup>#</sup>
3	Acenaphthen	Ace	3	154	90-94 <sup>‡</sup> /278 <sup>#</sup>
4	Fluoren	Flu	3	166	111-114 <sup>‡</sup> /295 <sup>#</sup>
5	Phenanthren	Phe	3	178	100/340
6	Anthracen	Ant	3	178	218/342
7	Fluoranthren	Fla	4	202	111/375
8	Pyren	Pyr	4	202	156/404
9	Benz[ <i>a</i> ]anthracen	BaA	4	228	167/435
10	Chrysen	Chr	4	228	256/448
11	Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthren	BbFla	5	252	168/481
12	Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthren	BkFla	5	252	216/481
13	Benzo[ <i>a</i> ]pyren	BaPyr	5	252	178/496
14	Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracen	DBAnt	5	278	267/524
15	Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene	BPer	6	276	278/543
16	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren	IPyr	6	276	164/522

\* nach EPA (1984) \*\* Von Borstel et al. (1995) <sup>#</sup> Stein (2008) <sup>‡</sup> Sigma-Aldrich (2011)

Tabelle 7-4 zeigt die Summen- und Strukturformeln. Wegen der fehlenden Fluoreszenzfähigkeit von Acenaphthylen wurden mit dem Fluoreszenzdetektor nur 15 Substanzen untersucht.

Tabelle 7-4: Summen- und Strukturformel der 16 EPA-PAK (Stein, 2008)

Name	Summenformel	Strukturformel
Naphthalin	$C_{10}H_8$	
Acenaphthylen	$C_{12}H_8$	
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	
Fluoranthen	$C_{16}H_{10}$	
Pyren	$C_{16}H_{10}$	
Benz[a]anthracen	$C_{18}H_{12}$	
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	
Benzo[b]fluoranthen	$C_{20}H_{12}$	



Name	Summenformel	Strukturformel
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	
Benzo[ <i>a</i> ]pyren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracen	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	

### 7.1.2.2 Aufbau des chromatographischen Systems

Zur Bestimmung der PAK-Emissionen wurde das in Tabelle 7-5 dargestellte System der Firma VWR/Hitachi verwendet. Das Programm EZChrom Elite (Fa. Scientific Software) kam zur Steuerung und Wartung des Systems sowie zur Ansicht und Auswertung der Chromatogramme zum Einsatz.

Der Nachweis der PAK erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt (Anreicherung, Abbildung 7-3) wurden die über den Injektor in das System eingeführten PAK auf einer DACC-Säule (ChromSpher Pi, Fa. Varian, Kapitel 6.1) angereichert, wozu die Anreicherungspumpe (Pumpe 2) benutzt wurde. Nicht retardierte Substanzen wurden über das System in den Lösemittelabfall transportiert. Parallel dazu erfolgte über die analytische Pumpe (Pumpe 1) die Konditionierung der Säule mit konstanter Lösemittelzusammensetzung, wobei die Detektoren DAD (Diodenarraydetektor, nicht aktiv) und FLD passiert wurden. Die DACC-Säule und die analytische Säule wurden konstant auf 24 °C temperiert.

Tabelle 7-5: Geräteparameter zur PAK-Bestimmung

System	VWR Hitachi Elite LaChrom
Autosampler	Hitachi L-2200, Spritzenvolumen: 0,1 mL
Analytische Pumpe*	Hitachi L-2130, Flussrate: 1,5 mL/min
Anreicherungspumpe*	Gynkotec Model 300 B (bis 11/2007) danach Knauer K-120, Flussrate: je 1 mL/min
Säulenofen	Hitachi L-2350, Temperatur: 24 °C, mit Säulenschaltventil (SSV)
FL-Detektor	Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12 µL
DACC-Anreicherung	ChromSpher Pi, 20 mm · 3 mm, Fa. Varian (Kartusche), Temperatur: 24 °C ChromSep Hardware Kit SS, 10-30 mm (Kartuschenhalter)
Vorsäule*	LiChroCART 4-4
Analytische Säule*	Supelcosil LC-PAH, 250 mm · 4,6 mm, Partikeldurchmesser 5 µm, Fa. Supelco
Externe Schaltventile*	Sechswegenventile (SWV) Latek-HMV-P
Verwendete Eluenten*	Acetonitril (Fa. Roth, HPLC Ultra Gradient Grade) Wasser (Fa. Roth, HPLC Gradient Grade) Mischung aus Acetonitril und Wasser im Verhältnis 1:3 zur PAK-Anreicherung auf der DACC-Säule

\*Parameter im Verlauf der Dissertation geändert

Nach einer durch Leffler (2006) empirisch ermittelten Belegungsdauer von fünf Minuten wurde über die Umschaltung der SWV eine Flussumkehr erzielt (Modus Rückspülung, Abbildung 7-4). Die Ablösung der PAK von der DACC wurde über die analytische Pumpe mittels Gradientenelution durch ein Acetonitril-Wasser-Gemisch bewirkt. Nach dem Passieren einer Vorsäule, die zum Schutz vor Partikeln diente, gelangten die PAK auf die analytische Säule, auf der die Trennung in Einzelsubstanzen erfolgte. Die Anreicherungspumpe wurde während der Rückspülung nicht betrieben. Zum Ende des chromatographischen Laufs erfolgte die Umstellung auf den Modus Anreicherung und das System wurde für die nächste Injektion konditioniert.

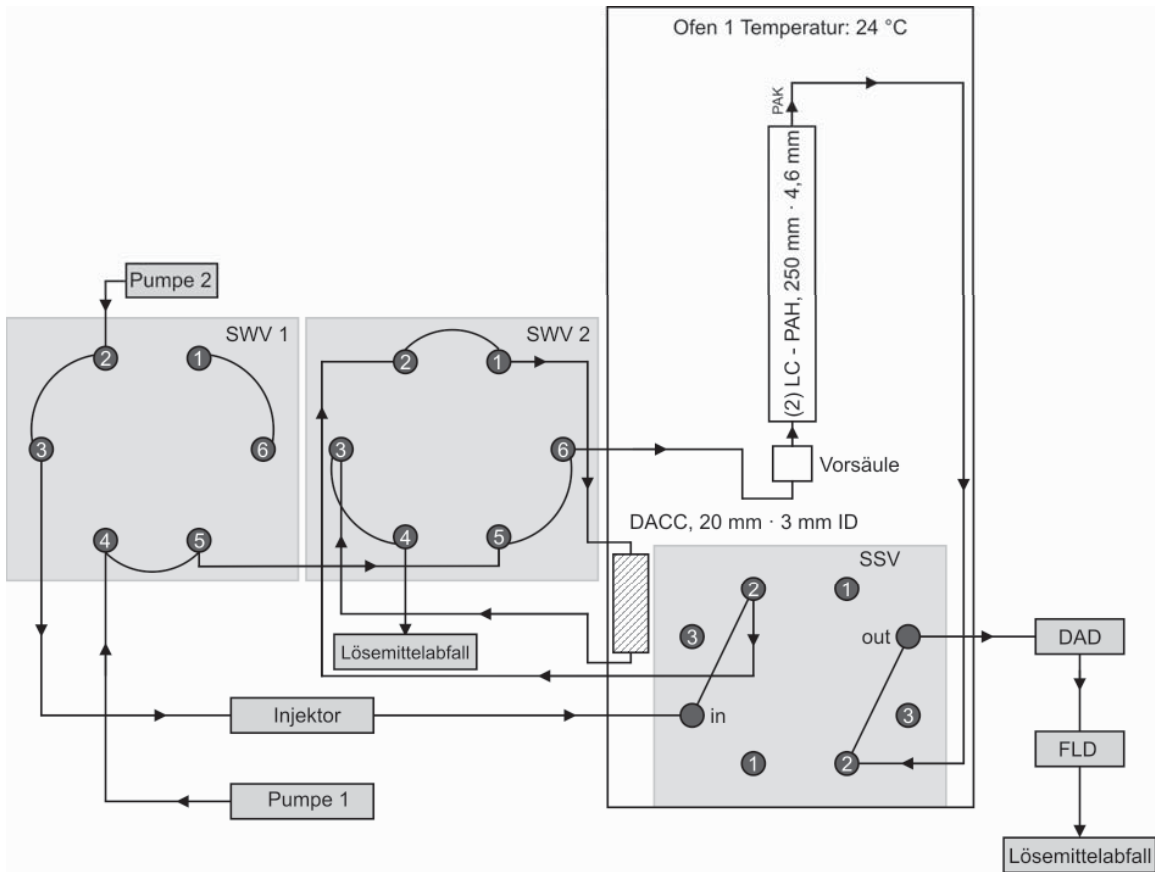


Abbildung 7-3: Schematische Darstellung der PAK-Anreicherung

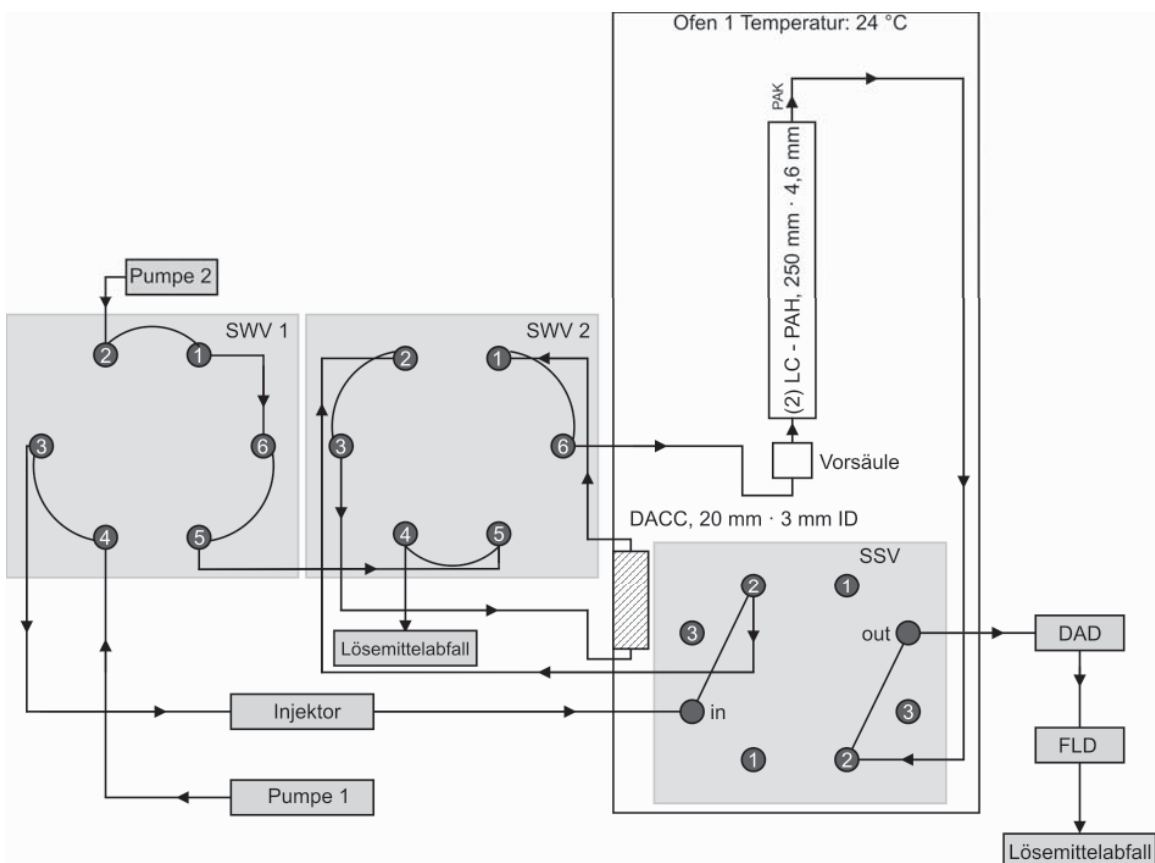


Abbildung 7-4: Schematische Darstellung der PAK-Rückspülung

Im Verlauf der Dissertation wurden die in Tabelle 7-5 mit \* markierten Parameter geändert, worauf im Folgenden näher eingegangen wird. Bei der Auflistung sind routinemäßige Wechsel von Verschleißmaterialien nicht berücksichtigt. Mit Ausnahme des Austauschs der Anreicherungspumpe hatte jede Anpassung eine Überarbeitung der jeweils gültigen Messmethode sowie eine neue externe Kalibrierung zur Folge. Änderungen, die Gradienteneinstellungen, Schaltzeiten oder die Auswahl der Eluenten betreffen, sind in eigenen Kapiteln zusammengefasst.

Analytische Pumpe: Zwischenzeitlich wurde zur Vergrößerung der Peakzwischenräume für die Schaltung der FLD-Wellenlängenpaare mit einer geringeren Flussrate von 1 mL/min gearbeitet. Nach Laufhälfte wurde der Fluss aus Gründen der Zeitersparnis auf 1,7 mL/min heraufgesetzt. Um eventuellen negativen Effekten z.B. auf die Peakform durch die Flussänderung vorzubeugen, wurde die Flussrate konstant auf 1,5 mL/min festgesetzt.

Anreicherungspumpe: Die zunächst verwendete Pumpe der Fa. Gynkotec musste wegen eines irreparablen Defekts gegen die Pumpe der Fa. Knauer ausgetauscht werden.

Vorsäule: Zunächst wurde auf den Einsatz einer Vorsäule verzichtet, da die DACC-Säule im positiven Fall wie eine Vorsäule fungieren konnte. Im negativen Fall wären während der Anreicherung adsorbierte Verunreinigungen bei der Rückspülung auf die analytische Säule gelangt. Sukzessive Druckanstiege, wie sie besonders bei der Messung von Kondensatproben beobachtet wurden, gaben Hinweise auf Ablagerungen im chromatographischen System, z.B. durch Partikel, die trotz Filtration der Proben durch 0,2- $\mu$ m-Filter nicht entfernt wurden. Durch Spülen der Säulen oder Reinigung der Kapillaren wurden die Ablagerungen entfernt und zur Eindämmung der Effekte ein Vorsäulensystem unter Verwendung von LiChroCART 4-4 eingesetzt. Die Anordnung der Vorsäule war durch die Beteiligung gleicher Kapillaren bei Anreicherung und Rückspülung nur direkt vor der analytischen Säule sinnvoll, da die Kapillaren an dieser Stelle nur in einer Richtung durchströmt wurden. Der Einbau hatte keine signifikanten Änderungen der chromatographischen Trennung wie Retentionszeitverschiebungen oder Peakverbreiterungen zur Folge.

Analytische Säule: Zur Einschätzung der Trennleistung, einer möglichen Verringerung der Peakbreite sowie aus Gründen der Zeit- und Kostenersparnis wurde die in Tabelle 7-5 genannte Säule mit der Säule YMC-PAH (Fa. YMC, 150 · 4,6 mm, Partikeldurchmesser 5  $\mu$ m, RP-18) verglichen. Zwar wurden die Peaks unter Verwendung der kürzeren Säule wie erwartet schmaler, jedoch bildete sich ein kritisches Substanzpaar DBAnt/BPer aus. Durch Anpassungen des anfänglichen ACN-Anteils, Verringerung der Flussrate und Anpassungen von Gradientenbereichen und Knotenpunkten wurden keine wesentlichen Verbesserungen erzielt. Anscheinend bewirkten die Verringerung der Säulenlänge und/oder

abweichendes Retentionsverhalten durch anderes Packungsmaterial eine verschlechterte Selektivität bei Einsatz der YMC-Säule, deren Trennvermögen nach Anreicherung der PAK auf der DACC-Säule nicht ausreichte. Daher wurden für alle PAK-Bestimmungen Säulen vom Typ Supelcosil LC-PAH eingesetzt.

Im Zuge von Lieferengpässen und drastischen Preiserhöhungen für Acetonitril, die sich insbesondere im Frühjahr 2009 bemerkbar machten, konnte durch Wahl einer Säule mit 3 mm Innendurchmesser (Supelcosil LC-PAH, 250 mm · 3 mm, Partikeldurchmesser 5 µm) der Acetonitrilverbrauch um 64 % gesenkt werden. Eine Halbierung der Flussrate sollte für diesen Fall die vorherigen Retentionszeiten reproduzieren, was jedoch für die spät eluierten PAK mit Abweichungen bis 0,6 Minuten nicht zutraf. Es ist wahrscheinlich, dass die Verschiebungen durch die unterschiedlich starke Adsorption auf der DACC-Säule verursacht wurden. Insbesondere die Trennung von BPer und IPyr war erschwert (Abbildung 7-5). Durch die Verringerung der Flussrate auf 0,6 mL/min, die Beteiligung geringer Methanolanteile und Anpassungen der Lauflänge konnten die Analyten besser getrennt werden (Kapitel 7.1.2.3). Da es nach kurzer Einsatzzeit der Säule zu deutlichen Peakverbreiterungen kam, die durch nochmalige Anpassung der Methode nicht korrigiert wurden, erfolgte nach drei Monaten der Einbau einer neuen Säule des in Tabelle 7-5 genannten Typs.

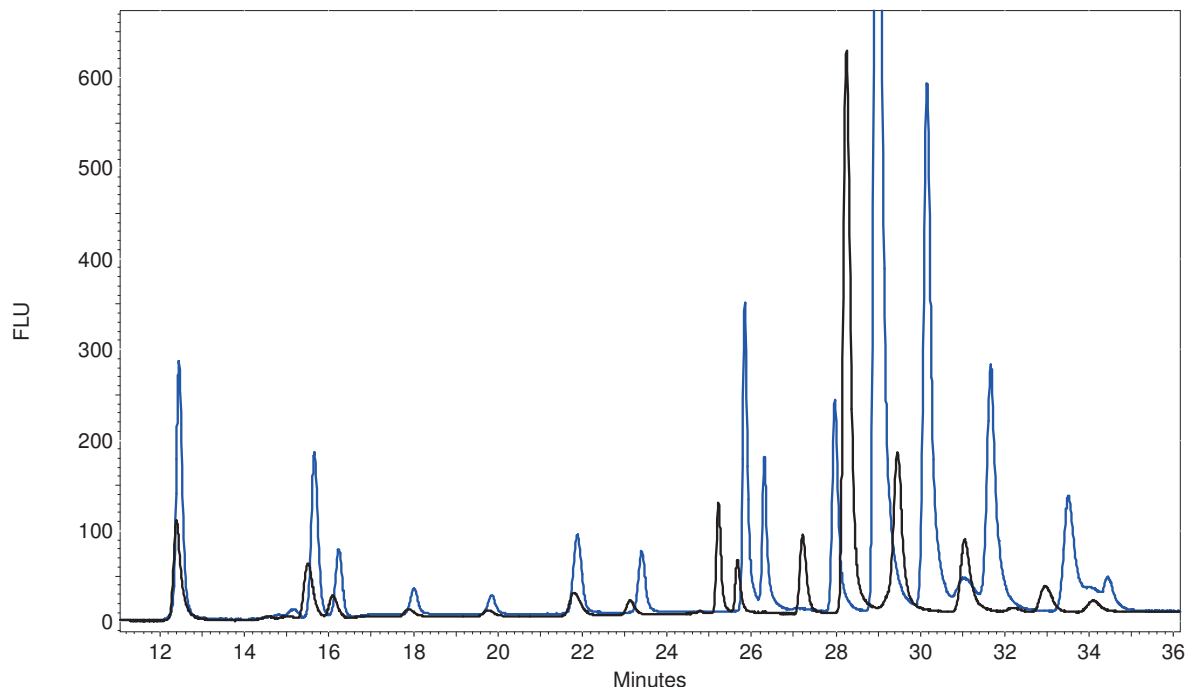


Abbildung 7-5: PAK-Standard-Chromatogramme unter Verwendung von Säulen mit verschiedenen Innendurchmessern aber gleichen Typs (je Supelcosil LC-PAH, Länge: 250 mm, Partikeldurchmesser: 5 µm). Blau: 3 mm ID und Flussrate 0,75 mL/min, schwarz: 4,6 mm ID und Flussrate 1,5 mL/min. Da unterschiedliche Volumina injiziert wurden, sind die Standards nur hinsichtlich der Retentionszeiten vergleichbar.

Externe Schaltventile: Die Position der Schaltventile musste für Anreicherung und Rückspülung zwei autarke Flusswege sicherstellen. Zu Beginn der Arbeit erfolgte ein Umbau in die in Abbildung 7-3 und Abbildung 7-4 dargestellten Positionen.

### 7.1.2.3 Auswahl der Eluenten, Gradientenprogramm

Die Auswahl möglicher Eluenten ist über die erforderliche Polarität und die hohen Reinheitsanforderungen für Lösemittel beschränkt. Für die Trennung der 15 fluoreszenzaktiven EPA-PAK mittels Umkehrphasenchromatographie haben sich Acetonitril-Wasser- und Methanol-Wasser-Gradienten bewährt, wobei die Erstgenannten durch die Beteiligung von  $\pi$ -Elektronen eine bessere Ablösung der PAK von der DACC-Säule bewirken.

Die Trennung der Analyten konnte entweder über gleich bleibende (isokratische) oder sich ändernde Laufmittelzusammensetzungen erfolgen. Der Gradientenbetrieb war für das vorhandene System bevorzugt, da die Elution der 15 Substanzen durch deutlich unterschiedliche Polaritäten bewirkt wurde. Während die Elution von Nap bereits bei ca. 60 % ACN-Anteil erfolgte, war die Elution von IPyr erst nach mehrminütigem Einsatz von 100 % ACN möglich. Ein weiterer Nachteil der isokratischen Trennung wäre die starke Bandenverbreiterung spät eluierender PAK aufgrund deren Eigendiffusion in der Säule gewesen (Knauer, 2009).

Generell kamen die in Tabelle 7-5 genannten Lösemittel und Qualitäten zum Einsatz. Während des Lieferengpasses für ACN (Kapitel 7.1.2.2) musste nach Verfügbarkeit und Preis auf andere Spezifikationen zurückgegriffen werden (Ultra Gradient Grade – Fa. Applichem, Fa. Molekula; Gradient Grade – Fa. Molekula, Fa. Roth), deren Anteil etwa 12 % des verbrauchten ACN-Gesamtolumens aller Messungen ausmachte. Während dieser Zeit kam auch Methanol (MeOH) der Spezifikation Gradient Grade (Fa. Roth) zum Einsatz. Wasser wurde stets in der Qualität Gradient Grade (Fa. Roth) verwendet.

Abbildung 7-6 zeigt das zuletzt verwendete Gradientenprofil sowie ein typisches PAK-Standard-Chromatogramm. Eingezeichnet sind die Anteile von Wasser (blau) und ACN (grün) sowie die konstante Flussrate von 1,5 mL/min (gelbe Linie). Dabei ist zu beachten, dass sich die dargestellte Eluentenzusammensetzung in der Pumpe von der Zusammensetzung im Detektor zum Zeitpunkt der Messung deutlich unterscheiden kann, weshalb die Abbildung keine Rückschlüsse auf die benötigte Zusammensetzung zur Elution einer bestimmten Substanz erlaubt. In Kombination mit Abbildung 7-6 werden die Knotenpunkte ersichtlich, an denen der Gradient seine Steigung änderte. Nach isokratischem Beginn wurden zwei Knotenpunkte durchlaufen, bis mit 100 % ACN der unpolarste Abschnitt er-

reicht wurde. Die Lage der Knotenpunkte wie auch die jeweilige Eluentenzusammensetzung wurde im Rahmen der Methodenentwicklung durch empirische Testläufe bestimmt. Das in Abbildung 7-6 gezeigte Gradientenprofil wurde auf Realproben mit internem Standard optimiert. Die Einstellung der Startbedingungen sowie die Äquilibration der Säule für einen neuen Lauf begannen direkt nach dessen Elution. Für die vorliegenden Bedingungen lag die Retentionszeit für pQ bei 42,9 Minuten. Der Peak ist in Abbildung 7-6 nicht gezeigt, da pQ nicht zusammen mit dem EPA-PAK-Standard untersucht wurde.

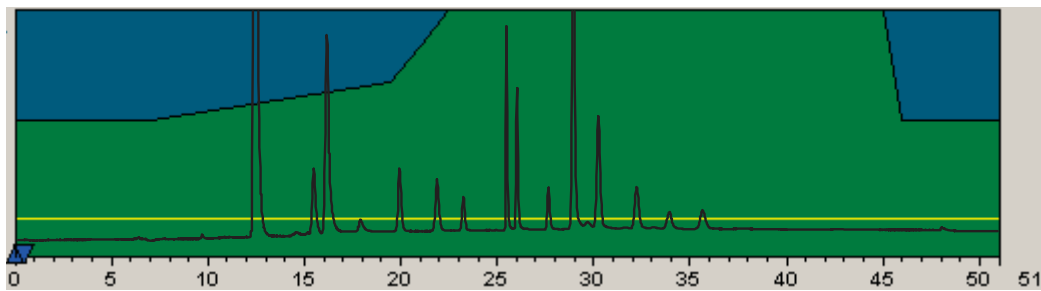


Abbildung 7-6: Gradientenprofil und PAK-Standardchromatogramm (LC-PAH, 4,6 mm ID; Flussrate: 1,5 mL/min)

Tabelle 7-6: Eluentenzusammensetzung zur PAK-Elution (LC-PAH, 4,6 mm ID)

Zeit [min]	Wasser [%]	ACN [%]
0,0	45,0	55,0
7,0	45,0	55,0
19,5	29,5	70,5
21,0	14,7	85,3
22,5	0	100,0
45,0	0	100,0
46,0	45,0	55,0
51,0	45,0	55,0

Bei den zwischenzeitlichen Messungen mit der Säule LC-PAH mit 3 mm ID wurde das Gradientenprofil in Abbildung 7-7 mit der Eluentenzusammensetzung aus Tabelle 7-7 verwendet. Die Flussrate lag bei 0,6 mL/min.

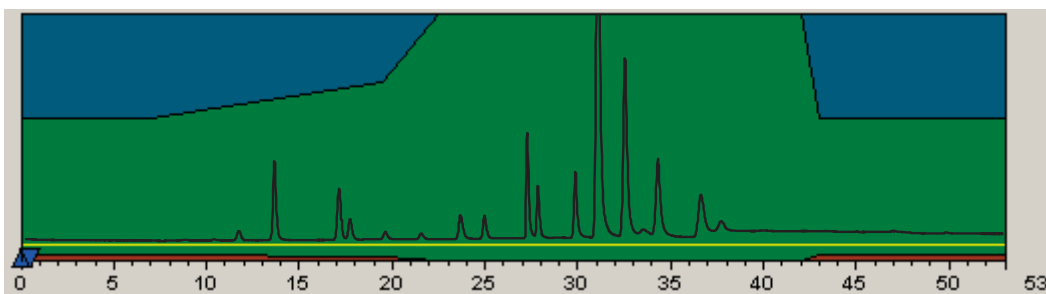


Abbildung 7-7: Gradientenprofil und PAK-Standardchromatogramm (LC-PAH, 3 mm ID; Flussrate: 0,6 mL/min)

Tabelle 7-7: Eluentenzusammensetzung zur PAK-Trennung (LC-PAH, 3 mm ID)

Zeit [min]	Wasser [%]	ACN [%]	MeOH [%]
0,0	42,7	55,0	2,3
7,0	42,7	55,0	2,3
19,5	28,0	70,5	1,5
21,0	13,9	85,3	0,8
22,5	0	100,0	0
42,0	0	100,0	0
43,0	42,7	55,0	2,3
53,0	42,7	55,0	2,3

#### 7.1.2.4 Anreicherung über DACC

Leffler (2006) nutzte zur Anreicherung der PAK auf der DACC-Säule Methanol und Wasser im Verhältnis 1:1. Die Verwendung von ACN und Wasser im Gradientenprogramm legte eine Mischung nur aus diesen beiden Lösemitteln nahe, wobei eine Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen des Acetonitrils zu einer mangelhaften Anlagerung an der DACC führen konnte. Messungen mit verschiedenen Methanol-Wasser-Mischungen (3:1, 1:1, 1:3) und Acetonitril-Wasser-Mischungen (1:1, 1:3, 1:5, 1:20) zeigten jedoch, dass die Anreicherung für verschiedene Mischungen ähnlich gut funktionierte. Tendenziell war für früh eluierte PAK (Nap, Ace, Flu) ein hoher Wasseranteil vorteilhaft, während ein steigender Gehalt an Methanol oder Acetonitril die Anreicherung spät eluierter PAK wie IPyr verbesserte. Daher wurde die Mischung Acetonitril:Wasser 1:3 gewählt. Kalibrierungen über den notwendigen PAK-Konzentrationsbereich von fünf Zehnerpotenzen gaben keine Hinweise auf Diskriminierungen bei hohen oder niedrigen Konzentrationen.



### 7.1.2.5 Schaltzeiten, Wellenlängenpaare, PMT

Jedem PAK sind eine charakteristische Anregungs- und Emissionswellenlänge eigen, deren Einstellung zum Zeitpunkt des Küvettendurchflusses im Detektor maximale Fluoreszenzausbeuten ermöglicht. Die Wellenlängenpaare sind direkt aus Fluoreszenzmessungen zu erhalten bzw. aus Spektrensammlungen zu entnehmen. Werden mehrere PAK dagegen in eine Gruppe mit einem Wellenlängenpaar eingeteilt, müssen Kompromisswellenlängen gefunden werden, bei denen die Fluoreszenzausbeute für alle Analyten möglichst groß ist. Die zu einem Fluoreszenzsignal gehörende Peakfläche bzw. Peakhöhe werden über einen Sekundärelektronenvervielfacher (photo multiplier tube, PMT) erzeugt. Die PMT-Verstärkung erlaubt die Verstärkung oder Dämpfung des Signals und muss anhand der zu erwartenden Substanzkonzentration empirisch festgelegt werden.

Eine Änderung der Wellenlängen ist mit einem Schaltvorgang verbunden, der beim benutzten Detektor für den Zeitraum von 0,1 Minuten kein auswertbares Signal lieferte. Schaltvorgänge müssen hierzu zwischen den Analyten angeordnet sein, was bei kritischen Substanzpaaren oft nicht möglich ist. Bei den in Tabelle 7-8 zusammengefassten finalen Schaltzeiten, Wellenlängenpaaren und PMT-Verstärkungen inklusive der verwendeten Einstellungen für Anthanth wurde der Fokus auf hohe Fluoreszenzausbeuten gelegt, wobei kritische Substanzpaare mit Kompromisswellenlängen bestimmt wurden. Die PMT-Verstärkung wurde auf das Signal-Rausch-Verhältnis optimiert, so dass die Peakfläche bei möglichst geringem Basislinienrauschen gut auszuwerten war. Die Wellenlängenpaare wurden zunächst aus den Vorarbeiten von Leffler (2006) übernommen und zeichneten sich nach Untersuchungen mit Einstellungen anderer Autoren (Grobe, 2001; Reupert und Brausen, 1994) als am besten geeignet heraus. Im Unterschied zu Leffler (2006) wurden Ace und Flu bzw. BaA und Chr als kritische Substanzpaare mit einem auf Ace bzw. BaA ausgerichteten Wellenlängenpaar gemessen und somit eine Vereinfachung des Schaltmusters erreicht. Für den zu Beginn der Arbeit verwendeten internen Standard Anthanth wurde mit 296/441 ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ ) ein gut geeignete Wellenlängenpaar definiert, die Wellenlängen für pQ wurden von Krahl (1993) übernommen.

Da es zu Beginn eines Messtages zu systembedingten Schwankungen der Retentionszeiten kommen konnte, mussten die Schaltzeiten durch Messung eines EPA-16-PAK-Standards kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert werden. Von derartigen Verschiebungen berichtet auch Krahl (1993). Es ist bekannt, dass PAK-Messungen an HPLC-System stark temperaturempfindlich sind, so dass Temperaturschwankungen innerhalb eines Bereichs von  $\pm 0,2$  °C liegen sollten (Reupert und Brausen, 1994). Diese Anforderung wird durch die Verwendung eines thermostatisierten Säulenofens sichergestellt.

Tabelle 7-8: Anregungs( $\lambda_{ex}$ )-/Emissionswellenlängen ( $\lambda_{em}$ ) zur FL-Detektion der PAK und zugehörige Schaltzeiten

Substanz(en)	Schaltzeit [min]	$\lambda_{ex}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	PMT
Nap	0,0	219	335	medium
Ace/Flu	14,0	220	313	medium
Phe	17,1	247	364	low
Ant	19,0	247	394	medium
Fla	21,0	280	460	medium
Pyr	22,7	235	387	low
BaA/Chr	24,2	270	390	medium
BbFla/BkFla/BaPyr/DBAnt/BPer	26,9	295	420	medium
IPyr	34,7	296	500	high
pQ (IS)	37,0	285	409	high
Anthanth (IS)*		296	441	high
(Nap)	51,0	219	335	medium

\* Nach Einführung von pQ nicht mehr eingesetzt

### 7.1.2.6 Kalibrierung und Bestimmungsgrenzen

Zur Bestimmung der PAK-Massen waren externe Kalibrierungen mit PAK-Standards durchzuführen. Die Standards wurden mit Mikroliterspritzen (Fa. Hamilton) verschiedener Volumina abgemessen (Tabelle A-6), nachdem vorher zehnmals mit ACN und einmal mit Urstandard gespült wurde. Beim Urstandard handelte es sich um einen Mischstandard aus verschiedenen Konzentrationen der 16 PAK nach EPA 610 in ACN (Fa. LGC Standards). Zur Vermeidung der Übertragung von Abmessungsfehlern wurden keine Verdünnungsreihen hergestellt, sondern jede Konzentration wurde aus dem Urstandard verdünnt.

Für die interne Standardisierung wurden ca. 0,3 mg pQ eingewogen und in einem 250-mL-Kolben unter schrittweiser Zugabe von Toluol unter Erwärmen im Trockenschrank bei 90 °C gelöst. Daraus wurden pQ-Arbeitsstandards hergestellt, die bis zur Verwendung bei + 7 °C im Kühlschrank gelagert wurden.

Nach der Messung der Kalibrierstandards und dem Auftragen der Peakfläche über der bekannten injizierten Masse wurden die Parameter Steigung und Ordinatenabschnitt über eine lineare Regression berechnet. Gleiches galt für die Substanzen, die zur internen Standardisierung verwendet wurden. Für diese war jedoch nicht die ermittelte Masse, sondern

die Wiederfindungsrate, angegeben in Prozent, entscheidend. Aus diesen Werten wurde für die gemessene Peakfläche einer extrahierten Probe die zugehörige Analytmass berechnet. Im Verlauf der Arbeit machten Umbauten am System, der routinemäßige Wechsel von Systemparametern (z.B. Xe-Lampe des FLD, Säulen) oder Defekte (z.B. Flusszelle des FLD) eine neue externe Kalibrierung notwendig. In Tabelle A-7 sind die Bestimmtheitsmaße der verwendeten Kalibrierfunktionen (Maxima, Minima, Mittelwerte) sowie die Anzahl der berücksichtigten Messwerte für die PAK-Einzelsubstanzen und internen Standards angegeben. Dabei wurde für die PAK zwischen „Kalibrierung 1“ (K1) und „Kalibrierung 2“ (K2) unterschieden. Der Grund für die Einführung einer zweiten Reihe von Kalibrierfunktionen lag darin, dass sich der zu kalibrierende Bereich über fünf Zehnerpotenzen erstreckte. Dies hatte eine Diskriminierung der stark verdünnten Standards bei der Berechnung des Bestimmtheitsmaßes zur Folge, was anhand der steigenden Differenz zwischen zwei Messwerten in Abbildung 7-8 zu erkennen ist. Eine Angleichung der Differenz durch Wahl anderer Verdünnungsfaktoren war durch die Genauigkeit der Abmessung von  $\mu\text{L}$ -Volumina und der verfügbaren Kolbenvolumina beschränkt.

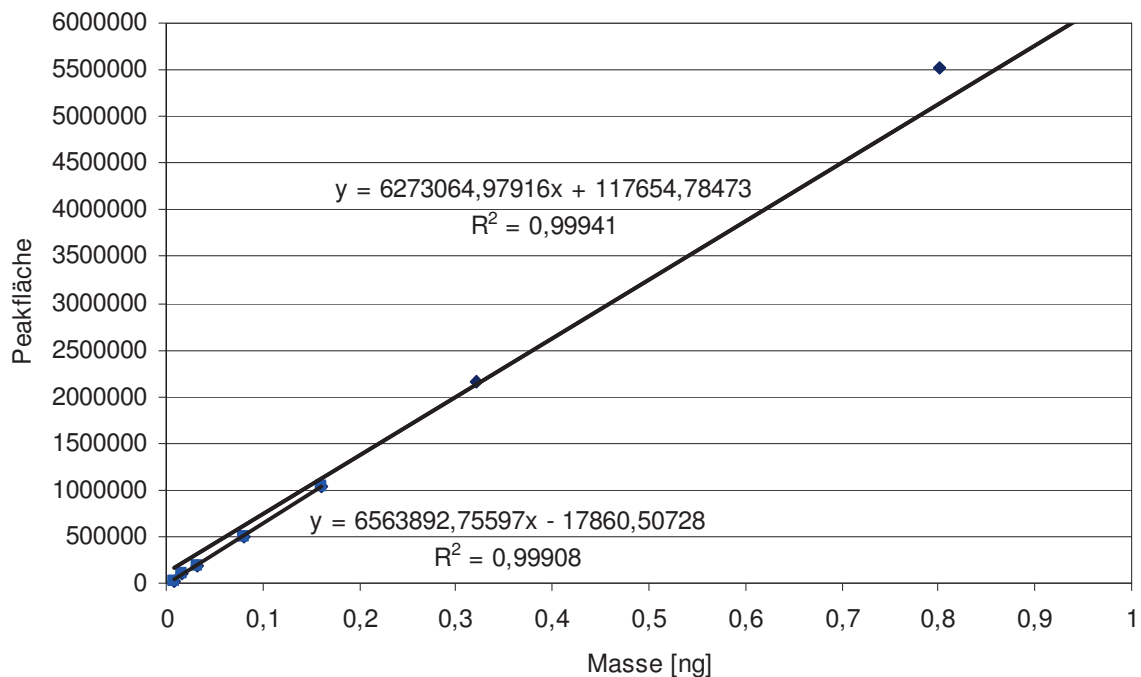


Abbildung 7-8: Kalibrierfunktionen und Bestimmtheitsmaße von K1 (oben) und K2 (unten) am Beispiel Fla

Die fünf Standards mit geringster PAK-Konzentration wurden unter „Kalibrierung 2“ zusammengefasst, für K1 wurden alle gemessenen Werte berücksichtigt. Der Peakflächenwert des fünften Standards war gleichzeitig der Grenzwert  $y_G$ . Werte über  $y_G$  wurden mit

K1 berechnet, darunter mit K2. Für den Bereich geringer Standardkonzentrationen konnte mit K2 eine verbesserte Übereinstimmung zwischen Messwerten und Kalibrierfunktion erzielt werden, obwohl die Bestimmtheitsmaße niedriger als für K1 waren (Abbildung 7-8).

Die Bestimmungsgrenzen wurden auf Grundlage der untersten Kalibrierwerte definiert und sind exemplarisch in Tabelle A-8 aufgeführt. Sie lagen im ein- bis zweistelligen Picogramm-Bereich, von dem auch andere Autoren berichten (Zhu et al., 1997).

Obwohl die Extrapolation über den obersten Kalibrierpunkt hinaus analytisch nicht hinreichend abgesicherte Ergebnisse liefert, wurde entschieden, dies im Rahmen der Arbeit trotzdem anzuwenden. Die durch Extrapolation erhaltenen Werte sind in Kapitel 8 mit \* gekennzeichnet. Für dieses Vorgehen gab es mehrere Gründe. Zum einen waren in den Messreihen ein- bis fünfstellige PAK-Konzentrationen pro Einzelkomponente zu bestimmen, was bei der Definition der PMT-Verstärkung und Auswahl des Verdünnungsfaktors der Probe berücksichtigt werden musste. Die PAK-Emissionen mussten hierzu aus Vorversuchen abgeschätzt werden, was insbesondere für leichtflüchtige Komponenten wie Nap oder hohe Emissionen, wie sie beim Betrieb mit Pflanzenölen auftraten, nicht durchgängig möglich war. Bei einigen Kalibrierungen kam der Umstand hinzu, dass die Standards nicht den gesamten Signalbereich des Detektors abdecken konnten, da das Peakmaximum der nächst höheren Konzentration bereits oberhalb der Detektorgrenze abgebildet wurde. Dies war auf die unterschiedlichen Empfindlichkeiten des Detektors für Einzelkomponenten des Mischstandards zurückzuführen. Vereinzelt wurden Peakflächen gemessen, deren Signale im Bereich zwischen dem letzten auszuwertenden Standard und dem nicht auszuwertenden Standard lagen.

Bei Proben, deren Signal außerhalb des auszuwertenden Detektionsfensters abgebildet wurde, wurden Nachmessungen mit verringertem Injektionsvolumen durchgeführt. Dies konnte jedoch schon allein wegen der hohen Probenanzahl und der Veränderung des Aliquots während einer längeren Lagerung nicht im Nachhinein für die Proben erfolgen, bei denen im Verlauf der Auswertung festgestellt wurde, dass eine oder mehrere Analyten außerhalb der oberen Bestimmungsgrenze lagen. Dies galt umso mehr für die Fälle, in denen es durch Änderungen an Geräteeigenschaften oder den Wechsel von Materialien nicht mehr möglich war, eine Nachmessung unter vorherigen Einstellungen durchzuführen.

### **7.1.3 Auswertung und Statistik**

Zur Berechnung der PAK-Emissionen wurden die Chromatogramme zunächst mit EZChrom Elite ausgewertet. Die Auswertung erfolgte per Einzelintegration, eine automatische Berechnung über programmierte Retentionszeitintervalle wurde nicht durchgeführt. In ei-

nem Excelldokument wurde unter Berücksichtigung von Peakfläche ( $F_{\text{Peak}}$ ), Injektionsvolumen ( $V_{\text{Injektion}}$ ), Kolbenvolumen ( $V_{\text{Kolben}}$ ), Wiederfindungsrate (WFR) sowie Steigung ( $m_K$ ) und Ordinatenabschnitt ( $b_K$ ) der Kalibrierfunktion die Analytmasse berechnet. Gleichung (7.1) zeigt die Berechnung für K1 mit einer Peakfläche oberhalb des Grenzwertes  $y_G$ , für K2 mit  $y < y_G$  gilt Gleichung (7.1) mit veränderten Indizes.

$$m = \frac{V_{\text{Kolben}} \cdot 100}{V_{\text{Injektion}} \cdot \text{WFR}} \cdot \left( \frac{F_{\text{Peak}} - b_{K1}}{m_{K1}} \right) \quad \text{für } y > y_G \quad (7.1)$$

Parallel erfolgte eine Auswertung ohne Berücksichtigung der WFR. Weitere Gleichungen im Excel-Dokument wurden hinterlegt, um Werte ober-/unterhalb der Bestimmungsgrenzen bzw. die berücksichtigte Kalibrierung (K1 oder K2) anzuzeigen. Die Angabe der Ergebnisse erfolgte in Elutionsreihenfolge von der analytischen Säule, beginnend mit Nap und endend mit IPyr. Falls in der Ergebnisdarstellung in Kapitel 8 keine Standardabweichung angegeben ist, sind wegen Peaküberlagerungen oder Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze weniger als drei Analysenwerte vorhanden.

#### 7.1.4 Blindwerte und Wiederfindungsraten

Zur Bestimmung der Verfahrensblindwerte wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt.

Abbildung 7-9 zeigt exemplarisch die Ergebnisse aus Extraktionen, die mit einem unbelegten Filterpaar T60A20 sowie ohne Filterpaar (oF) erfolgten. Zum Vergleich sind die PAK-Emissionen einer Messreihe aus Betrieb mit DK und RME eingetragen. PAK ab BaA sind zur besseren Übersicht um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

Die Blindproben trugen unterschiedlich stark zu den extrahierten PAK-Massen bei. Während die Werte für Ace, BaA, BkFla und DBAnt für T60A20 und oF unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, war für T60A20 bei Nap, Phe, Fla, Pyr und BPer ein Mittelwert aus mehreren Messungen anzugeben. Bei Flu, BbFla und BaPyr lagen Einzelwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Extraktionen ohne Filterpaar waren im Durchschnitt um einen Faktor 3,5 geringer als ein Filterpaar T60A20 belastet, so dass ein wesentlicher Teil der PAK-Blindwerte auf die Filter entfiel. Auswertungen von Chromatogrammen, die ohne Injektion durchgeführt wurden, zeigten mit Ausnahme von Nap meist keine auswertbaren Peaks (Abbildung 7-10). Bei Untersuchungen von Blindkondensaten (Kapitel 7.2.3) unter Verwendung eines ähnlichen, durch einen weiteren Filtrationsschritt erweiterten Aufreinigungsverfahrens wurden sehr geringe Blindwerte erhalten, so dass die Verunreinigungen

auf die Probenahme oder die Extraktion eingegrenzt werden konnten. Außerdem sind die Ergebnisse ein Hinweis auf das ubiquitäre Vorkommen von Nap.

Die vergleichende Untersuchung der Filter zur PM-Bestimmung (EMFAB TX40HI20-WW) zeigte nur für BPer signifikante Änderungen, ansonsten war die PAK-Verteilung ähnlich zu T60A20. Eine Beprobung unter Verwendung der EMFAB-Filter hätte somit keine wesentliche Verbesserung bewirkt und wäre zudem mit einer Umstellung des Probe- nahmeverfahrens verbunden gewesen. Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Blindwerte wäre das Ausheizen der Filter vor der Probenahme (z.B. Knauer, 2009) gewe- sen. Dies war jedoch durch die Teflonbeschichtung der Glasfaserfilter auf einen Tempera- turbereich begrenzt, der eine Desorption der PAK mit bis zu sechs anelierten Ringen un- wahrscheinlich machte. Es wurde daher in allen Versuchen mit T60A20-Filtern gearbeitet. Da die BPer-Blindwerte zum Teil über denen der belegten Filter lagen (vgl. Abbildung 7-9), wurde BPer bei den Ergebnisse der Partikulatproben nicht angegeben. Eine quantita- tive Korrektur mit Blindwerten wurde nicht durchgeführt, da verschiedene Faktoren wie die PAK-Belastung der Filter vor der Belegung und der Einfluss der Probenahme hätten korrigiert werden müssen.

Aus den Untersuchungen wird deutlich, dass der PAK-Summenanteil des Blindwerts bei T60A20 in einer Größenordnung wie bei DK in Abbildung 7-9 mit etwa 2 % zu vernach- lässigen war, während der Anteil bei geringerer PAK-Belastung wie bei RME mit 14 % deutlich größer war.

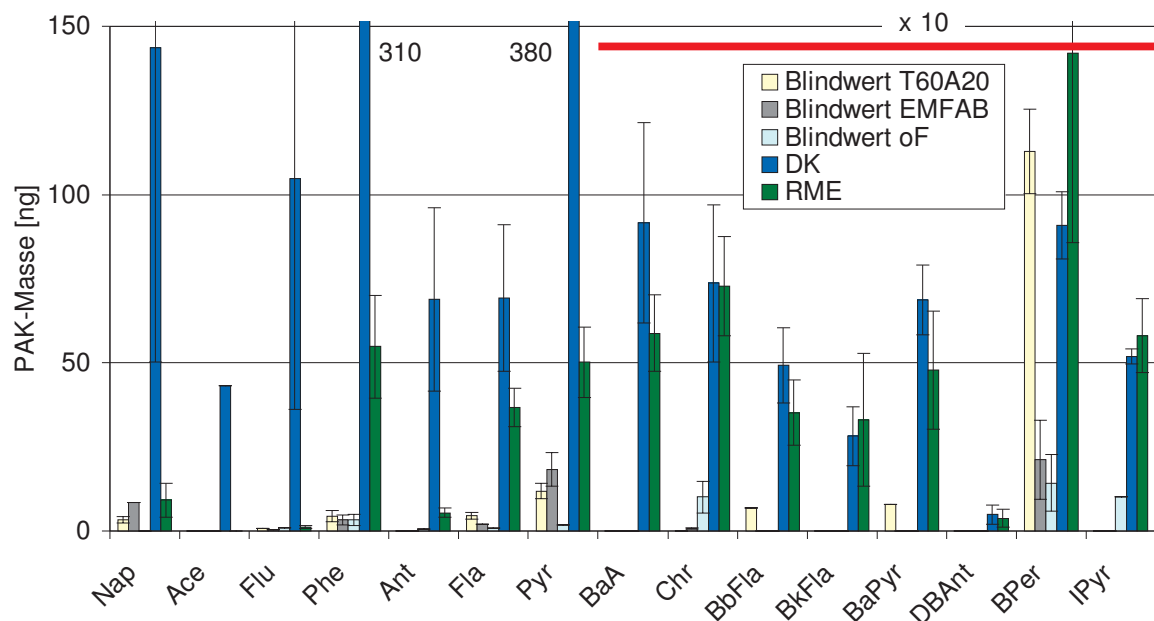


Abbildung 7-9: PAK-Blindwerte nach Extraktionen mit und ohne Filter (je n = 3) sowie von DK und RME (n = 3; n = 6)

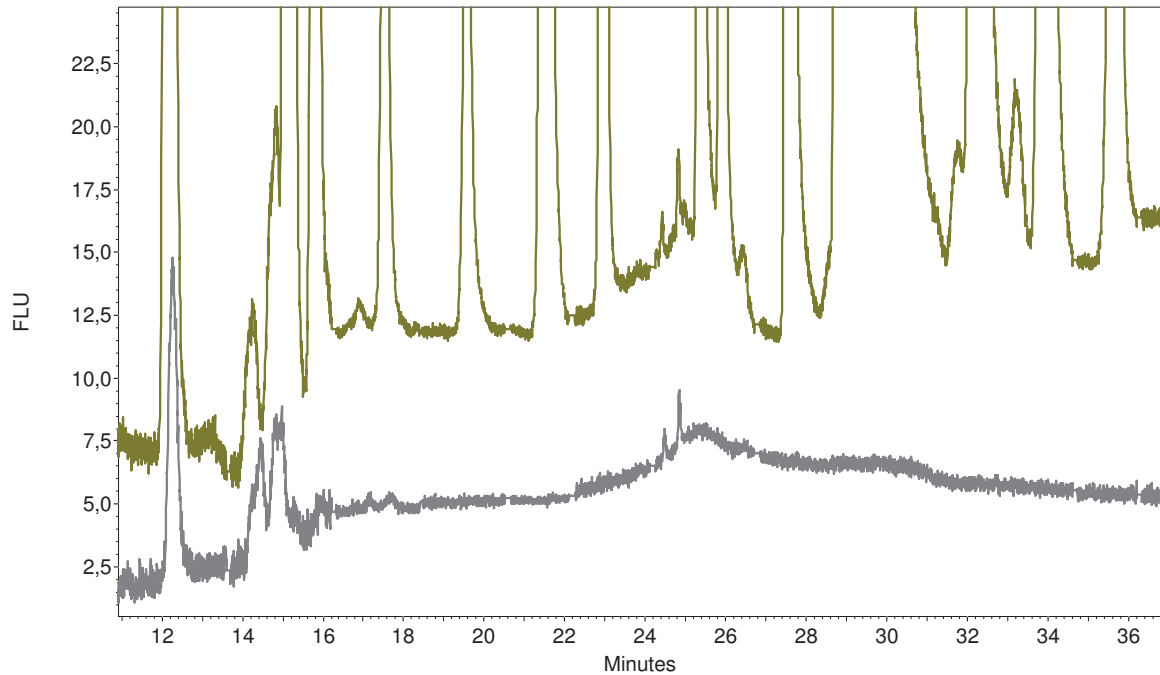


Abbildung 7-10: Chromatogramm ohne Injektion (grau) und nach Injektion eines PAK-Standards (gold) unter starker Vergrößerung. Nap wird nach 12,3 Minuten detektiert, der Doppelpeak zwischen Minute 14,1 und 15,5 zeigt unbekannte Analyten

Untersuchungen zu Wiederfindungsraten wurden für die Partikulatproben nicht durchgeführt, da eine Dotierung von Filtern mit Standardlösungen in der Praxis zu unplausiblen Werten führen kann (Angelkötter et al., 2003). Für die Kondensatproben wurden in Kapitel 7.2.3 Wiederfindungsraten bestimmt.

## 7.2 PAK (Kondensat)

### 7.2.1 Probenvorbereitung (Extraktion und Aufarbeitung)

Direkt nach Laufende wurde die Probenahmeapparatur mit 100 mL Methanol (HPLC-Qualität, Fa. Roth) gespült. Nach dem Abtropfen des Methanols von den Kühlerwandungen wurde der Kolben entfernt, umgehend verschlossen, in Aluminiumfolie gewickelt und bis zur weiteren Aufarbeitung bei -18 °C gelagert.

Zur Extraktion wurde das Kondensat zunächst in einen Scheidetrichter überführt und der interne Standard pQ in Toluol zugesetzt. Da sich im Verlauf der Arbeit eine verbesserte Phasentrennung nach Zugabe von Wasser zeigte, wurden in den letzten Messreihen an dieser Stelle 10 mL Wasser (HPLC-Qualität, Fa. Roth) zugefügt. Je nach Kondensatvolumen wurden anschließend 10-30 mL einer 1:1-Mischung Toluol:Dichlormethan oder, bei nicht eintretender Phasentrennung, reines Toluol zugeben. Toluol wurde in der Spezifikation „Rotisol HPLC“ (Fa. Roth) eingesetzt, Dichlormethan (DCM) in den Spezifikationen HPLC und Pestilyse (jeweils Fa. Roth). Gegebenenfalls wurde so viel Toluol zugesetzt,

wie zur Phasentrennung nötig war. Es wurde fünf Minuten bei Raumtemperatur in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex, Frequenz 50-60 kHz) extrahiert und danach ausgeschüttelt. Der Vorgang Lösemittelzugabe, Extraktion im Ultraschallbad sowie Ausschütteln wurde insgesamt dreimal durchgeführt und die Extrakte in einem Rundkolben vereinigt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach dem in Kapitel 7.1.1.3 beschriebenen Verfahren für die Extraktion der Partikulatproben, wobei die Probe vor dem Abblasen mit Stickstoff am Rotationsverdampfer auf ca. 2 mL eingeengt und wegen der teilweise tiefschwarzen Färbung zusätzlich durch einen PTFE-Spritzenfilter (Porendurchmesser 0,2  $\mu\text{m}$ ) gegeben wurde.

Die Probenvorbereitung wurde auf der Grundlage verschiedener Vorversuche entwickelt. Dabei ergaben Toluol-Dichlormethan-Mischungen bessere Extraktionswirkungen als reines DCM. Das Einengen des Kondensats vor der Extraktion hatte negative Auswirkungen auf die Wiederfindungsraten. Spritzenfilter und Spritzen wurden stets mehrfach gespült, da die Extraktion ungespülter, mit Partikulat belegter Spritzenfilter auf die Adsorption des IS hinwies. Die Extraktionseffizienz wurde durch Ultraschallbehandlung gegenüber einer reinen Flüssig-Flüssig-Extraktion verbessert.

### **7.2.2 Messung**

Die Messungen erfolgten nach den gleichen Prinzipien wie die Partikulatproben (Kapitel 7.1.2). Die unterschiedliche Verteilung der PAK mit einer höheren Beteiligung von früh eluierten PAK wie Nap machte bei den Kondensatproben eine Verringerung des Injektionsvolumens nötig. Abbildung 7-11 zeigt exemplarisch die Chromatogramme aus Betrieb mit DK (Partikulat und Kondensat) unter Verwendung des gleichen Kolbenvolumens, aber unterschiedlicher Injektionsvolumina.



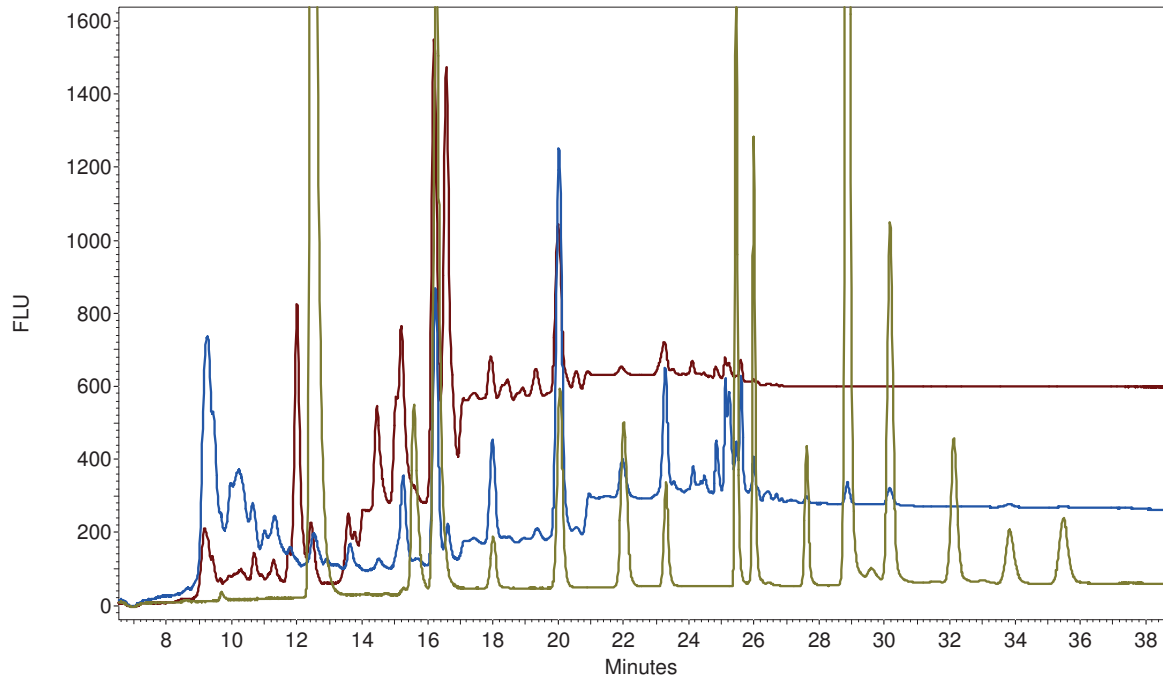


Abbildung 7-11: Relevanter Ausschnitt der PAK-Chromatogramme aus Betrieb mit DK. Partikulat (blau, Injektionsvolumen 30  $\mu\text{L}$ ) und Kondensat (braun, Injektionsvolumen 5  $\mu\text{L}$ ) sowie PAK-Standard (gold).

### 7.2.3 Blindwerte und Wiederfindungsraten

Zur Bestimmung der Blindwerte sind die Ergebnisse aus der Extraktion von fünf Blindkondensaten (hergestellt aus 80 mL MeOH und 20 mL Wasser; HPLC-Qualität, Fa. Roth) in Abbildung 7-12 zusammengestellt. Der Vergleich mit den ebenfalls eingezeichneten Blindwerten T60A20 aus den Partikulatversuchen zeigt verringerte Blindwerte in den Kondensatproben. Signifikante Werte aus mindestens drei Messungen wurden nur bei Nap, Fla und Pyr nachgewiesen, nach Pyr eluierte PAK lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Der Anteil der Blindwerte war mit 0,1 % für DK und 1,6 % bei RME in beiden Fällen zu vernachlässigen. Zur besseren Übersicht wurden in Abbildung 7-12 keine diskreten Werte über 150 ng für DK und RME angegeben.

Während der Methodenentwicklung wurde deutlich, dass die Bestimmung der Extraktionseffizienz wegen der PAK-Adsorption an Partikeln nur unter Beteiligung von Ruß erfolgen konnte. Hierzu wurden Kondensatproben in mehrere Teile geteilt und mit unterschiedlichen Extraktionsbedingungen vergleichend untersucht. Die Wiederfindungsrate wurde durch Vergleich von Realproben mit und ohne PAK-Standardzusatz bestimmt. Die Chromatogramme in Abbildung 7-13 verdeutlichen gute bis sehr gute WFR für PAK ab Phe mit Werten von mindestens 80 %. Für die leichtflüchtigen PAK Nap (61 %), Ace (76 %) und Flu (78 %) waren die WFR verfahrensbedingt geringer. Bei der Methodenentwicklung

wurde die Gewichtung auf eine gute Wiederfindungsrate der PAK ab BaA gelegt, da deren toxikologisches Potenzial größer ist als für die PAK Nap bis Pyr (Kapitel 3.3.1). Nach der Dreifachbestimmung einer Realprobe und einer WFR für pQ von  $102,1 \pm 1,3 \%$  konnte die Methodenentwicklung abgeschlossen werden.

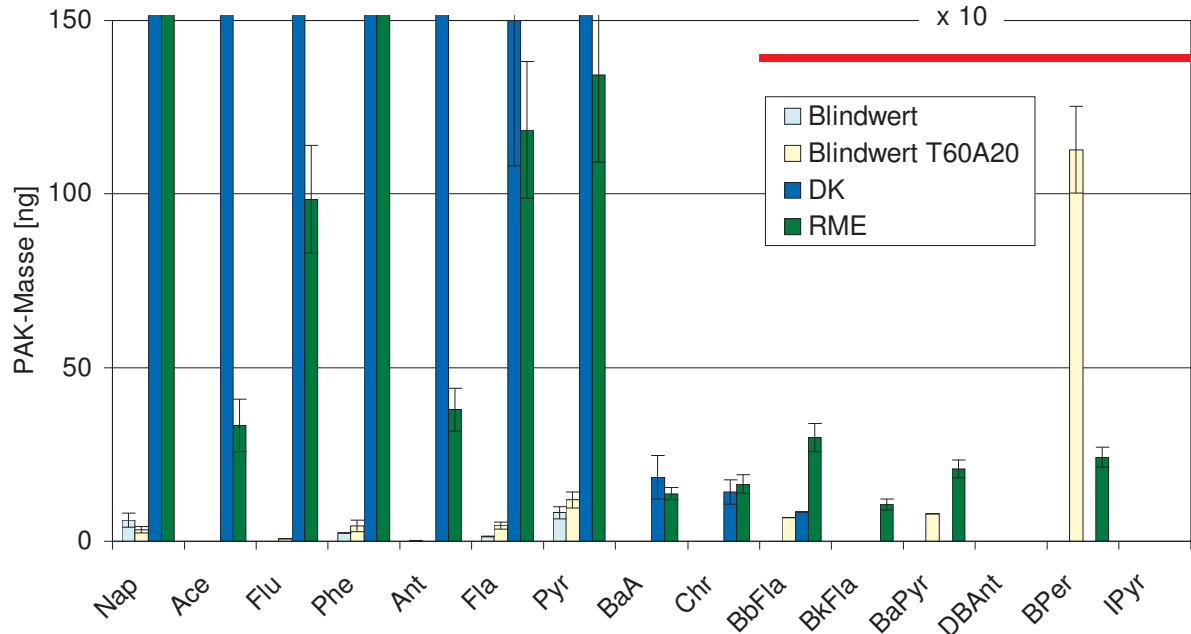


Abbildung 7-12: PAK-Blindwerte nach kombinierter Ultraschall-/Flüssig-Flüssig-Extraktion ( $n = 5$ ) sowie von DK und RME ( $n = 4$ ;  $n = 6$ ). Zum Vergleich wurde der Blindwert T60A20 aus Abbildung 7-9 eingetragen ( $n = 3$ ).

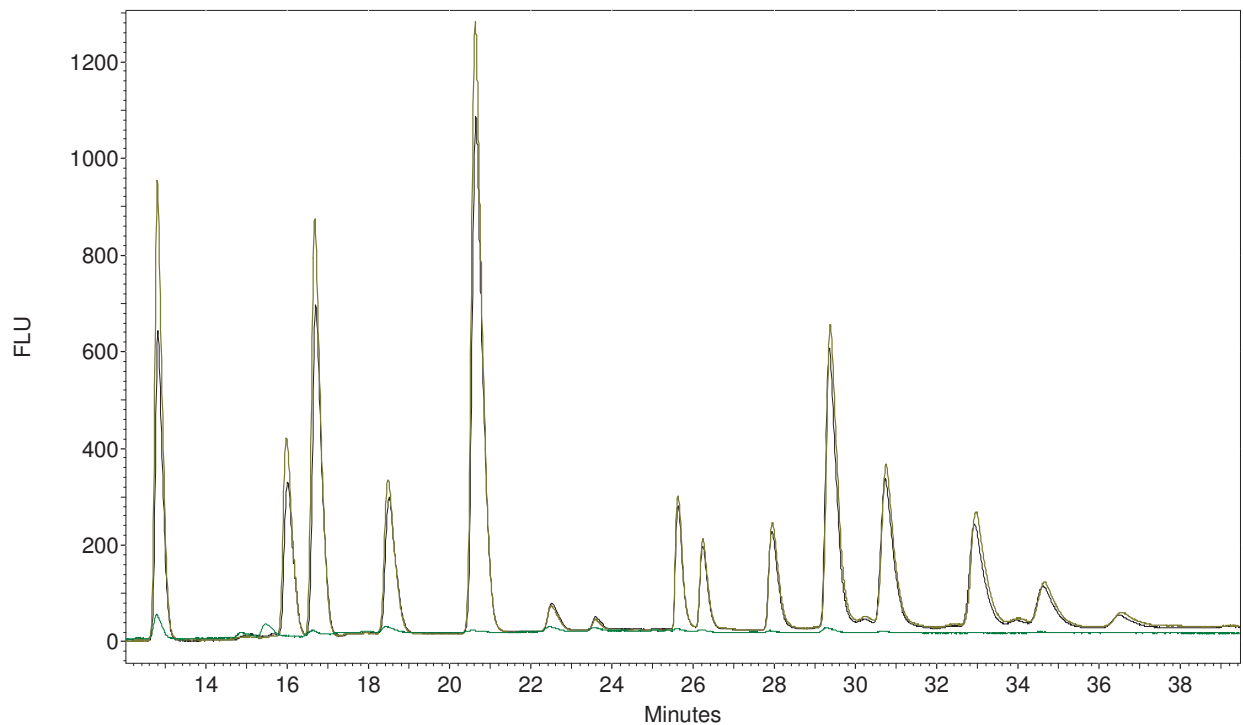


Abbildung 7-13: Chromatogramme einer aufgeteilten Realprobe mit (schwarz) und ohne (grün) PAK-Standard sowie PAK-Standard in gleicher Konzentration und direkter HPLC-Bestimmung (gold)

## 7.3 Nitro-PAK (Partikulat)

### 7.3.1 Probenvorbereitung

Durch die veränderte Polarität der Nitro-PAK und dem hundert- bis tausendfach verringerten Konzentrationsbereich im Vergleich zu den PAK war eine veränderte Probenvorbereitung zu entwickeln. Besonders berücksichtigt werden musste eine ausreichende Abtrennung der PAK, die hinsichtlich Konzentration und ähnlicher Retentionszeit eine Störung der Fluoreszenzmessung bewirken konnten.

#### 7.3.1.1 Extraktionsverfahren

Die Probenahme erfolgte wie für die PAK (Kapitel 7.1.1.1). Dem Vorschlag von Schauer (2004) folgend wurde die Extraktion im Ultraschallbad mit einer 1:1:1-Mischung T:DCM:MeOH (v/v/v) durchgeführt, nachdem parallel durchgeführte Versuche an geteilten Filterhälften mit dem Serienextraktor (4 Stunden mit Toluol) keine bessere Extraktionseffizienz und höhere Anteile von Störpeaks ergaben. Als Lösemittel für die Ultraschallextraktionen wurden Toluol (HPLC-Qualität, Fa. Roth), DCM (HPLC-Qualität und Pestilysse, Fa. Roth) sowie MeOH (Ultra Gradient Grade, Fa. Roth) verwendet.

Die Extraktion erfolgte in 50-mL-Rundkolben mit 30 mL der 1:1:1-Mischung für 30 Minuten im Ultraschallbad (Elma Elmasonic, Frequenz 50-60 kHz) unter Lichtausschluss (fensterseitige UV-Schutzfolie, Umwicklung der Kolben mit Aluminiumfolie). Die Filter wurden anschließend mit einer gereinigten Pinzette an der Glaswandung ausgedrückt und aus dem Kolben entfernt. Am Rotationsverdampfer wurde bis auf etwa 2 mL eingengt, der Extrakt in ein 12-mL-Gewindefläschen umgefüllt und das Lösemittel im Stickstoffstrom vollständig abgeblasen. Umgehend wurde 1 mL *n*-Pentan zugegeben und das Glas bis zur Festphasenextraktion mit Parafilm umwickelt sowie bei + 7 °C im Kühlschrank lichtgeschützt gelagert.

#### 7.3.1.2 Interne Standardisierung

Auf Grundlage der Verwendung von *para*-Quaterphenyl bei der PAK-Analytik wurde ein nitrierter pQ-Standard gesucht. Obwohl nitriertes *para*-Quaterphenyl bekannt ist (Wallmann et al., 2008), wurde kein Anbieter für kommerziell erhältliche Substanzen gefunden. Daher wurde auf Terphenyle zurückgegriffen und die Verwendung von 4,4'-Dinitro-*p*-terphenyl und 4-Nitro-4-terphenyl (4-N-4-Ter) getestet. 4-N-4-Ter eluierte zwischen dem vorletzten und letzten Analyten 6-Nitrochrysen und 6-Nitrobenzo[*a*]pyren und war damit als interner Standard optimal geeignet, da durch das Aufarbeitungsverfahren nicht abgetrennte PAK nach 6-NBaPyr eluierten und der Bereich damit für die Platzierung eines IS

nicht verfügbar war (Kapitel 7.3.2.1). Bei der Entwicklung des Aufarbeitsverfahrens wurde deutlich, dass der IS nach der Festphasenextraktion nicht quantitativ eluiert wurde, weshalb die Zugabe erst direkt danach erfolgte (Kapitel 7.3.1.3).

Andere literaturbekannte Standards sind 2-Methyl-1-nitronaphthalin (Schneider et al., 1990), 2,7-Dinitrofluoren, 3-Nitrophenanthren und 7-Nitrobenz[*a*]anthracen (Carrara, 2010). Die beiden letztgenannten Substanzen konnten nicht eingesetzt werden, da sie bei den Messungen als Analyten im Dieselrußpartikulat nachgewiesen wurden. Dagegen sind die im Dieselrußpartikulat enthaltenen geringen Konzentrationen an 2,7-Dinitrofluoren bei sinnvoller Auswahl der Standardkonzentration zu vernachlässigen (Carrara, 2010; Zielinska et al., 2010).

### 7.3.1.3 Aufarbeitung

Die Probenaufarbeitung umfasste eine Reinigung mittels Festphasenextraktion (solid phase extraction, SPE). Ziel war es, neben der Aufkonzentrierung der Nitro-PAK eine ausreichende Abtrennung der PAK zu erreichen. Hierzu wurden die Phasen verschiedener Größen und Hersteller sowie unterschiedlicher Eluentenzusammensetzung untersucht (Tabelle 7-9), wobei je nach Phasenpolarität die Nitro-PAK vor oder nach den PAK eluierten.

Tabelle 7-9: Verwendete SPE-Kartuschen zur Abtrennung von Nitro-PAK

Phase	Hersteller und Serie	Bezeichnung
Amino	Phenomenex strata	1000 mg/6 mL
Alum. N	Waters	1000 mg/6 mL
HR-X	MN Chromabond	200 mg/3 mL
Cyano	Baker Bakerbond	6 mL
	Phenomenex strata	500 mg/6 mL
	UCT	1000 mg/6 mL
Cyano/SiOH	MN Chromabond	500 mg + 1000 mg/6 mL
Discovery DPA-6S	Supelco	500 mg/6 mL
Florisil	Waters	1000 mg/6 mL
Silica SI-1	Phenomenex strata	2000 mg/12 mL

Die besten Ergebnisse hinsichtlich Aufkonzentrierung und Abtrennung von Begleitsubstanzen wurden mit Cyano-Kartuschen erzielt (CUCNP1M6, Fa. UCT). Die Polarität wurde über Mischungen aus *n*-Pentan (nP) und DCM kontrolliert. Geringe DCM-Gehalte (z.B. nP:DCM 20:1) bewirkten eine schlechte Ablösung der Nitro-PAK vom Säulenmaterial,

während hohe DCM-Gehalte unerwünschte Matrixbestandteile eluieren. Die Tropfgeschwindigkeit wurde mit ca. 1,5 Tropfen pro Sekunde festgelegt.

Das finale Aufreinigungsprotokoll zeigt Tabelle 7-10. Entscheidend war hierbei die Definition des Elutionsvolumens, wie Abbildung 7-14 verdeutlicht. Während die Aufarbeitung für die zehn einfach nitrierten PAK in dieser Art erfolgen konnte, wurden die Dinitropyrene nicht erhalten. Probleme bei der Aufarbeitung von Dinitropyrenen schildern auch Schneider et al. (1990) mit dem Verweis auf die höhere Polarität im Vergleich zu den mononitrierten Analyten. Die Elution mit größeren Mengen an nP:DCM 5:1 deutete auf Spuren von 1,3-Dinitropyren hin, wegen des steigenden Gehalts an Verunreinigungen in diesen Phasen wurde der Ansatz jedoch nicht weiter verfolgt. Einen anderen Hinweis geben Crimmins und Baker (2006), die auf die Möglichkeit eines matrixinduzierten Abbaus dinitro-substituierter PAK hinweisen.

Tabelle 7-10: Einzelschritte der SPE zur Aufreinigung der Nitro-PAK

Kartusche	UCT Cyano CUCNP1M6, 1000 mg/6 mL
Konditionieren	6 mL DCM
Äquilibrieren	6 mL nP
Aufgabe der Probe	Extrakt in 1mL nP
Waschen	16 mL nP, 2 mL nP:DCM 5:1
Elution	8 mL nP:DCM 5:1

Während nach 6 mL nP:DCM 5:1 (schwarze Spur in Abbildung 7-14) die Elution einiger Nitro-PAK (z.B. 1- und 2-Nitronaphthalin bei 10,0 und 11,4 Minuten) abgeschlossen war, wurden andere Analyten wie 1-Nitropyren (43,0 Minuten) nach weiteren 2 mL der 5:1-Mischung noch in bedeutenden Mengen erhalten (blaue Spur). Die Wiederholung des letzten Schrittes brachte zwar noch geringe Mengen 1-Nitropyren, die Phase wurde jedoch wegen des beginnenden Eintrags von Störsubstanzen, der durch weitere Zugabe von Elutionsmittel gleicher oder zunehmender Polarität erhöht wurde, nicht verwendet.

Anschließend wurde der aufgereinigte Extrakt in 12-mL-Gewindefläschchen im Stickstoffstrom unter leichter Erwärmung vollständig abgeblasen. Umgehend wurden 200 µL Methanol mit einer Mikroliterpipette aufgefüllt und ein Aliquot in eine silanisierte Kurzgewindeflasche aus Braunglas mit 200-µL-Glaseinsatz überführt.

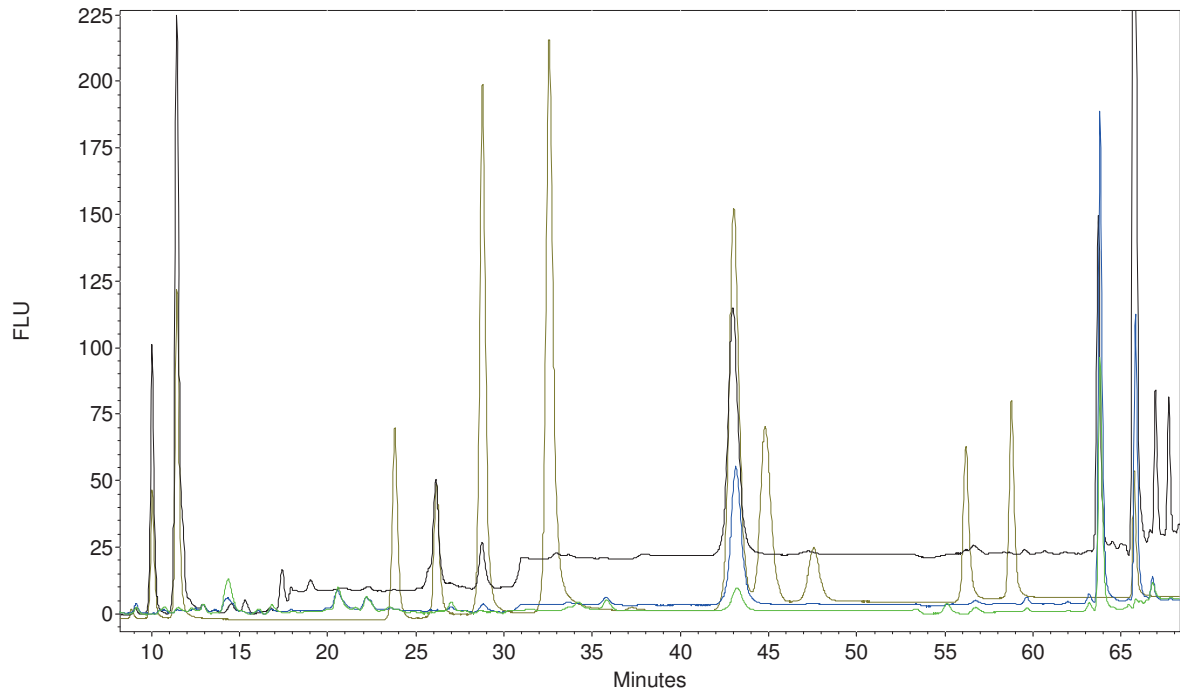


Abbildung 7-14: Chromatogramme einer SPE-aufgereinigten Rapsöl-Partikulatprobe nach Elution von 6 mL nP:DCM 5:1 (schwarz) + 2 mL nP:DCM 5:1 (blau) + 2 mL nP:DCM 5:1 (grün) sowie Nitro-PAK-Standard (gold)

Abbildung 7-14 verdeutlicht außerdem die in Kapitel 7.3.1.2 genannte verringerte WFR für den IS 4-N-4-Ter (Retentionszeit 63,8 Minuten) bei Auslassung der grün gekennzeichneten Elutionsphase. Da sich der IS trotz der unvollständigen Elution anscheinend ähnlich zu den Analyten verhielt, wurde er direkt nach der SPE zugesetzt. Dies ermöglichte eine Kontrolle der letzten Arbeitsschritte, insbesondere das Auffüllen mit einem definierten Volumen. Die Konzentration des IS betrug 1,2 mg/L in MeOH, 50 µL wurden je Probe mit einer Mikroliterpipette zugegeben.

## 7.3.2 Messung

### 7.3.2.1 Analyten

Die Auswahl der Analyten erfolgte auf Grundlage vorheriger Untersuchungen (Schauer, 2004; Delhomme et al., 2007; Heeb et al., 2008; Pan et al., o.D.). Die gewählten Substanzen sind in Tabelle 7-11 von oben nach unten in Elutionsreihenfolge von der analytischen Säule aufgeführt und in Abbildung 7-15 mit ihrer Struktur abgebildet. Obwohl sie im Rahmen der Aufarbeitung nicht erhalten wurden, sind die Dinitropyrene ebenfalls aufgeführt, da sie bei der Entwicklung der chromatographischen Trennung berücksichtigt wurden und durch eine Anpassung der Aufreinigung bestimmt werden können.

Der Nachweis der Analyten erfolgte mit der zur Verfügung stehenden Analytik ausschließlich über die Retentionszeit. Zwischen Isomeren wie 2- und 3-Nitrofluoranthren konnte damit nicht zweifelsfrei unterschieden werden. Dieses Problem ist aus GC-Messungen bekannt und bei der Bewertung von direkten Emissionen und sekundären Prozessen bei Umweltproben von entscheidender Bedeutung.

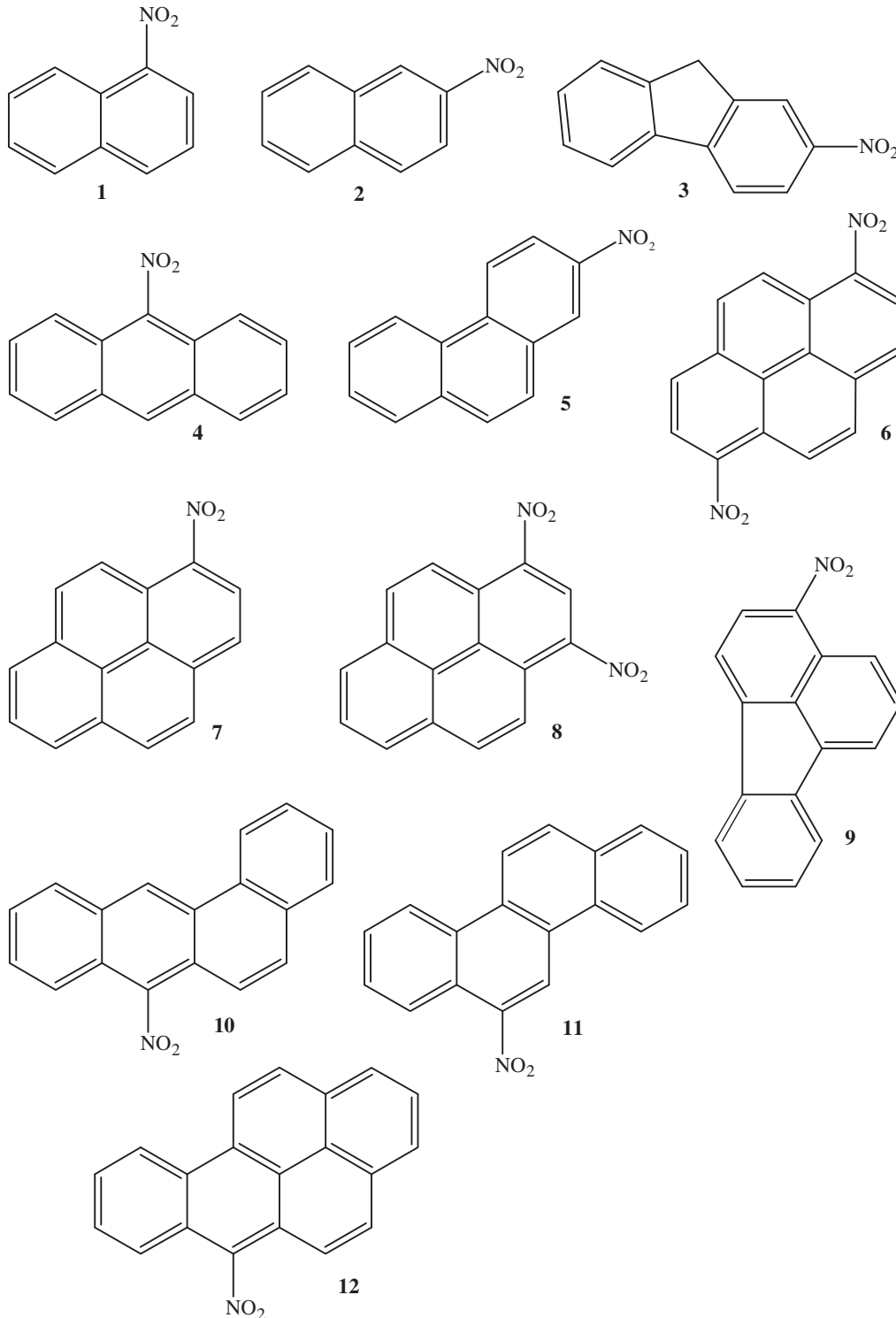


Abbildung 7-15: Strukturen der 12 Nitro-PAK in Tabelle 7-11

Tabelle 7-11: Liste der 12 Nitro-PAK in Elutionsreihenfolge

	Name	Abkürzung	Bezug	Ringe
1	1-Nitronaphthalin	1-NNap	(1)	2
2	2-Nitronaphthalin	2-NNap	(1)	2
3	2-Nitrofluoren	2-NFlu	(1)	3
4	9-Nitroanthracen	9-NAnt	(1)	3
5	3-Nitrophenanthren	3-NPhe	(2)	3
6	1,6-Dinitropyren	1,6-DNPyr	(2)	4
7	1-Nitropyren	1-NPyr	(1)	4
8	1,3-Dinitropyren	1,3-DNPyr	(2)	4
9	3-Nitrofluoranthren	3-NFla	(2)	4
10	7-Nitrobenz[ <i>a</i> ]anthracen	7-NBaA	(1)	4
11	6-Nitrochrysen	6-NChr	(1)	4
12	6-Nitrobenzo[ <i>a</i> ]pyren	6-NBaPyr	(1)	5

(1) Institut für PAH-Forschung, Konzentration 5 µg/ml in Methanol

(2) Fa. AccuStandard via Fa. amchro, Konzentration 100 µg/mL in Toluol

### 7.3.2.2 Aufbau des chromatographischen Systems

Zunächst war der Nachweis der Nitro-PAK durch ein Chemilumineszenzverfahren geplant (vgl. Kapitel 6.2). Der Aufbau und der Ansatz von (Puffer-)Lösungen erfolgten in Anlehnung an Li und Westerholm (1994). Hierzu wurde das in Kapitel 7.1.2.2 beschriebene System durch Aufbau von zwei weiteren Pumpen zur Förderung der nötigen Lösemittel und Reagenzien sowie den Einbau einer Reduktionssäule vor der analytischen Säule umgerüstet. Außerdem wurden ein totvolumenfreies T-Stück zur Einleitung der TCPO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung und eine gebogene Kapillare als Reaktionsschleife nach der analytischen Säule eingebaut.

Der installierte Detektor (Hitachi L-2480) konnte durch werkseitige Programmierung nicht ohne eingeschaltete Lichtquelle betrieben werden, was für das Chemilumineszenzverfahren zur Ausblendung von Hintergrundstreuung zwingend nötig war. Es wurde ein zweiter Fluoreszenzdetektor installiert, dessen Ansprechverhalten bei Untersuchungen von Nitro-PAK-Standards mit Reduktionssäule jedoch deutlich schlechter war als bei der Verwendung des L-2480. Daher wurde entschieden, den Nachweis der Nitro-PAK nicht über ein Chemilumineszenzverfahren, sondern über die Fluoreszenz der reduzierten Amino-PAK durchzuführen.



Hierzu wurde das in Tabelle 7-12 bezeichnete System verwendet. Das Programm EZChrom Elite (Fa. Scientific Software) kam zur Steuerung und Wartung des Systems sowie zur Ansicht und Auswertung der Chromatogramme zum Einsatz.

Tabelle 7-12: Geräteparameter zur Nitro-PAK-Bestimmung

System	VWR Hitachi Elite LaChrom
Autosampler	Hitachi L-2200, Spritzenvolumen: 0,1 mL
Analytische Pumpe	Hitachi L-2130, Flussrate: 1,0 mL/min
Säulenofen 1	Hitachi L-2350, Temperatur: 42 °C
Säulenofen 2	Shimadzu CTO-6A, Temperatur: 90 °C
FL-Detektor	Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12 µL
Vorsäule	LiChroCART 4-4
Analytische Säule	YMC-PAH, 150 mm · 4,0 mm, Partikeldurchmesser 3 µm, Fa. YMC
Reduktionssäule	Platinum alumina, 50 mm · 3 mm; 5 % Pt auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fa. Dr. Maisch)
Verwendete Eluenten	Methanol (Fa. Roth, HPLC Ultra Gradient Grade) Wasser (Fa. Roth, HPLC Gradient Grade)

Nach der Injektion erfolgte zunächst die Auftrennung der Analyten durch eine Chromatographiesäule der Firma YMC (Abbildung 7-16). Eine Nachsäulenreduktion zu Amino-PAK war nötig, da die nitrierten PAK selbst nur geringe Fluoreszenz zeigen (Murayama und Dasgupta, 1996; Schauer et al., 2004). Die Reduktion wurde mit einer Pt-Säule durchgeführt, die in einem Säulenofen auf 90 °C erhitzt wurde. Diese Ofentemperatur ergab in Versuchen die größten Peakflächen bzw. Peakhöhen und wurde auch von Delhomme et al. (2007) benutzt. Fröschl (1999) nennt eine Temperatur von 80 °C und Reduktionsraten von 97-99 % für die Reduktion von 1-Nitropyren. Die Pt-Säule kann sowohl vor als auch hinter der analytischen Säule positioniert werden, wobei die letztgenannte Position bessere Ergebnisse liefert (Delhomme et al., 2007).

Die mobile Phase bestand aus Wasser und Methanol, da Acetonitril-Wasser-Phasen wegen des aprotischen Charakters des Acetonitrils die Reduktion unterdrücken (Tejada et al., 1986). Außerdem liefert Methanol neben der ausreichenden Elutionsstärke für die relativ polaren Analyten die zur katalytischen Reduktion benötigten Wasserstoffatome. Auf molekularer Ebene wechselwirkt Methanol über Wasserstoffbrückenbindungen sowohl mit den

Nitro-PAK als auch den Silanol-Gruppen des Säulenmaterials und verringert damit deren gegenseitige Wechselwirkungen (McGuffin et al., 2005).

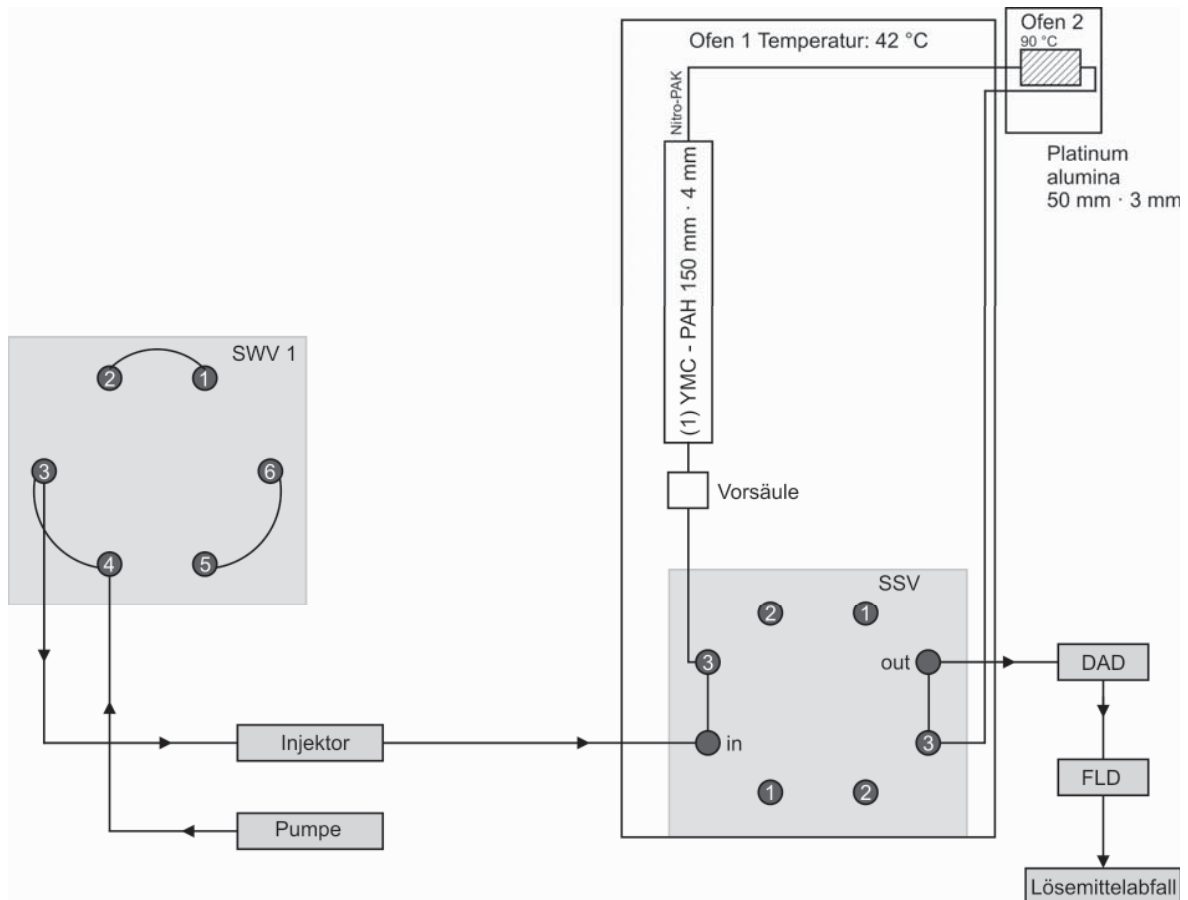


Abbildung 7-16: Schematische Darstellung der Nitro-PAK-Analytik

Entscheidend für die Peakcharakteristik war außerdem die Wahl der Flussrate. Langsamere Raten bewirkten eine bessere Reduktion durch längere Verweilzeiten in der Säule, förderten jedoch die Peakverbreiterung. Als Kompromiss wurde die Flussrate auf 1,0 mL/min festgesetzt, was im Bereich von Mücke (2009; 1,0 mL/min), Schauer (2004; 0,9 mL/min) und Delhomme et al. (2007; 0,8 mL/min) lag.

### 7.3.2.3 Auswahl der Eluenten, Gradientenprogramm

Abbildung 7-17 zeigt das Profil des verwendeten Methanol-Wasser-Gradienten sowie ein Nitro-PAK-Standardchromatogramm. Die Eluentenzusammensetzung in der Pumpe kann von der Zusammensetzung im Detektor zum Zeitpunkt der Messung deutlich abweichen, weshalb die Abbildung keine Rückschlüsse auf die benötigte Zusammensetzung zur Elution einer bestimmten Substanz erlaubt. Eingezeichnet sind die Anteile von Wasser (blau) und Methanol (rot) sowie die konstante Flussrate von 1,0 mL/min (gelbe Linie).

In Kombination mit Tabelle 7-13 werden die Knotenpunkte ersichtlich, an denen der Gradient seine Steigung ändert. Die Lage der Knotenpunkte wie auch die jeweilige Eluentenzusammensetzung wurden im Rahmen der Methodenentwicklung empirisch bestimmt.

Das in Abbildung 7-17 gezeigte Gradientenprofil wurde auf Realproben mit dem internen Standard 4-N-4-Ter optimiert, der zwischen Peak 11 und 12 eluierte (Pfeilmarkierung). Damit wäre eine deutliche Verkürzung der Lauflänge möglich gewesen. In Vorversuchen traten jedoch besonders bei Rapsölproben deutliche Verunreinigungen nach 6-NBaPyr auf (vgl. Abbildung 7-14), weshalb durch eine vorsorgliche Laufverlängerung die Elution der Verunreinigungen von der analytischen Säule ermöglicht wurde.

Tabelle 7-13: Eluentenzusammensetzung zur Nitro-PAK-Trennung

Zeit [min]	Wasser [%]	MeOH [%]
0,0	50,0	50,0
25,0	37,8	62,2
45,0	37,8	62,2
60,0	18,8	81,2
67,0	0,0	100,0
79,0	0,0	100,0
80,0	50,0	50,0
85,0	50,0	50,0

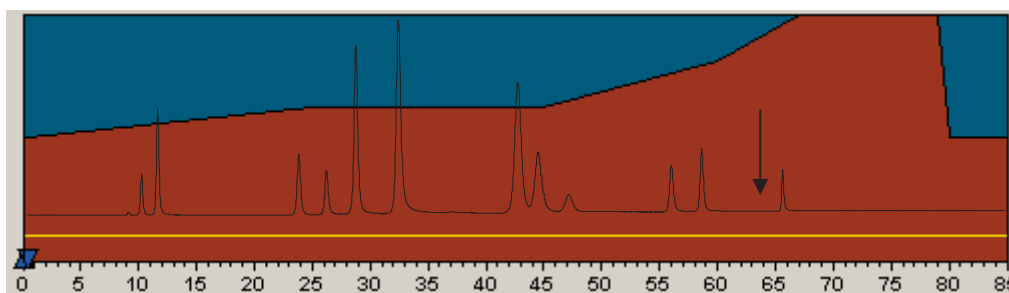


Abbildung 7-17: Gradientenprofil und Nitro-PAK-Standardchromatogramm mit Markierung der Retentionszeit für 4-N-4-Ter (Pfeil)

#### 7.3.2.4 Schaltzeiten, Wellenlängenpaare, PMT

Die Wellenlängenpaare für Anregung und Emission wurden zunächst von Schauer (2004) und Delhomme et al. (2007) übernommen. Für die Nitronaphthaline wurde mit dem Wellenlängenpaar für 2-NNap ein Schaltvorgang eingespart. Für 3-NPhe wurde das Wellenlängenpaar von 9-NPhe (Schauer, 2004) eingesetzt, 1,3-DNPyr wurde zusammen mit dem

Wellenlängenpaar von 1-NPyr geschaltet. Da die Dinitropyrene nach der Aufarbeitung in der relevanten Elutionsphase nicht vorhanden waren, konnte das Schaltfenster zwischen 1-NPyr und 3-NFla erweitert werden.

Tabelle 7-14 gibt eine Übersicht zu den verwendeten Schaltzeiten, Anregungs- und Emissionswellenlängen sowie der verwendeten PMT-Verstärkung. Eine regelmäßige Überprüfung und ggf. Anpassung der Schaltzeiten wurde über die Messung eines Nitro-PAK-Standards durchgeführt.

Tabelle 7-14: Anregungs( $\lambda_{\text{ex}}$ )/Emissionswellenlängen ( $\lambda_{\text{em}}$ ) zur FL-Detektion der Nitro-PAK und zugehörige Schaltzeiten

Substanz(en)	Schaltzeit [min]	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	PMT
1-NNap/2-NNap	0,0	280	415	medium
2-NFlu	18,0	290	365	low
9-NAnt	24,8	263	505	medium
3-NPhe	27,2	254	440	medium
1,6-DNPyr	30,6	369	442	medium
1-NPyr/1,3-DNPyr	38,0	360	430	medium
3-NFla	46,0	302	530	medium
7-NBaA	53,0	300	475	high
6-NChr/ 4-N-4-Ter	57,2	273	440	low
6-NBaPyr	64,8	300	475	medium
Störsubstanzen	67,0	280	415	super low
(1-NNap, 2-NNap)	85,0	280	415	medium

### 7.3.2.5 Kalibrierung und Bestimmungsgrenzen

Zur Bestimmung der Nitro-PAK-Massen der Proben wurden Kalibrierungen mit Nitro-PAK-Standards unterschiedlicher Konzentration durchgeführt (Tabelle 7-11, Fußnoten). Die Herstellung erfolgte mit Mikroliterspritzen (Fa. Hamilton, Fa. Eppendorf) verschiedener Volumina gemäß Tabelle A-9, in der auch der Ansatz des internen Standards dokumentiert ist. Die Bestimmtheitsmaße und die Anzahl der Messwerte sind in Tabelle A-10 aufgeführt. Im Hinblick auf die Übertragung von Abmessungsfehlern wurden keine Verdünnungsreihen verwendet.

Aus den gleichen Gründen wie bei den PAK-Kalibrierungen (Kapitel 7.1.2.6) wurde für die fünf geringstkonzentrierten Standards eine eigene Kalibriergerade erstellt (K2).

Mit Ausnahme von 1-NPyr, 3-NFla und 1,6-DNPyr ( $R^2 > 0,998$ ) galten für die K1-Mittelwerte  $R^2 > 0,999$  bei mindestens acht Messwerten. Die Bestimmungsgrenzen wurden auf Grundlage der untersten Kalibrierwerte definiert. Sie lagen im einstelligen Picogramm-Bereich (Tabelle A-11). Von vergleichbaren Werten berichten Crimmins und Baker (2006), während Kuo et al. (2000) eine Nachweisgrenze von ca. 20 pg angeben. Die Bestimmungsgrenzen wurden dabei mit unterschiedlichen Verfahren bestimmt.

### 7.3.3 Auswertung und Statistik

Die Berechnungen erfolgten wie in Kapitel 7.1.3 für die PAK beschrieben. Als  $V_{\text{Kolben}}$  waren 200  $\mu\text{L}$  einzusetzen.

### 7.3.4 Blindwerte und Wiederfindungsraten

Die Verfahrensblindwerte wurden durch Extraktion von vier Filterpaaren T60A20 parallel zur Bearbeitung der Realproben bestimmt. Obwohl die Nitro-PAK-Emissionen der Realproben zum Teil im Bereich der Bestimmungsgrenze lagen, waren die Blindwerte generell noch geringer. Diskrete Werte unter 0,1 ng wurden für 1-NNap (0,098 ng  $\pm$  0,007 ng), 2-NNap (0,014 ng  $\pm$  0,004 ng), 1-NPyr (0,037 ng  $\pm$  0,017 ng) und 3-NFla (0,329 ng  $\pm$  0,007 ng) bestimmt. Dies bedeutete einen Emissionsanteil von 0,7 % (DK) bzw. 2,1 % (RME).

Exemplarische Bestimmungen der Wiederfindungsraten, bei denen ein DK-Filterpaar zweigeteilt und mit sowie ohne Nitro-PAK-Standard dotiert wurde, zeigten deutliche Schwankungen. Während für 3-NFlu ein Wert von 53 % ermittelt wurde, lag der Maximalwert für 9-NAnt bei 152 %. 6-NBaPyr wurde wegen einer Peaküberlagerung nicht bestimmt. Die relativ leichtflüchtigen Nitronaphthaline waren mit 126 % (1-NNap) und 138 % (2-NNap) ebenfalls überproportional vertreten, während die Dinitropyrene in der relevanten Elutionsphase nicht erhalten wurden (Kapitel 7.3.2.4). Anscheinend führte die Teilung der Filter zu einer ungleichen Verteilung der Nitro-PAK-Masse. Außerdem ist bei der Nitro-PAK-Analytik verfahrensbedingt mit größeren Abweichungen der Wiederfindungsraten zu rechnen, die sich aus den Faktoren Extraktionsmethode, Aufreinigung, Einengung des Lösemittels und Matrixeffekten ergeben (Saldarriaga et al., 2008). So gaben Albinet et al. (2006) für den Nachweis von 17 Nitro-PAK einen Bereich von 14 % (1-NNap) bis 84 % (7-NBaA) an. Havey et al. (2006) erklären die teils widersprüchlichen Wiederfindungsraten mit der Anwesenheit des Rußes, der je nach Kraftstoff die Ultraschallextraktion unterschiedlich stark beeinflusst.

## 8 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil beginnt mit Untersuchungen von Pflanzenölkraftstoffen (Kapitel 8.1-8.7), daran anschließend sind Messungen mit FSME-Kraftstoffen dargestellt (Kapitel 8.8-8.15). Den Schluss bilden Untersuchungen der Nitro-PAK (Kapitel 8.16).

### 8.1 Variation der Pflanzenölsorte

Zur Bestimmung des Einflusses der Ölsorte wurden drei Versuchsreihen am OM 906 (Euro III) gefahren. Als Vergleich dienten Messungen mit DK und Rapsöl (RÖ). Bei der ersten Versuchsreihe wurden Palmöl (PÖ) und Leinöl (LÖ) getestet, in der zweiten Kokosnussöl (KÖ) und Sojaöl (SÖ). Die dritte Messreihe mit den gleichen Kraftstoffen wie in Messreihe 2 erfolgte direkt nach Wechsel des Motoröls sowie von Öl- und Kraftstofffilter (vgl. Kapitel 8.5).

Die Versuchsreihen wurden in einem Zeitraum von zwei Jahren durchgeführt. Während dieser Zeit wurden Erweiterungen am Prüfstand und verschiedene Wartungsarbeiten am Motor vollzogen. Zwischen den Testreihen 1 und 2 wurde außerdem der Ausgabewert der Bremse aktualisiert, der zur Angabe der Leistung herangezogen wird. Er lag in Testreihe 1 geringfügig oberhalb des Ausgabewertes des Motors. Daher ergaben sich für die gleichen Kraftstoffsorten zwischen Testreihe 1 sowie 2 und 3 unterschiedliche Leistungswerte. So war in den Versuchsreihen 2 und 3 die mittlere Leistung ca. 2 kW geringer (Abbildung 8-1), was für DK einer Abnahme von 1,7 % entsprach.

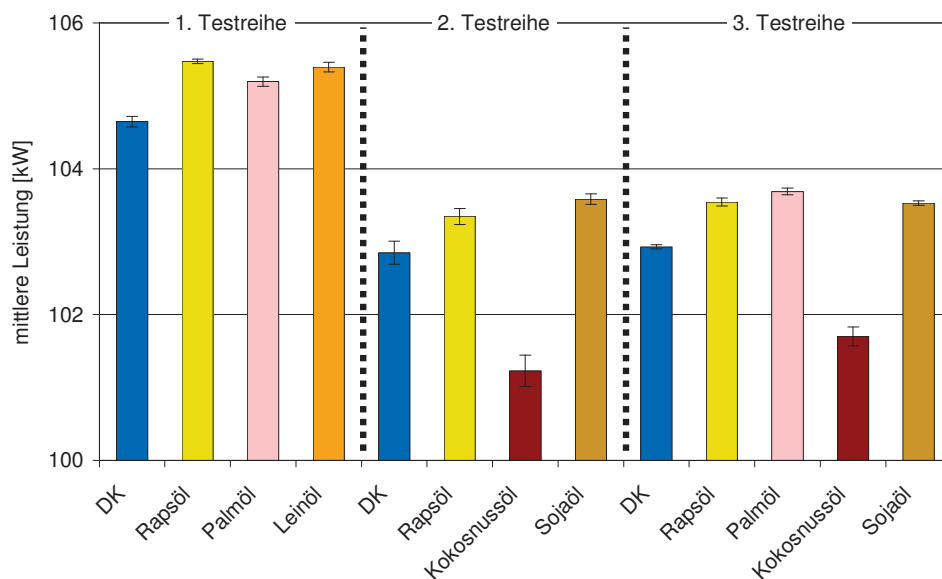


Abbildung 8-1: Mittlere Leistung bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (3 Testreihen, OM 906 LA, ESC-Test)

Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass im Pflanzenölbetrieb mit Ausnahme von Kokosnussöl die Leistung signifikant höher war als mit DK. Dieser Anstieg war auf eine höhere Leistung in den Betriebspunkten mit maximalem Drehmoment zurückzuführen. Die vorgegebene Leistung in den Volllastpunkten wurde mit DK nicht erreicht. Aufgewogen wurde dieser Leistungsvorteil für die Pflanzenöle durch den Mehrverbrauch, der für Rapsöl zwischen 21 % (1. Testreihe) und 9 % (2. und 3. Testreihe) lag.

### 8.1.1 Limitierte Emissionen

Die Stickoxidemissionen stiegen bei allen Pflanzenölsorten gegenüber DK an (Abbildung 8-2). Damit lagen sie mit Ausnahme von Kokosnussöl in der 3. Testreihe über dem Grenzwert für Euro III von 5 g/kWh. Der Anstieg fiel mit 32 % für Leinöl am höchsten aus, Palmöl und besonders Kokosnussöl zeigten dagegen die niedrigsten  $\text{NO}_x$ -Emissionen für die Öle. Die Messungen der 3. Testreihe zeigten mit Ausnahme von Sojaöl signifikant geringere Stickoxidemissionen gegenüber Messreihe 2. Mit 2,5 % fiel der Anstieg der  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei Messungen an einem LKW-Motor (Euro V) im ESC-Test für Rapsöl durch Blassnegger et al. (2009) deutlich geringer aus.

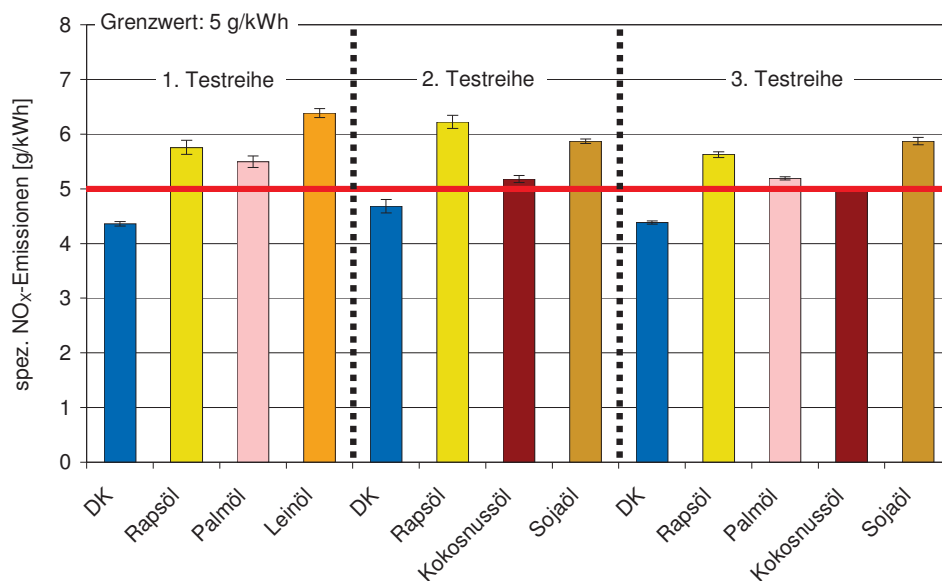


Abbildung 8-2: Spezifische  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (3 Testreihen, OM 906 LA, ESC-Test)

Die PM-Emissionen sind in Abbildung 8-3 aufgeführt. In der ersten Messreihe lagen sie für Palmöl und Rapsöl in der Größenordnung von DK. Mit Leinöl wurde der Grenzwert von 0,1 g/kWh um knapp 50 % überschritten. In der zweiten Testreihe gab es insbesondere für Rapsöl deutlich unterschiedliche Einzelergebnisse. Zwei ESC-Tests zeigten Ergebnisse

in der Größenordnung der DK-Emissionen. Zwischen diesen zwei Läufen ergaben zwei Tests jedoch deutlich höhere Emissionen. Ein Grund dafür konnte nicht ermittelt werden. Für Kokosnussöl wurde die geringste Partikelmasse aus allen Messreihen bestimmt.

In der 3. Testreihe waren die PM-Emissionen von Kokosnussöl gegenüber DK signifikant erhöht. Deutlich oberhalb des Grenzwertes lag erneut der Mittelwert aus den Rapsölmessungen, oberhalb des Mittelwertes von Sojaöl. Palmöl zeigte dagegen in Übereinstimmung mit der 1. Messreihe PM-Emissionen im Bereich von DK.

Blassnegger et al. (2009) ermittelten bei Messungen an einem LKW-Motor (Euro V) im ESC-Test für Rapsöl eine deutliche PM-Abnahme um 67 %.

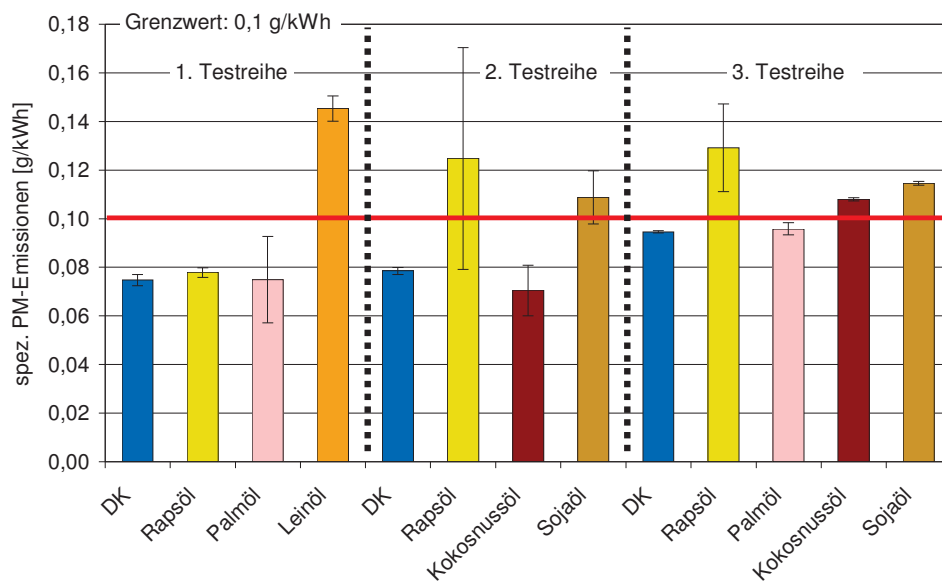


Abbildung 8-3: Spezifische PM-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (3 Testreihen, OM 906 LA, ESC-Test)

Die Kohlenmonoxidemissionen (Abbildung 8-4) sanken bei Verwendung von Pflanzenölen gegenüber DK mit den geringsten Emissionen bei Betrieb von Kokosnussöl und Palmöl. Mit Rapsöl wurden jeweils die höchsten CO-Emissionen der fünf getesteten Pflanzenöle gemessen, die Verringerung lag noch bei 33 %. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Blassnegger et al. (2009) bei Messungen an einem LKW-Motor (Euro V) im ESC-Test. Insgesamt lagen die CO-Emissionen weit unterhalb des Grenzwertes.

Bei Vergleich der drei Testreihen war ein Anstieg der CO-Emissionen von Messreihe 1 zu den Messreihen 2 und 3 zu erkennen, der sich nicht allein durch die geringfügige Änderung der Leistungsbestimmung erklären ließ. Der Anstieg vollzog sich ungleichmäßig. Ein Konzentrationsanstieg von über 20 % war im Betriebspunkt 10 (bei mit maximalem Drehmoment) vorhanden, aber es war kein Anstieg in den Schwachlastpunkten zu ermitteln.



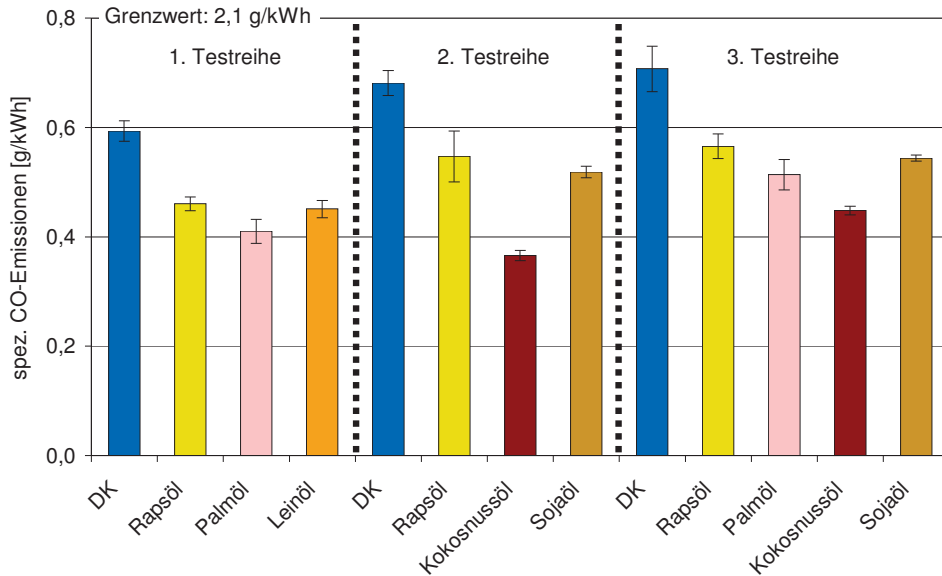


Abbildung 8-4: Spezifische CO-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (3 Testreihen, OM 906 LA, ESC-Test)

Die HC-Emissionen lagen weit unterhalb des Grenzwertes von Euro III (Abbildung 8-5). Gegenüber DK waren bei Leinöl, Sojaöl und mit Ausnahme der ersten Testreihe die Emissionen von Rapsöl erhöht. Palmöl zeigte ähnliche HC-Emissionen wie bei Betrieb mit DK, mit Kokosnussöl konnte sogar eine Absenkung festgestellt werden. Dagegen wiesen Blassnegger et al. (2009) bei Messungen an einem LKW-Motor (Euro V) im ESC-Test eine Verringerung der HC-Emissionen um 40 % im Rapsölbetrieb nach.

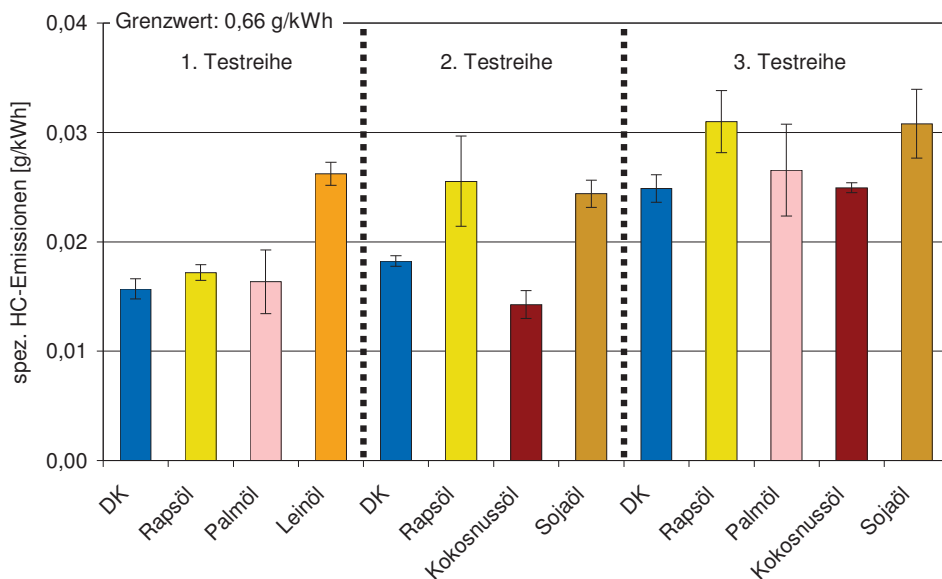


Abbildung 8-5: Spezifische HC-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (3 Testreihen, OM 906 LA, ESC-Test)

## 8.1.2 PAK

Für die PAK-Emissionen der Partikulatproben im ESC-Test (Abbildung 8-6) wurden pro Kraftstoff drei bis vier Filterpaare beprobt und aus den Messungen der Mittelwert mit Standardabweichung bestimmt. Fehlende Werte deuten generell auf Peakflächen unterhalb des standardisierten Bereichs oder Peaküberlagerungen (insbesondere bei Ace) hin. Ist eine Standardabweichung eingezeichnet, wurden mindestens drei Messwerte einbezogen.

Die Angabe der Ergebnisse dieser Messreihe erfolgte ohne Berücksichtigung der internen Standardisierung, da einige Proben für die Detektion mittels HPLC/FLD stark verdünnt wurden, was die Bestimmung der Peakfläche des internen Standards erschwerte. Zur besseren Übersicht sind die PAK ab BaA um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

Für die drei in der ersten Testreihe untersuchten Pflanzenöle wurden deutlich höhere PAK-Konzentrationen im Vergleich zu DK über den gesamten Bereich festgestellt. Maxima ergaben sich bei Phe, Fla und Pyr. Für Nap und Ace wurden in diesem Fall für alle untersuchten Kraftstoffe keine nennenswerten Massen detektiert. Die Emissionen von Palmöl waren gegenüber denen der beiden anderen Pflanzenöle zum Teil geringer, wobei eine relativ große Standardabweichung die Einschätzung erschwerte. Während bei DK für BaA und später eluierte PAK nur geringe PAK-Mengen unter 35 ng erhalten wurden, ergaben sich für die Pflanzenöle Mittelwerte bis 1750 ng (IPyr bei Leinöl).

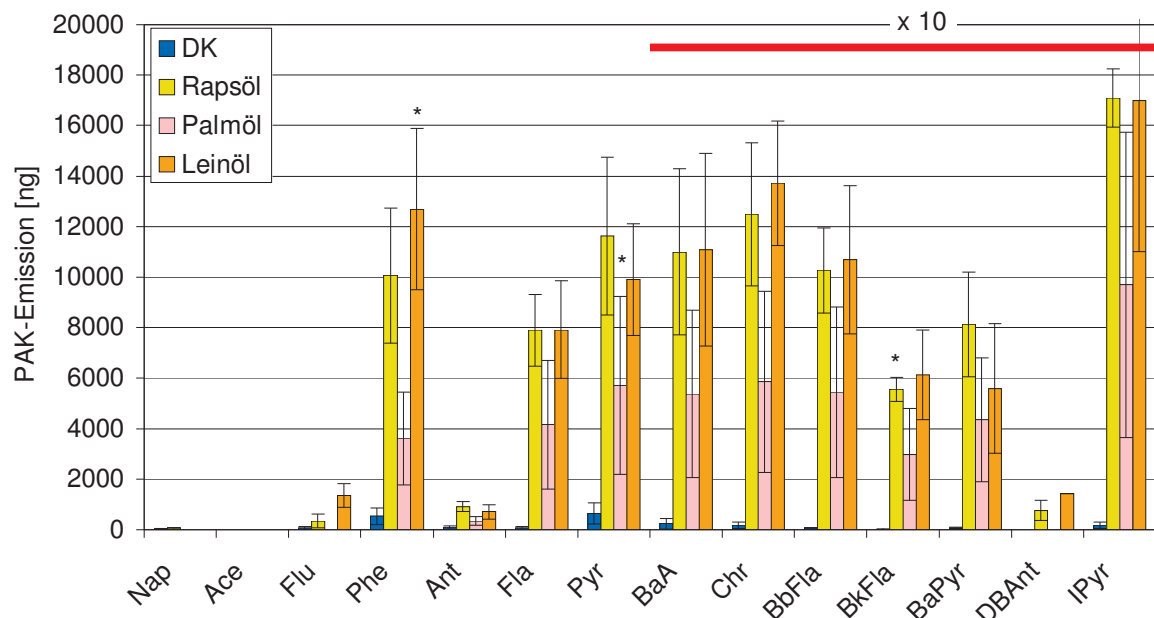


Abbildung 8-6: PAK-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (erste Testreihe, Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (DK, LÖ, PÖ),  $n = 4$  (RÖ)

Die Kondensatproben (Abbildung 8-7) zeigten über den gesamten Verlauf ein relativ homogenes Bild. Die Emissionen von Rapsöl waren gegenüber Leinöl zum Teil deutlich sowie gegenüber Palmöl leicht erhöht. Damit ergab sich ein gegenläufiger Trend zu den Partikulatproben, bei denen die Leinölproben für die meisten PAK die höchsten Massen zeigten. In der Summe aus Partikulat und Kondensat unterschieden sich die Emissionen von DK und Palmöl um einen Faktor 6 sowie von DK und Leinöl um einen Faktor 12. Fünf Prozent über den Leinölemissionen lagen die Emissionen für Rapsöl. Für DK wurde in dieser Messreihe keine Standardabweichung angegeben, da nur zwei Kondensatproben zur Verfügung standen.

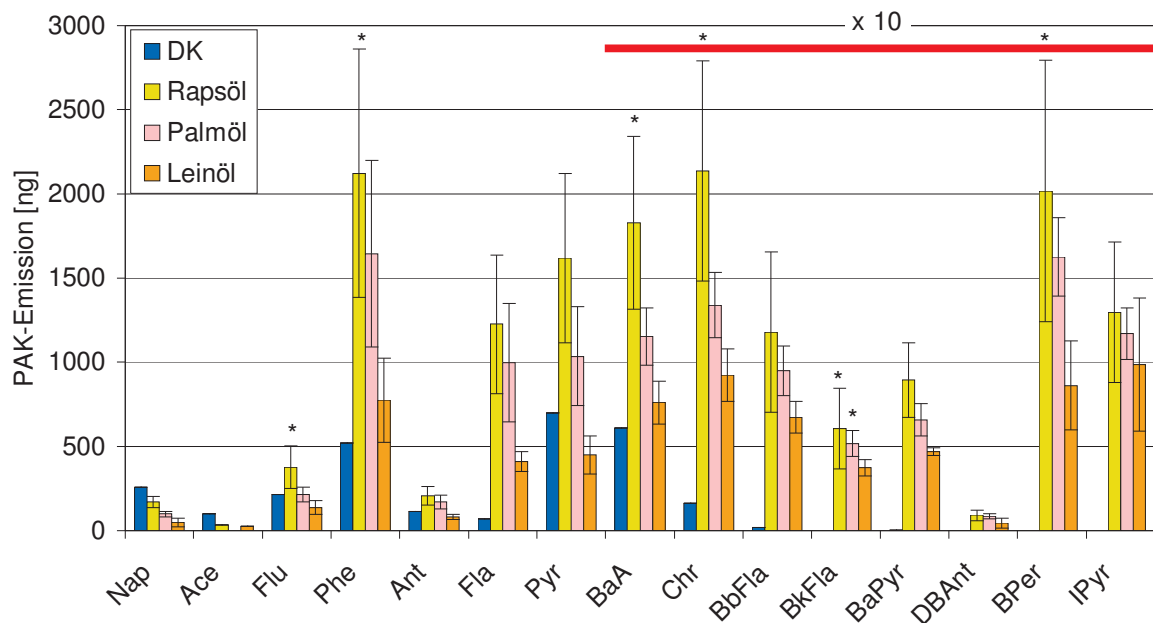


Abbildung 8-7: PAK-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (erste Testreihe, Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 2$  (DK),  $n = 3$  (RÖ, LÖ, PÖ)

In einer zweiten Messreihe wurde die PAK- und Mutagenitätsprobenahme geändert, indem nur die letzte Minute eines Lastpunktes im ESC-Test berücksichtigt wurde (Probenahme ESC<sub>OT</sub>, siehe Kapitel 4.1.4). Damit wurde der Transientanteil der Lastpunkte ausgeblendet und die Probenahmezeit exakt halbiert. Für diese Testreihe wurden jeweils sieben (DK) bzw. sechs (Pflanzenöle) Proben extrahiert und unter Berücksichtigung des IS ausgewertet. In Abbildung 8-8 und Abbildung 8-9 werden die Emissionen von Kokosnussöl und Sojaöl mit denen von DK und Rapsöl verglichen. Dabei fallen in Abbildung 8-8 die deutlich verringerten Emissionen gegenüber den in Abbildung 8-6 dargestellten Messungen auf. So wurde für BaPyr bei Rapsölbetrieb ein um den Faktor 28 verringerter Wert erhalten, der

Unterschied der PAK-Summe lag bei einem Faktor von 15. Die um den Faktor 1,5 verringerte Partikelmasse für Rapsöl-PAK-Proben zeigt, dass die Halbierung der Probenahmezeit für die deutliche Verringerung der Emissionen nicht allein verantwortlich war.

Im Gegensatz dazu waren für DK verringerte Emissionen mit Faktoren von 1 bis 5 im Vergleich zu Abbildung 8-6 festzustellen, der Faktor für die PAK-Summe lag bei 1,3. Hieraus ist ersichtlich, dass der Transientanteil für die PAK-Emissionen aus DK-Betrieb einen erheblich geringeren Einfluss hatte als für Rapsöl, zumal die Abnahme der PAK-Partikelmasse um den Faktor 1,8 erfolgte. Die Emissionen der beiden anderen Öle ließen deutliche Vorteile für den Betrieb mit Kokosnussöl erkennen.

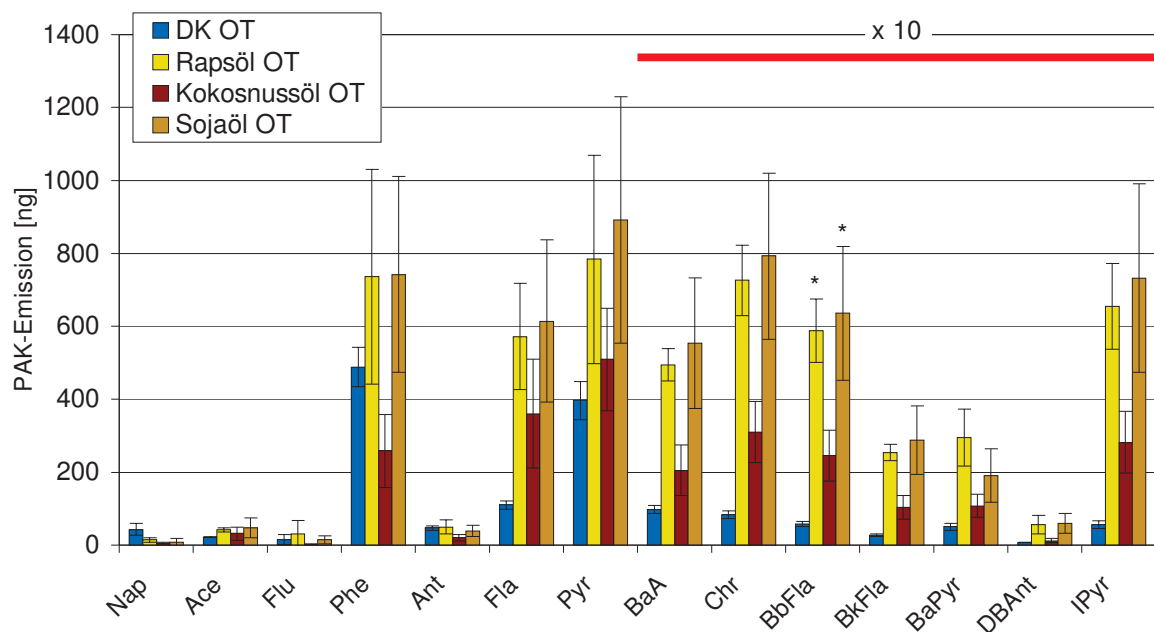


Abbildung 8-8: PAK-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (zweite Testreihe, Partikulat, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>, OT = ohne Transientanteil). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 6$  (RÖ, KÖ, SÖ),  $n = 7$  (DK)

Die Verteilung der Kondensat-PAK (Abbildung 8-9) ergab die höchsten Emissionen bei den Pflanzenölen durch Rapsöl. Bei DK bestand, im Gegensatz zu Abbildung 8-7, knapp die Hälfte der gemessenen PAK-Emission aus Nap. Auf die Dominanz von Nap und seinen Derivaten weisen auch HEI (2002) hin, wobei die hohe Volatilität keine quantitative Probenahme erlaubt. Für Ace und Flu lagen die Emissionen von DK ebenfalls höher. Ab BaA ergaben sich nur noch Emissionen unter 35 ng für alle Kraftstoffe, wobei die Bildung dieser PAK bei DK am geringsten war. Im Gegensatz zu den Messungen von Leinöl und Palmöl (Abbildung 8-7) hatten die Kondensatproben einen deutlich höheren Anteil am Gesamt-PAK-Gehalt. Damit schied sich bei der Probenahme ohne Transientanteil (und damit

geringerer Partikelmasse) ein größerer Anteil der PAK im Kondensat ab. Im Vergleich der Öle untereinander zeigte Kokosnussöl erneut die geringsten Emissionen.

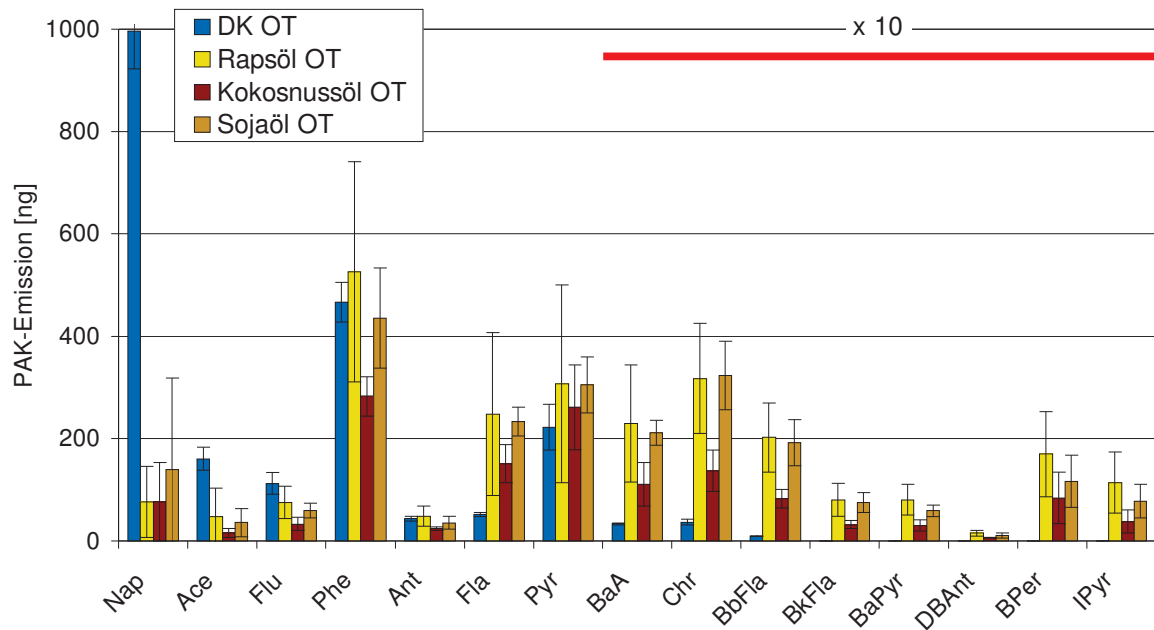


Abbildung 8-9: PAK-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (zweite Testreihe, Kondensat, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>).  $n = 5$  (DK, SÖ),  $n = 6$  (RÖ, KÖ)

In der dritten Testreihe erfolgte die Probenahme im Modus ESC. Es wurden die gleichen Kraftstoffe wie in Testreihe 2 sowie zusätzlich Palmöl untersucht.

Die PAK-Emissionen für die Partikulatproben (Abbildung 8-10) und Kondensate (Abbildung 8-11) stiegen durch die Probenahme im Modus ESC erwartungsgemäß gegenüber ESC<sub>OT</sub> an. Phe, Fla und Pyr waren bei den Partikulatproben mit bis zu 12500 ng pro Motorlauf als Hauptkomponenten vertreten. Sie machten für SÖ unter Berücksichtigung der Kondensatproben knapp 80 % der Gesamt-PAK-Emissionen aus.

Zwischen den Pflanzenölen waren signifikante Unterschiede festzustellen. Sojaöl zeigte durchweg die höchsten Emissionen, gefolgt von Rapsöl und Palmöl, deren Einzelwerte sich bei durchschnittlich geringeren Werten für Rapsöl nicht signifikant unterschieden. Obwohl die PAK-Emissionen von Kokosnussöl im Mittelwert nur ein Drittel derer von Sojaöl betragen, wurden die DK-Werte mindestens um den Faktor 5 überschritten (Ausnahme: Nap, Ace).

In den Kondensatproben (Abbildung 8-11) wurden erhebliche PAK-Massen detektiert, wengleich diese mit einem Spitzenwert von 3750 ng (Phe, Rapsöl) deutlich unter den Werten der Partikulatproben lagen. Für die nachgewiesenen 3- und 4-Ring-PAK Flu bis Chr ergaben sich die höchsten Emissionen für Rapsöl, während für die 5- und 6-Ring-PAK

die gleichen Tendenzen wie bei den Partikulatproben in Abbildung 8-10 erhalten wurden. Über den gesamten Messbereich zeigte Kokosnussöl erneut die geringsten Emissionen. Bei allen DK-Proben kam es anscheinend zu einem mangelhaften Phasenübergang während der dreistufigen Extraktion, was sich in geringen Wiederfindungsraten unter 10 % niederschlug. Daher wurden die Ergebnisse für DK nicht dargestellt.

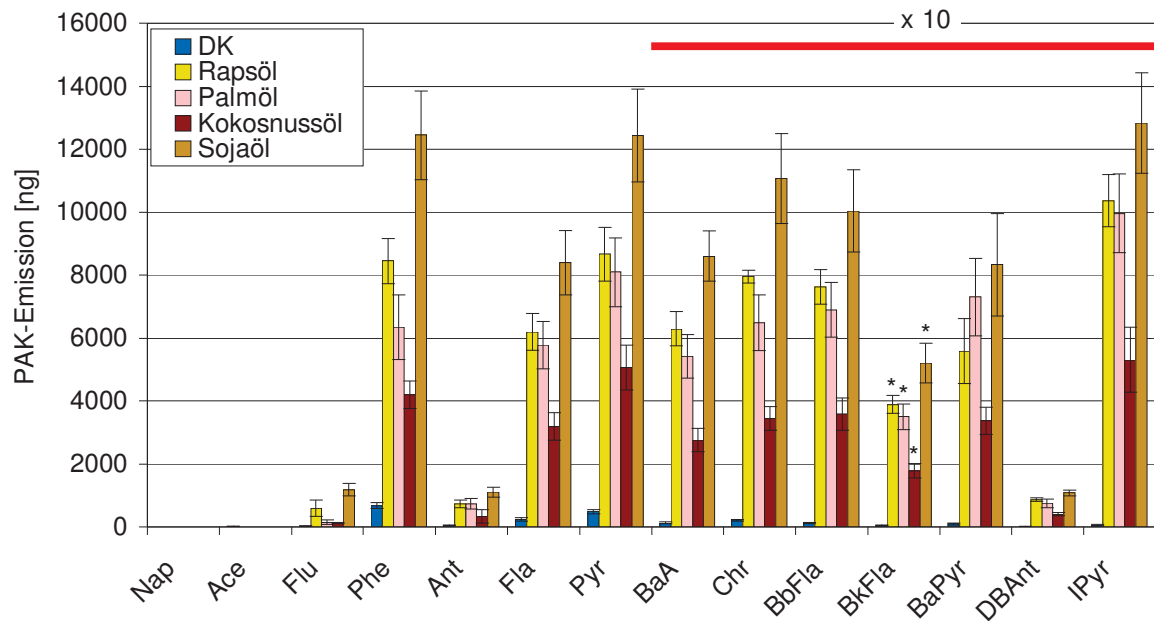


Abbildung 8-10: PAK-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (dritte Testreihe, Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 4$  (alle)

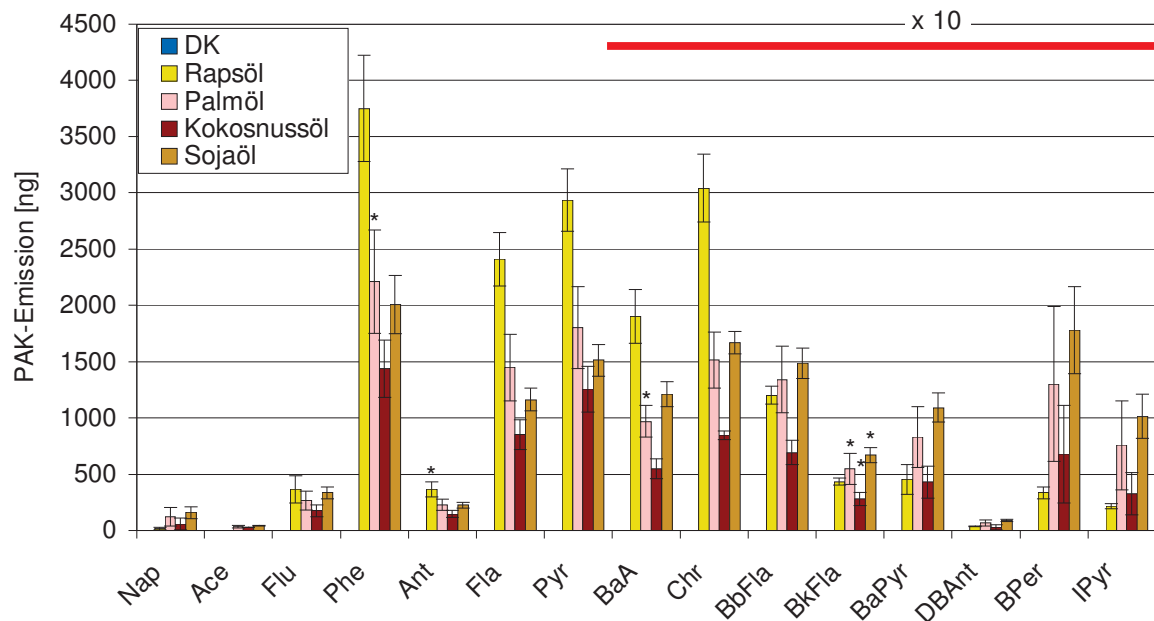


Abbildung 8-11: PAK-Emissionen bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (dritte Testreihe, Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (RÖ, KÖ),  $n = 4$  (SÖ, PÖ)

### 8.1.3 Mutagenität

Zur Bestimmung der Mutagenität wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. med. Jürgen Bün-ger Partikulat- und Kondensatproben extrahiert, die nach den in Kapitel 4.4 beschriebenen Bedingungen genommen wurden. Aus den Partikulatproben wurde außerdem die lösliche organische Fraktion bestimmt. Abbildung 8-12 zeigt die Verteilung zwischen löslichem Anteil (soluble organic fraction, SOF) und unlöslichem Anteil (solid particulate matter, SPM) für die erste Messreihe. Während bei DK etwa 50 % löslich waren, lag die SOF bei den Pflanzenölen zwischen 70 % und 80 %. Dies deutet auf einen höheren unverbrannten Kraftstoffanteil beim Einsatz der Pflanzenöle hin.

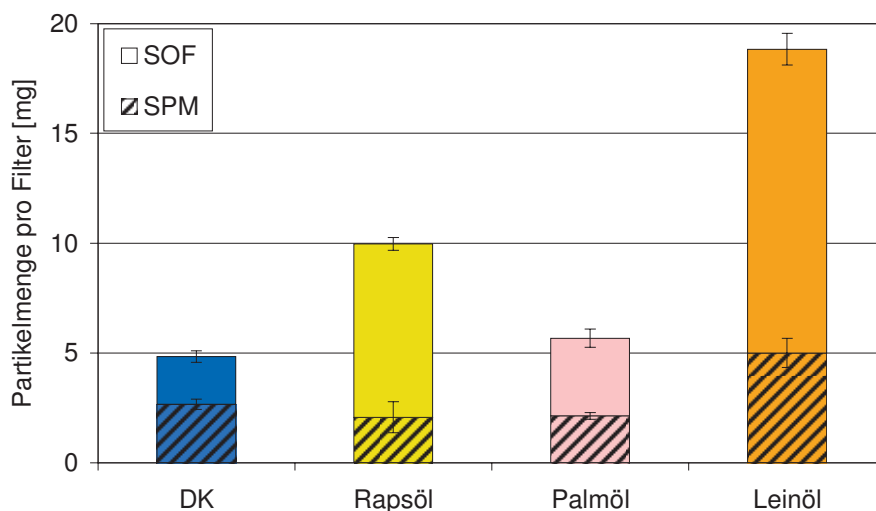


Abbildung 8-12: Lösliche organische (SOF, soluble organic fraction) und unlösliche (SPM, solid particulate matter) Fraktion der Partikulate bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (erste Testreihe, OM 906 LA, ESC-Test)

Aus der löslichen organischen Fraktion der Partikulate sowie den Kondensaten wurde die Mutagenität untersucht. Die Verbrennungsprodukte aller drei Pflanzenöle führten sowohl bei den Partikelextrakten als auch bei den Kondensaten zu einer starken Erhöhung der Mutagenität (Abbildung 8-13). Am geringsten fiel dieser Anstieg bei Palmöl aus, das insgesamt weniger Doppelbindungen aufweist als Rapsöl und Leinöl. Die Mutationen pro Platte im Partikulat lagen bis zu einem Faktor 9 über denen im Kondensat.

In der zweiten Messreihe erfolgte die Probenahme gemäß ESC<sub>OT</sub>, in der dritten Testreihe wurden die Transientanteile erneut berücksichtigt (Probenahme ESC). Abbildung 8-14 zeigt die lösliche organische und die unlösliche Fraktion der Partikulate für die in beiden Messreihen getesteten Kraftstoffe DK, RÖ, KÖ sowie SÖ. Palmöl wurde im Gegensatz zu den PAK-Messungen nicht untersucht.

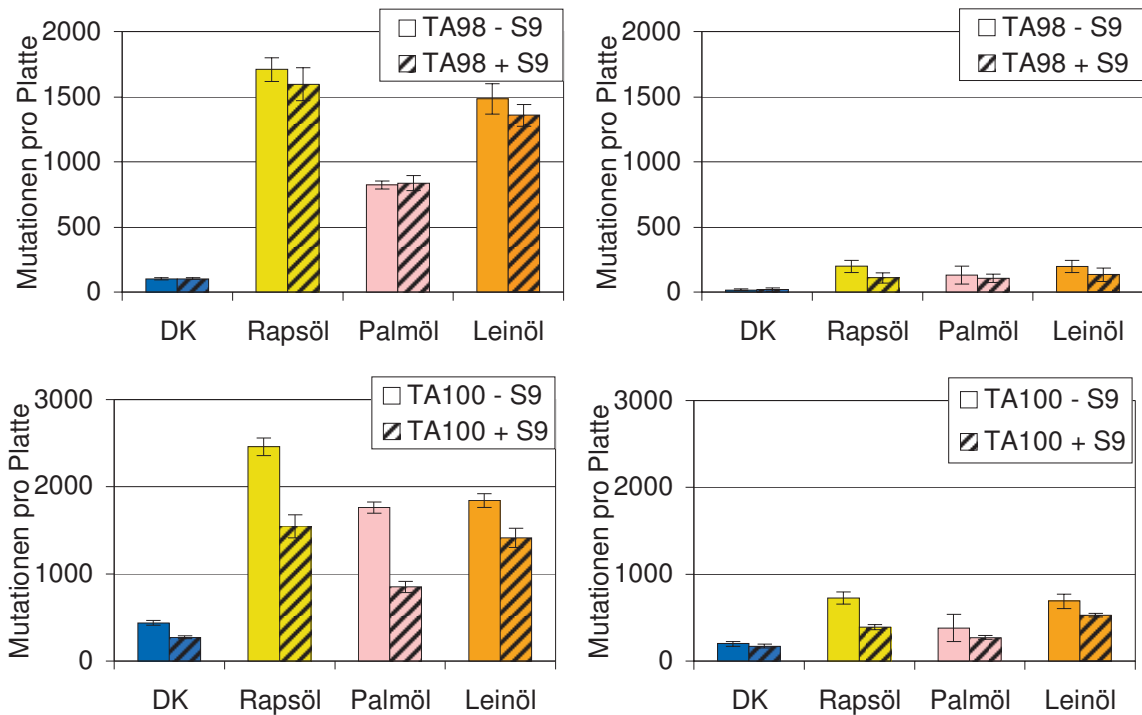


Abbildung 8-13: Mutagenität der Partikulate (links) und Kondensate (rechts) bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK in den Teststämmen TA98 und TA100 (erste Testreihe, OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

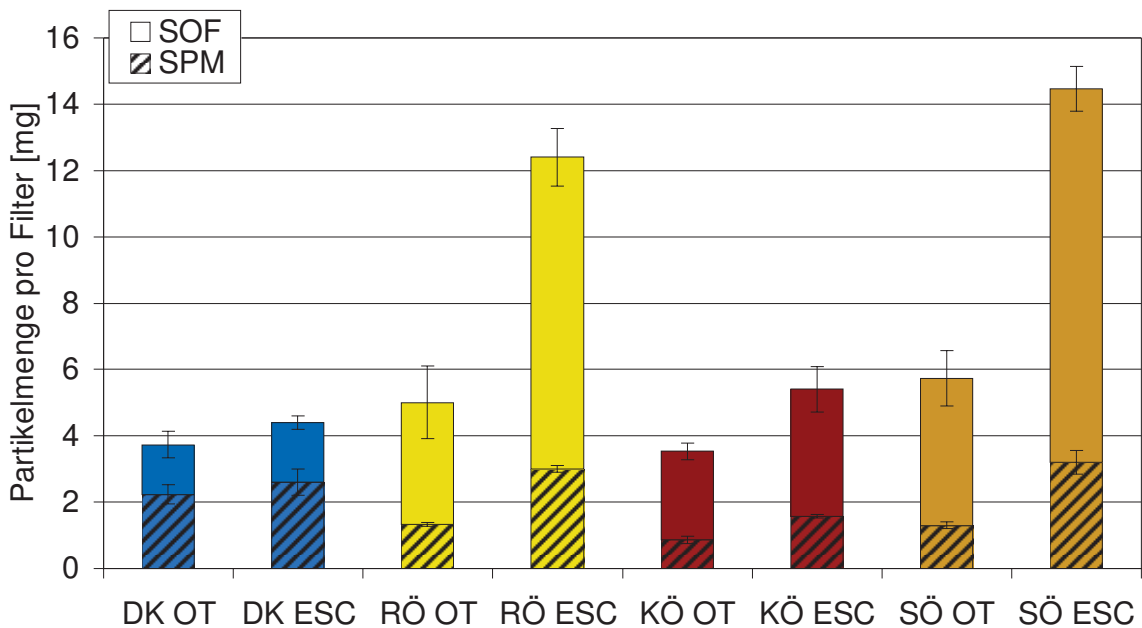


Abbildung 8-14: Lösliche organische (SOF, soluble organic fraction) und unlösliche (SPM, solid particulate matter) Fraktion der Partikulate bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK (zweite und dritte Testreihe, OM 906 LA).



Die Zunahme von SOF und SPM bei Verdopplung der Probenahmezeit unter Berücksichtigung transienter Anteile erfolgte für die Kraftstoffe unterschiedlich stark. Für DK kam es nur zu einer Erhöhung um 16 % (SPM) bzw. 20 % (SOF). Für Kokosnussöl erhöhte sich der Wert bei ESC-Probenahme um 80 % (SPM) bzw. 44 % (SOF). Besonders stark stiegen die Werte dagegen für Rapsöl (SPM: 125 %, SOF: 156 %) sowie Sojaöl (SPM: 146 %, SOF: 154 %).

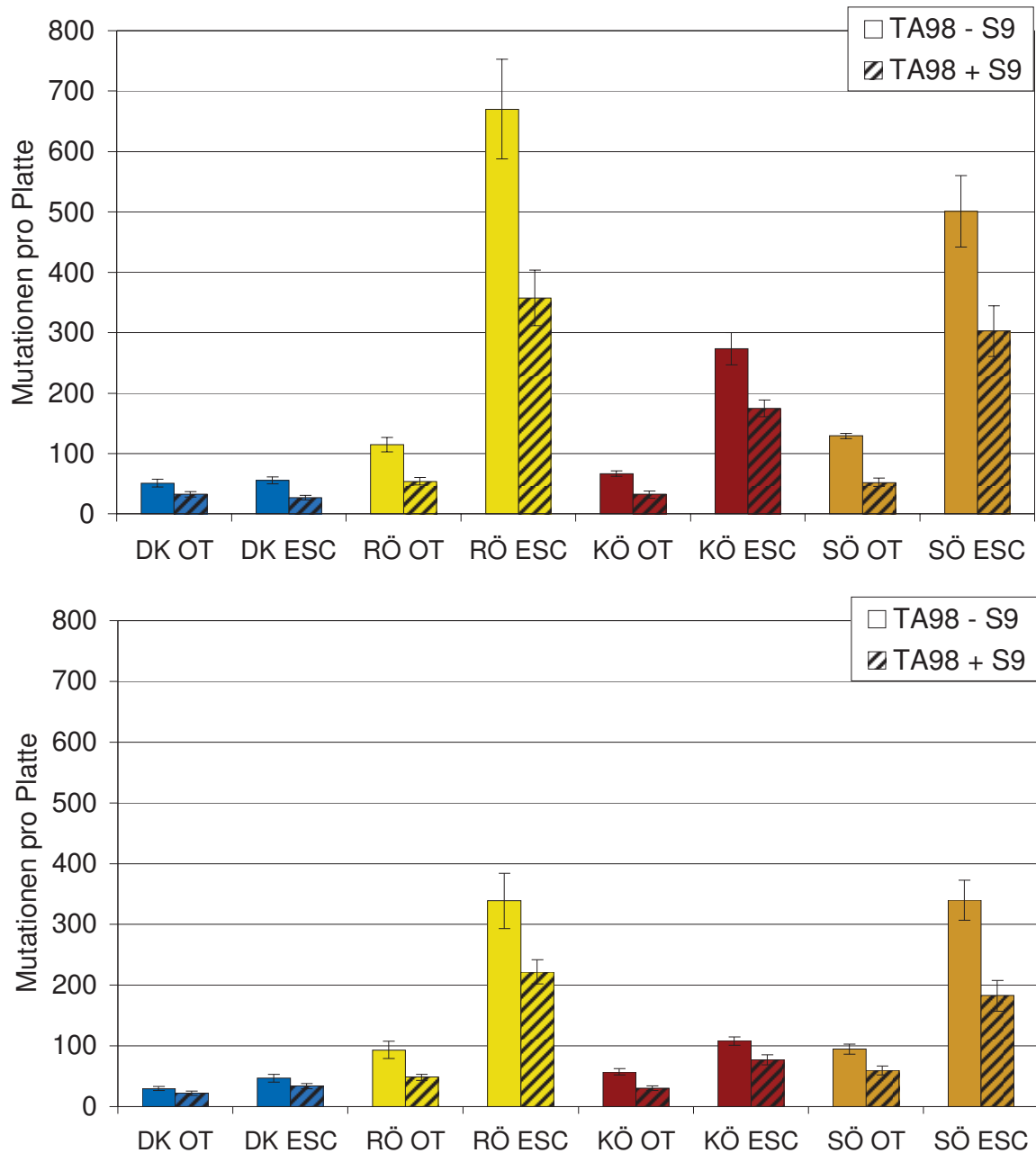


Abbildung 8-15: Mutagenität der Partikulate (oben) und Kondensate (unten) bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK im Teststamm TA98 (zweite und dritte Testreihe, OM 906 LA). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

Unterschiedlich war auch die jeweilige Zusammensetzung der Partikelmasse. Während die SOF bei DK einen Anteil von 40 % besaß, waren es bei den Pflanzenölen wie in der ersten Testreihe 70-80 %. Diese Ergebnisse sind bereits durch die Auslegung des Motors auf Petrodiesekraftstoff zu erklären. Außerdem fiel auf, dass das Verhältnis von SOF zu SPM unabhängig von der verwendeten Probenahmezeit (ESC oder ESC<sub>OT</sub>) war.

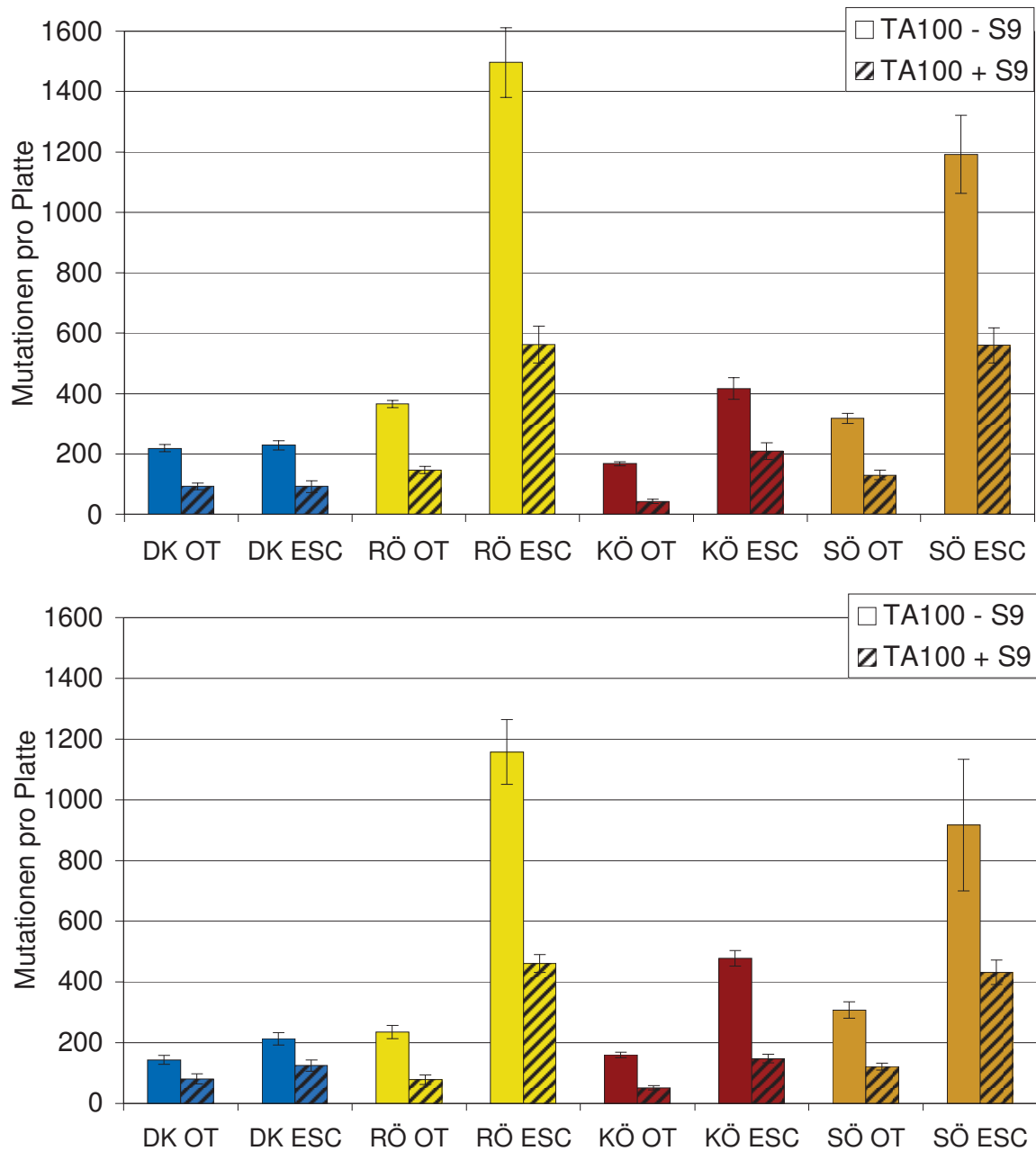


Abbildung 8-16: Mutagenität der Partikulate (oben) und Kondensate (unten) bei unterschiedlichen Ölsorten sowie DK im Teststamm TA100 (zweite und dritte Testreihe, OM 906 LA). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

Die Mutagenität aus Partikulat und Kondensat für die Teststämme TA98 und TA100 zeigen Abbildung 8-15 und Abbildung 8-16. Oben sind jeweils die Ergebnisse für das Partikulat, darunter die Ergebnisse für das Kondensat aufgetragen.

Bei Stamm TA98 (Abbildung 8-15) waren die Mutationen pro Platte bei der Probenahme ESC für alle Pflanzenöle gegenüber DK signifikant erhöht. Rapsöl bewirkte mit durchschnittlich 670 Mutationen pro Platte den Maximalwert (- S9, RÖ ESC). Die Auslassung der Transientanteile bei ESC<sub>OT</sub> bewirkte für die Pflanzenöle eine Abnahme der Mutationen pro Platte auf 1/2 bis 1/7 des ESC-Wertes. Für DK erfolgte im Kondensat eine Abnahme auf 2/3 des ESC-Wertes, im Partikulat kam es bei Berücksichtigung der metabolischen Aktivierung im ESC<sub>OT</sub>-Modus sogar zu einem leichten Anstieg der Mutationen pro Platte. Die Emissionen von Sojaöl und Rapsöl lagen jedoch auch im ESC<sub>OT</sub>-Betrieb oberhalb der DK-Werte, für Kokosnussöl waren die Ergebnisse nicht eindeutig.

Die gleichen Tendenzen wurden für die Ergebnisse des Stammes TA100 erhalten. Die Auslassung der Transientanteile bewirkte für die Pflanzenöle eine Verringerung der Mutationen pro Platte auf 2/5 bis 1/6 des ESC-Wertes. Sie sanken für Kokosnussöl im ESC<sub>OT</sub>-Modus zum Teil unter die Werte von DK. Auch für den TA100-Stamm erfolgte für DK im Kondensat eine Abnahme auf 2/3 des ESC-Wertes, im Partikulat kam es nur zu geringen Änderungen im Bereich der Standardabweichung.

#### **8.1.4 Diskussion**

Die Verteilung der PAK wich beim Pflanzenölbetrieb deutlich vom Betrieb mit Petrodieselmotor ab. Nap fiel bei den Pflanzenölen als Hauptkomponente aus, wohingegen Phe, Fla und Pyr wie bei DK am meisten gebildet wurden. Diese Analyten sind als Hauptvertreter typisch für die dieselmotorische Verbrennung (He et al., 2010). PAK mit 5 und 6 Ringen wurden in den Kondensaten deutlich oberhalb der Nachweisgrenze detektiert.

Im Gegensatz zu Untersuchungen von Hofmann et al. (2007), die DK, RÖ und SÖ an einem Off-Road-Motor durchführten, waren die PAK-Emissionen der Pflanzenöle deutlich höher. Die Unterschiede sind unter anderem im Testverfahren zu sehen, da Hofmann et al. (2007) die PAK-Emissionen an vier Motorbetriebspunkten in Anlehnung an einen stationären Acht-Stufen-Test untersuchten.

Vergleichbare Messungen hinsichtlich Testzyklus und eingesetztem Kraftstoff (DK, Rapsöl) wurden von Knauer (2009) bzw. Blassnegger et al. (2009) an einem Euro-V-Motor durchgeführt. Die Autoren berichten von einem Anstieg der Gesamt-PAK-Emissionen im Partikulat um ca. 25 % und wiesen für Rapsöl neben Nap mit Phe, Fla und Pyr die gleichen

Hauptkomponenten nach, was auch einen Hinweis auf die gleiche PAK-Zusammensetzung des Abgases bei Verwendung unterschiedlicher Kraftstoffe liefert.

Die ebenfalls von den Autoren durchgeführten Messungen in transienten FIGE-Tests (Forschungsinstitut Geräusche und Erschütterungen) zeigte eine Erhöhung um 60 % gegenüber DK, wobei die Verwendung eines Zweitanksystems die Emissionen leicht senkte und kaltgepresstes Rapsöl die Emissionen noch erhöhte. Beim Betrieb mit einem EU-III-A-Schleppermotor waren die PAK-Emissionen im Rapsölbetrieb um ca. 30 % erhöht. Die Autoren gaben als Grund für die erhöhten Werte im Rapsölbetrieb die Einstellung der Motoren auf DK-Betrieb, mangelhafte Eignung für den Pflanzenölbetrieb sowie beim EU-III-A-Schleppermotor die fehlende Abgasnachbehandlung an. Dabei ist zu beachten, dass die Probenahme aus dem verdünnten Abgas unter fünfminütiger Beprobung pro Lastpunkt und mit einem etwas höheren Abgasvolumenstrom von 30 L/min erfolgte. Die ebenfalls durchgeführte Analyse der erbgutverändernden Wirkung ließ am Euro-V-Motor eine verringerte Mutagenität im Ames-Test für Rapsöl gegenüber DK erkennen.

Zur Zusammenfassung der PAK-Ergebnisse sind in Abbildung 8-17 die Gesamtsummen aus Partikulat (P) und Kondensat (K) sowie die Verteilungen nach Anzahl der Ringe aufgetragen.

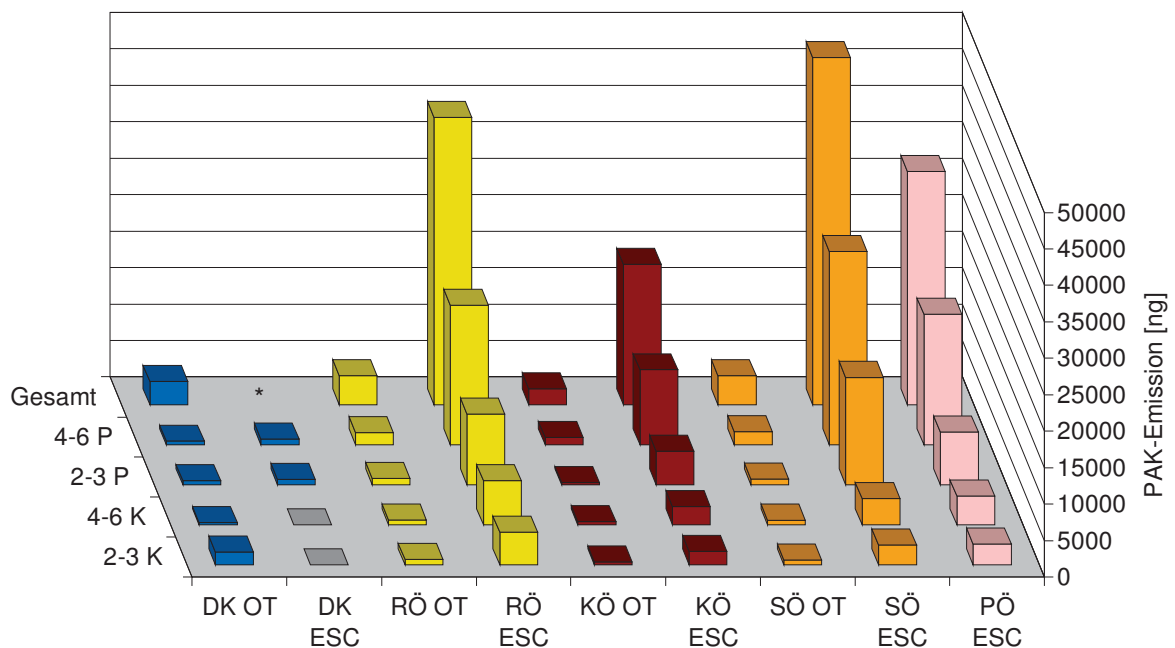


Abbildung 8-17: PAK-Gesamtemissionen und Aufteilung nach Ringanzahl für verschiedene Kraftstoffe und Probenahmearten. Für DK ESC (\*) ist wegen fehlender Kondensatwerte kein Gesamtwert angegeben. (P = Partikulat, K = Kondensat, OM 906 LA)

Bei den Pflanzenölen war für alle Messungen der PAK-Anteil im Partikulat höher als im Kondensat, was jedoch nicht für DK OT zutrifft. Aus der Verteilung ist zu erkennen, dass für DK OT PAK mit 2-3 Ringen am stärksten vertreten waren. Bei der ESC-Probenahme galt stets die Ungleichung  $2-3 K < 4-6 K < 2-3 P < 4-6 P$ . Im OT-Modus war die Verteilung nach Ringanzahl im Kondensat relativ ausgeglichen und unterschied sich im Partikulat um einen Faktor von 2 bis 3. Für DK war die Masse der 4- bis 6-Ring-PAK dagegen auch im Partikulat geringer und zeigte damit insgesamt ein abweichendes PAK-Muster. Die Gesamtsumme in Abbildung 8-17 zeigt, dass die geringsten PAK-Emissionen mit Kokosnussöl im OT-Modus gemessen wurden. Dies steht tendenziell in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Kalam et al. (2003 & 2008), die für Blends mit Petrodiesel bis 50 % mit steigendem KÖ-Gehalt eine Verringerung der gesetzlich limitierten Parameter sowie der PAK-Emissionen im Vergleich zu DK nachwiesen. Da kein reines KÖ untersucht wurde und die Berücksichtigung transienter Anteile nicht explizit erwähnt wird, sind die Messreihen jedoch nur bedingt vergleichbar. Anscheinend sind neben Unterschieden von Motor und Probenahmesystem unter anderem die Parameter Temperatur, Druck und Kraftstoff-Luft-Durchmischung entscheidend für abweichende Tendenzen bei der Bewertung der PAK-Emissionen (Ziejewski et al., 1991).

Aus Abbildung 8-17 wird außerdem deutlich, dass für DK der 2- bis 3-Ring-Bereich stärker vertreten war, während die Pflanzenöle durchweg höhere Emissionen im 4- bis 6-Ring-Bereich bildeten. Um den Einfluss der molekularen Kraftstoffstruktur auf die PAK-Bildung herauszuarbeiten, wurden daher die Analysenwerte der Öle (vgl. Anhang Tabelle A-3) mit den Emissionen korreliert. Dieser Ansatz wurde exemplarisch für die dritte Messreihe durchgeführt, da nur in dieser Messreihe vier statt sonst drei Pflanzenöle untersucht wurden. Für jeden Parameter bedeutete dies eine Korrelation mit 36 anderen Parametern. In Abbildung 8-18 sind die fünf Korrelationen mit der größten Übereinstimmung bei der Korrelation mit den PAK-Emissionen dargestellt. Neben den Bestimmtheitsmaßen zeigt die Abbildung zur besseren Übersicht nur die Standardabweichungen der PAK-Emissionen bei der Cetanzahl und der Iodzahl.

Die stärkste Korrelation ergab sich mit der Cetanzahl der Pflanzenöle. Eine Erhöhung hatte die Abnahme der PAK-Emission zur Folge. Die umgekehrte Proportionalität zwischen Cetanzahl und Stickoxidemissionen wird für die Pflanzenöle ebenfalls bestätigt (vgl. Kapitel 3.5.13). Ungewöhnlich erscheint dagegen die gute Korrelation mit dem Wassergehalt. Die Oxidationsstabilität und insbesondere die Iodzahl lassen auf die Abhängigkeit der PAK-Emission von der molekularen Kraftstoffstruktur schließen. Mit steigender Iodzahl und sinkender Oxidationsstabilität wurden höhere PAK-Emissionen gemessen.

Da Kokosnussöl (aus Molekülen mit geringer Kettenlänge und geringer Iodzahl) reduzierte Emissionen gegenüber Sojaöl (aus Molekülen mit höherer Kettenlänge und höherer Iodzahl) generierte, war der Einfluss der Doppelbindungen auf die Cetanzahl höher zu bewerten. Die Erhöhung der Kettenlänge ist mit einer Erhöhung der Cetanzahl verbunden, was im umgekehrten Fall zu geringeren Emissionen von Sojaöl geführt hätte. Da eine deutliche Korrelation zwischen der Iodzahl bzw. den BAPE (Kapitel 3.5.2) und den  $\text{NO}_x$ -Emissionen ( $R^2 = 0,986$  bzw.  $R^2 = 0,984$ ) erhalten wurde, könnten die PAK-Emissionen unter Berücksichtigung von Untersuchungen an Fettsäureestern von Schönborn et al. (2008 und 2009) auf einen erhöhten Zündverzug mit steigender Unsättigung zurückzuführen sein. Mit steigendem Grad der Unsättigung ist auch eine Erhöhung von Ruß- und  $\text{NO}_x$ -Emissionen möglich (McCormick et al., 2001; Schönborn et al., 2009). Dieser Effekt war jedoch durch die vorliegenden Pflanzenöle als Substanzgemische nicht herauszuarbeiten. Da keine hohe Korrelation mit der Viskosität berechnet wurde, war dieser Parameter trotz der Bedeutung für die Zerstäubung des Kraftstoffs (Ejim et al., 2007) und die Bildung von Ablagerungen für die PAK-Bildung primär nicht entscheidend.

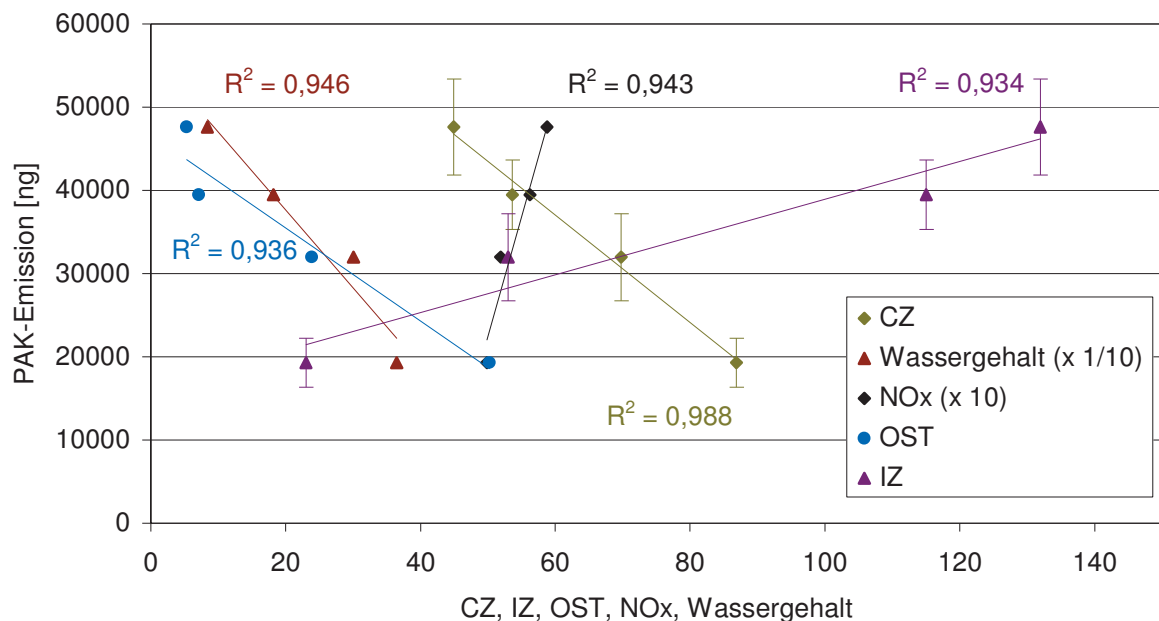


Abbildung 8-18: Bestimmtheitsmaße für die Korrelation der PAK-Emissionen (Mittelwerte) mit verschiedenen Parametern. Der Wassergehalt (mg/kg) ist um den Faktor 10 verringert und die  $\text{NO}_x$ -Emissionen (g/kWh) sind um den Faktor 10 erhöht dargestellt. CZ = Cetanzahl, OST = Oxidationsstabilität (Stunden), IZ = Iodzahl (g Iod/100 g)

Auf der Ebene der Verbrennung der Kraftstofftröpfchen kann die höhere PAK-Emission von Pflanzenölen aus der Cetanzahl bzw. der schlechteren Verdampfungsgeschwindigkeit

erklärt werden. Diese sinkt in der Reihenfolge  $KÖ > PÖ > RÖ > SÖ > LÖ$  (LCSR, 1998). Die Autoren beobachteten bei Stoßrohrexperimenten mit Pflanzenölen die Ausbildung von Tröpfchen mit größeren Durchmessern bzw. „Kraftstofftaschen“, die länger brannten als es die Intervalle im Dieselmotor erlauben. Sie schlossen daraus auf die mögliche Ausbildung von Rußkernen an den Wandungen. Es ist damit zu vermuten, dass beim Einspritzvorgang lokal heterogen durchmischte Zonen entstehen, in denen pyrolytische Prozesse sowie die geringe Volatilität des Kraftstoffs die Bildung von PAK und Ruß fördern (Ciajolo et al., 2001).

Eine andere Erklärung liefert das schlechtere Luft-Kraftstoff-Verhältnis, das in kraftstoffreichen Gebieten eine Oxidation der PAK zu  $CO_2$  verhindert. Untersuchungen von Jones et al. (2004) zeigten, dass die Konzentration von PAK mit Molmassen über 202 g/mol (ab vier Ringen) bei ansteigendem Luft-Kraftstoff-Verhältnis stark vermindert wird. Höhere Sauerstoffkonzentrationen und verringerte Aufenthaltszeiten im kraftstoffreichen Teil der Flamme führten zu einer geringeren Konzentration und größeren Anzahl kleinerer oxidiertes PAK. Die Autoren wiesen aber auf die Möglichkeit der Bindung an die Rußmatrix durch größere PAK nach Reaktion mit Sauerstoff hin. Damit kann unter Umständen auch die höhere Konzentration höhermolekularer PAK bei der Verbrennung von Pflanzenölen auf die mangelhafte Gemischbildung zurückgeführt werden.

Hinsichtlich der Temperatur ist bekannt, dass höhere Verbrennungstemperaturen die pyrosynthetische Bildung der PAK begünstigen, aber auch die Fragmentierung fördern (Mi et al., 2000). So waren ein hoher Druck, hohe Temperaturen und die Kraftstoff-Luft-Durchmischung laut Ziejewski et al. (1991) für die geringeren PAK-Emissionen von Sonnenblumenöl gegenüber DK bei Messungen an einem Einzylindermotor verantwortlich.

Eine Korrelation zwischen der Mutagenität, den PAK-Emissionen, TEF-Werten (Kapitel 3.3.1) sowie der BaPyr-Konzentration wurde durch Berücksichtigung der Messreihen 2 und 3 durchgeführt (Tabelle 8-1). Als Kraftstoffe wurden somit DK, RÖ, KÖ und SÖ im ESC- und ESC<sub>OT</sub>-Modus einbezogen. Dies ergab jeweils acht Messwerte im Partikulat und sieben im Kondensat, da für DK im ESC-Test kein Wert vorhanden war. Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Abhängigkeiten der PAK-Emissionen von einzelnen Kraftstoffparametern ging es hierbei um eine Übereinstimmung der Mess- und Bewertungssysteme zwischen PAK und Mutagenität. Da Verunreinigungen des Filtermaterials auch die Mutagenitätsuntersuchungen beeinflussten, wurde bei diesem Vergleich der BPer-Wert mit einbezogen.

Die Bestimmtheitsmaße in Tabelle 8-1 zeigen, dass die Tendenzen zwischen PAK, TEF und Mutagenität zwar gut übereinstimmen, jedoch mit keiner Kombination eine durchweg hohe Korrelation gegeben ist. Meist waren die Bestimmtheitsmaße bei Berücksichtigung der metabolischen Aktivierung besser – eine Tendenz, die auch von Rantanen et al. (1993) berichtet wird. Dies ist durch die indirekte Mutagenität der PAK verständlich.

Die Bewertung über die TEF zeigte nur im Partikulat eine Verbesserung der Bestimmtheitsmaße. Der TEF-Wert wurde zu 55-77 % von BaPyr und DBAnt gebildet, was zwangsläufig zu einer noch stärkeren Vereinfachung der komplexen toxischen Wechselwirkungen führt, als sie bereits durch die Bestimmung von 15 Substanzen erfolgt. Außerdem ist zu beachten, dass die TEF primär zur Bewertung der Karzinogenität dienen und damit eine Übereinstimmung mit der Mutagenität im Ames-Test nicht zwangsläufig zu erwarten ist. Die Korrelation der Mutagenität mit der BaPyr-Konzentration zeigte durchweg geringere Werte als mit dem Gesamt-PAK-Gehalt. Im Gegensatz dazu berichten Rantanen et al. (1996) von einer deutlich besseren Korrelation verschiedener PAK-Einzelsubstanzen mit der Mutagenität im Stamm TA98 als mit der PAK-Summe, wobei die Autoren jedoch keine biogenen Kraftstoffe testeten und zum Teil andere PAK berücksichtigten. Villalobos-Pietrini et al. (2006) gehen nach Untersuchungen von Partikeln mit einem Durchmesser von kleiner/gleich 10 µm davon aus, dass der PAK-Gehalt nicht mit der Mutagenität im Stamm TA98 + S9 korreliert. Bei der Berücksichtigung von Kraftstoffen verschiedenen Ursprungs (z.B. mineralisch oder biogen) ist außerdem von einer deutlichen Verschlechterung der Korrelation auszugehen (Rantanen et al., 1993).

Bei der Betrachtung der PAK-Summen aus Partikulat und Kondensat konnte zum Teil eine deutliche Steigerung der R<sup>2</sup>-Werte erzielt werden, was auf eine unterschiedliche Verteilung der PAK bzw. der mutagenen Substanzen bei der Probenahme hindeuten kann.

Tabelle 8-1: Bestimmtheitsmaße für die Korrelation von PAK, BaPyr und TEF mit der Mutagenität der Stämme TA98 und TA100

R <sup>2</sup>	Partikulat (n = 8)			Kondensat (n = 7)			Summe (n = 7)	
	PAK	TEF	BaPyr	PAK	TEF	BaPyr	PAK	TEF
TA98 + S9	0,895	0,913	0,885	0,899	0,741	0,557	0,933	0,887
TA98 - S9	0,836	0,854	0,816	0,794	0,826	0,670	0,916	0,870
TA100 + S9	0,926	0,930	0,899	0,865	0,794	0,643	0,947	0,909
TA100 - S9	0,823	0,832	0,787	0,933	0,732	0,551	0,887	0,831



## 8.2 Blends aus Petrodieselmotorkraftstoff und Rapsöl

Um die Emissionen von Rapsölblends zu untersuchen wurden Kraftstoffe mit einem Anteil von 20 % und 50 % (Volumenprozent) Rapsöl im Institut gemischt. Je nach Blendkonzentration werden Kraftstoffeigenschaften wie Dichte, Viskosität, Flammpunkt und Cetanzahl verändert, was mit einer Änderung der Spraybildung, des Zerstäubungsverhaltens und der Verbrennung einhergeht (Alam et al., 2004). Darüber hinaus wurde der Einfluss des verwendeten Petrodieselmotorkraftstoffs getestet, indem das Rapsöl mit DK (zwei Testreihen) bzw. MK1 (eine Testreihe) gemischt wurde. MK1 entspricht der schwedischen Dieselmotorkraftstoffnorm und hat einen geringen Aromatengehalt (Christensen, 2003). Als Referenz wurden die Reinkraftstoffe ebenfalls untersucht, wobei die Messreihen jeweils mit steigendem Rapsölanteil durchgeführt wurden.

In beiden DK-Testreihen nahm die Leistung im ESC-Test (Abbildung 8-19) bei R20 gegenüber DK zu. Der weitere Anstieg des Rapsölgehalts führte zu keiner signifikanten Erhöhung der Leistung. Der Leistungsanstieg gegenüber DK war auf eine höhere Leistung in den Volllastpunkten zurückzuführen, wobei die vorgegebene Leistung in den Volllastpunkten mit DK nicht erreicht wurde. Die Testreihen 1 und 2 sind wegen der in Kapitel 8.1 beschriebenen Wartungsarbeiten nicht untereinander vergleichbar.

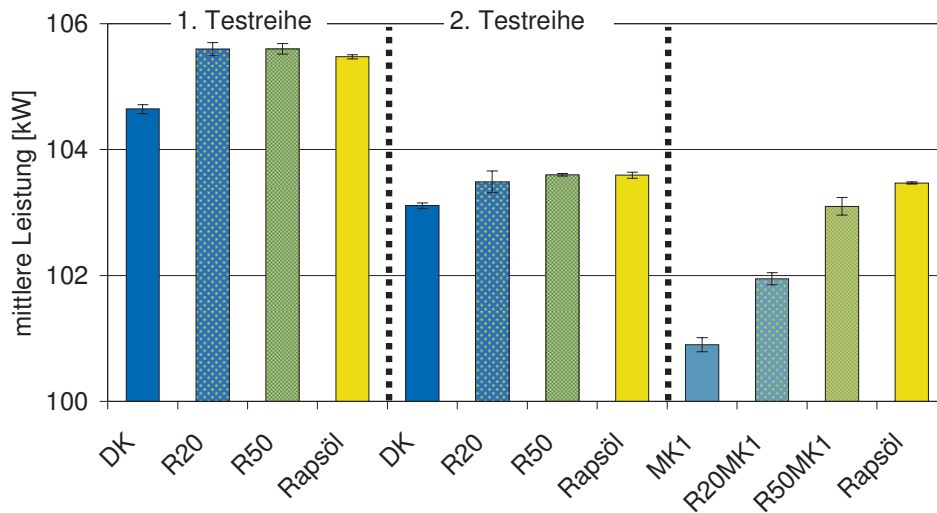


Abbildung 8-19: Mittlere Leistung im ESC-Test bei DK bzw. MK1, Rapsöl und deren Blends (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.2.1 Limitierte Emissionen

Die limitierten Emissionen von Rapsölblends und Reinkraftstoffen sind in Abbildung 8-20 bis Abbildung 8-23 dargestellt. Die  $\text{NO}_x$ -Emissionen änderten sich linear mit der Zumischung von Rapsöl zu DK bzw. MK1. In allen Messreihen zeigte der 50 %-Blend  $\text{NO}_x$ -

Emissionen im Bereich des Euro-III-Grenzwertes von 5 g/kWh. Mit MK1 wurden geringere NO<sub>x</sub>-Emissionen bei Reinkraftstoff und Blends gemessen als in den DK-Testreihen, dieser Vorteil wurde aber durch den geringeren Wert für Rapsöl in der MK1-Reihe relativiert.

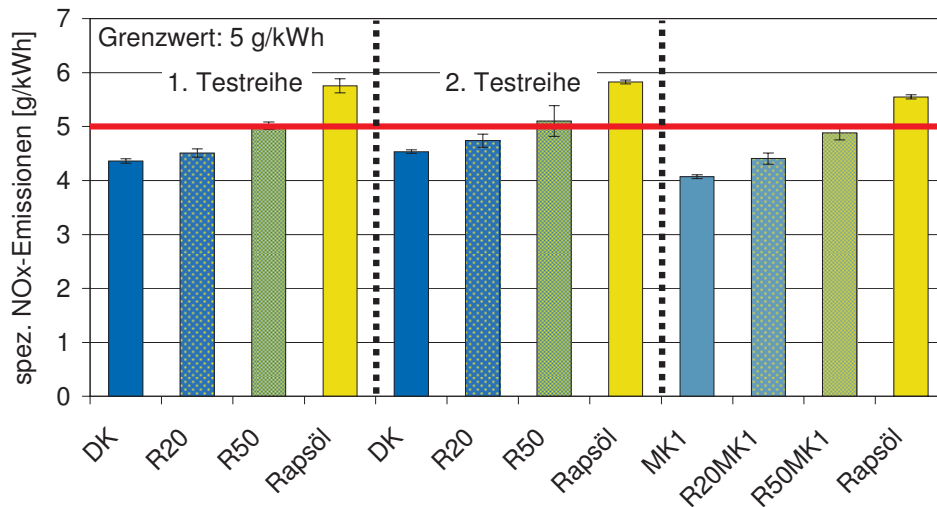


Abbildung 8-20: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen bei DK bzw. MK1, Rapsöl und deren Blends, OM 906 LA, ESC-Test

Bei den PM-Emissionen (Abbildung 8-21) waren in allen Testreihen nichtlineare Effekte zu verzeichnen. Die Emissionen verringerten sich mit der Zumischung von Rapsöl zu DK bzw. MK1, so dass der 50 %-Blend jeweils die geringsten Emissionen zeigte. Bei Verwendung von reinem Rapsöl stiegen die PM-Emissionen an und lagen im Bereich der DK-Werte. In der zweiten Testreihe ergab sich bei Rapsöl eine relativ große Standardabweichung, die auf eine Messung mit 0,06 g/kWh und zwei Messungen mit 0,11 g/kWh zurückzuführen war. Die Verwendung von MK1 ergab eine leichte Verringerung der Emissionen im Vergleich zur zweiten DK-Testreihe.

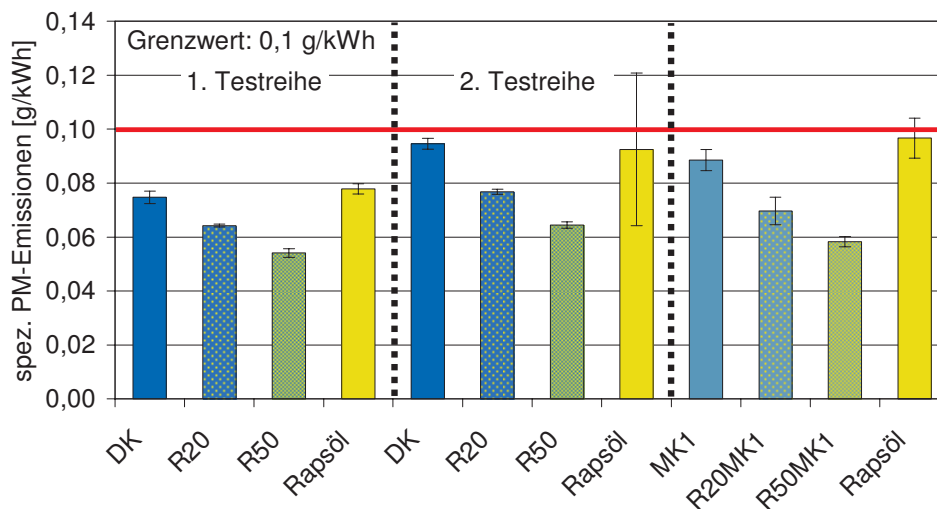


Abbildung 8-21: Spezifische PM-Emissionen bei DK bzw. MK1, Rapsöl und deren Blends (OM 906 LA, ESC-Test)

Die CO-Emissionen (Abbildung 8-22) nahmen mit zunehmendem Rapsölgehalt ab, wobei die erste DK-Reihe das Minimum bei R50 zeigte. Der Grenzwert wurde in allen Messungen deutlich unterschritten. Die Verwendung von MK1 hatte keinen eindeutigen Einfluss.

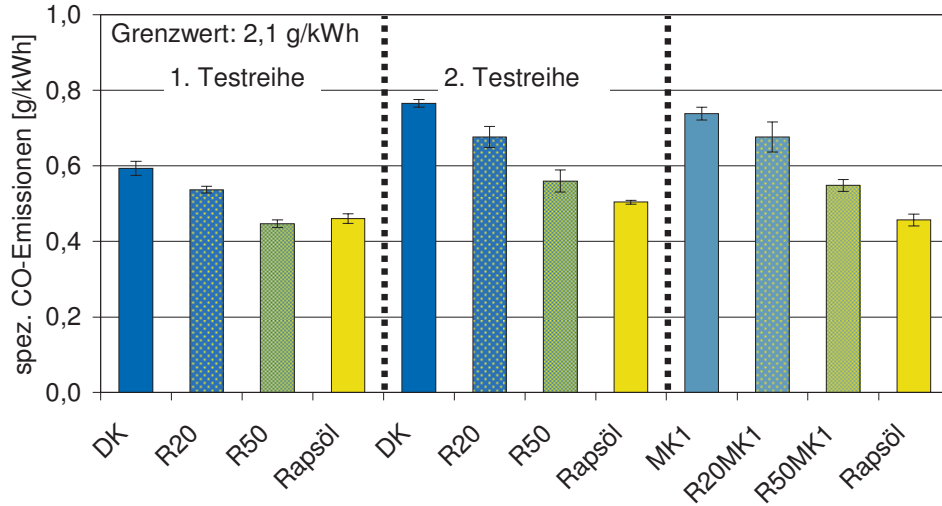


Abbildung 8-22: Spezifische CO-Emissionen bei DK bzw. MK1, Rapsöl und deren Blends (OM 906 LA, ESC-Test)

Bei den HC-Emissionen (Abbildung 8-23) zeigte sich eine gegenteilige Tendenz zu den PM-Emissionen in Abbildung 8-21. Einem Anstieg der HC-Emissionen mit steigendem Rapsölgehalt und dem Maximum bei R50 folgte die Absenkung bei Verwendung von reinem Rapsöl. Alle Messungen lagen deutlich unterhalb des Grenzwertes von 0,66 g/kWh. Die Verwendung von MK1 hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Emissionen.

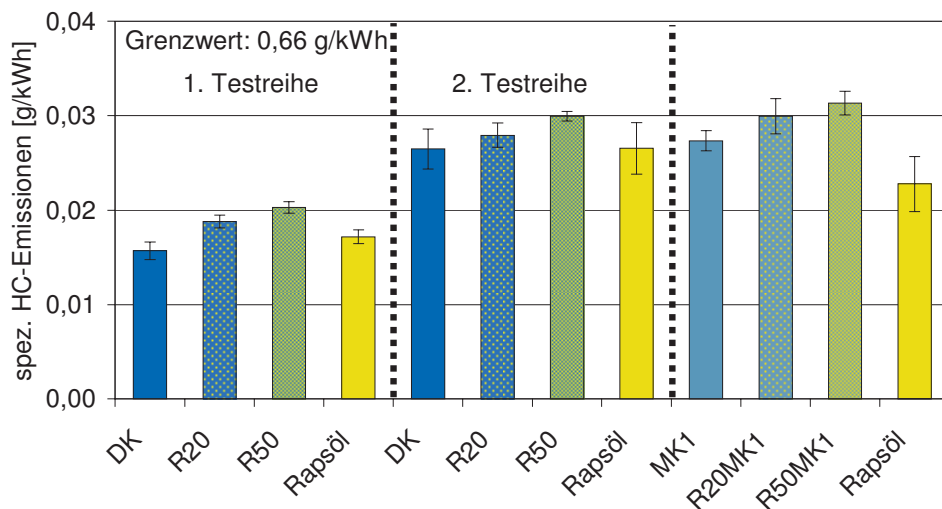


Abbildung 8-23: Spezifische HC-Emissionen bei DK bzw. MK1, Rapsöl und deren Blends (OM 906 LA, ESC-Test)

## 8.2.2 PAK

PAK-Messungen wurden für DK in der zweiten Testreihe mit der Probenahme ESC durchgeführt (Abbildung 8-24). Reines Rapsöl ergab ab Flu die höchsten Werte. Die Emissionen stiegen exponentiell mit steigendem Rapsölanteil. Während eine R20-Mischung nur leichte Erhöhungen der Emissionen ergab, war der Anstieg bei R50 im Vergleich zu DK bereits deutlich zu erkennen. Für diesen Kraftstoff wurden, bezogen auf den Mittelwert, die größten Standardabweichungen erhalten.

Bei der Aufarbeitung der Kondensate kam es zu Problemen mit der Phaseneinstellung während der Flüssig-Flüssig-Extraktion, woraus für die meisten Proben eine geringe Wiederfindungsrate des internen Standards resultierte. Eine Erklärung für das geänderte Phasenverhalten könnte in einer Verringerung des in der Kondensatprobe enthaltenen Wasseranteils liegen. Spätere Versuche zeigten, dass durch Zugabe von einigen Millilitern Wasser vor der Extraktion die Phaseneinstellung deutlich verbessert wurde und die Wiederfindungsraten anstiegen. Aus den vorhandenen Werten ließ sich tendenziell eine Erhöhung der PAK-Emissionen mit steigendem Rapsölanteil feststellen. Die höchsten Werte wurden bei Rapsöl für Phe (2313 ng), Fla (1322 ng) und Pyr (1491 ng) erhalten. Für BaPyr lag der Mittelwert bei 97 ng.

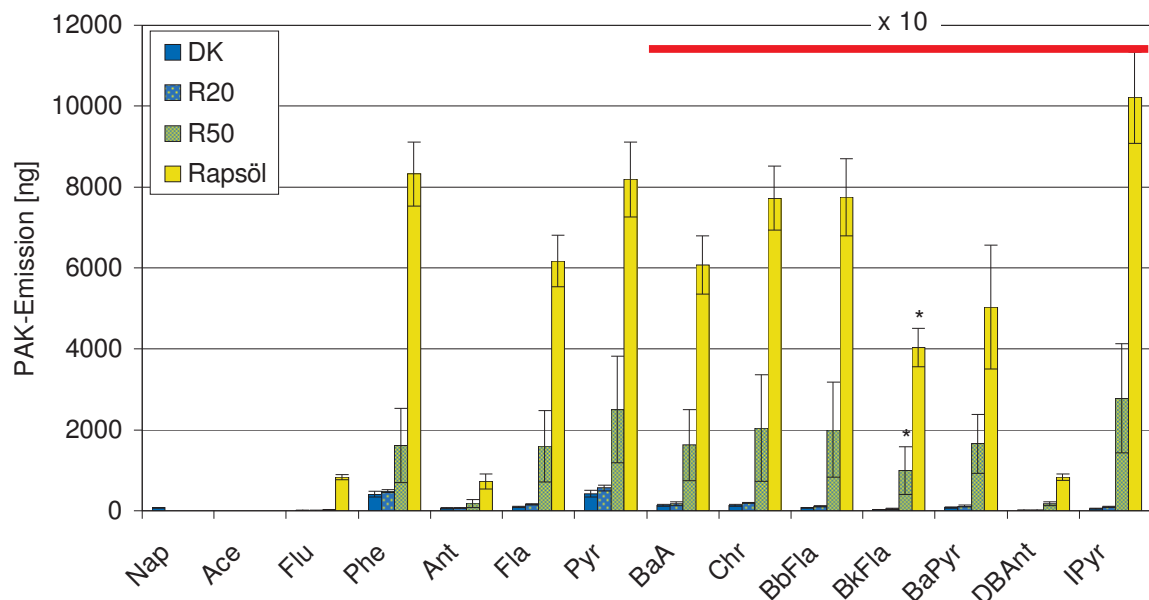


Abbildung 8-24: PAK-Emissionen bei DK, Rapsöl und deren Blends (zweite Testreihe, Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 4$  (DK, R20, R50, RÖ)

Die Ergebnisse der Partikulatproben aus der MK1-Messreihe sind in Abbildung 8-25 dargestellt. Die Beprobung erfolgte im Modus ESC<sub>OT</sub>. Die Messungen mit R20MK1 wurden direkt vor bzw. direkt nach den Messungen mit R50MK1 durchgeführt.

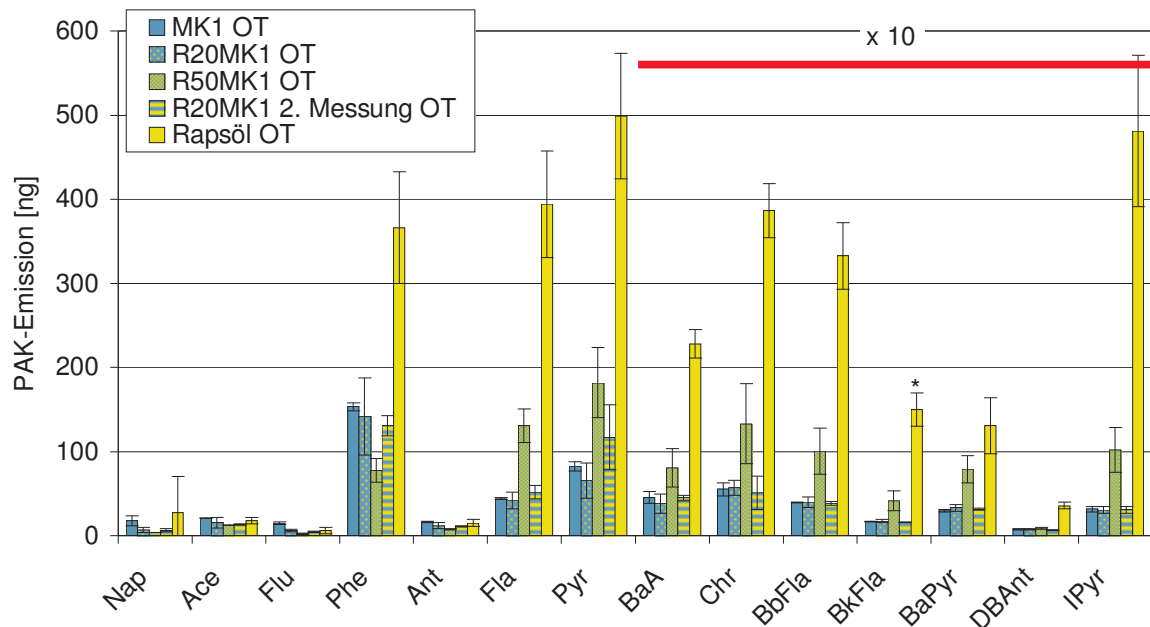


Abbildung 8-25: PAK-Emissionen bei MK1, Rapsöl und deren Blends (Partikulat, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (MK1, R20MK1),  $n = 4$  (R50MK1, RÖ)

Wie bereits in der Erklärung zu Abbildung 8-8 für die verschiedenen Ölsorten dargelegt, sank auch in der MK1-Messreihe durch die Auslassung des Transientanteils die PAK-Emission deutlich. Der Maximalwert lag mit knapp 500 ng (Rapsöl, Pyr) unterhalb des Wertes für Rapsöl in Abbildung 8-8.

Im Vergleich zur DK-Blendreihe ergaben sich andere Tendenzen. So erfolgte der Anstieg der Emissionen nicht zwangsläufig mit steigendem Rapsölgehalt. Dies war nur für die PAK ab 4 Ringen (ab Fla) festzustellen. In diesem Bereich lagen die Emissionen von R20MK1 zum Teil leicht unter denen von MK1, außerdem unterschieden sich R50MK1 und Rapsöl deutlich vom vorher getesteten Blend. Für die 2- bis 3-Ring-PAK wurden relativ geringe PAK-Massen ermittelt. Das Minimum lag jeweils bei R50MK1, was den Verlauf der PM-Emissionen wiedergab (Abbildung 8-21). In der Summe wurde die Tendenz der PM-Emissionen jedoch nicht bestätigt, was auch verdeutlicht, dass PM- und PAK-Emissionen nicht zwangsläufig korrelieren.

Die Zweitmessung von R20MK1 zeigte Emissionen auf dem Niveau der Erstmessung, so dass sich mit Ausnahme von Pyr die gleichen Signifikanzen gegenüber R50MK1 ergaben.

Daraus lässt sich ableiten, dass „Memory-Effekte“ aus vorherigen Messungen in der Probenahme ausgeschlossen werden können.

Für die Kondensatergebnisse (Abbildung 8-26) wurden zwei R50MK1- und alle MK1-Proben wegen Wiederfindungsraten unter 50 % nicht berücksichtigt. Für die 2- bis 3-Ring-PAK (Nap bis Ant) ergaben sich in den Kondensaten höhere Werte als in den Partikulatproben. Der Maximalwert lag bei R20MK1 (Nap, 1. Messreihe) deutlich über den anderen Werten und wurde in der Messwiederholung nur tendenziell reproduziert, was der relativ hohen Flüchtigkeit dieses Analyten geschuldet ist. Ab Fla lagen die Werte für Rapsöl mit Ausnahme von BaPyr deutlich über den Werten der anderen Kraftstoffe. Die 5- und 6-Ring-PAK (ab BbFla) wurden meist nur für Rapsöl nachgewiesen und lagen unter 10 ng pro Testlauf.

Der Anstieg der Emissionen von R50MK1 gegenüber R20MK1 war erneut ab Fla festzustellen, allerdings weniger deutlich als bei den Partikulatproben. Die Werte der zweiten Messung von R20MK1 lagen für die meisten PAK im Bereich der ersten Messung, wobei Pyr wie schon bei den Partikulatproben eine Ausnahme zeigte.

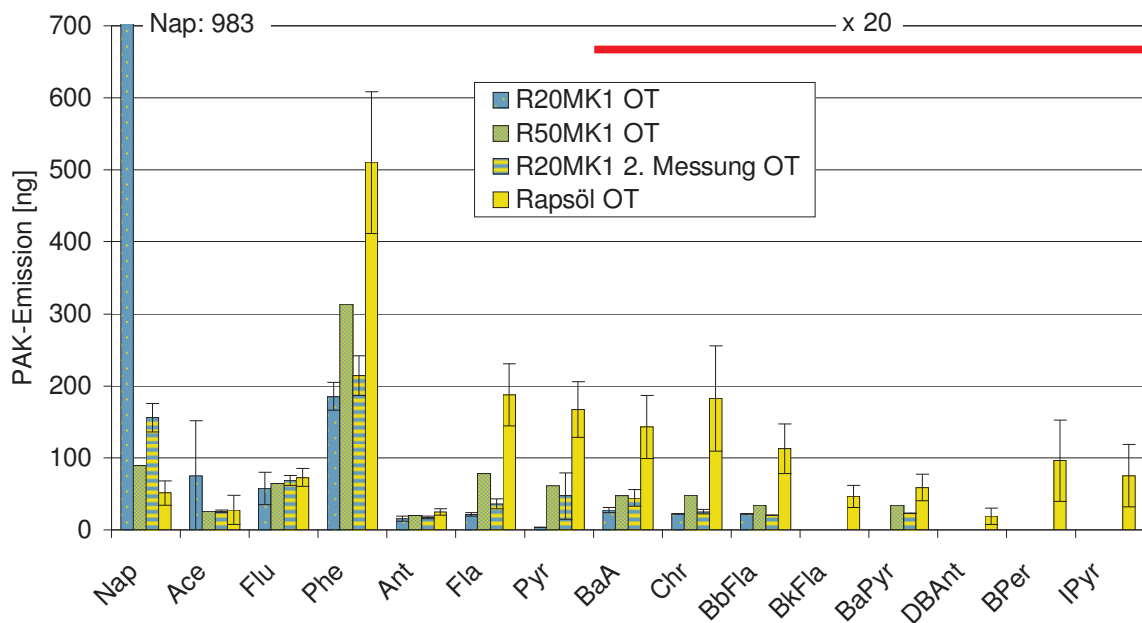


Abbildung 8-26: PAK-Emissionen bei MK1, Rapsöl und deren Blends (Kondensat, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>).  $n = 2$  (R50MK1),  $n = 3$  (R20MK1),  $n = 5$  (RÖ)

### 8.2.3 Mutagenität

Die Bestimmung der organisch löslichen Fraktion für die DK-Blendreihe zeigt Abbildung 8-27. Während bei DK etwa 50 % organisch löslich waren, erhöhten sich die SOF-Anteile

mit steigendem Rapsölgehalt auf einen Wert von ca. 80 % bei reinem Rapsöl. Für die Partikelmasse von R50 wurde analog zu Abbildung 8-21 ein Minimum erhalten.

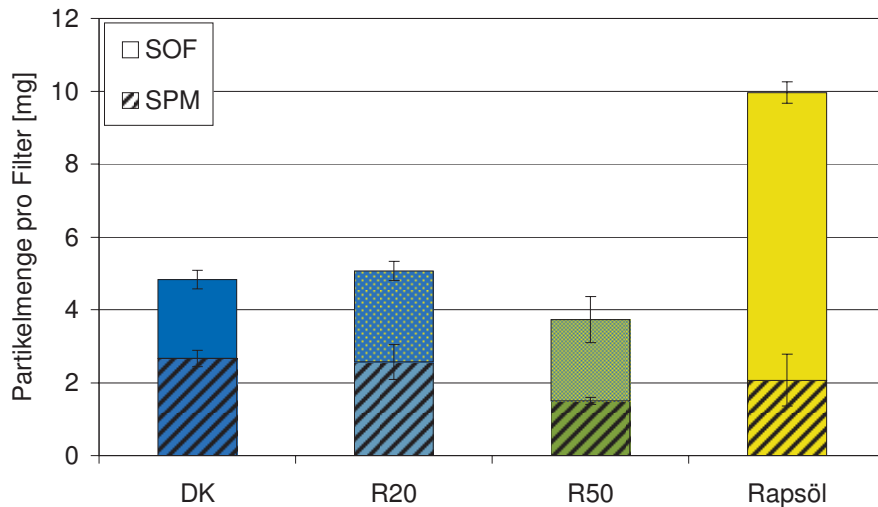


Abbildung 8-27: Lösliche organische (SOF, soluble organic fraction) und unlösliche (SPM, solid particulate matter) Fraktion der Partikulate bei DK, Rapsöl und deren Blends (OM 906 LA, ESC-Test)

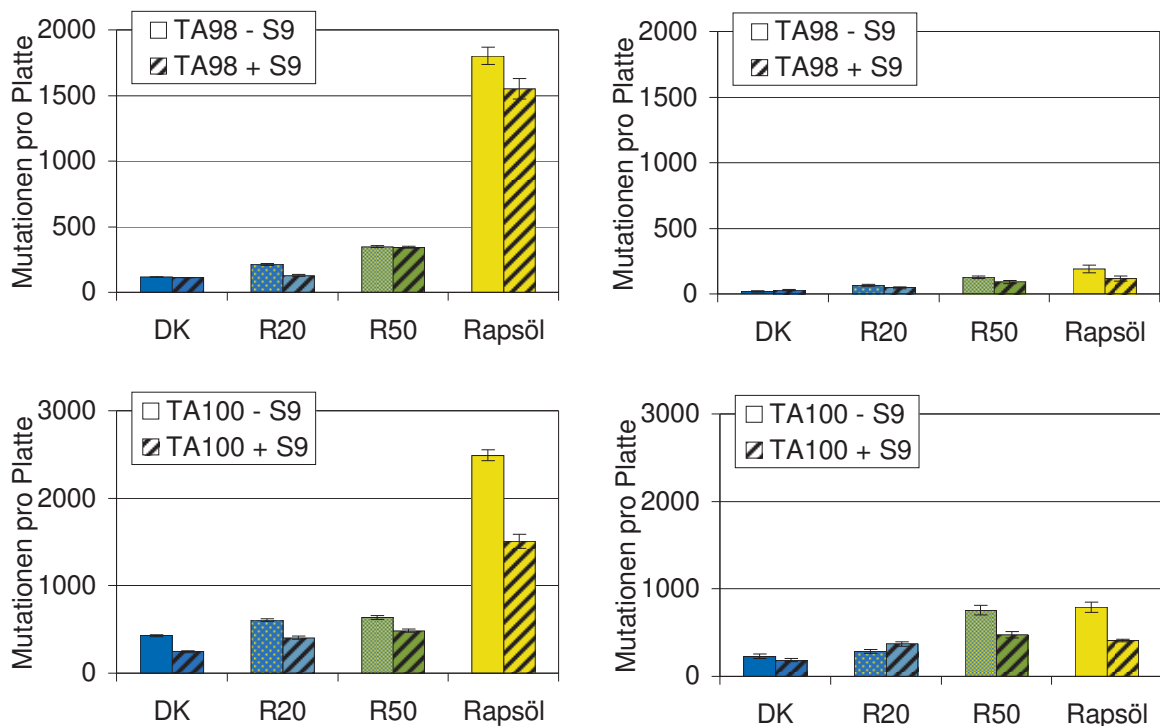


Abbildung 8-28: Mutagenität der Partikulate (links) und Kondensate (rechts) bei DK, Rapsöl und deren Blends in den Teststämmen TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

Die Mutagenität für den Teststamm TA98 nahm generell mit steigendem Rapsölgehalt signifikant zu (Abbildung 8-28). Die Werte ohne metabolische Aktivierung unterschieden sich für DK und Rapsöl um den Faktor 15, im Kondensat bei deutlich geringeren Mutationswerten um den Faktor 9. Für den Teststamm TA100 ergaben sich gleiche Tendenzen. Die Mutagenität für R20 und R50 im Partikulat unterschied sich nur geringfügig, während sie für Rapsöl im Kondensat mit metabolischer Aktivierung sogar leicht abnahm.

Im Gegensatz zur DK-Blendreihe wurde die Blendreihe mit MK1 im Modus ESC<sub>OT</sub> gemessen. Für Rapsöl wurden Werte herangezogen, die bereits in Abbildung 8-15 und Abbildung 8-16 gezeigt sind. Die ursprünglich in dieser Messreihe gezogenen Proben wurden für eine andere Messreihe verwendet. Da die abgebildeten Werte für Rapsöl jedoch unter den gleichen Probenahmebedingungen (ESC<sub>OT</sub>) genommen und in der gleichen Mutagenitätsreihe untersucht wurden, sind die Werte direkt vergleichbar.

Die Tendenzen aus der Bestimmung der gesetzlich limitierten Partikelmasse (Abbildung 8-21) wurden bei der Partikelmenge pro Filterpaar aus der PAK- und Mutagenitätsprobenahme bestätigt (Abbildung 8-29). Die SPM nahm zu R50MK1 hin ab, während die SOF mit steigendem Rapsölgehalt zunahm.

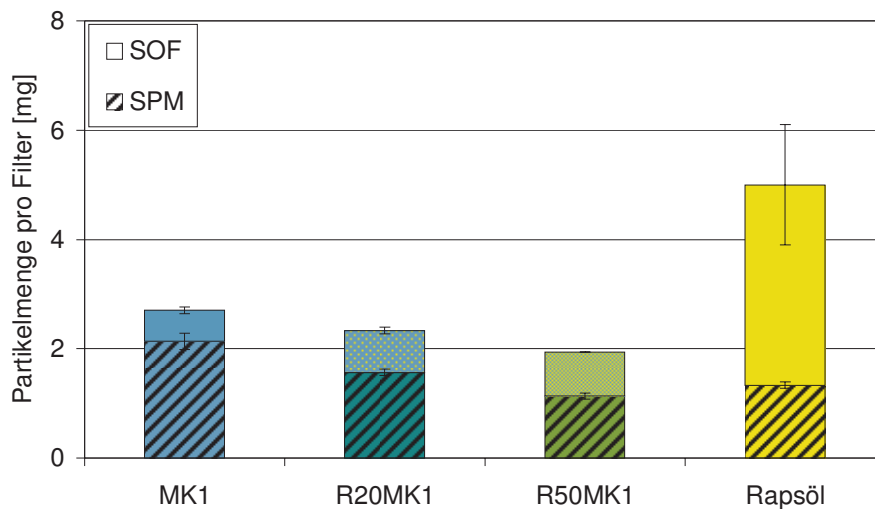


Abbildung 8-29: Lösliche organische (SOF, soluble organic fraction) und unlösliche (SPM, solid particulate matter) Fraktion der Partikulate bei MK1, Rapsöl und deren Blends (OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>)

Die Ergebnisse in Abbildung 8-30 zeigen wie erwartet eine deutliche Verringerung der Mutationen pro Platte im Vergleich zur DK-Messreihe im Modus ESC. Im Partikulat lagen die Werte für MK1, R20MK1 und R50MK1 auf ähnlichem Niveau. Die Werte für Rapsöl waren gegenüber MK1 signifikant und maximal um den Faktor 6 erhöht.



Eindeutiger war der Trend bei den Kondensatproben. Mit Ausnahme des Wertes für TA100 + S9 bei Rapsöl stiegen die Mutationen für beide Teststämme mit zunehmendem Rapsölgehalt an, zum Teil signifikant. Der Anteil der Mutationen pro Platte im Kondensat an der Zahl der Gesamtmutationen nahm im Vergleich zur Messreihe in Abbildung 8-28 deutlich zu.

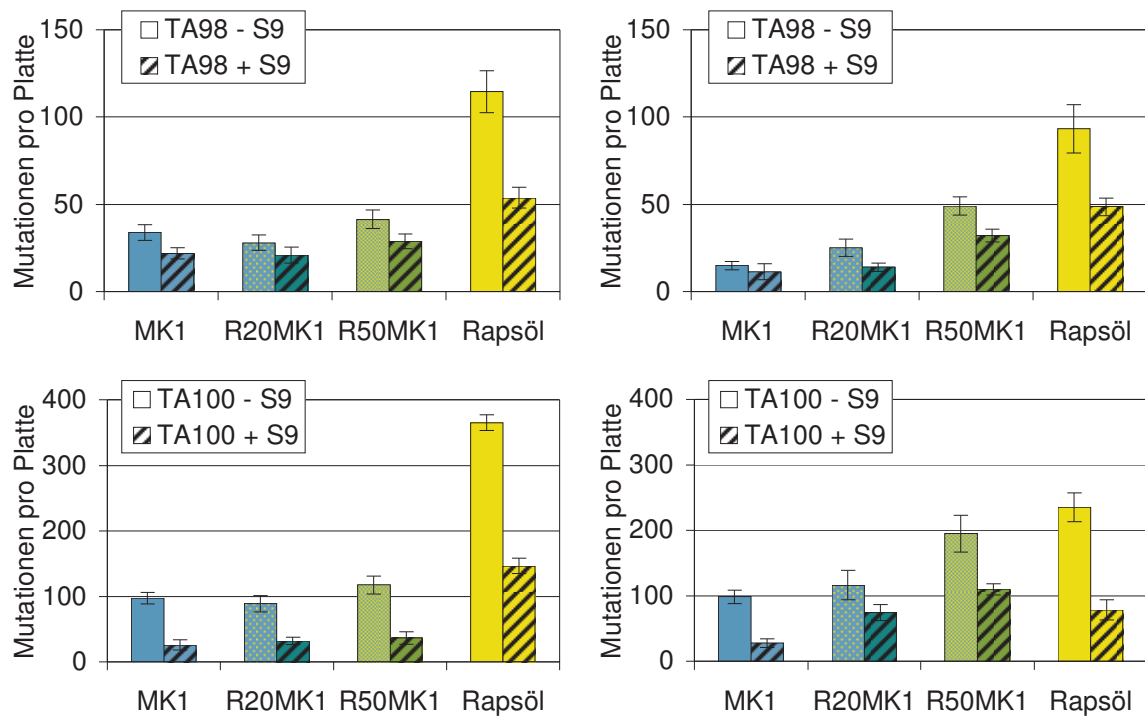


Abbildung 8-30: Mutagenität der Partikulate (links) und Kondensate (rechts) bei MK1, Rapsöl und deren Blends in den Teststämmen TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 8.2.4 Diskussion

Obwohl Rapsölkraftstoff in Deutschland im mobilen Bereich zurzeit nur als Reinkraftstoff vertankt werden darf (Kaiser und Duft, 2011), sind die hier vorgestellten Untersuchungen von Blends sinnvoll zur Klärung der gesundheitsbedenklichen Reinkraftstoff-Emissionen. Während bei den Messungen im ESC-Modus bis R20 ein ähnliches Niveau bei PAK und Mutagenität zu DK erhalten wurde, unterschieden sich die Emissionen im ESC<sub>OT</sub>-Modus zum Teil selbst bei R50MK1 nicht signifikant von DK. Die gesetzlich limitierten Abgasparameter zeigten zum Teil nichtlineare Tendenzen.

Fontaras et al. (2011) untersuchten 10 %-Blends aus verschiedenen Pflanzenölen und wiesen signifikante Erhöhungen der CO<sub>2</sub>-, CO- und HC-Emissionen im NEFZ nach. Die NO<sub>x</sub>-

Emissionen lagen auf ähnlichem Niveau wie DK, während die PM-Emissionen sanken. Da die gleichzeitige Erhöhung von CO- und HC-Emissionen einen Hinweis auf schlechte Gemischbildung und Zündung im Pflanzenölbetrieb liefert (Wichmann, 2009), ist bereits bei geringen Pflanzenölbeimischungen im Bereich von 10 % in nicht kennfeldoptimierten Motoren von einer Verschlechterung der Emissionen auszugehen. Ähnliche Ergebnisse berichten Rakopoulos et al. (2011), die verschiedene Pflanzenöle sowie deren Blends (10 % und 20 % volumetrisch) an einem Sechszylindermotor untersuchten. Dabei erhöhten sich die NO<sub>x</sub>-, CO- und HC-Konzentrationen der Blends mit steigendem Pflanzenölgehalt gegenüber denen der reinen Pflanzenöle.

Hinsichtlich der PAK-Emissionen gehen Ziejewski et al. (1991) bei Messungen an einem Einzylindermotor mit Verdünnungstunnel von einer Verringerung bei Betrieb mit Sonnenblumenöl und einem 50:50-Blend mit DK aus. Die Autoren wiesen eine Verringerung der PAK-Emissionen mit steigender Temperatur, steigendem Druck und besserer Kraftstoff-Luft-Durchmischung nach. Zur gleichen Tendenz einer Verringerung der PAK-Emissionen mit steigendem Pflanzenölgehalt kamen auch Kalam et al. (2008) bei Verwendung von Kokosnussöl in Blends bis 50 %.

### 8.3 Dotiertes Rapsöl

In dieser Versuchserie sollte festgestellt werden, in wieweit die molekulare Kraftstoffzusammensetzung für die Bildung von PAK und Mutagenen bei Rapsöleinsatz verantwortlich ist bzw. ob die Mutagene ausschließlich bei der Verbrennung entstehen. Dazu sollte zunächst Pyrolyseöl mit Rapsöl gemischt werden, da Pyrolyseöle einen hohen Anteil an polyzyklischen aromatischen Verbindungen aufweisen. Mischungsversuche mit Pyrolyseöl aus Holz zeigten jedoch, dass es wegen seines hohen wässrigen polaren Anteils nicht ausreichend mit Rapsöl mischbar ist.

Als Ersatz wurde das nicht mutagene und in Rapsöl gut lösliche Pyren (95 %, kristallin, Fa. Supelco) ausgewählt. Frølund und Schramm (1997) nutzten Pyren zur Bestimmung des PAK-Transports im Dieselmotor und verwiesen neben der guten Stabilität auf die Abscheidungsrate im Partikulat von ca. 70 %.

Zunächst wurden 219,6 g Pyren in fünf Liter Rapsöl gefüllt und zehn Tage unter Lichtausschluss mit einem Laborrührwerk (RW 11, Fa. IKA) homogenisiert. 420 mL der hergestellten Lösung wurden direkt vor dem Motorlauf mit Rapsöl auf 10 L aufgefüllt, so dass sich ein Kraftstoff mit einem Massenanteil von 0,2 % Pyren ergab (RaPyr). Hinsichtlich der Leistung hatte die Zugabe von Pyren keinen signifikanten Einfluss (Abbildung 8-31).

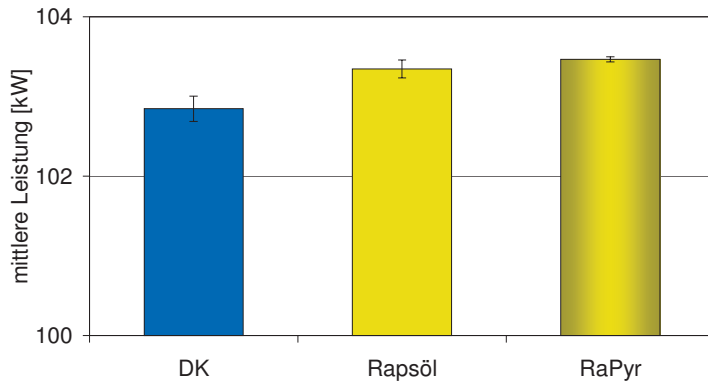


Abbildung 8-31: Mittlere Leistung im ESC-Test bei DK, Rapsöl und dotiertem Rapsöl (RaPyr, OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.3.1 Limitierte Emissionen

Bei den limitierten Abgaskomponenten war ein Rückgang der  $\text{NO}_x$ - und CO-Emissionen für die Messungen mit RaPyr zu erkennen. Der PM-Grenzwert wurde knapp unterschritten, bei den PM- und HC-Emissionen konnte wegen der hohen Standardabweichung der Rapsölwerte aber keine eindeutige Tendenz angegeben werden (vgl. Kapitel 8.1.1).

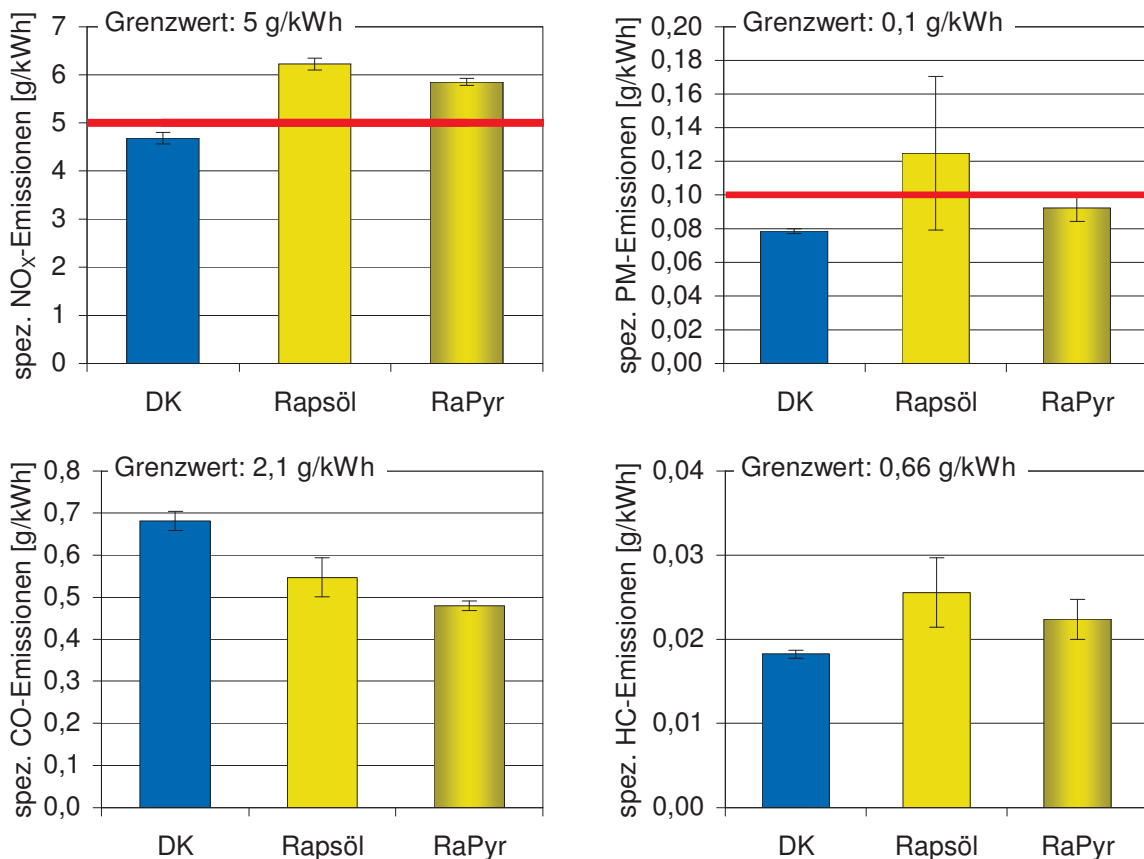


Abbildung 8-32: Emissionen limitierter Komponenten bei DK, Rapsöl und dotiertem Rapsöl (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.3.2 PAK

Die Probenahme erfolgte im Modus ESC<sub>OT</sub>. Abbildung 8-33 zeigt die PAK-Emissionen der Partikulatproben. Es waren keine signifikanten Unterschiede zwischen dotiertem und undotiertem Rapsöl zu verzeichnen. Der Pyren-Mittelwert beim dotierten Rapsöl war jedoch deutlich erhöht. Er wies eine Standardabweichung von 9836 ng auf.

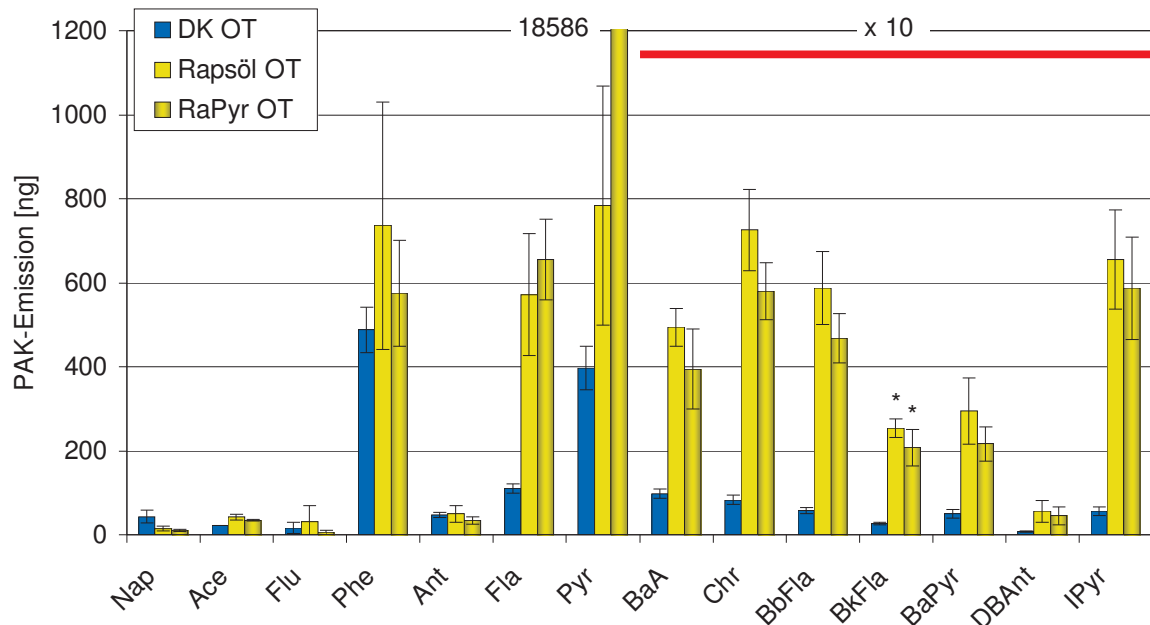


Abbildung 8-33: PAK-Emissionen bei DK, Rapsöl und dotiertem Rapsöl (Partikulat, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 6$  (DK, RÖ),  $n = 7$  (RaPyr)

Ähnliche Tendenzen wurden für die Untersuchungen der Kondensate erhalten, wobei die Mittelwerte des dotierten Kraftstoffs für die meisten PAK leichte Vorteile gegenüber denen von reinem Rapsöl zeigten (Abbildung 8-34). Pyren konnte mit knapp 8000 ng/Lauf im Kondensat nachgewiesen werden, was weniger als der Hälfte der Massen auf den Partikulatproben entsprach. Die Emissionen aus DK-Betrieb wurden für PAK mit vier und mehr Ringen von beiden Rapsölkraftstoffen meist deutlich überschritten, während sich für 2- und 3-Ring-PAK zum Teil geringere Emissionen ergaben. Nach Pyr eluierte PAK wurden in den DK-Kondensaten in Mengen unter 5 ng oder gar nicht detektiert, während für die Rapsöle das gesamte Spektrum auftrat.

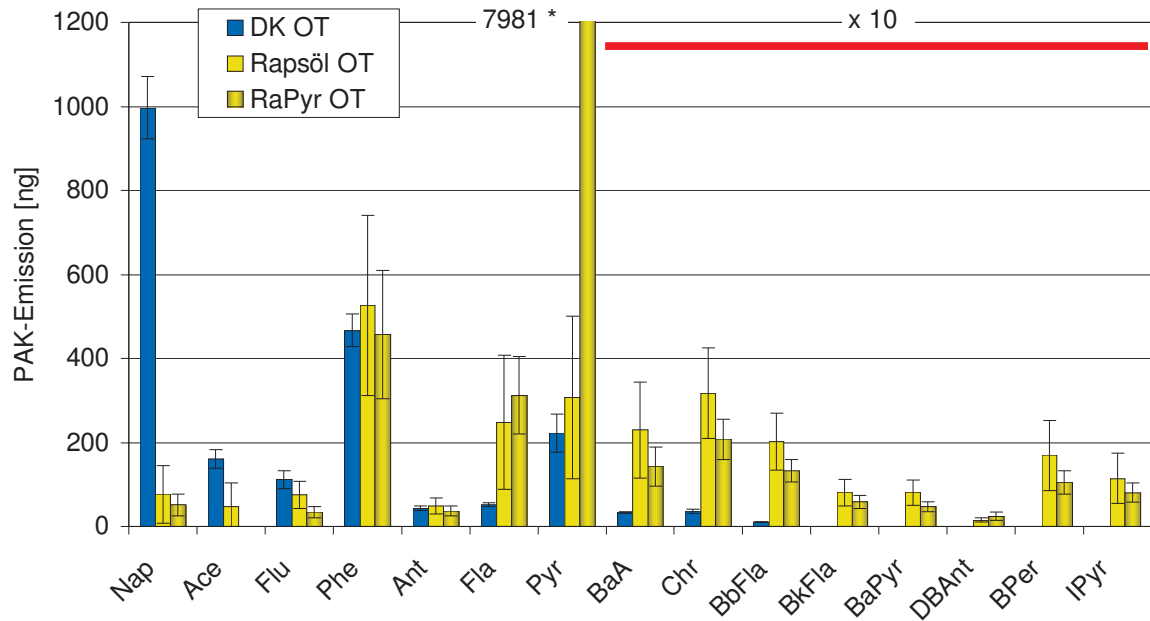


Abbildung 8-34: PAK-Emissionen bei DK, Rapsöl und dotiertem Rapsöl (Kondensat, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 5$  (DK),  $n = 6$  (RÖ),  $n = 7$  (RaPyr)

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass es bei Zugabe von Pyren weder zu einer eindeutigen Zu- noch Abnahme der anderen nachgewiesenen PAK kam. Weder eine Bildung höhermolekularer PAK noch ein Zerfallen in kleinere Ringe wurde beobachtet. Pyren wurde größtenteils verbrannt, wobei lediglich 0,0001 % der ursprünglich eingesetzten Masse detektiert wurden. Bei diesem Wert ist zu beachten, dass nur der stationäre Anteil im ESC-Test beprobt wurde und mit höheren Emissionen bei Berücksichtigung des Transientanteils zu rechnen ist.

### 8.3.3 Mutagenität

Die Mutagenität im Ames-Test wurde ebenfalls im ESC<sub>OT</sub>-Test ermittelt (Abbildung 8-35). Während die Mutationen pro Platte von RaPyr gegenüber Rapsöl im Partikulat um einen Faktor 1,7 anstiegen (TA98) bzw. geringfügig sanken (TA100), wurde im Kondensat eine Erhöhung bis um das 13-fache festgestellt (TA98). Durch den nachgewiesenen höheren Pyrengelalt in den PAK-Proben von Partikulat und Kondensat könnte es zu einer vermehrten Bildung von 1-Nitropyren und Dinitropyren-Isomeren gekommen sein, die als Nitro-PAK erheblich zur mutagenen Wirkung beitragen (Kapitel 3.3.2). Dabei ist jedoch zu beachten, dass die PAK-Ergebnisse mehr Pyren im Partikulat zeigten, die Mutagenität jedoch im Kondensat deutlicher anstieg.

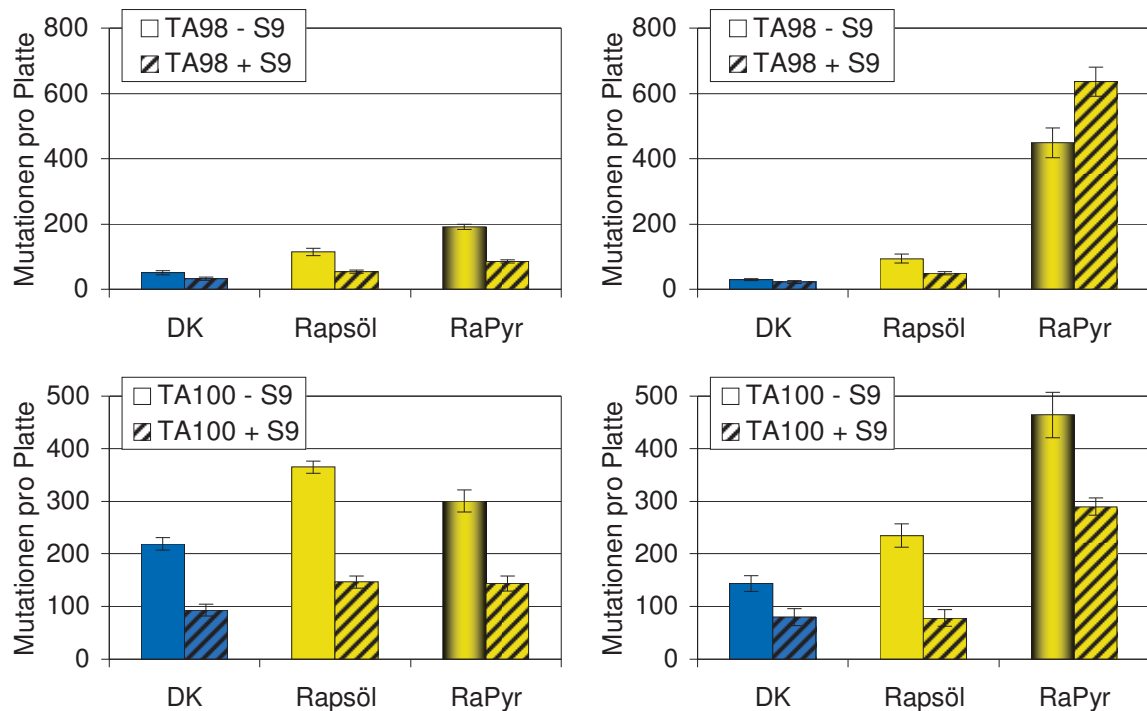


Abbildung 8-35: Mutagenität der Partikulate (links) und Kondensate (rechts) bei DK, Rapsöl und RaPyr in den Teststämmen TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 8.4 Vergleich von Petrodieselkraftstoff und Rapsöl im ESC und ETC

### 8.4.1 Limitierte Emissionen

Ein Vergleich der Emissionen aus dem Stationärttest ESC und dem Transienttest ETC wurde mit dem MAN-Motor D0836 LFL 51 durchgeführt, der nach Euro IV klassifiziert ist. Eine Durchführung des Testvergleichs ESC vs. ETC war mit dem Motor OM 906 LA nicht möglich, da dessen Bremse für den ETC-Test nicht geeignet war.

Eine Auswertung der gesetzlich limitierten Emissionen aus dem ETC-Test hätte einer Anpassung des Messsystems bedurft und war im Rahmen der Messreihe nicht geplant. Die Emissionen der gesetzlich limitierten Komponenten im ESC-Test zeigt Abbildung 8-36.

Die Stickoxidemissionen lagen mit DK im Bereich des Grenzwertes von 3,5 g/kWh, mit Rapsöl bei 4,0 g/kWh deutlich darüber. Da in vorangegangenen Bestimmungen und nach erneuter Kalibrierung des Chemilumineszenzdetektors Werte von 3,2 g/kWh für DK gemessen wurden, ist von zu hohen Werten in dieser Messreihe auszugehen (Schröder, 2009). Die CO-Emissionen von Rapsöl waren gegenüber DK signifikant erhöht, sie lagen jedoch wie die HC-Emissionen deutlich unterhalb des Grenzwerts. Die Partikelmasse wurde nicht beprobt.

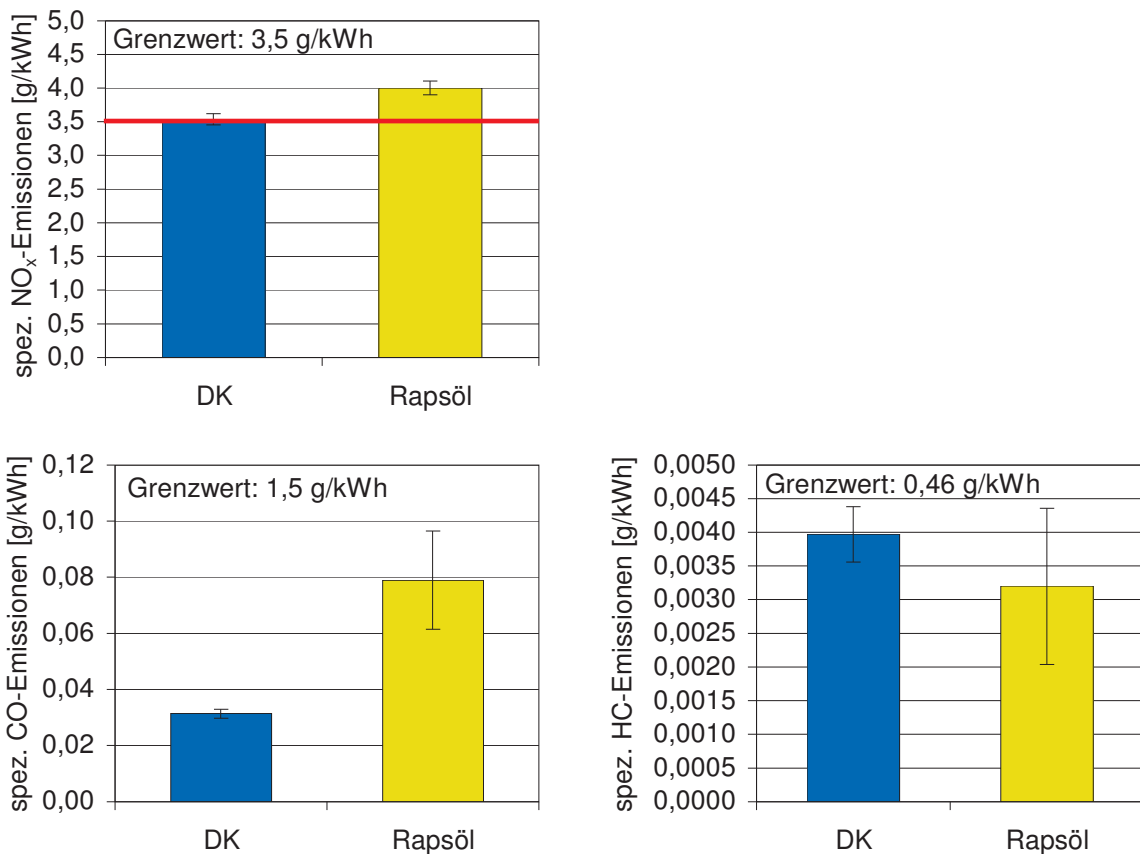


Abbildung 8-36: Emissionen limitierter Komponenten bei DK und Rapsöl (MAN D0836 LFL 51, ESC-Test)

### 8.4.2 PAK

Die PAK-Emissionen der Partikulatproben für ESC- und ETC-Test sind in Abbildung 8-37 gezeigt. Die Probenahme erfolgte gemäß ESC-Modus (Minute 2 bis Minute 28) beziehungsweise über den gesamten Zeitraum des ETC-Tests (Minute 0 bis Minute 30). Das Rapsöl wurde in gleicher Weise vorgewärmt wie bei den Messungen mit dem OM 906 LA, die Rampeneinstellung für den Lastwechsel im ESC-Test beibehalten. Während sich die Partikulatergebnisse für DK zwischen den Tests kaum unterschieden, ergaben sich für Rapsöl signifikante Unterschiede. Ab Ant eluierte PAK lagen im ESC-Test über den Werten von Rapsöl ETC und den DK-Werten. Im ETC-Test wurden für die meisten PAK keine eindeutigen Unterschiede zwischen Rapsöl und DK festgestellt. Die Vielzahl der Lastwechsel im ETC-Test führte offensichtlich zu keiner Erhöhung der PAK-Emissionen bei Rapsöl, während im ESC-Test auch für den Euro-IV-Motor ein Anstieg der Gesamtemission auftrat, der bezüglich der Einzelsubstanzen bis zum Faktor 15 bei IPyr reichte. Die Emissionen für beide Kraftstoffe verringerten sich im Vergleich zu Euro III deutlich. Während beim OM 906 LA insbesondere für die Analyten Phe, Fla und Pyr bei Verwendung

von Rapsöl mehrere Tausend Nanogramm emittiert wurden, lag das Maximum in dieser Messreihe bei 470 ng (Pyr, Rapsöl ESC). Die Abnahme kann unter anderem mit der Abgasnachbehandlung durch den PM-Kat<sup>®</sup> erklärt werden.

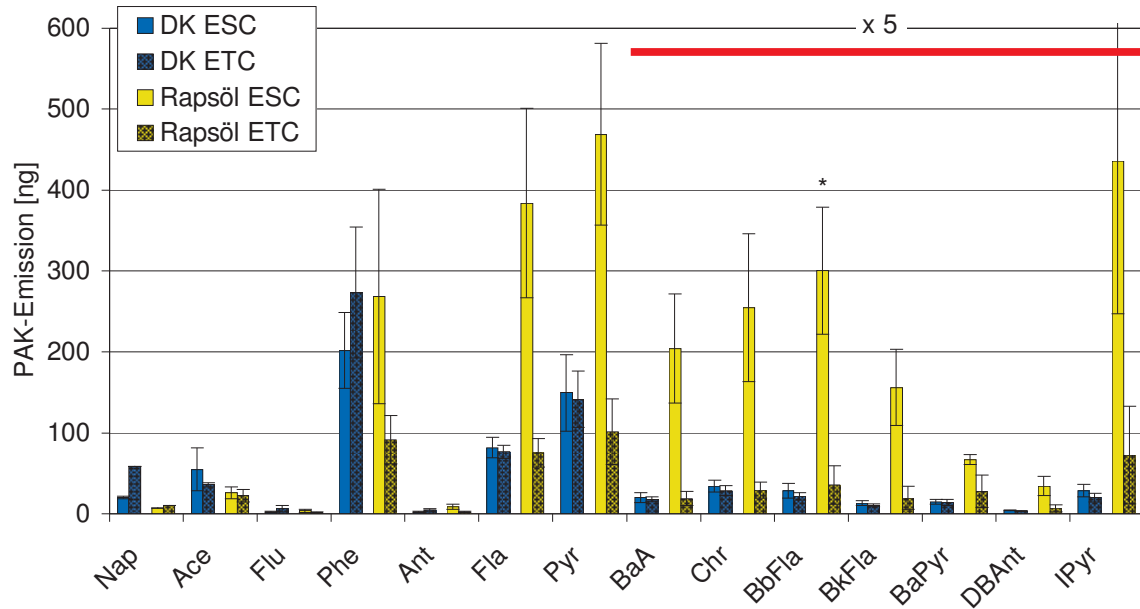


Abbildung 8-37: PAK-Emissionen bei DK und Rapsöl im ESC- und ETC-Test (Partikulat, MAN D0836 LFL 51). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 4$  (RÖ ESC),  $n = 5$  (DK ESC),  $n = 6$  (DK ETC, RÖ ETC)

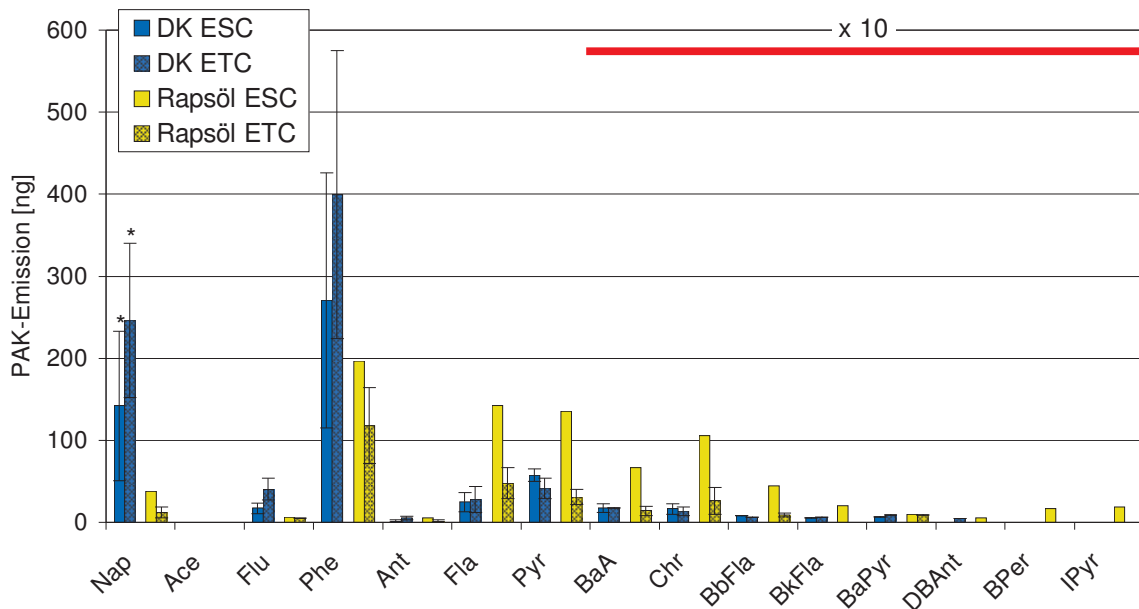


Abbildung 8-38: PAK-Emissionen bei DK und Rapsöl im ESC- und ETC-Test (Kondensat, MAN D0836 LFL 51). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 2$  (RÖ ESC),  $n = 3$  (DK ETC),  $n = 4$  (DK ESC, RÖ ETC)



Abbildung 8-38 zeigt die PAK-Emissionen aus den Kondensatproben. Diese lagen zwar für die meisten PAK auf niedrigerem Niveau als die Emissionen aus den Partikulatproben, waren in Summe für DK jedoch in gleicher Größenordnung. Den Hauptteil der Emissionen für DK machten Nap und Phe aus. Ab Fla zeigte RÖ ESC die höchsten Emissionen, es konnten allerdings nur zwei Kondensate ausgewertet werden. Für Rapsöl war der Hauptteil der PAK insbesondere durch die geringen Nap-Werte auf Seite der Partikulatproben zu verzeichnen. So wurden für Rapsöl ESC 2/3 der PAK-Gesamtmasse auf den Partikulatproben nachgewiesen.

### 8.4.3 Mutagenität

Die Partikelmasse pro Filter (Abbildung 8-39) zeigte eine deutliche Abnahme gegenüber den Messungen mit dem OM 906 LA (z.B. Abbildung 8-27). Sie sank im ESC-Test bei Rapsöl von 10 mg auf unter 2 mg, bei DK von 5 mg auf 1,2 mg. In beiden Testarten bestand der Hauptteil des Partikulats bei DK aus der unlöslichen Fraktion, während bei Rapsöl die SOF überwog.

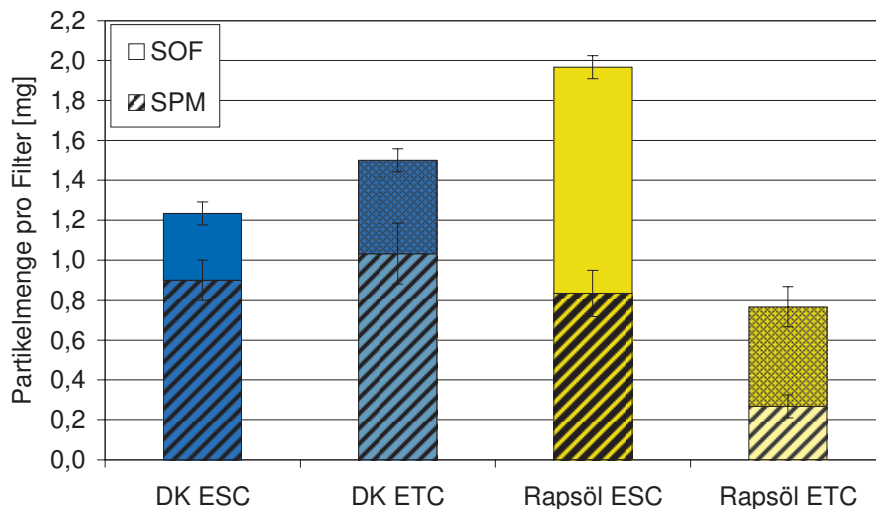


Abbildung 8-39: Lösliche organische (SOF, soluble organic fraction) und unlösliche (SPM, solid particulate matter) Fraktion der Partikulate bei DK und Rapsöl im ESC- und ETC-Test (MAN D0836 LFL 51)

Die Mutationen pro Platte für den Teststamm TA98 sind in Abbildung 8-40 gezeigt. Die Mutationen von Rapsöl im ESC-Test mit und ohne metabolische Aktivierung waren gegenüber DK zum Teil signifikant erhöht. Im ETC-Test (Kondensat) unterschieden sich DK und Rapsöl in geringerem Maß, die Unterschiede lagen bei einem Faktor von 2 (- S9) bzw. 1,5 (+ S9). Für PAK ab vier Ringen (ab Fla) stimmten die Tendenzen mit den Ergebnissen

der Mutagenität gut überein. Für TA100 ergaben sich keine signifikanten Unterschiede, daher sind die Werte in der Abbildung nicht aufgeführt.

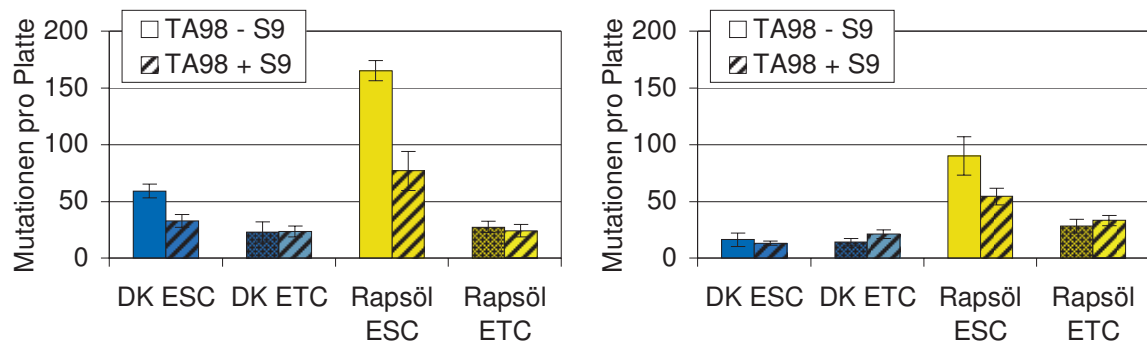


Abbildung 8-40: Mutagenität der Partikulate (links) und Kondensate (rechts) bei DK und Rapsöl im ESC- und ETC-Test im Teststamm TA98 (MAN D0836 LFL 51). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 8.5 Einflüsse von Probenahme und Motorölwechsel bei Betrieb mit Pflanzenölen

Um den Einfluss der Probenahme auf die Ergebnisse von PAK und Mutagenität intensiver herauszuarbeiten, wurde in dieser Messreihe neben dem stationären auch der transiente Anteil des ESC-Tests mit dem Motor OM 906 LA separat beprobt. Dabei steht NT für die Beprobung der jeweils ersten Minute eines Lastpunktes sowie der dritten Minute des Leerlaufs zu Beginn, während OT weiterhin die Beprobung der jeweils zweiten Minute eines Lastpunktes sowie der vierten Minute des Leerlaufs kennzeichnet. Zusätzlich wurde das Lastwechselprogramm verändert. Während der Lastwechsel standardmäßig innerhalb von ca. 3 Sekunden erfolgte, verlangsamte sich die Rampeneinstellung bei Rapsöl 15s auf ca. 15 Sekunden. Nach den genannten Messungen wurde ein Wechsel des Motoröls (Superleichtlauföl DIMO Premium SAE 10W-40) sowie des Kraftstoff- und Ölfilters durchgeführt und erneut mit Rapsöl gefahren (Rapsöl MöW = Betrieb mit Rapsöl nach Wechsel von Motoröl, Kraftstoff- und Ölfilter).

Eine Änderung der Leistung (Abbildung 8-41) und der gesetzlich limitierten Emissionen gegenüber der ersten Rapsölmessung war nur für die Werte der Läufe Rapsöl 15s und Rapsöl MöW zu erwarten, da sich Rapsöl, Rapsöl NT und Rapsöl OT definitionsgemäß nur in der Probenahme für PAK und Mutagenität unterschieden.

Für die Leistung ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Rapsölläufen. Die Werte lagen etwa 0,5 % oberhalb der DK-Werte.

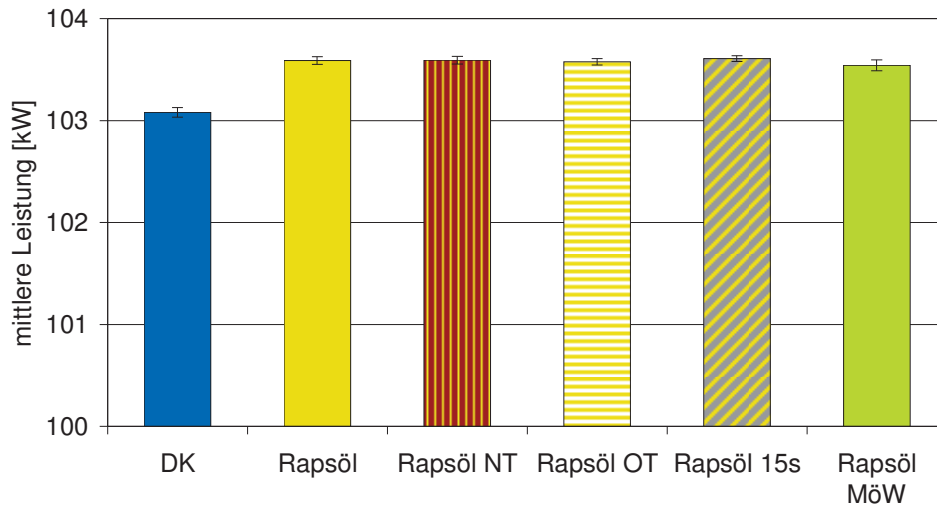


Abbildung 8-41: Mittlere Leistung im ESC-Test bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.5.1 Limitierte Emissionen

Die spezifischen  $\text{NO}_x$ -Emissionen (Abbildung 8-42) aller Rapsölläufe waren sehr ähnlich. Rapsöl und Rapsöl MöW zeigten mit 2,5 % die größten Unterschiede. Damit lagen nur die Stickoxidemissionen von DK unterhalb des Grenzwertes für Euro III.

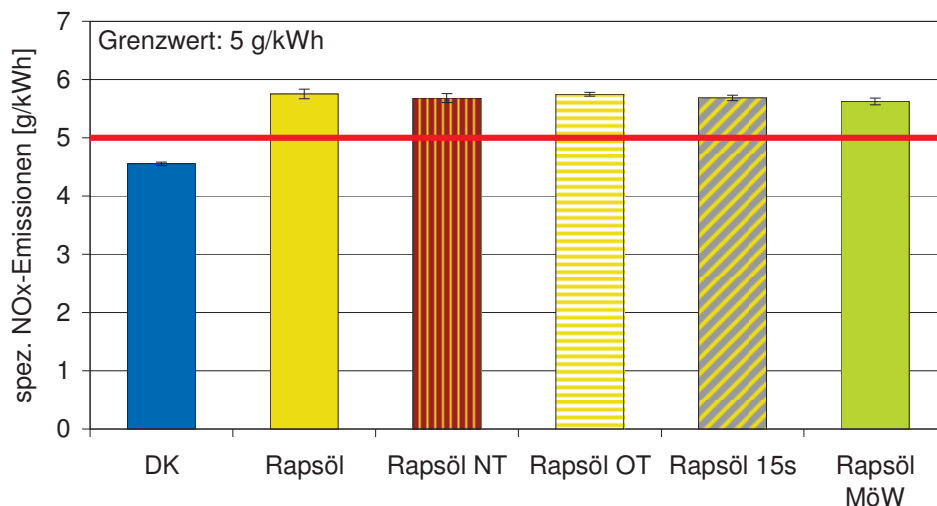


Abbildung 8-42: Spezifische  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel (OM 906 LA, ESC-Test)

Die PM-Emissionen (Abbildung 8-43) wurden für DK, Rapsöl und Rapsöl MöW bestimmt. Der Grenzwert von 0,1 g/kWh wurde von Rapsöl MöW deutlich überschritten, während der Mittelwert von Rapsöl knapp darunter lag.

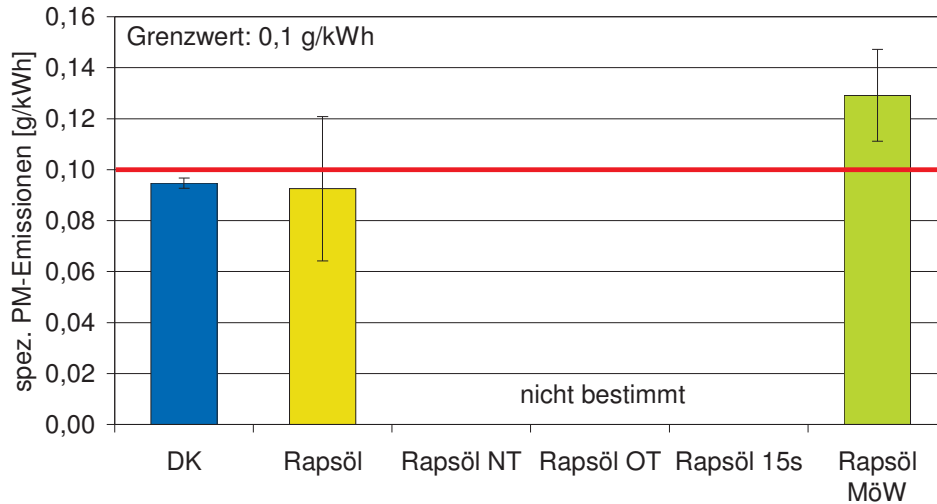


Abbildung 8-43: Spezifische PM-Emissionen bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel (OM 906 LA, ESC-Test)

Für die spezifischen CO-Emissionen (Abbildung 8-44) wurden ebenfalls keine eindeutigen Unterschiede festgestellt. Die Werte lagen signifikant unter den DK-Werten. Alle Kraftstoffe unterschritten den Grenzwert von 2,1 g/kWh deutlich.

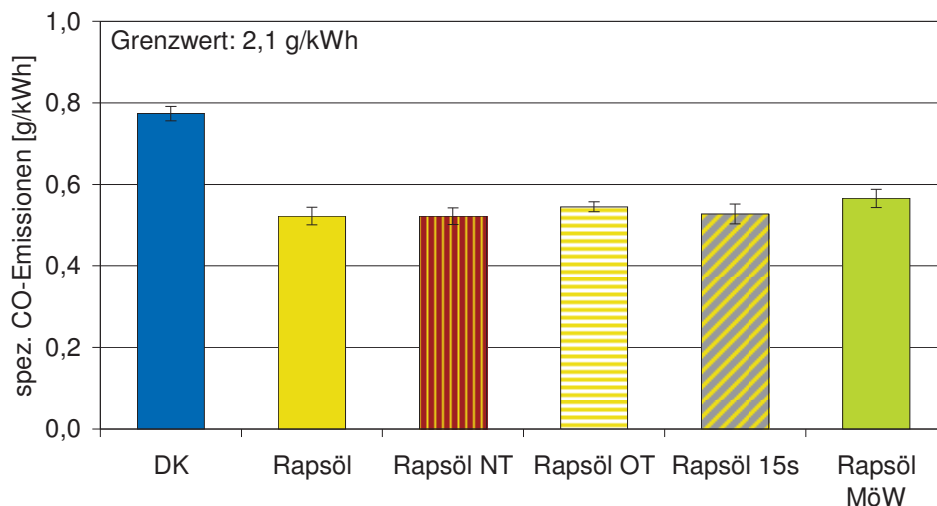


Abbildung 8-44: Spezifische CO-Emissionen bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel (OM 906 LA, ESC-Test)

Zwar zeigte sich der Mittelwert der HC-Emissionen (Abbildung 8-45) von Rapsöl nach Motorölwechsel geringfügig erhöht, alle Mittelwerte lagen aber wie bei den CO-Emissionen weit unterhalb des Grenzwertes.

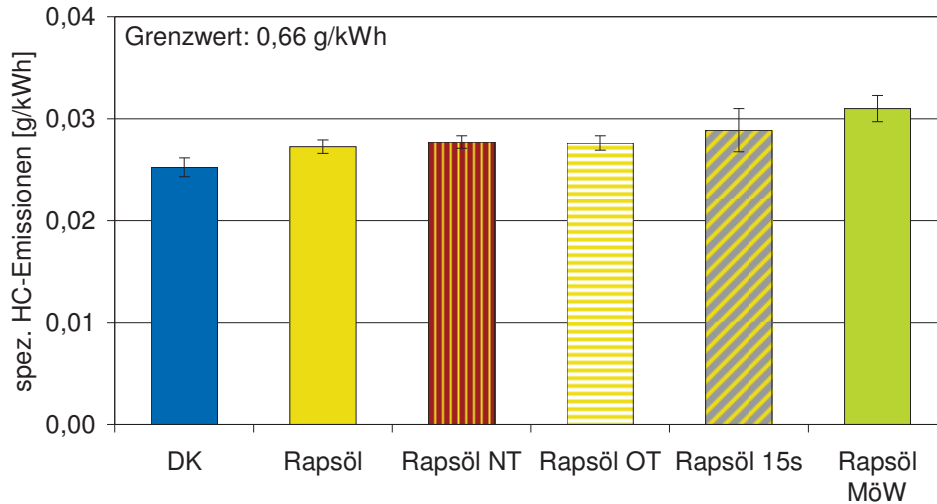


Abbildung 8-45: Spezifische HC-Emissionen bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel (OM 906 LA, ESC-Test)

Die limitierten Emissionen von Rapsöl 15s zeigten damit keine eindeutigen Tendenzen gegenüber Rapsöl ESC. Aus Messungen von Lindgren et al. (2010 und 2011) konnte zwar eine Verringerung der Emissionen mit geringerem Lastgradienten im Transientbetrieb erwartet werden, anscheinend war der Effekt jedoch durch die gleichzeitige Berücksichtigung von Anteilen mit negativen Lastgradienten (Abnahme der Last im Vergleich zum vorherigen Betriebspunkt) überdeckt.

### 8.5.2 PAK

Die PAK-Emissionen der Partikulatproben (Abbildung 8-46) ergaben eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Probenahmeart. Für Rapsöl NT lagen die Mittelwerte der meisten PAK leicht unterhalb der Mittelwerte für Rapsöl, während die Werte für Rapsöl OT deutlich geringer ausfielen. Die Summe aus Rapsöl NT und Rapsöl OT unterschied sich zu Rapsöl ab Phe um maximal 11 %, wobei mit Ausnahme von Pyr die Summenwerte geringer waren. Ablaseffekte konnten diesen Befund nicht erklären, da die Summe der Partikelmassen aus Rapsöl NT und Rapsöl OT im Mittelwert 10 % über den Werten von Rapsöl lagen.

Rapsöl 15s emittierte im Durchschnitt knapp 50 % der PAK-Massen von Rapsöl. Der Wechsel des Motoröls hatte keine signifikanten Einflüsse auf die Emissionen.

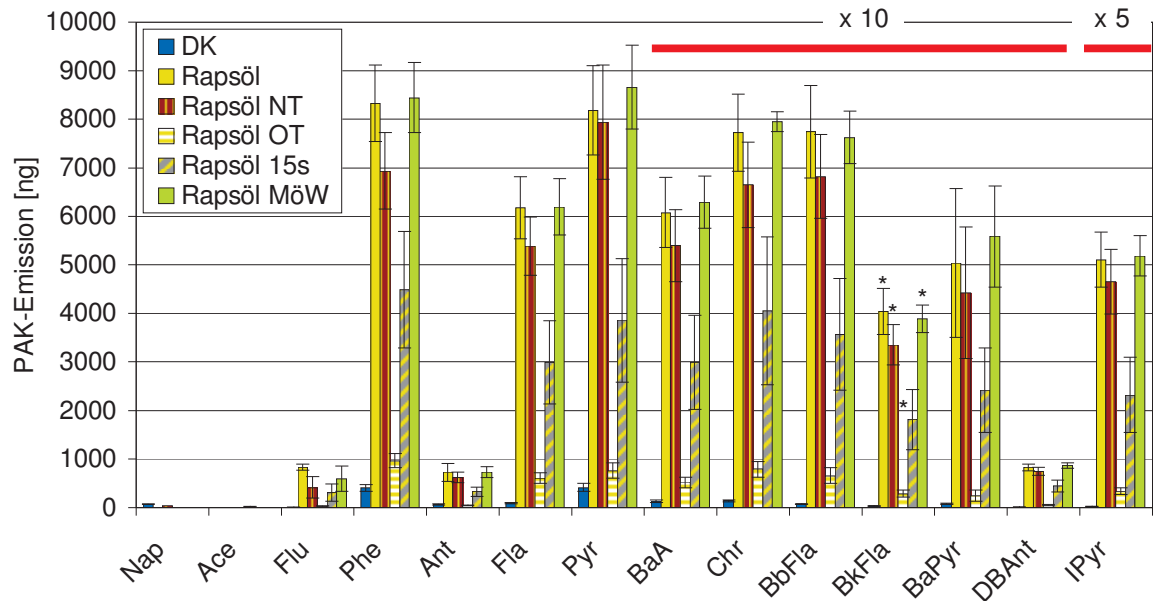


Abbildung 8-46: PAK-Emissionen bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel (Partikulat, OM 906 LA). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 4$  (alle)

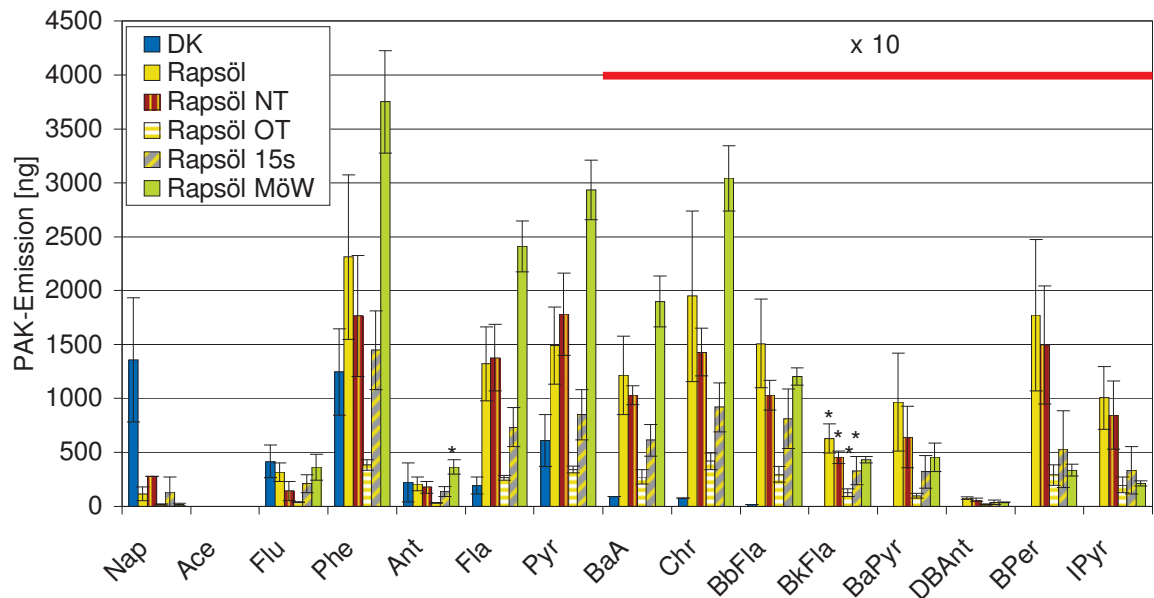


Abbildung 8-47: PAK-Emissionen bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel (Kondensat, OM 906 LA). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (DK, RÖ OT, RÖ 15s, RÖ MöW),  $n = 4$  (RÖ, RÖ NT)

Die PAK in den Kondensatproben (Abbildung 8-47) zeigten mit Ausnahme von Rapsöl MöW die gleichen Tendenzen wie in den Partikulatproben. Im Retentionsbereich zwischen Flu und Chr lagen die Emissionen von Rapsöl MöW über denen von Rapsöl ESC und san-

ken bei den 5- und 6-Ring-PAK zum Teil unter das Niveau von Rapsöl vor Motorölwechsel ab. Ergebnisse, nach denen das Motoröl als Senke für PAK fungiert (Abbass et al., 1991; Frølund und Schramm, 1997; Brandenberger et al., 2005) sind damit insbesondere für die untersuchten PAK mit fünf und sechs Ringen möglich. Andererseits wird deutlich, dass die unterschiedlichen Größenordnungen der PAK-Emissionen von Rapsöl und DK nicht entscheidend vom Alterungszustand des Motoröls abhängen.

Die Summe aus Rapsöl NT und Rapsöl OT unterschied sich zwar deutlicher von Rapsöl als bei den Partikulatproben, in der Summe beider Proben jedoch maximal um 12 % (gerechnet ab Phe). Die Verlangsamung des Lastwechsels hatte erneut positive Effekte auf die PAK-Emissionen. Sie verringerten sich im Mittelwert auf 57 % des Rapsöl-ESC-Wertes.

Untersuchungen von Knauer (2009) bzw. Blassnegger et al. (2009) verdeutlichen, dass bei der Verwendung transienter Prüfzyklen im Rapsölbetrieb nicht zwangsläufig von einer Erhöhung der PAK-Emissionen im Vergleich zum Stationärbetrieb auszugehen ist. Es ist jedoch bekannt, dass Transientanteile mit schnellen Lastwechseln zu deutlich erhöhten Partikelmasseemissionen führen können (Hasegawa et al., 2007; Lindgren et al., 2010). Bei starken Transientbedingungen, die eher in der Landwirtschaft oder im Gelände als auf der Straße erreicht werden, wird von mehr als verzehnfachten PM-Emissionen berichtet (Lindgren und Hansson, 2004). Daraus ist abzuleiten, dass insbesondere starke Lastwechsel zu einer höheren PAK-Emission führen können.

### 8.5.3 Mutagenität

Die Bestimmung der organisch löslichen und unlöslichen Fraktion (Abbildung 8-48) zeigte geringe Unterschiede zwischen der SPM von Rapsöl und Rapsöl NT.

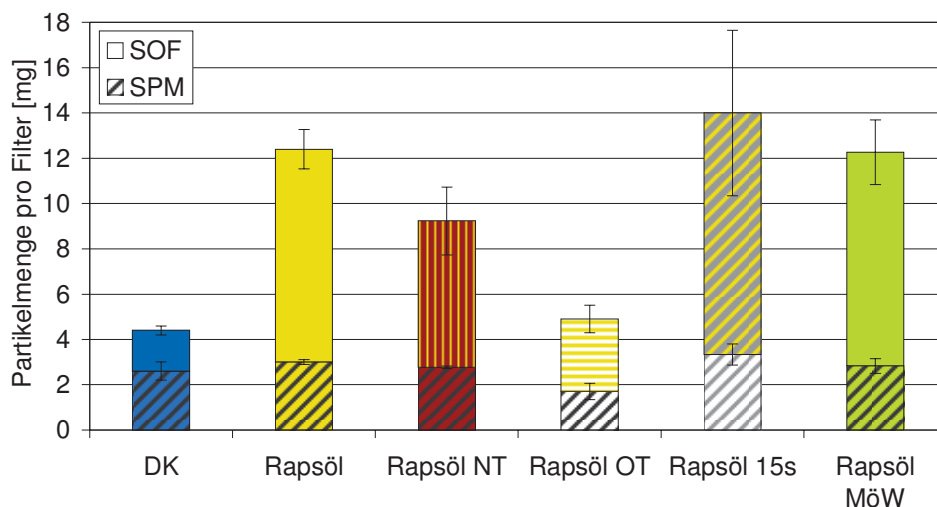


Abbildung 8-48: Lösliche organische (SOF, soluble organic fraction) und unlösliche (SPM, solid particulate matter) Fraktion der Partikulate bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel (OM 906 LA)

Wurde nur der stationäre Anteil betrachtet (Rapsöl OT), verringerte sich die SPM deutlich, während die Summe aus NT und OT den Wert von Rapsöl um einen Faktor 1,5 überstieg. Für Rapsöl OT war neben DK die SOF am geringsten, für Rapsöl 15s überstieg sie den Wert von Rapsöl. Die durchschnittliche Summe der Partikelmenge pro Filter aus Rapsöl NT und Rapsöl OT lag 14 % über dem Wert von Rapsöl.

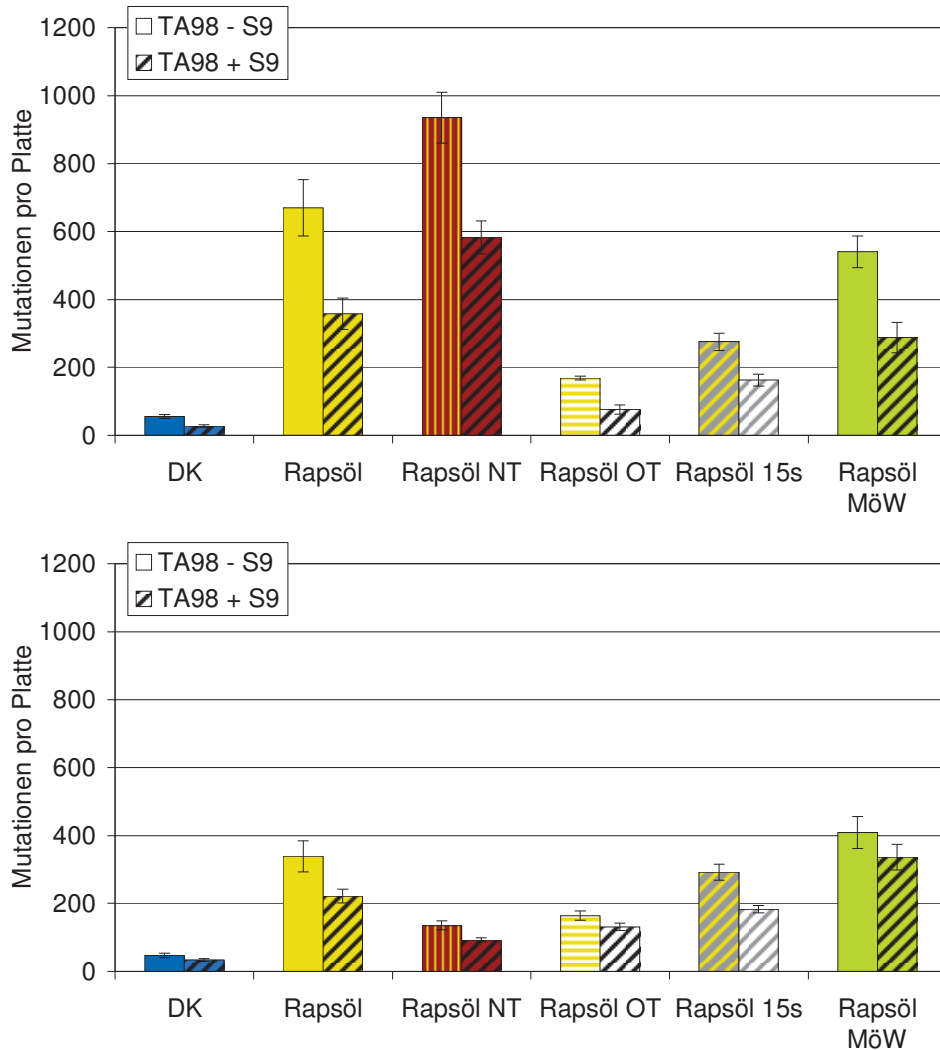


Abbildung 8-49: Mutagenität der Partikulate (oben) und Kondensate (unten) bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel im Teststamm TA98 (OM 906 LA). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

Die Zahl der Mutationen pro Platte im Stamm TA98 (Abbildung 8-49) ergab für Partikulat und Kondensat unterschiedliche Aussagen. So wurde im Partikulat die höchste Mutationsanzahl für Rapsöl NT erhalten, im Kondensat lag sie dagegen unterhalb von Rapsöl OT. In



der Summe aus Partikulat und Kondensat waren die Mutationen pro Platte von Rapsöl NT bereits höher als die von Rapsöl. Während sich die Werte für Rapsöl und Rapsöl MöW in Summe nicht unterschieden, verringerte die veränderte Rampeneinstellung bei Rapsöl 15s im Falle der Partikulate die Anzahl der Mutationen pro Platte signifikant.

Die Ergebnisse aus Stamm TA100 (Abbildung 8-50) spiegelten jene aus Stamm TA98 im Großen und Ganzen wider. Die Werte von Rapsöl MöW lagen im Partikulat unter Rapsöl, während sie sich im Kondensat nicht unterschieden. Es kam erneut zur signifikanten Abnahme der Mutationen für Rapsöl 15s und Rapsöl OT. Im Gegensatz zu TA98 lagen die Werte für Rapsöl NT in Summe aus Partikulat und Kondensat unterhalb der Werte für Rapsöl. Im Kondensat wurde mit der Summe aus NT und OT der Rapsölwert deutlich unterschritten, sie ergab ca. 60 % davon.

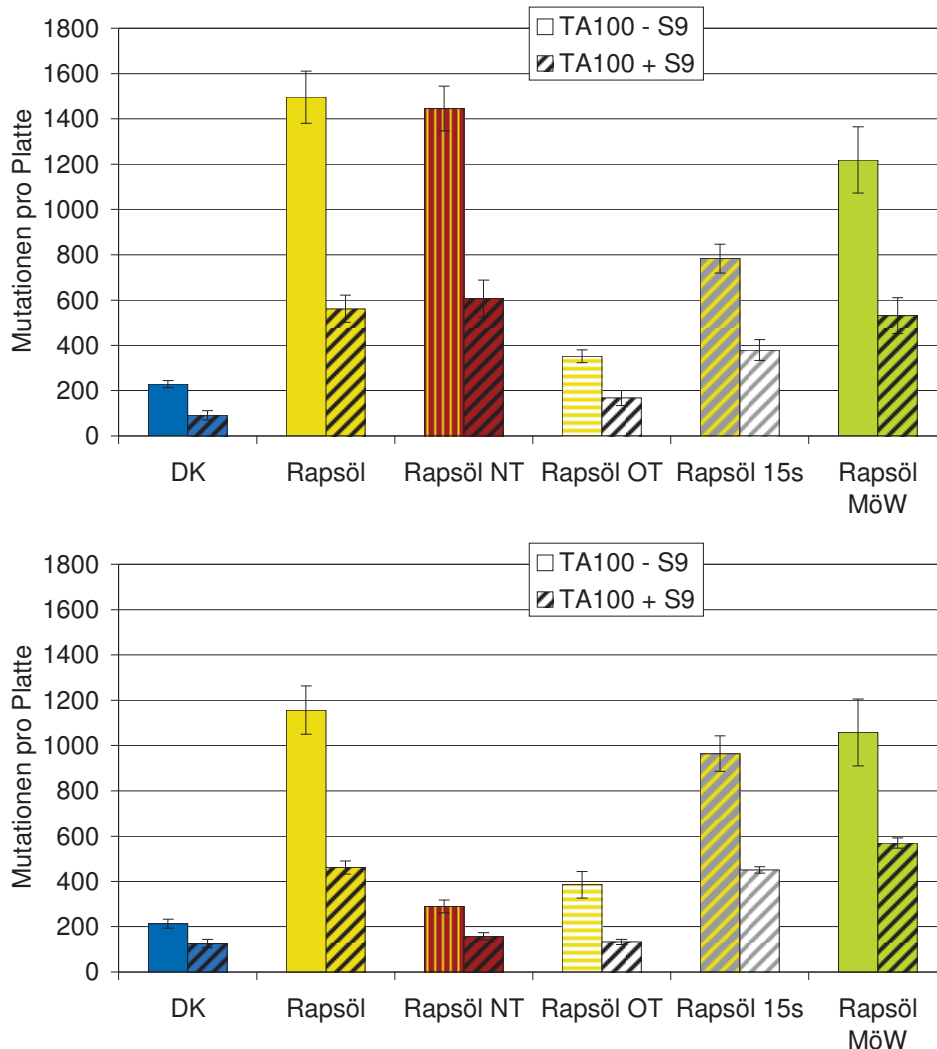


Abbildung 8-50: Mutagenität der Partikulate (oben) und Kondensate (unten) bei DK und Rapsöl mit verschiedenen Rampeneinstellungen und nach Motorölwechsel im Teststamm TA100 (OM 906 LA). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass dem Transientanteil eine entscheidende Bedeutung für die Bewertung der Mutagenität beim Betrieb mit Rapsölkraftstoff zukommt. Da die NT-Werte zum Teil oberhalb der ESC-Test-Werte lagen, kann die Bewertung nicht streng additiv aus NT und OT erfolgen. Die Bedeutung des Transientanteils zeigten auch die Messungen mit Rapsöl 15s, die für die Partikulate bei gleicher Probenahmedauer eine signifikante Verringerung der Mutationen pro Platte ergaben.

Der Einfluss des Motoröl(wechsel)s auf die Mutagenität ist als gering einzustufen – ein Ergebnis, zu dem auch Tancell et al. (1995) sowie Frølund und Schramm (1997) bei ausgiebigen Untersuchungen zu Quellen und Transportwegen der PAK im Dieselmotor unter Verwendung von DK kamen.

## **8.6 Einfluss des Filtermaterials**

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss des Filtermaterials auf die Mutagenität untersucht. Dabei wurden bei der Probenahme teflonbeschichtete Glasfaserfilter mit konventionellen Glasfaserfiltern verglichen. Es wurde der Motor OM 906 LA mit coil-Umrüstsatz verwendet (vgl. Kapitel 8.7). Dieser Vergleich wurde nur mit Rapsöl als Kraftstoff durchgeführt.

### **8.6.1 PAK**

Die Bestimmung der PAK-Emissionen war nicht geplant. Es konnten jedoch die PAK-Emissionen auf einem Filterpaar, das für die Mutagenitätsbestimmung belegt wurde, bestimmt werden. Bei diesem singulären Ergebnis waren im Rahmen der Messunsicherheit keine Unterschiede zu teflonbeschichteten Filtern zu erkennen.

### **8.6.2 Mutagenität**

Die Gesamtmutagenität aus Partikulat und Kondensat änderte sich durch den Einsatz von Glasfaserfiltern nicht wesentlich. Der Einsatz von Glasfaserfiltern zur Mutagenitätsbestimmung ist somit gerechtfertigt.

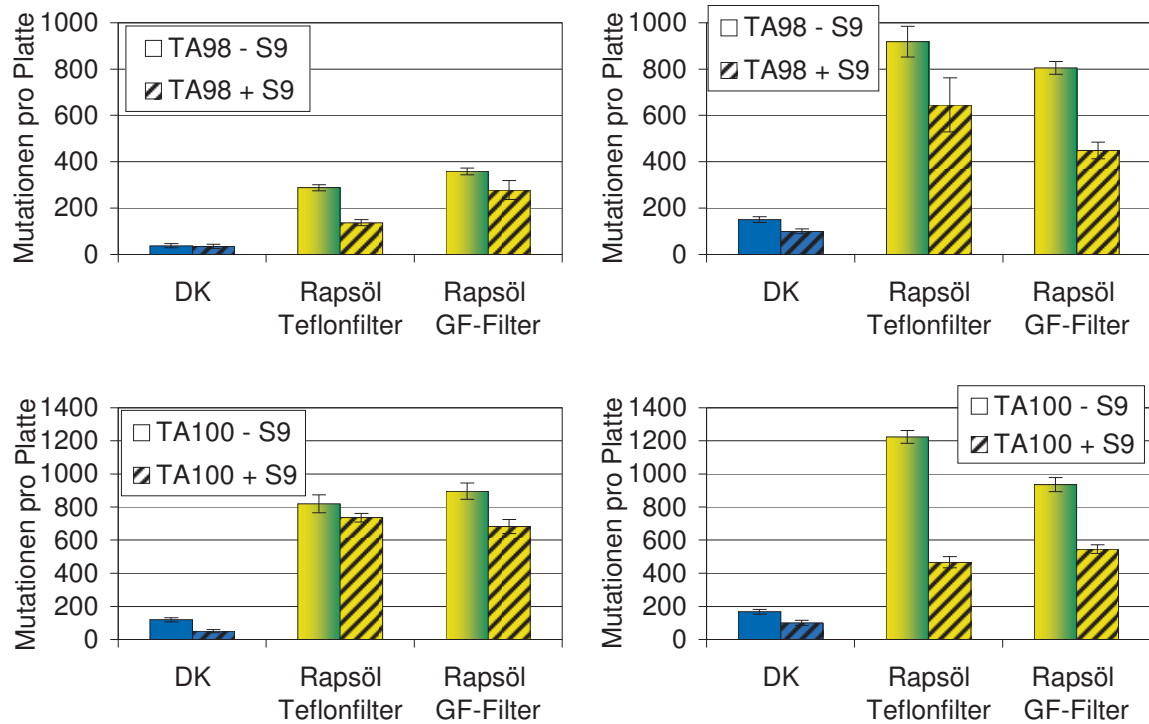


Abbildung 8-51: Mutagenität der Partikulate (links) und Kondensate (rechts) bei DK und Rapsöl bei Sammlung der Partikel auf teflonbeschichteten Glasfaserfiltern und unbeschichteten Glasfaserfiltern für die Teststämme TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 8.7 Einfluss eines Umrüstsatzes auf den Betrieb mit Rapsöl

Im diesem Kapitel werden die Auswirkungen einer Umrüstung des Motors OM 906 LA auf die Emissionen beschrieben. Als Umrüstsatz wurde der eoil<sup>plus</sup> der Firma eoil gewählt. Er ist nach Firmenangaben in über 5000 Nutzfahrzeugen verbaut (eoil, 2009).

### 8.7.1 Limitierte Emissionen

Abbildung 8-52 zeigt die limitierten Emissionen bei Betrieb des Motors ohne Umrüstung mit Dieselkraftstoff und Rapsöl sowie des umgerüsteten Motors mit Rapsöl (RÖ eoil). Der wichtigste Unterschied ergab sich durch eine nochmalige geringe Steigerung der NO<sub>x</sub>-Emissionen. Die Partikelmassenemissionen blieben dagegen in allen drei Versuchsanordnungen weitgehend gleich. Auf die Kohlenmonoxid- und HC-Emissionen hatte die Umrüstung keinen signifikanten Einfluss.

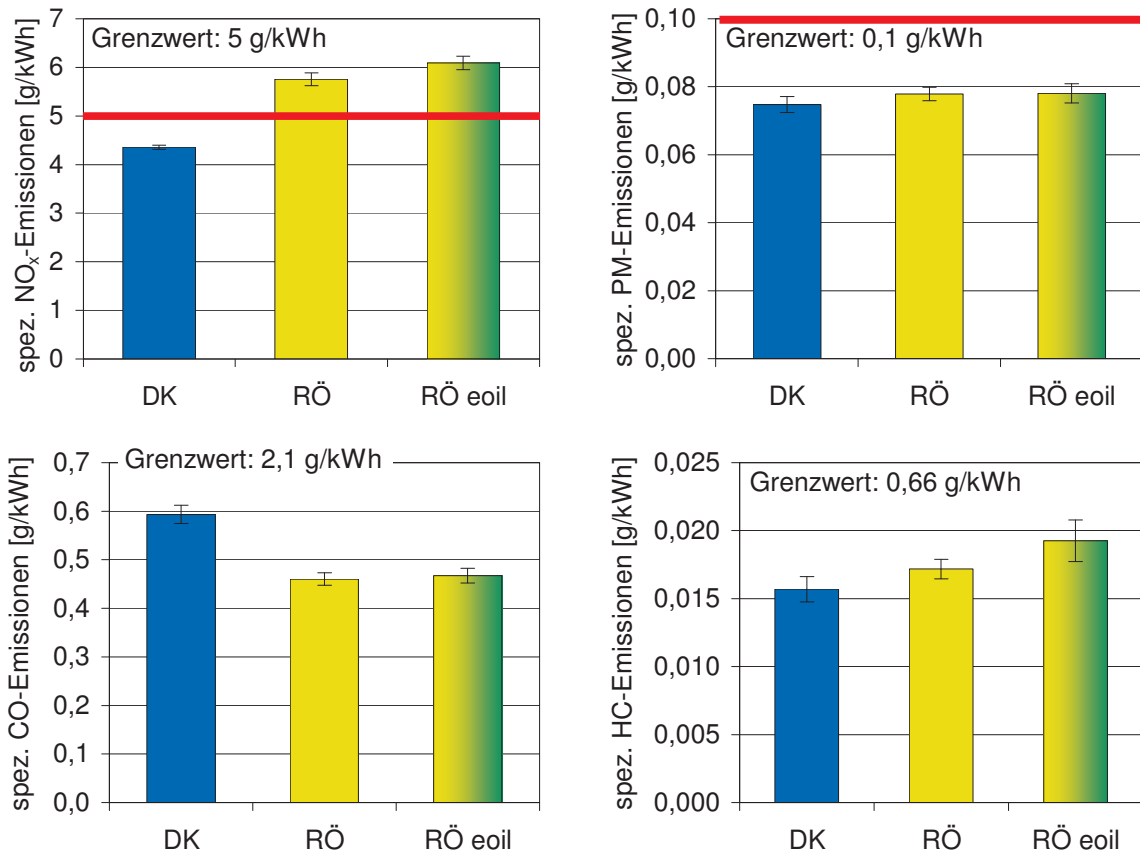


Abbildung 8-52: Emissionen limitierter Komponenten bei DK sowie Rapsöl mit und ohne Umrüstsatz (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.7.2 PAK

Die Ergebnisse der PAK-Emissionen der Partikulatproben für DK, Rapsöl sowie Rapsöl mit Umrüstsatz im Verlauf des ESC-Tests zeigt Abbildung 8-53. Deutliche Unterschiede zwischen den Emissionen mit und ohne Umrüstung wurden lediglich für Chr erhalten. Flu wurde bei den Messungen mit eoil-System nicht angegeben, da eine PAK-Standardisierung verwendet wurde, die einen relativ hohen Wert für die untere Bestimmungsgrenze vorgab. Der Quotient aus der PAK-Emission beider Rapsölbetriebsarten jeweils zu DK nahm mit steigender Ringanzahl zu. Während bei Flu noch Emissionen in der Größenordnung von DK gemessen wurden, ergab sich für BaPyr der Faktor 100.

Die Ergebnisse für die Bestimmung der Kondensat-PAK-Emissionen waren im Durchschnitt für Rapsöl eoil gegenüber Rapsöl leicht verringert, die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant (Abbildung 8-54). Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Knauer (2009) bzw. Blassnegger et al. (2009), die eine leichte Verringerung der PAK-Emissionen beim Einsatz eines 2-Tanksystems mit Rapsöl bei einem Euro-V-Motor erhielten. Die Emissionen blieben gegenüber DK jedoch um ca. 60 % erhöht. Gleiches galt bei einem EU-III-A-Schleppermotor, bei dem die Verwendung eines 1-Tanksystems Verbrennung und Ein-

spritzvorgang optimierte, jedoch ebenfalls zu einer Erhöhung der PAK-Emission um 25 % führte und damit keine Verbesserung gegenüber der Serienapplikation lieferte.

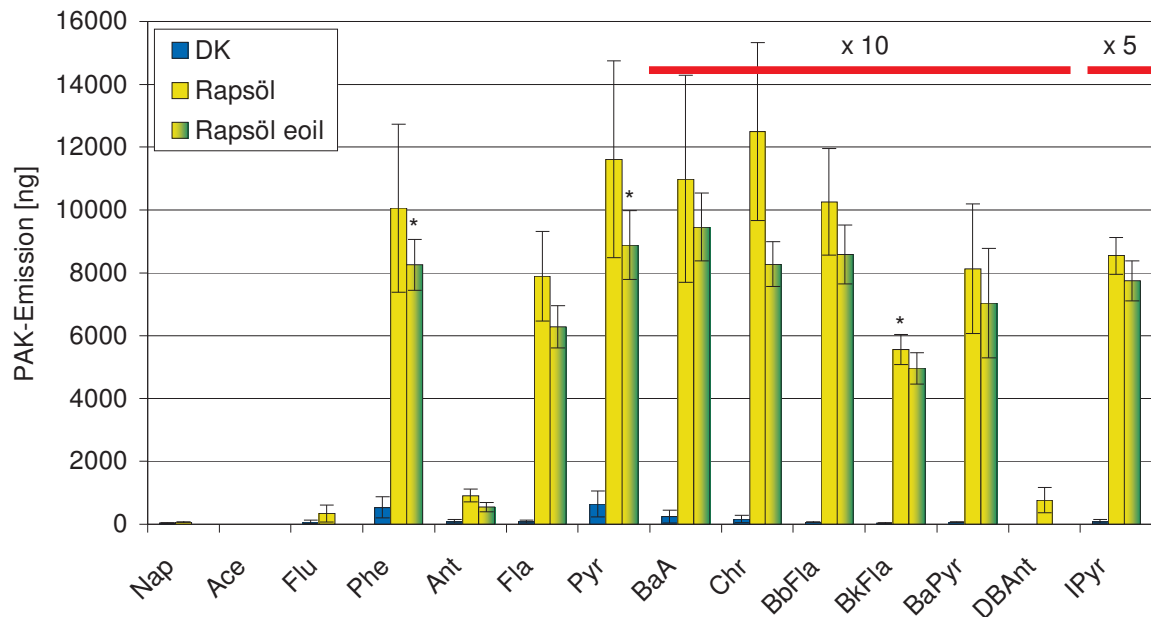


Abbildung 8-53: PAK-Emissionen bei DK sowie Rapsöl mit und ohne Umrüstsatz (Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (DK),  $n = 4$  (RÖ, RÖ eoil)

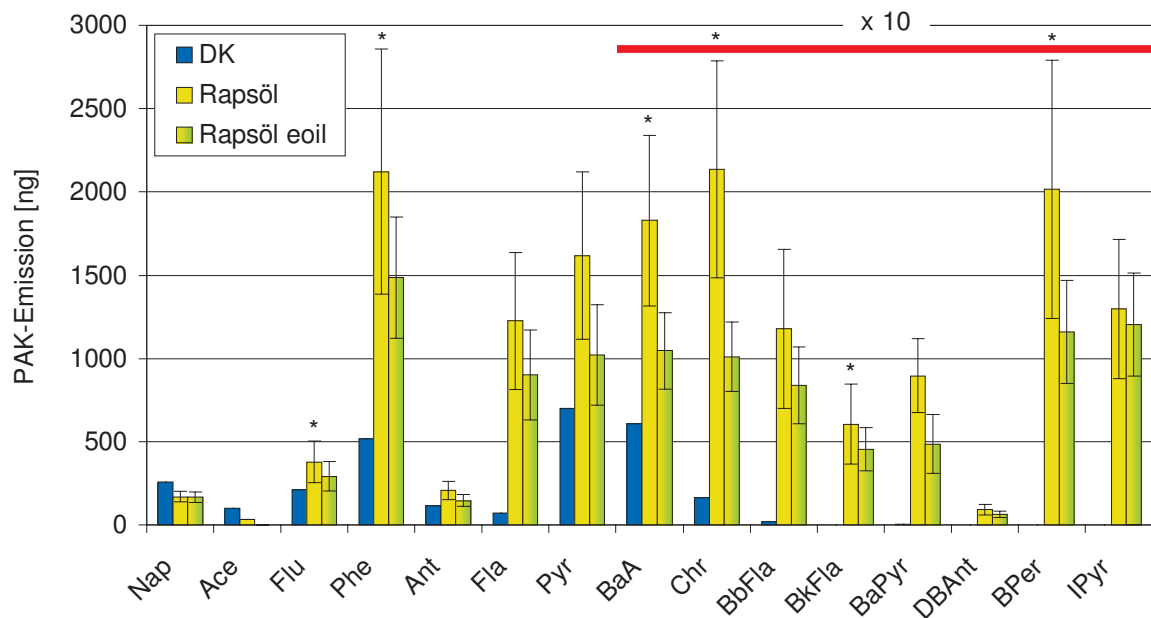


Abbildung 8-54: PAK-Emissionen bei DK sowie Rapsöl mit und ohne Umrüstsatz (Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 2$  (DK),  $n = 3$  (RÖ),  $n = 4$  (RÖ eoil)

### 8.7.3 Mutagenität

Bei den Partikelextrakten war unter Einsatz des eoil-Systems weder im Stamm TA98 noch bei TA100 ein signifikanter Einfluss auf die Zahl der Mutationen bei Rapsölbetrieb festzustellen, während die Mutagenität der Kondensatproben sogar weiter anstieg (Abbildung 8-55).

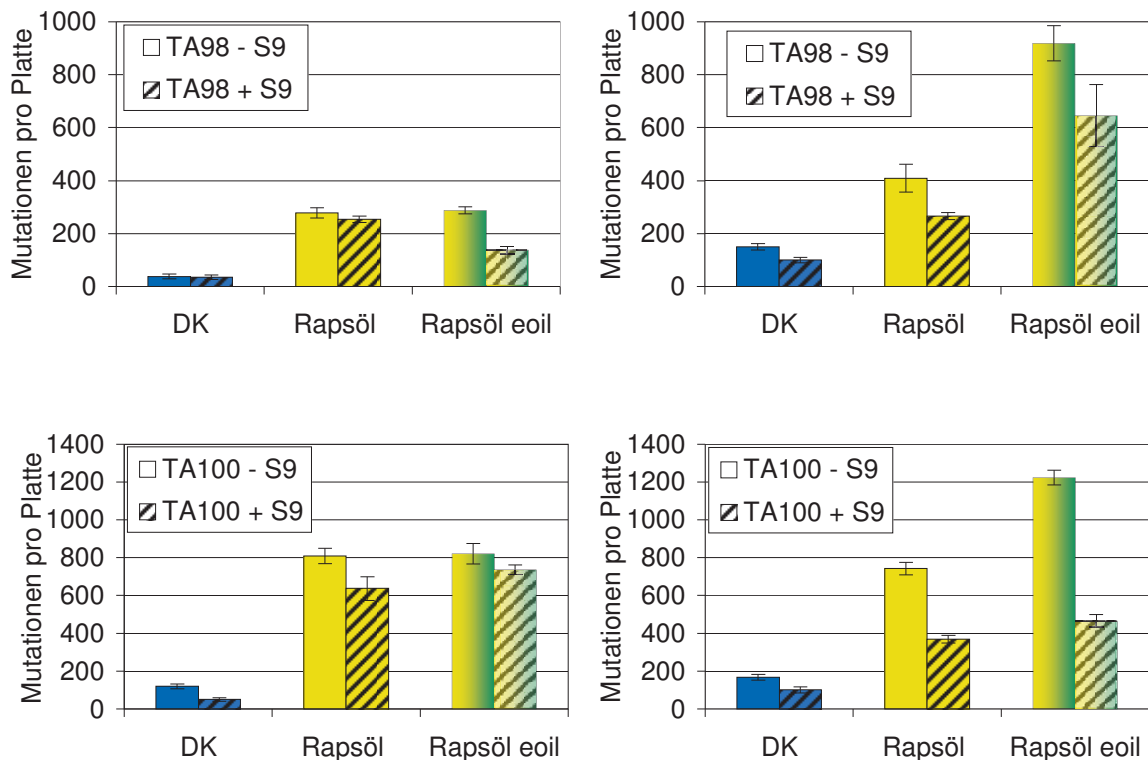


Abbildung 8-55: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) bei DK sowie Rapsöl mit und ohne Umrüstsatz bei den Teststämmen TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

### 8.8 Variation des Fettsäuremusters verschiedener FSME-Kraftstoffe

Ab dieser Versuchsreihe werden Ergebnisse aus Untersuchungen von Fettsäuremethylestern vorgestellt. Ziel war es, den Einfluss verschiedener Kraftstoffparameter zu ermitteln, mit besonderem Fokus auf der molekularen Kraftstoffzusammensetzung. Als Vergleich diente jeweils die Bestimmung der Emissionen von DK.

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Fettsäuremusters durch Betrieb mit reinen Biodieseln analog zu den Untersuchungen der Pflanzenöle in Kapitel 8.1 beschrieben. Zum Einsatz kamen die Methylester von Sojaöl (SME), Palmöl (PME), Kokosnussöl (KME) und Rapsöl (RME). Die Bestimmungen wurden wegen fehlender Messdatenerfassung von ge-

setzlich limitierten Abgaskomponenten bei einigen Läufen in zwei separaten Messreihen durchgeführt, wobei ein Mittelwert aus allen pro Kraftstoff verfügbaren Werten gebildet wurde.

Abbildung 8-56 zeigt die mittlere Leistung im ESC-Test. Die Werte der FSME waren um etwa 2 kW, für KME um 6 kW geringer als für DK. Diese Abnahme war auf die geringere Leistung in den Betriebspunkten mit maximalem Drehmoment zurückzuführen. So wurde im Betriebspunkt 10 die Nennleistung von 205 kW nur mit DK erreicht. Bei Betrieb mit KME wurde die Nennleistung dagegen mit 183 kW deutlich unterschritten. Gleichzeitig war ein Kraftstoffmehrverbrauch von 9 % (KME) bis 11 % (SME, PME und RME) zu verzeichnen.

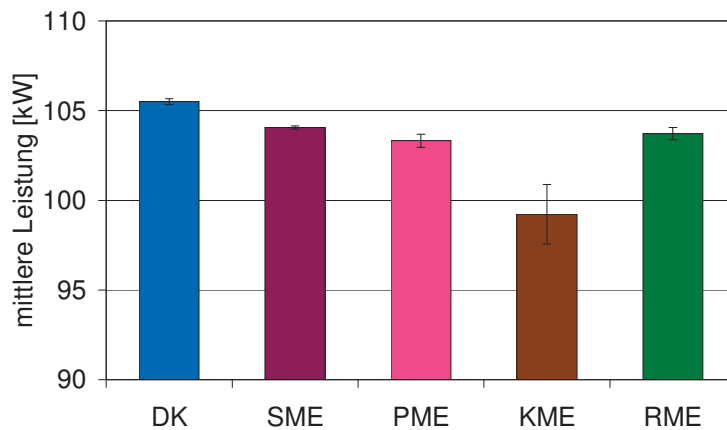


Abbildung 8-56: Mittlere Leistung bei verschiedenen FSME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.8.1 Limitierte Emissionen

Die limitierten Emissionen bei Betrieb des Motors OM 906 LA zeigt Abbildung 8-57. Die Stickoxidemissionen blieben neben DK auch bei Verwendung von KME unter dem Grenzwert von 5 g/kWh. Sie stiegen tendenziell mit höherer Iodzahl, was auch durch den Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren (University of California, 2008; Bakeas et al., 2011a und b) oder die Abhängigkeit von Iodzahl, Cetanzahl und Dichte erklärt werden kann (Karavalakis et al., 2009). Hinsichtlich Höhe und Tendenz gleichen die NO<sub>x</sub>-Emissionen der FSME denen der Pflanzenöle in Testreihe 3 (Abbildung 8-2).

Die Partikelmasseemissionen der FSME zeigten ähnliche Trends wie die Stickoxidemissionen. So wurden für KME die geringsten, für SME (PM) bzw. RME (NO<sub>x</sub>) die höchsten Werte ermittelt (vgl. Diskussion, Kapitel 8.8.4). Die Unterschiede waren jedoch nur für SME im Vergleich zu KME signifikant. Hasegawa et al. (2007) untersuchten SME, RME und PME im *Japanese Chassis-base emission test cycle* (JC) und erhielten die Reihenfolge

SME > RME > PME für die NO<sub>x</sub>-Emissionen sowie RME > SME > PME für die Partikelmasse, wobei sich letztere deutlicher von den Messungen in diesem Kapitel unterschieden. Entgegen den Hinweisen der University of California (2008) hatte der Schwefelgehalt des Kraftstoffs für die vorliegenden Messungen keinen negativen Einfluss. Er war für KME mit 21 mg/kg gegenüber den anderen Kraftstoffen mehr als verzehnfacht (Tabelle A-4). Inwieweit der erhöhte Sauerstoffgehalt in FSME-Kraftstoffen eine Verringerung der PM-Emissionen zur Folge hat, konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht diskutiert werden, da die Bestimmung des Sauerstoffgehalts nicht Teil des Analysenprogramms war. Im Vergleich zu den Pflanzenölen (Abbildung 8-3) ergab der Einsatz der FSME eine deutliche Absenkung der PM-Emissionen.

Bei den HC-Emissionen zeigte KME die signifikant höchsten Emissionen der FSME-Kraftstoffe. Alle getesteten FSME unterschritten den Mittelwert von DK sowie den Grenzwert von Euro III deutlich. Das gleiche Ergebnis ergab sich auch bei den CO-Emissionen. Verglichen mit den Pflanzenölen wurden die CO-Emissionen (vgl. Abbildung 8-4) durch Einsatz der FSME-Kraftstoffe deutlicher verringert. Der günstige Einfluss von Kokosnussöl auf die HC-Emissionen (vgl. Abbildung 8-5) im Vergleich zu den anderen Ölen bestätigte sich bei Einsatz der Methylester nicht.

Bessere CO- und HC-Emissionen von FSME im Vergleich zu DK werden jeweils mit dem höheren Sauerstoffanteil erklärt (Agarwal, 2007). Die Tendenz, dass die CO-Emissionen mit steigendem Sättigungsgrad der FSME-Moleküle abnehmen (Lapuerta et al., 2008), bestätigte sich, im Gegensatz zu den Pflanzenölen in Abbildung 8-4, nicht. Die FSME-Reihenfolge SME > RME > PME für die CO-Emissionen wird auch von Hasegawa et al. (2007) berichtet, allerdings lagen die Werte mit Ausnahme von PME oberhalb des DK-Vergleichskraftstoffs. Die Autoren fanden die genannte Reihenfolge auch für die HC-Emissionen. Fontaras et al. (2009) berichten bei Untersuchungen an einem Euro-2-PKW in verschiedenen Testzyklen von erhöhten HC- und CO-Emissionen bei Verwendung von SME im Vergleich zu DK.

Mit Ausnahme der Stickoxidemissionen sind die FSME-Kraftstoffe damit hinsichtlich ihrer limitierten Abgaskomponenten als emissionsärmer zu bewerten. Diese Tendenz wiesen Blassnegger et al. auch an einem Euro-V-Motor im ESC-Test für RME nach (NO<sub>x</sub> + 35 %, PM: - 63 %, CO: - 42 %, HC: - 40 %).



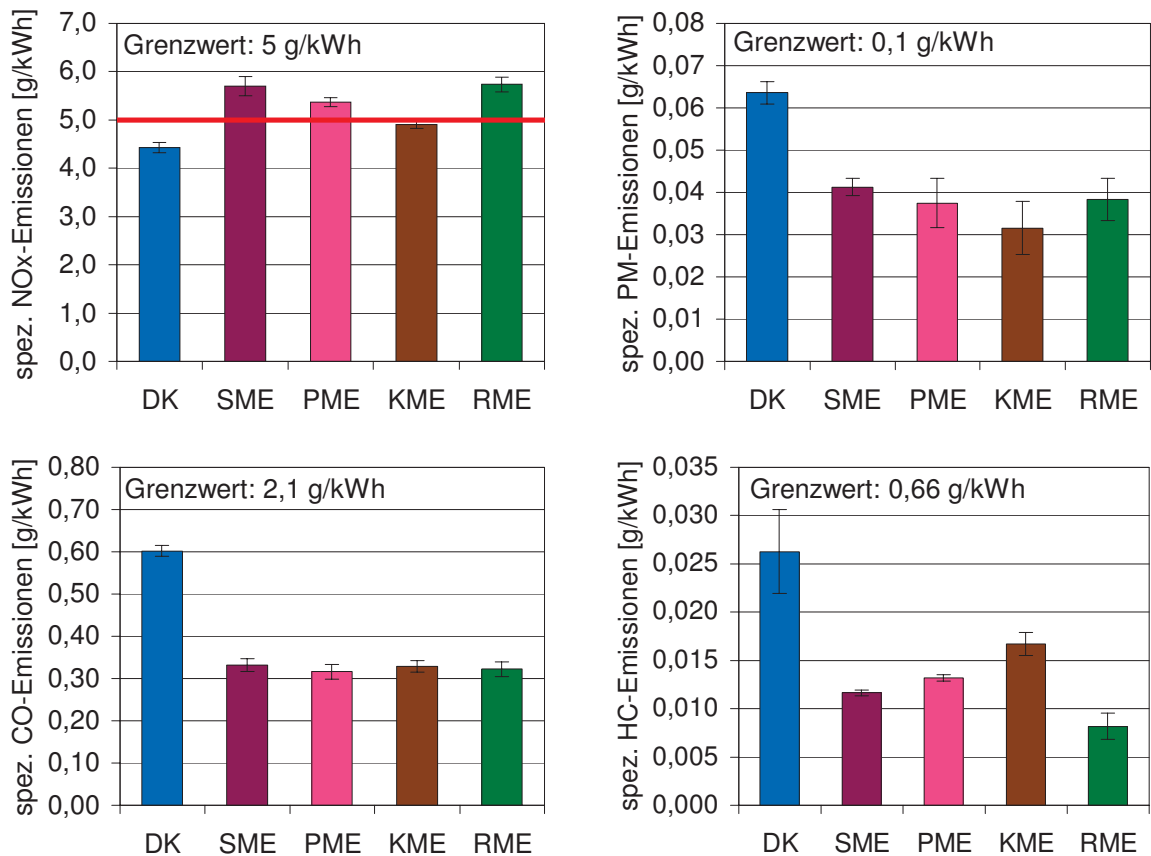


Abbildung 8-57: Emissionen limitierter Komponenten bei verschiedenen FSME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

## 8.8.2 PAK

In den Partikulatproben (Abbildung 8-58) wurden in der Summe die höchsten Emissionen für DK nachgewiesen mit Maxima bei Pyr, Phe und Flu. Für die FSME-Kraftstoffe zeigten dagegen Phe, Pyr und Fla die höchsten Emissionen. Sie machten in Kombination von Partikulat- und Kondensatproben für SME 64 % der Gesamt-PAK-Emission aus. Im Vergleich zu den Untersuchungen mit Sojaöl war dies eine deutliche Abnahme, wie auch der Einsatz der FSME zu einer generellen drastischen Reduzierung der PAK-Emissionen führte (vgl. Kapitel 8.1.2).

Die größten Unterschiede zwischen DK und den FSME ergaben sich für die Drei- und Vierring-PAK von Flu bis BaA. Deutlich geringer fielen die Unterschiede im Retentionsbereich nach BaA aus, wobei dieser Bereich wegen der niedrigen Emissionswerte um den Faktor 20 vergrößert dargestellt wurde. Neben KME emittierte PME die geringsten PAK-Mengen, die zum Teil deutlich unter den RME-Werten lagen. Die Reihenfolge gab tendenziell den Verlauf der PM-Emissionen in Abbildung 8-57 wieder.

Für die Partikulatfraktion geben andere Autoren ähnliche Hauptkomponenten an. Durbin et al. (2000) fanden die höchsten Emissionen für Pyren sowie Phenanthren und dessen Me-

thyl- und Dimethyl-Isomere bei Untersuchungen verschiedener Kraftstoffe, unter anderem eines aromatenarmen DK sowie eines nicht näher spezifizierten Biodiesels. Stein (2008) gibt ebenfalls Phe und Pyr als Hauptkomponenten an, Rothe (2006) nennt Phe, Fla und Pyr.

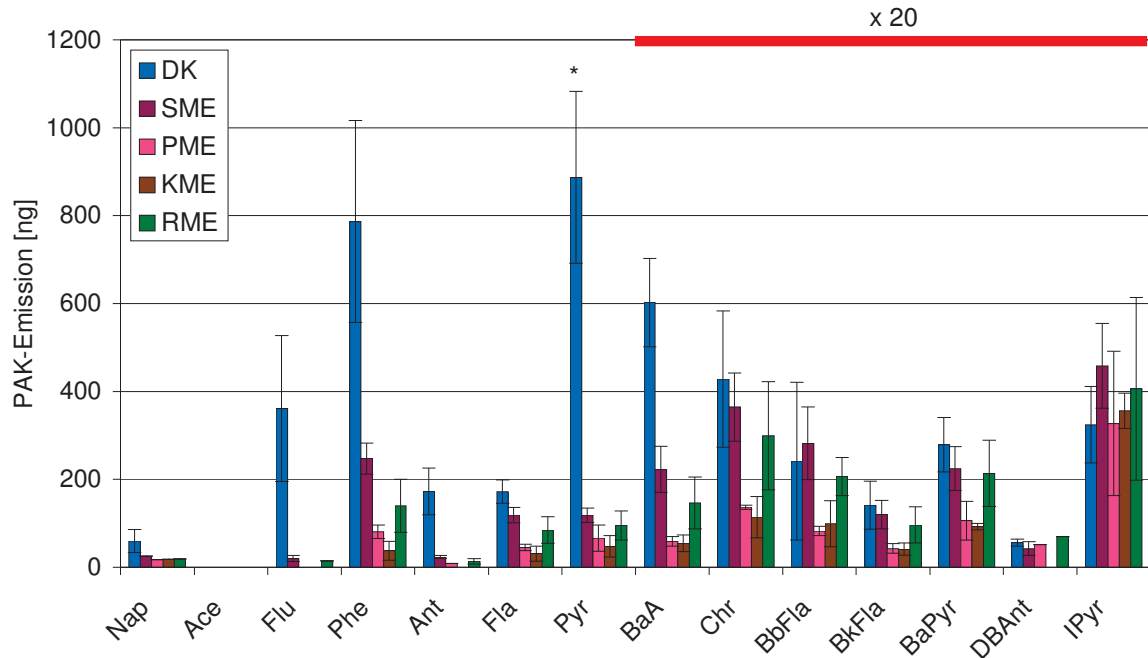


Abbildung 8-58: PAK-Emissionen bei verschiedenen FSME sowie DK (Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (alle)

Der Anteil der in Abbildung 8-58 dargestellten PAK an der Partikulatmasse lag bei 0,07 % (DK) sowie zwischen 0,02 % (SME) und 0,05 % (KME). Durbin et al. (2000) geben einen Wert von 0,3 % für DK an sowie 0,2 % für Biodiesel, während Stein (2008) Werte zwischen 0,1 % (RME) und 1,5 % (DK) nennt. Beim Vergleich der Ergebnisse sind nicht nur die unterschiedlichen Motoren, Probenahmebedingungen und Kraftstoffqualitäten zu berücksichtigen, sondern auch die Anzahl der jeweils gemessenen PAK.

Für die Summe der PAK in den Kondensatproben (Abbildung 8-59) ergaben sich ebenfalls die höchsten Emissionen durch DK mit Nap und Flu als Hauptkomponenten, wobei deren Mittelwerte eine große Standardabweichung aufwiesen. Nach Chrysen eluierte PAK wurden in geringen Mengen detektiert. Im Gegensatz dazu wurden beim reinen Pflanzenölbetrieb auch nach Chrysen erhebliche PAK-Massen detektiert (Kapitel 8.1.2). Allerdings zeigten die FSME ebenfalls PAK-Emissionen über den gesamten Messbereich, während für DK im Retentionsbereich ab BaA zum Teil keine Werte angegeben werden konnten, da sie unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

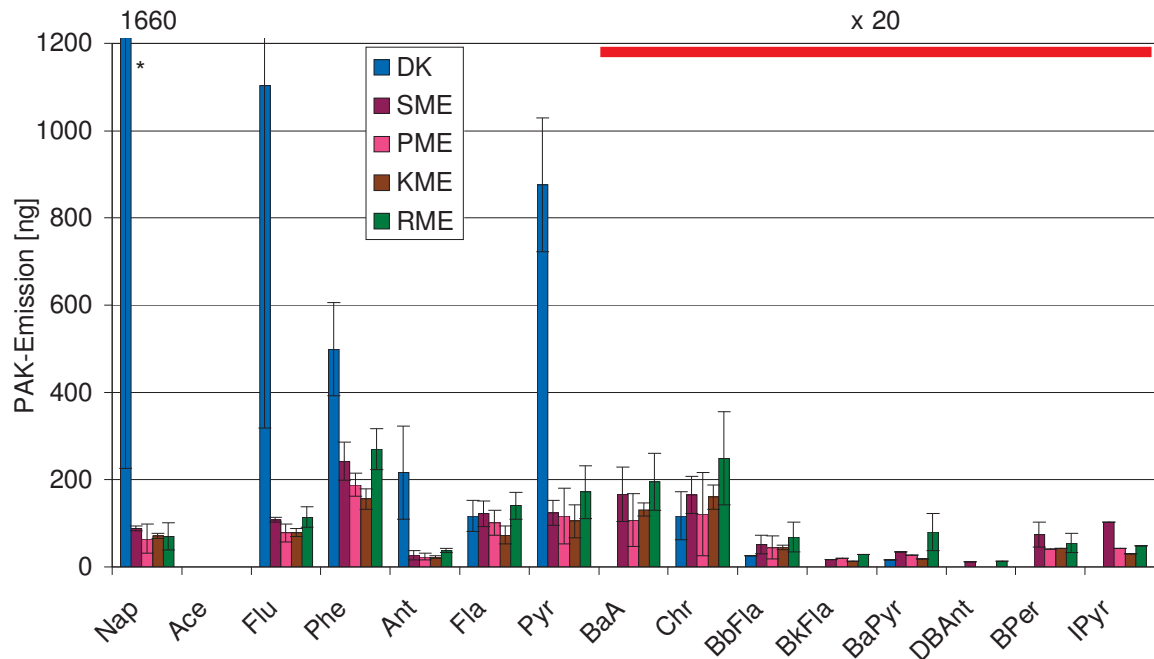


Abbildung 8-59: PAK-Emissionen bei verschiedenen FSME sowie DK (Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (alle)

### 8.8.3 Mutagenität

Die Mutagenität wurde für die Stämme TA98 und TA100 bestimmt. In Abbildung 8-60 sind nur die Werte für den TA98-Stamm dargestellt, da für TA100 aufgrund der geringeren Sensitivität dieses Stammes weder für die Partikelextrakte noch für die Kondensate signifikant erhöhte Ergebnisse ermittelt wurden. Im Partikulat ergaben alle FSME geringere Mutationsraten als DK, die geringsten Werte wurden bei KME gemessen. Damit stimmte die Tendenz mit der Abfolge der PAK-Ergebnisse in Abbildung 8-58 überein. Bei den Kondensatproben wurden mehr Mutationen pro Platte für PME und SME erhalten. Nur KME lag im Bereich der DK-Werte. Insgesamt ist das Niveau der mutagenen Effekte auch im sensitiveren Stamm TA98 niedrig. Er überstieg die Spontanmutationsrate bei den FSME nur um das Doppelte bis Dreifache.

Im Vergleich zu den Messungen im reinen Pflanzenölbetrieb (Kapitel 8.1.3) wird zunächst die drastische Verringerung der mutagenen Wirkung deutlich. Außerdem zeigen die jeweils höchsten Werte für SÖ und RÖ bzw. deren Methylestern und die geringsten Werte für KÖ bzw. KME eine starke Abhängigkeit der Mutagenität von der jeweiligen molekularen Kraftstoffzusammensetzung.

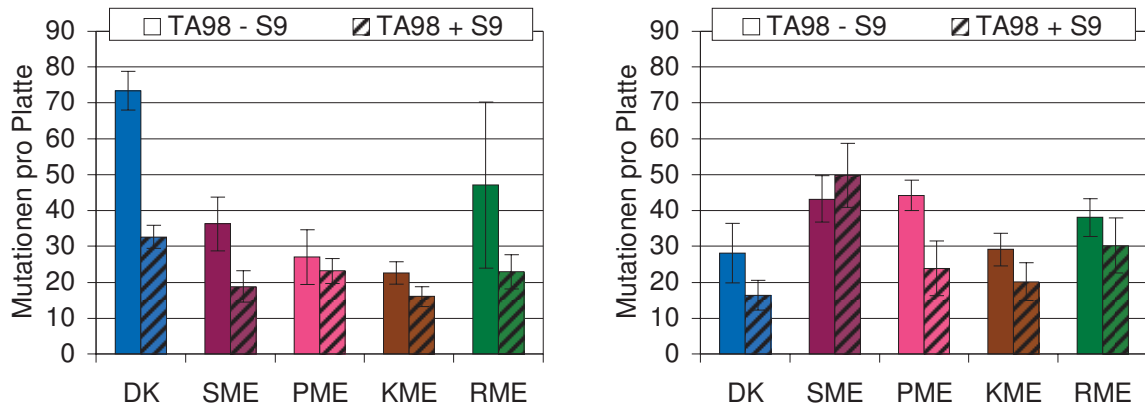


Abbildung 8-60: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) verschiedener FSME sowie DK beim Teststamm TA98 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder. Die Ergebnisse der TA100-Messungen waren nicht signifikant erhöht und wurden daher nicht abgebildet.

#### 8.8.4 Diskussion

Zur Zusammenfassung der PAK-Ergebnisse sind in Abbildung 8-61 die Gesamtsummen aus Partikulat und Kondensat sowie die Verteilungen nach Ringanzahl aufgetragen. Im Gegensatz zu den Pflanzenölen (Abbildung 8-17) war für alle Messungen der PAK-Anteil im Kondensat höher als im Partikulat. Aus der Verteilung ist zu erkennen, dass für DK PAK mit 2-3 Ringen am stärksten vertreten waren. Für RME, KME und PME galt die Ungleichung  $2-3 P < 4-6 P < 4-6 K < 2-3 K$ , für SME dagegen  $4-6 K < 2-3 P < 4-6 P < 2-3 K$ . Im Gegensatz zu den Pflanzenölen (Abbildung 8-17) trug durchweg der 2- bis 3-Ring-Bereich stärker zur Gesamtemission bei. Bei DK war die Masse der 4- bis 6-Ring-PAK dagegen auch im Partikulat geringer und zeigte damit insgesamt ein abweichendes PAK-Muster.

Der Betrieb mit Kokosnussöl zeigte in allen Bereichen die geringsten PAK-Emissionen. Die Reihenfolge  $SME > RME > PME > KME$  wird in jeder Kategorie eingehalten mit der Ausnahme  $RME > SME$  für beide Kondensatwerte.

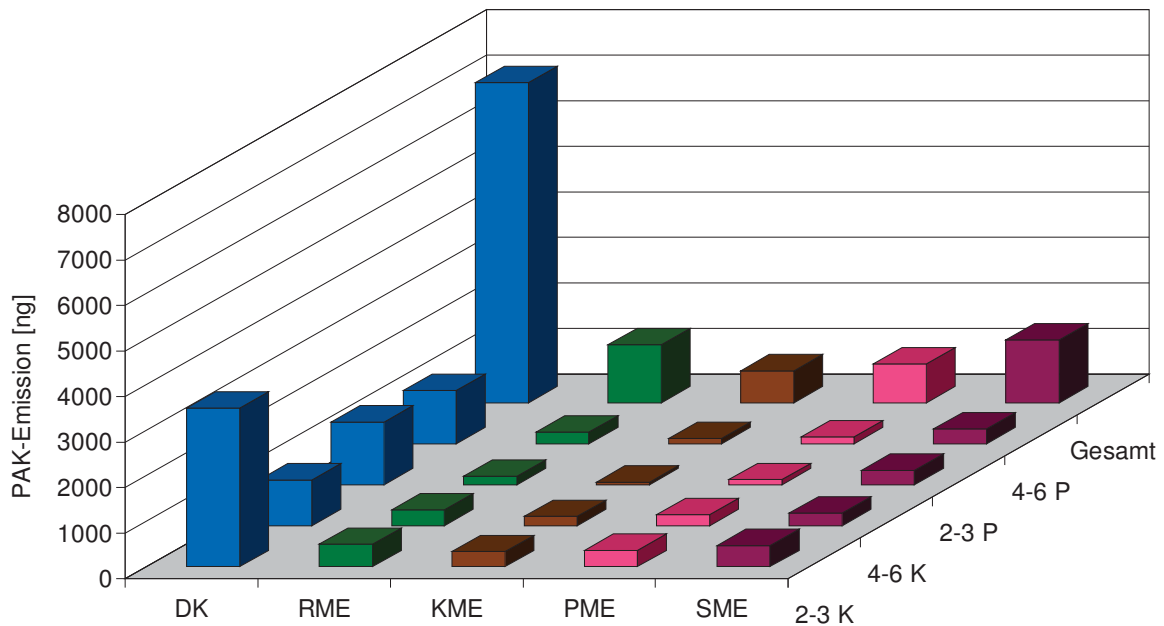


Abbildung 8-61: PAK-Gesamtemissionen und Aufteilung nach Ringanzahl für verschiedene FSME-Kraftstoffe und DK (P = Partikulat, K = Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test)

Unterschiede hinsichtlich der PAK-Emissionen verschiedener Biodieselarten werden von mehreren Autoren berichtet. Krahl et al. (2001) wiesen für SME höhere PAK-Emissionen als für RME nach sowie Bakeas et al. (2011a) und Karavalakis et al. (2010c) höhere Emissionen von SME-Blends im Vergleich zu PME-Blends. Karavalakis et al. (2009) berichten von erhöhten PAK-Emissionen von PME im Vergleich zu RME.

Während die PAK-Konzentrationen von RME deutlich geringer waren als für DK, erhielten Knauer (2009) und Blassnegger et al. (2009) bei Untersuchungen an einem Euro-V-Motor bzw. mit einem Euro-5-PKW in Summe kaum Unterschiede zwischen RME und DK. Unter Berücksichtigung der sehr geringen Aromatengehalte in RME ist damit keine eindeutige Abhängigkeit der PAK-Emission vom Aromatengehalt des Kraftstoffs festzustellen, wie er unter anderem von von Borstel (1997) und von Borstel et al. (1999) für DK berichtet wird.

Analog zu den Pflanzenölen wurden die Parameter der Kraftstoffanalysen mit den Emissionen korreliert. Da keine Fettsäuremuster vorlagen, konnte die Bewertung der molekularen Kraftstoffstruktur nur indirekt erfolgen. Sehr hohe Bestimmtheitsmaße bei der Betrachtung der PAK-Emissionen ergaben die Dichte ( $R^2 = 0,984$ ) sowie die Iodzahl ( $R^2 = 0,976$ ). Dass die PAK-Bildung mit steigendem Grad der Unsättigung ansteigt, wird auch von anderen Autoren bestätigt (Karavalakis et al., 2010c), obwohl auch gegenteilige Ergebnisse vorliegen (Karavalakis et al., 2009). Die Iodzahl korrelierte darüber hinaus zwangsläufig sehr

gut mit der Dichte ( $R^2 = 0,984$ ) sowie den  $\text{NO}_x$ -Emissionen ( $R^2 = 0,943$ ). Die Abhängigkeit zwischen PAK-Emissionen bzw. Iodzahl und  $\text{NO}_x$ -Emission weist damit auf direkte Zusammenhänge bei der Bildung der Substanzen hin. Ähnliches berichten McCormick et al. (2003), die den Grad der Unsättigung als zentral für die  $\text{NO}_x$ -Emissionen ansahen. Mit steigender Dichte und Iodzahl sowie sinkender Cetanzahl erhöhten sich die  $\text{NO}_x$ -Emissionen. Daraus wird deutlich, dass auch diese Parameter direkt voneinander abhängen können (Karavalakis et al., 2009), was jedoch für die vorliegenden Untersuchungen durch die geringen Bestimmtheitsmaße bei Korrelation mit der Cetanzahl nicht bestätigt werden kann.

McCormick et al. (2001) und Graboski et al. (2003) weisen ebenfalls auf eine generell hohe Korrelation zwischen Dichte, Cetanzahl und Iodzahl hin. Die Autoren definierten darüber hinaus einen Bereich der Dichte ( $\rho < 0,89 \text{ g/cm}^3$ ) und Cetanzahl ( $\text{CZ} > 45$ ), in dem die PM-Emissionen trotz unterschiedlicher Kraftstoffstruktur nicht anstiegen. Im Gegensatz dazu wurde in den vorliegenden Messungen für die PM-Emissionen eine Erhöhung mit steigender Iodzahl erhalten, wobei diese Tendenz im Gegensatz zu McCormick et al. (2001) und Graboski et al. (2003) nur aus Gemischen und nicht aus Messungen von Einzelsubstanzen erfolgt.

Die Effekte von Dichte und Iodzahl sind wie oben gezeigt voneinander abhängig, was aus der Kraftstoffstruktur zu erklären ist. Die Dichte für C18:2 und C18:3 ist höher als beispielsweise für C18:0 und C16:0 (vgl. Kapitel 3.5). McCormick et al. (2001) weisen darauf hin, dass der Injektor durch die konstante Volumeneinspritzung bei Kraftstoffen mit höherer Dichte mehr Masse in den Brennraum einbringt. Dies wird von den Autoren zur Erklärung der höheren  $\text{NO}_x$ -Emission von Biodieseln wegen des geringeren Heizwerts gegenüber DK zwar ausgeschlossen, es kann jedoch eine Erklärung für höhere PAK-Emissionen darstellen. Eine Erhöhung der Dichte hat eine Verschlechterung des Zerstäubungsverhaltens zur Folge (Ejim et al., 2007), woraus für hohe Anteile kurzkettiger Moleküle eine Verbesserung des Zerstäubungsverhaltens abzuleiten ist.

Die Korrelation zwischen PAK, TEF und Mutagenität (Tabelle 8-2) war in dieser Messreihe geringer als im Fall der Pflanzenölmessreihen (vgl. Kapitel 8.1.4) und wies durch die deutlich besseren Werte für die Gesamtproben erneut auf unterschiedliche Verteilungen in Partikulat und Kondensat bei beiden Probenahmen hin. In Übereinstimmung mit He et al. (2010) lagen die resultierenden TEF-Summenwerte der bestimmten EPA-PAK für Biodiesel unter dem DK-Wert.

Tabelle 8-2: Bestimmtheitsmaße für die Abhängigkeit PAK- bzw. TEF von der Mutagenität

R <sup>2</sup>	PAK Partikulat (n = 4)	PAK Kondensat (n = 4)	PAK Gesamt (n = 4)	TEF Partikulat (n = 4)	TEF Kondensat (n = 4)	TEF Gesamt (n = 4)
TA98 + S9	0,015	0,346	0,841	0,471	0,271	0,567
TA98 - S9	0,455	0,147	0,769	0,844	0,059	0,969

## 8.9 Blends aus Petrodieselmotortreibstoff und verschiedenen FSME

### 8.9.1 Blends aus DK und PME

Drei Blendabstufungen (Volumenprozent) bis PME30 wurden gemischt und das Emissionsverhalten mit DK und Palmölmethylester verglichen. Die Leistung ergab nach Abbildung 8-62 den erwarteten linearen Leistungsabfall mit steigendem PME-Gehalt, wobei die Leistungsminderung bis PME30 mit 0,7 kW ermittelt wurde. Der Unterschied zwischen PME und DK betrug hinsichtlich der mittleren Leistung 2,6 kW.

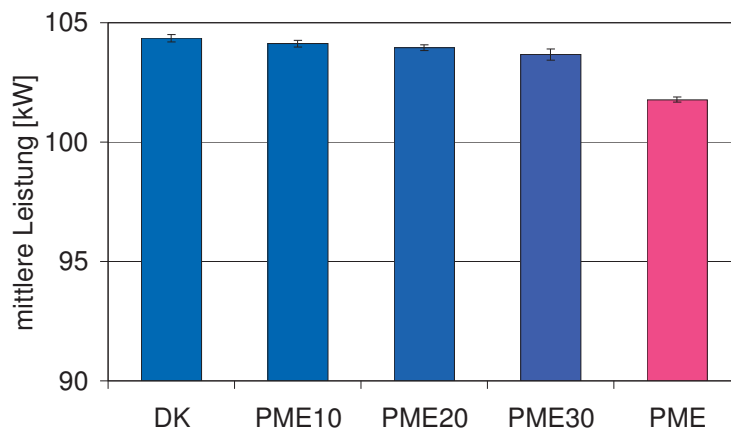


Abbildung 8-62: Mittlere Leistung von PME-Blends, PME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

#### 8.9.1.1 Limitierte Emissionen

Die Emissionen der limitierten Abgaskomponenten zeigt Abbildung 8-63. Die Stickoxidemissionen ergaben einen nichtlinearen Anstieg mit steigendem PME-Anteil. Während der Einsatz von PME und des PME10-Blends die Stickoxidemissionen über den Grenzwert von 5 g/kWh steigen ließ, lagen die Werte für die Blends PME20 und PME30 knapp darunter. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen können mit steigendem PME-Gehalt abnehmen (Lin et al., 2006b). Die PM-, CO- sowie HC-Emissionen sanken dagegen mit steigendem PME-Anteil durchgängig. Dabei wurden die DK-Werte bei Verwendung von PME jeweils nahezu hal-

biert. Die gleiche Tendenz, jedoch mit einer deutlich geringeren Reduzierung der Emissionen wird von Bakeas et al. (2011a) mit einem Euro-4-PKW berichtet. Eine Erklärung hierzu liefern Graboski et al. (2003), wonach mit steigendem Sauerstoffgehalt in Blends mit sinkenden PM-Emissionen zu rechnen ist. Lin et al. (2006a) fanden dagegen steigende PM-Emissionen ab PME10, die sie mit der steigenden organisch löslichen Fraktion erklärten.

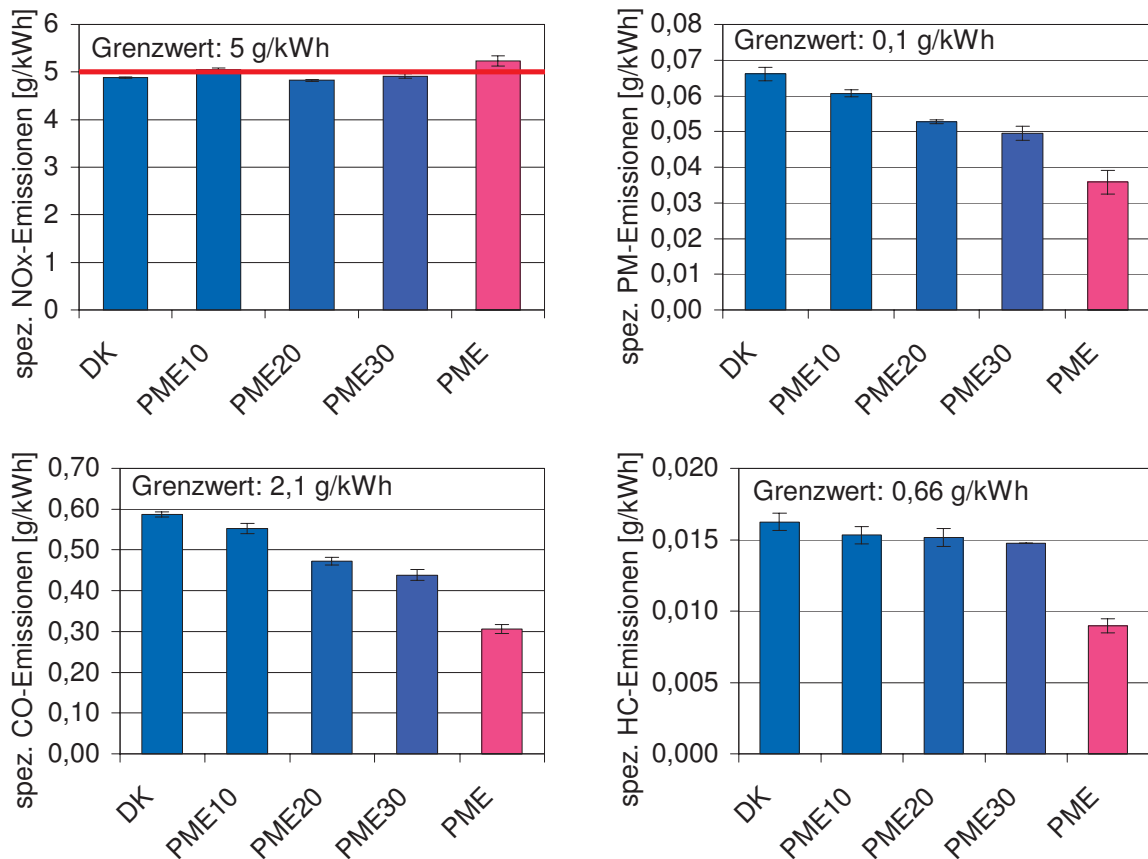


Abbildung 8-63: Emissionen limitierter Komponenten von PME-Blends, PME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.9.1.2 PAK

Die Ergebnisse der PAK-Emissionen nach Extraktion der Partikulatproben zeigt Abbildung 8-64. Es wurde tendenziell eine Abnahme der PAK-Emissionen mit steigendem PME-Gehalt erhalten. Zum Teil lagen die Werte für PME10 und PME20 auf ähnlichem Niveau mit DK. Die Emissionen von PME30 waren gegenüber DK für die meisten PAK verringert. In Übereinstimmung mit Kapitel 8.8.2 wurden die PAK-Emissionen mit reinem PME gegenüber DK deutlich unterschritten.



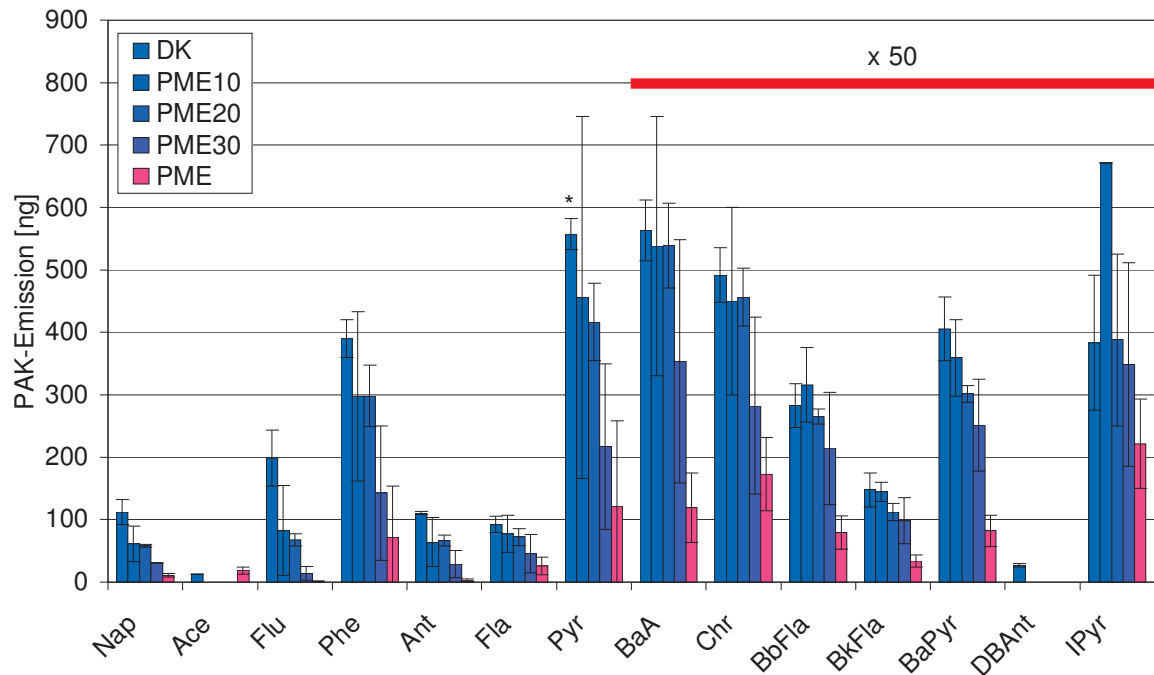


Abbildung 8-64: PAK-Emissionen von PME-Blends, PME sowie DK (Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (alle)

Die PAK-Emissionen im Kondensat sind in Abbildung 8-65 aufgeführt. Sie lagen im Retentionszeitbereich von Nap bis Chr über den Emissionen der Partikulatfraktion, im für die Bewertung der mutagenen Wirkung bedeutsameren Restbereich jedoch signifikant darunter, wobei mit Ausnahme von geringen Massen bei Betrieb mit PME keine PAK-Emissionen detektiert wurden.

Bestimmend zeigten sich für die Kraftstoffe mit DK-Anteil die Naphthalin-, Fluoren- und Pyren-Emissionen, bei PME dominierten Naphthalin und Phenanthren. Für die Blends wurden in der Kondensatphase für einige Drei- und Vierring-PAK höhere PAK-Emissionen nachgewiesen als für DK. Da sich die Emissionen der Blends weder untereinander noch von DK deutlich unterschieden, war eine Tendenz wie im Fall der Partikulatproben nicht zu erkennen.

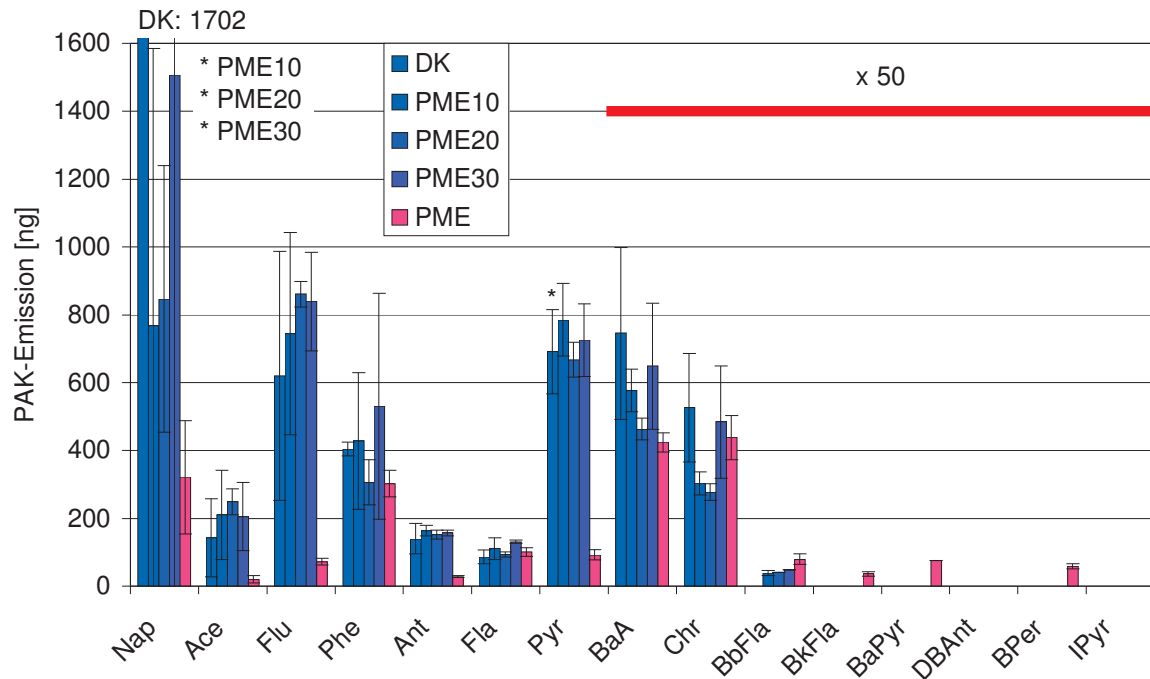


Abbildung 8-65: PAK-Emissionen von PME-Blends, PME sowie DK (Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (DK, PME20, PME30),  $n = 4$  (PME10),  $n = 5$  (PME)

In der Summe aus Partikulat und Kondensat ergab sich insbesondere durch die hohen Nap-Werte bei PME30 keine lineare Abnahme mit steigendem PME-Gehalt. Für PME war die Abnahme der PAK-Emission um 90 % gegenüber DK dagegen eindeutig. Lin et al. (2006a) berichten aus Messungen an einem Dieselmotor sogar von einer Abnahme von 99 %. Untersuchungen an mehreren NFZ-Motoren durch Lin et al. (2006b) zeigten die Reihenfolge  $DK > PME20 > PME$  mit einer Abnahme von 90 %. Nachfolgende Untersuchungen von Lin et al. (2008) an einem Dieselmotor im Stationärbetrieb bei 75 % Last zeigten eine lineare Abnahme der PAK-Emissionen im Bereich bis PME30. Wurden die PAK-Massen jedoch auf die Partikelmasse bezogen, stiegen die Werte bis PME10 an, um dann bei PME20 unter den DK-Wert zu sinken. Eine deutliche Abnahme der PAK-Emission mit steigendem PME-Gehalt berichten auch Karavalakis et al. (2009) und Bakeas et al. (2011a) nach Untersuchungen an einem Euro-2-PKW bzw. an einem Euro-4-PKW, jeweils in verschiedenen Testzyklen.

### 8.9.1.3 Mutagenität

Die Mutationen der Teststämme TA98 und TA100 mit und ohne metabolische Aktivierung zeigt Abbildung 8-66.

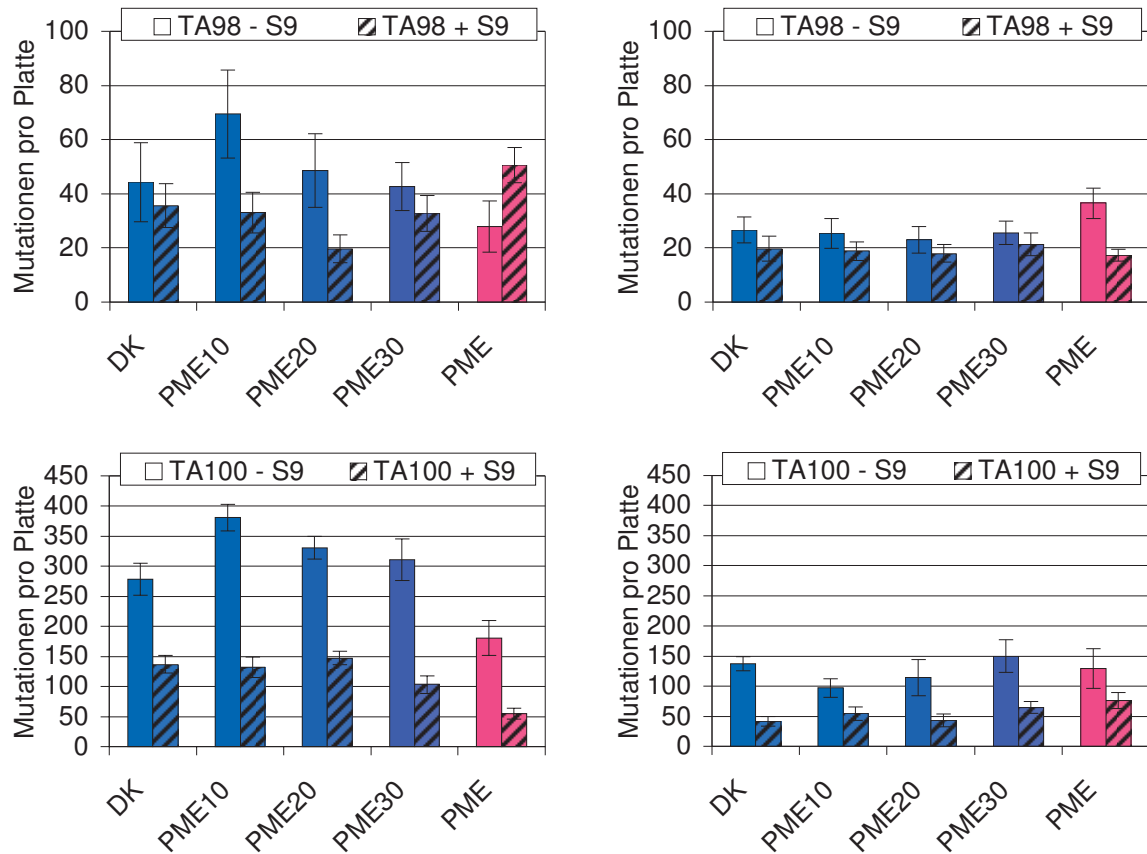


Abbildung 8-66: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) bei PME-Blends, PME sowie DK bei den Teststämmen TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

Beim Partikulat wurden für den Stamm TA98 die meisten Mutationen pro Platte bei PME10 erhalten (- S9). Mit weiter zunehmendem PME-Gehalt sank die Zahl der Mutationen, während die Anzahl bei Betrachtung der Mutationen mit metabolischer Aktivierung (+ S9) ihr Minimum bei PME20 erreichte und mit weiter ansteigendem PME-Gehalt über den Wert von DK stieg. Für den Teststamm TA100 wurde ebenfalls ein Maximum für PME10 erhalten (- S9). Für PME ergaben sich die geringsten Mutationen für - S9 und + S9. Blends im Bereich von 10 % bis 30 % FSME-Anteil können damit zu einer leichten Erhöhung der Mutagenität der Partikelextrakte führen.

Die Aufarbeitungen der Kondensatphase ergaben geringere Mutationen als die der Partikulatphase. Dabei zeigten die Werte für den Teststamm TA98 nur für PME einen geringen Unterschied (Erhöhung) im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen. Beim Teststamm TA100 wurden für PME30 bzw. PME die höchsten Zahlen von Mutationen ermittelt. Diese Unterschiede waren aber nicht signifikant. Damit war weder aus der Bestimmung der Mu-

tagenität noch der PAK hinsichtlich einer Auswirkung von Kondensaten der PME-Blends eine eindeutige Aussage abzuleiten.

### 8.9.2 Blends aus DK und SME

Analog zu den PME-Blends wurden mit SME drei Abstufungen bis SME30 (Volumenprozent) gemischt und hinsichtlich des Emissionsverhaltens mit DK und Sojaölmethylester verglichen. Die Leistungsmessung ergab nach Abbildung 8-67 eine Abnahme der mittleren Leistung mit steigendem SME-Gehalt, wobei die Verringerung der mittleren Leistung von DK bis SME30 mit 0,6 kW und im Vergleich DK zu SME mit 1,9 kW geringer ausfiel als bei Betrieb mit dem entsprechenden PME-Kraftstoff (vgl. Abbildung 8-62).

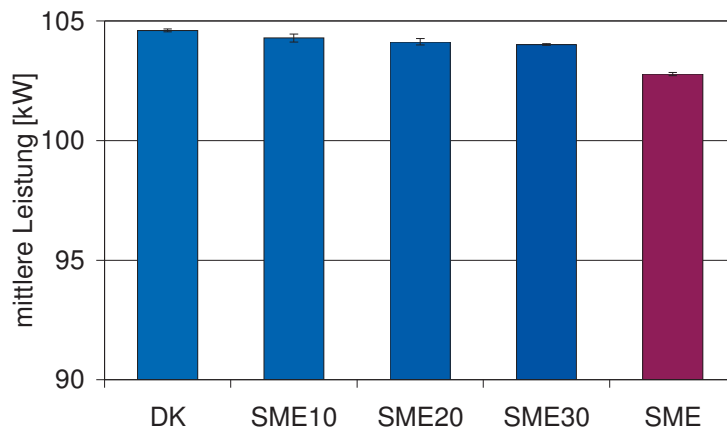


Abbildung 8-67: Mittlere Leistung von SME-Blends, SME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

#### 8.9.2.1 Limitierte Emissionen

Abbildung 8-68 zeigt die limitierten Emissionen aus Betrieb mit den SME-Blends sowie der Reinkraftstoffe. Die Stickoxidemissionen erhöhten sich mit steigendem SME-Gehalt, im Unterschied zu den PME-Blends (Abbildung 8-63) blieben alle SME-Blends jedoch unterhalb des Grenzwertes von 5 g/kWh. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Ausgangswert von DK in der PME-Messreihe 0,14 g/kWh höher lag. Der Gehalt von bis zu 30 % SME hatte unter den gewählten Motorbedingungen keinen bedeutenden Einfluss auf die Stickoxidemissionen, während bei Betrieb mit SME der Grenzwert um fast 1 g/kWh überschritten wurde.

Blends aus 20 % Biodiesel auf der Basis von Sojaöl stehen in einigen Bundesstaaten der USA immer wieder in der Kritik, da sie geringfügig erhöhte NO<sub>x</sub>-Emissionen gegenüber DK verursachen. Der in dieser Messreihe für B20 beobachtete Anstieg um 1,5 % liegt im ermittelten Bereich von McCormick et al. (2006), die aus eigenen Messungen an acht

NFZ-Motoren und einer Literaturstudie einen Bereich von  $0,9 \% \pm 1,5 \%$  angeben. Eine Studie der EPA (2002b) geht dagegen von  $2 \%$  aus, für die McCormick et al. (2006) jedoch die einseitige Berücksichtigung eines bestimmten Motortyps bemängeln.

Die Messreihen mit PME (Kapitel 8.9.1.1) und RME (auf die in Kapitel 8.9.3.1 eingegangen wird) zeigten eine jeweils um  $1 \%$  verringerte  $\text{NO}_x$ -Emission für den  $20\%$ -Blend im Vergleich zu DK. Bei B20-Messungen in einem späteren Zeitraum der Arbeit wurde dagegen eine deutlich erhöhte  $\text{NO}_x$ -Emission festgestellt (Kapitel 8.13.1), die sogar oberhalb des Euro-III-Grenzwertes lag (Kapitel 8.14.1). Umbauten am Prüfstand sowie andere Basiskraftstoffe und Messbedingungen (z.B. Außentemperatur) können für diese unterschiedlichen Ergebnisse verantwortlich sein.

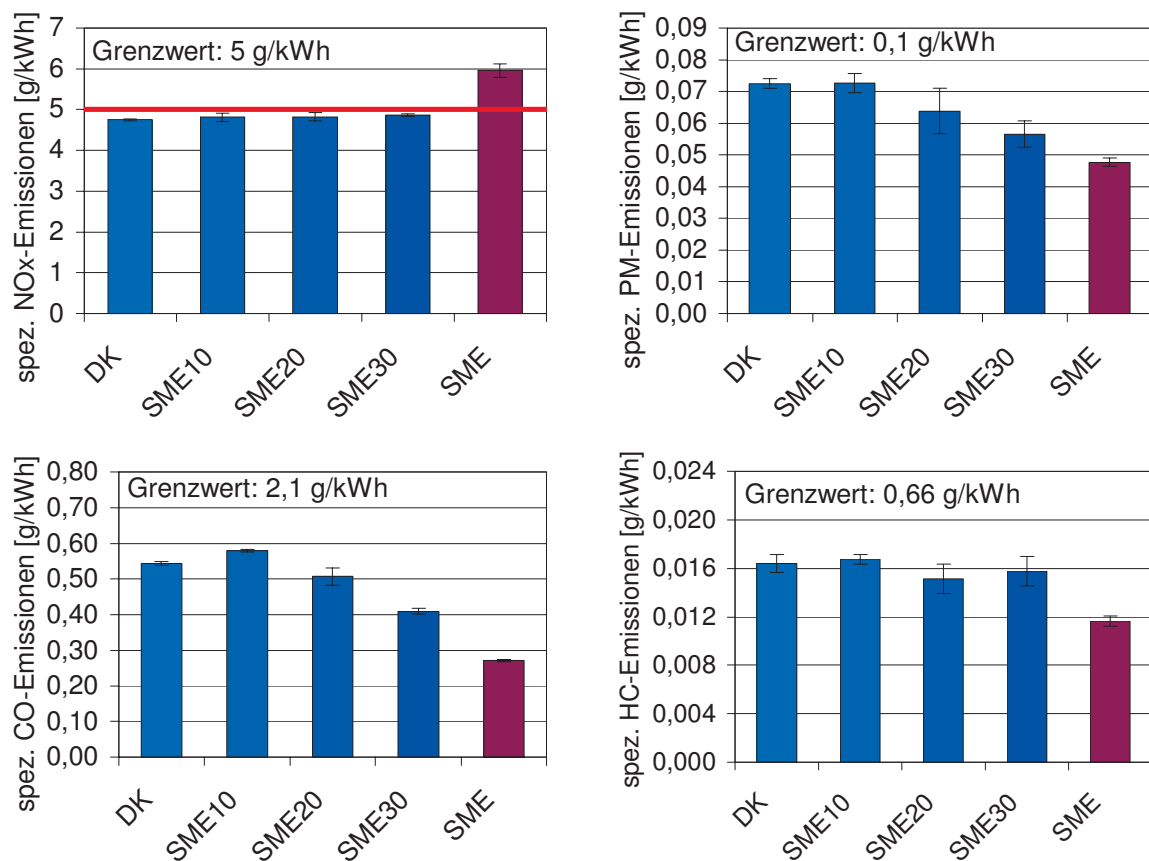


Abbildung 8-68: Emissionen limitierter Komponenten von SME-Blends, SME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Die Partikelmasseemissionen blieben für alle Kraftstoffe deutlich unterhalb des Grenzwertes von  $0,1 \text{ g/kWh}$ . Eine signifikante Verringerung im Vergleich zu DK wurde mit SME30 sowie SME erhalten. Die PM-Emissionen sanken prozentual gegenüber DK bei SME in geringerem Maß als für PME (Abbildung 8-63). Die Mittelwerte für die PM-, CO- sowie HC-Emissionen ergaben Maxima jeweils für SME10. Es wurde für diese Parameter wie

bereits in Kapitel 8.8.1 eine deutliche Verringerung der Emissionen bei Betrieb mit SME festgestellt.

### 8.9.2.2 PAK

Die PAK-Emissionen für das Partikulat sind in Abbildung 8-69 dargestellt. Das Diagramm zeigt eine deutliche Abnahme der Emissionen mit steigendem SME-Anteil, wenn auch nicht für alle Einzel-PAK. So lagen die SME-Werte für Chr, BbFla und BkFla oberhalb des SME10-Wertes, für Ace und IPyr ergaben sich Emissionen oberhalb des DK-Wertes. Geringe Mengen DBAnt wurden ebenfalls nur in den SME-Partikulatproben detektiert. Solche zum Teil nichtlinearen Zusammenhänge berichten auch Karavalakis et al. (2010d). Im Gegensatz zu den PME-Blends (Abbildung 8-64) wurde für SME bereits durch eine zehnjährige Beimischung eine deutliche Abnahme der PAK-Emissionen ermittelt.

Für SME30 konnte wegen Störungen am Serienextraktor kein Wert ermittelt werden. Eine Nachmessung hätte auf der Grundlage vergleichender Messungen eine nochmalige Bestimmung der PAK-Emission aller Kraftstoffe bedeutet und war im Rahmen des Projekts nicht möglich.

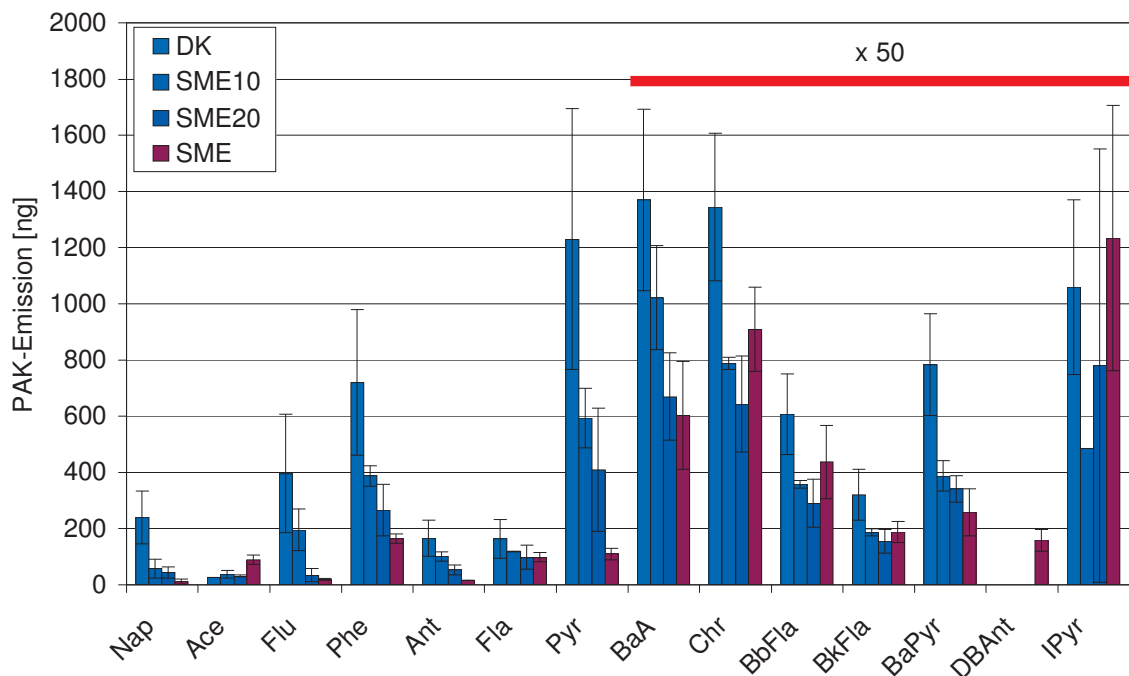


Abbildung 8-69: PAK-Emissionen von SME-Blends, SME sowie DK (Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test).  $n = 3$  (alle)

Für die Kondensatproben (Abbildung 8-70) ergaben sich andere Verläufe. Für Ace, Flu und Pyr stiegen die Emissionen bei SME10 an und sanken mit höherem SME-Gehalt. Für Phe, Ant, Fla, BaA und Chr waren die Tendenzen mit steigendem SME-Gehalt nicht eindeutig zu ermitteln. Für Nap wurde kein Wert angegeben, da das Signal bei den Messungen der Blends das Detektorlimit überschritt. Zwischen DK (5407 ng) und PME (36 ng) bestanden für diesen Analyten deutliche Unterschiede. Im Bereich der 5- bis 6-Ring-PAK waren geringe Mengen zu verzeichnen, wobei wie im Fall der PME-Blendreihe (Abbildung 8-65) meist nur für den reinen FSME-Kraftstoff PAK in diesem Bereich detektiert wurden.

Bei der Verwendung von SME50 an einem Dieselgenerator fanden Chai et al. (2007) eine Verringerung der PAK-Emission von über 50 % gegenüber DK. Für eluierte PAK ab BaA gaben die Autoren jedoch keine Werte an.

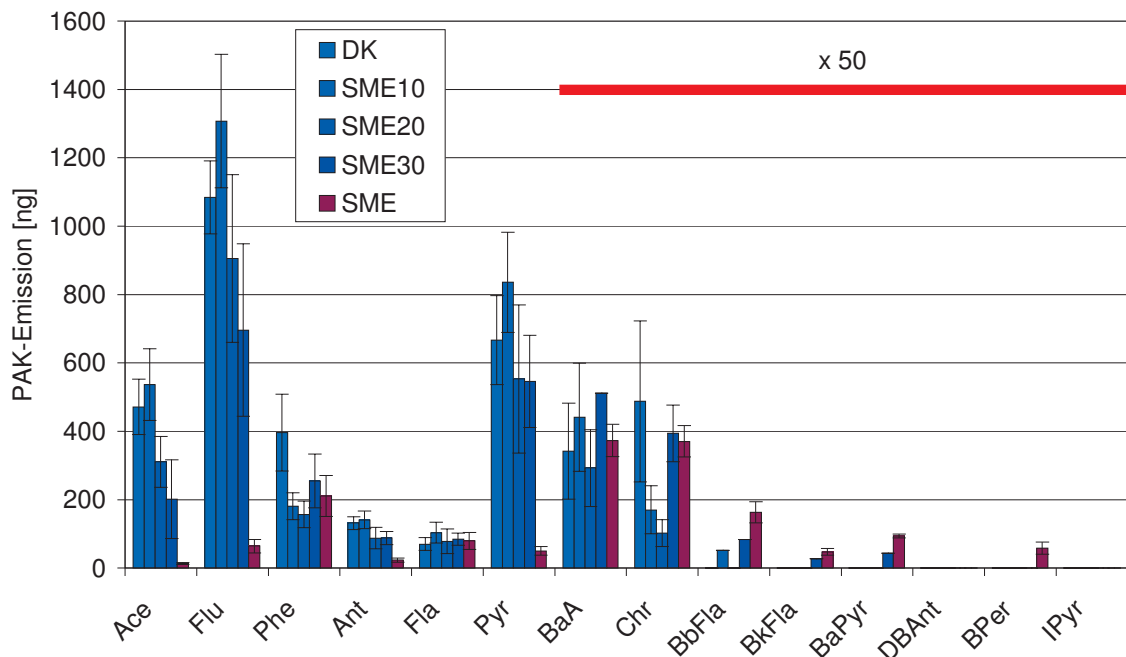


Abbildung 8-70: PAK-Emissionen von SME-Blends, SME sowie DK (Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test).  $n = 3$  (alle)

### 8.9.2.3 Mutagenität

In Abbildung 8-71 sind die Ergebnisse der Teststämme TA98 sowie TA100 für Partikulat und Kondensat zusammengefasst. Mit Ausnahme der Werte TA100 + S9 im Partikulat waren jeweils für SME die höchsten Mutationen pro Platte festzustellen. Die Mutationsergebnisse folgten der Tendenz einer höheren Mutationsrate mit steigendem SME-Gehalt in ei-

nigen Fällen in linearem Zusammenhang, in den meisten Fällen waren die Effekte jedoch nichtlinear. So ergab sich im Partikulat für beide Teststämme mit und ohne metabolische Aktivierung ein Maximum bei SME20, wobei diese Werte mit der oben genannten Ausnahme noch von SME übertroffen wurden. Bei TA100 im Kondensat wurde dagegen ein linearer Zusammenhang beobachtet.

Damit waren aus den Untersuchungen der SME-Messreihe eindeutiger Tendenzen abzuleiten als aus der entsprechenden PME-Reihe (Abbildung 8-66).

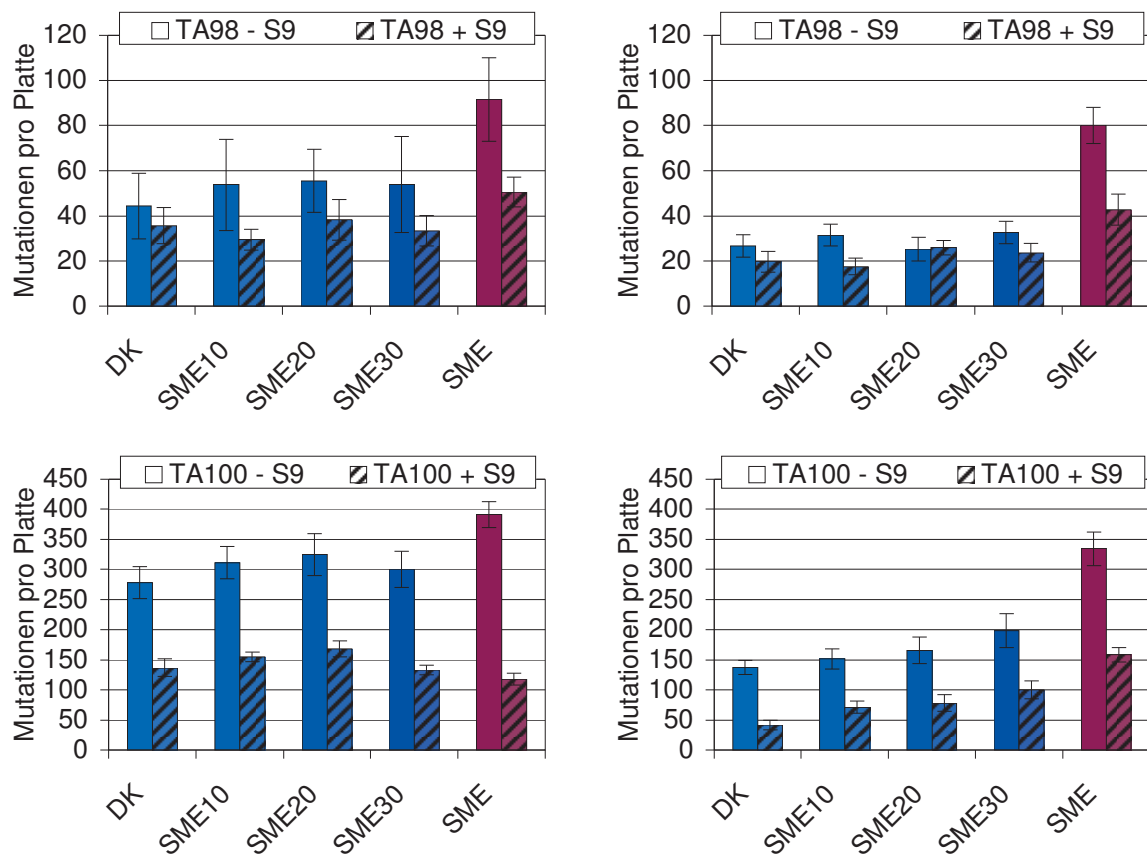


Abbildung 8-71: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) bei SME-Blends, SME sowie DK bei den Teststämmen TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

### 8.9.3 Blends aus DK und RME

Die Blendreihe mit RME wurde ebenso wie die Reihen von PME und SME in Volumenprozent angesetzt. Hierfür kam der Referenzkraftstoff DK Halt zum Einsatz, DK ELF diente zum direkten Vergleich der beiden Referenzkraftstoffe. Die Emissionsmessungen erfolgten am MAN-Motor D0836 LFL 51 im ESC- und ETC-Test. Für die Leistung (Abbildung



8-72) ergab sich wie in den Kapiteln 8.9.1 und 8.9.2 mit steigendem FSME-Anteil eine Abnahme. Im Vergleich von DK Halt zu RME lag diese unter 5 %, während sich DK Halt und DK ELF nicht unterschieden.

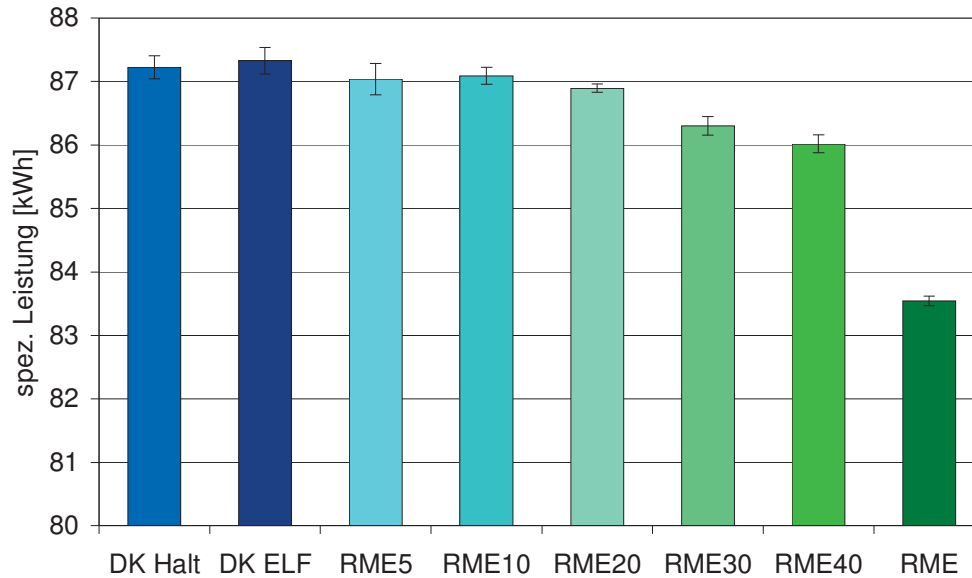


Abbildung 8-72: Spezifische Leistung von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836 LFL 51, ESC-Test)

### 8.9.3.1 Limitierte Emissionen

Die Auswertung der limitierten Abgasparameter wurde nur für die Messungen im ESC-Test durchgeführt. Eine Berechnung der analogen Werte im ETC-Test war nicht möglich, da ein Vollstromverdünnungstunnel oder ein gleichwertiges System (z.B. AVL Smart-sampler) nicht zur Verfügung standen (Munack et al., 2007).

Die Stickoxidemissionen im ESC-Test lagen für alle getesteten Kraftstoffe unterhalb der Euro-IV-Norm von 3,5 g/kWh (Abbildung 8-73). Signifikante Unterschiede zu den Referenzkraftstoffen ergaben sich ab RME30, wobei sich DK Halt und DK ELF nicht unterschieden.

Der Anstieg der Emissionen mit Erhöhung des RME-Anteils verlief nichtlinear; der geringste Mittelwert wurde für RME10 erhalten. Erst ab RME20 erfolgte der zu erwartende lineare Anstieg. Vom gleichen Verhalten berichten auch Hasegawa et al. (2007) bei der Untersuchung verschiedener Testzyklen. Für RME30 wiesen Yoshida et al. (2008) an einem PKW im Vergleich zu DK neben verringerten Emissionen für HC, CO und PM gleiche NO<sub>x</sub>-Emissionen nach, während Kawano et al. (2008) mit prinzipiell gleichem Aufbau

(PKW-Motor mit AGR und Abgasnachbehandlung) eine lineare Zunahme mit steigendem RME-Anteil erhielten.

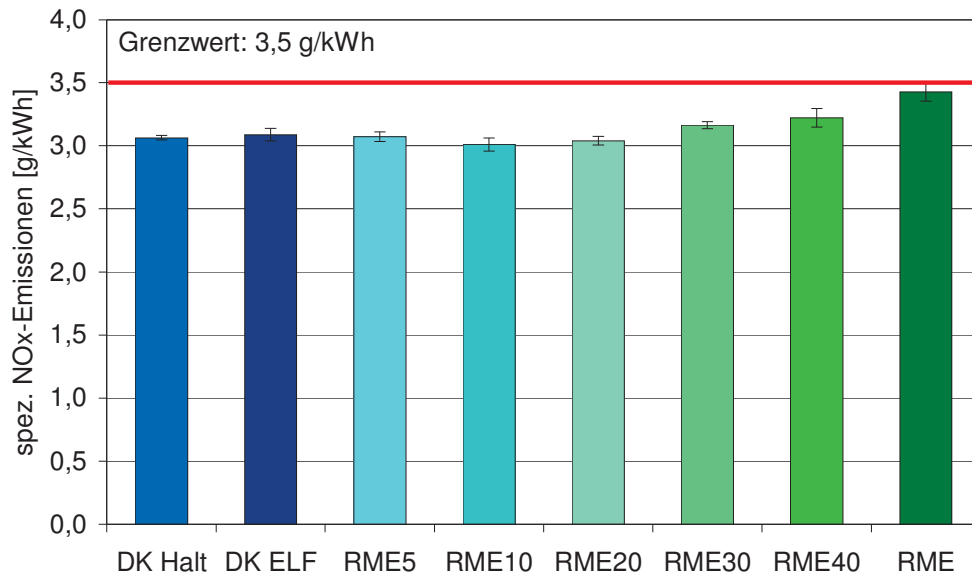


Abbildung 8-73: Spezifische Stickoxidemissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836 LFL 51, ESC-Test)

Die Partikelmasse (Abbildung 8-74) wurde im Verlauf des ESC-Tests aus dem verdünnten Abgas gewonnen. Bei den relativ geringen Emissionen des Euro IV-Motors zeigte sich eine unzureichende Verdünnungsluftaufbereitung (Schröder, 2007). Besonders bei den Kraftstoffen RME, DK, RME40 und RME30 ergaben sich stark erhöhte Emissionsmassenströme, so dass der Grenzwert für den ESC-Test von 0,02 g/kWh zum Teil deutlich überschritten wurde. Diese Ergebnisse könnten durch Bauarbeiten am Nachbargebäude verursacht worden sein. Eine Wiederholungsmessung bei RME ergab abweichende Werte, so dass die in Abbildung 8-74 dargestellten Ergebnisse für die genannten Kraftstoffe Höchstwerte darstellen. Damit war aus den Partikelmasseemissionen dieser Messreihe kein Vorteil oder Nachteil für einzelne Kraftstoffe abzuleiten (Schröder, 2007). PM-Emissionen mit einem Minimum um RME20, einer Erhöhung mit steigendem RME-Anteil und höheren Werten für RME als für DK werden jedoch auch von Kawano et al. (2008) berichtet.

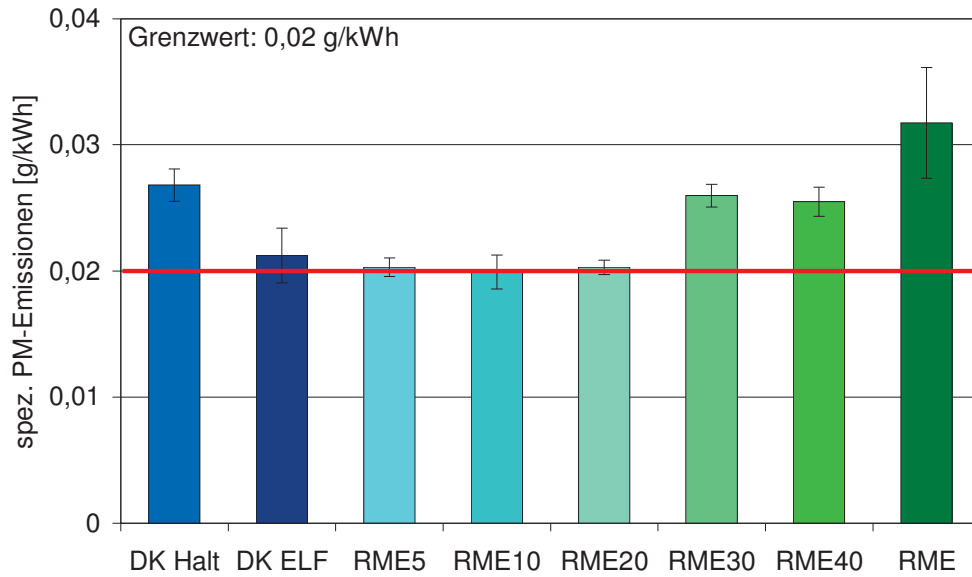


Abbildung 8-74: Spezifische PM-Emissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836 LFL 51, ESC-Test)

In Abbildung 8-75 sind die Kohlenmonoxidemissionen im Verlauf des ESC-Tests aufgetragen. Nur im Leerlauf bei niedrigen Abgastemperaturen ergaben sich messbare CO-Konzentrationen, die zur Berechnung beitrugen (Schröder, 2007). Somit lieferten alle Kraftstoffe sehr geringe CO-Emissionen, die etwa hundertfach unter dem Grenzwert von Euro IV lagen.

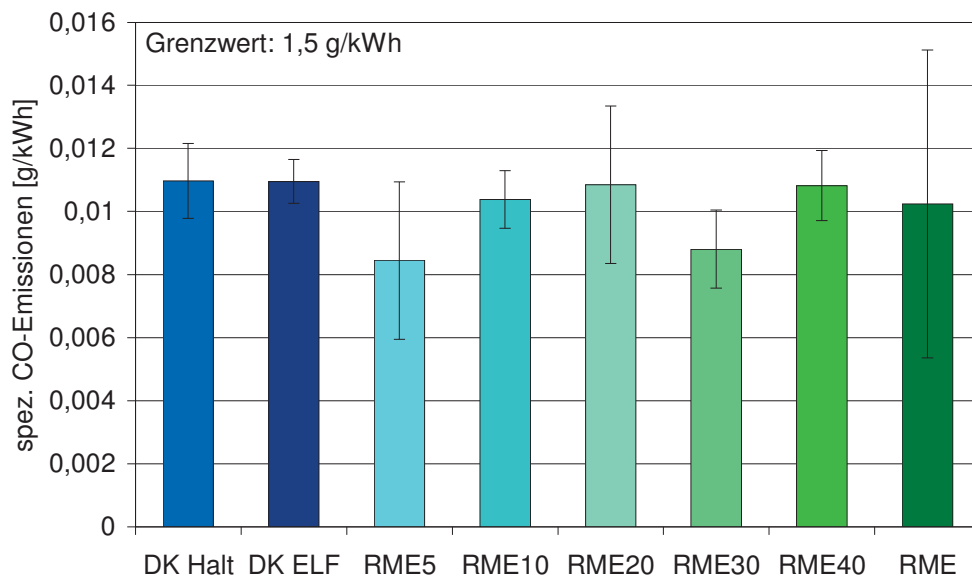


Abbildung 8-75: Spezifische CO-Emissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836 LFL 51, ESC-Test)

Eine etwa hundertfache Unterschreitung des Grenzwertes wurde auch für die HC-Emissionen erhalten (Abbildung 8-76). Die Emissionen nahmen mit steigendem RME-Gehalt in linearem Zusammenhang ab, für RME auf 10 % der Werte der fossilen Referenzkraftstoffe. Je nach Testart kann es zu einer nichtlinearen Abnahme der HC-Emissionen bzw. den höchsten CO-Werten durch RME-Betrieb kommen (Hasegawa et al., 2007).

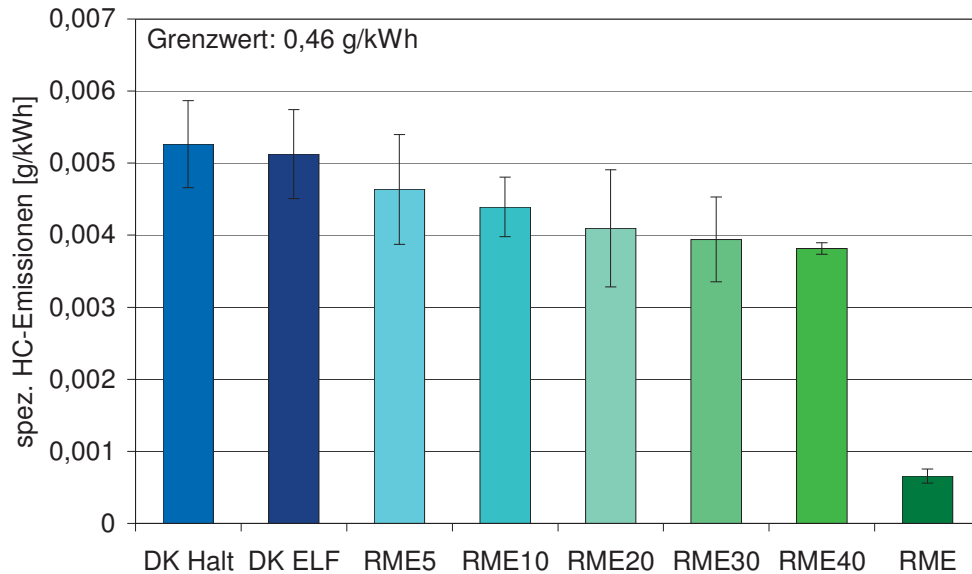


Abbildung 8-76: Spezifische HC-Emissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836 LFL 51, ESC-Test)

### 8.9.3.2 PAK

Die PAK-Messungen mussten aus Projektgründen in zwei Teilen erfolgen und wurden im ETC-Test durchgeführt. Da die der zweiten Messreihe zugrunde liegende Kalibrierreihe relativ große Werte für die untere Bestimmungsgrenze vorgab, konnten nur die PAK im Retentionszeitbereich Flu bis Pyr diskutiert werden (Abbildung 8-77). Angegeben sind die Werte ohne Berücksichtigung der internen Standardisierung.

Aus den Ergebnissen waren zwischen den Blendkraftstoffen keine eindeutigen Unterschiede abzuleiten. Maxima ergaben sich bei RME10 (Flu), RME20 (Phe, Ant) oder bei RME40 (Fla, Pyr). Auf die fehlende Signifikanz der PAK-Emissionen von DK und RME20 weisen auch Turrio-Baldassarri et al. (2004) nach Messungen im 13-Stufen-Test ECE R49 hin. Eine Bearbeitung von Kondensatproben wurde in dieser Messreihe nicht durchgeführt.

Macor et al. (2011) verglichen die Emissionen von B30 aus RME und DK beim Betrieb zweier PKW in verschiedenen europäischen Fahrzyklen. Während sich eine deutlich Erhö-

lung der Emissionen von Substanzen mit 3-4 Ringen ergab, wurde für Analyten mit 4-5 Ringen eine Verringerung erhalten. Damit muss es bei Betrieb mit RME-Blends nicht zwangsläufig zu einer (linearen) Abnahme der PAK-Emissionen mit steigendem RME-Gehalt kommen.

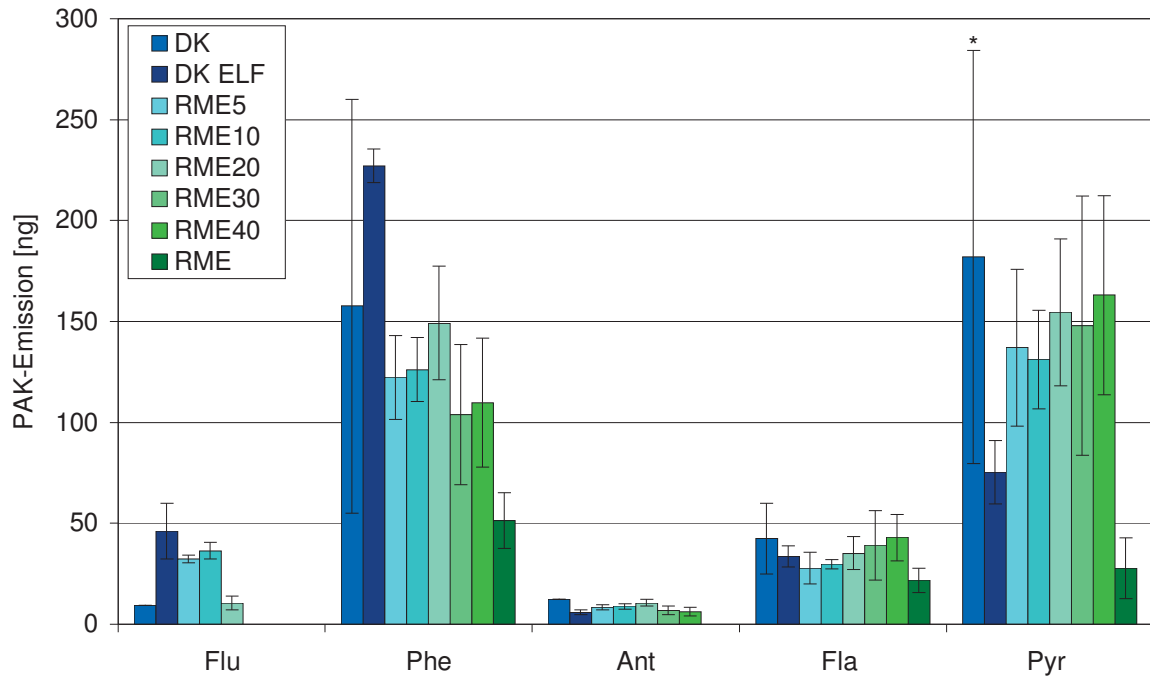


Abbildung 8-77: PAK-Emissionen von RME-Blends, RME sowie zweier DK (Partikulat, D0836 LFL 51, ETC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (DK, DK ELF, RME5, RME20, RME30, RME40, RME),  $n = 4$  (RME10)

### 8.9.3.3 Mutagenität

Eine Bestimmung der erbgutverändernden Wirkung wurde in dieser Messreihen nur für die Partikulatphase mit dem Stamm TA98 durchgeführt (Abbildung 8-78), wobei als Test wie bei den PAK-Messungen der ETC verwendet wurde. Es ergab sich ein nichtlinearer Effekt mit Maxima bei RME20 und RME mit gleicher Tendenz wie aus Messungen mit SME (Abbildung 8-71). Die Werte mit und ohne metabolische Aktivierung von RME20 waren gegenüber den DK-Kraftstoffen sowie RME5 und RME40 deutlich erhöht. Für RME10 als Blend-Kraftstoff mit einem mittelfristig angestrebten Biogenitätsanteil wurde, wie auch bei PME10 und SME10, gegenüber DK kein eindeutiger Anstieg des mutagenen Potenzials in den Stämmen TA98 und TA100 bestimmt.

Die niedrigsten Werte wurden bei Verwendung von DK ELF erhalten. Die für RME erhöhte Mutagenität könnte durch Bauarbeiten am Nachbargebäude verursacht worden sein. Bei

der Bestimmung der PM-Emissionen (siehe Abbildung 8-74) war eine sonst für RME nicht beobachtete stark erhöhte Partikelmasse gemessen worden.

Eine gegenüber DK (nicht signifikant) erhöhte Mutagenität eines B20-Blends aus RME wurde in Messungen von Turrio-Baldassarri et al. (2004) für TA98 und TA100 mit metabolischer Aktivierung beobachtet. Diese Ergebnisse galten für die Partikulat- und Gasphase im 13-Stufen-Test ECE R49 gleichermaßen. Die Messungen ohne metabolische Aktivierung zeigten dagegen eine Verringerung der mutagenen Wirkung in beiden Stämmen.

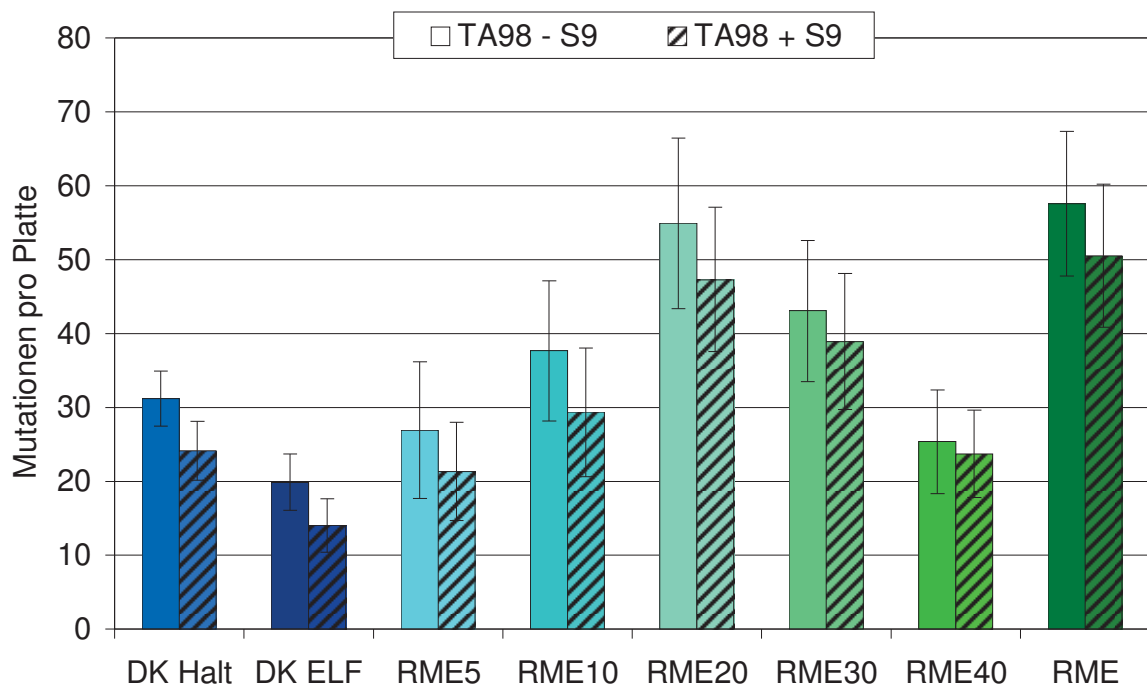


Abbildung 8-78: Mutagenität des Partikulats von RME-Blends, RME sowie zweier DK (D0836 LFL 51, ETC-Test). Bestimmungen der Kondensatproben sowie für den Stamm TA100 wurden im Rahmen dieser Messreihe nicht durchgeführt. Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 8.10 Roher/destillierter LME

Leinölmethylester (LME) besteht im Bereich C12 bis C24 aus einem Fettsäuremuster mit etwa 90 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen, darunter zu etwa 47 % aus Linolensäuremethylester (C18:3). Die Reaktivität mehrfach ungesättigter Fettsäureester liegt insbesondere auf *bis*-allylischen Positionen begründet, an denen ein oxidativer Angriff energetisch bevorzugt durch Spaltung einer C-H-Bindung erfolgt (Kapitel 3.5.2). LME eignet sich da-

her als Modellkraftstoff, um den Einfluss ungesättigter Verbindungen auf das dieselmotorische Verbrennungsverhalten zu charakterisieren.

Der in dieser Messreihe verwendete LME wurde in zwei verschiedenen Modifikationen untersucht, die von der Firma ASG hergestellt wurden. LME (roh) bezeichnet einen Kraftstoff, der direkt der Produktion entnommen wurde, während LME (dest) nach der Produktion destillativ aufgereinigt wurde. Wesentliche Unterschiede zwischen den beiden LME-Kraftstoffen ergaben sich nach der Destillation durch Verringerung der kinematischen Viskosität (3,378 vs. 3,898 mm<sup>2</sup>/s), des Schwefelgehalts (1,1 vs. 4,9 mg/kg), der Oxidationsstabilität (< 0,5 Stunden vs. 1,5 Stunden) sowie Entfernung von Produkten des Umesterungsprozesses (vgl. Tabelle A-4). Dies führte zu einer Erhöhung des Flammpunktes (186,5 vs. 162,5 °C). Die Iodzahl wurde für beide Kraftstoffe mit 175 g Iod/100 g angegeben und lag damit deutlich über dem Wert von RME (113 g Iod/100 g).

Hinsichtlich der Leistung (Abbildung 8-79) ergaben sich nur minimale Unterschiede sowohl der LME-Kraftstoffe untereinander als auch im Vergleich zu RME. Deutlich waren die Leistungsverluste gegenüber DK. Im Betriebspunkt 10 mit maximalem Drehmoment lagen die Einbußen der drei FSME-Kraftstoffe bei 6 kW.

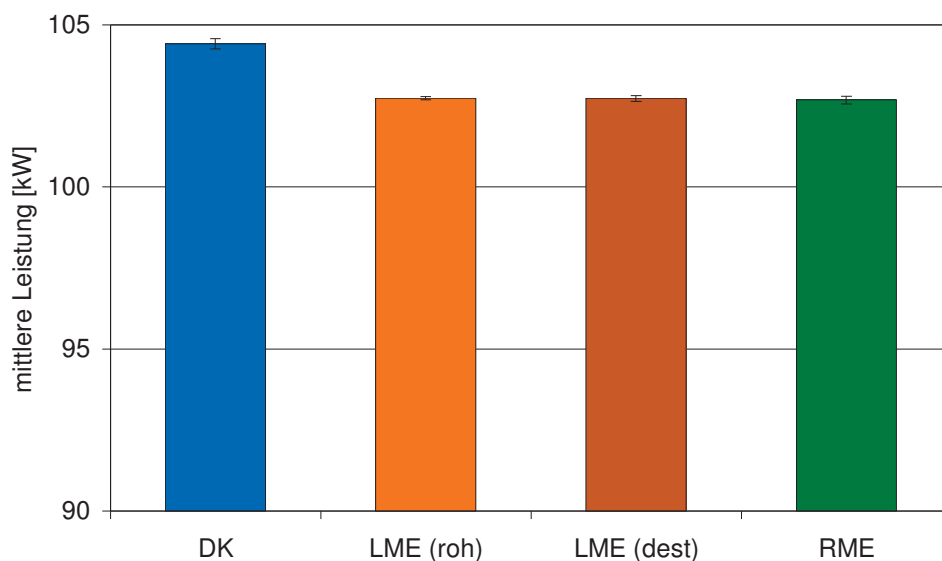


Abbildung 8-79: Mittlere Leistung von LME-Chargen, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.10.1 Limitierte Emissionen

Die limitierten Emissionen (Abbildung 8-80) zeigten mit Ausnahme der spezifischen HC-Emissionen eine Verschlechterung bei Einsatz der LME-Chargen im Vergleich zu RME. Der NO<sub>x</sub>-Grenzwert wurde nur durch DK eingehalten. Die anderen Grenzwerte wurden

dagegen von allen Kraftstoffen deutlich unterschritten. Bei den CO- und HC-Emissionen zeigten sich Vorteile für die FSME-Kraftstoffe, der DK-Wert wurde in etwa halbiert.

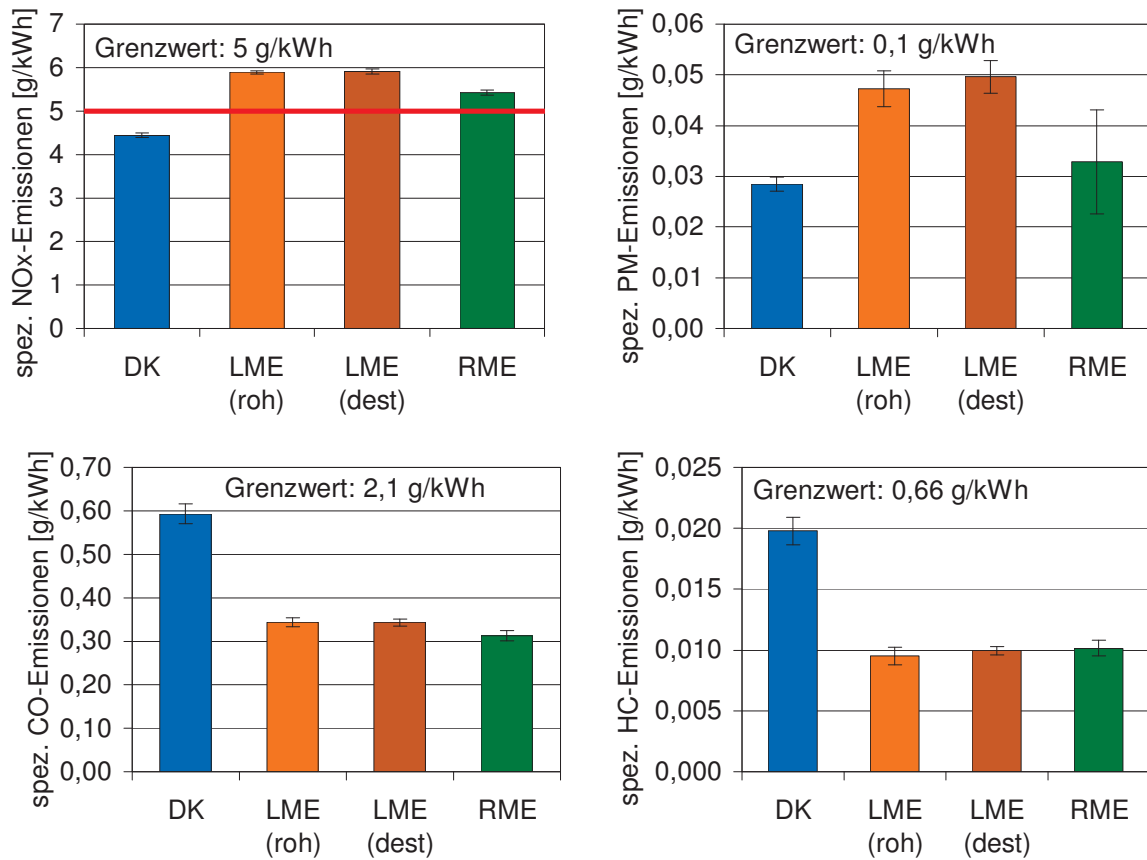


Abbildung 8-80: Emissionen limitierter Komponenten von LME-Chargen, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.10.2 PAK

Abbildung 8-81 stellt die PAK-Emissionen der Partikulatproben dar. Da es infolge einer Umstellung des Injektionsvolumens wahrscheinlich zu einer irrtümlichen, nicht bestimm- baren Mehrzugabe des internen Standards kam, erfolgte die Auswertung der Partikulatproben ohne Berücksichtigung der internen Standardisierung.

Für DK stachen die Hauptkomponenten Phe und Pyr heraus, während im Bereich ab BaA die Emissionen der LME-Chargen über denen aus Betrieb mit RME und meist auch mit DK lagen. Die Unterschiede zwischen LME (roh) und LME (dest) waren nicht eindeutig. Nicht angegeben sind die Werte für Nap bei DK und RME wegen Peaküberlagerungen. Die Kondensatproben (Abbildung 8-82) unter Berücksichtigung der internen Standardisierung zeigten hohe Nap- und Phe-Emissionen für die DK-Proben. Im Bereich ab BaA ergaben sich geringe PAK-Emissionen unterhalb von 20 ng. Ab BbFla wurden nur noch für die FSME-Kraftstoffe Emissionen nachgewiesen.



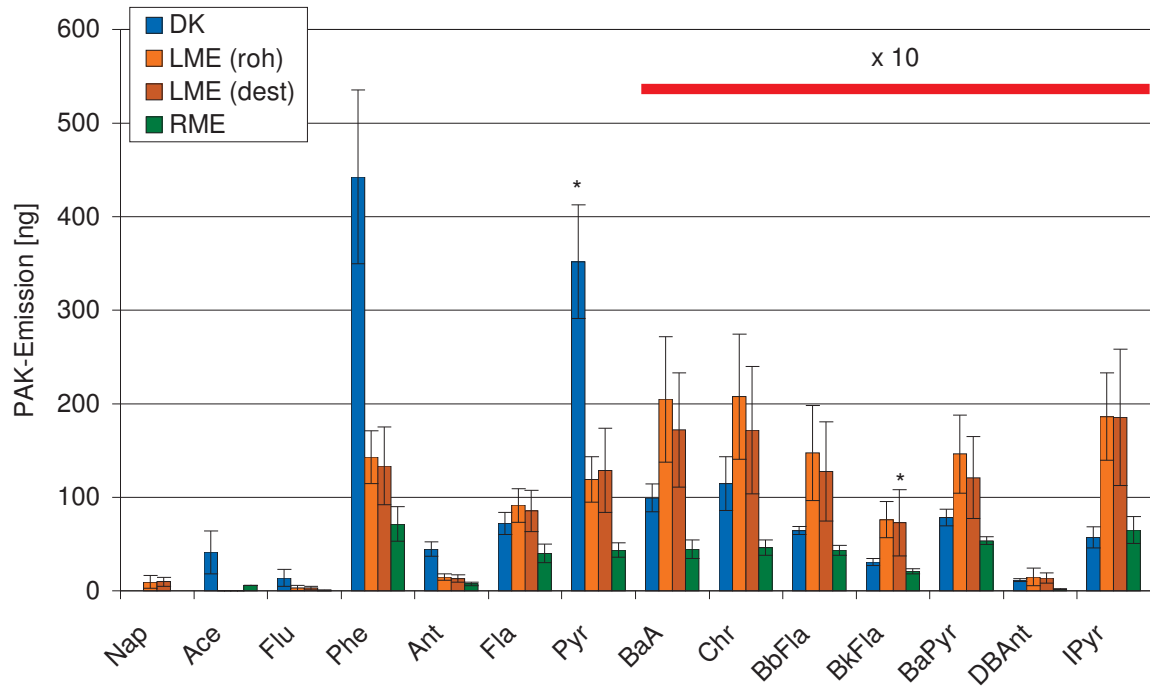


Abbildung 8-81: PAK-Emissionen von LME-Chargen, RME sowie DK (Partikulat, OM 906 LA, ESC). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 4$  (DK, RME),  $n = 5$  (LME (roh)),  $n = 6$  (LME (dest))

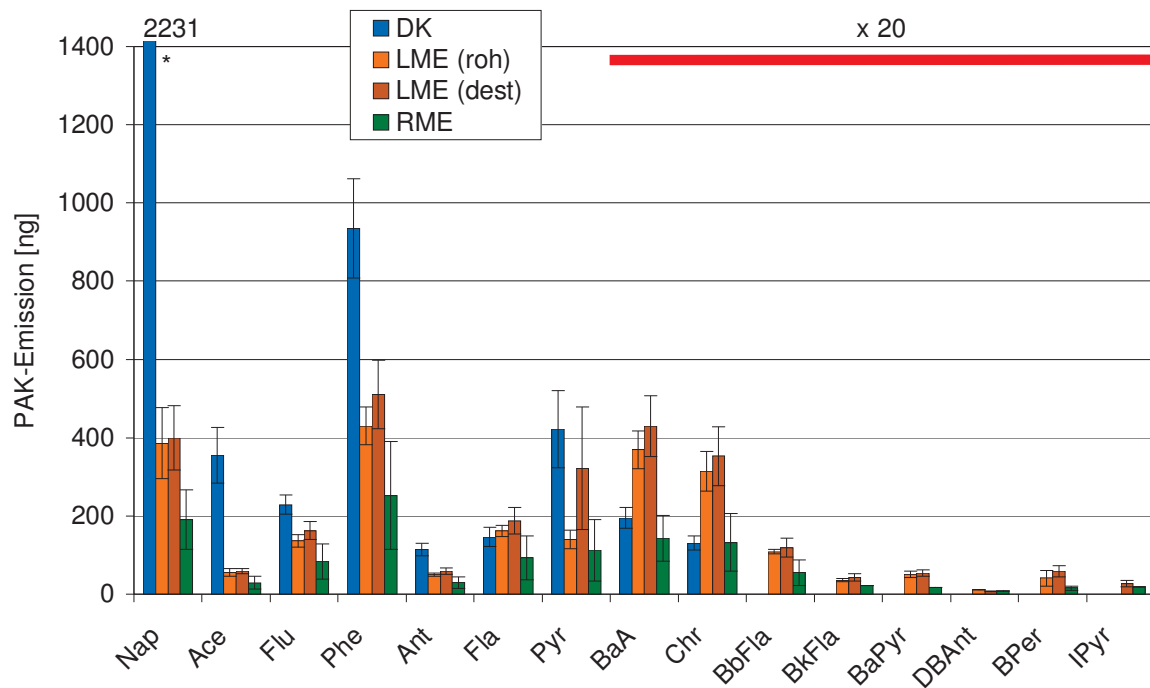


Abbildung 8-82: PAK-Emissionen von LME-Chargen, RME sowie DK (Kondensat, OM 906 LA, ESC). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (RME),  $n = 5$  (DK, LME (dest)),  $n = 6$  (LME (roh))

Die Werte der LME-Chargen ähnelten sich, wobei sich erneut keine signifikanten Unterschiede ergaben. Die Mittelwerte von LME (roh) waren in den Kondensatproben durchgängig niedriger als für LME (dest), so dass sich eine Umkehrung der Verhältnisse zu Abbildung 8-81 ergab. Insgesamt waren die Kondensatproben für den Retentionsbereich Nap bis Pyr hinsichtlich der detektierten Massen bedeutsamer, für den restlichen Bereich galt dies für die Partikulatproben.

Somit kann festgehalten werden, dass sich die beiden LME-Chargen nicht signifikant unterschieden. Für PAK wie BaPyr, die für eine Bewertung der erbgutverändernden Wirkung relevant sind, zeigten die LME-Chargen erhöhte Emissionen gegenüber RME sowie DK.

### 8.10.3 Mutagenität

Die Mutationen der Teststämme TA98 und TA100 im Testzyklus ESC mit und ohne metabolische Aktivierung zeigt Abbildung 8-83.

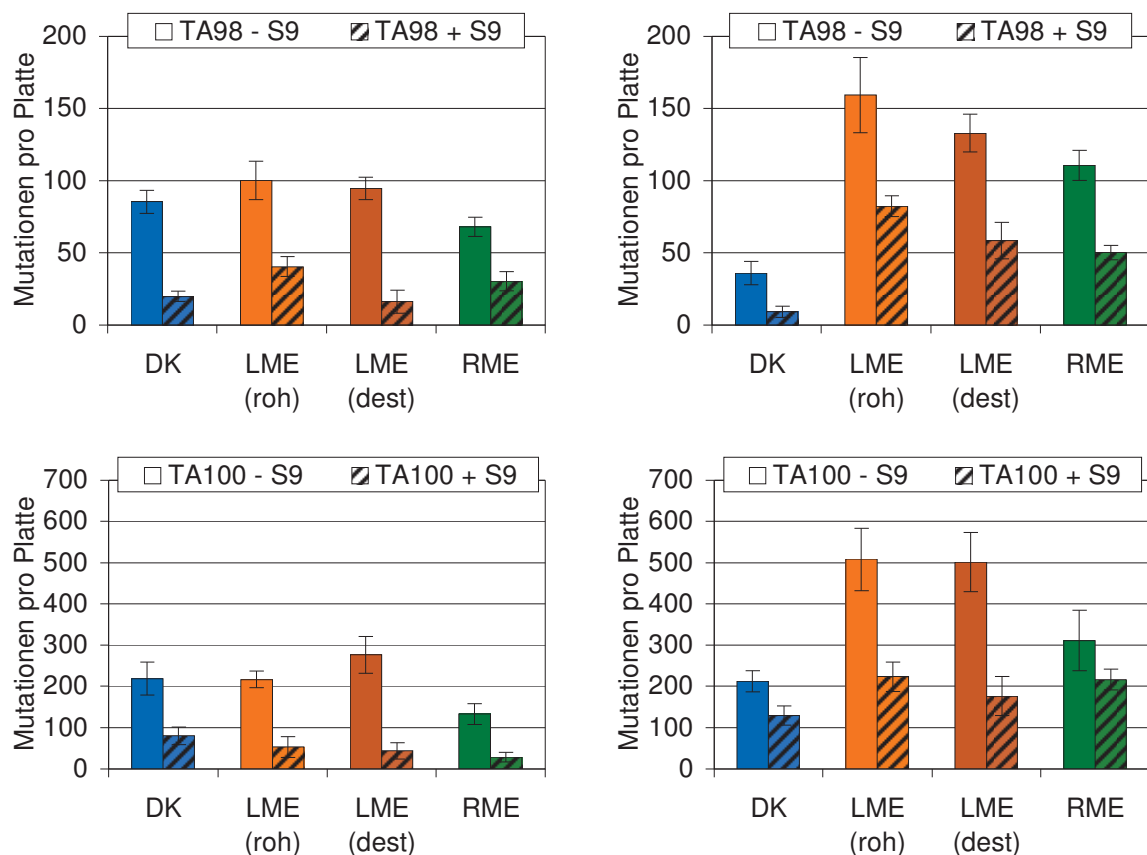


Abbildung 8-83: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) bei LME-Chargen, RME sowie DK bei den Teststämmen TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (-S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+S9) wieder.

In dieser Messreihe wurden bei den FSME im Kondensat mehr Mutationen pro Platte als im Partikulat nachgewiesen. Ein Grund hierfür könnte eine höhere Abscheidungsrate von Partikeln an der Kühlapparatur sein, so dass diese nach Abspülen mit Methanol in das Kondensat übergangen. Hierauf deutete auch die Sichtprobe hin, nach der die FSME-Proben in deutlich größerem Ausmaß Rußpartikel aufwiesen als DK. Mit Ausnahme des TA100-Stammes (Partikulat) ergaben sich die Höchstwerte für LME (roh), wobei die Unterschiede zu LME (dest) nicht signifikant waren. In Summe war die Mutationsrate für RME trotz geringerer PAK-Emissionen höher als für DK, wobei sich die Mutationen im Kondensat deutlicher unterschieden. Von diesem Verhalten berichten auch Graboski und McCormick (1998) und machen dafür die Bildung nitrierter PAK verantwortlich.

### **8.11 (Additivierte) B7-Blends**

In dieser Messreihe wurde untersucht, welchen Einfluss die Zugabe von verschiedenen Additiven auf eine marktrelevante B7-Biodieselmischung ausübt. Die Verwendung von bis zu 7 % Biodiesel in DK ist in der DIN EN 590 geregelt. Zur Herstellung der Blends wurde RME im angegebenen Verhältnis (Volumenprozent) mit einem nicht FSME-haltigen Referenz-DK gemischt. Die B7-Charge wurde in drei Teile geteilt. Neben einer unadditivierten Mischung (B7) wurden einem Anteil im Anschluss drei Volumenprozent hydriertes Pflanzenöl (HVO) zugegeben (B7HVO). Dem dritten B7-Teil wurden dagegen zusätzlich 2 % Ethanol sowie 2 % *n*-Butanol beigegeben (B7E2B2). Diese Alkohole konnten in Vorversuchen zu Alterungsprozessen von Biodieselmischungen auftretende Oligomere lösen und damit eine Homogenisierung des Biodieselanteils bewirken. Einer Kraftstofffilterverstopfung durch Sedimente kann hierdurch entgegengewirkt werden. Darüber hinaus sind diese Alkohole aus nachwachsenden Rohstoffen in großen Mengen produzierbar und in weiten Volumenbereichen gut mit RME und DK mischbar (Munack et al., 2009; Doğan, 2011). Im Gegensatz dazu wird bei längeren Lagerzeiten von 15 %-Blends von Methanol und Ethanol mit DK von einer partiellen Phasentrennung berichtet (Karabektas et al., 2011). Miyamoto et al. (1998) weisen neben der geringen Löslichkeit auf die verringerte Schmierfähigkeit und Zündwilligkeit von Ethanol als Additiv für Petrodieselkraftstoff hin, was den Einsatz ohne Umrüstung auf geringe Blendkonzentrationen beschränkt. Mittels Additivierung zur Vermeidung der Phasentrennung ist jedoch in warmen Regionen die Verwendung von Kraftstoffen mit 10 Volumenprozent Ethanol möglich (Lapuerta et al., 2007). Für die Leistung (Abbildung 8-84) ergaben sich bei B7 und B7HVO nur leichte Verringerungen gegenüber DK, während die Zugabe der beiden Alkohole deutlichere Leistungsein-

bußen hervorrief. Im Betriebspunkt 10 mit maximalem Drehmoment war ein Unterschied von 5 kW zwischen DK und B7E2B2 festzustellen. Dieses Ergebnis ist aus dem geringeren Energiegehalt der Alkohole verständlich, nach der pro 5 % Ethanolzugabe eine Verringerung der Leistung um 2 % eintritt (Hansen et al., 2005).

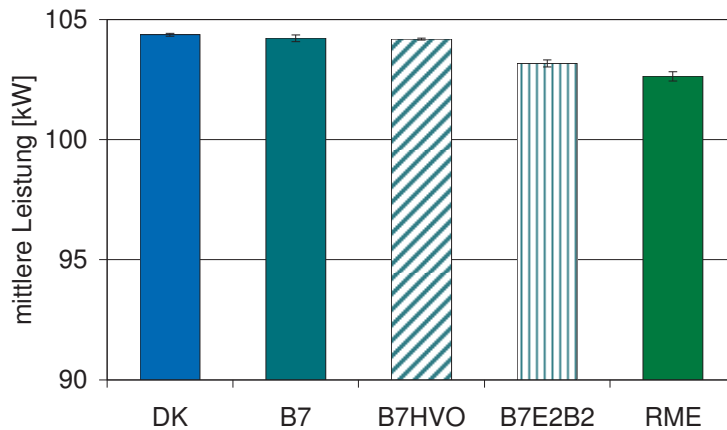


Abbildung 8-84: Mittlere Leistung von B7-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.11.1 Limitierte Emissionen

Die limitierten Emissionen (Abbildung 8-85) zeigten zum Teil deutliche Abweichungen zwischen den B7-Kraftstoffen. Der Stickoxidgrenzwert wurde von allen Kraftstoffen mit Ausnahme von RME deutlich unterschritten. Für  $\text{NO}_x$ - und PM-Emissionen ergaben sich die geringsten Werte der B7-Kraftstoffe für B7E2B2 trotz geringerer Leistung, wobei die Reduzierung der PM gegenüber B7 etwa 15 %, gegenüber DK 23 % betrug. Für die HC- und CO-Emissionen hatte die Zumischung der Alkohole einen positiven Effekt im Vergleich zur B7-Mischung, wobei die HC-Werte von B7HVO noch geringer waren. Nach Rakopoulos et al. (2010) und Doğan (2011) erhöhen sich die HC-Emissionen mit steigendem *n*-Butanolanteil gegenüber DK, während sich die CO- und  $\text{NO}_x$ -Emissionen verringern. Karabektas et al. (2011) geben die gleichen Tendenzen für Methanol und Ethanol hinsichtlich der getesteten HC- und  $\text{NO}_x$ -Emissionen an. Einige Autoren berichten jedoch von im Vergleich zu DK erhöhten  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei Beteiligung von 5-10 % Ethanol im Blend (Sayin, 2010; Barabás et al., 2010). Untersuchungen von Blassnegger et al. (2009) an einem Euro-V-Motor im ESC-Test zeigten für B7 aus RME neben einer Erhöhung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen (+ 8 %) gleiche HC-Emissionen sowie eine Abnahme der PM-Werte (- 20 %) sowie der CO-Emissionen (- 8 %).

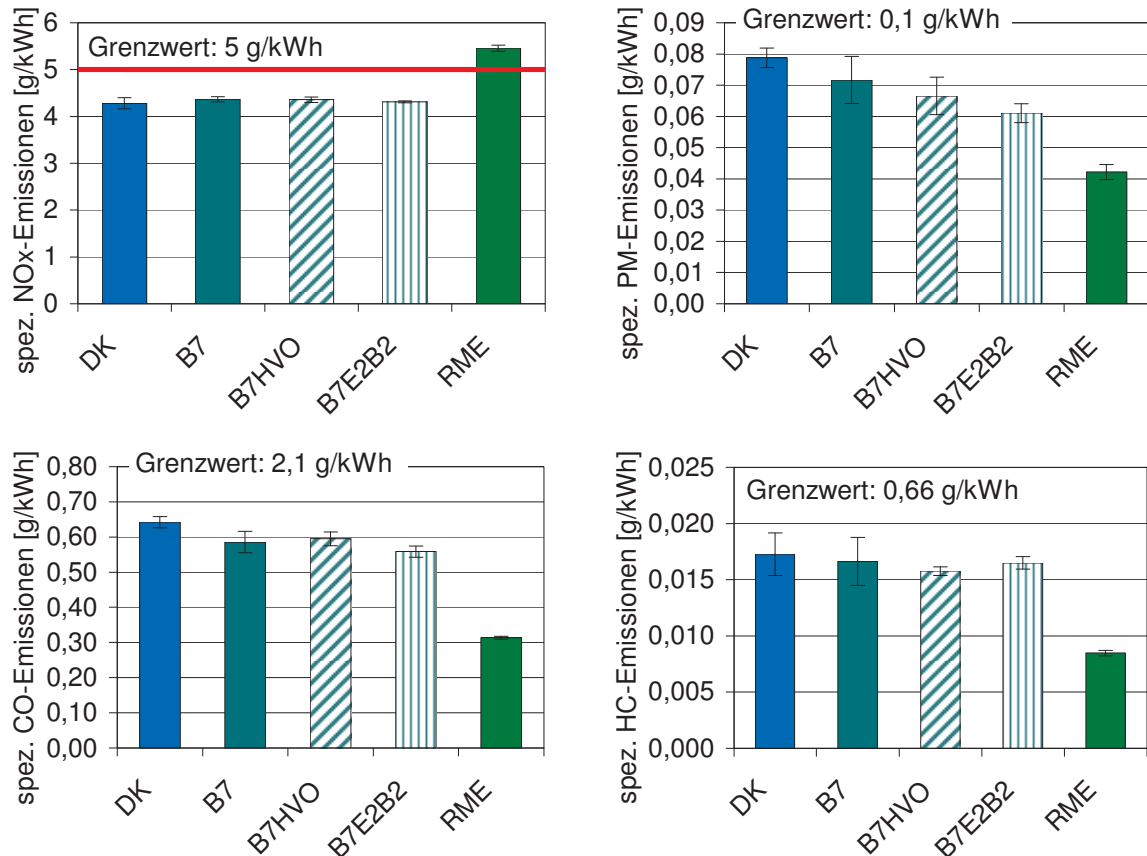


Abbildung 8-85: Emissionen limitierter Komponenten von B7-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.11.2 PAK

Die Emissionen der PAK (Partikulat) sind in Abbildung 8-86 zusammengefasst. Der Zusatz von HVO führte für die meisten PAK zu einer leichten Verminderung, der Zusatz der Alkohole Ethanol und *n*-Butanol bei B7E2B2 zu einer leichten Erhöhung der Emissionen. Meist lagen die Unterschiede im Bereich der Standardabweichung, so dass für die B7-Kraftstoffe keine eindeutigen Aussagen getroffen werden konnten. Deutlich erhöht waren für B7 nur die Chr- und IPyr-Emissionen. Corrêa und Arbilla (2006) fanden bei der Verwendung eines B5-Blends als Ethylester aus Rizinusöl ebenfalls eine Erhöhung der Chr-Emission, während die anderen PAK mit Ausnahme des nicht untersuchten IPyr leicht verringert wurden. Knauer (2009) bzw. Blassnegger et al. (2009) fanden keine nennenswerten Unterschiede zwischen DK und B7 aus RME im ESC-Test an einem Euro-V-Motor, während die ebenfalls bestimmten Nitro-PAK-Emissionen bei B7 deutlich erhöht waren. Eine Erhöhung der PAK-Emissionen mit steigendem Ethanolgehalt im Bereich E0 bis E20 wurde von Song et al. (2007) beobachtet.

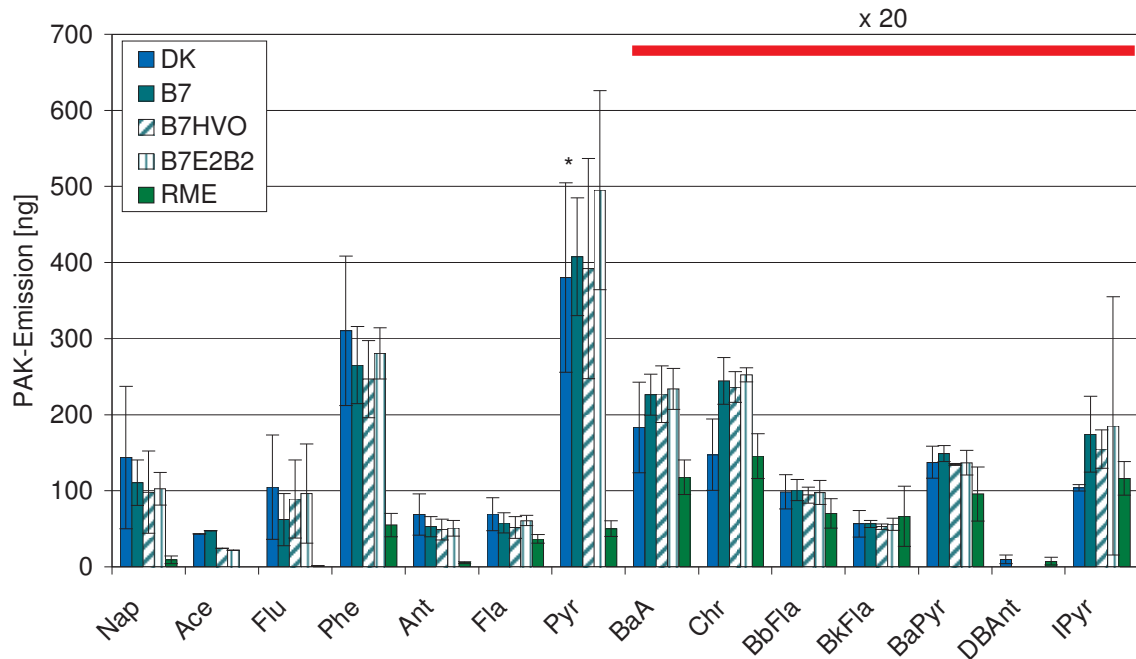


Abbildung 8-86: PAK-Emissionen von B7-Blends, RME sowie DK (Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (DK, B7E2B2),  $n = 4$  (B7, B7HVO),  $n = 6$  (RME)

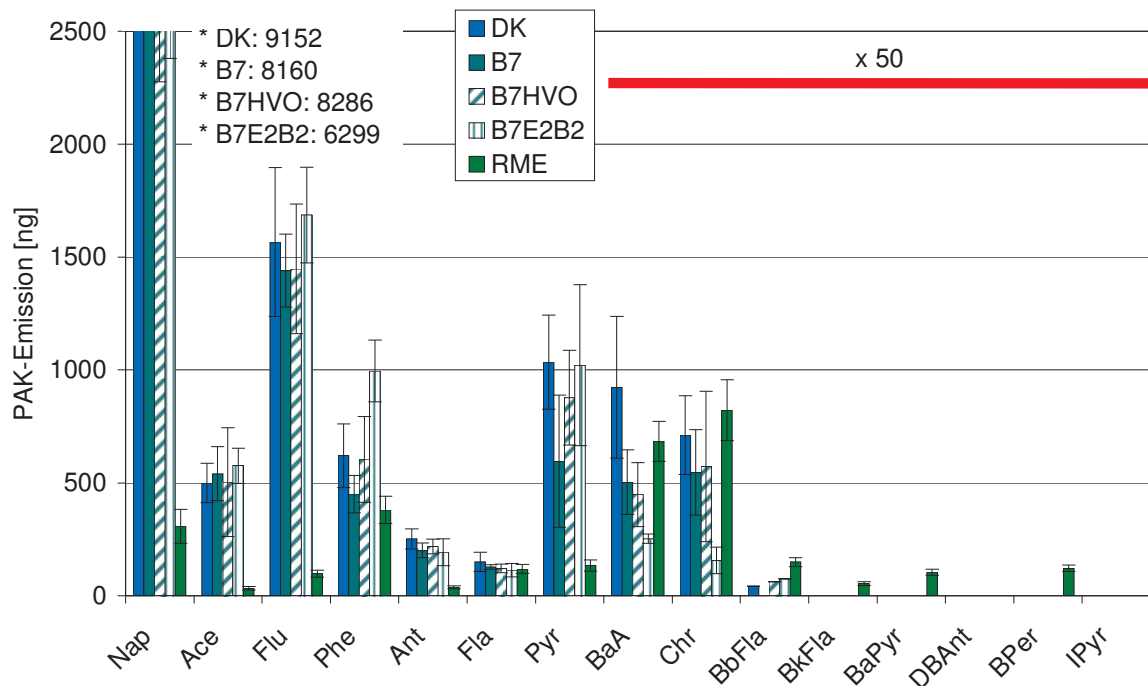


Abbildung 8-87: PAK-Emissionen von B7-Blends, RME sowie DK (Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (B7E2B2),  $n = 4$  (DK, B7HVO),  $n = 5$  (B7),  $n = 6$  (RME)

Insgesamt glich das PAK-Muster der untersuchten Kraftstoffe erwartungsgemäß eher DK als RME, wobei die Emissionen von DK für einige PAK mit vier oder mehr Ringen übertriften wurden.

Die PAK-Gehalte im Kondensat zeigt Abbildung 8-87. Im Retentionsbereich Nap bis Chr waren die Emissionen zum Teil signifikant höher als in den Partikulatproben, nachfolgend eluierte PAK (BbFla bis IPyr) waren dagegen im Partikulat stärker vertreten. Im Kondensat traten ab BbFla im Wesentlichen nur sehr geringe RME-Emissionen unter 3 ng auf. Für alle Kraftstoffe mit DK-Anteil wurden sehr hohe Emissionen an Nap nachgewiesen. Bei den B7-Kraftstoffen wurde untereinander keine eindeutige Tendenz festgestellt, wobei die deutlichsten Unterschiede zwischen B7 und B7E2B2 auftraten (Phe, BaA, Chr).

### 8.11.3 Mutagenität

In Abbildung 8-88 ist die Mutagenität für den Teststamm TA98 dargestellt. Messungen für den Teststamm TA100 waren nicht signifikant erhöht und wurden daher nicht abgebildet. RME wurde in dieser Messreihe nicht untersucht.

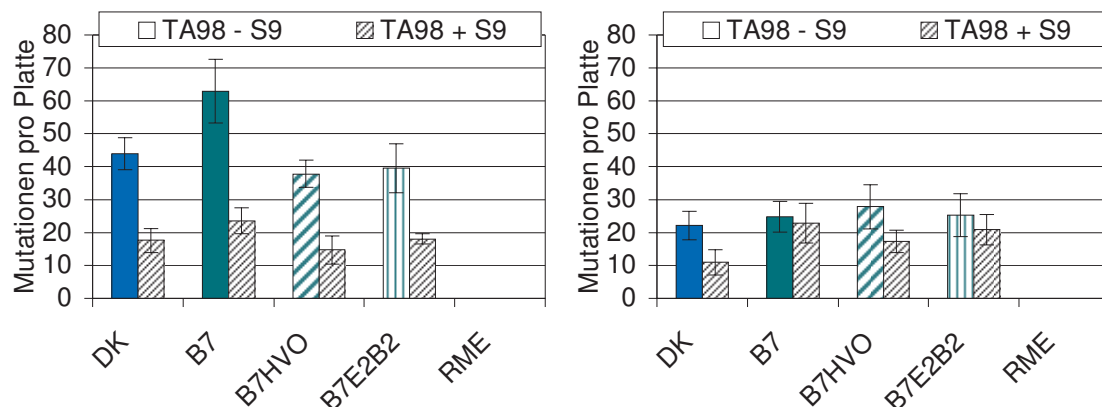


Abbildung 8-88: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von B7-Blends sowie DK beim Teststamm TA98 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder. Die Ergebnisse der TA100-Messungen waren nicht signifikant erhöht und wurden daher nicht abgebildet. RME wurde in dieser Messreihe nicht untersucht.

Im Partikulat trat bei B7 eine Erhöhung der Mutationen pro Platte gegenüber DK auf (Werte ohne metabolische Aktivierung), während die Mutationsrate bei Verwendung der Additivkraftstoffe leicht zurückging. Im Kondensat kam es zu höheren Mutationsraten aller B7-Kraftstoffe gegenüber DK, wobei die größten Unterschiede bei B7 und B7E2B2 mit meta-

bolischer Aktivierung auftraten. Die Mutationsraten lagen im Vergleich zu den vorher beschriebenen Messreihen insgesamt auf geringem Niveau. Bei höheren Ethanolgehalten ab E5 in Blends mit Petrodieselmotorkraftstoff ist nach Song et al. (2007) von einer Erhöhung der Mutationen im Stamm TA98 auszugehen.

## 8.12 B20-Blends

Aus Voruntersuchungen war bekannt, dass B20-Blends aus DK und RME zu erhöhten Mutationsraten führen können (vgl. Kapitel 8.9.3.3). Des Weiteren ist bekannt, dass es bei Lagerung von B20- bzw. B30-Blends zu einer überproportional starken Sedimentbildung kommt (Fang und McCormick, 2006), die auch bei Verwendung von synthetischen Dieselmotorkraftstoffen anstelle von DK zu beobachten ist (Munack et al., 2009). Fang und McCormick (2006) indizierten die Sedimente als oxidative Abbauprodukte des Biodiesels, wobei sie Sojaölmethylester verwendeten. Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche war es, durch Zusatz von Antioxidantien die Auswirkungen auf die Emissionen der Blendmotorkraftstoffe zu untersuchen. Zur Verwendung kam zum einen BHT (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol), das als Referenzsubstanz Eingang in Normen wie die DIN 51628 und EN 590 gefunden hat. Zum anderen wurde das Produkt BioStable™ 403E (Abkürzung im Bericht: BSE) der Firma Innospec Deutschland GmbH eingesetzt, das wie verschiedene andere Produkte die „No-Harm-Kriterien“ der AGQM erfüllt (AGQM, 2010). Hierzu werden Oxidationsstabilisatoren im Rahmen von vier unterschiedlichen Szenarien auf ihre relativen Wirksamkeiten gegenüber BHT sowie mögliche unerwünschte Wechselwirkungen mit dem Motorkraftstoff, dessen Additiven oder dem Motoröl untersucht.

Die Herstellung der Blends erfolgte gemäß Volumenprozentangabe, wobei den Motorkraftstoffen B20BSE und B20BHT nach Mischung ein Volumenprozent des jeweiligen Additivs zugesetzt wurde. Im Vergleich wurde neben DK und RME auch eine Mischung aus 80 % Gas-to-Liquid-Motorkraftstoff und 20 % RME untersucht.

Die ermittelte Leistung der sechs Motorkraftstoffe zeigt Abbildung 8-89. Zwischen den B20-Motorkraftstoffen waren keine Unterschiede festzustellen, während sich geringfügige Einbußen gegenüber DK ergaben. Besonders deutlich war die geringe mittlere Leistung bei Verwendung von B20GTL, die noch unterhalb der von RME lag. Im Betriebspunkt 10 mit maximalem Drehmoment war für B20GTL eine Verringerung von 9 kW gegenüber DK festzustellen.



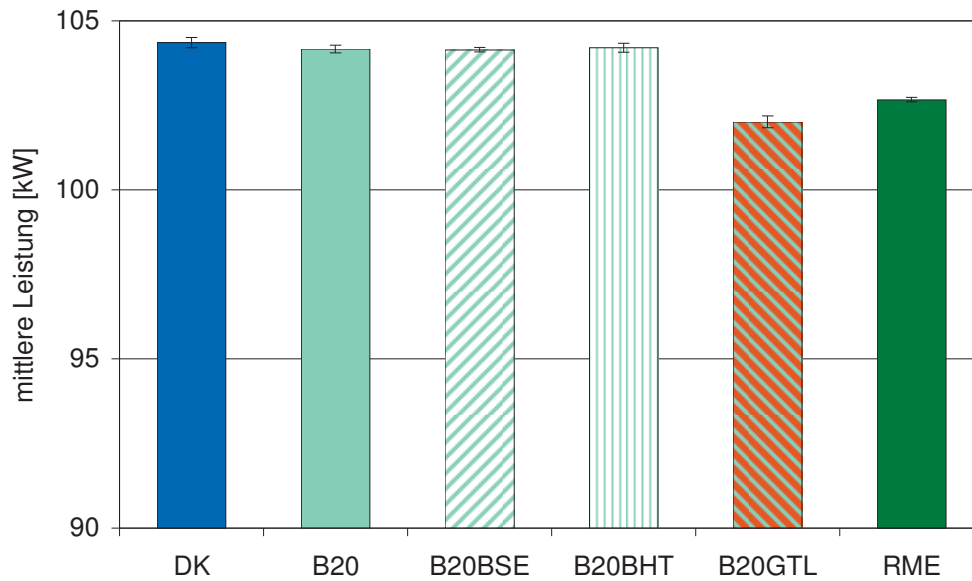


Abbildung 8-89: Ermittelte Leistung von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.12.1 Limitierte Emissionen

Wegen eines Fehlers bei der Datenaufzeichnung durch den Chemilumineszenzdetektor wurden nur Mittelwerte für die Stickoxidemissionen von B20BHT sowie DK bestimmt. Die Werte lagen mit 4,90 g/kWh bzw. 4,88 g/kWh unterhalb des Grenzwertes für Euro III (5 g/kWh). Für den Vergleich zwischen DK und B20 wird auf Kapitel 8.13.1 verwiesen. Untersuchungen von Moon et al. (2010) an einem PKW wiesen für B20GTL mit Biodiesel aus Sojaöl und gebrauchtem Speiseöl eine Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Emissionen gegenüber reinem GTL nach. Da ein Blend mit 40 % Biodiesel eine weitere Steigerung bewirkte, kann vermutet werden, dass auch für Blends auf GTL-Basis aus der Erhöhung des Biodieselan-teils ein Anstieg der NO<sub>x</sub>-Emissionen resultiert.

Der Grenzwert der spezifischen PM-Emissionen wurde von allen Kraftstoffen unterschrit-ten (Abbildung 8-90). Für die B20-Blends zeigte B20 die geringsten Emissionen, wegen der relativ großen Standardabweichung der Werte für B20 und B20BSE war die Erhöhung der PM-Emissionen durch Zusatz der Oxidationsstabilisatoren jedoch nicht signifikant.

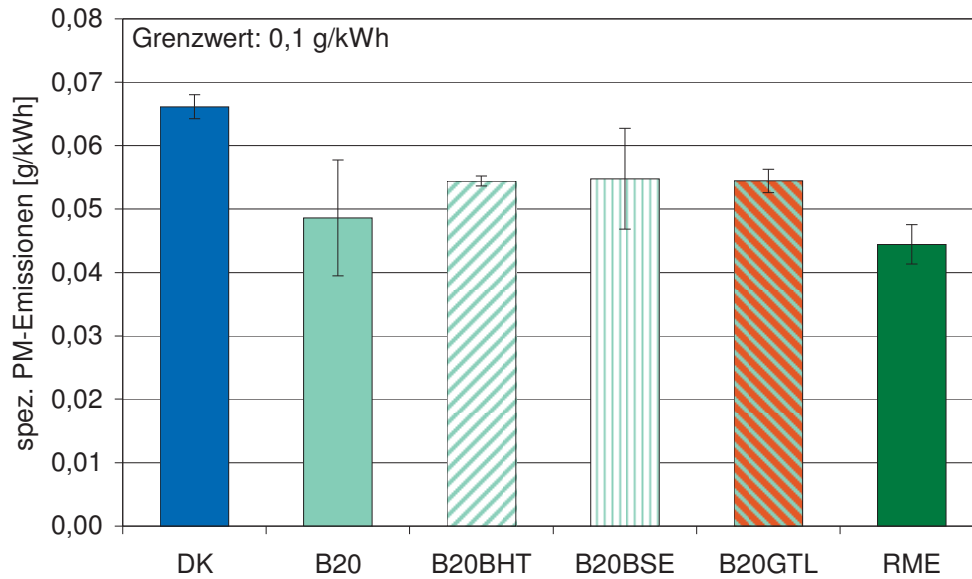


Abbildung 8-90: Spezifische PM-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Die spezifischen CO-Emissionen sind in Abbildung 8-91 zusammengefasst. Der Grenzwert von 2,1 g/kWh wurde von allen Kraftstoffen deutlich unterschritten. Die Emissionen der B20-Kraftstoffe unterschieden sich nur unwesentlich.

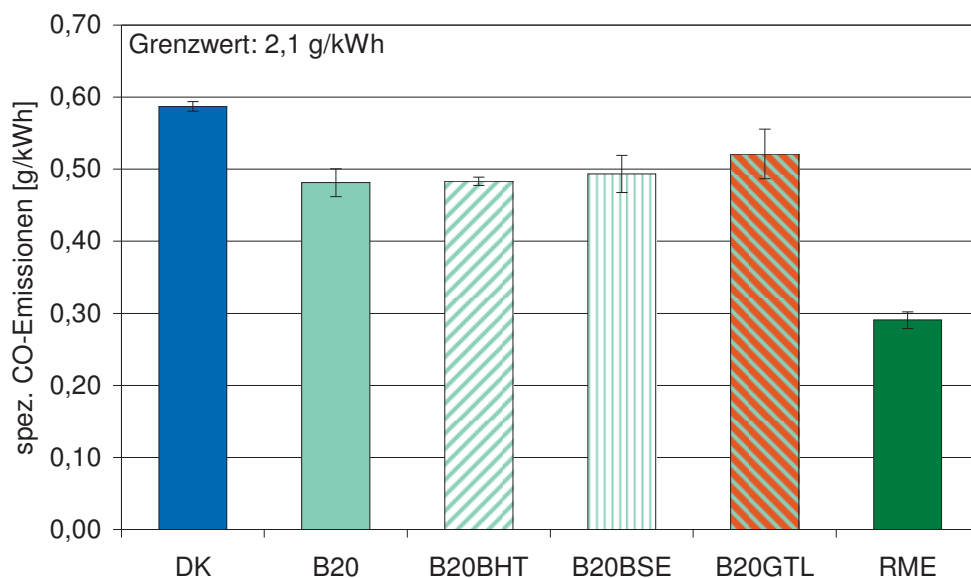


Abbildung 8-91: Spezifische CO-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Auch die HC-Emissionen in Abbildung 8-92 lagen deutlich unterhalb des Grenzwertes von 0,66 g/kWh. Mit Ausnahme von B20 kam es zu einer Abnahme der Emissionen im Ver-

gleich zu DK. In diesem Fall hatte der Zusatz der Oxidationsstabilisatoren positive Effekte. Die geringsten Werte zeigten B20GTL sowie RME.

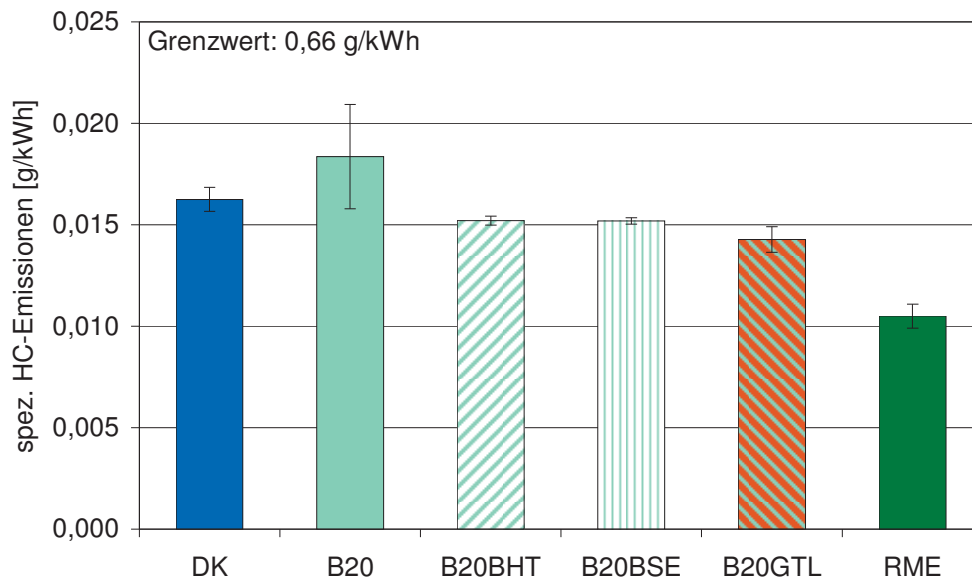


Abbildung 8-92: Spezifische HC-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.12.2 PAK

Die PAK-Emissionen für die Partikulatproben aus dem Vergleich der B20-Kraftstoffe mit DK und RME sind in Abbildung 8-93 dargestellt. Für Ace, Fla, BaA, Chr, BbFla, BkFla und IPyr lagen die Werte von B20 oberhalb der DK-Emissionen. Die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant. Zwischen den B20-Kraftstoffen kam es ebenfalls zu keinen eindeutigen Veränderungen bei Verwendung der Oxidationsstabilisatoren. Eine Bestimmung von Proben aus Betrieb mit B20GTL war für PAK und Mutagenität nicht geplant.

Bei den Kondensatproben (Abbildung 8-94) waren die Emissionen einiger PAK aus den B20-Messungen gegenüber DK erhöht, wie im Fall der Partikulatproben jedoch nicht signifikant. Mit Ausnahme von BaA und Chr hatte der Zusatz der Oxidationsstabilisatoren keinen verbessernden Einfluss auf die Emissionen von B20. Damit glichen die Emissionen der B20-Kraftstoffe in Filter- und Kondensatproben denen der DK-Proben.

Bei den Messungen von Nap bei B20BSE und B20BHT war der Peak in einigen Läufen durch Erreichen der Detektorgrenze nicht auszuwerten, für diese Kraftstoffe ist ein Mittelwert oberhalb des B20-Mittelwertes mit hoher Standardabweichung anzunehmen. Die abgebildeten Werte zeigen die Massen der auswertbaren Messungen an.

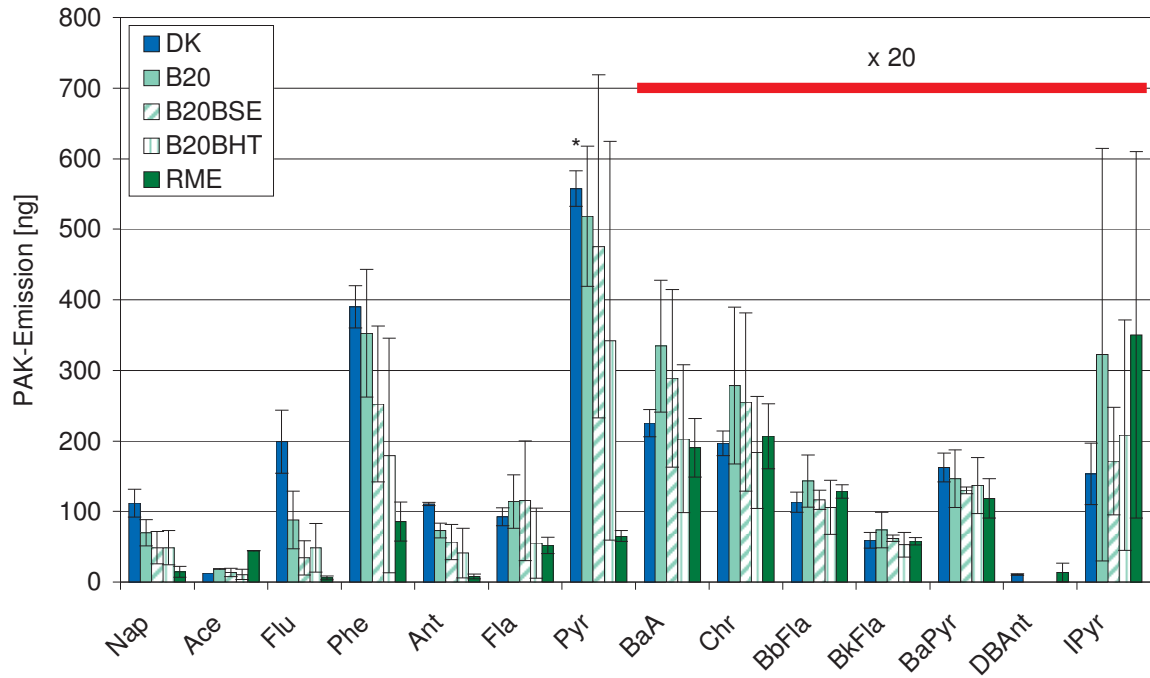


Abbildung 8-93: PAK-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (alle)

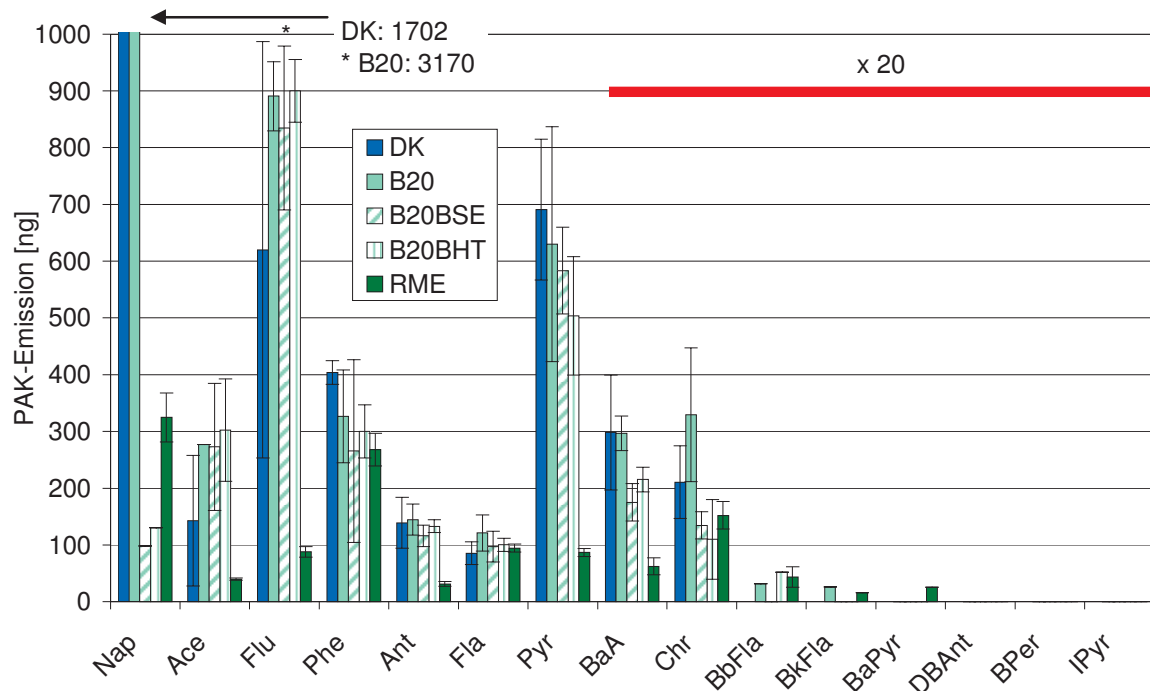


Abbildung 8-94: PAK-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (alle)

### 8.12.3 Mutagenität

Die Ergebnisse aus der Bestimmung der Mutationen pro Platte für den Stamm TA98 sind in Abbildung 8-95 dargestellt. Im Stamm TA100 zeigten sich keine signifikanten Anstiege der Mutagenität sowohl bei den Partikulaten als auch bei den Kondensaten, weshalb auf eine Abbildung der Ergebnisse verzichtet wurde. Wie im Fall der PAK-Untersuchungen (Kapitel 8.12.2) wurden keine Proben mit B20GTL untersucht.

Die Anzahl der Mutationen pro Platte aus dem Partikulat stieg bei Verwendung von B20 und B20BSE gegenüber DK leicht an, mit B20BHT verringerte sie sich. Im Kondensat lagen alle Werte der B20-Kraftstoffe oberhalb von DK. RME zeigte in Partikulat und Kondensat die höchsten Mutationen pro Platte, wobei die Erhöhung im Kondensat besonders deutlich hervortrat.

In Kombination der Ergebnisse für Partikulat und Kondensat ist damit von einer leicht erhöhten Mutagenität bei der Verwendung von B20-Blends unter den gewählten Bedingungen auszugehen, wobei der Einfluss verschiedener Oxidationsstabilisatoren nicht eindeutig ist.

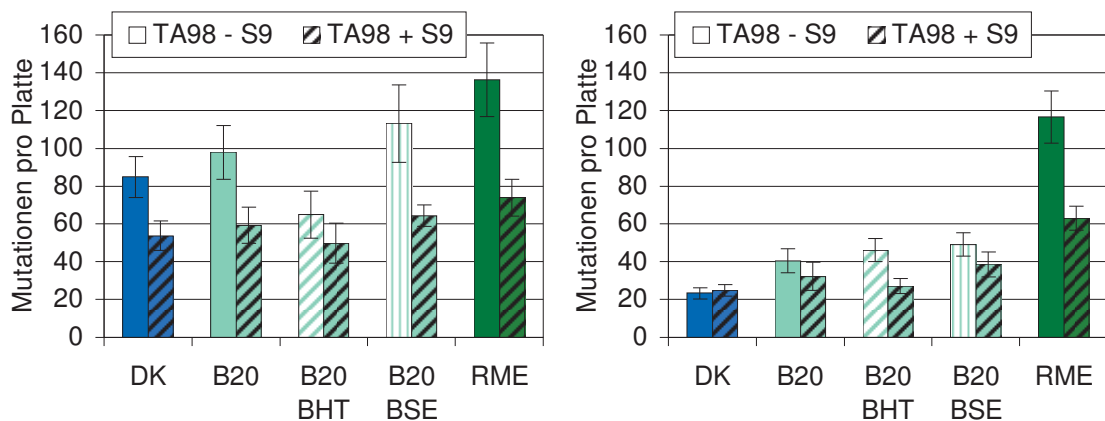


Abbildung 8-95: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von B20-Blends, RME sowie DK beim Teststamm TA98 (OM 906 LA, ESC-Test). Proben mit B20 GTL Die Ergebnisse der TA100-Messungen waren nicht signifikant erhöht und wurden daher nicht abgebildet. Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

### 8.13 Gealterter RME mit Ethanol und *n*-Butanol als Additive

In dieser Messreihe wurde der Effekt von gealtertem RME auf die Emission von Rein- kraftstoffen und Blends untersucht. Hierzu wurde RME in einem abgedeckten Gefäß von 20 Liter Volumen mit einer externen Heizung sowie unter Zufuhr von gereinigter Luft in-

nerhalb von 40 Stunden bei 110 °C künstlich gealtert. Dies führte zum Austrag leichtflüchtiger Komponenten des Biodiesels. Neben den Reinkraftstoffen wurde RME in B20-Blends verwendet, wobei zum Vergleich Blends mit und ohne gealterten RME untersucht wurden. Die Mischung erfolgte in Volumenprozent.

Es wurde erwartet, dass durch die Änderung der Molekülstruktur bei der Alterung von Kraftstoffen und die Sedimentierung von Oligomeren Auswirkungen auf die Verbrennung erfolgen. Die Zugabe von 2 % Ethanol und 2 % *n*-Butanol sollte eventuell auftretende ungünstige Emissionen durch Lösen der Oligomere verhindern (Munack et al., 2009).

Die Diskussion der limitierten Abgaskomponenten sowie der mittleren Leistung erfolgt unter Berücksichtigung von Ergebnissen aus dem Forschungsvorhaben „Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff bei Blends“ (Munack et al., 2009).

Unterschiede bezüglich der Leistung (Abbildung 8-96) ergaben sich insbesondere bei Zusatz der Additive Ethanol und *n*-Butanol zur B20-Mischung. Dieser Effekt war größer als die Unterschiede zwischen den gealterten und nicht gealterten Kraftstoffen.

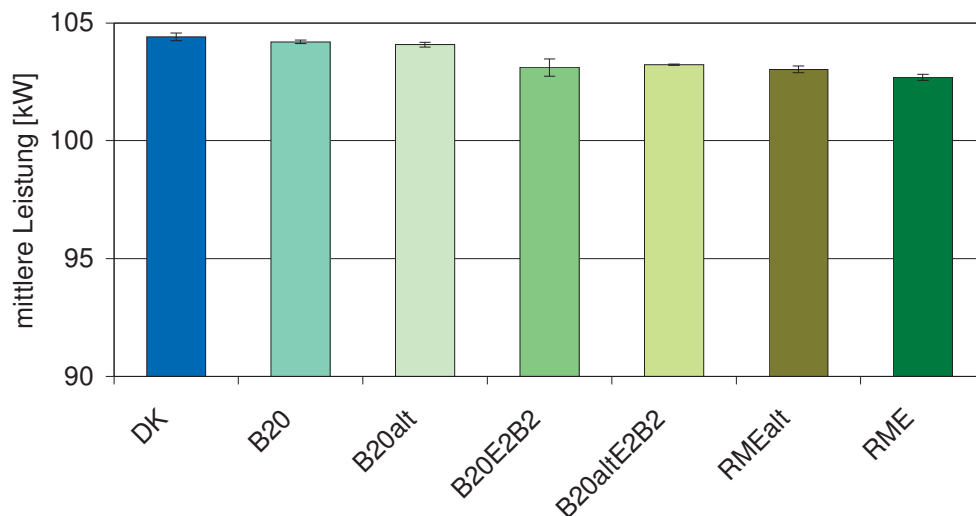


Abbildung 8-96: Mittlere Leistung von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.13.1 Limitierte Emissionen

Abbildung 8-97 zeigt die spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen der untersuchten Reinkraftstoffe bzw. B20-Mischungen. Es ist zu erkennen, dass RME und RMEalt über dem Grenzwert von 5 g/kWh lagen. Bakeas et al. (2011a) weisen bei Untersuchungen von Biodieselblends aus gebrauchtem Speiseöl, das wie im Fall der künstlichen Alterung thermischem Stress ausgesetzt wurde, darauf hin, dass durch die Verringerung der Doppelbindungsanzahl eigentlich eine Verringerung der NO<sub>x</sub>-Emissionen zu erwarten wäre (vgl. Kapitel 8.8.1). Als

mögliche Gründe führen die Autoren höhere Hydroperoxid- oder Glyzeringehalte bzw. die höhere Viskosität an.

Die Zugabe der Additive bewirkte bei B20altE2B2 eine Verringerung der spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen auf das Niveau von DK, obwohl die Leistung im Vergleich zu DK, B20 und B20alt geringer war.

Günstige Einflüsse von höheren Ethanolbeimischungen bis 15 Volumenprozent berichten Korres et al. (2005) bei Messungen mit einem Kraftstoff auf DK-Basis mit 15 % GTL.

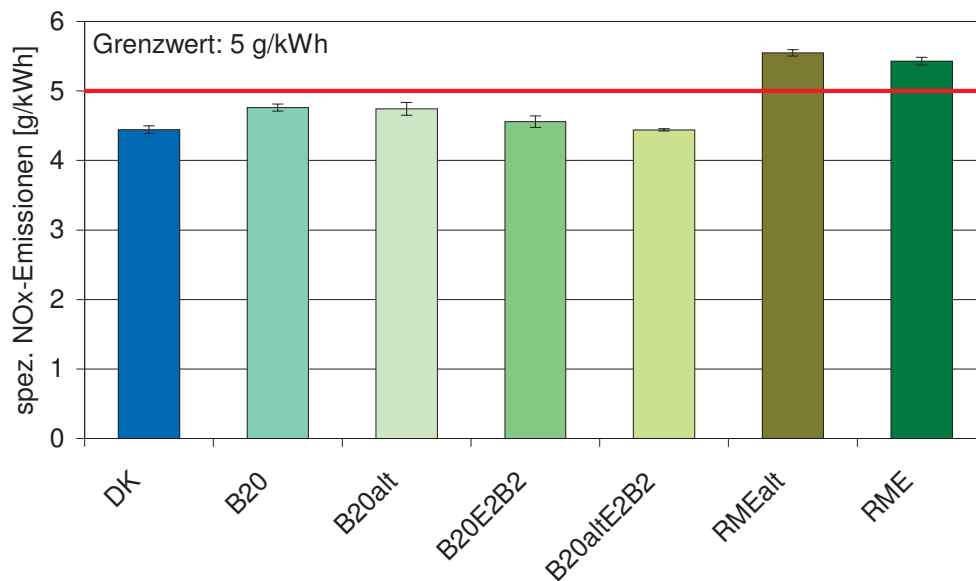


Abbildung 8-97: Spezifische Stickoxidemissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Die spezifischen PM-Emissionen sind in Abbildung 8-98 aufgeführt. Der Grenzwert von 0,1 g/kWh wurde von allen Kraftstoffen unterschritten. Es ergaben sich die gleichen Tendenzen wie bei den Stickoxidemissionen mit einem günstigen Einfluss der Additivierung, wobei sich Unterschiede für die B20-Kraftstoffe nur zwischen B20 und B20altE2B2 nachweisen ließen. Die geringsten Partikelmasseemissionen zeigte RMEalt, wobei die Emissionen für RME deutlich höher als in anderen Messreihen lagen (vgl. Abbildung 8-57, Abbildung 8-80, Abbildung 8-85).

Höhere Ethanolbeimischungen bis 15 Volumenprozent führten bei Messungen von Korres et al. (2005) mit einem Kraftstoff auf der Basis von DK mit 15 % GTL zu einer Verringerung der PM-Emissionen um über 10 %.

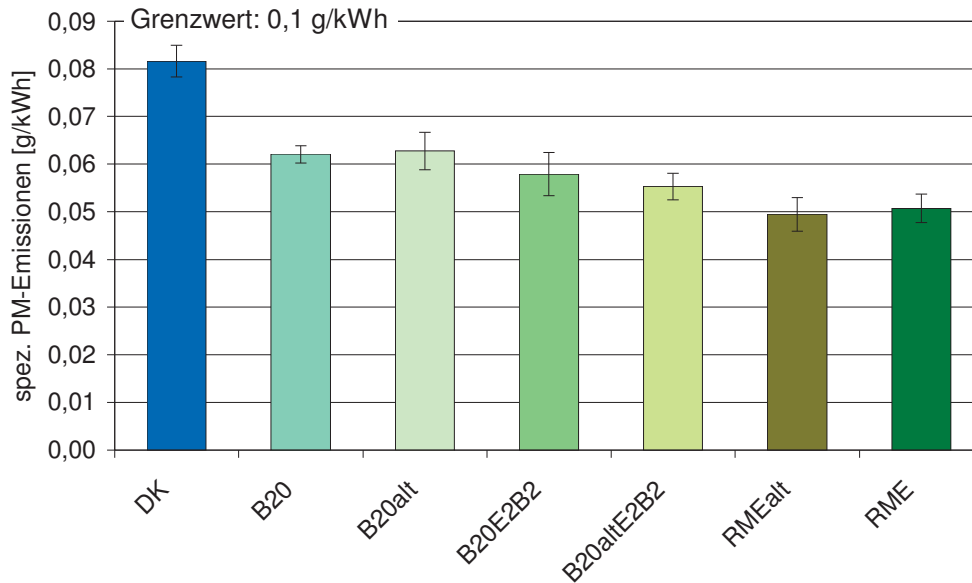


Abbildung 8-98: Spezifische Partikelmasseemissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Abbildung 8-99 zeigt die spezifischen CO-Emissionen. Während DK die höchsten spezifischen CO-Massen aller Kraftstoffe emittierte, zeigte B20alt die höchsten Emissionen der Kraftstoffe mit RME-Anteil. Die Additivierung hatte positive Effekte und führte beim Blend mit gealtertem RME zu einer signifikanten Absenkung der Emissionen gegenüber B20alt. Mit RMEalt wurden auch für die CO-Emissionen die geringsten Werte erhalten, was nach Bakeas et al. (2011b) mit dem höheren Sauerstoffgehalt thermisch gealterter FSME-Kraftstoffe erklärt werden kann.

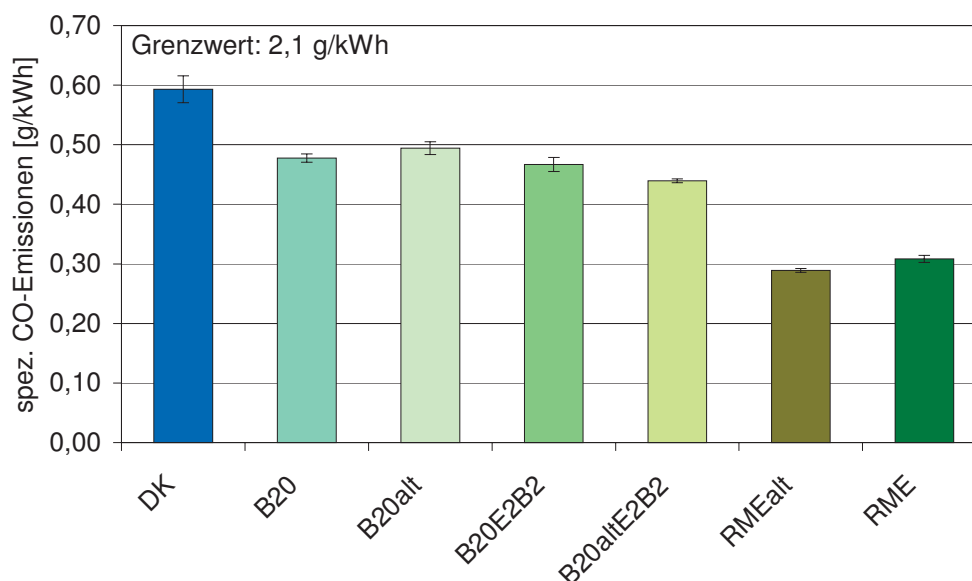


Abbildung 8-99: Spezifische CO-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)



Deutlich unterhalb des Grenzwertes lagen auch die spezifischen HC-Emissionen mit maximalen Werten für DK und B20altE2B2. Die Additivierung mit Ethanol und *n*-Butanol führte zu einem geringfügigen Anstieg der Emissionen.

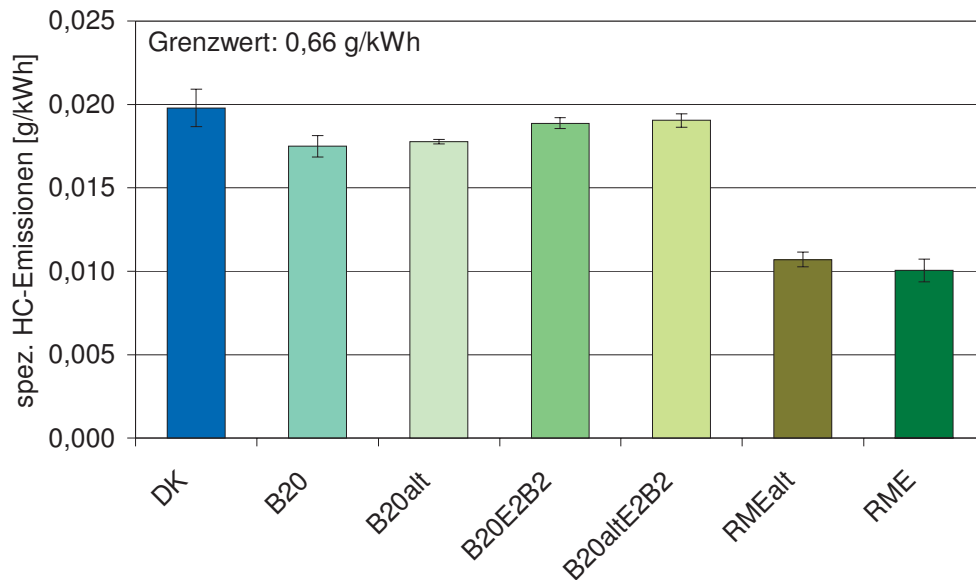


Abbildung 8-100: Spezifische HC-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Zusammenfassend zeigte die Additivierung der B20-Blends mit Alkoholen eine leichte Verbesserung der  $\text{NO}_x$ -, PM- und CO-Emissionen. Die HC-Emissionen waren geringfügig erhöht. Untersuchungen von Randazzo und Sodr  (2011) an einem PKW im NEFZ mit B20-Blends aus Sojaöl zeigten bei Additivierung mit 2 % und 5 % Ethanol dagegen ansteigende Emissionen für CO, HC und PM, während die  $\text{NO}_x$ -Emissionen sanken.

### 8.13.2 PAK

Bei den PAK-Emissionen der Partikulatproben (Abbildung 8-101) waren keine erhöhten Emissionen der gealterten Kraftstoffe festzustellen. Mit Ausnahme von BaA und Chr gab es keine signifikanten Unterschiede zwischen einzelnen B20-Kraftstoffen. Die Unterschiede zu DK waren in den meisten Fällen gering. Nicht angegeben sind die Werte für Nap wegen Peaküberlagerungen.

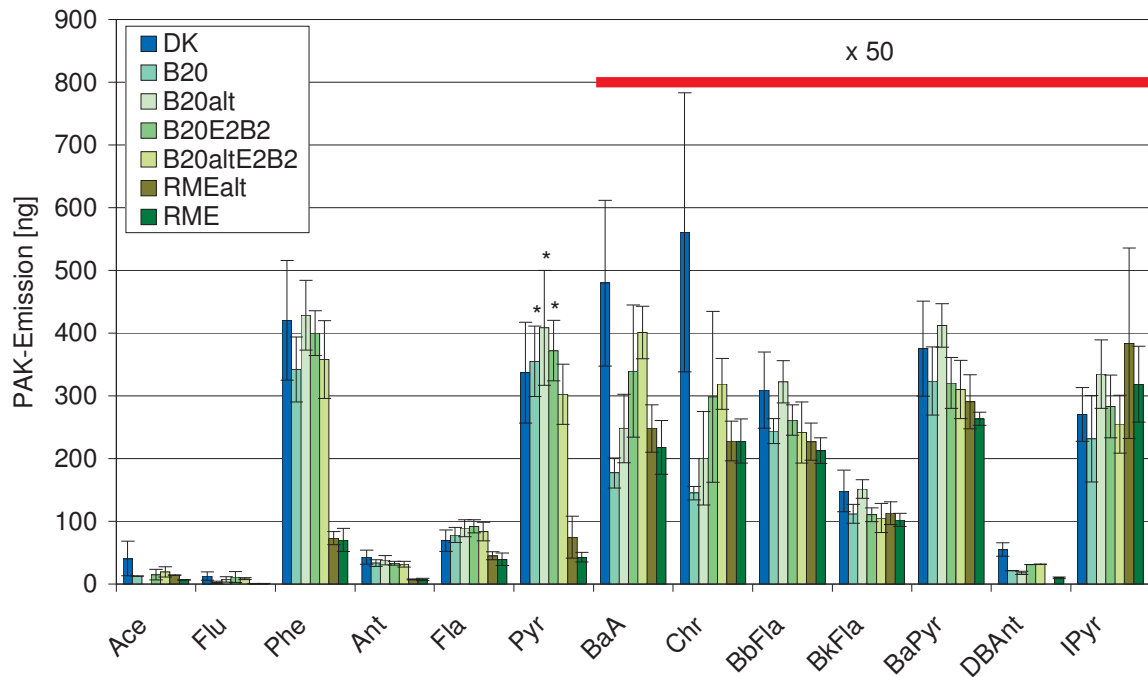


Abbildung 8-101: PAK-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (Partikulat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 4$  (DK, B20E2B2, B20altE2B2, RME),  $n = 5$  (B20, B20alt, RMEalt)

Die Kondensatproben (Abbildung 8-102) ergaben die höchsten Emissionen für Nap und Phe. Analog zu den Partikulatproben in Abbildung 8-101 waren die Unterschiede zwischen DK und den B20-Kraftstoffen sowie der B20-Kraftstoffe untereinander gering. Für Nap, Flu und Phe waren die Werte von B20alt zu den anderen B20-Kraftstoffen erhöht. Ab BaA traten die Emissionen von RMEalt und RME deutlicher zutage, ab BbFla wurden nur noch geringe Werte für diese beiden Kraftstoffe detektiert.

Damit sind zwar Unterschiede zwischen RME und RMEalt festzustellen, die Emissionen der B20-Kraftstoffe und von DK wurden in den meisten Fällen jedoch deutlich unterschritten. Die B20-Kraftstoffe und DK unterschieden sich nicht signifikant. Nach Messungen im 13-Stufen-Test ECE R49 weisen auch Turrio-Baldassarri et al. (2004) auf die fehlende Signifikanz der PAK-Emissionen von DK und RME20 hin. Raahede (2010) berichtet für Untersuchungen mit B20 aus Tierfett an einem Euro-4-Motor mit DPF im Stationärbetrieb ebenfalls von einem nicht signifikanten Unterschied zu DK.

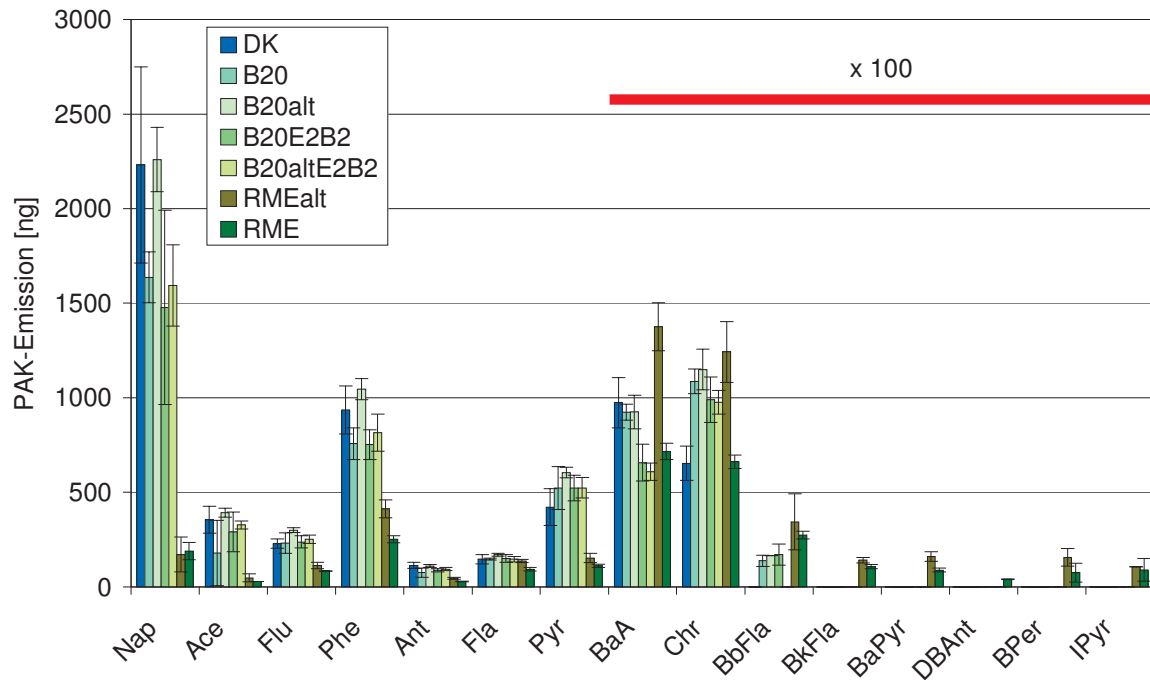


Abbildung 8-102: PAK-Emissionen von B20-Blends, RME sowie DK (Kondensat, OM 906 LA, ESC-Test). Berücksichtigte Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze sind mit \* gekennzeichnet.  $n = 3$  (RME),  $n = 4$  (B20),  $n = 5$  (DK, B20alt, B20E2B2, B20altE2B2, RMEalt)

Yang et al. (2007b) geben für B20 auf der Grundlage von gebrauchtem (gealtertem) Speiseöl aus einem Dauerlaufbetrieb eine durchschnittliche Verringerung der PAK-Emission von 24 % an, wobei die Gesamtemissionen mit längerer Laufzeit abnahmen, die PAK-Gehalte im B20-Partikulat jedoch zunahm. Im Gegensatz dazu berichten Ballesteros et al. (2010), Bakeas et al. (2011a) und Karavalakis et al. (2011) nach Untersuchungen von Blends aus gebrauchtem Speiseöl von stark ansteigenden PAK-Emissionen, die oberhalb der DK-Emissionen lagen.

### 8.13.3 Mutagenität

In Abbildung 8-103 sind die Mutationen pro Platte für die Teststämme TA98 und TA100 zusammengefasst. Im Partikulat (TA98) wurde bei Kraftstoffen mit gealtertem RME-Anteil eine deutliche Verringerung für die Werte ohne metabolische Aktivierung erhalten, für B20alt sowie RMEalt erfolgte auch eine Verringerung der + S9-Werte. Für B20alt und RMEalt ging auch im Stamm TA100 die Mutagenität stark zurück (- S9). Deutliche, jedoch tendenziell nicht eindeutige Effekte hatte auch die Additivierung mit Ethanol und *n*-Butanol. Eine Additivierung des gealterten B20-Blends führte zu einer Erhöhung der Mutationsrate um den Faktor 4 für TA98 + S9. Bei den Kondensatproben zeigte DK die ge-

ringsten Mutationsraten. Weder Additivierung noch Alterung hatten für diese Proben eindeutige Effekte auf das Verhalten beider Stämme.

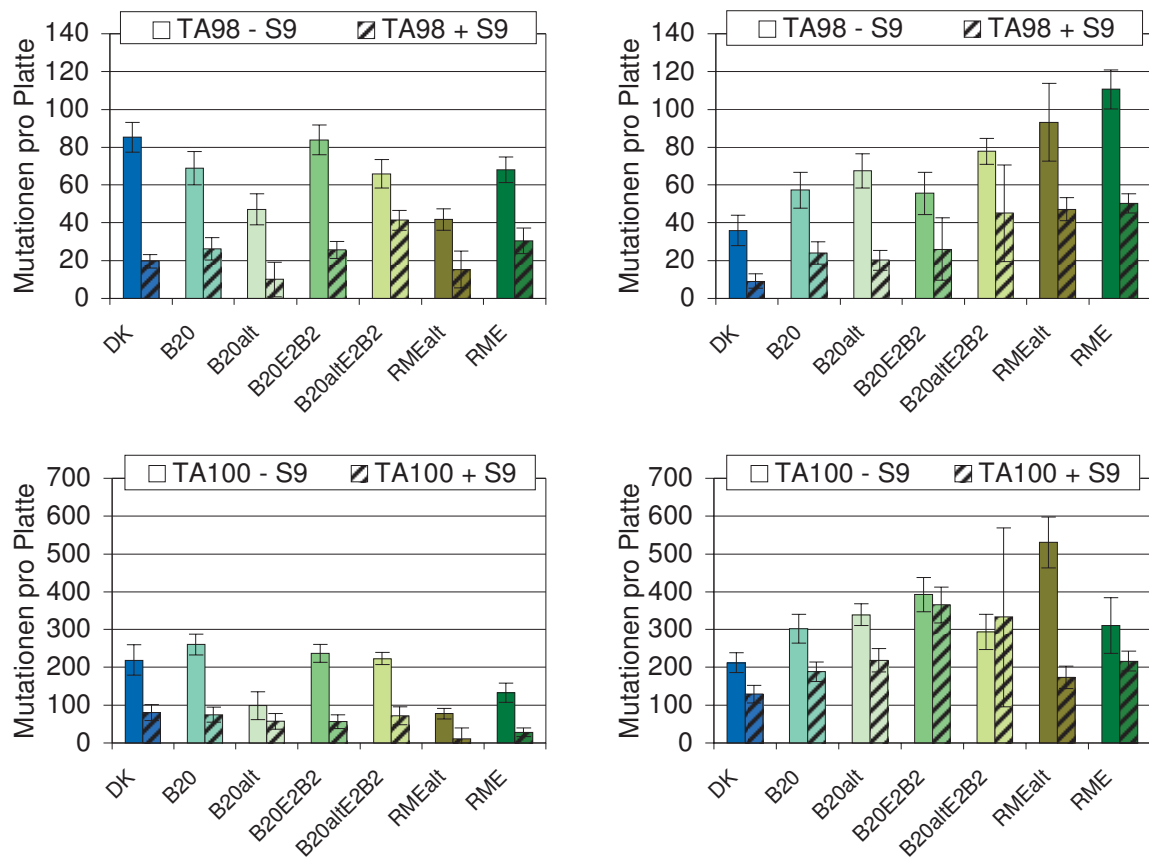


Abbildung 8-103: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von B20-Blends, RME sowie DK bei den Teststämmen TA98 und TA100 (OM 906 LA, ESC-Test). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 8.14 Einfluss des Kraftstofffilters

Es ist bekannt, dass Biodiesel Sedimente in Lagerungs- und Fahrzeugtanks löst, was zur Verstopfung des Kraftstofffilters führen kann (University of California, 2008). Auf Grundlage der oben genannten Problematik der Oligomer- bzw. Sedimentbildung bei B20-Kraftstoffen wurde in dieser Messreihe der Einfluss des Kraftstofffilters auf die Emissionen untersucht. Hierzu wurden die Kraftstoffe DK, B20 sowie B20 mit gealtertem RME mit und ohne eingebauten Kraftstofffilter (Typ A906 092 0305, Porendurchmesser < 2 µm) gefahren. Durch den Ausbau des Filters wurde der Eintrag von Molekülen mit einem Durchmesser von mehr als 2 µm in den Brennraum ermöglicht. Die Alterung von RME er-

folgte wie in Kapitel 8.13 beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass der gealterte und der frische RME aus unterschiedlichen Chargen stammten.

Zu Beginn der Messreihe wurde DK untersucht und anschließend der Kraftstofffilter ausgebaut. Die Kraftstoffe DK, B20alt sowie B20 wurden gemessen und der Kraftstofffilter wieder eingebaut. Den Abschluss bildeten Läufe mit B20 und B20alt.

Die Effekte auf die Leistung im ESC-Test zeigt Abbildung 8-104. Im Vergleich zu vorherigen Messungen fiel eine deutliche Verringerung der Leistung um etwa 2 kW für DK auf. Dies ist auf Umbauarbeiten am Motor zurückzuführen. Vor der Messreihe wurden Erweiterungen am Prüfstand und verschiedene Wartungsarbeiten vollzogen. Außerdem wurde der Ausgabewert der Bremse aktualisiert, der zur Angabe der Leistung herangezogen wird.

Der Kraftstoffeinfluss war deutlich geringer zu bewerten (vgl. Abbildung 8-96) als der Einfluss des Kraftstofffilters. Die Leistungseinbußen lagen im Mittelwert bei über 3 kW, im Betriebspunkt 10 mit maximalem Drehmoment sogar bei 14 kW.

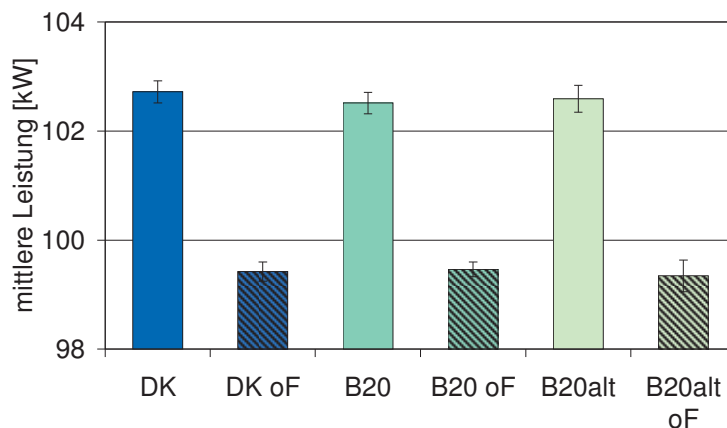


Abbildung 8-104: Mittlere Leistung von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.14.1 Limitierte Emissionen

Die spezifischen Stickoxidemissionen sind in Abbildung 8-105 gezeigt. Im Gegensatz zu Abbildung 8-97 lagen die Emissionen von B20 und B20alt oberhalb des Grenzwertes für Euro III, wobei auch der DK-Wert höher war als in der vorher diskutierten Messreihe. Hierbei sind jedoch die oben genannten Leistungsanpassungen zu berücksichtigen.

Der Ausbau des Kraftstofffilters ergab eine signifikante Abnahme der Emissionen, so dass der Grenzwert für alle Kraftstoffe eingehalten wurde. Den deutlichsten Effekt hatte der Ausbau für den Kraftstoff B20alt. Die Abnahme der spezifischen Emissionen ergab sich, obwohl bei der Berechnung die deutlich geringere mittlere Leistung der Testläufe ohne Fil-

ter berücksichtigt wurde (vgl. Abbildung 8-104). Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt nicht vor.

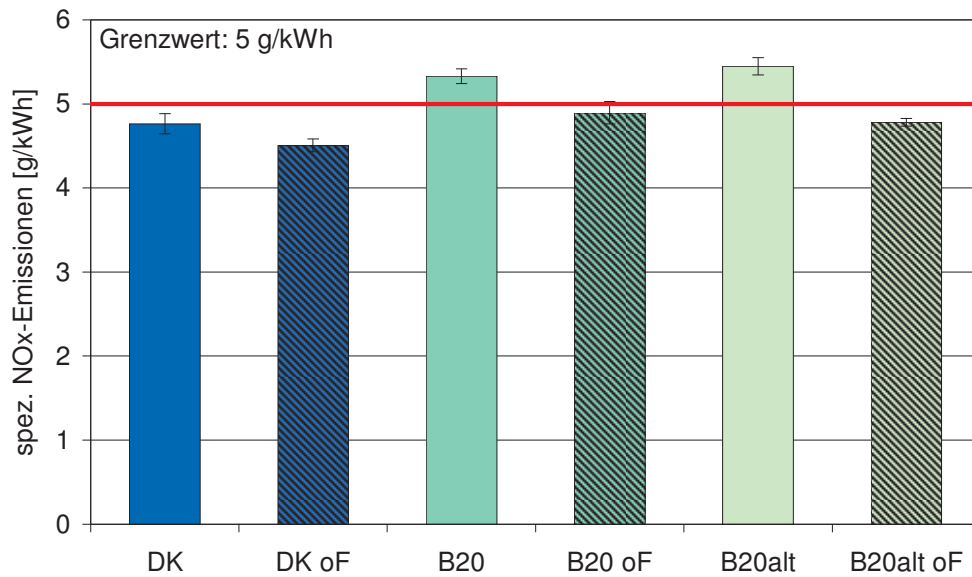


Abbildung 8-105: Spezifische Stickoxidemissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test)

Dagegen nahmen die spezifischen Partikelmasseemissionen aller Kraftstoffe bei Ausbau des Filters zu (Abbildung 8-106). Der Mittelwert von DK oF lag noch unterhalb des Grenzwertes von 0,1 g/kWh. Gering waren die Auswirkungen für den Kraftstoff B20alt.

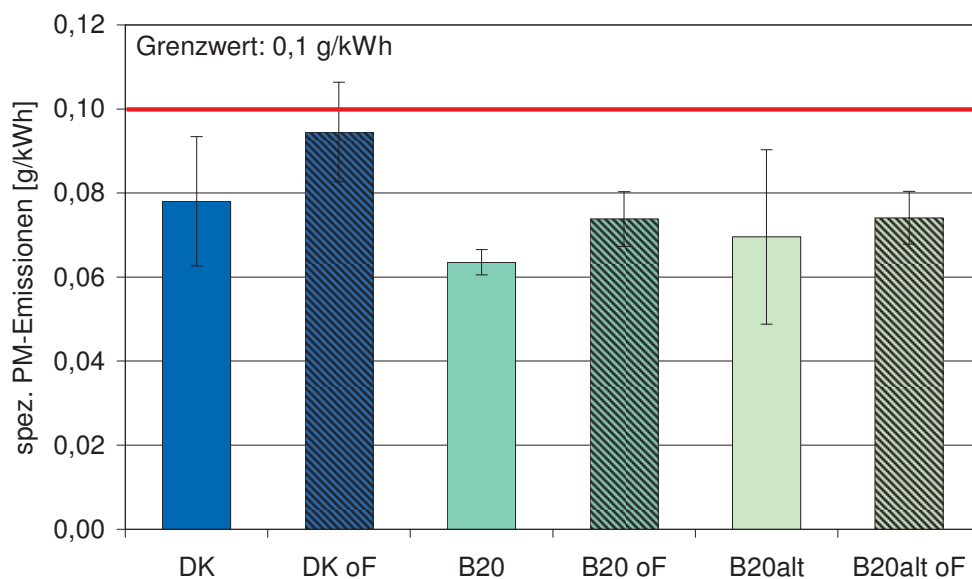


Abbildung 8-106: Spezifische PM-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test)

Für keinen Kraftstoff hatte der Ausbau des Kraftstofffilters einen signifikanten Effekt auf die CO-Emissionen (Abbildung 8-107).

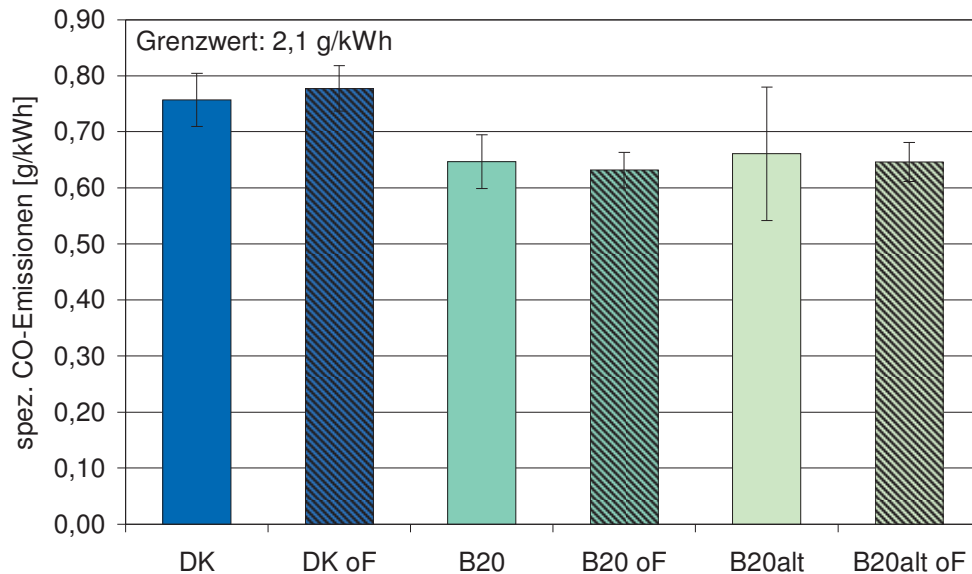


Abbildung 8-107: Spezifische CO-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test)

Bei den HC-Emissionen (Abbildung 8-108) waren für alle Kraftstoffe deutliche Effekte zu verzeichnen. Während es bei DK zu einer Verminderung der HC-Emissionen auf 1/3 des DK-Wertes kam, stiegen die Werte für die beiden B20-Kraftstoffe um etwa 25 %.

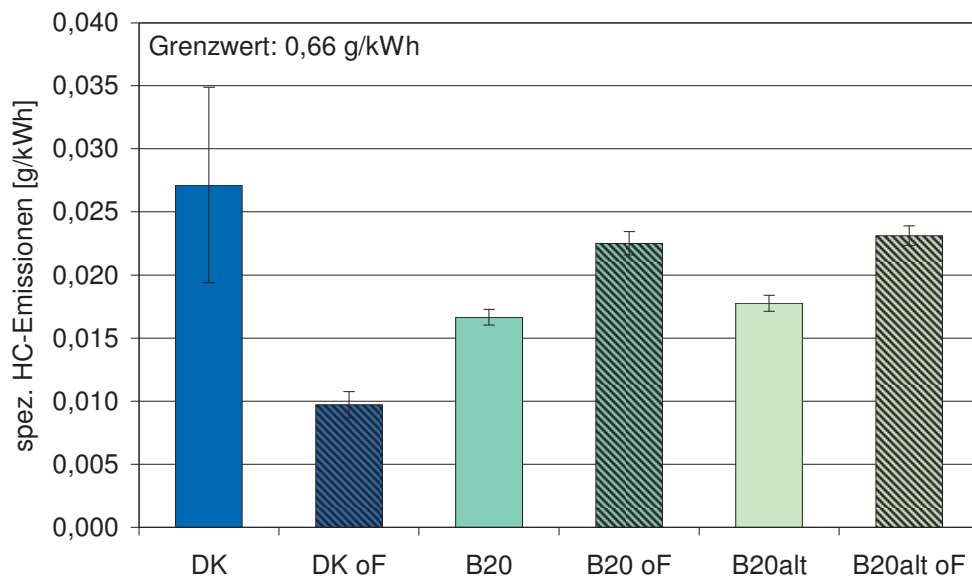


Abbildung 8-108: Spezifische HC-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC-Test). Für den Mittelwert von DK wurden zwei Werte herangezogen.

## 8.14.2 PAK

Die Probenahme für diese Messreihe wurde im Modus ESC<sub>OT</sub> unter Auslassung der Transientanteile durchgeführt. Die Emissionen der Partikulatproben (Abbildung 8-109) lagen niedriger im Vergleich zur Messreihe in Kapitel 8.13.2. Eine Halbierung der Werte, wie sie durch die Halbierung der Probenahmezeit möglich erschien, trat nicht auf. Während sich die DK-Werte für Phe um den Faktor 1,7 noch deutlich unterschieden, waren sie für Pyr nahezu gleich (Faktor 1,1) und für Fla sogar etwas höher in der OT-Messreihe (Faktor 0,9). Die Emissionen von B20 im Partikulat waren etwas geringer als für DK. B20 und B20alt unterschieden sich nicht signifikant. Nennenswerte Effekte waren dagegen für den Vergleich der Messungen mit und ohne Kraftstofffilter festzustellen. Für Flu, Phe und Ant stiegen die Emissionen ohne Kraftstofffilter zum Teil an, am deutlichsten für B20alt oF. Bei diesem Kraftstoff lagen die Emissionen bis Chr oberhalb von B20alt, während sich der Trend für DK oF und B20 oF ab Fla umkehrte und die Werte für den restlichen Retentionszeitbereich durchweg unterhalb der Werte aus Betrieb mit Kraftstofffilter lagen.

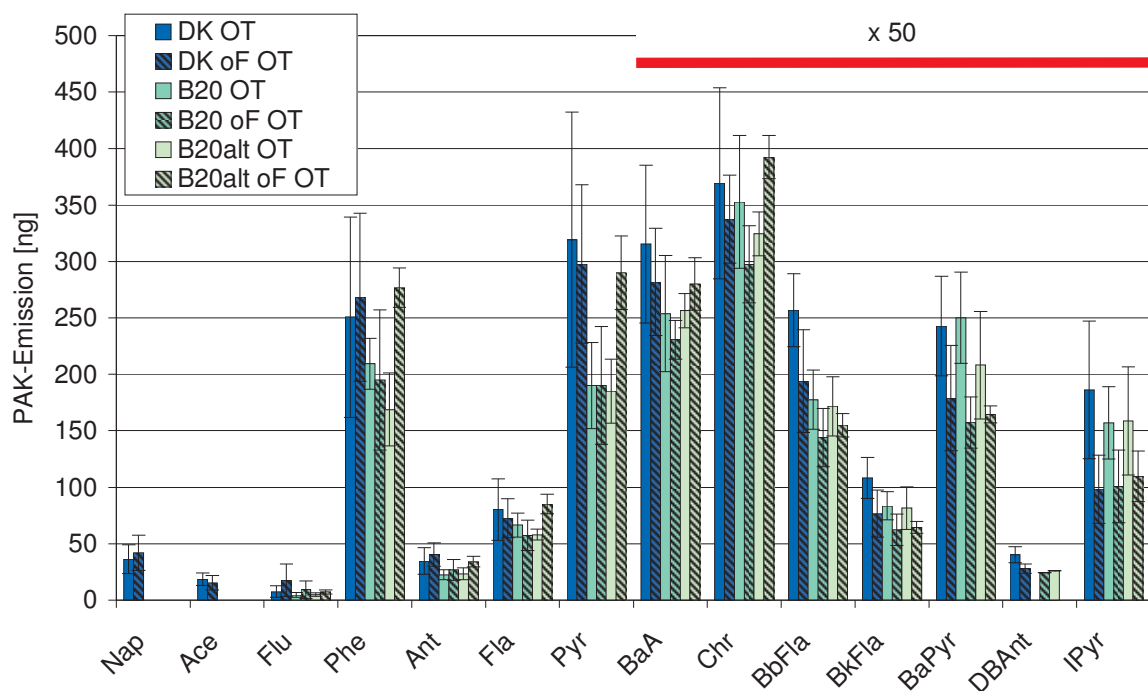


Abbildung 8-109: PAK-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (Partikulat, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>).  $n = 4$  (alle)

In den Kondensatproben (Abbildung 8-110) waren keine signifikanten Unterschiede zwischen Betrieb mit und ohne Kraftstofffilter festzustellen. Dagegen kam es in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorherigen Messreihe (Abbildung 8-102) bei den B20-Kraftstoffen tendenziell zu einem leichten Anstieg gegenüber DK. Deutlich geringer als in



den Kondensatproben der vorherigen Messreihe waren die jeweils detektierten Massen (z.B. Phe bei DK: 935 ng zu 143 ng). Alle nach BbFla eluierten PAK ergaben Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze.

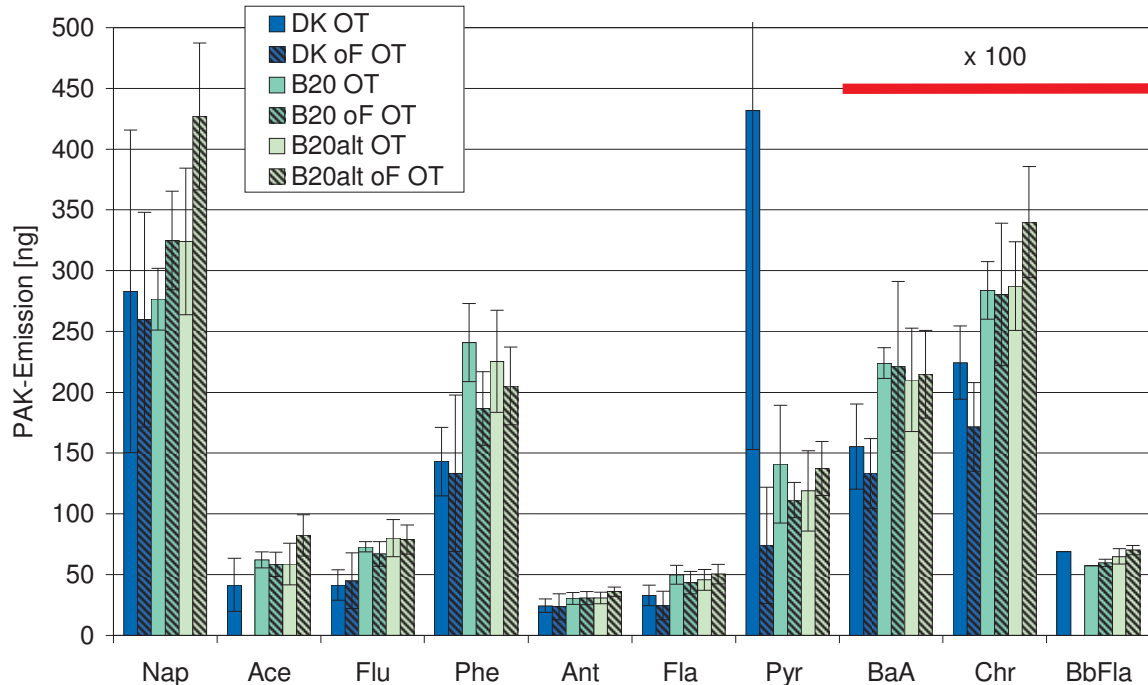


Abbildung 8-110: PAK-Emissionen von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (Kondensat, OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>).  $n = 3$  (B20 OT),  $n = 4$  (DK OT, DK oF OT, B20 oF OT, B20alt OT, B20alt oF OT)

### 8.14.3 Mutagenität

Bei der Bestimmung der Mutagenität (Abbildung 8-111) im ESC<sub>OT</sub>-Modus waren nach Ausbau des Kraftstofffilters bei den Partikulatproben für beide Teststämme Erhöhungen der Mutationen pro Platte festzustellen. Dieser Effekt wurde jedoch nur für die B20-Kraftstoffe erhalten, die Werte für DK blieben auf gleichem Niveau bzw. sanken leicht. Während ein Ausbau des Filters zu einer Erhöhung der Mutagenität der B20-Partikulate führte und Alterungseffekten eine untergeordnete Bedeutung zukam, waren in den Kondensatproben für den Stamm TA98 alterungsbedingte Effekte entscheidender. Dabei lagen die B20-Kraftstoffe meist auf ähnlichem Niveau, zum Teil sanken die Werte leicht nach Ausbau des Kraftstofffilters. Die Tendenz für DK war auch für die Kondensatproben nicht eindeutig. Insgesamt waren die Mutationen pro Platte in Summe aus Partikulat und Kondensat für B20 erneut höher als für DK (vgl. Abbildung 8-103).

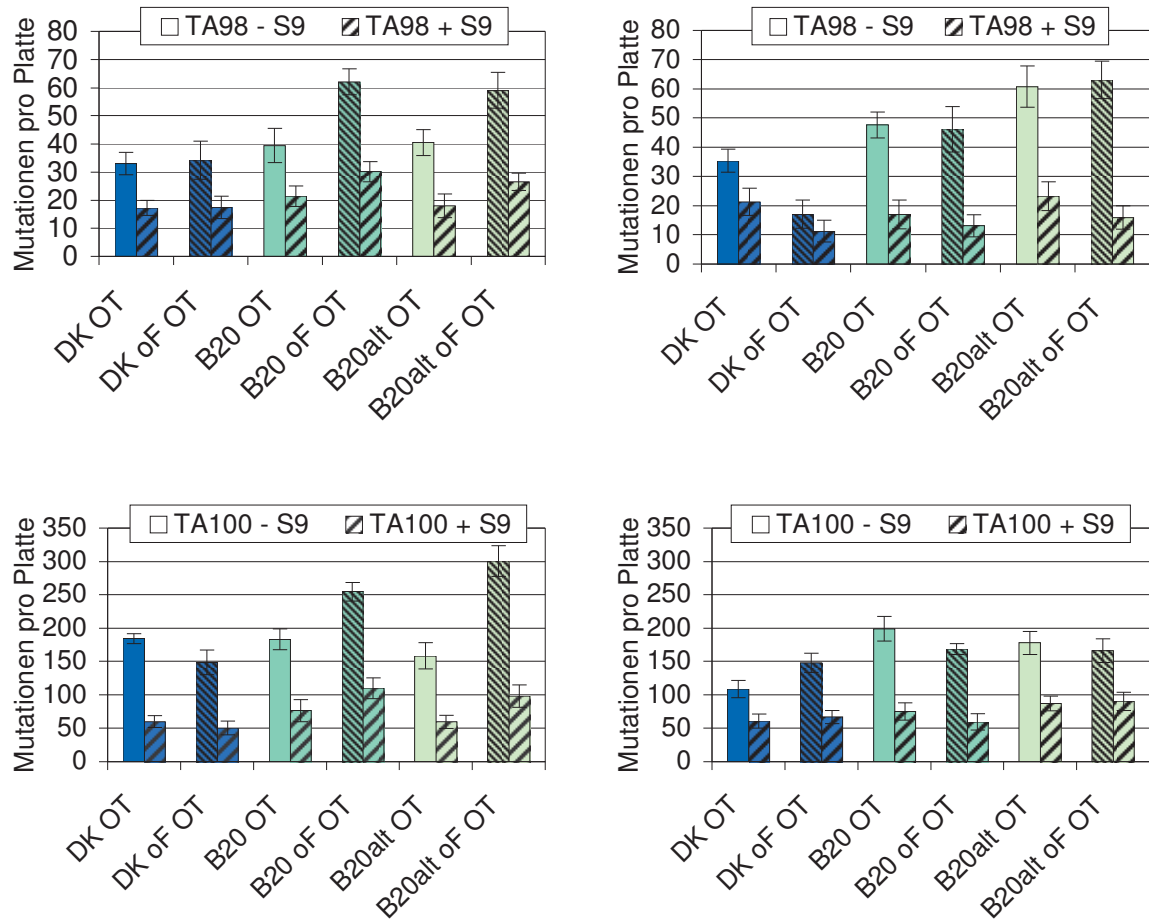


Abbildung 8-111: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von B20-Blends sowie DK mit und ohne Kraftstofffilter (OM 906 LA, ESC<sub>OT</sub>). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

### 8.15 Messreihe HVO/JME

Im Rahmen eines von der Internationalen Energieagentur geförderten Projekts mit dem Titel “Fuel and Technology Alternatives for Buses – Measurements with NExBTL and Jatropa Oil Methyl Ester in a Euro III Heavy Duty Engine” wurden die Emissionen von Jatropaölmethylester (JME; National Metal and Materials Technology Center, Thailand) und des HVO-Kraftstoffs NExBTL (Fa. Neste Oil Ltd., Finnland) mit den hinreichend untersuchten Emissionen von DK und RME verglichen.

Die Leistung (Abbildung 8-112) lag für JME und insbesondere HVO unter den Werten von DK und RME.

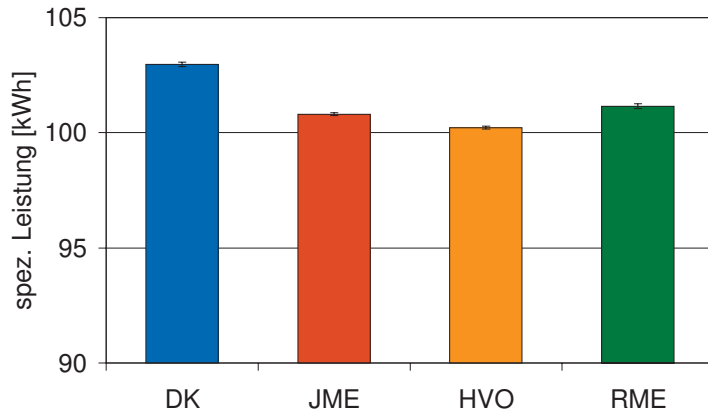


Abbildung 8-112: Mittlere Leistung von HVO, JME, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

### 8.15.1 Limitierte Emissionen

Die gesetzlich limitierten Emissionen waren zwischen JME und HVO deutlich zu unterscheiden und glichen eher DK (HVO) bzw. RME (JME).

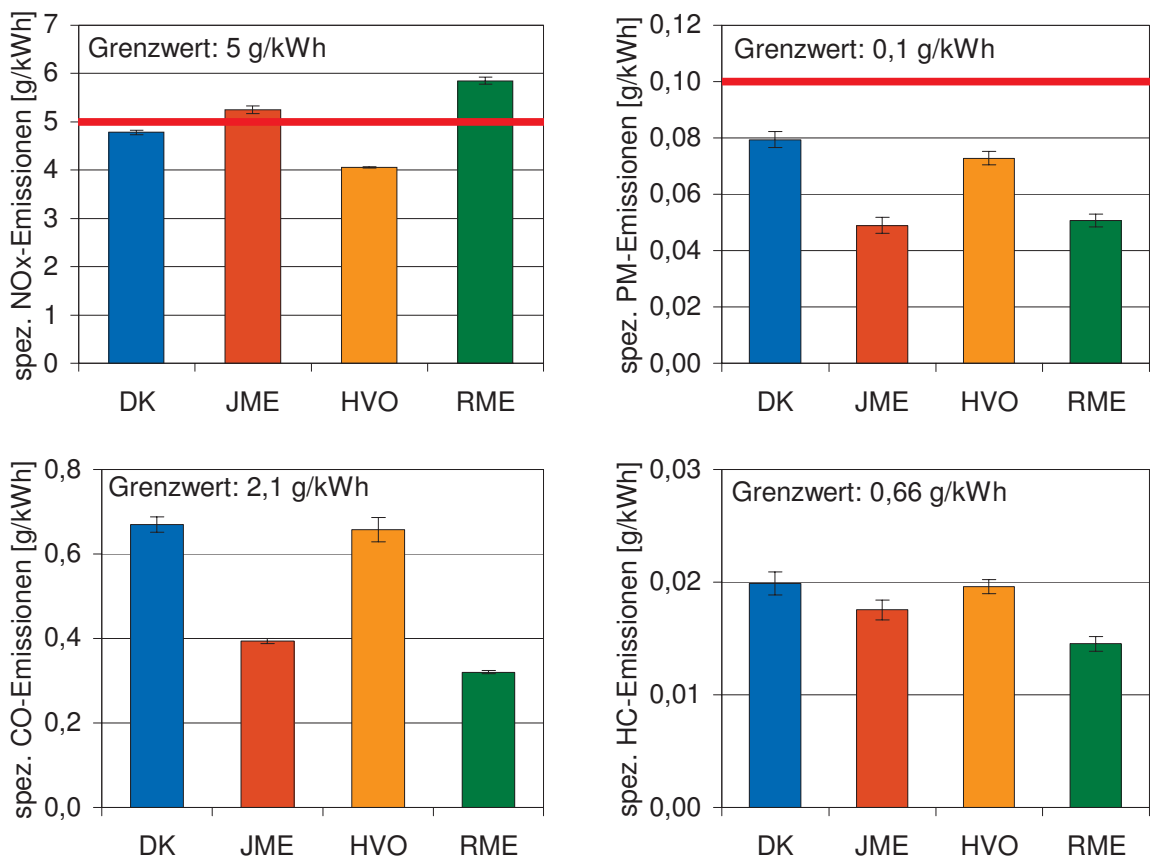


Abbildung 8-113: Emissionen limitierter Komponenten von HVO, JME, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC-Test)

Die Stickoxidemissionen von JME lagen geringfügig oberhalb des Grenzwertes von 5 g/kWh und waren damit geringer als bei RME. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen von HVO waren gegenüber allen anderen Kraftstoffen signifikant verringert, gegenüber DK um 15 %. JME zeigte dagegen mit einer Abnahme von 38 % gegenüber DK die geringsten PM-Emissionen, während sich für HVO eine Verringerung um 8 % einstellte. Die leichte Absenkung der spezifischen Emissionen von HVO zu DK galt auch für die CO- und HC-Emissionen, bei denen für JME deutliche Vorteile gegenüber HVO gemessen wurden.

### 8.15.2 PAK

Die Probenahme erfolgte aus dem unverdünnten Abgas (Modus ESC). Die PAK-Emissionen im Partikulat (Abbildung 8-114) verdeutlichen verringerte Emissionen von JME und HVO gegenüber DK und RME. In Summe zeigte JME die geringsten Emissionen, wobei dies für HVO bei den ab Fla eluierten PAK der Fall war. Trotz des im Vergleich zu DK sehr geringen Aromatengehalts von HVO bzw. NExBTL (Rantanen et al., 2005) wurden damit deutliche PAK-Emissionen generiert, die in ihrer Verteilung mit den Hauptkomponenten Phe und Pyr dem Verhalten von DK entsprachen.

Die Ergebnisse von JME passen bei Annahme einer Iodzahl von 97 (Chen et al., 2011) in die Tendenz der verringerten PAK-Emission mit sinkender Iodzahl bei den Partikulatproben.

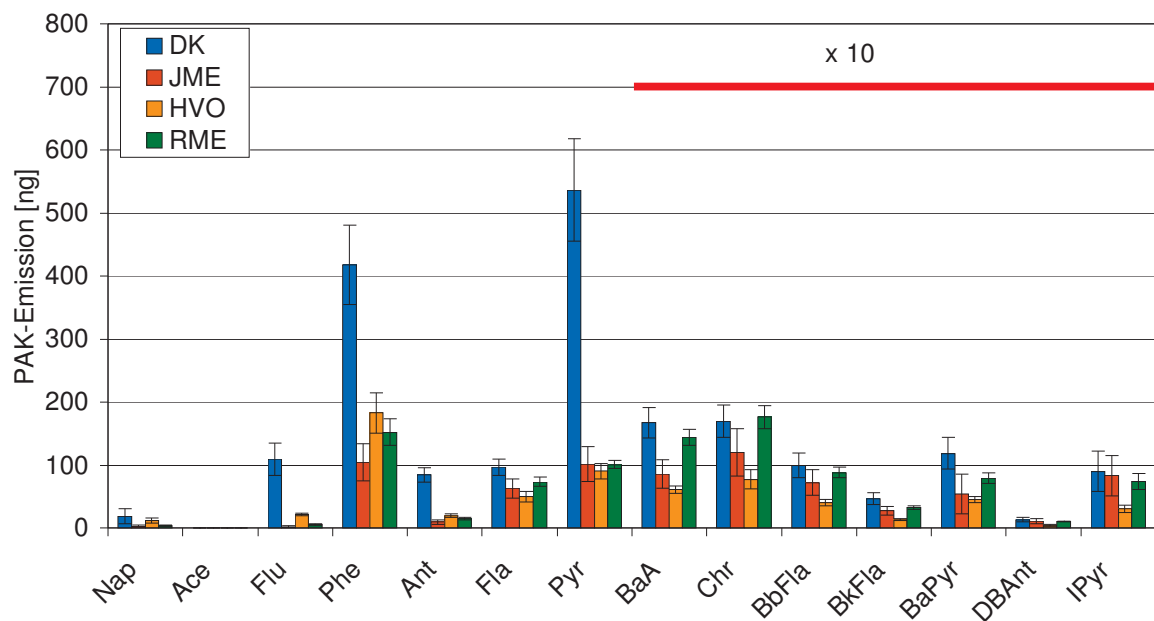


Abbildung 8-114: PAK-Emissionen von HVO, JME, RME sowie DK (Partikulat, OM 906 LA, ESC).  $n = 4$  (DK, RME),  $n = 5$  (JME),  $n = 6$  (HVO)

Bei den Kondensatproben (Abbildung 8-115) wurde wegen zu geringerer Wiederfindungsraten unter 50 % nur ein Teil der Proben berücksichtigt. Aus den vorhandenen Ergebnissen sind vorteilhafte Emissionen für HVO abzuleiten, während im Elutionsbereich ab BbFla nur für JME und RME Werte knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert wurden. In der Summe aus Partikulat und Kondensat waren die Emissionen bei HVO-Betrieb um über 40 % gegenüber JME vermindert, dessen Emissionen wiederum um 65 % unterhalb von DK lagen. Die Ergebnisse stimmen damit mit den vorteilhaften PAK-Emissionen bei Betrieb mit HVO von Kuronen et al. (2007; Reinkraftstoff) und Rantanen et al. (2005; Blends) überein.

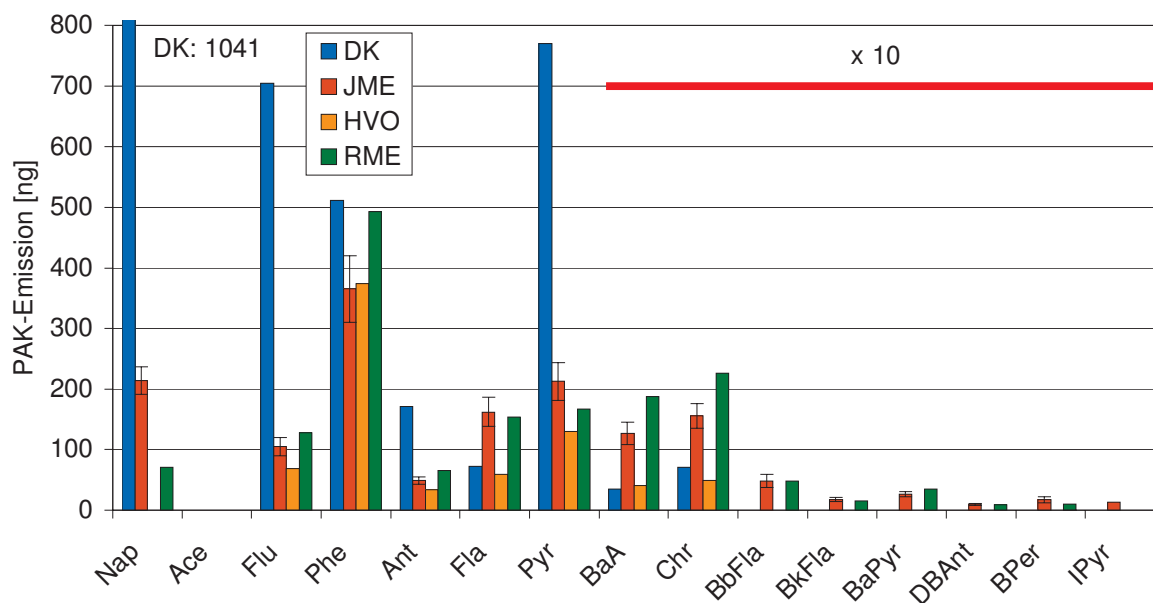


Abbildung 8-115: PAK-Emissionen von HVO, JME, RME sowie DK (Kondensat, OM 906 LA, ESC).  $n = 1$  (HVO),  $n = 2$  (DK, RME),  $n = 4$  (JME)

### 8.15.3 Mutagenität

Wie im Fall der PAK-Gesamtmasse wurden bei der Bestimmung der Mutagenität (Abbildung 8-116) höhere Werte im Kondensat festgestellt. Die in den meisten Fällen erhöhten Mutationen ohne Zugabe von S9 weisen auf die Bedeutung von direkten Mutagenen wie den nitrierten PAK hin. Die Emissionen der FSME-Kraftstoffe lagen in den Partikulatproben im Bereich von DK, im Kondensat jedoch bis zum Faktor 4 darüber (RME, TA98 - S9). JME zeigte Vorteile gegenüber RME, die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant. Durchweg sehr geringe Mutationen pro Platte wurden für HVO gemessen, in Übereinstimmung mit Literaturwerten. So berichten Rantanen et al. (2005) bei Untersuchungen an einem PKW mit und ohne Oxidationskatalysator unter Verwendung eines 85-

%-HVO-Blends von signifikanten Verringerungen der Mutagenität (TA98 - S9) und der PAK-Emissionen bis 80 % gegenüber DK.

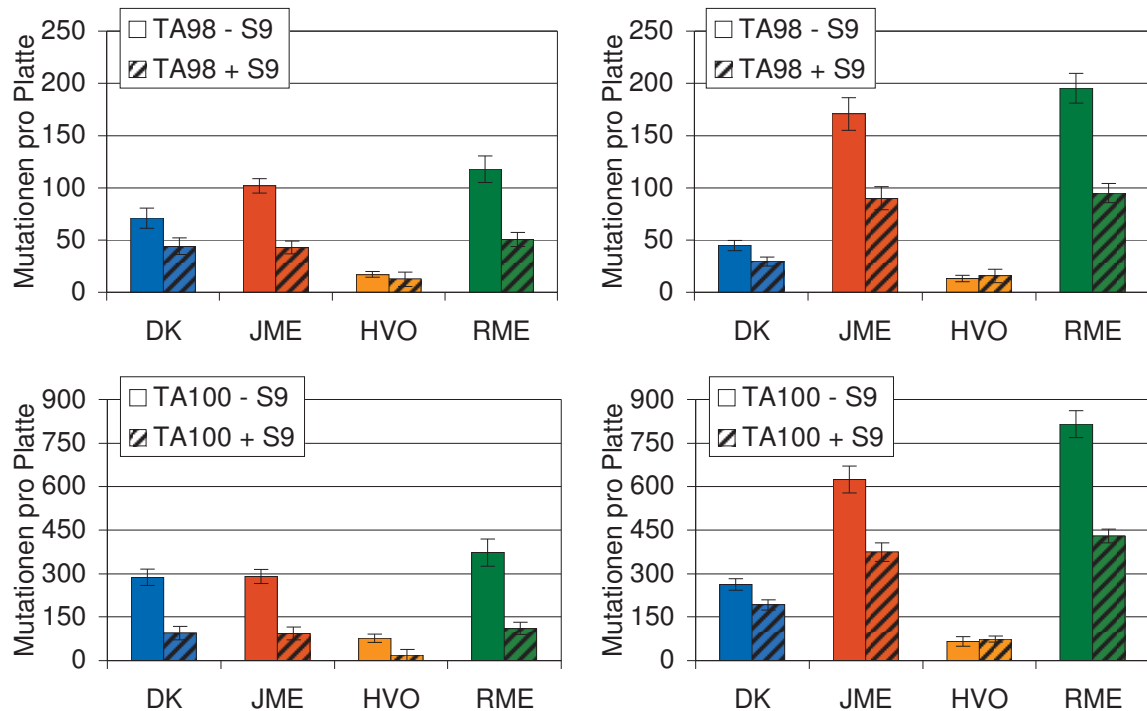


Abbildung 8-116: Mutagenität von Partikulat (links) und Kondensat (rechts) von HVO, JME, RME sowie DK (OM 906 LA, ESC). Die linke Säule zeigt jeweils die Mutagenität ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung der Promutagene (- S9), die rechte Säule gibt jeweils die Ergebnisse nach Zugabe von S9 (+ S9) wieder.

## 8.16 Nitro-PAK

Aus der Messung der nitrierten PAK sollte nicht nur eine Charakterisierung der Einzelsubstanzen und der zugehörigen Massen erfolgen, sondern auch der Einfluss auf die direkte Mutagenität im Ames-Test geklärt werden. Die Bestimmung der Nitro-PAK-Emissionen wurde aus Zeitgründen nur für die Partikulatfraktion durchgeführt (Abbildung 8-117). Hierzu wurden jeweils 3 Proben berücksichtigt. Die Auswertung erfolgte ohne internen Standard, da bei der Messungen von Rapsöl NT und Rapsöl ESC im Gegensatz zu den Vormessungen ein Doppelpeak auftrat. Die Wiederfindungsraten der anderen Proben lagen bei  $99 \% \pm 6 \%$  (Maximum 110 %, Minimum 90 %). Nicht angegeben ist 6-NChr, da es in keiner Probe nachgewiesen wurde.

Aus den Ergebnissen sind signifikante Unterschiede zwischen den Kraftstoffen und Probenahmearten abzuleiten, obwohl die Massen zum Teil um einen Faktor 1000 unterhalb denen der unsubstituierten PAK lagen (vgl. z.B. Kapitel 8.5.2). Beim Vergleich zwischen

PAK- und Nitro-PAK-Konzentrationen sind jedoch unterschiedliche Extraktions- und Aufbereitungsverfahren zu berücksichtigen, was eine Erklärung für die relativ hohen Emissionen der Nitronaphthaline liefern kann. Außerdem ist zu beachten, dass der Dampfdruck der Nitro-PAK geringer ist, was nach Crimmins und Baker (2006) eine fehlende Abhängigkeit der Wiederfindungsrate vom Dampfdruck im Vergleich zu den PAK erklärt. Bei der Nitro-PAK-Analytik ist andererseits mit größeren Abweichungen hinsichtlich der Wiederfindungsraten zu rechnen, die sich aus den Faktoren Extraktionsmethode, Aufreinigung, Eindüngung des Lösemittels und Matrixeffekten ergeben (Saldarriaga et al., 2008).

Die Rapsölmodifikationen ergaben für alle Analyten die höchsten Emissionen. In Summe war die Abfolge Rapsöl ESC > Rapsöl NT > Rapsöl R15 > Rapsöl OT. Die Emissionen von Rapsöl OT lagen in Summe über denen von DK, wobei eine halbierte Probenahmezeit bei Rapsöl OT berücksichtigt werden muss. Aus den Messungen ist wie im Fall der PAK auf den deutlichen Emissionsanstieg gesundheitsschädlicher Substanzen bei transientem Rapsölbetrieb zu schließen. Die Summe aus NT und OT ergab durchschnittlich einen Mehrbefund von 10 %.

Die Verlangsamung des Rampenanstiegs bei Rapsöl R15 verdeutlicht mit Ausnahme der erhöhten Nitronaphthalinmissionen eine starke Abnahme der Emissionen gegenüber Rapsöl ESC, was einen weiteren Hinweis auf die Bedeutung des transienten Betriebs darstellt.

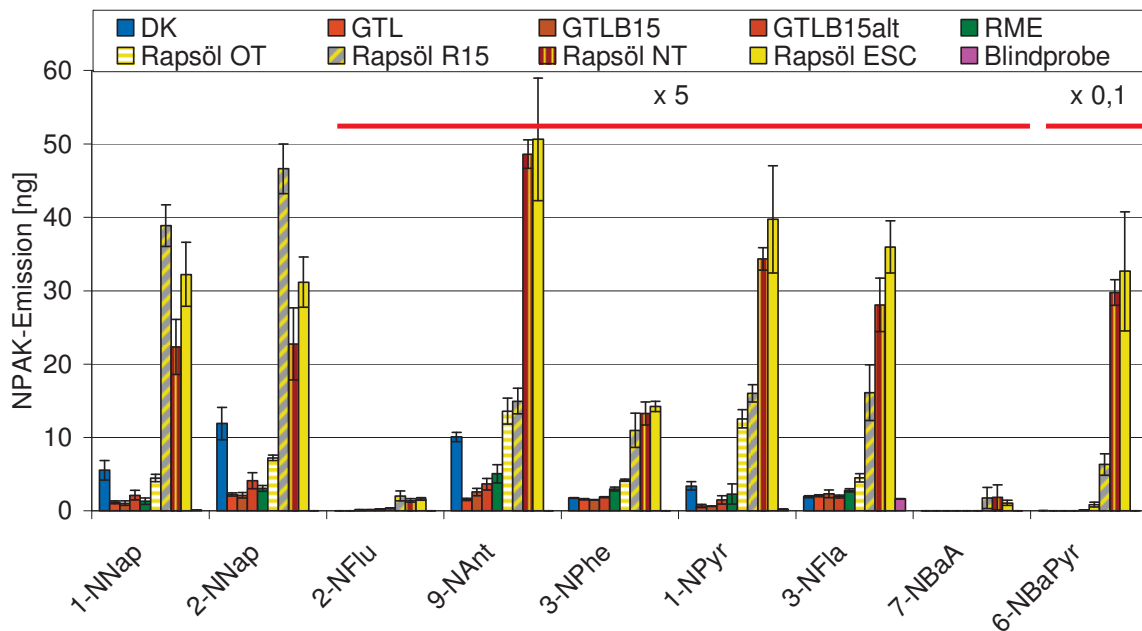


Abbildung 8-117: Nitro-PAK-Emissionen unterschiedlicher Kraftstoffe (Partikulat, OM 906 LA).  
*n* = 3

Geringer als die DK-Emissionen waren die Werte der GTL-Kraftstoffe sowie von RME. GTL zeigte die geringsten Emissionen der Messreihe. Die Emissionen im Vergleich GTL zu DK stimmen mit Ergebnissen von Havey et al. (2006) überein. Die Autoren wiesen 9-NAnt und 1- und 2-NNap als Hauptkomponenten nach.

Die Verwendung von B15 erhöhte die Emissionen geringfügig, die Gesamtwerte lagen jedoch auch für GTLB15alt unterhalb von RME. Aus den Messungen lässt sich eine deutliche Verschlechterung durch Einsatz von gealtertem RME ausschließen.

Bei Betrachtung der einzelnen Analyten war 2-NNap gegenüber 1-NNap meist leicht erhöht. Hinsichtlich der Verteilung der Nitronaphthalin-Isomere gibt es widersprüchliche Ergebnisse (Diskussion in: Dimashki et al., 2000). Die beiden Substanzen zeigten für die meisten Kraftstoffe und Modifikationen die höchsten Emissionen. Die deutlich höheren Emissionen von 1-NNap gegenüber 3-NFla und 1-NPyr stimmen mit HEI (2002) überein. Dabei ist zu beachten, dass eine Unterscheidung zwischen Isomeren wie 2- und 3-NFla häufig nicht möglich ist (Bamford et al., 2003), weshalb z.B. Albinet et al. (2007) einen Wert für 2- und 3-NFla angaben. Thuncke et al. (2007) unterschieden dagegen zwischen 2- und 3-NFla und wiesen für 3-NFla unter anderen Testbedingungen höhere Werte bei Betrieb mit DK im Vergleich zu Rapsöl nach. Bamford et al. (2003) zeigten bei Untersuchungen von verschiedenen standardisierten Dieselrußarten eine höhere Emission von 3-NFla, während in Umweltproben 2-NFla deutlich überwiegt. Eine Untersuchung der Beeinflussung von anderen Isomeren wurde in dieser Messreihe nicht weiter verfolgt.

Karavalakis et al. (2009) und EPA (2002a) geben 1-NPyr als Hauptkomponente bei der Untersuchung der dieselmotorischen Nitro-PAK-Emissionen an, Nitronaphthaline wurden in den jeweiligen Arbeiten jedoch nicht diskutiert. 7-NBaA wurden in der vorliegenden Untersuchung nur bei Rapsöl R15, Rapsöl NT und Rapsöl ESC detektiert. Für die anderen Proben lag die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze, was auch Bakeas et al. (2011a) berichteten.

Der Einfluss der Blindwerte war für 3-NFla und 1-NPyr bei GTL mit einem Anteil von 80 % bzw. 27 % am größten und lag bei Rapsöl ESC bei 5 % (3-NPyr) bzw. 0,5 % (1-NPyr).

Auffällig sind die stark erhöhten 6-NBaPyr-Emissionen. Da in den Chromatogrammen benachbart zu diesem Analyten insbesondere bei Rapsöl NT und Rapsöl ESC hohe Peaks detektiert wurden, ist mit der vorhandenen Analytik eine Überlagerung von 6-NBaPyr mit anderen Substanzen zu vermuten.

Blassnegger et al. (2009) untersuchten an einem Euro-V-Motor im ESC-Test unter anderem die Kraftstoffe DK, RME und Rapsöl. Im Gegensatz zu den PAK-Ergebnissen der Au-



toren (vgl. Kapitel 8.1.4) waren die Nitro-PAK-Emissionen aus Rapsölbetrieb gegenüber DK nur unwesentlich erhöht und von reinem RME geringfügig erniedrigt. Hauptsächlich emittierte Nitro-PAK waren 3-NPhe, 1-NPyr und 3-NFla, während 1- und 2-NNap eine untergeordnete Rolle spielten. Im Betrieb eines EU-III-A-Schleppers waren die Nitro-PAK-Emissionen von RME und Rapsöl dagegen deutlich niedriger im Vergleich zu DK.

Eine Korrelation der Nitro-PAK-Ergebnisse von DK, RME, RÖ ESC und den drei GTL-Modifikationen wurde mit den limitierten Komponenten  $\text{NO}_x$ , PM und CO durchgeführt. Hierbei wurden nur Reinkraftstoffe unter gleichen Testbedingungen untersucht. HC-Messwerte standen nicht zur Verfügung. Das maximale Bestimmtheitsmaß wurde mit  $R^2 = 0,331$  ermittelt, was auf eine fehlende Abhängigkeit der Nitro-PAK-Emissionen von limitierten Komponenten hindeutet. Damit war die  $\text{NO}_x$ -Konzentration in den Untersuchungen für die Nitro-PAK-Bildung kein bestimmender Einflussparameter.

In Tabelle 8-3 sind die Bestimmtheitsmaße für die Korrelationen zwischen der Mutagenität im Ames-Test und den Nitro-PAK-Ergebnissen angegeben. Hierzu wurden die neun Messwerte für die verschiedenen Kraftstoffe und Probenahmearten z.B. für TA98 + S9 mit den dazugehörigen Nitro-PAK-Summen korreliert („Nitro-PAK 1“). Für „Nitro-PAK 2“ wurde eine Verfeinerung der Korrelation durch Auslassung der Werte für die relativ flüchtigen Nitronaphthaline sowie 6-NBaPyr durchgeführt. Zum Vergleich sind in Tabelle 8-4 die Bestimmtheitsmaße der Korrelation zwischen der Mutagenität und den PAK-Emissionen (inklusive BPer) aus Kapitel 8.5 angegeben, in dem ebenfalls die Bedeutung der Probenahme für die Rapsölemissionen untersucht wurde. Die Probenahme ließ nur die Bewertung von Nitro-PAK und Mutagenität zu, weshalb in dieser Messreihe keine Proben für PAK-Analysen zur Verfügung standen. Eine Korrektur mit den Nitro-PAK-Blindwerten wurde nicht berücksichtigt, da Verunreinigungen des Filtermaterials auch die Mutagenitätsuntersuchungen beeinflussen. Aus dem gleichen Grund wurde bei diesem Vergleich der BPer-Wert miteinbezogen.

Die Ergebnisse zeigen gute bis hochgradige Übereinstimmungen zwischen den Nitro-PAK-Emissionen und der Mutagenität, insbesondere für den Stamm TA98 ohne metabolische Aktivierung. Die Auslassung der Nitronaphthaline und des 6-NBaPyr hat eine leichte Verbesserung der Bestimmtheitsmaße zur Folge (vgl. Abbildung 8-118). Für den Stamm TA98 sind diese bei Korrelation der Nitro-PAK deutlich besser als für die PAK, für den Stamm TA100 ist die Korrelation der PAK dagegen leicht höher.

Tabelle 8-3: Bestimmtheitsmaße für die Abhängigkeit der Mutagenität von der Gesamtmasse der PAK- bzw. Nitro-PAK

R <sup>2</sup>	Nitro-PAK 1* (n = 9)	Nitro-PAK 2** (n = 6)	PAK*** (n = 15)
TA98 + S9	0,964	0,965	0,673
TA98 - S9	0,985	0,996	0,753
TA100 + S9	0,939	0,943	0,944
TA100 - S9	0,866	0,906	0,944

\* alle Nitro-PAK (n = 9 Analyten; m = 9 Modifikationen) \*\* ohne Berücksichtigung von 1- und 2-NNap und 6-NBaPyr (n = 6 Analyten; m = 9 Modifikationen) \*\*\* aus Messreihe Kapitel 8.5 (n = 15 Analyten; m = 6 Modifikationen)

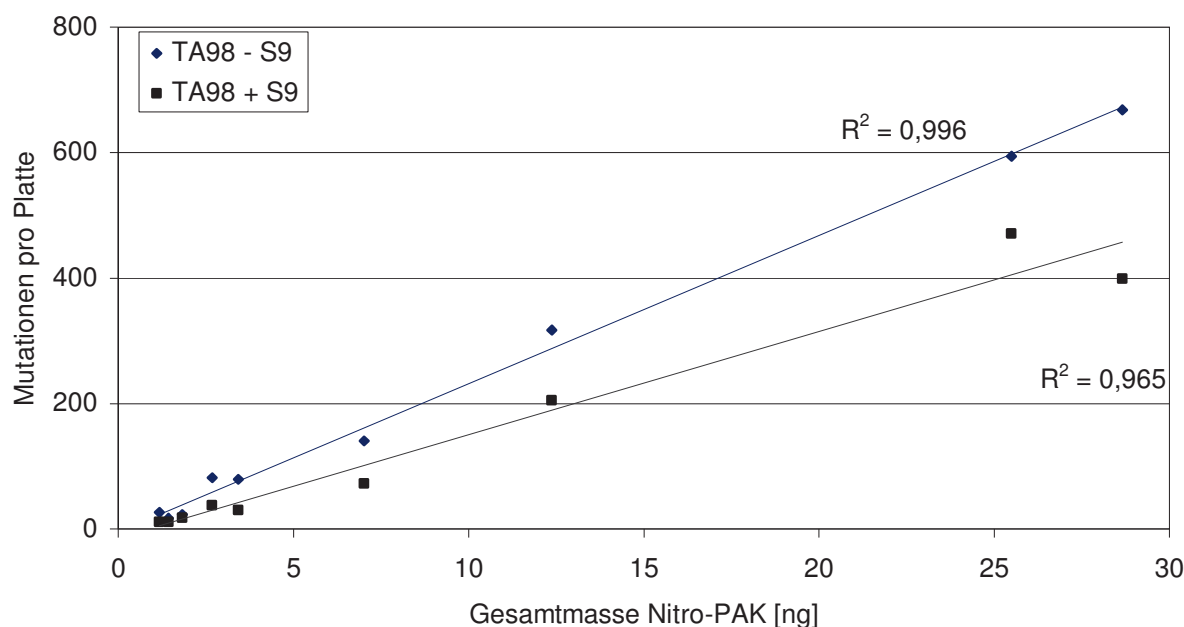


Abbildung 8-118: Korrelation zwischen der Mutagenität im Ames-Test und der Nitro-PAK-Emissionen (Stamm TA98 mit (+ S9) und ohne (- S9) metabolische Aktivierung (OM 906 LA))

Aus dem Vergleich mit den Einzelsubstanz-Bestimmtheitsmaßen in Tabelle 8-4 wird deutlich, dass die Mutagenitätsergebnisse z.B. für 1-NPyr in Übereinstimmung mit Bagley et al. (1998) gute Bestimmtheitsmaße mit der Mutagenität im Stamm TA98 zeigen können. Die Wirkung ist nicht durch eine der untersuchten Einzelsubstanz allein zu beschreiben, auch wenn diese, wie im Fall von 3-NFla, gegenüber den anderen Analyten eine deutlich erhöhte mutagene Wirkung induzieren kann (vgl. Tabelle 3-3, TA98 - S9).

Andererseits konnte bereits durch die Summe von 9 bzw. 6 Nitro-PAK-Einzelsubstanzen bei der Berücksichtigung verschiedener Kraftstoffe, Betriebszustände und Probenahmear-

ten der Einfluss von nitrierten PAK auf die Mutagenität gezeigt werden. Es kann jedoch nicht geklärt werden, ob der Ansatz zur Erklärung der höheren Mutagenität von RME gegenüber DK geeignet ist, wie sie in den Messreihen in dieser Arbeit entgegen früheren Arbeiten auftrat (Bünger et al., 2010a). Hierzu lagen die Mittelwerte der beiden Kraftstoffe für TA98 - S9 zu dicht beieinander und unterschieden sich im Rahmen der Standardabweichung nicht signifikant. In weiteren Forschungsarbeiten sollte die Güte der Korrelation durch Berücksichtigung zusätzlicher Substanzen wie der Dinitropyrene und sich geringer unterscheidender Parameter (z.B. Blends in 10-%-Schritten) überprüft werden.

Tabelle 8-4: Bestimmtheitsmaße unter Berücksichtigung der Nitro-PAK-Einzelsubstanzen

R <sup>2</sup>	TA98 + S9	TA98 - S9	TA100 + S9	TA100 - S9
1-NNap	0,613	0,672	0,827	0,792
2-NNap	0,476	0,527	0,707	0,682
2-NFlu*	0,633	0,673	0,832	0,823
9-NAnt	0,942	0,958	0,866	0,822
3-NPhe	0,923	0,948	0,977	0,971
1-NPyr	0,942	0,980	0,921	0,904
3-NFla	0,934	0,983	0,953	0,889
7-NBaA**	0,022	0,333	0,649	0,546
6-NBaPyr	0,938	0,946	0,850	0,774

\* aus 7 Werten \*\* aus 3 Werten

## 9 Design künftiger Dieselkraftstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Kraftstoffstruktur

Besonders im Nutzfahrzeugsbereich wird dem Dieselmotor weiterhin die herausragende Rolle zugeschrieben. Die zur Einhaltung von Emissionsgrenzwerten erforderlichen Anpassungen sind kraftstoffseitig, motorseitig oder durch Änderung beider Parameter durchzuführen. Das Wechselspiel zwischen Kraftstoffeigenschaften und Motorbetrieb ist als große Herausforderung zu werten und kann nur interdisziplinär verstanden werden. Sollen bei der kraftstoffseitigen Verbesserung der Emissionen Biokraftstoffe verwendet werden, sind über die technischen Aspekte hinaus strenge Nachhaltigkeitskriterien wie die Richtlinien 2009/30/EG und 2009/28/EG zu erfüllen.

Bei den emissionsseitig nötigen Weiterentwicklungen des Dieselmotors gehen die Trends nach Geringer (2008) in Richtung innermotorische Optimierung des Brennverfahrens, verbesserte Einspritzung, Erweiterung der Abgasnachbehandlungskonzepte und homogene Brennverfahren. Esch (2010) weist bei der Diskussion verschiedener aktueller Abgasnachbehandlungskonzepte auf die geringeren Systemkosten und die Gewichtseinsparung bei der Kombination von AGR mit DPF im Vergleich zur selektiven katalytischen Reduktion hin. Dem gegenüber stehen als Nachteile hohe Anforderungen an die AGR-Kühlanlage und höhere Betriebskosten. Für die Hybridisierung nennt Esch (2010) als derzeitige Nachteile neben dem Preis, der Haltbarkeit und der Tauglichkeit für den Arbeitsbereich der Nutzfahrzeuge die Verringerung der Nutzlast.

Janssen et al. (2010) und Pischinger et al. (2010) verfolgen den Ansatz der gleichzeitigen Anpassung von Brennverfahren und Kraftstoff und nennen dazu folgende Anforderungen:

- Ausreichender Sauerstoffgehalt im Kraftstoff (ca. 20 Massenprozent)
- Moderate Absenkung der Cetanzahl unter Berücksichtigung der Kaltstartbedingungen. Die Vorteile sind längere Zündverzögerungen, eine verbesserte Gemischaufbereitung und die Verringerung fetter Gemischzonen.
- Aromatenfreier Kraftstoff
- Einhaltung der Anforderung für den Flammpunkt nach DIN EN 590
- Gewährleistung der Schmierfähigkeit des Kraftstoffs
- Materialverträglichkeit mit kraftstoffführenden Komponenten

Nach Janssen et al. (2010) zeigt 2-Methyltetrahydrofuran aus Zellulose durch den erhöhten Sauerstoffgehalt die gewünschte reduzierte Zündwilligkeit und eine bessere Gemischhomogenisierung. Damit sind hohe AGR-Raten zur Unterdrückung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen

möglich. Nachteilig waren in den Untersuchungen die höheren HC- und CO-Emissionen, insbesondere bei geringer Last, sowie erhöhte Geräuschemissionen, erhöhte Verbrennungsspitzen Temperaturen sowie das Quellen von Dichtungen.

Das Ziel solcher Untersuchungen ist laut Janssen et al. (2010), durch die Anpassung des Brennverfahrens die Entzündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches auch bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen (teilmomogene Niedertemperaturbrennverfahren). Dies zeigt die Notwendigkeit, zur Erfüllung immer strengerer Abgasrichtlinien eine wechselseitige Anpassung von Brennverfahren, Motor *und* Kraftstoff durchzuführen. Damit ist unter Umständen ein Verzicht auf umfangreiche Abgasnachbehandlungssysteme möglich. Forschungstätigkeiten in Richtung reduzierter Cetanzahlen stehen damit im Gegensatz zu Entwicklungen bei Kraftstoffen der zweiten Generation wie BTL, bei denen durch die deutliche PM-Reduzierung der Fokus auf die Verringerung der NO<sub>x</sub>-Emission gerichtet werden kann (Geringer, 2008).

Außerdem muss das Motoröl als Entwicklungskomponente betrachtet werden. Biokraftstoffe wie Pflanzenöle und Biodiesel reichern sich als unverdampfbare Anteile im Motoröl an und führen zu verschlechterten Schmiereigenschaften (Richter, 2008). Daraus folgen verkürzte Ölwechselintervalle oder motorseitig nötige Anpassungen wie die Optimierung der Nacheinspritzung (Tschöke et al., 2010). Des Weiteren ist die Zusammensetzung des Additivpakets in Kombination mit der Kraftstoffqualität zu beachten. Ullmann et al. (2008) zeigen, dass Additive in ungünstiger Kombination zur Verseifung oder Bildung von Polymeren führen können.

Die meisten Empfehlungen für einen „idealen“ biogenen Kraftstoff erfolgen mit dem Fokus auf dem reibungslosen Betrieb. So berichten Prankl et al. (1999) von Langzeitversuchen (1-3 Ölwechselintervalle) unter Verwendung von FSME mit Iodzahlen zwischen 107 und 150. Es kam zu motorabhängigen Ölverdünnungen durch den Kraftstoff sowie im späteren Verlauf zur Erhöhung der Viskosität des Motoröls mit steigender Iodzahl. Andererseits wurde unter Hinweis auf die Bedeutung mehrfach ungesättigter Fettsäuren wie C18:3 festgestellt, dass die Iodzahl nur begrenzt zur Beschreibung der Effekte geeignet ist, die FSME-Kraftstoffe im Motor ausüben. Eine Untersuchung der Motorteile zeigte keine auffälligen Ablagerungen, so dass der Einsatz von FSME mit hohen Iodzahlen als möglich eingestuft wurde.

Pinzi et al. (2009) geben unter Berücksichtigung der wichtigsten Biodiesel-Grenzwerte als gewünschte Zusammensetzung hohe Gehalte an einfach ungesättigten Fettsäuren (C16:1, C18:1), geringe Konzentrationen mehrfach ungesättigter Fettsäuren und definierte Gehalte gesättigter Verbindungen an. Eine besondere Berücksichtigung fanden dabei die oxidative

Stabilität und das Verhalten bei niedrigen Temperaturen. Die Autoren kommen nach umfangreichem Abgleich verschiedener gängiger Biodieselsorten zu dem Ergebnis, dass es derzeit keine Modifikation gibt, die alle wichtigen Kraftstoffeigenschaften erfüllt.

Knothe (2005) sieht bei der Verwendung höherer Mengen an C18:1 gute Möglichkeiten, die Eigenschaften von markttypischen Biodieseln zu verbessern. Generell steigen die Cetanzahl und der Heizwert sowie Schmelztemperatur und Viskosität der reinen Fettsäure mit steigender Kettenlänge und sinken mit steigendem Grad der Unsattheit. Außerdem kann mit der Erhöhung der C18:1-Konzentration unter Umständen eine Verringerung der NO<sub>x</sub>-Emissionen erreicht werden (Szybist et al., 2007b). In ähnlicher Weise schlägt Harrington (1986) als idealen biogenen Dieselmotorkraftstoff ein langes, unverzweigtes Molekül mit einer Doppelbindung am Ende des Moleküls (mit C<sub>1</sub> an der Esterfunktion) vor. In kürzlich vorgestellten Berechnungen geben Pinzi et al. (2011) für den optimalen Kompromiss zwischen unterem Heizwert, Cetanzahl, Flammpunkt, kinematischer Viskosität und CFPP-Wert ein Molekül mit einer Kettenlänge von 17 C-Atomen und einer durchschnittlichen Doppelbindungsanzahl von 1,26 an. Die Verringerung der Kettenlänge ließe eine weitere Verringerung der Doppelbindungsanzahl zu.

Um die negativen Einflüsse der in biogenen Kraftstoffen vorhandenen Doppelbindungen zu verringern, werden verschiedene technische Verfahren diskutiert. So untersuchten Wadumesthrige et al. (2009) den Einfluss von Hydrierung, Epoxidierung und Hydroxylierung von FSME-Molekülen auf die Grenzwerte der US-Biodiesel-Norm ASTM D6751. Während die Hydrierung zu gesättigten Verbindungen mit den bekannten Problemen im Kaltfließverhalten führte, wurden besonders bei der Epoxidierung positive Effekte wie eine erhöhte Cetanzahl und Schmierfähigkeit sowie ein unverändertes Kaltfließverhalten festgestellt. Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Moser et al. (2009) durch die partielle Hydrierung von SME, was zu einer Absenkung der Iodzahl des Reinkraftstoffs auf einen Wert von 116 und damit unter die Höchstgrenze der EN 14214 führte. In der Verwendung als B20-Blend wurden zwar deutlich geringere HC-Emissionen detektiert, jedoch wurde keine signifikante Verringerung der NO<sub>x</sub>-Emission im Vergleich zu nicht hydriertem SME festgestellt.

Bei der Definition einer „optimalen“ Kraftstoffstruktur ist zu beachten, dass ein Edukt mit möglichst geringen Unterschieden zum Endprodukt gefunden werden muss, um zur Herstellung nötige Prozessschritte aus wirtschaftlichen und energetischen Gründen zu minimieren (Pischinger et al., 2010). Außerdem ist der steigende Bedarf an nachhaltig zertifizierten biogenen Kraftstoffen zu berücksichtigen. Es ist fraglich, ob diese Ziele zeitnah durch den Ausbau der Kapazitäten für Kraftstoffe der so genannten zweiten Generation gedeckt werden können. Der Einsatz synthetischer Kraftstoffe mit hohen Cetanzahlen so-

wie niedrigen Schwefel- und Aromatengehalten stellt nach derzeitigem Stand eher eine sinnvolle Sofortmaßnahme zur Verbesserung der Situation in Ballungsgebieten dar, weil er unter anderem zur Verringerung der mutagenen Wirkung von Dieselmotoremissionen beitragen kann (Wachter, 2007).

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse aus Untersuchungen einer Vielzahl an Rein- kraftstoffen und Blends sowie verschiedenen Probenahmebedingungen verdeutlichen, dass Kraftstoffe für Dieselmotoren mit einem auf den ersten Blick chemisch ähnlichen Aufbau zu deutlich unterschiedlichen Emissionen führen können. Die in Tabelle 9-1 zusammenge- fassten Ergebnisse der Messreihen geben hierzu einen Überblick.

Tabelle 9-1: Zusammenfassung der Untersuchungen hinsichtlich limitierter und nicht limitierter Emissionen (OM 906 LA und D0836 LFL 51, verschiedene Testmodi)

Parameter	PAK	Mutagenität	NO <sub>x</sub>	PM	CO	HC
Variation des Pflanzenöls	+	+	+	+	+	+
Blends RÖ	+	+	+	+	+	+
Dotiertes RÖ	+	+	+	o	+	o
Testzyklus ESC/ETC	+	+	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
Probenahmemodus	+	+	*	*	*	*
Motorölwechsel	o	o	o	o	o	+
Filtermaterial	n.u.	o	*	n.u.	*	*
Umrüstsatz	o/+	o/+	o	o	o	o
Variation des FSME	+	+	+	o	o	+
Blends PME	o	o	o	+	+	o
Blends SME	o/+	o	o	o	+	o
Blends RME	o	o/+	o/+	o	o	o
LME-Chargen vs. RME	+	+	+	+	+	o
B7-Blends	o	o	o	o	o	o
B20-Blends	o	o	n.u.	o	o	+
Gealterter RME	o/+	o/+	o	o	o	o
Alkoholzusatz zu B20	o	o/+	o	o	o	+
Kraftstofffilter	o	o/+	+	o	o	+
HVO vs. DK	+	+	+	+	o	o
JME vs. RME	o	o	+	o	+	+

Einfluss: + deutliche Effekte o nicht eindeutig oder kein Einfluss n.u. nicht untersucht \* Der Parameter hat probenahmebedingt keinen Einfluss

Andererseits ist zu erkennen, dass sich die einzusetzenden Kraftstoffe hinreichend unterscheiden müssen, um eindeutige Tendenzen zu ermitteln. So wurden bei der B7-Messreihe zwischen B7 und B7HVO keine wesentlichen Unterschiede herausgearbeitet. Bei Blends, insbesondere von Pflanzenölen, sind dagegen deutliche Einflüsse des Kraftstoffs auf die Emissionen nachzuweisen.

Tabelle 9-2: Einfluss von Eigenschaften reiner biogener Kraftstoffe (Pflanzenöle/FSME) auf limitierte und nicht limitierte Emissionen sowie von Emissionen untereinander (OM 906 LA, ESC-Test)

	PAK	NO <sub>x</sub>	PM	CO	HC
NO <sub>x</sub>	+/o				
PM	o/o	o/o			
CO	o/o	o/o	o/o		
HC	o/o	+/o	o/o	o/o	
Dichte (15 °C)	o/++	o/o	o/o	o/o	o/o
Flammpunkt	o/o	o/+	o/o	o/o	o/o
Kin. Viskosität (40 °C)	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
Heizwert	o/-	o/-	o/-	o/-	o/-
Cetanzahl	++/o	++/o	o/o	o/o	+/o
Koksrückstand	o/-	o/-	o/-	o/-	o/-
Iodzahl	+/++	+/+	o/o	o/o	++/o
Gesamtverschmutzung	o/-	o/-	o/-	o/-	o/-
Säurezahl	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
Oxidationsstabilität	+/o	o/o	o/o	++/o	o/o
Wassergehalt	+/o	++/o	o/o	o/o	o/o
C16:0	o/-	o/-	o/-	o/-	o/-
C18:0	o/-	o/-	+/-	o/-	o/-
C18:1	o/-	o/-	o/-	o/-	o/-
C18:2	o/-	o/-	o/-	o/-	o/-
APE	o/-	o/-	o/-	++/-	+/-
BAPE	o/-	++/-	o/-	o/-	o/-
Ox nach Neff	+/-	++/-	o/-	o/-	o/-
CFPP	-/o	-/o	-/o	-/o	-/o

++:  $R^2 \geq 0,950$  +:  $R^2 \geq 0,90$  o:  $R^2 < 0,90$



In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss der Kraftstoffeigenschaften reiner Pflanzenöle (Kapitel 8.1) sowie reiner FSME (Kapitel 8.8) auf die Emissionen der PAK sowie der limitierten Abgaskomponenten berechnet (Tabelle 9-2). Hierzu wurden die Analysenergebnisse aus Tabelle A-3 und Tabelle A-4 verwendet und nur Parameter berücksichtigt, die laut Analysen für jeden Kraftstoff einen eindeutigen Wert aufwiesen.

Der Einfluss auf die untersuchten limitierten und nicht limitierten Emissionen kann somit bestimmten Kraftstoffeigenschaften zugewiesen werden. Sowohl bei den Pflanzenölen als auch bei den FSME-Kraftstoffen korrelierten die im Fokus stehenden PAK-Emissionen sehr gut mit der Iodzahl, die einen höheren Einfluss als z.B. der C18:2-Gehalt oder die BAPE hatte. Sie war damit der einzige Parameter, der in beiden Messreihen sehr gute Bestimmtheitsmaße zeigte. Dabei ist zu beachten, dass Parameter, die vom Fettsäuremuster abhängen, nur in der Pflanzenölmessreihe einbezogen werden konnten, da Analysen des Fettsäuremusters in der FSME-Messreihe nicht vorgesehen waren. Andere Parameter wie die Cetanzahl oder die Dichte waren nur in einer Messreihe stark mit den PAK-Emissionen korreliert, ihre Bewertung ist jedoch für die PAK-Entstehung ebenfalls entscheidend.

Biogene Dieselmotoren sollten auf Grundlage dieser Ergebnisse möglichst aus gesättigten Kohlenwasserstoffketten bestehen, um die Reaktivität durch vorhandene Doppelbindungen und die daraus resultierende PAK-Bildung zu unterdrücken. Diese erfolgt begünstigt aus der *bis*-allylischen Struktur mehrfach ungesättigter Fettsäuren oder deren Estern. Ergebnisse für den DK-Betrieb, nach denen die PAK-Emissionen größtenteils aus nicht verbranntem Kraftstoff resultieren (Tancell et al., 1995; Frølund und Schramm, 1997) sind damit nicht auf biogene Kraftstoffe zu übertragen.

Mit einer hohen Sättigung gehen eine geringe Iodzahl und eine hohe Oxidationsstabilität einher, die als weiteren Aspekt die höhere Alterungsstabilität bedingt. Für KME mit einer Iodzahl von 26 g Iod/100 g Kraftstoff lag die Oxidationsstabilität bei 10,7 Stunden. Die Dichte von KME lag mit 873 kg/m<sup>3</sup> deutlich niedriger als für SME mit 886 kg/m<sup>3</sup>, was sich laut Korrelation ebenfalls günstig auf die Verringerung der PAK-Emissionen auswirkte. Eine Erhöhung des Wassergehaltes wäre dagegen aus Gründen der Lagerungsstabilität nicht erwünscht.

Die Ergebnisse verdeutlichen einen kaum zu lösenden Zielkonflikt zwischen Cetanzahl, Kaltfließverhalten, Stabilität und Emissionen. Es ist fraglich, ob die Anpassung biogener Kraftstoffe für auf DK optimierte Motoren ausreicht, um künftige Abgasemissionen zu erfüllen. Zwar gibt es Lösungsansätze für biogene Kraftstoffe unter Verwendung des natürlichen Fettsäuremusters, es bleibt jedoch zu bezweifeln, ob sich Kraftstoffe auf der Basis z.B. von Koriander (Moser und Vaugh, 2010) trotz deutlich verbesserter Eigenschaften ge-

genüber gängigen Vertretern durchsetzen können. Die ebenfalls in der Literatur vorgestellte Möglichkeit, durch genetische Eingriffe an Organismen optimale Kraftstoffzusammensetzungen zu erzeugen, ist allein vom derzeitigen Kostenstandpunkt her indiskutabel (Pinzi et al., 2009).

Bei diesen Überlegungen ist jedoch zu beachten, dass der Kraftstoff nur einer von vielen Parametern darstellt, die die Entstehung und den Nachweis der PAK-Emissionen am Prüfstand oder in der Umwelt beeinflussen. Eine Übersicht zeigt Abbildung 9-1. Der Einfluss der meisten Parameter wurde im Rahmen der Arbeit entweder durch Messungen ermittelt oder anhand von Literaturangaben diskutiert.

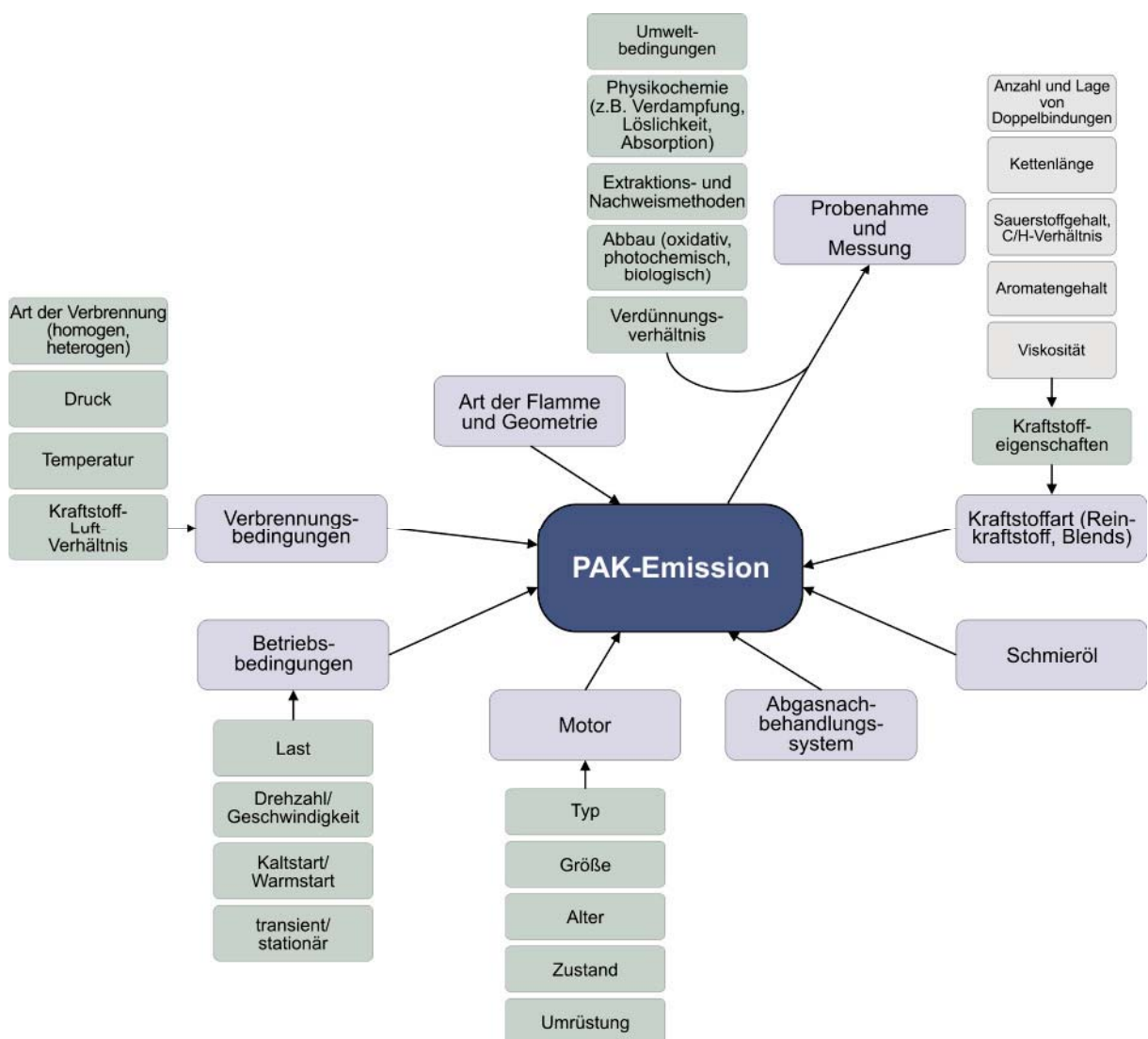


Abbildung 9-1: Auswahl von Einflussparametern auf die PAK-Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung

Verschiedene Mechanismen zur pyrosynthetischen Bildung von PAK aus biogenen, mineralischen oder synthetischen Kraftstoffen wurden im Theorieteil der Arbeit zusammenge-

fasst. Die Bildung des ersten aromatischen Rings ist bei der dieselmotorischen Verbrennung im Gegensatz zum nachfolgenden Wachstum der Ringsysteme für die PAK- und Rußbildung geschwindigkeitsbestimmend und signifikant von der Kraftstoffstruktur abhängig (Agarwal et al., 2011). Durch eine Reduzierung des Unsättigungsgrades von Pflanzenölen und deren Estern kann die PAK-Bildung in pyrolytischen Regionen mit schlechter Kraftstoff-Luft-Durchmischung verringert werden.

Die in dieser Arbeit herausgestellte Korrelation zwischen der Summe aus einzelnen Nitro-PAK und der Mutagenität im Ames-Test zeigt für Reinkraftstoffe eine sehr gute Übereinstimmung und ist besser geeignet als beispielsweise die Korrelation über die Summe der 15 fluoreszierenden PAK nach EPA 610. Damit scheint eine Verwendung bestimmter Nitro-PAK als Leitsubstanzen für die Bewertung der erbgutverändernden Wirkung möglich zu sein, wie es nach Bünger et al. (2010a) zur toxikologischen Bewertung von Dieselmotoremissionen durch Kurzzeit-Screening-Tests anzustreben ist. Generell ist jedoch nur durch eine Kombination von Zelltests, Biomarkern und chemischen Analysen eine umfassende Bewertung der Gesundheitswirkung von Dieselmotoremissionen möglich (Wörgetter und Luger, 2009).

Vielversprechend auf der Grundlage der Ergebnisse aus PAK- und Mutagenitätsuntersuchungen scheint die Verwendung von HVO, das streng genommen keinen Kraftstoff der zweiten Generation darstellt. Entscheidend aus der Sicht der Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffeigenschaften und PAK-Emissionen ist dabei, dass bereits durch den ersten Reaktionsschritt der HVO-Herstellung, die Hydrierung von C=C-Doppelbindungen (Corma und Huber, 2007), eine Verringerung der Reaktivität erzielt wird. Außerdem besitzt HVO die oben diskutierten Vorteile einer geringen Dichte und hohen Cetanzahl bzw. einer gegenüber FSME-Kraftstoffen erhöhten Oxidationsstabilität, was sich in allen Fällen positiv auf die Verringerung der PAK-Emissionen auswirkt.

Emissionsseitig darf die Bewertung von Kraftstoffen somit nicht allein über die CO<sub>2</sub>-Einsparung erfolgen, sondern sie muss die Wirkung von toxischen Emissionen auf Mensch und Umwelt beinhalten. Hierzu ist, wie von Kooter et al. (2011) vorgeschlagen, die Schaffung eines Standards auf (inter)nationaler Ebene anzustreben, der Messungen unter realistischen Bedingungen am Prüfstand und in der Umwelt berücksichtigt. Andernfalls besteht die Gefahr einer Ausrichtung auf zukünftige Technologien, während aktuelle Gefahren außer Acht gelassen werden. Durch eine Festlegung aller relevanten Betriebs- und Probenahmeparameter könnte eine bessere Vergleichbarkeit erzielt werden, die bisher oft durch Verwendung von Einzelmessungen, fehlende statistische Auswertungen, fehlende Motor- und Kraftstoffdaten und/oder unterschiedliche Testzyklen erschwert wird (Wörgetter und

Luger, 2009). Auf die Probenahmeparameter sollte besonders geachtet werden, da sich hierüber entscheidet, ob flüchtige Substanzen in der Gasphase bleiben, an festen Partikeln kondensieren oder neue Partikel durch Nukleation bilden (Burtscher, 2005). Eine genaue Charakterisierung der Mischung aus festen und volatilen Substanzen wird jedoch für wenig realistisch gehalten (Mayer et al., 2001). Untersuchungen unter „real-world“-Bedingungen zeigen, dass kraftstoffseitige Einflüsse auf die Emissionen durch Abweichungen z.B. hinsichtlich Geschwindigkeit und Beschleunigung oder der Heterogenität von Umweltbedingungen nicht mehr eindeutig zuzuordnen sind (Ropkins et al., 2007; Zanini et al., 2006; Pierson et al., 1996). Auf der anderen Seite kann zwischen den Fahr- und Umweltbedingungen oder den Verbrennungskonzepten selbst eindeutig unterschieden werden (Sabin et al., 2005).

Der Ansatz einer definierten Probenahme erscheint umso wichtiger, da Effekte von aktuellen Kraftstoffen und Blends auf die Gesundheit häufig nicht untersucht sind und neue toxikologische Aspekte aufwerfen (Manzetti et al., 2010). Zukünftige Motorkonzepte, aber auch kurzfristig umzusetzende Konzepte haben das Potenzial, die gesundheitsschädigende Aktivität von Dieselmotoremissionen positiv zu beeinflussen, bergen jedoch die Gefahr der De-novo-Synthese.



## 10 Glossar

### 10.1 Abkürzungsverzeichnis

Anmerkung: Für die Abkürzungen der verwendeten Kraftstoffe wird auf Tabelle A-1 und Tabelle A-2 verwiesen.

Ace	Acenaphthen
ACN	Acetonitril
AGR	Abgasrückführung
Ant	Anthracen
Anthanth	Anthanthren
AOCS	American Oil Chemists' Society
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
BaA	Benz[ <i>a</i> ]anthracen
BaPyr	Benzo[ <i>a</i> ]pyren
BbFla	Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthren
BHT	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxytoluol
BkFla	Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthren
BPer	Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene
BTL	Biomass-to-Liquid
CFPP	cold filter plugging point
Chr	Chrysen
CO	Kohlenmonoxid
CP	Cloud Point
CYP	Cytochrom P450
DACC	donor-acceptor complex chromatography
DAD	Diodenarraydetektor
DBAnt	Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracen
DBM	Dibutylmaleat
DCM	Dichlormethan
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DME	Dimethylether
1,3-DNPyr, 1,6-DNPyr	1,3-Dinitropyren, 1,6-Dinitropyren
DPF	Dieselfuß-Partikelfilter
EEV	enhanced environmentally friendly vehicle (besonders umweltfreundliches Fahrzeug)
EFSA	European Food Safety Authority (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit)
EHN	2-Ethylhexylnitrat
EN	Europäische Norm
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
ETC	European Transient Cycle
FID	Flammenionisationsdetektor, -detektion
Fla	Fluoranthren
FLD	Fluoreszenzdetektor, -detektion
Flu	Fluoren
FIGE	Forschungsinstitut Geräusche und Erschütterungen
FS, FSE, FSME	Fettsäure, Fettsäureester, Fettsäuremethylester



FT	Fischer-Tropsch(-Kraftstoff)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
FTP	Federal Test Procedure
GC	Gaschromatographie
GTL	Gas-to-Liquid
HACA	hydrogen-abstraction carbon-addition
HC	Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons)
HCCI	homogeneous charge compression ignition (Homogene Kompressionszündung)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HVO	hydrotreated vegetable oil (hydriertes Pflanzenöl)
IARC	International Agency for Research on Cancer
ID	Innendurchmesser
IPyr	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren
IS	Interner Standard
JC	Japanese Chassis-base emission test cycle
K	Kondensat
K1, K2	Kalibrierung 1, Kalibrierung 2
KV	Kinematische Viskosität
LSD	low sulphur diesel
MS	Massenspektrometrie
MeOH	Methanol
9-NAnt	9-Nitroanthracen
Nap	Naphthalin
7-NBaA	7-Nitrobenz[ <i>a</i> ]anthracen
6-NBaPyr	6-Nitrobenzo[ <i>a</i> ]pyren
6-NChr	6-Nitrochrysen
3-NFla	3-Nitrofluoranthren
1-NNap, 2-NNap	1-Nitronaphthalin, 2-Nitronaphthalin
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
2-NFlu	2-Nitrofluoren
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
NO <sub>x</sub> , NO, NO <sub>2</sub>	Stickoxide, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid
nP	<i>n</i> -Pentan
3-NPhe	3-Nitrophenanthren
1-NPyr	1-Nitropyren
4-N-4-Ter	4-Nitro-4-terphenyl
NTC	Negative Temperature Coefficient
OSI	oil stability index
P	Partikulat
PCCI	premixed charge compression ignition
PCDD/F	polychlorierte Dibenzodioxine/-furane
PEF	Potency Equivalency Factor
Phe	Phenanthren
PM	Partikelmasse
PMT	photo multiplier tube (Sekundärelektronenvervielfacher)
POP	persistent organic pollutants
PP	Pourpoint
PPS	Polyphenylensulfid



pQ	<i>para</i> -Quaterphenyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
Pyr	Pyren
RP-18 +/- S9	Reversed-Phase-Material mit C18-Molekülen in der Seitenkette mit/ohne Zugabe von Rattenleberenzymen zur metabolischen Aktivierung
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SOF	soluble organic fraction (organisch lösliche Fraktion)
SPE	solid phase extraction (Festphasenextraktion)
SSV	Säulenschaltventil
SWV	Sechshebeventil
T	Toluol
TA98, TA100	Teststämme von <i>Salmonella typhimurium</i>
TA98NR	TA98-Stamm ohne Nitroreduktase
TCPO	<i>Bis</i> -(2,4,6-trichlorphenyl)-oxalat
TEF	Toxic Equivalency Factors (Toxizitätsäquivalenzfaktoren)
THC	total hydrocarbons (Gesamtkohlenwasserstoffgehalt)
THG	Treibhausgas
Tmp	Temperatur
TPGME	Tripropylenglykoldimethylether
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TRI	Triphenylen
ULSD	ultra low sulphur diesel
USG	Ultraschallgerät
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WFR	Wiederfindungsrate
WL	Wellenlänge



## 10.2 Formelzeichen und Einheiten

$A_{Cx}$	Anteil einer Fettsäure	[%]
$A_{C18:x}$	Anteil einer C18-Fettsäure mit x Doppelbindungen	[%]
APE	allylic position equivalents	[-]
$a_{px}$	Anzahl der allylischen Positionen in einer Fettsäure	[-]
BAPE	<i>bis</i> -allylic position equivalents	[-]
$b_K$	Ordinatenabschnitt der Kalibriergerade	[-]
CZ	Cetanzahl	[-]
d	aerodynamischer Partikeldurchmesser	[nm]
DB	Anzahl der Doppelbindungen eines Moleküls	[-]
$F_{Peak}$	Peakfläche	[-]
IZ	Iodzahl	[g Iod/100 g Kraftstoff]
$k_o, k_p, k_t$	Geschwindigkeitskonstanten	[konzentrationsabhängig]
KV	kinematische Viskosität	[mm <sup>2</sup> /s]
$m_K$	Steigung der Kalibriergerade	[1/ng]
$MM_F$	Molekülmasse (Fettsäure)	[u]
$M_{PF}$	Gesamtmasse auf den Partikelfiltern	[mg]
n	Anzahl berücksichtigter Proben	[-]
OST	Oxidationsstabilität	[Stunden]
OX	Oxidierbarkeit	[-]
$P_i$	Leistung im Betriebspunkt i	[kW]
PT	spezifische Partikelemission	[mg/kWh]
$q_i$	Abgasverdünnungsverhältnis im Betriebspunkt i	[-]
$R_i$	Geschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion	[konzentrationsabhängig]
ST	Schmelztemperatur	[° C]
$V_{Injektion}$	Injektionsvolumen	[μL]
$V_{Kolben}$	Kolbenvolumen	[μL]
$V''_{EDF,i}$	Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i	[m <sup>3</sup> ]
$V_{SAM}$	Gesamtprobevolumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_{SAM,i}$	Probevolumen im Betriebspunkt i	[m <sup>3</sup> ]
$WF_i$	Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i	[-]
WFR	Wiederfindungsrate	[%]
$y_G$	Grenzwert der Kalibrierungen K1 und K2	[-]
$\lambda_{em}$	Emissionswellenlänge ( <i>emission</i> )	[nm]
$\lambda_{ex}$	Anregungswellenlänge ( <i>excitation</i> )	[nm]





## 11 Literatur

- Aatola, H., Larmi, M., Sarjovaara, T., Mikkonen, S. (2008). Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NO<sub>x</sub>, particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine. SAE 2008-01-2500
- Abbass, M.K., Andrews, G.E., Ishaq, R.B., Williams, P.T., Bartle, K.D. (1991). A comparison of the particulate composition between turbocharged and naturally aspirated DI diesel engines. SAE 910733
- Achten, C., Hofmann, T. (2010). Umweltrelevanz von natürlichen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Steinkohlen – eine Übersicht. Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, 15, 5-18
- Agarwal, D., Sinha, S., Agarwal, A.K. (2006). Experimental investigation of control of NO<sub>x</sub> emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine. Renewable Energy, 31, 2356-2369
- Agarwal, A.K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science, 33, 233-271
- Agarwal, A.K., Gupta, T., Kothari, A. (2011). Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 3278-3300
- AGQM (2011). No-Harm-Liste, Stand 30.06.2011. Quelle: [http://www.agqm-biodiesel.de/index.php?menu\\_sel=29&menu\\_sel2=22](http://www.agqm-biodiesel.de/index.php?menu_sel=29&menu_sel2=22) (zitiert am 01.11.2011)
- Alam, M., Song, J., Acharya, R., Boehman, A., Miller, K. (2004). Combustion and emissions performance of low sulfur, ultra low sulfur and biodiesel blends in a DI diesel engine. SAE 2004-01-3024
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E. (2006). Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography–mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. J. Chromatogr. A, 1121, 106-113
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E. (2007a). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (south of France): concentrations and sources. Science of the Total Environment, 384, 280-292
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E. (2007b). Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Atmos. Environ., 41, 4988-4994
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.-L. (2008). Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys – Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. Atmos. Environ., 42, 43-54
- Al-Kindy, S.M., Miller, J.N. (2009). High-performance liquid chromatography determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by indirect fluorescence detection. Biomed. Chromatogr., 23, 166-169



- Alleman, T.L., McCormick, R.L. (2003). Fischer-Tropsch diesel fuels – properties and exhaust emissions: a literature review. SAE 2003-01-0763
- Allen, C.A.W., Watts, K.C. (2000). Comparative analysis of the atomization characteristics of fifteen biodiesel fuel types. Transactions of the ASAE, 43, 2, 207-211
- Al-Qurashi, K., Boehman, A.L. (2008a). Impact of exhaust gas recirculation (EGR) on the oxidative reactivity of diesel engine soot. Combust. Flame, 155, 675-695
- Al-Shemmeri, T.T., Oberweis, S. (2011). Correlation of the NO<sub>x</sub> emission and exhaust gas temperature for biodiesel. Applied Thermal Engineering, 31, 10, 1682-1688
- Ames, B.N., Lee, F.D., Durston, W.E. (1973). An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 70, 782-786
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. Mutat. Res., 31, 347-363
- Amin, S., El-Bayoumy, K. (2005). Tumorigenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Luch, A. (Herausgeber). The carcinogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons. Imperial College Press, London, 315-351
- Angelkötter, W., Streicher, D., Bittner, H. (2003). Quellenbezogene Analyse der Feinstaubbelastung in sächsischen Ballungsräumen – PAK in Partikel- und Gasphase an typischen Messorten in Sachsen. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, Aktenzeichen 13-8802.3521752
- Appel, J., Bockhorn, H., Frenklach, M. (2000). Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C<sub>2</sub> hydrocarbons. Combust. Flame, 121, 122-136
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M., Ramdahl, T., Pitts, J.N., Jr. (1986). The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. Atmos. Environ., 20, 12, 2339-2345
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Aschmann, S.M. (1989). Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. International Journal of Chemical Kinetics, 21, 775-799
- Armas, O., Yehliu, K., Boehman, A.L. (2010). Effect of alternative fuels on exhaust emissions during diesel engine operation with matched combustion phasing. Fuel, 89, 438-456
- ASG (2008). ASG Infobrief 07/08: Sterylglycoside in Biodiesel, Feedstock und Kraftstoffblends. Quelle: [http://www.asg-analytik.de/Downloads/Infobriefe/Infobrief\\_2008\\_07\\_D.pdf](http://www.asg-analytik.de/Downloads/Infobriefe/Infobrief_2008_07_D.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Aschmann, S.M. (1990). Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO<sub>3</sub> radical-initiated reactions of naphthalene-d<sub>8</sub>, fluoranthene-d<sub>10</sub>, and pyrene. International Journal of Chemical Kinetics, 22, 999-1014
- Atkinson, R., Arey, J. (2007). Mechanism of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO<sub>3</sub> radicals. Polycyclic Aromatic Compounds, 27, 15-40
- Aut, B., Bünger, J., Krahl, J., Stein, H., Schröder, O., Müller, M., Westphal, G., Schulze, L., Tschöke, H., Munack, A., Hallier, E. (2004). Partikelfilter reduzieren die Emission und Mutagenität von Dieselaabgasen im Normalbetrieb, können jedoch einen Anstieg während der



Regenerationsphase bewirken. In: Baumgartner, E., Stork, J. (Hrsg.). *Arbeitsmedizinische Aspekte der Metallbearbeitung*. 44. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e.V. gemeinsam mit der Österreichischen Gesellschaft für Arbeitsmedizin

- Baeyens, W.R.G., Schulman, S.G., Calokerinos, A.C., Zhao, Y., García Campaña, A.M., Nakashima, K., De Keukeleire, D. (1998). Chemiluminescence-based detection: principles and analytical applications in flowing streams and in immunoassays. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 17, 941-953
- BAFU (Bundesamt für Umwelt, 2006). Feinstaub PM10 – Fragen und Antworten zu Eigenschaften, Emissionen, Immissionen, Auswirkungen und Massnahmen. Quelle: [http://www.forschungsinformationssystem.de/servlet/is/210801/PM10\\_Fragen\\_und\\_Antworten\\_Nov\\_2006.pdf?command=downloadContent&filename=PM10\\_Fragen\\_und\\_Antworten\\_Nov\\_2006.pdf](http://www.forschungsinformationssystem.de/servlet/is/210801/PM10_Fragen_und_Antworten_Nov_2006.pdf?command=downloadContent&filename=PM10_Fragen_und_Antworten_Nov_2006.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Bagley, S.T., Gratz, L.D., Johnson, J.H., McDonald, J.F. (1998). Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1183-1191
- Bakeas, E., Karavalakis, G., Fontaras, G., Stournas, S. (2011a). An experimental study on the impact of biodiesel origin on the regulated and PAH emissions from a Euro 4 light-duty vehicle. *Fuel*, 90, 3200-3208
- Bakeas, E., Karavalakis, G., Stournas, S. (2011b). Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 1: Effect of biodiesel origin on the criteria emissions. *Science of the Total Environment*, 409, 1670-1676
- Ballesteros, R., Hernández, J.J., Lyons, L.L. (2010). An experimental study of the influence of bio-fuel origin on particle-associated PAH emissions. *Atmos. Environ.*, 44, 930-938
- Bamford, H.A., Baker, J.E. (2003). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmos. Environ.*, 37, 2077-2091
- Bamford, H.A., Bezabeh, D.Z., Schantz, M.M., Wise, S.A., Baker, J.E. (2003). Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials. *Chemosphere*, 50, 575-587
- Bandowe, B.A.M. (2010). Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) and their parent-PAHs in soil – analysis, sources and fate. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
- Ban-Weiss, G.A., Chen, J.Y., Buchholz, B.A., Dibble, R.W. (2007). A numerical investigation into the anomalous slight NO<sub>x</sub> increase when burning biodiesel; A new (old) theory. *Fuel Processing Technology*, 88, 659-667
- Barabás, I., Todoruț, A., Băldean, D. (2010). Performance and emission characteristics of an CI engine fueled with diesel-biodiesel-bioethanol blends. *Fuel*, 89, 3827-3832
- Barbella, R., Bertoli, C., Ciajolo, A., D'Anna, A. (1990). Behavior of a fuel oil during the combustion cycle of a direct injection diesel engine. *Comb. Flame*, 82, 191-198
- Barranco, A., Alonso-Salces, R.M., Corta, E., Berrueta, L.A., Gallo, B., Vicente, F., Sarobe, M. (2004). Comparison of donor-acceptor and alumina columns for the clean-up of polycyclic aromatic hydrocarbons from edible oils. *Food Chemistry*, 86, 465-474



- Bartle, K.D., Fitzpatrick, E.M., Jones, J.M., Kubacki, M.L., Plant, R., Pourkashanian, M., Ross, A.B., Williams, A. (2010). The combustion of droplets of liquid fuels and biomass particles. *Fuel*, 90, 1113-1119
- Battin-Leclerc, F. (2008). Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 440-498
- Bechmann, O., Carli, S., Engeler, W., Garbe, T., Lach, G., Ryan, L., Schindler, K.-P. (2002). Partikelemission und -messung aus Sicht des Anwenders: heute und morgen. Quelle: <http://www.mendeley.com/research/partikelemission-und-messung-aus-sicht-des-anwenders-heute-und-morgen/> (zitiert am 03.11.2011)
- Beckmann, C., Israël, G., Mollenhauer, K. (1989). Artifact formation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel soot sampling on teflon coated glass fiber filters. *J. Aerosol. Sci.*, 20, 8, 1385-1388
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. (2008). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer-Verlag Berlin, 6. Auflage
- Bemert, L., Engelskirchen, S., Simon, C., Strey, R. (2009). Low emissions with microemulsion-fuels. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 54, 1, 290-291
- Benner Jr., B.A. (1998). Summarizing the effectiveness of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from natural matrix environmental samples. *Anal. Chem.*, 70, 4594-4601
- Berta, P., Aggarwal, S.K., Puri, I.K. (2006). An experimental and numerical investigation of n-heptane/air counterflow partially premixed flames and emission of NO<sub>x</sub> and PAH species. *Combust. Flame*, 145, 740-764
- Besaratinia, A., Pfeifer, G.P. (2005). DNA damage und mutagenesis induced by polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Luch, A. (Herausgeber). *The carcinogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Imperial College Press, London, 171-210
- Betha, R., Balasubramanian, R. (2011). Emission of particulate-bound elements from stationary diesel engine: characterization and risk assessment. *Atmos. Environ.*, 45, 5273-5281
- Bezabeh, D.Z., Bamford, H.A., Schantz, M.M., Wise, S.A. (2003). Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 381-388
- Bickert, C. (2010a). Bioenergie macht Märkte. *DLG-Mitteilungen*, 7, 21-23
- Bickert, C. (2010b). Mehr Spieler am Markt. *DLG-Mitteilungen*, 9, 58-61
- Billek, G. (1992). Die Veränderung von Nahrungsfetten bei höheren Temperaturen. *Fat Sci. Technol.*, 94, 161-172
- BIOSTAB (2003). Stability of biodiesel – Used as a fuel for diesel engines and heating systems. Summary report, BLT Wieselburg, Austria. Quelle: [http://www.blb.bmlfuw.gv.at/BIOSTAB/download/BIOSTAB\\_summary\\_report\\_web.pdf](http://www.blb.bmlfuw.gv.at/BIOSTAB/download/BIOSTAB_summary_report_web.pdf) (zitiert am 03.11.2011)



- Blackburn, G.R., Bleicher, W.T., Jr., Glidden, S., Reinke, G. (2008). Monitoring polycyclic aromatic compounds in environmental and workplace samples using conventional methods and the Ames mutagenicity assay of their nitrated derivatives. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28, 533-544
- Blassnegger, J., Knauer, M., Carrara, M., Niessner, R., Urbanek, M., Geringer, B., Schramm, K.-W., Kunze, J., Wörgetter, M. (2009). Endbericht „Untersuchung: Emissionen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen“, Report-Nr. I-17/2009 JBlass-Em Nr/28/06 vom 17.12.2009 Quelle: [http://www.fornebik.bayern.de/allgemein/a\\_netzwerk\\_news/pdf\\_images/1012\\_TU\\_Wien\\_FNR.pdf](http://www.fornebik.bayern.de/allgemein/a_netzwerk_news/pdf_images/1012_TU_Wien_FNR.pdf) (zitiert am 01.07.2012)
- Bockey, D. (2010). Umsetzung der Biomassenachhaltigkeitsverordnung – Konsequenzen für den Rapsanbau in Deutschland. *Raps*, 28, 1, 58-61
- Bogusz, M.J., El Hajj, S.A., Ehaideb, Z., Hassan, H., Al-Tufail, M. (2004). Rapid determination of benzo[*a*]pyrene in olive oil samples with solid-phase extraction and low-pressure, wide-bore gas chromatography-mass spectrometry and fast liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Chromatogr. A*, 1026, 1-7
- Bondioli, P., Gasparoli, A., Della Bella, L., Tagliabue, S. (2002). Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 777-784
- Bonfanti, L., Careri, M., Mangia, A., Manini, P., Maspero, M. (1996). Simultaneous identification of different classes of hydrocarbons and determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons by means of particle beam liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 728, 359-369
- Borrás, E., Tortajada-Genaro, L.A., Vázquez, M., Zielinska, B. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. *Atmos. Environ.*, 43, 5944-5952
- Bosch (2007). *Dieselmotor-Management im Überblick*. Robert Bosch GmbH, 2. Ausgabe. Dr.-Ing. Paul Christiani GmbH & Co. KG, Konstanz
- Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J. (2007). Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*, 86, 2596-2602
- Bovanová, L., Brandšteterová, E. (2000). Direct analysis of food samples by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 880, 149-168
- Bøwadt, S., Hawthorne, S.B. (1995). Supercritical fluid extraction in environmental analysis. *J. Chromatogr. A*, 703, 549-571
- Brandenberger, S., Mohr, M., Grob, K., Neukom, H.P. (2005). Contribution of unburned lubricating oil and diesel fuel to particulate emission from passenger cars. *Atmos. Environ.*, 39, 6985-6994
- Brito, J.M., Belotti, L., Toledo, A.C., Antonangelo, L., Silva, F.S., Alvim, D.S., Andre, P.A., Saldiva, P.H.N., Rivero, D.H.R.F. (2010). Acute cardiovascular and inflammatory toxicity induced by inhalation of diesel and biodiesel exhaust particles. *Toxicological Sciences*, 116, 1, 67-78
- Buchholz, B.A., Cheng, A.S., Dibble, R.W. (2002). Isotopic tracing of bio-derived carbon from ethanol-in-diesel blends in the emissions of a diesel engine. *SAE 02SFL-12*



- Buchholz, B.A., Mueller, C.J., Upatnieks, A., Martin, G.C., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. (2004). Using carbon-14 isotope tracing to investigate molecular structure effects of the oxygenate dibutyl maleate on soot emissions from a DI diesel engine. SAE 2004-01-1849
- Bünger, J., Krahl, J., Prieger, K., 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., Krahl, J., Baum, K., Schröder, O., Müller, M., Westphal, G., Ruhnau, P., Schulz, T.G., Hallier, E. (2000). Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. *Arch. Toxicol.*, 74, 490-498
- 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, 540-546
- Bünger, J., Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Emmert, B., Westphal, G., Müller, M., Hallier, E., Brüning, T. (2007). Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. *Arch. Toxicol.*, 81, 599-603
- Bünger, J., Krahl, J., Munack, A., Hallier, E., Westphal, G., Brüning, T. (2010a). Mobiles Risiko? – Gesundheitsgefährdung durch Dieselmotoremissionen. *IPA-Journal*, 3, 10-13
- Bünger, J., Krahl, J., Munack, A. (2010b). Einfluss der Abgasnachbehandlung auf nicht limitierte Emissionen und deren biologische Wirkungen. Tagungsband FAD-Symposium, Dresden, 01.-02.07.2010
- Bundt, J. (1991). Bestimmung von Mineralölinhaltsstoffen und deren Abbauprodukten im Boden unter besonderer Berücksichtigung aromatischer Verbindungen. Dissertation Universität Hamburg, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie
- Burtscher, H. (2005). Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Science*, 36, 896-932
- BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, 2001). Empfehlungen über die Emissionsmessung von Luftfremdstoffen bei stationären Anlagen. Quelle: <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00648/index.html?lang=de> (zitiert am 14.12.2011)
- Cammann, K. (Hrsg., 2001). *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg/Berlin
- Canakci, M., Van Gerpen, J.H. (2001). Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel, and soybean oil biodiesel. Presented as Paper No. 016050 at the 2001 ASAE Annual International Meeting, Sacramento, California
- Carrara, M. (2010). Formation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate filters: laboratory experiments and test-bench measurements. Dissertation TU München, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie
- Carrara, M., Wolf, J.-C., Niessner, R. (2010). Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO<sub>2</sub> in the temperature range of 295-523 K. *Atmos. Environ.*, 44, 3878-3885



- Cavalieri, E.L., Rogan, E.G. (1992). The approach to understanding aromatic hydrocarbon carcinogenesis. The central role of radical cations in metabolic activation. *Pharmac. Ther.*, 55, 183-199
- Celnik, M., Raj, A., West, R., Patterson, R., Kraft, M. (2008). Aromatic site description of soot particles. *Combust. Flame*, 155, 161-180
- Celnik, M., Sander, M., Raj, A., West, R.H., Kraft, M. (2009). Modelling soot formation in a pre-mixed flame using an aromatic-site soot model and an improved oxidation rate. *Proc. Combust. Inst.*, 32, 639-646
- Chai, M., Aisha, Tzillah, Lu, M. (2007). The preliminary compositional analysis of biodiesel particulate matter. *Prep. Pap.-Am. Chem. Cos., Div. Fuel Chem.*, 2007, 52, 2
- Chen, B.H., Chen, Y.C. (2001). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the smoke from heated model lipids and food lipids. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5238-5243
- Chen, Y.-H., Chen, J.-H., Luo, Y.-M., Shang, N.-C., Chang, C.-H., Chang, C.-Y., Chiang, P.-C., Shie, J.-L. (2011). Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. *Energy*, 36, 4415-4421
- Cheng, A.S. (Ed.), Dibble, R.W., Buchholz, B.A. (2002). The effect of oxygenates on diesel engine particulate matter. SAE 2002-01-1705
- Christensen, A. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emissions from mobile sources – Sampling and Determination –. Dissertation Stockholm University, Department of Analytical Chemistry
- Christie, W.W., Dobson, G. (2000). Formation of cyclic fatty acids during the frying process. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102, 515-520
- Ciajolo, A., Apicella, B., Barbella, R., Tregrossi, A., Beretta, F., Allouis, C. (2001). Depletion of fuel aromatic components and formation of aromatic species in a spray flame as characterized by fluorescence spectroscopy. *Energy & Fuels*, 15, 987-995
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Draisci, R., Liberti, A. (1989). Evaluation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in anthropogenic emission and air samples: a possible means of detecting reactions of carbonaceous particles in the atmosphere. *Aerosol Science and Technology*, 10, 2, 296-303
- Clark, R.H., Wedlock, D.J., Cherrillo, R.A. (2005). Future fuels and lubricant base oils from Shell Gas to Liquids (GTL) technology. SAE 2005-01-2191
- Claxton, L.D. (1983). Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ. Mutagen.* 5, 609-631
- Corma, A., Huber, G.W. (2007). Synergien zwischen Bio- und Ölraffinerien bei der Herstellung von Biomassetreibstoffen. *Angew. Chem.*, 119, 7320-7338
- Corrêa, S.M., Arbilla, G. (2006). Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmos. Environ.*, 40, 6821-6826
- Cosgrove, J.P., Church, D.F., Pryor, W.A. (1987). The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, 22, 5, 299-304



- Courter, L.A., Pereira, C., Baird, W.M. (2007). Diesel exhaust influences carcinogenic PAH-induced genotoxicity and gene expression in human breast epithelial cells in culture. *Mutation Research*, 625, 72-82
- Crimmins, B.S., Baker, J.E. (2006). Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmos. Environ.*, 40, 6764-6779
- Curran, H.J., Gaffuri, P., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. (1998). A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combust. Flame*, 114, 149-177
- Dagaut, P., Gail, S., Sahasrabudhe, M. (2007). Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio: Experimental and modeling kinetic study. *Proc. Combust. Inst.*, 31, 2955-2961
- Dale, R.T., Kenth, I.S. (2006). Soot process in compression ignition engine. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 33, 272-309
- Dec, J.E., Tree, D.R. (2001). Diffusion-flame/wall interactions in a heavy-duty DI diesel engine. SAE 2001-01-1295
- Delhomme, O., Herckes, P., Millet, M. (2007). Determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols using HPLC fluorescence with a post-column derivatisation technique. *Anal. Bioanal. Chem.*, 389, 1953-1959
- Demirbas, A. (2007). Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, 35, 4661-4670
- Destailats, F., Angers, P. (2002). Evidence for [1,5] sigmatropic rearrangements of CLA in heated oils. *Lipids*, 37, 4, 435-438
- Destailats, F., Angers, P. (2005). Thermally induced formation of conjugated isomers of linoleic acid. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 107, 167-172
- Deuschle, T., Piesche, M. (2010). Modellierung und Simulation von Filtrations-, Regenerations- und Umlagerungseffekten in Gasfiltersystemen am Beispiel eines Dieselruß-Partikelfilters. *CIT*, 82, 12, 2151-2160
- DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, 1992). Gemeinschaftsarbeiten der DGF, 125. Mitteilung – Die Dämpfung von Speisefetten und -ölen zur Desodorierung und Entsäuerung VIII. *Fat Sci. Technol.*, 94, 1, 1-8
- DGF (2001). Bleaching of edible fats and oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 103, 505-550
- Diesel, R. (1912). The diesel oil. *Engine Engineering*, 93, 395-406
- DieselNet (2011). European Transient Cycle (ETC).  
Quelle: <http://www.dieselnet.com/standards/cycles/etc.php> (zitiert am 17.12.2011)
- Dimashki, M., Harrad, S., Harrison, R.M. (2000). Concentrations and phase distribution of nitro-PAH in the Queensway road tunnel in Birmingham, United Kingdom. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 20, 205-223
- DIN (Deutsches Institut für Normung e.V.) ISO 12884 (2000). Außenluft – Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe – Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse (ISO 12884:2000). Beuth Verlag GmbH, Berlin



- DIN EN 14214 (2003). Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfahren – Deutsche Fassung EN 14214:2003. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN 51605 (2010). Kraftstoff für pflanzenölaugliche Motoren – Rapsölkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- Dinjus, E., Dahmen, N. (2010). Das Bioliq-Verfahren – Konzept, Technologie und Stand der Entwicklung. MTZ, 71, 12, 864-868
- Dobbins, R.A., Fletcher, R.A., Benner Jr., B.A., Hoeft, S. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions. Comb. Flame, 144, 773-781
- Dobson, G., Christie, W.W., Brechany, E.Y., Sebedio, J.L., Le Quere, J.L. (1995). Silver ion chromatography and gas chromatography-mass spectrometry in the structural analysis of cyclic dienoic acids formed in frying oils. Chemistry and Physics of Lipids, 75, 171-182
- Dobson, G., Christie, W.W., Sebedio, J.L. (1996). Monocyclic saturated fatty acids formed from oleic acid in heated sunflower oils. Chemistry and Physics of Lipids, 82, 101-110
- Dobson, G., Christie, W.W., Sebedio, J.L. (1997). Saturated bicyclic fatty acids formed in heated sunflower oils. Chemistry and Physics of Lipids, 87, 137-147
- Doğan, O. (2011). The influence of *n*-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions. Fuel, 90, 2467-2472
- Dorn, B., Wehmann, C., Winterhalter, R., Zahoransky, R. (2007). Particle and gaseous emissions of diesel engines fuelled by different non-esterified plant oils. SAE 2007-24-0127
- Dorn, B., Zahoransky, R. (2009). Non esterified plant oils as fuel – engine characteristics, emissions and mutagenic effects of PM. SAE 2009-24-0097
- Dunn, R.O. (2009). Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. Progress in Energy and Combustion Science, 35, 481-489
- Durán, A., Carmona, M., Monteagudo, J.M. (2004). Modelling soot and SOF emissions from a diesel engine. Chemosphere, 56, 209-225
- Durant, J.L., Busby, W.F., Jr., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L. (1996). Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. Mutation Research, 371, 123-157
- Durbin, T.D., Collins, J.R., Norbeck, J.M., Smith, M.R. (2000). Effects of biodiesel, biodiesel blends, and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. Environmental Science & Technology, 34, 3, 349-355
- Durbin, T.D., Miller, J.W., Jiang, S.M. (2010). Biodiesel fleet durability study. University of California. Quelle:  
[www.arb.ca.gov/fuels/multimedia/BiodieselDurabilityReport2010\\_08\\_11.pdf](http://www.arb.ca.gov/fuels/multimedia/BiodieselDurabilityReport2010_08_11.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Dutcher, J.S., Sun, J.D., Bechtold, W.E., Unkefer, C.J. (1985). Excretion and metabolism of 1-nitropyrene in rats after oral or intraperitoneal administration. Fundamental and Applied Toxicology, 5, 287-296



- Dwivedi, D., Agarwal, A.K., Sharma, M. (2006). Particulate emission characterization of a bio-diesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: a comparative study. *Atmos. Environ.*, 40, 5586-5595
- Eckerle, W.A., Lyford-Pike, E.J., Stanton, D.W., LaPointe, L.A., Whitacre, S.D., Wall, J.C. (2008). Effects of methyl ester biodiesel blends on NO<sub>x</sub> emissions. SAE 2008-01-0078
- EFSA (2008a). Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. *The EFSA Journal* 724, 1-114
- EFSA (2008b). Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. *The EFSA Journal* 724 (Deutsche Version)
- Ejim, C.E., Fleck, B.A., Amirfazli, A. (2007). Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: surface tension and viscosity effects. *Fuel*, 86, 1534-1544
- Elghawi, U.M., Mayouf, A., Tsolakis, A., Wyszynski, M.L. (2010). Vapour-phase and particulate-bound PAHs profile generated by a (SI/HCCI) engine from a winter grade commercial gaso-line fuel. *Fuel*, 89, 2019-2025
- eoil (2006). *Betriebshandbuch eoil-System<sup>plus</sup>*. eoil automotive & technologies GmbH Alfeld / Leine
- eoil (2009). Die Meilensteine des Unternehmens. Quelle: <http://www.eoil.de/eoil-system-plus/ueberblick.html> (zitiert am 29.09.2009)
- EPA (1984). Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). EPA-540/1-86-013. Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, USA
- EPA (1999). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Compendium method TO-13A. EPA/625/R-96/010b
- EPA (2002a). Health assessment document for diesel engine exhaust. EPA/600/8-90/057F
- EPA (2002b). A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. EPA420-P-02-001
- Esch, T. (2010). Trends in der Nutzfahrzeug-Antriebstechnik. *MTZ*, 71, 10, 652-658
- Etheridge, J., Mosbach, S., Kraft, M., Wu, H., Collings, N. (2011a). Modelling cycle to cycle variations in an SI engine with detailed chemical kinetics. *Combust. Flame*, 158, 179-188
- Etheridge, J., Mosbach, S., Kraft, M., Wu, H., Collings, N. (2011b). Modelling soot formation in a DISI engine. *Proc. Combust. Inst.*, 33, 3159-3167
- EU-Richtlinie 2009/28/EG. Quelle: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:de:PDF> (zitiert am 03.11.2011)
- Fang, H.L., McCormick R.L. (2006). Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE 2006-01-3300



- Farrell, J.T., Cernansky, N.P., Dryer, F.L., Friend, D.G., Hergart, C.A., Law, C.K., McDavid, R.M., Mueller, C.J., Patel, A.K., Pitsch, H. (2007). Development of an experimental database and kinetic models for surrogate diesel fuels. SAE 2007-01-0201
- Festel, G. (2007). Biokraftstoffe in Deutschland – Produktionskosten und Marktchancen. CIT, 79, 5, 605-612
- Fiebig, M., Schönen, M., Grütering, U., Pischinger, S. (2010). Einflüsse motorischer Betriebsparameter auf die Reaktivität von Dieselruß. MTZ, 71, 524-531
- Fiedler, H., Mücke, W. (1990). Nitro-PAK aus Verbrennungsmotoren – Analytik und Emissionsverhalten. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox., 2, 4, 231-235
- Fisher, E.M., Pitz, W.J., Curran, H.J., Westbrook, C.K. (2000). Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. Proc. Combust. Inst., 28, 1579-1586
- Flowers, L., Rieth, S.H., Cogliano, V.J., Foureman, G.L., Hertzberg, R., Hofmann, E.L., Murphy, D.L., Nesnow, S., Schoeny, R.S. (2002). Health assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures: current practices and future directions. Polycl. Aromat. Compds., 22, 811-821
- Flynn, P.F., Durrett, R.P., Hunter, G.L., zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C., Dec, J.E., Westbrook, C.K. (1999). Diesel combustion: An integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics, and empirical validation. SAE 1999-01-0509
- FNR (2010). Standard-THG-Emissionen für Biokraftstoffe und Entwicklung Biodiesel in Deutschland. Quelle:  
<http://www.nachwachsenderohstoffe.de/service/daten-und-fakten/bioenergie/biokraftstoffe/>  
(zitiert am 31.10.2011)
- Fontaras, G., Karavalakis, G., Kousoulidou, M., Tzamkiozis, T., Ntziachristos, L., Bakeas, E., Stournas, S., Samaras, Z. (2009). Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles. Fuel, 88, 1608-1617
- Fontaras, G., Kousoulidou, M., Karavalakis, G., Bakeas, E., Samaras, Z. (2011). Impact of straight vegetable oil-diesel blends application on vehicle regulated and non-regulated emissions over legislated and real world driving cycles. Biomass and Bioenergy, 35, 3188-3198
- Freitag (o.D.). Chemische Reaktionen beim Frittieren.  
Quelle: [www.fettqualitaet.de/reaktionen\\_de.htm#Lit25\\_28](http://www.fettqualitaet.de/reaktionen_de.htm#Lit25_28) (zitiert am 28.05.2011)
- Frenklach, M., Wang, H. (1991). Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. Proc. Combust. Inst., 23, 1559-1566
- Fried, M. (2001). Charakterisierung von genotoxischen organischen Luftstaubextrakten. Dissertation Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- Frølund, K., Schramm, J. (1997). PAH-transport in diesel engines. SAE 972960
- Fröschl, B. (1999). Bildung und Nachweis von nitrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in realer und simulierter Atmosphäre. Dissertation TU München, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, publiziert im Herbert Utz Verlag, München



- Fu, P.P., Herreno-Saenz, D., Von Tungeln, L.S., Lay, J.O., Wu, Y.-S., Lai, J.-S., Evans, F.E. (1994). DNA adducts and carcinogenicity of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Health Perspectives*, 102, Suppl. 6, 177-184
- Fuentes, M.J., Font, R., Gómez-Rico, M.F., Martín-Gullón, I. (2007). Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: decomposition and pollutants. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 215-226
- Fürnsinn, S., Hofbauer, H. (2007). Synthetische Kraftstoffe aus Biomasse: Technik, Entwicklungen, Perspektiven. *CIT*, 79, 5, 579-590
- Gagnon, M.L. (2008). Mutagenicity and dioxin-like activity of biodiesel emissions. Ph.D. thesis, Department of Biology, Faculty of Science, University of Ottawa
- Gaïl, S., Sarathy, S.M., Thomason, M.J., Diévert, P., Dagaut, P. (2008). Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: Methyl (E)-2-butenate and methyl butanoate. *Combust. Flame*, 155, 635-650
- Galceran, M.T., Moyano, E. (1993). Determination of oxygenated and nitro-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons by HPLC and electrochemical detection. *Talanta*, 40, 5, 615-621
- Garner, S., Sivaramakrishnan, R., Brezinsky, K. (2009). The high-pressure pyrolysis of saturated and unsaturated C<sub>7</sub> hydrocarbons. *Proc. Combust. Inst.*, 32, 461-467
- Gaul., T. (2010). Mehr Stoff für Biokraft. *Erneuerbare Energien*, Ausgabe November 2010, 122-127.
- Geringer, B. (2008). Biokraftstoffe in der Fahrzeuganwendung. Quelle: [http://www.lebensministerium.at/land/laendl\\_entwicklung/Online-Fachzeitschrift-Laendlicher-Raum/archiv/2008/Geringer.html](http://www.lebensministerium.at/land/laendl_entwicklung/Online-Fachzeitschrift-Laendlicher-Raum/archiv/2008/Geringer.html) (zitiert am 01.07.2012)
- Glatt, H.R. (2004). Genetische Polymorphismen und Suszeptibilität gegenüber der kanzerogenen Wirkung polycyclischer aromatischer Verbindungen: Grundlagen. In: Jacob, J., Greim, H. (Herausgeber). *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe*. Forschungsbericht der DFG. WILEY-VCH, Weinheim, 148-182
- Glatt, H.R. (2005). Indicator assays for polycyclic aromatic hydrocarbon-induced genotoxicity. In: Luch, A. (Herausgeber). *The carcinogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Imperial College Press, London, 283-314
- Goriaux, M., Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J.-L., Marchand, N., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Wortham, H. (2006). Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6398-6404
- Gorse, R.A., Jr., Riley, T.L., Ferris, F.C., Pero, A.M., Skewes, L.M. (1983). 1-Nitropyrene concentration and bacterial mutagenicity in on-road vehicle particulate emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 4, 198-202
- Graboski, M.S., McCormick, R.L. (1998). Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24, 125-164
- Graboski, M.S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring, A.M. (2003). The effect of biodiesel composition on engine emissions from a DDC series 60 diesel engine. Final Report NREL/SR-510-31461. Quelle: <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npdf/pdfs/31461.pdf> (zitiert am 03.11.2011)



- Graedel, T.E., Crutzen, P.J. (1994). *Chemie der Atmosphäre – Bedeutung für Klima und Umwelt*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Gratz, L.D., Bagley, S.T., Leddy, D.G., Johnson, J.H., Chiu, C., Stommel, P. (2000). Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *Journal of Hazardous Materials*, 74, 37-46
- Grope, N. (2001). *Natürliche und anthropogene organische Spurenstoffe in küstennahen Meeresedimenten: Gehalte und Verteilung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen*. Dissertation Universität Bremen, Fachbereich 2 (Biologie/Chemie)
- Gruden, D. (2008). *Umweltschutz in der Automobilindustrie*. 1. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden
- Gunstone, F.D., Hilditch, T.P. (1946). The autoxidation of methyl oleate. *J. Chem. Soc.*, 1022-1025
- Gunstone, F.D. (1984). Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. *JAOCS*, 61, 2, 1984
- Hakka, M.H., Glaude, P.-A., Herbinet, O., Battin-Leclerc, F. (2009). Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels. *Combust. Flame*, 156, 2129-2144
- Hansen, A.C., Zhang, Q., Lyne, P.W.L. (2005). Ethanol-diesel fuel blends—a review. *Bioresour. Technol.* 96, 277-285
- Happonen, M., Lähde, T., Messing, M.E., Sarjovaara, T., Larimi, M., Wallenberg, L.R., Virtanen, A., Keskinen, J. (2010). The comparison of particle oxidation and surface structure of diesel soot particles between fossil fuel and novel renewable diesel fuel. *Fuel*, 89, 4008-4013
- Harndorf, H., Bahl, B., Schümann, U. (2008). *Additivierung von Rapsölkraftstoff zur Verbesserung der Oxidationsstabilität – Einflussfaktoren, ökologische Unbedenklichkeit und Applikation*. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Quelle: [http://www.ufop.de/downloads/Abschlussbericht\\_UniRostock\\_0709\(1\).pdf](http://www.ufop.de/downloads/Abschlussbericht_UniRostock_0709(1).pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Harndorf, H., Richter, B., Schümann, U. (2010). *Langzeitstudie über den Einsatz von Antioxidantien an Rapsölkraftstoff in der Praxis*. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Quelle: [http://www.b3-bornim.de/doc/abschlussbericht\\_antioxidantien.pdf](http://www.b3-bornim.de/doc/abschlussbericht_antioxidantien.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Harrington, K.J. (1986). Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass*, 9, 1-17
- Hartung, A., Kraft, J., Schulze, J., Kieß, H., Lies, K.-H. (1984). The identification of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate extracts and their potential formation as artifacts during particulate collection. *Chromatographia*, 16, 269-273
- Hasegawa, M., Sakurai, Y., Kobayashi, Y., Oyama, N., Sekimoto, M., Watanabe, H. (2007). Effects of fuel properties (content of FAME or GTL) on diesel emissions under various driving modes. *SAE 2007-01-4041*
- Havey, C.D., McCormick, R.L., Hayes, R.R., Dane, A.J., Voorhees, K.J. (2006). Analysis of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in conventional diesel and Fischer-Tropsch diesel fuel emissions using electron monochromator-mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 78, 4894-4900



- Hayakawa, K., Kitamura, R., Butoh, M., Imaizumi, N., Miyazaki, M. (1991). Determination of Diamino- and Aminopyrenes by high performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. *Analytical Sciences*, 7, 573-577
- Hayakawa, K., Butoh, M., Miyazaki, M. (1992). Determination of dinitro- and nitropyrenes in emission particulates from diesel and gasoline engine vehicles by liquid chromatography with chemiluminescence detection after precolumn reduction. *Analytica Chimica Acta*, 266, 251-256
- Hayakawa, K., Terai, N., Suzuki, K., Dinning, P.G., Yamada, M., Miyazaki, M. (1993). Chromatographic determination method for 1-Nitropyrene and its metabolites in biological samples with fluorescence detection after on-line reduction. *Biomedical Chromatography*, 7, 262-266
- Hayakawa, K., Noji, K., Tang, N., Torba, A., Kizu, R., Sakai, S., Matsumoto, Y. (2001). A high-performance liquid chromatographic system equipped with on-line reducer, clean-up and concentrator columns for determination of trace levels of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Analytica Chimica Acta*, 445, 205-212
- Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R., Toriba, A. (2002). Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan. *Atmos. Environ.*, 36, 5535-5541
- He, C., Ge, Y., Tan, J., You, K., Han, X., Wang, J. (2010). Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Fuel*, 89, 2040-2046
- Hecht, S.S., Radok, L., Amin, S., Huie, K., Melikian, A.A., Hoffmann, D., Pataki, J., Harvey, R.G. (1985). Tumorigenicity of 5-methylchrysene dihydrodiols and dihydrodiol epoxides in newborn mice and on mouse skin. *Cancer Research*, 45, 1449-1452
- Heeb, N.V., Ulrich, A., Emmenegger, L., Czerwinski, J., Mayer, A., Wyser, M. (2005). Secondary emissions risk assessment of diesel particulate traps for heavy duty applications. *SAE SIAT 2005-ABS-165*
- Heeb, N.V., Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M., Wenger, D., Wichser, A., Ulrich, A., Gfeller, U., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Petermann, J.-L., Czerwinski, J., Mosimann, T., Kasper, M., Mayer, A. (2008). Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: conversion of PAHs versus formation of nitro-PAHs. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3773-3779
- Heeb, N.V., Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M., Wenger, D., Wichser, A., Ulrich, A., Gfeller, U., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Petermann, J.-L., Czerwinski, J., Mosimann, T., Kasper, M., Mayer, A. (2010). Impact of low- and high-oxidation diesel particulate filters on genotoxic exhaust constituents. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1078-1084
- HEI (Health Effects Institute, 2002). Research directions to improve estimates of human exposure and risk from diesel exhaust – A special report of the Institute's Diesel Epidemiology Working Group. Quelle: <http://pubs.healtheffects.org/getfile.php?u=284> (zitiert am 03.11.2011)
- Heinrich, U. (1998). Ultrafeine Partikel, BIA-Report 4/98: Symposium „Grenzwerte für chemische Einwirkungen an Arbeitsplätzen“, Quelle: [http://www.dguv.de/ifa/de/pub/rep/pdf/rep02/biar0498/rep4\\_98.pdf](http://www.dguv.de/ifa/de/pub/rep/pdf/rep02/biar0498/rep4_98.pdf) (zitiert am: 19.12.2006)
- Helmerts, E. (2009). Partikelmessungen, Abgasgrenzwerte, Stickoxide, Toxikologie und Umweltzonen. *Umweltwiss. Schadst. Forsch.*, 21, 118-123



- Herbinet, O., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. (2008). Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. *Combust. Flame*, 154, 507-528
- Herbinet, O., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. (2010). Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate. *Combust. Flame*, 157, 893-908
- Herbinet, O., Biet, J., Hakka, M.H., Warth, V., Glaude, P.-A., Nicolle, A., Battin-Leclerc, F. (2011). Modeling study of the low-temperature oxidation of large methyl esters from C<sub>11</sub> to C<sub>19</sub>. *Proc. Combust. Inst.*, 33, 391-398
- Herbst, L. (2004). Bestimmung des PAK-Gehalts von mit Abgaspartikulat belegten Filtern mittels HPLC. Diplomarbeit Fachhochschule Coburg, Fachbereich Physikalische Technik
- Hien, T.T., Thanh, L.T., Kameda, T., Takenaka, N., Bandow, H. (2007). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in an urban area of a tropical region: Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmos. Environ.*, 41, 7715-7725
- Higginbotham, S., RamaKrishna, N.V.S., Johansson, S.L., Rogan, E.G., Cavalieri, E.L. (1993). Tumor-initiating activity and carcinogenicity of dibenzo[*a,l*]pyrene versus 7,12-dimethylbenz[*a*]anthracene and benzo[*a*]pyrene at low doses in mouse skin. *Carcinogenesis*, 14, 5, 875-878
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt, 1998). Handbuch Altlasten, Band 7 – Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich. ISBN 3-89026-270-8
- Hochhauser, A.M. (2009). Review of prior studies of fuel effects on vehicle emissions. SAE 2009-01-1181
- Hofer, L., Schlatter, J., Burtscher, H., Czerwinski, J., Mayer, A. (2001). Health effects, measurements and filtration of solid particles emitted from diesel engines – A literature study. Report PMP - CH 1 der Arbeitsgruppe “Particle Measurement Programme”
- Hofmann, U., Reinhardt, P., Evtimova, M. (2006). Untersuchungen zum Einsatz eines Partikelfiltersystems beim Betrieb eines Dieselmotors mit Rapsölmethylester und Rapsöl. *CIT*, 78, 6, 709-713
- Hofmann, U., Reinhardt, P., Zikoridse, G. (2007). Charakterisierung der Partikelemission eines Dieselmotors beim Einsatz von herkömmlichem Dieselmotorkraftstoff und von Biokraftstoffen. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 67, 11/12, 465-470
- Hopf, H., Musso, H. (1969). Benzol durch Pyrolyse von cis- und trans-1,3-Hexadien-5-in. *Angew. Chem.*, Nr. 17/18, 704
- Hopf, H., Berger, H., Zimmermann, G., Nüchter, U., Jones, P.G., Dix, I. (1997). Bildung von Isobenzolen durch thermische Isomerisierung von 1,3-Hexadien-5-in-Derivaten. *Angew. Chem.*, 109, 11, 1236-1238
- Hopp, M. (2005). Untersuchung des Einspritzverhaltens und des thermischen Motorprozesses bei Verwendung von Rapsöl und Rapsmethylester in einem Common-Rail-Dieselmotor. Dissertation Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
- Huang, W., Smith, T.J., Ngo, L., Wang, T., Chen, H., Wu, F., Herrick, R.F., Christiani, D.C., Ding, H. (2007). Characterizing and biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in exposures to diesel exhaust. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8, 2711-2716



- IARC (2010). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 92 – some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Quelle: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf> (zitiert am 03.11.2011)
- IARC (2011). Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-102. Quelle: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf> (zitiert am 01.11.2011)
- IKA (2004). Labworldsoft Handbuch V 4.5
- Jacob, J., Greim, H. (Herausgeber, 2004). Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Forschungsbericht der DFG. WILEY-VCH, Weinheim
- Jacob, J., Seidel, A. (2004). Verwendung eines auf Wirkungsäquivalenten basierenden Summenparameters für die Abschätzung der PAH-Exposition und ihres Krebs erregenden Potenzials. In: Jacob, J., Greim, H. (Herausgeber). Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Forschungsbericht der DFG. WILEY-VCH, Weinheim, 8-26
- Jain, S., Sharma, M.P. (2010a). Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 667-678
- Jain, S., Sharma, M.P. (2010b). Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1937-1947
- Janssen, A., Jakob, M., Müther, M., Pischinger, S. (2010). Massgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse – Potenzial biogener Kraftstoffe zur Emissionsreduktion. *MTZ*, 71, 12, 923-928
- Jinhui, X., Lee, F.S.C. (2001). Analysis of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 42, 245-250
- Johansen, K., Gabrielsson, P., Stavnsbjerg, P., Bak, F., Andersen, E., Autrup, H. (1997). Effect of upgraded diesel fuels and oxidation catalysts on emission properties, especially PAH and genotoxicity. SAE 973001
- Jones, C.C., Chughtai, A.R., Murugaverl, B., Smith, D.M. (2004). Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of carbonaceous soots from selected fuels. *Carbon*, 42, 2471-2484
- Jonsson, T., Emteborg, M., Irgum, K. (1998). Heterocyclic compounds as catalysts in the peroxyoxalate chemiluminescence reaction of bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate. *Analytica Chimica Acta*, 361, 205-215
- Kaack, M., Weiskirch, C., Eilts, P. (2009). Alkoholische Biokraftstoffe als Beimischungskomponente für konventionelle und alternative Dieselmotoren. *MTZ*, 70, 588-595
- Kaiser, T., Duft, C. (2011). Untersuchung und Bewertung von Aufbau, Systematik und Inhalt des Biokraftstoffberichts 2009/10 des Bundesfinanzministeriums (BMF), veröffentlicht am 01.09.2010 im Bundesanzeiger zur Vorlage für politische Klärungen. Quelle: [http://www.ufop.de/downloads/Abschluss\\_endg\\_BVP\\_\\_Stellungnahme\\_Biokraftstoffbericht\\_SV2.pdf](http://www.ufop.de/downloads/Abschluss_endg_BVP__Stellungnahme_Biokraftstoffbericht_SV2.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Kalam, M.A., Husnawan, M., Masjuki, H.H. (2003). Exhaust emission and combustion evaluation of coconut oil-powered indirect injection diesel engine. *Renewable Energy*, 28, 2405-2415





- Kalam, M.A., Saifullah, M.G., Masjuki, H.H., Husnawan, M., Mahlia, T.M.I. (2008). PAH and other emissions from coconut oil blended fuels. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 67, 1031-1035
- Kamens, R.M., Guo, J., Guo, Z., McDow, S.R. (1990). Polynuclear aromatic hydrocarbons degradation by heterogeneous reactions with  $N_2O_5$  on atmospheric particles. *Atmos. Environ.*, 24A, 5, 1161-1173
- Kamens, R.M., Zhi-Hua, F., Yao, Y., Chen, D., Chen, S., Vartiainen, M. (1994). A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. *Chemosphere*, 28, 9, 1623-1632
- Karabektas, M., Ergen, G., Hosoz, M. (2011). Effects of the blends containing low ratios of alternative fuels on the performance and emission characteristics of a diesel engine. *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2011.04.036
- Karavalakis, G., Stournas, S., Bakeas, E. (2009). Light vehicle regulated and unregulated emissions from different biodiesels. *Science of the Total Environment*, 407, 3338-3346
- Karavalakis, G., Bakeas, E., Stournas, S. (2010a). Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel*, 89, 2483-2489
- Karavalakis, G., Bakeas, E., Stournas, S. (2010b). Influence of oxidized biodiesel blends on regulated and unregulated emissions from a diesel passenger car. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 5306-5312
- Karavalakis, G., Fontaras, G., Ampatzoglou, D., Kousoulidou, M., Stournas, S., Samaras, Z., Bakeas, E. (2010c). Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions. *Environmental Pollution*, 158, 1584-1594
- Karavalakis, G., Deves, G., Fontaras, G., Stournas, S., Samaras, Z., Bakeas, E. (2010d). The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles. *Fuel*, 89, 12, 3876-3883
- Karavalakis, G., Boutsika, V., Stournas, S., Bakeas, E. (2011). Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions. *Science of the Total Environment*, 409, 738-747
- Kashiwakura, K., Sakamoto, K. (2010). Emission characteristics and cancer risks of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from diesel-fueled vehicles complying with recent regulations. *Journal of Health Science*, 56, 2, 200-207
- Kastl, J., Remmele, E. (2010). Einfluss von Additiven auf das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff. *Landtechnik*, 6, 453-455
- Kawanaka, Y., Matsumoto, E., Wang, N., Yun, S.-J., Sakamoto, K. (2008). Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere. *Atmos. Environ.*, 42, 7423-7428
- Kawano, D., Ishii, H., Goto, Y. (2008). Effect of biodiesel blending on emission characteristics of modern diesel engine. *SAE 2008-01-2384*
- Kegl, B. (2006). Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel. *Fuel*, 85, 2377-2387



- Kegl, B. (2008). Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine. *Bioresource Technology*, 99, 863-873
- Kenreck, G. (2007). Improving biodiesel stability with fuel additives. *Biodiesel Magazine*. Quelle: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/1443/improving-biodiesel-stability-with-fuel-additives> (zitiert am 01.11.2011)
- Kim, S. (2005). Immissions-, Depositions-, und Dieselmotoremissionsmessungen von PAK, Nitro-PAK, und 3-Nitrobenzanthron. Dissertation TU Berlin, Fakultät III – Prozesswissenschaften
- Kitamura, T., Ito, T., Senda, J., Fujimoto, H. (2002). Mechanism of smokeless diesel combustion with oxygenated fuels based on the dependence of the equivalence ratio and temperature on soot particle formation. *Int. J. Engine Research*, 3, 4, 223-248
- Kitano, K., Sakata, I., Clark, R. (2005). Effects of GTL fuel properties on DI diesel combustion. SAE 2005-01-3763
- Knauer, M. (2009). Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Dieselruß und Charakterisierung von PAHs und Carbonylen im Abgas von Biokraftstoffen. Dissertation TU München, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Lehrstuhl für Analytische Chemie
- Knörr, W., Daute, P., Grützmacher, R., Höfer, R. (1995). Development of new fields of application for linseed oil. *Fat Sci. Technol.*, 97, 5, 165-169
- Knothe, G., Bagby, M.O., Ryan III, T.W., Wheeler, H.G., Callahan, T.J. (1992). Semi-volatile and volatile compounds formed by degradation of triglycerides in a pressurized reactor. *JAOCS*, 69, 4, 341-346
- Knothe, G., Bagby, M.O., Ryan III, T.W. (1998). Precombustion of fatty acids and esters of biodiesel. A possible explanation for differing cetane numbers. *JAOCS*, 75, 8, 1007-1013
- Knothe, G. (2002). Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? *JAOCS*, 79, 9, 847-854
- Knothe, G., Dunn, R.O. (2003). Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *JAOCS*, 80, 10, 1021-1026
- Knothe, G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 86, 1059-1070
- Knothe, G., Steidley, K.R. (2005). Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84, 1059-1065
- Knothe, G., Sharp, C.A., Ryan III, T.W. (2006). Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. *Energy & Fuels*, 20, 403-408
- Knothe, G. (2007). Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88, 669-677
- Knothe, G., Dunn, R.O. (2009). A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry. *JAOCS*, 86, 843-856
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 364-373



- Köckritz, A., Martin, A. (2008). Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110, 812-824
- Kohler, M., Knechtges, H.J. (2009). Marktübersicht zu Systemanbietern für Motorumrüstungen auf Pflanzenölbetrieb. In: *Pflanzenöl als Kraftstoff in landwirtschaftlichen Maschinen*, Darmstadt, KTBL-Schrift 478, 1. Auflage
- Kohse-Höinghaus, K., Oßwald, P., Cool, T.A., Kasper, T., Hansen, N., Qi, F., Westbrook, C.K., Westmoreland, P.R. (2010). Verbrennungsschemie der Biokraftstoffe: von Ethanol bis Biodiesel. *Angew. Chem.*, 122, 3652-3679
- Kooter, I.M., van Vugt, M.A.T.M., Jedynska, A.D., Tromp, P.C., Houtzager, M.M.G., Verbeek, R.P., Kadijk, G., Mulderij, M., Krul, C.A.M. (2011). Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter. *Atmos. Environ.*, 45, 1574-1580
- Korres, D.M., Painesaki, A., Karonis, D., Lois, E., Kalligeros, S. (2005). Use of ethanol along with biodiesel in diesel and jet fuels on a stationary diesel engine. SAE 2005-01-3676
- Kousoulidou, M., Fontaras, G., Ntziachristos, L., Samaras, Z. (2010). Biodiesel blend effects on common-rail diesel combustion and emissions. *Fuel*, 89, 3442-3449
- Korus, R.A., Mousetis, T.L. (1984). Polymerization of safflower and rapeseed oils. *JAACS*, 61, 3, 537-540
- Kotrba, R. (2006). Bound by determination. *Biodiesel Magazine*, 13. Oktober 2006. Quelle: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/1179/bound-by-determination> (zitiert am 03.11.2011)
- Kraftfahrt-Bundesamt (2011). Fahrzeugzulassungen (FZ) – Bestand an Kraftfahrzeugen nach Emissionen und Kraftstoffen (FZ 13). Kraftfahrt-Bundesamt, Flensburg
- Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselmotorabgasen. Dissertation TU Braunschweig
- Krahl, J., Bahadir, M., Munack, A. (1995). Bestimmung von PAK in Dieselmotorabgasen. *GIT*, 39, 6, 542-544
- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.-E., Munack, A., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N., Bünger, J., Müller, M.M., Weigel, A. (2001). Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. *Trans. ASAE*, 44, 3, 179-191
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Schwarz, S., Hofmann, L., Bünger, J. (2006). Influence of the phosphorus content in rapeseed oil methyl esters during a 1000 hours endurance test on the function of a SCR-system measured by exhaust gas emissions and health effects. SAE 2006-01-3282
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger, J. (2007a). Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel. SAE 2007-01-4042
- Krahl, J., Munack, A., Grope, N., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger, J. (2007b). Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines: endurance, emissions and health effects. *Clean*, 35, 5, 417-426



- Krahl, J., Munack, A., Bünger, J., Schröder, O., Ruschel, Y. (2008). Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. SAE 2008-01-2508
- Krahl, J., Knothe, G., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Hallier, E., Westphal, G., Bünger, J. (2009a). Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. *Fuel*, 88, 1064-1069
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Ruschel, Y., Bünger, J. (2009b). Ultrafine particles from a heavy duty diesel engine running on rapeseed oil methyl ester. SAE 2009-01-2691
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Ruschel, Y. (2010a). 500 hours endurance test on biodiesel running a Euro IV engine. SAE 2010-01-2270
- Krahl, J., Tanugula, S., Hopf, H. (2010b). Diesel fuel additives to reduce NO<sub>x</sub> emissions from diesel engines operated on diesel and biodiesel fuels by SNCR. SAE 2010-01-2280
- Krewski, D., Leroux, B.G., Creason, J., Claxton, L. (1992). Sources of variation in the mutagenic potency of complex chemical mixtures based on the Salmonella/microsome assay. *Mutat. Res.*, 276, 33-59
- Krist, H., Fischer, H., Hoppenheidt, K. (2007). Prüfung der Mutagenität von Inhaltstoffen partikulärer Abgasbestandteile im Ames-Test. Bifa-Umweltinstitut, Augsburg. [www.grenetec.ch/docs/grenetec-bioltec-mutagenitaet.pdf](http://www.grenetec.ch/docs/grenetec-bioltec-mutagenitaet.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Krüger, A. (2000). Synthese und Eigenschaften cyclischer 1,3-Dien-5-ine. Dissertation TU Braunschweig, Institut für Organische Chemie
- KTBL (Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., 2009). Pflanzenöl als Kraftstoff in landwirtschaftlichen Maschinen. KTBL, Darmstadt
- Kulkarni, M.G., Dalai, A.K. (2006). Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2901-2913
- Kuo, C.-T., Chen, H.-W. (2000). Determination of 1,3-, 1,6-, 1,8-dinitropyrene and 1-nitropyrene in airborne particulate by column liquid chromatography with electrochemical detection. *J. Chromatogr. A*, 897, 393-397
- Kuo, C.-T., Chen, H.-W., Lin, S.-T. (2003). Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with on-line electrochemical reduction and fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 482, 219-228
- Kuronen, M., Mikkonen, S., Aakko, P., Murtonen, T. (2007). Hydrotreated vegetable oil as fuel for heavy duty diesel engines. SAE 2007-01-4031
- Ladommatos, N., Parsi, M., Knowles, A. (1996a). The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions. *Fuel*, 75, 1, 8-14
- Ladommatos, N., Rubenstein, P., Bennett, P. (1996b). Some effects of molecular structure of single hydrocarbons on sooting tendency. *Fuel*, 75, 2, 114-124
- Ladommatos, N., Rubenstein, P., Harrison, K., Xiao, Z., Zhao, H. (1997). The effect of aromatic hydrocarbons on soot formation in laminar diffusion flames and in a diesel engine. *Journal of the Institute of Energy*, 70, 84-94



- Lage Yusty, M.A., Cortizo Daviña, J.L. (2005). Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection method for polycyclic aromatic hydrocarbons investigation in vegetable oil. *Food Control*, 16, 59-64
- Lai, J.Y.W., Lin, K.C., Violi, A. (2011). Biodiesel combustion: Advances in chemical kinetic modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 1-14
- Lamharess, N., Millet, C.-N., Starck, L., Jeudy, E., Lavy, J., Da Costa, P. (2011). Catalysed diesel particulate filter: Study of the reactivity of soot arising from biodiesel combustion. *Catalysis Today*, 176, 1, 219-224
- Lapuerta, M., Armas, O., García-Contreras, R. (2007). Stability of diesel-bioethanol blends for use in diesel engines. *Fuel*, 86, 1351-1357
- Lapuerta, M., Armas, O., Rodríguez-Fernández, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 198-223
- Lapuerta, M., Armas, O., Hernández, J.J., Tsolakis, A. (2010). Potential for reducing emissions in a diesel engine by fuelling with conventional biodiesel and Fischer-Tropsch diesel. *Fuel*, 89, 3106-3113
- Larsen, J., Larsen, P. (1998). *Chemical Carcinogens*. Herausgeber: Hester, R.H. Cambridge, 33-56
- LCSR («Laboratoire de Combustion et Systemes Reactifs» als koordinierendes Institut, 1998). Advanced combustion research for energy from vegetable oils (ACREVO). Final Report. Quelle: <http://avp-sergio.blogspot.com/2010/02/informe-acrevo.html> (zitiert am 01.07.2012)
- Leffler, T. (2006). Bestimmung der PAK-Emissionen von Dieselmotoren im Betrieb mit Mischkraftstoffen aus fossilen und biogenen Komponenten. Diplomarbeit TU Braunschweig, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik
- Lemieux, P.M., Lutes, C.C., Santoianni, D.A. (2004). Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 1-32
- LFU (Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, 2003). Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs. Quelle: [www.bayern.de/lfu](http://www.bayern.de/lfu) (zitiert am 05.11.2011)
- Li, H., Westerholm, R. (1994). Determination of mono- and di-nitro polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line reduction and high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. *J. Chromatogr. A*, 664, 177-182
- Liang, F., Lu, M., Keener, T.C., Liu, Z., Khang, S.-J. (2005). The organic composition of diesel particulate matter, diesel fuel and engine oil of a non-road diesel generator. *J. Environ. Monit.*, 7, 983-988
- Lim, M.C.H., Ayoko, G.A., Morawska, L., Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R. (2005). Effect of fuel composition and engine operating conditions on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of heavy-duty diesel buses. *Atmos. Environ.*, 39, 7839-7848
- Lima, A.L.C., Farrington, J.W., Reddy, C.M. (2005). Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment – a review. *Environmental Forensics*, 6, 109-131
- Lin, Y.-C., Lee, W.-J., Hou, H.-C. (2006a). PAH emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator. *Atmos. Environ.*, 40, 3930-3940



- Lin, Y.-C., Lee, W.-J., Wu, T.-S., Wang, C.-T. (2006b). Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test. *Fuel*, 85, 2516-2523
- Lin, Y.-C., Tsai, C.-H., Yang, C.-R., Wu, C.H.J., Wu, T.-Y., Chang-Chien, G.-P. (2008). Effects on aerosol size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from the heavy-duty diesel generator fueled with biodiesel blends. *Atmos. Environ.*, 42, 6679-6688
- Lindgren, M., Hansson, P.-A. (2004). Effects of transient conditions on exhaust emissions from two non-road diesel engines. *Biosystems Engineering*, 87, 1, 57-66
- Lindgren, M., Larsson, G., Hansson, P.-A. (2010). Evaluation of factors influencing emissions from tractors and construction equipment during realistic work operations using diesel fuel and bio-fuels as substitute. *Biosystems Engineering*, 107, 123-130
- Lindgren, M., Arrhenius, K., Larsson, G., Båfver, L., Arvidsson, H., Wetterberg, C., Hansson, P.-A., Rosell, L. (2011). Analysis of unregulated emissions from an off-road diesel engine during realistic work operations. *Atmos. Environ.*, 45, 5394-5398
- Link, W., Spitteller, G. (1992). Produkte der Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren VI: Untersuchungen zur Kinetik der Bildung dimerer Fettsäuren. *Fat Sci. Technol.*, 94, 1, 9-13
- Liu, L.-B., Liu, Y., Lin, J.-M., Tang, N., Hayakawa, K., Maeda, T. (2007). Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: a review. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1-11
- López Suárez, F.-E., Bueno-López, A., Illán-Gómez, M.-J., Ura, B., Trawczynski, J. (2011). Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot. *Catalysis Today*, 176, 1, 182-186
- Luch, A., Jacob, J. (2004). Dibenzo[*a,l*]pyren, ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff mit außergewöhnlichen biologischen Wirkungen: Analytik, Umweltrelevanz und Bioaktivierung. In: Jacob, J., Greim, H. (Herausgeber). *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe*. Forschungsbericht der DFG. WILEY-VCH, Weinheim, 27-41
- Luch, A. (Herausgeber, 2005). *The carcinogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Imperial College Press, London
- Luch, A., Baird, W.M. (2010). Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Comprehensive Toxicology* (second edition), 14, Kapitel 14.06, 85-123
- Lucking, A.J., Lundbäck, M., Barath, S.L., Mills, N.L., Sidhu, M.K., Langrish, J.P., Boon, N.A., Pourazar, J., Badimon, J.J., Gerlofs-Nijland, M.E., Cassee, F.R., Boman, C., Donaldson, K., Sandstrom, T., Newby, D.E., Blomberg, A. (2011). Particle traps prevent adverse vascular and prothrombotic effects of diesel engine exhaust inhalation in men. *Circulation*, doi: 10.1161/CIRCULATIONAHA.110.987263
- Lundstedt, S., White, P.A., Lemieux, C.L., Lynes, K.D., Lambert, I.B., Öberg, L., Haglund, P., Tysklind, M. (2007). Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. *Ambio*, 36, 6, 475-485
- MacCrehan, W.A., May, W.E., Yang, S.D., Benner, Jr., B.A. (1988). Determination of nitro polynuclear aromatic hydrocarbons in air and diesel particulate matter using liquid chromatography with electrochemical and fluorescence detection. *Anal. Chem.*, 60, 194-199



- Macor, A., Avella, F., Faedo, D. (2011). Effects of 30% v/v biodiesel/diesel fuel blend on regulated and unregulated pollutant emissions from diesel engines. *Applied Energy*, 88, 4989-5001
- Maeda, M., Tsukagoshi, K., Murata, M., Takagi, M., Yamashita, T. (1994). Separation and determination of trace dinitropyrenes by means of off-line reduction-HPLC-chemiluminescence detection. Application to assessing atmospheric environment. *Analytical Sciences*, 10, 583-587
- MAN Nutzfahrzeuge Gruppe (2004). *Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen LKW und Bus*. Kirschbaum Verlag GmbH, Bonn
- MAN Nutzfahrzeuge Gruppe (2008). *Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen LKW und Bus*. Kirschbaum Verlag GmbH, Bonn
- Manzetti, S., Andersen, O., Czerwinski, J., van der Spoel, D. (2010). A new exhaust emission: PAH-FAME? New toxicological aspects for biodiesel-fossil diesel blends. Posterpräsentation Nano2010, Quelle: [http://www.vestforsk.no/filearchive/nano2010\\_oan.pdf](http://www.vestforsk.no/filearchive/nano2010_oan.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Marin-Morales, M.A., Morais Leme, D., Christofolletti Mazzeo, D.E. (2009). A review of the hazardous effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on living organisms. In: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Pollution, Health Effects and Chemistry*. Herausgeber: Haines, P.A. und Hendrickson, M.D. Nova Science Publishers, Inc., New York, 1-49
- Marino, F., Cecinato, A., Siskos, P.A. (2000). Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere*, 40, 533-537
- Maron, D.M., Ames, B.N. (1983). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutat. Res.* 113, 173 – 215
- Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Hering, S.V., Hammond, S.K. (1999). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3091-3099
- Matsushima, T., Sawamura, M., Hara, K., Sugimura, T. (1976). A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system. In: Serres, F.J., Fouts, J.R., Bend, J.R., Philpot, R.M. (Herausgeber). *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*. Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 85-88
- Matti Maricq, M. (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Science*, 38, 1079-1118
- Matti Maricq, M. (2011). Physical and chemical comparison of soot in hydrocarbon and biodiesel fuel diffusion flames: A study of model and commercial fuels. *Combust. Flame*, 158, 105-116
- Matzke, M., Litzow, U., Jess, A., Caprotti, R., Balfour, G. (2009). Diesel lubricity requirements of future fuel injection equipment. SAE 2009-01-0848
- Mauderly, J., Seagrave, J., McDonald, J., Gigliotti, A., Nikula, K., Seilkop, S., Gurevich, M. (2002.). Comparative toxicity of combined particle and semi-volatile organic fractions of gasoline and diesel emissions.  
Quelle: [http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query\\_id=1&page=0&osti\\_id=826255](http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query_id=1&page=0&osti_id=826255) (zitiert am 31.10.2011)



- Mazzarella, G., Ferraraccio, F., Prati, M.V., Annunziata, S., Bianco, A., Mezzogiorno, A., Liguori, I.F., Angelillo, I.F., Cazzola, M. (2007). Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: An in vitro study. *Respiratory Medicine*, 101, 1155-1162
- McCormick, R.L., Graboski, M.S., Alleman, T.L., Herring, A.M. (2001). Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1742-1747
- McCormick, R.L., Alvarez, J.R., Graboski, M.S. (2003). NO<sub>x</sub> solutions for biodiesel. Final Report NREL/SR-510-31465. Quelle: <http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/31465.pdf> (zitiert am 03.11.2011)
- McCormick, R.L., Williams, A., Ireland, J., Brimhall, M., Hayes, R.R. (2006). Effects of biodiesel blends on vehicle emissions. NREL/MP-540-40554. Quelle: <http://www.nrel.gov/docs/fy07osti/40554.pdf> (zitiert am 03.11.2011)
- McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Atakan, B., Kohse-Höinghaus, K. (2006). Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32, 247-294
- McGuffin, V.L., Howerton, S.B., Li, X. (2005). Thermodynamic and kinetic characterization of nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons in reversed-phase liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1073, 63-73
- Mehta, T.N., Sharma, S.A. (1956). Fractionation of heat-bodied linseed oil with urea and acetone. *JAOCS*, 33, 38-44
- Meyer, S. (1999). Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont. Dissertation Universität Hamburg, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie
- Mi, H.-H., Lee, W.-J., Chen, C.-B., Yang, H.-H., Wu, S.-J. (2000). Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. *Chemosphere*, 41, 1783-1790
- Miet, K., Le Menach, K., Flaud, P.M., Budzinski, H., Villenave, E. (2009). Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO<sub>2</sub>: Kinetics, product yields and mechanism. *Atmos. Environ.*, 43, 837-843
- Mikkonen, S., Kiiski, U., Mäkelä, M., Niemi, A., Niemi, M., Rantanen, L., Saikkonen, P. (1997). Reformulated diesel fuel – four years experience in Finland. SAE 971634
- Miller-Schulze, J.P., Paulsen, M., Toriba, A., Tang, N., Hayakawa, K., Tamura, K., Dong, L., Zhang, X., Simpson, C.D. (2010). Exposure to particulate air pollution and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons among taxi drivers in Shenyang, China. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 216-221
- Mills, N.L., Miller, M.R., Lucking, A.J., Beveridge, J., Flint, L., Boere, A.J.F., Fokkens, P.H., Boon, N.A., Sandstrom, T., Blomberg, A., Duffin, R., Donaldson, K., Hadoke, P.W.F., Cassee, F.R., Newby, D.E. (2011). Combustion-derived nanoparticulate induces the adverse vascular effects of diesel exhaust inhalation. *European Heart Journal*, 32, 21, 2660-2671
- Milofsky, R.E., Birks, J.W. (1990). Photoinitiation of peroxyoxalate chemiluminescence: application to flow injection analysis of chemilumophores. *Anal. Chem.*, 62, 1050-1055





- Mitchell, K., Steere, D.E., Taylor, J.A., Manicom, B., Fisher, J.E., Sienicki, E.J., Chiu, C., Williams, P. (1994). Impact of diesel fuel aromatics on particulate, PAH and Nitro-PAH emissions. SAE 942053
- Mittelbach, M., Tritthart, P. (1988). Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. JAOCS, 65, 7, 1185-1187
- Mittelbach, M., Gangl, S. (2001). Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. JAOCS, 78, 6, 573-577
- Miyamoto, N., Ogawa, H., Nurun, N.Md., Obata, K., Arima, T. (1998). Smokeless, low NO<sub>x</sub>, high thermal efficiency, and low noise diesel combustion with oxygenated agents as main fuel. SAE 980506
- Miyashita, K., Takagi, T. (1986). Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. JAOCS, 63, 10, 1380-1384
- Möhring, H., Spitteller, G. (1990). Produkte der Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren II: Die Monomerfraktion der Dimerisierung reiner Linolsäure. 1. Aromatenfraktion. Fat Sci. Technol., 92, 3, 126-131
- Monyem, A., Van Gerpen, J.H. (2001). The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. Biomass and Bioenergy, 20, 317-325
- Moon, G., Lee, Y., Choi, K., Jeong, D. (2010). Emission characteristics of diesel, gas to liquid, and biodiesel-blended fuels in a diesel engine for passenger cars. Fuel, 89, 3840-3846
- Moreau, R.A., Scott, K.M., Haas, M.J. (2008). The identification and quantification of steryl glucosides in precipitates from commercial biodiesel. J. Am. Oil Chem. Soc., 85, 761-770
- Moret, S., Dudine, A., Conte, L.S. (2000a). Processing effects on the polyaromatic hydrocarbon content of grapeseed oil. JAOCS, 77, 12, 1289-1292
- Moret, S., Conte, L.S. (2000b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. J. Chromatogr. A, 882, 245-253
- Mortelmans, K., Zeiger, E. (2000). The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. Mutat. Res., 455, 29-60
- Mosbach, S., Kraft, M., Zhang, H.R., Kubo, S., Kim, K.-O. (2009a). Der Weg zu einem detaillierten Rußmodell für Verbrennungsmotoren. MTZ, 70, 5, 408-412
- Mosbach, S., Celnik, M.S., Raj, A., Kraft, M., Zhang, H.R., Kubo, S., Kim, K.-O. (2009b). Towards a detailed soot model for internal combustion engines. Combust. Flame, 156, 1156-1165
- Moser, B.R. (2009). Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods. JAOCS, 86, 699-706
- Moser, B.R., Vaughn, S.F. (2010). Coriander seed oil methyl esters as biodiesel fuel: unique fatty acid composition and excellent oxidative stability. Biomass and Bioenergy, 34, 550-558
- Mücke, W. (Hrsg., 2009). Analytik und Mutagenität von verkehrsbedingtem Feinstaub: PAK und Nitro-PAK. Herbert Utz Verlag GmbH, München



- Mueller, C.J., Pitz, W.J., Pickett, L.M., Martin, G.C., Siebers, D.L., Westbrook, C.K. (2003). Effects of oxygenates on soot processes in DI diesel engines: experiments and numerical simulations. JSAE 20030193 und SAE 2003-01-1791
- Mueller, C.J., Boehman, A.L., Martin, G.C. (2009). An experimental investigation of the origin of increased NO<sub>x</sub> emissions when fueling a heavy-duty compression-ignition engine with soy biodiesel. SAE 2009-01-1792
- Müller, J. (2004). Messung von PAH-Verbindungen in der Gas-, Teilchen- und Regenphase. In: 39. Messtechnisches Kolloquium in Hamburg (Berichte c/o LUA, Essen) 17. bis 19. Mai 2004, S. 1-5. Quelle: [http://www.umweltbundesamt.de/luft/infos/publikationen/aufsaeetze-pdf/mueller\\_messung\\_pah.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/luft/infos/publikationen/aufsaeetze-pdf/mueller_messung_pah.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Munack, A., Herbst, L., Kaufmann, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Krahl, J., Bünger, J. (2005). Vergleich von Shell Mittel-Destillat, Premium-Dieselmotortreibstoff und fossilem Dieselmotortreibstoff mit Rapsölmethylester. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- Munack, A., Krahl, J., Ruschel, Y., Schröder, O., Schönfeld, H., Speckmann, H. (2007). Emissionsuntersuchungen an einem Euro IV-Nutzfahrzeugmotor mit Partikelfiltersystem. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- Munack, A., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Krahl, J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselmotortreibstoff bei Blends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- Muñoz, M., Moreno, F., Monné, C., Morea, J., Terradillos, J. (2011). Biodiesel improves lubricity of new low sulphur diesel fuels. *Renewable Energy*, 36, 11, 2918-2924
- Murayama, M., Dasgupta, P.K. (1996). Liquid chromatographic determination of nitro-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sequential electrochemical and fluorescence detection. *Anal. Chem.*, 68, 1226-1232
- Murillo, S., Míguez, J.L., Porteiro, J., Granada, E., Morán, J.C. (2007). Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. *Fuel*, 86, 1765-1771
- Naegeli, H., Geacintov, N.E. (2005). Mechanisms of repair of polycyclic aromatic hydrocarbon-induced DNA damage. In: Luch, A. (Herausgeber). *The carcinogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Imperial College Press, London, 211-258
- Naik, C.V., Westbrook, C.K., Herbinet, O., Pitz, W.J., Mehl, M. (2011). Detailed chemical kinetic reaction mechanism for biodiesel components methyl stearate and methyl oleate. *Proc. Combust. Inst.*, 33, 383-389
- National Biodiesel Board (1997). Determination of biodiesel oxidation and thermal stability. Final report, System Lab Services. Quelle: [http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19970212\\_GEN-230.pdf](http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19970212_GEN-230.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Nawrath, A. (2006). Schadstoffarme und effiziente Verbrennung von Kraftstoffen in Form von Mikroemulsionen. Dissertation Universität zu Köln, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät



- Neff, W.E., Selke, E., Mounts, T.L., Rinsch, W., Frankel, E.N., Zeitoun, M.A.M. (1992). Effect of triacylglycerol composition and structures on oxidative stability of oils from selected soybean germplasm. *JAOCS*, 69, 2, 111-117
- Ng, J.-H., Ng, H.-K., Gan, S. (2011). Engine-out characterisation using speed-load mapping and reduced test cycle for a light-duty diesel engine fuelled with biodiesel blends. *Fuel*, 90, 8, 2700-2709
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K. (1992). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16, 290-300
- Niederer, M. (1998). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and substitutes (nitro-, oxy-PAHs) in urban soil and airborne particulate by GC-MS and NCI-MS/MS. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 5, 4, 209-216
- Nielsen, T. (1984). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 157-163
- No, S.-Y. (2011). Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 131-149
- Nordhoff, S., Höcker, H., Gebhardt, H. (2007). Nachwachsende Rohstoffe in der chemischen Industrie – Weg vom Öl? *CIT*, 79, 5, 555-560
- NREL (National Renewable Energy Laboratory, 2005). Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. NREL/TP-540-39096. Quelle: <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npcf/pdfs/39096.pdf> (zitiert am 03.11.2011)
- Ochoterena, R., Lif, A., Nydén, M., Andersson, S., Denbratt, I. (2010). Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels. *Fuel*, 89, 122-132
- OEHHA (2005). Air toxics hot spots program risk assessment guidelines. Part II – Technical support document for describing available cancer potency factors. [www.oehha.ca.gov/air/hot\\_spots/pdf/May2005Hotspots.pdf](http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/May2005Hotspots.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Oehme, M., Manø, S., Stray, H. (1982). Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols using capillary gas chromatography combined with different electron capture detection methods. *Journal of HRC & CC*, 5, 417-423
- Ohno, T., Toriba, A., Kameda, T., Tang, N., Hayakawa, K. (2009). Determination of 1-nitropyrene in low volume ambient air samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Chromatogr. A*, 1216, 4625-4628
- Opris, C.N., Gratz, L.D., Bagley, S.T., Baumgard, K.J., Leddy, D.G., Johnson, J.H. (1993). The effects of fuel sulfur concentration on regulated and unregulated heavy-duty diesel emissions. *SAE 930730*
- ÖVK (Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik, 2005). Quelle: [www.auto-umwelt.at](http://www.auto-umwelt.at), (zitiert am 30.09.2008)
- Ogawa, H., Miyamoto, N., Yagi, M. (2003). Chemical-kinetic analysis on PAH formation mechanisms of oxygenated fuels. *SAE 2003-01-3190*



- Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C., Camões, F. (2011). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*, 83, 11, 1588-1596
- Osmont, A., Catoire, L., Gökalp, I., Swihart, M.T. (2007). Thermochemistry of C-C and C-H bond breaking in fatty acid methyl esters. *Energy & Fuels*, 21, 2027-2032
- Pan, J., Quarderer, S., Smeal, T., Sharp, C. (o.D.). Comparison of PAH and nitro-PAH emissions among standard diesel fuel, biodiesel fuel, and their blend on diesel engines. Quelle: [www.biodiesel.org/reports/20000601\\_tra-053.pdf](http://www.biodiesel.org/reports/20000601_tra-053.pdf) (zitiert am 01.07.2012)
- Paputa-Peck, M.C., Marano, R.S., Schuetzle, D., Riley, T.L., Hampton, C.V., Prater, T.J., Skewes, L.M., Jensen, T.E., Ruehle, P.H., Bosch, L.C., Duncan, W.P. (1983). Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. *Anal. Chem.*, 55, 1946-1954
- Pelzer, J., Bischof, O., van den Brink, W., Fierz, M., Gnewuch, H., Isherwood, H., Kasper, M., Knecht, A., Krinke, T., Zerrath, A. (2010). Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 70, 11/12, 469-477
- Peterson, C.L., Hustrulid, T. (1998). Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. *Biomass and Bioenergy*, 14, 2, 91-101
- Phouongphouang, P.T., Arey, J. (2003). Rate constants for the photolysis of the nitronaphthalenes and methylnitronaphthalenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 301-309
- Pickett, L.M., Siebers, D.L. (2004). Non-sooting, low flame temperature mixing controlled DI diesel combustion. SAE 2004-01-1399
- Pickett, L.M., Siebers, D.L., Idicheria, C.A. (2005). Relationship between ignition processes and the lift-off length of diesel fuel jets. SAE 2005-01-3843
- Pierson, W.R., Gertler, A.W., Robinson, N.F., Sagebiel, J.C., Zielinska, B., Bishop, G.A., Stedman, D.H., Zweidinger, R.B., Ray, W.D. (1996). Real-world automotive emissions – summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarora Mountain tunnels. *Atmos. Environ.*, 30, 12, 2233-2256
- Pinhack, H. (2002). Heißextraktion mit dem Wirbelschichtverfahren. *LaborPraxis*, Juni-Ausgabe, 56-58
- Pino, V. (2009). Recent trends in analytical methods to chemically monitor PAH pollution. In: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Pollution, Health Effects and Chemistry*. Herausgeber: Haines, P.A. und Hendrickson, M.D. Nova Science Publishers, Inc., New York, 113-200
- Pinzi, S., Garcia, I.L., Lopez-Gimenez, F.J., Luque de Castro, M.D., Dorado, G., Dorado, M.P. (2009). The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels*, 23, 2325-2341
- Pinzi, S., Leiva, D., Arzamendi, G., Gandia, L.M., Dorado, M.P. (2011). Multiple response optimization of vegetable oils fatty acid composition to improve biodiesel physical properties. *Bioresource Technology*, 102, 7280-7288
- Pischinger, S., Müther, M., Janssen, A. (2010). Maßgeschneiderte Biokraftstoffe – Ergebnisse aus dem Exzellenzcluster der RWTH Aachen University. *Tagungsband 31. Internationales Wiener Motorensymposium*, 73-95



- Pitts, Jr., J.N., van Cauwenberghe, K.A., Grosjean, D., Schmid, J.P., Fritz, D.R., Belser, Jr., W.L., Knudson, G.B., Hynds, P.M. (1978). Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, 202, 3. November 1978, 515-519
- Pitts, Jr., J.N. (1979). Photochemical and biological implications of the atmospheric reactions of amines and benzo[*a*]pyrene. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, 290, 551-576
- Pitz, W.J., Mueller, C.J. (2010). Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 3, 330-350
- Plass, L., Reimelt, S. (2007). Status und Zukunft der Biotreibstoffe. *CIT*, 79, 5, 561-568
- Possanzini, M., Di Palo, V., Tagliacozzo, G., Cecinato, A. (2006). Physico-chemical artefacts in atmospheric PAH denuder sampling. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26, 185-195
- Prankl, H., Wörgetter, M., Rathbauer, J. (1999). Technical performance of vegetable oil methyl esters with a high iodine number. Fourth Biomass Conference of the Americas, Oakland, California. Quelle:  
[www.blm.bmlfuw.gv.at/vero/veroeff/0100\\_Technical\\_performance\\_of\\_methyl\\_esters\\_e.pdf](http://www.blm.bmlfuw.gv.at/vero/veroeff/0100_Technical_performance_of_methyl_esters_e.pdf)  
(zitiert am 01.07.2012)
- Puhan, S., Saravanan, N., Nagarajan, G., Vedaraman, N. (2010). Effect of biodiesel unsaturated fatty acid on combustion characteristics of a DI compression ignition engine. *Biomass and Bioenergy*, 34, 1079-1088
- Purohit, V., Basu, A.K. (2000). Mutagenicity of nitroaromatic compounds. *Chem. Res. Toxicol.*, 13, 8, 673-692
- Ra, Y., Reitz, R.D. (2009). A vaporization model for discrete multi-component fuel sprays. *International Journal of Multiphase Flow*, 35, 101-117
- Raahede, C. (2010). Particle characteristics – PAH and gaseous emission from light duty CI engines fueled with biodiesel and biodiesel blends. SAE 2010-01-1277
- Raj, A., Celnik, M., Shirley, R., Sander, M., Patterson, R., West, R., Kraft, M. (2009). A statistical approach to develop a detailed soot growth model using PAH characteristics. *Combust. Flame*, 156, 896-913
- Raj, A., Sander, M., Janardhanan, V., Kraft, M. (2010). A study on the coagulation of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters to determine their collision efficiency. *Combust. Flame*, 157, 523-534
- Raj, A., Zainuddin, Z., Sander, M., Kraft, M. (2011). A mechanistic study on the simultaneous elimination of soot and nitric oxide from engine exhaust. *Carbon*, 49, 5, 1516-1531
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T., Kakaras, E.C., Giakoumis, E.G., Papagianakis (2010). Investigation of the performance and emissions of bus engine operating on butanol/diesel fuel blends. *Fuel*, 89, 2781-2790
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Giakoumis, E.G., Dimaratos, A.M., Founti, M.A. (2011). Comparative environmental behaviour of bus engine operating on blends of diesel fuel with four straight vegetable oils of Greek origin: Sunflower, cottonseed, corn and olive. *Fuel*, 90, 11, 3439-3446



- Ramos, M.J., Fernández, C.M., Casas, A., Rodríguez, L., Pérez, Á. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 100, 261-268
- Randazzo, M.L., Sodr , J.R. (2011). Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B3-B20) with ethanol as an additive (B20E2-B20E5). *Fuel*, 90, 98-103
- Rantanen, L., Mikkonen, S., Nylund, L., Kociba, P., Lappi, M., Nylund, N.-O. (1993). Effect of fuel on the regulated, unregulated and mutagenic emissions of DI diesel engines. SAE 932686
- Rantanen, L., Juva, A., Niemi, A., Mikkonen, S., Aakko, P., Lappi, M. (1996). Effect of reformulated diesel fuel on unregulated emissions of light duty vehicles. SAE 961970
- Rantanen, L., Linnaila, R., Aakko, P., Harju, T. (2005). NExBTL – Biodiesel fuel of the second generation. SAE 2005-01-3771
- Ratcliff, M.A., Dane, A.J., Williams, A., Ireland, J., Luecke, J., McCormick, R.L., Voorhees, K.J. (2010). Diesel particle filter and fuel effects on heavy-duty diesel engine emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8343-8349
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.*, 42, 2895-2921
- Reichl, F.-X. (2000). Taschenatlas der Umweltmedizin. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Reupert, R., Brausen, G. (1994). Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Sediment, Schlamm und Boden mittels Hochleistungs-Fl ssigkeitschromatographie. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 22, 5, 202-215
- Rhead, M.M., Hardy, S.A. (2003). The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions. *Fuel*, 82, 385-393
- Richter, H., Howard, J.B. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 565-608
- Richter, H., Granata, S., Green, W.H., Howard, J.B. (2005). Detailed modelling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame. *Proc. Combust. Inst.*, 30, 1397-1405
- Richter, R. (2008). Rapsölkraftstoff und Biodiesel auf dem Prüfstand. Thüringer Landesanstalt f r Landwirtschaft. Quelle: [www.tll.de/ainfo/pdf/biod0608.pdf](http://www.tll.de/ainfo/pdf/biod0608.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Riddle, S.G., Jakober, C.A., Robert, M.A., Cahill, T.M., Charles, M.J., Kleeman, M.J. (2007). Large PAHs detected in fine particulate matter emitted from light-duty gasoline vehicles. *Atmospheric Environment*, 41, 8658-8668
- Riedel, E. (Herausgeber, 1999). Anorganische Chemie. 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin
- Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R., Lim, M., Ayoko, G.A., Morawska, L. (2006). Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses. *Environ. Sci., Technol.*, 40, 1314-1320
- Rivedal, E., Myhre, O., Sanner, T., Eide, I. (2003). Supplemental role of the Ames mutation assay and gap junction intercellular communication in studies of possible carcinogenic compounds from diesel exhaust particles. *Arch. Toxicol.*, 77, 533-542



- Roberz, B. (2005). Bestimmung polycyclischer aromatischer Schwefelheterocyclen aus der Verbrennung von Kraftstoffen – Ermittlung von Mustern und Quellen in verkehrsbelasteten Gebieten. Dissertation Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Ca, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 636-651
- Roos, P.H., Herbst, K. (2010). Wenn die Blase raucht. *Labor&more*, Ausgabe 3, 46-49
- Ropkins, K., Quinn, R., Beebe, J., Li, H., Daham, B., Tate, J., Bell, M., Andrews, G. (2007). Real-world comparison of probe vehicle emissions and fuel consumption using diesel and 5 % biodiesel (B5) blend. *Science of the Total Environment*, 376, 267-284
- Rothe, D. (2006). Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung. Dissertation TU München, Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umweltanalytik
- Ruschel, Y. (2010). Größenverteilung und Zusammensetzung von Dieseldieselrußpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu unterschiedlichen Dieseldieselkraftstoffen. Dissertation TU Braunschweig, Fakultät für Lebenswissenschaften
- Sabin, L.D., Kozawa, K., Behrentz, E., Winer, A.M., Fitz, D.R., Pankratz, D.V., Colome, S.D., Fruin, S.A. (2005). Analysis of real-time variables affecting children's exposure to diesel-related pollutants during school bus commutes in Los Angeles. *Atmos. Environ.*, 39, 5243-5254
- Sagai, M., Saito, H., Ichinose, T., Kodama, M., Mori, Y. (1993). Biological effects of diesel exhaust particles. I. In vitro production of superoxide and in vivo toxicity in mouse. *Free Radical Biology & Medicine*, 14, 37-47
- Saldarriaga, H., Villalobos, R., Solano, G., Amador, O., Gaspariano, R., Palma, R., Munive, Z. (2008). Aliphatic, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>10</sub> in southwestern Mexico City. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28, 578-597
- Sander, M., Raj, A., Inderwildi, O., Kraft, M., Kureti, S., Bockhorn, H. (2009). The simultaneous reduction of nitric oxide and soot in emissions from diesel engines. *Carbon*, 47, 866-875
- Sander, M., Patterson, R.I.A., Braumann, A., Raj, A., Kraft, M. (2011). Developing the PAH-PP soot particle model using process informatics and uncertainty propagation. *Proc. Combust. Inst.*, 33, 675-683
- Sarin, A., Arora, R., Singh, N.P., Sharma, M., Malhotra, R.K. (2009). Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. *Energy*, 34, 1271-1275
- Saxena, P., Peters, N., Williams, F.A. (2007). An analytical approximation for high-temperature autoignition times of higher alkanes. *Comb. Flame*, 149, 79-90
- Sayin, C. (2010). Engine performance and exhaust gas emissions of methanol and ethanol-diesel blends. *Fuel*, 89, 3410-3415
- Sayin, C., Ozsezen, A.N., Canakci, M. (2010). The influence of operating parameters on the performance and emissions of a DI diesel engine using methanol-blended-diesel fuel. *Fuel*, 89, 1407-1414



- Schaak, J. (2007). Charakterisierung der Partikelemissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung bei Verwendung biogener und fossiler Kraftstoffe. Diplomarbeit TU Braunschweig, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik
- Schaub, G., Vetter, A. (2007). Biokraftstoffe – Eine Übersicht. CIT, 79, 5, 569-578
- Schauer, C., Niessner, R., Pöschl, U. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. Environ. Sci. Technol., 37, 2861-2868
- Schauer, C. (2004). Analyse und Reaktivität von Polyzyklischen Aromatischen Verbindungen in Aerosolen. Dissertation TU München, Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie
- Schauer, C., Niessner, R., Pöschl, U. (2004). Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies. Anal. Bioanal. Chem., 378, 725-736
- Schmidt, W. (2007). Institut für PAH-Forschung, Greifenberg, persönliche Mitteilung
- Schmidt, W. (2008). Institut für PAH-Forschung, Greifenberg, persönliche Mitteilung
- Schneider, E., Krenmayr, P., Varmuza, K. (1990). A routine method for the analysis of mononitro-PAH in immission and emission samples. Monatshefte für Chemie, 121, 393-401
- Schober, S., Mittelbach, M. (2005). Influence of diesel particulate filter additives on biodiesel quality. Eur. J., Lipid Sci. Technol., 107, 4, 268-271
- Schönborn, A., Ladommatos, N., Williams, J., Allan, R., Rogerson, J. (2007). Effects on diesel combustion of the molecular structure of potential synthetic bio-fuel molecules. SAE 2007-24-0125
- Schönborn, A., Ladommatos, N., Allan, R., Williams, J., Rogerson, J. (2008). Effect of the molecular structure of individual fatty acid alcohol esters (biodiesel) on the formation of NO<sub>x</sub> and particulate matter in the diesel combustion process. SAE 2008-01-1578
- Schönborn, A., Ladommatos, N., Williams, J., Allan, R., Rogerson, J. (2009). The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. Combust. Flame, 156, 1396-1412
- Schröder, O. (2007). Persönliche Mitteilung
- Schröder, O. (2009). Persönliche Mitteilung
- Schröder, S. (2010). PAK in Lebensmitteln. Nachrichten aus der Chemie, 58, April-Ausgabe, 468-469
- Schuetzle, D. (1983). Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. Environmental Health Perspectives, 47, 65-80
- Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H. (1988). Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. JAOCS, 65, 11, 1781-1786
- Seidel, A., Angerer, J. (2004). Nukleobasen-Addukte von PAH im Humanurin. In: Jacob, J., Greim, H. (Herausgeber). Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Forschungsbericht der DFG. WILEY-VCH, Weinheim, 70-76





- Sellström, U., Jansson, B., Bergman, Å., Alsberg, T. (1987). Selective and sensitive analysis of nitro-PAH. *Chemosphere*, 16, 5, 945-952
- Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P. (2006). Influence of fuel oxygen content on diesel engine exhaust emissions. *Renewable Energy*, 31, 2505-2512
- Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P. (2007). Influence of composition of fatty acid methyl esters on smoke opacity and amount of polycyclic aromatic hydrocarbons in engine emissions. *Polish J. of Environ. Stud.*, 16, 2, 259-265
- Shah, S.D., Ogunyoku, T.A., Miller, J.W., Cocker III, D.R. (2005). On-road emission rates of PAH and *n*-Alkane compounds from heavy-duty diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5276-5284
- Sharma, M., Agarwal, A.K., Bharathi, K.V.L. (2005). Characterization of exhaust particulates from diesel engine. *Atmos. Environ.*, 39, 17, 3023-3028
- Sharp, C.A., Howell, S.A., Jobe, J. (2000). The effect of biodiesel fuels on transient emissions from modern diesel engines, Part II – Unregulated emissions and chemical characterization. SAE 2000-01-1968
- Siak, J.S., Chan, J.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ. Int.* 5, 243-248
- Siegel, H. (1997). Innovation bewährter Extraktionsverfahren durch neues Extraktionsprinzip, kombiniert mit neuer Laborsoftware am Beispiel: Extraktion von Bodenproben. Kurzfassung eines Vortrages. Zu beziehen beim Autor unter <http://www.lightlab.de/>
- Sigma-Aldrich (2011). Handbuch Feinchemikalien 2012-2014
- Šimáček, P., Kubička, D., Šebor, G., Pospíšil, M. (2010). Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil. *Fuel*, 89, 611-615
- Simon, C., Will, B.-C., Dörksen, H., Mengel, C. (2010). Erzeugung und Einspritzung von Diesel-Wasser-Emulsionen. *MTZ*, 71, 516-523
- Sison, K., Ladommatos, N., Song, H., Zhao, H. (2007). Soot generation of diesel fuels with substantial amounts of oxygen-bearing compounds added. *Fuel*, 86, 345-352
- Smith, J.P., Murdock, D.J. (1983). An investigation of filter types, extraction solvents and storage conditions used for PAH measurement in diesel exhaust. *Analytical Letters*, 16(A20), 1595-1616
- Song, C.-L., Zhou, Y.-C., Huang, R.-J., Wang, Y.-Q., Huang, Q.-F., Lü, G., Liu, K.-M. (2007). Influence of ethanol-diesel blended fuels on diesel exhaust emissions and mutagenic and genotoxic activities of particulate extracts. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 355-363
- Song, J., Alam, M., Boehman, A.L., Kim, U. (2006). Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot. *Combust. Flame*, 146, 589-604
- Souigny, M., Graham, L., Rideout, G., Hosatte, P. (2004). Heavy-duty diesel engine performance and comparative emission measurements for different biodiesel blends used in the Montreal BIOBUS project. SAE 2004-01-1861
- Speer, K., Montag, A. (1988). Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in nativen pflanzlichen Ölen. *Fat Sci. Technol.*, 90, 5, 163-167



- Spicher, U., Lüft, M. (2007). Optimierung der Kraftstoffstrahlausbreitung für Pflanzenöl, insbesondere natürliches Rapsöl, bei der Verwendung moderner Diesel-Einspritzsysteme. Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Forschungsvorhaben BWK 25002, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Kolbenmaschinen
- Srivastava, A., Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 111-133
- Stein, H. (2008). Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen. Dissertation TU Braunschweig, Fakultät für Lebenswissenschaften
- Steinbach, A., Loyall, U., Zumbrägel, B., Bordeanu, A., Haider, C., Spinnler, G., Schlink, R., Wille, A. (2008). Umfassende Analytik von Biokraftstoffen, Teil 1. *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 5, 464-468.
- Svensson, K.I., Richards, M.J., Mackrory, A.J., Tree, D.R. (2005). Fuel composition and molecular structure effects on soot formation in direct-injection flames under diesel engine conditions. SAE 2005-01-0381
- Swauger, J.E., Steichen, T.J., Murphy, P.A., Kinsler, S. (2002). An analysis of the mainstream smoke chemistry of samples of the U.S. cigarette market acquired between 1995 and 2000. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 35, 142-156
- Szybist, J.P., Boehman, A.L., Taylor, J.D., McCormick, R.L. (2005). Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO<sub>x</sub> effect. *Fuel Processing Technology*, 86, 1109-1126
- Szybist, J.P., Boehman, A.L., Haworth, D.C., Koga, H. (2007a). Premixed ignition behaviour of alternative diesel fuel-relevant compounds in a motored engine experiment. *Combust. Flame*, 149, 112-128
- Szybist, J.P., Song, J., Alam, M., Boehman, A.L. (2007b). Biodiesel combustion, emissions and emission control. *Fuel Processing Technology*, 88, 679-691
- Taga, R., Tang, N., Hattori, T., Tamura, K., Sakai, S., Torba, A., Kizu, R., Hayakawa, K. (2005). Direct-acting mutagenicity of extracts of coal burning-derived particulates and contribution of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutation Research*, 581, 91-95
- Tancell, P.J., Rhead, M.M., Trier, C.J., Bell, M.A., Fussey, D.E. (1995). The sources of benzo[a]pyrene in diesel exhaust emissions. *The Science of the Total Environment*, 162, 179-189
- Tang, S., Frank, B.P., Lanni, T., Rideout, G., Meyer, N., Beregszaszy, C. (2007). Unregulated emissions from a heavy-duty diesel engine with various fuels and emission control systems. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5037-5043
- Tao, F., Foster, D.E., Reitz, R.D. (2007). Characterization of soot particle distribution in conventional, non-premixed DI diesel flame using a multi-step phenomenological soot model. *Proc. Combust. Inst.*, 31, 2991-2998
- Tao, Y. (1995). Operation of Cummins N14 diesel on biodiesel: performance, emissions and durability. Report No. 95-E11-B004524 to National Biodiesel Board, submitted by Ortech Corporation
- Tat, M.E., Van Gerpen, J.H. (2003). Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. NREL/SR-510-31462. Quelle: <http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/31462.pdf> (zitiert am 03.11.2011)

- Teixeira, V.H., Casal, S., Oliveira, M.B.P.P. (2007). PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. *Food Chemistry*, 104, 1, 106-112
- Tejada, S.B., Zweidinger, R.B., Sigsby, Jr., J.E. (1986). Fluorescence detection and identification of nitro derivatives of polynuclear aromatic hydrocarbons by on-column catalytic reduction to aromatic amines. *Anal. Chem.*, 58, 1827-1834
- Thornton-Manning, J.R., Campell, W.L., Hass, B.S., Chen, J.J., Fu, P.P., Cerniglia, C.E., Heflich, R.H. (1989). Role of nitroreduction in the synergistic mutational response induced by mixtures of 1- and 3-nitrobenzo[*a*]pyrene in *Salmonella typhimurium*. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 13, 203-210
- Thuncke, K., Emberger, P. (2007). Abgasemissionsverhalten rapsölkraftstoffbetriebener Traktoren. *Landtechnik*, 62, 4, 208-209
- Thuncke, K., Emberger, P., Gassner, T., Remmele, E., Widmann, B., Fischer, H., Krist, H., Schnelle-Kreis, J., Hoppenheidt, K. (2007). Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsöl- und Dieselmotoren betriebenen Traktors. *Berichte aus dem TFZ*, Nr. 14, Straubing. [www.tfz.bayern.de/sonstiges/15951/bericht\\_14\\_gesch\\_tzt.pdf](http://www.tfz.bayern.de/sonstiges/15951/bericht_14_gesch_tzt.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Thuncke, K., Remmele, E. (2009). Pflanzenölkraftstoff. In: *Pflanzenöl als Kraftstoff in landwirtschaftlichen Maschinen*, Darmstadt, KTBL-Schrift 478, 1. Auflage
- Totton, T.S., Chakrabarti, D., Misquitta, A.J., Sander, M., Wales, D.J., Kraft, M. (2010). Modelling the internal structure of nascent soot particles. *Combust. Flame*, 157, 909-914
- Tree, D.R., Svensson, K.I. (2007). Soot process in compression ignition engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 272-309
- TRGS (Technische Regeln für Gefahrstoffe, 2009). Abgase von Dieselmotoren – TRGS 554. Ausschuss für Gefahrstoffe. Quelle: [http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-554.pdf;jsessionid=95BFC4A9F6CCF81F00E16999C264B070.2\\_cid135?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-554.pdf;jsessionid=95BFC4A9F6CCF81F00E16999C264B070.2_cid135?__blob=publicationFile&v=3) (zitiert am 03.11.2011)
- Tschöke, H., Braungarten, G., Patze, U. (2010). Optimierung der motorinternen späten Nacheinspritzung im Regenerationsmodus eines Pkw-Dieselmotors zur Verringerung der Ölverdünnung bei Betrieb mit den Mischkraftstoffen B7, B10 und B30. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: UFOP-Nr. 540/093. Quelle: [http://www.ufop.de/downloads/UFOP\\_Schrift\\_Oelverduennung\\_031210.pdf](http://www.ufop.de/downloads/UFOP_Schrift_Oelverduennung_031210.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Tsunoda, M., Imai, K. (2005). Analytical applications of peroxyoxalate chemiluminescence. *Analytica Chimica Acta*, 541, 13-23
- Turrio-Baldassarri, L., Battistelli, C.L., Conti, L., Crebelli, R., De Berardis, B., Iamicelli, A.L., Gambino, M., Iannaccone, S. (2004). Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. *Science of the Total Environment*, 327, 147-162
- UFOP (2010). Biodiesel 2009/2010 – Sachstandsbericht und Perspektive – Auszug aus dem UFOP-Jahresbericht. Quelle: [http://www.ufop.de/downloads/RZ\\_UFOP\\_0879\\_netz\\_DE.pdf](http://www.ufop.de/downloads/RZ_UFOP_0879_netz_DE.pdf) (zitiert am 03.11.2011)

- UFOP (2011). UFOP-Marktinformation – Ölsaaten und Biokraftstoffe. Mai-Ausgabe vom 06.05.2011. Quelle: [http://www.ufop.de/publikationen\\_marktinformationen.php](http://www.ufop.de/publikationen_marktinformationen.php) (zitiert am 03.11.2011)
- Ullmann, J., Geduldig, M., Stutzenberger, H., Caprotti, R., Balfour, G. (2008). Investigation into the formation and prevention of internal diesel injector deposits. SAE 2008-01-0926
- Umbuzeiro, G.A., Franco, A., Martins, M.H., Kummrow, F., Carvalho, L., Schmeiser, H.H., Leykauf, J., Stiborova, M., Claxton, L.D. (2008). Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from São Paulo, Brazil. *Mutation Research*, 652, 72-80
- Umweltbundesamt (2009). Abgasgrenzwerte für LKW und Busse. Quelle: <http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/index.htm> (zitiert am 03.11.2011)
- University of California (2008). California Biodiesel Multimedia Evaluation. Tier I Report. Quelle: <http://www.arb.ca.gov/fuels/multimedia/011609mmebiodrpt.pdf> (zitiert am 03.11.2011)
- Vaaraslahti, K., Virtanen, A., Ristimäki, J., Keskinen, J. (2004). Nucleation mode formation in heavy-duty diesel exhaust with and without a particulate filter. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4884-4890
- Vaaraslahti, K., Keskinen, J., Giechaskiel, B., Solla, A., Murtonen, T., Vesala, H. (2005). Effect of lubricant on the formation of heavy-duty diesel exhaust nanoparticles. *Envir. Sci. Technol.*, 39, 8497-8504
- Van den Berg, J.D.D., Vermist, N.D., Carlyle, L., Holčapek, M., Boon, J.J. (2004). Effects of traditional processing methods of linseed oil on the composition of its triacylglycerols. *J. Sep. Sci.*, 27, 181-199
- Van Gerpen, J.H., Hammond, E.G., Johnson, L.A., Marley, S.J., Yu, L., Lee, I., Monyem, A. (1996). Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. Iowa State University. Quelle: <http://aeg-biofuels.com/Pubs/bdgerpen96.pdf> (zitiert am 03.11.2011)
- Van Stijn, F., Kerkhoff, M.A.T., Vandeginste, B.G.M. (1996). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and fats by on-line donor-acceptor complex chromatography and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Chromatogr. A*, 750, 263-273
- VDA (Verband der Automobilindustrie e.V., 2010). Jahresbericht 2010, Berlin. Quelle: <http://www.vda.de/de/publikationen/jahresberichte/index.html> (zitiert am 01.07.2012)
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure, 1989). Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) – Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren – Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3872, Blatt 1. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- VDI (1992). Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) an stationären industriellen Anlagen – Verdünnungsmethode (RWTÜV-Verfahren) – Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3873, Blatt 1. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- VDI (1995). Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) – Messen von PAH in verdünnten Abgasen von Pkw-Otto- und Dieselmotoren mit Hilfe der Gaschromatographie. VDI 3872, Blatt 2. Beuth Verlag GmbH, Berlin



- Vellguth, G. (1983). Performance of vegetable oils and their monoesters as fuels for diesel engines. SAE 831358
- Villalobos-Pietrini, R., Amador-Muñoz, O., Waliszewski, S., Hernández-Mena, L., Munive-Colín, Z., Gómez-Arroyo, S., Bravo-Cabrera, J.L., Frías-Villegas, A. (2006). Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles  $\leq 10 \mu\text{m}$  in southwest Mexico City. *Atmos. Environ.*, 40, 5845-5857
- Von Borstel, R. (1993). Vergleichende Untersuchungen über verschiedene Probenahmetechniken zur Bestimmung von Partikeln und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Abgas von Dieselmotoren. Diplomarbeit TU Braunschweig, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik
- Von Borstel, R. (1997). Analyse ausgewählter Emissionen von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung. Dissertation TU Braunschweig, Naturwissenschaftliche Fakultät
- Von Borstel, R., Beyersdorf, J., Bahadir, M. (1999). Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf die Emissionen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) eines modernen Dieselmotors. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 59, 4, 109-113
- Von Hohenthal, M.-Y. (2010). Zwischen Acker und Labor. *MTZ*, 71, 12, 852-859
- Von Mikusch, J.D., Sagredos, A.N. (1971). Zur Chemie der cyclischen Fettsäuren. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 73, 6, 384-393
- vTI (2011). Skript zum „Seminar und Praktikum Abgasmesstechnik an modernen Motoren für Chemiker und Ingenieure“. Gemeinsames Praktikum des vTI und der Hochschule Coburg, Skript-Ausgabe Februar 2011
- Wachter, W. (2007). Die Umweltrelevanz des Dieselmotors. Vorlesungsskript der Dozentenvorlesung im Rahmen der Lehrveranstaltung „Ausgewählte Kapitel der Verbrennungskraftmaschine“. Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, TU Graz
- Wada, M., Kido, H., Kishikawa, N., Tou, T., Tanaka, M., Tsubokura, J., Shironita, M., Matsui, M., Kuroda, N., Nakashima, K. (2001). Assessment of air pollution in Nagasaki city: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives, and some metals. *Environmental Pollution*, 115, 139-147
- Wadumesthrige, K., Salley, S.O., Ng, S.K.Y. (2009). Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters. *Fuel Processing Technology*, 90, 1292-1299
- Wagner, B.A., Buettner, G.R., Burns, C.P. (1994). Free radical-mediated lipid peroxidation in cells: Oxidizability is a function of cell lipid bis-allylic hydrogen content. *Biochemistry*, 33, 4449-4453
- Wallmann, I., Schiek, M., Koch, R., Lützen, A. (2008). Synthesis of monofunctionalized p-quaterphenyls. *Synthesis*, 18, 2446-2450
- Wang, J., Wu, F., Xiao, J., Shuai, S. (2009). Oxygenated blend design and its effects on reducing diesel particulate emissions. *Fuel*, 88, 2037-2045
- Wang, W.G., Lyons, D.W., Clark, N.N., Gautam, M., Norton, P.M. (2000). Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 933-939



- Wang, Y.L., Feng, Q., Egolfopoulos, F.N., Tsotsis, T.T. (2011). Studies of C<sub>4</sub> and C<sub>10</sub> methyl ester flames. *Combust. Flame*, 158, 8, 1507-1519
- Warner, S.D., Farant, J.-P., Butler, I.A. (2004). Photochemical degradation of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in solution and adsorbed to solid particles. *Chemosphere*, 54, 1207-1215
- Watanabe, M., Noma, Y. (2009). Influence of combustion temperature on formation of nitro-PAHs and decomposition and removal behaviors in pilot-scale waste incinerator. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2512-2518
- Weiß, R. (2002). Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und nitrierte Derivate in Lebensmitteln – Analytik und Vorkommen. Dissertation TU Graz, Institut für Lebensmittelchemie und -technologie
- Weißhaar, R. (2002). Rapid determination of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 282-285
- Wenger, D., Gerecke, A.C., Heeb, N.V., Zennegg, M., Kohler, M., Naegeli, H., Zenobi, R. (2008). Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: Reduced aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of the exhaust. *Envir. Sci. Technol.*, 42, 2992-2998
- Werner, M. (2000). Das Betriebs- und Alterungsverhalten biologisch schnell abbaubarer Hydrauliköle. Dissertation RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen
- Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Curran, H.J. (2006). Chemical kinetic modelling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines. *J. Phy. Chem. A*, 110, 6912-6922
- Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Herbinet, O., Curran, H.J., Silke, E.J. (2009). A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. *Combust. Flame*, 156, 181-199
- Westerholm, R., Christensen, A., Rosén, Å. (1996). Regulated and unregulated exhaust emissions from two three-way catalyst equipped gasoline fuelled vehicles. *Atmos. Environ.*, 30, 20, 3529-3536
- Wexler, H. (1964). Polymerization of drying oils. *Chemical Reviews*, 64, 6, 591-611
- WHO (2003). Environmental Health Criteria 229 – Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. Quelle: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc229.htm> (zitiert am 01.11.2011)
- Wichmann, H.-E. (2003). Abschätzung positiver gesundheitlicher Auswirkungen durch den Einsatz von Partikelfiltern bei Dieselfahrzeugen in Deutschland. Quelle: <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2352.pdf> (zitiert am 03.11.2011)
- Wichmann, V. (2009). Motortechnik. In: Pflanzenöl als Kraftstoff in landwirtschaftlichen Maschinen, Darmstadt, KTBL-Schrift 478, 1. Auflage
- Wilson, N.K., Chuang, J.C., Kuhlman, M.R. (1991). Sampling polycyclic aromatic hydrocarbons and related semivolatile organic compounds in indoor air. *Indoor Air*, 4, 513-521
- Wingfors, H., Sjödin, Å, Haglund, P., Brorström-Lundén, E. (2001). Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmos. Environ.*, 35, 6361-6369



- Witzelsperger, J., Remmele, E. (2010). Nachbehandlung von kaltgepresstem Rapsölkraftstoff zur Reduzierung von Elementgehalten. *Landtechnik*, 1, 54-57
- Wörgetter, M., Luger, E. (2009). Literatur zu Emissionen von Dieselmotoren bei Betrieb mit fossilen und biogenen Kraftstoffen. Abschlussbericht zum Forschungsprojekt BLT 08 2288 „Übersicht über die Literatur zu Emissionen von Dieselmotoren bei Betrieb mit fossilen und biogenen Kraftstoffen“, FJ-BLT Wieselburg. Quelle: [http://www.blb.bmlfuw.gv.at/projekte/BLT\\_082288/Mutagenitaet\\_Dieselabgase.pdf](http://www.blb.bmlfuw.gv.at/projekte/BLT_082288/Mutagenitaet_Dieselabgase.pdf) (zitiert am 03.11.2011)
- Xu, F., El-Leathy, A.M., Kim, C.H., Faeth, G.M. (2003). Soot surface oxidation in hydrocarbon/air diffusion flames at atmospheric pressure. *Combust. Flame*, 132, 43-57
- Yadav, V.K., Prasad, S., Patel, D.K., Khan, A.H., Tripathi, M., Shukla, Y. (2010). Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in unleaded petrol and diesel exhaust emission. *Environ. Monit. Assess.*, 168, 173-178
- Yang, H.-H., Lo, M.-Y., Lan, J.C.-W., Wang, J.-S., Hsieh, D.P.H. (2007a). Characteristics of *trans,trans*-2,4-decadienal and polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust of diesel engine fuelled with biodiesel. *Atmos. Environ.*, 41, 3373–3380
- Yang, H.-H., Chien, S.-M., Lo, M.-Y., Lan, J.C.-W., Lu, W.-C., Ku, Y.-Y. (2007b). Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing. *Atmos. Environ.*, 41, 7232-7240
- Yetter, R.A., Dryer, F.L. (1992). Inhibition of moist carbon monoxide oxidation by trace amounts of hydrocarbons. *Proc. Combust. Inst.*, 24, 757-767
- Yezerets, A., Currier, N.W., Eadler, H.A. (2003). Experimental determination of the kinetics of diesel soot oxidation by O<sub>2</sub> - modeling consequences. SAE 2003-01-0833
- Yilmaz, N., Morton, B. (2011). Effects of preheating vegetable oils on performance and emission characteristics of two diesel engines. *Biomass and Bioenergy*, 35, 5, 2028-2033
- Yoshida, K., Taniguchi, S., Kitano, K., Tsukasaki, Y., Hasegawa, R., Sakata, I. (2008). Effects of RME30 on exhaust emissions and combustion in a diesel engine. SAE 2008-01-2499
- Yuan, Q., Hansen, A.C. (2009). Computational investigation of the effect of biodiesel fuel properties on diesel engine NO<sub>x</sub> emissions. *Int. J. Agric. & Biol. Eng.*, 2, 2, 41-48
- Zanini, G., Berico, M., Monforti, F., Vitali, L., Zambonelli, S., Chiavarini, S., Georgiadis, T., Nardino, M. (2006). Concentration measurement in a road tunnel as a method to assess “real-world” vehicles exhaust emissions. *Atmos. Environ.*, 40, 1242-1254
- Zhang, L., Kong, S-C. (2011). High-pressure vaporization modelling of multi-component petroleum-biofuel mixtures under engine conditions. *Combust. Flame*, 158, 9, 1705-1717
- Zhang, Y., Yang, Y., Boehman, A.L. (2009). Premixed ignition behavior of C<sub>9</sub> fatty acid esters: A motored engine study. *Combust. Flame*, 156, 1202-1213
- Zhang, Y., Yang, B., Gan, J., Liu, C., Shu, X., Shu, J. (2011). Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (Nitro-, Oxy-, and Hydroxy-PAHs) with NO<sub>3</sub> radicals. *Atmos. Environ.*, 45, 15, 2515-2521
- Zhu, L., Takahashi, Y., Amagai, T., Matsushita, H. (1997). Highly sensitive automatic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air. *Talanta*, 45, 113-118



- Ziegenhals, K. (2008). Bestimmung der 16 von der EU als prioritär eingestuften Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in verschiedenen Lebensmittelgruppen. Dissertation Technische Universität Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
- Ziejewski, M., Goettler, H.J., Cook, L.W., Flicker, J. (1991). Polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from plant oil based alternative fuels. SAE 911765
- Zielinska, B. (2005). Atmospheric transformation of diesel emissions. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 57, 31-42
- Zielinska, B., Samy, S. (2006). Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386, 883-890
- Zielinska, B., Samy, S., McDonald, J.D., Seagrave, J. (2010). Atmospheric transformation of diesel emissions. HEI research report 147. Quelle: <http://pubs.healtheffects.org/view.php?id=339> (zitiert am 01.07.2012)
- Zovi, O., Lecamp, L., Loutelier-Bourhis, C., Lange, C.M., Bunel, C. (2011). Stand reaction of linseed oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113, 616-626
- Zühlke, J., Knopp, D., Nießner, R. (1998). Determination of 1-nitropyrene with enzyme-linked immunosorbent assay versus high-performance column switching technique. *J. Chromatogr. A*, 807, 209-217
- Zwirner-Baier, I., Neumann, H.-G. (1999). Polycyclic nitroarenes (nitro-PAHs) as biomarkers of exposure to diesel exhaust. *Mutation Research*, 441, 135-144



## Anhang

### A.1 Kraftstoffanalysen

Tabelle A-1: Verwendete Kraftstoffe und Probenahmebedingungen für die Pflanzenöl-Messreihen

Kraftstoff	Bezeichnung	Bezugsquelle (nur Reinkraftstoffe)
Petrodiesekraftstoff	DK*	Haltermann Products, Hamburg (DK 3; DK 7-10), AGQM, Berlin (DK 4)
DK im ESC-Test / ETC-Test	DK ESC / DK ETC	Haltermann Products, Hamburg
Schwedischer Diesekraftstoff	MK1	Saybolt Sweden AB, Göteborg, Schweden
Kokosnussöl	KÖ	ADM Hamburg AG, Leer
Leinöl	LÖ	Protein- und Oelwerk Neuss GmbH & Co. KG, Neuss
Palmöl	PÖ	ADM Hamburg AG, Leer
Sojaöl	SÖ	ADM Hamburg AG, Leer
Rapsöl	RÖ	Metro, Braunschweig (RÖ 3) Cargill, Salzgitter (RÖ 4) ADM Hamburg AG, Leer (RÖ 5) Brökelmann + Co, Hamm (RÖ 6)
Rapsöl im ESC-Test, Lastwechsel innerhalb von 15 Sekunden	Rapsöl 15s	entspricht RÖ 5
RÖ im ESC-Test / ETC-Test	Rapsöl ESC / Rapsöl ETC	entspricht RÖ 4
RÖ im ESC-Test nach Wechsel von Motoröl, Kraftstoff- und Ölfilter	Rapsöl MöW	entspricht RÖ 5
RÖ mit Probenahme der transienten Anteile im ESC-Test	Rapsöl NT	entspricht RÖ 5
RÖ mit Probenahme der stationären Anteile im ESC-Test	Rapsöl OT	entspricht RÖ 5



Kraftstoff	Bezeichnung	Bezugsquelle (nur Reinkraftstoffe)
RÖ mit Probenahme unter Verwendung von Teflonfiltern	Rapsöl Teflonfilter	entspricht RÖ 3
RÖ mit Probenahme unter Verwendung von Glasfaserfiltern	Rapsöl GF-Filter	entspricht RÖ 3
RÖ mit 0,2 % Massenanteil Pyren	RaPyr	Pyren: Sigma-Aldrich, Taufkirchen
RÖ unter Verwendung eines Umrührsatzes	RÖ eoil	entspricht RÖ 3
Blend mit 20 bzw. 50 Vol.-% Rapsöl und Petrodieselmkraftstoff	R20, R50	
Blend mit 20 bzw. 50 Vol.-% Rapsöl und MK1	R20MK1, R50MK1	

\* Angaben zur Verwendung der Kraftstoffe in den einzelnen Messreihen sind in Tabelle A-3 zu finden.

Tabelle A-2: Verwendete Kraftstoffe und Probenahmebedingungen für die FSME-Messreihen\*

Kraftstoff	Bezeichnung	Bezugsquelle (nur Reinkraftstoffe)	Bekannte Additive und Zusätze
Petrodieselmkraftstoff	DK	Haltermann Products, Hamburg	k.A.
Petrodieselmkraftstoff	DK Halt	Haltermann Products, Hamburg	k.A.
Petrodieselmkraftstoff	DK ELF	elf/TOTAL, Givors (Frankreich)	k.A.
Petrodieselmkraftstoff ohne Kraftstofffilter	DK oF	Haltermann Products, Hamburg	k.A.
Rapsölmethylester	RME	Bio-Ölwerk Magdeburg	BHT-Zusatz (Lieferzustand)
Rapsölmethylester	RME	ADM Hamburg AG, Leer	k.A.
Blends mit 5-40 Volumenprozent (Vol.- Prozent) RME	RME5, RME10, RME20,RME30, RME40		Im RME: BHT-Zusatz (Lieferzu- stand)
Blend mit 7 Vol.-Prozent RME	B7		
Blend mit 7 Vol.-Prozent RME und HVO-	B7HVO	HVO: Volkswagen AG, Wolfs-	3 Prozent Hydrotrated Vegetable

Kraftstoff	Bezeichnung	Bezugsquelle (nur Reinkraftstoffe)	Bekannte Additive und Zusätze
Additivierung		burg	Oil (HVO)
Blend mit 7 Vol.-Prozent RME und Alkohol-Additivierung	B7E2B2	Ethanol, <i>n</i> -Butanol: Carl Roth, Karlsruhe	2 Prozent Ethanol** sowie 2 Prozent <i>n</i> -Butanol***
Blend mit 20 Vol.-Prozent RME	B20		Im RME: BHT-Zusatz (Lieferzustand)
Blend mit 20 Vol.-Prozent RME und einem Oxidationsstabilisator	B20BHT	BHT: Carl Roth, Karlsruhe	BHT-Zusatz im RME (Lieferzustand) sowie Zusatz von 1 Vol.-Prozent BHT <sup>†</sup> zum Blend
Blend mit 20 Vol.-Prozent RME und einem zusätzlichen Oxidationsstabilisator (BSE)	B20BSE	BSE: Innospec Deutschland GmbH, Herne	BHT-Zusatz im RME (Lieferzustand) sowie Zusatz von 1 Vol.-Prozent BioStable™ 403E zum Blend
Blend aus 80 Vol.-Prozent GTL und 20 Vol.-Prozent RME	B20GTL	GTL: Shell AG, Hamburg	Im RME: BHT-Zusatz (Lieferzustand)
Blend mit 20 Vol.-Prozent RME, ohne Kraftstofffilter	B20 oF		
Künstlich gealterter RME#	RMEalt		
Blend mit 20 Vol.-Prozent künstlich gealtertem RME#	B20alt		
Blend mit 20 Vol.-Prozent künstlich gealtertem RME#, ohne Kraftstofffilter	B20alt oF		
Blend mit 20 Vol.-Prozent RME und Alkohol-	B20E2B2		2 Prozent Ethanol** sowie 2 Pro-

Kraftstoff	Bezeichnung	Bezugsquelle (nur Reinkraftstoffe)	Bekannte Additive und Zusätze
ladditivierung			zent n-Butanol***
Blend mit 20 Vol.-Prozent künstlich gealtertem RME# und Alkoholadditivierung	B20altE2B2		2 Prozent Ethanol** sowie 2 Prozent n-Butanol***
Sojaölmethylester	SME	ADM Hamburg AG, Leer	k.A.
Blends mit 10-30 Vol.-Prozent SME	SME10, SME20, SME30		
Palmölmethylester	PME	ADM Hamburg AG, Leer	k.A.
Blends mit 10-30 Vol.-Prozent PME	PME10, PME20, PME30		
Kokosnussölmethylester	KME	Feuth, Mannheim	k.A.
Leinölmethylester (roh)	LME (roh)	ASG, Neusäss	k.A.
Leinölmethylester (destilliert)	LME (dest)	ASG, Neusäss	k.A.
Jatrophaölmethylester	JME	National Metal and Materials Technology Center, Thailand	k.A.
NExBTL	HVO	Neste Oil Ltd., Finnland	k.A.

\* Angaben zur Verwendung der Kraftstoffe in den einzelnen Messreihen sind in Tabelle A-4 zu finden.

\*\* Ethanol  $\geq$  99,8 Prozent, DAB, reinst

\*\*\* n-Butanol  $\geq$  99,5 Prozent zur Synthese

† BHT = Butylhydroxytoluol  $\geq$  99,8 Prozent zur Synthese

# Die Alterung erfolgte unter Zufuhr von gereinigter Luft innerhalb von 40 Stunden bei 110 °C



Tabelle A-3: Analysen der Pflanzenöl-Reinkraftstoffe

Eigenschaft	Einheit	Grenzwert		Rapsöl 3 8.1, 8.2, 8.6, 8.7	Rapsöl 4* 8.4	Rapsöl 5 8.1, 8.2, 8.3, 8.5	Rapsöl 6 8.16	Kokosnussöl	Leinöl* 8.1	Palmöl* 8.1	Sojaöl 8.1
		Min.	Max.								
Messungen (Kapitel)											
Dichte (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	900**	930**	920,0	920,5	920,7	919,8	926,4	932,1	914,9	923,5
Flammpunkt P.-M.	°C	220**		260	258,5	278,5	253	272,5	240,5	284,5	250,5
Kin. Viskosität (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s		36,0	35,35	36,05	35,16	35,66	28,07	26,0	41,48	31,99
Heizwert, unterer	kJ/kg	36000		37309	37167	37153	36896	35337	36975	37190	37026
Cetanzahl	-	40		44,1	54,3	53,6	39,3	86,9	32,9	69,8	44,9
Koksrückstand n. C. **	% (m/m)		0,40	0,2	0,28	0,31	0,22	0,27	0,39	0,31	0,32
Iodzahl	g Iod/100 g	95**	125	111	111	115	108	23	182	53	132
Schwefelgehalt	mg/kg		10,0	1,8	4	3,9	1,8	<1	28,1	1,9	2,9
Gesamtverschmutzung	mg/kg		24	2	8	3	33	22	6	53	3
Säurezahl	mg KOH/g		2,0	0,065	0,11	0,189	0,041	0,07	1,01	0,213	0,108
Oxidationsstabilität 110 °C	Stunden		6,0	10,1	5,2	7,1	9,3	50,2	1,7	23,9	5,3
Phosphorgehalt	mg/kg		12***	<0,5	<0,5	2,3	<0,5	0,6	53	2	<0,5
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	mg/kg		20***	0,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	44,8	<0,5	<0,5
Aschegehalt **	% (m/m)		0,01	0,005	<0,001	<0,001	<0,05	<0,001	0,017	0,001	<0,001
Wassergehalt K.F.	mg/kg		750	242	475	182	160	365	509	301	84
12:0 Laurin-Säure					<0,1	<0,1	<0,1	47,6	<0,1	0,3	<0,1
14:0 Myristin-					<0,1	<0,1	<0,1	17,5	0,1	1	<0,1

Eigenschaft	Einheit	Grenzwert		Rapsöl 3	Rapsöl 4*	Rapsöl 5	Rapsöl 6	Kokosnussöl	Leinöl*	Palmöl*	Sojaöl
		DIN 51605									
Messungen (Kapitel)		Min.	Max	8.1, 8.2, 8.6, 8.7	8.4	8.1, 8.2, 8.3, 8.5	8.16	8.1	8.1	8.1	8.1
16:0 Palmitin-					4,5	4,6	4,7	8,8	5,3	42	10,5
16:1 Palmitolein-					0,3	0,3	0,3	<0,1	0,2	0,2	0,1
18:0 Stearin-					1,6	1,6	1,8	2,9	3,6	4,5	2,9
18:1 Öl-					62,2	59,5	62,7	6,4	19,8	40,9	24,7
18:2 Linol-					19,7	19,6	19,8	1,5	16,1	10,1	53,9
18:3 Linolen-					8,7	11,1	7,8	<0,1	54	0,3	6,6
20:0 Arachin-					0,6	0,6	0,6	<0,1	0,2	0,4	0,3
20:1 Gadolein-					1,4	1,5	1,3	<0,1	0,2	0,1	0,3
22:0 Behen-					0,4	0,4	0,3	<0,1	0,1	<0,1	0,4
22:1 Eruca-					0,3	0,5	0,3	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
24:0 Lignocerin-					0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
24:1 Nervon-					0,2	0,2	0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,1

Anmerkung: Alle Pflanzenöle wurden vor der Änderung der DIN 51605 im September 2010 analysiert. \* Eine Analyse dieser Kraftstoffe war zunächst nicht geplant und erfolgte 10-18 Monate nach Einsatz. \*\* In der Neufassung der DIN 51605 veränderte Parameter \*\*\* Parameter, die sich ab dem 01.01.2012 ändern

Tabelle A-4: Analysen der FSME-Reinkraftstoffe

Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		KME	JME	LME (dest)	LME (roh)	PME	RME 4	RME 5	RME 6	RME 7	SME
			Min.	Max.										
Messungen (Kapitel)			DIN EN 14214		8.8	8.15	8.10	8.10	8.8/8.9.3/8.9.1	8.8/8.9.3/8.12	8.10/8.11/8.13 <sup>(#)</sup> /8.14 <sup>#</sup> /8.16 <sup>(#)</sup>	8.14 <sup>#</sup> /8.15	8.16	8.8/8.9.2
Estergehalt	DIN EN 14103	Gew. %	96,5		42,8**	98,6	>99	98,6	98,4	>99,0	98,9	98,0	98,1	>99
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	875	900	872,9	881,2	890,6	891,8	876,6	883	883,3	883,4	883,4	886,4
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	2,86	4,364	3,378	3,898	4,678	4,42	4,462	4,430	4,423	4,297
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	120		124	170	186,5	162,5	162	176	>151	170	>151	168
CFPP	DIN EN 116	°C			-10	0	-8	-12	+1	-21	-17	-16	-17	-7
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg		10,0	21	1,6	1,1	4,9	<1	1,5	<10	<10	<10	1,7
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	Gew. %		0,3	<0,01	0,18	0,05	0,22	0,15	0,06	<0,3	<0,30	<0,30	0,19
Cetanzahl	IP 498		51		59,9	57,1	48,8	47,9	65,9	51,3	52	>51	>51	51,1
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %		0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg		500	298	385	126	481	420	146	250	203	183	521
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg		24	<1		1	3	9	4	1	1	1	96
Korr.wirkung auf Kupfer (3 Std. bei 50 °C)	DIN EN ISO 2160	Korr.grad		1	1		1	1	1	1	1	1	1	1
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	Stunden	6		10,7	12,8	<0,5	1,5	1,0	8,7	>6	>8	>6	2,3
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g		0,5	0,557	0,278	0,066	0,097	0,793	0,04	0,14	0,11	0,12	0,135

Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		KME	JME	LME (dest)	LME (roh)	PME	RME 4	RME 5	RME 6	RME 7	SME
			Min.	Max.										
Messungen (Kapitel)			DIN EN 14214		8,8	8,15	8,10	8,10	8,8/8,9,3/ 8,9,1	8,8/8,9,3/ 8,12	8,10/8,11/8,13 <sup>(#)</sup> / 8,14 <sup>#</sup> /8,16 <sup>(#)</sup>	8,14 <sup>*</sup> / 8,15	8,16	8,8/ 8,9,2
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g		120	26	95	175	175	64	114	113	114	115	129
Gehalt an C18:3-Methylester	DIN EN 14103	Gew. %		12	< 0,1	0,2	47	46,9	0,3	7,7	9,7	10,4	10,4	6,5
Methanolgehalt	DIN EN 14110	Gew. %		0,20	< 0,01	0,02	< 0,01	0,02	0,02	0,03	< 0,05	0,02	0,02	0,01
Freies Glycerin	DIN EN 14105	Gew. %		0,02	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,01
Monoglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,80	0,01	0,68	0,03	0,17	0,02	0,75	0,67	0,59	0,56	0,45
Diglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,20	0,01	0,10	< 0,01	0,08	0,01	0,13	0,16	0,14	0,12	0,19
Triglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,20	< 0,01	0,22	< 0,01	0,20	< 0,01	0,07	0,11	0,07	0,04	0,20
Gesamtglyzerinengehalt	DIN EN 14105	Gew. %		0,25	< 0,01		0,01	0,08	0,03	0,22	0,21	0,18	0,16	0,17
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg		10	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1	< 1	< 1	< 0,5
Alkaliagehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1	< 1	< 1	< 0,5
Erdalkaliagehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 0,5		< 0,5	0,9	< 0,5	< 0,5	< 1	< 1	< 1	< 0,5

(#) ohne und mit künstlicher Alterung # künstlich gealtert \* für die Läufe ohne gealterten RME \*\* Der Estergehalt wird für Methylester kleiner C14:0 nicht bestimmt.





Tabelle A-5: Analysen der Petrodieselkraftstoffe und der synthetischen Kraftstoffe

Eigenschaft	Einheit	Grenzwert		DK ELF	DK 3	DK 4	DK 5 DK Halt	DK 6	DK 7	DK 8	DK 9	DK 10	MK1	GTL	HVO
		Min.	Max.												
Messungen (Kapitel)		DIN EN 590		8.9.3	8.7 (PAK)/ 8.8	8.1/ 8.2/ 8.6/8.7	8.9.3	8.9.1/8.9.2/ 8.10-8.12	8.1/8.3/ 8.4/8.13	8.5/8.14	8.15	8.16	8.2	8.12/ 8.16	8.15
Cetanzahl	-	49	-	53	53,2	56,5	52,5	53,4	52,9	53,4	53,4	52,9		79	> 100
Cetanindex	-	46	-			56									
Dichte (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	820	845	835	833,8	832,5	833,6	834,2	833,6	833,8	834,3	834,4	813,2	784,6	780
PAK	%(m/m)	-	11		4,4	1,52	4,3	4,3	4,4	4,6	4,6	3,7			
Schwefelgehalt	mg/kg	-	50	8	< 1	6,3	< 1	0,8	1,6	2,2	3	1,5	< 5	< 5	< 1
Flammpunkt	°C	> 55	-	75	102	69	84	89	88	94	92	90		101	94,0
Koksrückstand	%(m/m)	-	0,30	0	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01			0,02
Aschegehalt	%(m/m)	-	0,01	0,01	0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,01		< 0,001
Wassergehalt	mg/kg	-	200	55	20	29	20	38	26	28	23	20	29		< 30
Gesamtverschmutzung	mg/kg	-	24			2									
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 Std. bei 50 °C)	Korr. Grad	-	1	1A	bestanden	1	1A	1A	1A	1A	1A	1A			
Oxidationsstabilität	g/m <sup>3</sup>	-	25	10	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3			4
HFRR (bei 60 °C)	µm	-	460	360	311	264	265	253	207	266	235	216			427
Kin. Viskosität (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	2,7	3,206	3,04	2,954	3,254	2,93	3,125	3,126	2,975	1,9023	3,497	2,986
CFPP	°C	-	0/-10/-20	-18	-27	-9	-21	-23	-20	-21	-17	-19	< -37	-1	-16

Eigenschaft	Einheit	Grenzwert		DK	DK 3	DK 4	DK 5 DK Halt	DK 6	DK 7	DK 8	DK 9	DK 10	MK1	GTL	HVO
		Min.	Max.												
Messungen (Kapitel)		DIN EN 590		8.9.3	8.7 (PAK)/ 8.8	8.1/ 8.2/ 8.6/ 8.7	8.9.3	8.9,1/8.9.2/ 8.10-8.12	8.1/8.3/ 8.4/8.13	8.5/8.14	8.15	8.16	8.2	8.12/ 8.16	8.15
Destillationsverlauf															
% (V/V) 250 °C	% (V/V)	-	< 65			29,5									
% (V/V) 350 °C	% (V/V)	85	-			92,5									
95 %-Punkt	°C	-	360			357,8	348,1	348,1	348,4	356,1	347,7	347,3	285,2		
FSME-Gehalt	% (V/V)	-	5	0		2,2	0*	0*	0*	0*	0*	0*			<0,1
Wasserstoff	%			11,4	13,73		13,54	13,64	13,65	13,72	13,72	13,62		15	
Kohlenstoff	%			87,4	86,27		86,46	86,36	86,35	86,28	86,28	86,38		85	
Sauerstoff				<0,5											
Heizwert	MI/kg			43,355	43,238		43,157	43,197	43,199	43,232	43,226	43,18			
Cloudpoint	°C							-23	-19	-21	-15	-19		-0,5	
Neutralisationszahl	mg KOH/g			0	0		0	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02			
Monoaromaten	% (m/m)				16		23,9	20	19	15,8	15,4	20,2	5,2	0,1	
Diaromaten	% (m/m)				4,3		4,3	4,3	4,3	4,6	4,6	3,6	<0,1	<0,1	

Eigenschaft	Einheit	Grenzwert		DK	DK 3	DK 4	DK 5 DK Halt	DK 6	DK 7	DK 8	DK 9	DK 10	MK1	GTL	HVO
		Min.	Max.												
Messungen (Kapitel)		DIN EN 590		8.9.3	8.7 (PAK)/ 8.8	8.1/ 8.2/ 8.6/ 8.7	8.9.3	8.9.1/8.9.2/ 8.10-8.12	8.1/8.3/ 8.4/8.13	8.5/8.14	8.15	8.16	8.2	8.12/ 8.16	8.15
Tri+weitere	% (m/m)								< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	
Polyaromaten	% (m/m)				0,1			4,3	4,4	4,6	4,6	3,7	< 0,1		0,1
Polyzyklen	% (m/m)			4,4	4,4		4,3								
Gesamtaromaten	% (m/m)			21,8	20,4		28,2	24,3	23,4	20,4	20	24		0,1	
Sedimentgehalt	mg/kg			2											

\*FSME bestanden

## A.2 Lösemittel, Chemikalien, Materialien und Geräte

### A.2.1 Lösemittel

#### Toluol

Rotisolv HPLC: Carl Roth, Karlsruhe

#### Acetonitril

Ultra Gradient Grade:

Carl Roth, Karlsruhe (\*)

Applichem, Darmstadt

Molekula, Vaterstetten

Gradient Grade: Carl Roth, Karlsruhe

HPLC Grade: Carl Roth, Karlsruhe

Ultra Gradient Grade/Far UV: Molekula, Vaterstetten

Anmerkung: Die Spezifikation (\*) wurde hauptsächlich verwendet, die anderen Qualitäten kamen während der Preissteigerung für Acetonitril kurzzeitig zum Einsatz.

#### Dichlormethan

HPLC unstab.: Carl Roth, Karlsruhe (Kondensate PAK)

Pestilyse: Carl Roth, Karlsruhe (Kondensate PAK, Nitro-PAK)

#### n-Pentan

GC Ultra Grade: Carl Roth, Karlsruhe

#### Methanol

HPLC Gradient Grade: Carl Roth, Karlsruhe (Kondensate PAK)

Ultra Gradient Grade: Carl Roth, Karlsruhe (Nitro-PAK)

#### Wasser

HPLC Gradient Grade: Carl Roth, Karlsruhe

### A.2.2 Chemikalien

16 Substanzen nach EPA-Methode 610 (Fa. LGC Standards)

Anthanthren (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)

*para*-Quaterphenyl (Fluka, Buchs/Schweiz)

1-Nitronaphthalin (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)

2-Nitronaphthalin (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)

2-Nitrofluoren (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)

9-Nitroanthracen (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)

3-Nitrophenanthren (AccuStandard via amchro, Hattersheim)

1,6-Dinitropyren (AccuStandard via amchro, Hattersheim)  
1-Nitropyren (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)  
1,3-Dinitropyren (AccuStandard via amchro, Hattersheim)  
3-Nitrofluoranthren (AccuStandard via amchro, Hattersheim)  
7-Nitrobenz[*a*]anthracen (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)  
6-Nitrochrysen (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)  
6-Nitrobenzo[*a*]pyren (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg)  
4-Nitro-4-terphenyl (Acros, New Jersey/USA)

### **A.2.3 Materialien zur Probenahme und Aufarbeitung (PAK und Nitro-PAK)**

Glasfaserfilter Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm (Pall, Port Washington/USA)  
Einmalspritzen Injekt, 1 mL und 5 mL sowie Omnifix 10 mL (B.Braun, Melsungen)  
Kanülen Sterican 0,90 mm · 70 mm (B.Braun, Melsungen)  
Spritzenfilter PTFE, Durchmesser 4 mm und 13 mm, Porendurchmesser 0,2 mm (jeweils amchro, Hattersheim; Carl Roth, Karlsruhe; CHM, Fridolfing)  
Kartuschen zur Festphasenextraktion (CUCNP1M6, 1000 mg/6 mL, UCT via amchro, Hattersheim)  
Mikroliterspritzen verschiedener Volumina (Eppendorf, Hamburg; Hamilton, Bonaduz/Schweiz)  
Stickstoff, Reinheit 5.0 (Linde, München)  
Kurzgewindeflaschen 1,5 mL, 32 mm · 11,6 mm, silanisiert (amchro, Hattersheim)  
Schraubkappen 9 mm, UltraClean-Qualität (amchro, Hattersheim)

### **A.2.4 Geräte und Zubehör**

Serienextraktor fexIKA 50 mit Heizrührgerät RET control visc C IKAMAG (IKA, Staufen)  
Rotationsverdampfer Rotavapor RE 111 (Büchi, Flawil/Schweiz)  
Ultraschallbad Sonorex, Frequenz 50-60 kHz (Bandelin, Berlin)  
Ultraschallbad Elmasonic S30H, Frequenz 50-60 kHz (Elma, Singen)  
Trockenofen UNE 500 (Memmert, Schwabach)  
VWR Hitachi Elite LaChrom (VWR, Darmstadt)  
    Autosampler Hitachi L-2200  
    Analytische Pumpe Hitachi L-2130  
    Säulenofen Hitachi L-2350



FL-Detektor Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12  $\mu$ L  
Anreicherungspumpe 300 B (Gynkotek, Germering, bis 11/2007), danach K-120 (Knauer, Berlin)  
Sechswegventile Latek-HMV-P (Latek, Eppelheim)  
DACC-Säule ChromSpher Pi, 20 mm  $\cdot$  3 mm, (Varian, Darmstadt)  
Kartuschenhalter ChromSep Hardware Kit SS, 10-30 mm (Varian, Darmstadt)  
Vorsäule LiChroCART 4-4 (Merck, Darmstadt)  
Analytische Säulen  
PAK: Supelcosil LC-PAH, 250 mm  $\cdot$  4,6 mm, Partikeldurchmesser 5  $\mu$ m (Supelco, Taufkirchen)  
PAK: Supelcosil LC-PAH, 250 mm  $\cdot$  3 mm, Partikeldurchmesser 5  $\mu$ m (Supelco, Taufkirchen)  
PAK: YMC-PAH, 150  $\cdot$  4,6 mm, Partikeldurchmesser 5  $\mu$ m (YMC, Dinslaken)  
Nitro-PAK: YMC-PAH, 150 mm  $\cdot$  4,0 mm, Partikeldurchmesser 3  $\mu$ m (YMC, Dinslaken)  
Säulenofen CTO-6A (Shimadzu, Duisburg)  
Platinum alumina, 50 mm  $\cdot$  3 mm; 5 % Pt auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dr. Maisch, Ammerbuch-Entringen)

### A.3: Kalibrierungen

Tabelle A-6: Standards zur Kalibrierung der PAK und des internen Standards pQ

Standard	Verdünnungsfaktor	Volumen [ $\mu\text{L}$ ]		Kolbenvolumen [mL]
		Mikroliterspritze	Injektion	
1	10000	10	1	10
2	5000	10	2	10
3	2500	10	10	25
4	1000	10	10	10
5	500	25	20	10
6	250	25	20	5
7	100	25	20	2
8	50	25	20	1
9	20	100	100	2
10	10	100	100	1
11	1	Urstandard		
Standard	WFR [%]	Volumen [ $\mu\text{L}$ ]		Kolbenvolumen [mL]
		Mikroliterspritze	Injektion	
pQ 1	20	25	20	2
pQ 2	40	25	20	1
pQ 3	80	100	80	2
pQ 4	100	100	100	2
pQ 5	120	100	60	1
pQ 6	160	100	80	1
pQ 7	200	100	100	1



Tabelle A-7: Bestimmtheitsmaße der verwendeten Kalibrierfunktionen (Maximum, Minimum, Mittelwert) sowie Anzahl der Messwerte (PAK-Analytik)

Substanz	Kalibrierung 1				Kalibrierung 2			
	R <sup>2</sup> (Maximum)	R <sup>2</sup> (Minimum)	R <sup>2</sup> (Mittelwert)	Anzahl Messwerte	R <sup>2</sup> (Maximum)	R <sup>2</sup> (Minimum)	R <sup>2</sup> (Mittelwert)	Anzahl Messwerte
Nap	0,99997	0,99833	0,99959	5-9	0,99985	0,98273	0,99626	3-5
Ace	1,00000	0,99827	0,99956	6-10	0,99973	0,95841	0,99381	3-5
Flu	0,99999	0,99497	0,99917	6-11	0,99973	0,92969	0,99059	3-5
Phe	0,99999	0,99714	0,99958	7-13	1,00000	0,94888	0,99001	3-5
Ant	0,99999	0,99578	0,99930	7-12	0,99996	0,98388	0,99590	3-5
Fla	0,99999	0,99651	0,99947	5-12	1,00000	0,98222	0,99702	2-5
Pyr	0,99994	0,99151	0,99888	6-12	0,99961	0,98747	0,99570	3-5
BaA	0,99999	0,99639	0,99941	6-9	0,99985	0,99497	0,99897	4-5
Chr	0,99995	0,99677	0,99945	6-11	0,99999	0,99292	0,99809	4-5
BbFla	0,99999	0,99928	0,99964	7-9	0,99988	0,99373	0,99910	3-5
BkFla	0,99995	0,99777	0,99940	5-8	0,99999	0,99824	0,99929	3-5
BaPyr	0,99998	0,99671	0,99937	6-9	0,99970	0,98668	0,99753	3-5
DBAnt	0,99998	0,99894	0,99962	7-10	1,00000	0,98996	0,99806	3-5
BPer	0,99998	0,99713	0,99936	6-11	0,99979	0,96820	0,99363	3-5
IPyr	0,99989	0,99624	0,99925	6-11	0,99999	0,87304	0,98688	3-5
pQ (IS)	1,00000	0,99757	0,99958	4-7				
Anthanth (IS)		0,99890		5				



Tabelle A-8: Bestimmungsgrenzen der 15 untersuchten PAK aus Kalibriermessungen

Substanz	Bestimmungsgrenze [ng]
Nap	0,020
Ace	0,08
Flu	0,005
Phe	0,007
Ant	0,008
Fla	0,008
Pyr	0,017
BaA	0,004
Chr	0,003
BbFla	0,008
BkFla	0,004
BaPyr	0,005
DBAnt	0,003
BPer	0,007
IPyr	0,009

Tabelle A-9: Nitro-PAK-Kalibrierstandards und des internen Standards 4-N-4-Ter

Standard	Verdünnungsfaktor		Volumen Mikroliterspritze [µL]	Injektionsvolumen [µL]		Kolbenvolumen [mL]
	A*	B**		A	B	
1	20000	10000	25	10	10	10
2	10000	5000	25	20	20	10
3	5000	2500	25	20	20	5
4	2000	1000	25	20	20	2
5	1000	500	100	100	100	5
6	400	200	100	100	100	2
7	200	100	100	100	100	1
8	100	50	500	1000	1000	5
9	50	20	500	800	1000	2
10		10	500		1000	1
11		3,333	500		300	1

Standard	WFR [%]	Volumen Mikroliterspritze [µL]	Injektionsvolumen [µL]	Kolbenvolumen [mL]
4-N-4-Ter 1	10	25	25	1
4-N-4-Ter 2	20	100	100	2
4-N-4-Ter 3	40	100	100	1
4-N-4-Ter 4	80	500	200	1
4-N-4-Ter 5	100	500	250	1
4-N-4-Ter 6	120	500	300	1

\* 3-NPhe, 1,6-DNPyr, 1,3-DNPyr, 3-NFla; Urstandard: 100 µg/mL

\*\* 1-NNap, 2-NNap, 2-NFlu, 9-NAnt, 1-NPyr, 7-NBaA, 6-NChr, 6-NBaPyr, Urstandard: 5 µg/mL



Tabelle A-10: Bestimmtheitsmaße der verwendeten Kalibrierfunktionen sowie Anzahl der Messwerte (Nitro-PAK-Analytik)

Substanz	Kalibrierung 1		Kalibrierung 2	
	R <sup>2</sup>	Anzahl Messwerte	R <sup>2</sup>	Anzahl Messwerte*
1-NNap	0,99997	8	0,99992	5
2-NNap	0,99991	9	0,99946	6
2-NFlu	0,99987	9	0,99936	6
9-NAnt	0,99936	8	0,98696	5
3-NPhe	0,99977	8	0,99884	6
1,6-DNPyr	0,99824	7	0,99794	6
1-NPyr	0,99899	8	0,99974	6
1,3-DNPyr	0,99942	8	0,99785	6
3-NFla	0,99827	8	0,99926	6
7-NBaA	0,99979	8	0,99885	5
6-NChr	0,99983	9	0,99936	6
6-NBaPyr	0,99984	9	0,99875	5
4-N-4-Ter	0,99945	6		

\*Bei 6 Messwerten wurde der geringstkonzentrierte Standard doppelt bestimmt



Tabelle A-11: Bestimmungsgrenzen der 12 untersuchten Nitro-PAK aus Kalibriermessungen

Substanz	Bestimmungsgrenze [ng]
1-NNap	0,005
2-NNap	0,0005
2-NFlu	0,0005
9-NAnt	0,005
3-NPhe	0,005
1,6-DNPyr	0,005
1-NPyr	0,0005
1,3-DNPyr	0,005
3-NFla	0,005
7-NBaA	0,005
6-NChr	0,0005
6-NBaPyr	0,005





